

分离膜

应用与工程案例

陈观文 徐 平 主 编

施艳莽 张国俊 副主编



國防工業出版社

National Defense Industry Press

分离膜 应用与工程案例

陈观文 徐平 主编
施艳莽 张国俊 副主编

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书共分三篇:第一篇介绍了分离膜产业的现状和发展趋势,除对主要膜过程做了评述外,还特别列入了有着重要应用的两类膜,即医用膜和全氟离子交换膜;第二篇介绍了目前分离膜领域研究与应用的两个热点技术,即集成膜技术和膜生物反应器;第三篇以国内应用为主线,介绍了分离膜在水处理及其他工业领域中已实施的部分工程案例。

本书是由中国膜工业协会工程与应用专业委员会组织国内十余名专家及 30 多家国内、外著名的膜工程公司、膜制造商、高校、科研院所及用户编写的一本以分离膜工程与应用案例为主要内容的全新专著。

本书可作为管理部门决策和实施项目的参考和膜工程界设计、制定技术方案的依据,也可作为环境、市政、石油化工、电力、钢铁、纺织、印染、煤炭等领域的工程技术人员、研究人员以及大专院校师生进行科研、生产、教学的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分离膜应用与工程案例/陈观文等主编. —北京:国防工业出版社, 2007. 11
ISBN 978-7-118-05378-4

I. 分... II. 陈... III. 膜—分离—化工过程 IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 149111 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 31 字数 648 千字

2007 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 58.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

编委会名单

主 编

陈观文 中国科学院化学研究所
徐 平 日东电工 / 美国海德能公司
施艳莽 中国科学院化学研究所
张国俊 北京工业大学环境与能源工程学院

编写人员及单位

第一篇

第 1 章 陈观文 中国科学院化学研究所
第 2 章 王晓琳、丁宁 清华大学化学工程系
第 3 章 吕晓龙 天津工业大学生物化工研究所
第 4 章 曹义鸣 中国科学院大连化学物理研究所
第 5 章 李继定、黄军其、林阳政 清华大学化学工程系
第 6 章 徐铜文 中国科学技术大学化学与材料科学学院
第 7 章 张永明 上海交通大学化学化工学院
第 8 章 余献国 上海德宏生物医学科技发展有限公司

第二篇

第 1 章 施艳莽、陈观文 中国科学院化学研究所
第 2 章 陈福泰、范正虹、黄霞 清华大学环境科学与工程系

第三篇

工程应用案例提供单位

(以在书中首次出现为序,项目完成人或撰稿人姓名列于各案例部分)

国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心
华电水处理技术工程有限公司
欧美环境工程公司
北京赛恩斯特水技术有限公司

凯能高科技工程(上海)有限公司
中国蓝星(集团)总公司
海南立昇净水科技实业有限公司
北京鼎创源膜技术开发有限公司
美国科氏滤膜系统有限公司
北京朗新明环保科技有限公司
GE 公司
中国科学院生态环境研究中心
东丽上海 TFRC 水处理研究所
美国海德能公司
山东招金膜天有限责任公司
北京格兰特膜分离设备有限公司
半岛环保科技有限公司
山东黄岛发电厂
中石化北京燕山分公司炼油厂
天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室
上海埃梯梯恒通先进水处理有限公司
三达膜科技(厦门)有限公司
厦门绿创科技有限公司
新加坡凯发集团
南京工业大学
中煤国际工程集团武汉设计研究院
清华大学环境科学与工程系膜技术研发与应用中心
徐州华清环保科技有限公司
北京特里高膜技术有限公司
中国科学院上海应用物理研究所
以色列 ARKAL 过滤系统有限公司北京办事处
厦门中联环环保工程有限公司
东丽株式会社
日本冲绳海水淡化中心
东丽(中国)投资有限公司
凯发新泉建设工程(上海)有限公司
威立雅水务工程(北京)有限公司
天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司
大连欧科膜技术工程公司
中国科学院大连化学物理研究所
柏美亚(中国)有限公司
浙江千秋环保水处理有限公司
北京鸿智嘉和科技有限公司

前 言

膜分离技术作为一种新型、高效的流体分离技术,近年来取得了令人瞩目的飞速发展,已广泛应用于国民经济各个领域,在节能减排、清洁生产和循环经济中发挥着重要作用。特别是在水资源利用和环境保护方面正在起到举足轻重的作用。

2007 年包括分离膜制品、装置和相关工程的世界分离膜市场规模在 400 亿美元左右,国内也达到了 150 亿元人民币。现在全国从事分离膜研究的科研院所、大学近 100 家,膜产品制造企业超过 300 家,工程公司 1000 多家,在膜分离所有领域都已获得工业应用。膜法水处理单项工程生产能力已达 $10 \text{ 万 m}^3/\text{日}$ 级。就膜分离应用的市场规模而言,我国现已与北美、欧洲并驾齐驱,并有可能在近年跃居世界首位。

中国膜工业协会工程与应用专业委员会(Division of Membrane Engineering & Application, Membrane Industry Association of China, MEA),为了推动我国膜分离技术的发展,提升膜行业技术水平,拓宽应用领域,试图从技术及市场推广两个层面上,努力建立一个行业共享的平台,为此创立了 MEA 论坛,2007 年以“集成膜过程(MF/UF + NF/RO)的现状与发展趋势”及“MBR 污水处理工艺的研究应用现状与发展展望”为题召开了两次全国性讨论会。本书的编写出版是工程与应用专业委员会组织的又一项旨在推进我国膜分离技术发展的工作。

本书不同于以往出版的有关膜分离的专著,不侧重于基础知识的系统介绍,而以大部分篇幅介绍膜分离技术的应用与工程案例(第三篇)。这些案例以国内工程为主,以期反映我国膜分离技术的应用现状,具有较强的借鉴与参考价值。第一篇是多位国内一线学者专家就膜分离技术现状与发展趋势发表的见解,参考性极强。第二篇介绍了当前膜分离技术值得予以关注的热点。

由于种种原因本书存在很多缺陷和遗漏,这些将在今后的第二版中得到补充和加强。

最后,感谢所有参加本书编写和提供案例的单位和业内同仁,是他们的努力才使得本书得以付梓,还要感谢张强、赵亮、夏德万、毕飞、闫海红几位年轻人为本书编辑所付出的辛勤劳动。同时要感谢所有关心、支持我国膜分离技术的人士,感谢关心、支持中国膜工业协会工程与应用专业委员会的朋友们,我们将以加倍的努力报答你们的关心和支持,共同推进我国膜分离技术的发展。

陈观文 徐平

2007 年 8 月 28 日

目 录

第一篇 分离膜应用现状与发展趋势

第 1 章 膜分离技术及其在水资源再利用中的应用	1
1.1 我国膜分离技术的现状	2
1.1.1 反渗透(RO)	2
1.1.2 纳滤(NF)	3
1.1.3 超滤(UF)和微滤(MF)	3
1.1.4 渗析(DD)	4
1.1.5 电驱动膜过程	4
1.1.6 气体膜分离过程	5
1.1.7 渗透汽化(PV)和蒸汽渗透(VP)	7
1.1.8 新膜过程	8
1.2 膜分离技术在水资源再利用领域的发展趋势	8
1.2.1 技术趋势	8
1.2.2 应用趋势	9
1.3 我国分离膜产业的特点、技术差距和应用难点	11
1.3.1 特点	11
1.3.2 技术差距	12
1.3.3 应用难点	16
1.4 发展膜法水资源再利用的意义、原则和发展目标	16
1.4.1 意义	16
1.4.2 原则	16
1.4.3 发展目标	17
1.5 发展重点、重点推广行业、重点工程和自主创新	18
1.5.1 发展重点	18
1.5.2 重点推广行业	20
1.5.3 重点工程	21
1.5.4 自主创新	22
第 2 章 反渗透和纳滤	23
2.1 反渗透和纳滤膜分离技术应用现状	23
2.1.1 反渗透技术应用现状	23
2.1.2 纳滤技术应用现状	26

2.2	反渗透和纳滤技术的需求分析	27
2.2.1	海水淡化	27
2.2.2	饮用水净化	28
2.2.3	废水资源化	29
2.2.4	其他	29
2.3	反渗透和纳滤膜分离技术的发展趋势	30
2.3.1	反渗透分离技术的发展趋势	30
2.3.2	纳滤分离技术的发展趋势	31
第3章	超滤与微滤	32
3.1	超滤(UF)、微滤(MF)和装置生产国内、外现状	32
3.2	相关膜分离工程建设情况	38
第4章	电驱动膜	41
4.1	电驱动膜现状	41
4.1.1	电驱动膜发展的历史回顾	41
4.1.2	电驱动膜过程的产业现状	42
4.1.3	电驱动膜的市场现状	43
4.2	电驱动膜过程的发展趋势	44
4.2.1	电膜从异相膜向改性膜和均相膜发展	44
4.2.2	组器从二隔室向系统化的多隔室发展	45
4.2.3	过程由单一电渗析向集成电渗析、由简单的水处理向混合体系和非水体系发展	45
4.2.4	解决双极膜技术的瓶颈问题	45
4.3	电膜的重大国家需求分析及近、中期发展的战略和目标	46
4.3.1	我国电膜过程的需求分析	46
4.3.2	近、中期发展的战略和目标(5年及10年的规划)	48
第5章	全氟离子交换膜	50
5.1	全氟离子膜的现状	50
5.1.1	国外研究现状	50
5.1.2	国内研究现状	52
5.1.3	全氟离子膜的制备	52
5.1.4	全氟离子膜的应用情况	53
5.2	氟离子膜的发展趋势	54
5.2.1	氯碱工业用全氟离子膜	54
5.2.2	燃料电池用全氟离子膜	54
5.3	全氟离子膜展望	55
第6章	气体膜分离技术	57
6.1	气体分离膜及装置生产现状	57
6.2	气体膜分离应用过程现状与发展趋势	59
第7章	渗透汽化和蒸汽渗透	64
7.1	引言	64

7.2 渗透汽化和蒸汽渗透膜分离技术应用现状	64
7.2.1 国际	64
7.2.2 国内	65
7.3 渗透汽化和蒸汽渗透膜分离技术市场需求	66
7.4 渗透汽化和蒸汽渗透膜分离技术发展趋势和建议	68
7.4.1 关于有机物脱水渗透汽化膜技术	68
7.4.2 关于从水中脱有机物和有机物/有机物分离渗透汽化膜技术	69
7.4.3 关于有机蒸汽分离蒸汽渗透膜技术	69
第8章 医用膜	70
8.1 医用膜人工器官	70
8.1.1 血液透析器(人工肾)	70
8.1.2 膜肺氧合器(人工肺)	73
8.1.3 人工肝(物理型及生物型)	73
8.1.4 人工胰	74
8.1.5 人工皮(生物型)	75
8.2 膜生物医学分离器	76
8.2.1 胸腹水浓缩回输器	76
8.2.2 血液浓缩器	76
8.2.3 血液成分分离器	77
8.2.4 血脂过滤	77
8.2.5 人工神经导管电器	78
8.3 中国医用膜发展对策	78
8.3.1 发展国产血液透析器(人工肾)是当务之急	79
8.3.2 对策与措施	79

第二篇 集成膜技术与膜生物反应器

第1章 集成膜技术	81
1.1 集成膜技术在水处理领域的应用	81
1.2 集成膜工艺在浓缩、有用物质回收等方面的应用	86
1.3 膜法气体分离中的集成膜工艺	87
1.4 渗透汽化膜过程的集成工艺	88
第2章 膜—生物反应器	91
2.1 MBR 市场现状	91
2.2 MBR 概述	92
2.2.1 MBR 的分类	92
2.2.2 MBR 的特点	93
2.2.3 MBR 的发展概要	93
2.2.4 MBR 膜组件	94

2.3	MBR 工艺构型的发展	95
2.3.1	复合 MBR	95
2.3.2	厌氧 MBR	95
2.3.3	好氧颗粒污泥 MBR	95
2.3.4	强化 MBR 脱氮除磷	95
2.3.5	投加基因工程菌 MBR	95
2.4	膜污染及其控制	96
2.4.1	膜污染的控制	96
2.4.2	膜清洗技术	97
2.5	MBR 的推广与应用	98
2.5.1	MBR 在城市污水处理中的应用	98
2.5.2	MBR 在工业废水处理中的应用	100
2.5.3	MBR 的设计和运行维护	101
2.6	MBR 技术经济分析与能耗	101
2.7	未来发展与展望	102

第三篇 工程与应用案例

第 1 章	水处理	104
1.1	国内案例	104
1.1.1	市政给水及饮用水	146
1.1.2	市政污水处理	162
1.1.3	电力行业	179
1.1.4	石油化工	232
1.1.5	纺织、印染	252
1.1.6	冶金(钢铁、有色金属)	261
1.1.7	煤炭行业	290
1.1.8	其他工业污水案例	304
1.2	国外案例	341
1.2.1	海水淡化	341
1.2.2	市政给水及饮用水	358
1.2.3	市政污水	373
1.2.4	工业废水	379
第 2 章	气体分离膜	383
2.1	氢回收	383
2.2	有机蒸气分离	396
2.3	富氧及富氮	415
第 3 章	其他料液分离及浓缩	456

第一篇 分离膜应用现状与发展趋势

第1章 膜分离技术及其在水资源再利用中的应用^①

膜分离技术作为一种新型、高效的流体分离单元操作技术,近年来取得了令人瞩目的飞速发展,已广泛应用于国民经济各个部门,在节能降耗、清洁生产和循环经济中发挥着重要作用。2005年包括膜制品、装置和相关工程的世界分离膜市场规模在300亿美元左右,其中膜制品为70亿美元;国内,2005年分离膜制品市场为30亿元人民币,加上相关工程,市场规模达100亿元人民币,其中,在水处理和水回用方面的份额占到90%以上。

我国分离膜研究始于1958年,40余年来,获得了迅速发展。国家发展改革委员会(包括原国家计委)从20世纪80年代起就支持分离膜的科技攻关、专项建设,批准成立了分离膜的国家工程中心,2002年启动了“膜技术及其应用产业化项目(一期)”,此外还对相当数量的涉及膜分离技术的大型工程给予了支持。科技部(包括原国家科委)曾从“六五”开始,20年连续布局了分离膜的科技攻关,“十五”期间仅“863计划”涉及分离膜的研究项目就达11项,2004年“面向应用过程的膜材料设计与制备基础研究”的“973”项目启动。国家自然科学基金每年在研的有关分离膜的面上课题约有20项~25项,还组织过重点和重大课题研究。国家多年来的引导和支持,加速了我国分离膜产业的形成和发展。现在,全国从事分离膜研究的院所、大学近100家,膜制品生产企业有300余家,工程公司近1000家,在分离膜几乎所有的领域我国都开展了工作,涉及反渗透、纳滤、超滤、微滤、电渗析等单元操作或集成的膜法水处理系统,单项处理能力达到5万m³/日~10万m³/日,单项工程合同金额越过亿元人民币大关。就分离膜研究、生产和应用的总体规模而言,我国现已与北美、欧洲并驾齐驱,并很快将跃居世界首位。

根据国民经济和社会发展的需求,结合对膜分离技术发展趋势的分析,在水资源再利用领域膜技术近期(2010年)、中期(2015年)发展目标可考虑为:海水淡化和苦咸水淡化,微污染水处理(中心是饮水安全保障),废水资源化,以及工业节水与清洁生产。为实现上述目标,建议设立重大专项,支持自主知识创新,鼓励关键膜材料和辅料的批量国产化,新制膜工艺的自主开发,强化膜组器技术,提高膜和膜元件生产中的自动化水平,进行高性能配套产品(如高压泵、能量回收装置、压力容器及自动阀门、仪表、控制系统等)的国产化研制和优化,加强在新水

^① 本章系中国膜工业协会为国家发展改革委员会所写的《膜分离技术及其在水资源再利用中应用的发展战略研究报告》的一部分,该报告由陈观文撰稿。

资源领域应用的技术攻关。组建新的分离膜国家工程技术中心和膜法水处理促进中心;支持重点膜企业,以形成具有国际竞争力为目标的技术升级;通过政策支持(如政府首购、甲方贷款优惠、设立 BOT 基金等)使拥有自主知识产权的技术和设备获得在大、中型水处理工程中应用的机会。

1.1 我国膜分离技术的现状

就膜市场的构成而言,在美、日、欧洲,微滤约占膜市场总额的 32%~35%,超滤占 10%~17%,反渗透占 7%~17%,渗析在美国仅占 17%~20%,而日、欧则不同,其比例达到 40%。我国 2005 年的膜市场中,反渗透/纳滤占 56.1%,超滤/微滤占 37.4%,离子交换膜占 2.3%,气体分离膜占 2.75%,其他占 1.54%。

1.1.1 反渗透(RO)

反渗透膜分为高压、中压、低压及超低压几类,近年又商品化了 0.2MPa~0.3MPa 下出水的极低压膜。当今流行的芳香聚酰胺复合膜,其功能也在不断扩展,商品化了抗氧化、抗污染、高通量的膜。国际上 RO 膜组件卷式约占 91%以上,中空纤维式占 5%,板框式占 4%。2005 年世界 RO 膜产量 4000 万 m^2 ,销售额近 5 亿美元。2004 年、2005 年的年增长率为 6%。

我国反渗透年增水处理能力见图 1-1-1。

我国 1967 年开始研制反渗透膜,1986 年醋酸纤维素非对称 RO 膜产业化,20 世纪 90 年代中期以来,相继从国外引进芳香聚酰胺复合膜生产线 4 条,设计生产能力合计在 450 万 m^2 /年以上。国内反渗透膜市场 1996 年—2005 年 10 年间规模扩大了 13 倍,累计引进的 RO 膜元件的水处理能力约为 1000 万 m^3 /日。近 3 年来,RO 水处理工程呈现出大型化、集约化的趋势,单项工程合同金额已越过亿元人民币大关。2005 年我国 RO 膜销售额占世界的 20%,达到 10 亿元人民币,销售 8 英寸组件约 13 万支,4 英寸组件约 10.5 万支,家用(2 英寸)组件约 60 万支,较 2004 年增长了 30%,2006 年较 2005 年又增长了 30%左右。2005 年包括膜与水处理工程的 RO 国内市场总额达 50 亿元人民币。目前国内 RO 膜元件市场主要由美国海德能、陶氏化学两家公司垄断,国外企业的制品占总销售量的 95%以上,而国内已投产的汇通源泉公司及北斗星膜公司的产品仅占 2.5%~5%左右。

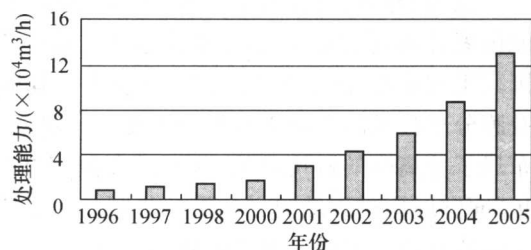


图 1-1-1 我国反渗透年增水处理能力

1997 年在嵊山建成了第一座 RO 海水淡化装置(500 m^3 /日),2006 年 5 月在浙江玉环建成了 RO 出水 35000 m^3 /日的海水淡化工程,2010 年前拟建和在建的 RO 法海水淡化设施的总产水能力将超过 90 万 m^3 /日,其中天津北疆电厂的规模达到 20 万 m^3 /日,进入国际前列。RO 法苦咸水淡化方面,2000 年在黄骅建成了规模为 1.8 万 m^3 /日的亚海水 RO 法淡化系统;最近在东莞建成了 100000 m^3 /日亚海水淡化系统。

国内反渗透的应用领域 90%为生产饮用水和工业纯水、超纯水。仅饮用纯净水产量就达到 7.5 万 t/日(2738 万 t/年)。近年来,我国在工业废水、城市污水处理回用中广泛采用了 RO

为核心的集成膜过程,在电力、钢铁、石化废水及市政污水处理、回用等方面都有 10000m³/日以上规模的示范工程完成,成为膜法水资源再利用的技术发展趋势。国内 RO 技术在近期和中期将迎来应用高潮。

1.1.2 纳滤(NF)

纳滤膜最大的应用领域是饮用水软化和有机物的脱除,在工业下游产品脱盐与浓缩方面,它正取代传统的离心分离、真空蒸馏、加热蒸发等工艺;它也被用于废(污)水处理再生水回用。

1987 年在美国建成了世界上第一座 NF 水厂(10 万 m³/日);1999 年在法国巴黎建成了世界首座产 34 万 m³/日的饮用水厂,其中纳滤工艺产水 14 万 m³/日。国内 NF 制备饮用水的技术还处于试验阶段。

纳滤的应用还涉及制药、染料以及石化、造纸、纺织等众多产业。在医药生产中纳滤技术不仅可提供纯水,进行高效浓缩操作,而且为节约资源减少流失和清洁生产提供了可能。纳滤也为染料脱盐与浓缩提供了新的生产工艺。此外,在氨基酸浓缩、有机酸提纯、植物活性物质提取与浓缩等方面也已获得广泛应用。国内,2004 年销售 8 英寸 NF 组件约 4000 支,2005 年为 5000 支,2006 年约为 10000 支,2005 年市场规模约 1 亿元人民币。美国海德能和陶氏化学、GE、Koch、Trisep. 等公司和杭州水处理中心是我国 NF 膜的主要生产与供应商。厦门三达公司在纳滤工程化方面,研究、开发出几十项纳滤膜软件及配套设备,解决了青霉素 6-APA 等十余种抗生素、半抗生素和维生素生产中的提纯、浓缩、高浓度结晶等技术关键,促进了产品质量的提高及与国际接轨。

1.1.3 超滤(UF)和微滤(MF)

UF/MF 膜制品 2003 年世界销售额为 4 亿美元,2005 年达到 4.8 亿美元,相关设备的销售额达到 13.67 亿美元,若加上相关工程则接近 50 亿美元,年增长 9%,而在废水处理领域的增长率达到 11%。在应用领域的分配,2003 年,UF/MF 用于工业用途为 32.7%,市政 27.4%,废水处理 23.7%,其他 16.2%,当年全球 UF/MF 装置的水处理能力达到 1000 万 m³/日。

国内现有 UF/MF 膜制造厂商 100 多家,是我国膜产业中企业数、产品种类、型号最多,产量最大,能与国外产品抗衡的领域。2005 年膜销售额 9 亿元人民币,年增长率连续 3 年保持在 16%~20%;工程合同金额达到 25 亿元人民币,涉及生化制药、MBR、电厂水净化、钢厂冷却水净化等。UF/MF 市场中的高端领域(电子工业用超纯水、电泳漆回收、制药、酶制剂等用途)目前基本由国外企业控制,但在中、低端的水净化市场国产膜因价格低廉占有绝大份额。近年来,通过自主创新和引进消化吸收,国内企业推出了不少优秀的新技术、新产品。例如:天津膜天膜公司的 PVDF 毛细管式微滤、超滤膜(非溶剂致相分离法);南京工业大学、南京九思公司的氧化铝、氧化锆、氧化钛陶瓷超滤膜;海南立昇的聚氯乙烯超微滤膜;招远膜天的热致相分离法聚丙烯微滤膜。

据不完全统计,UF/MF 的应用实施例多达 1500 余种。在国外主要应用于饮用水处理,国内则主要用于工业领域的废水处理、回用,作为反渗透的前处理已被认同。UF(MF)/RO 双膜法工艺,膜生物反应器技术等将得到迅速发展。无机膜,特别是陶瓷膜、金属膜因其耐高温、耐有机溶剂、耐酸碱,也将得到较快发展。

1.1.4 渗析(DD)

渗析过程主要用于血液透析及由此发展起来的血液滤过、血液灌流、血浆分离等医学用途。全世界年销售血液透析器约 1 亿支,我国在 300 万支以上,销售额 4.5 亿元人民币,预计近期将达到 1000 万支/年。国内除少数企业利用国外的渗析膜组器外,血液透析器的主要供应商是德、日、美等国的七八家大企业。

渗析膜在工业上的用途,是通过扩散渗析过程进行酸、碱回收。山东天维膜公司的均相阴离子交换渗析膜已累计生产 30 万 m^2 ,在冶金、日化等领域用于扩散渗析过程。国内较大的工程有江苏中联集团扩散渗析系统(用膜 6200 m^2)等。

1.1.5 电驱动膜过程

电驱动膜一般在其膜基材的有机高分子化合物的分子结构中带有荷正(或负)电荷的取代基团。已产业化的电驱动膜包括离子交换膜、双极性膜以及用于质子燃料电池和氯碱工业的全氟磺酸、全氟羧酸膜(或它们的复合膜)。

离子交换膜在应用中通常靠电场对溶液中的离子进行选择透过,实现淡化或浓缩。一般离子交换膜通过组装成电渗析(ED)器进行分离操作。

国际上生产离子交换膜的代表企业有 Dupont(Nafion 膜)、爱尼克、Astorm、旭硝子、Fumatech 等公司,其产品主要用于生化制品脱盐浓缩、化工清洁生产、苦咸水淡化和食盐生产。我国 20 世纪 60 年代开始生产异相离子交换膜,在大型电渗析膜堆的设计和工艺方面取得了多项专利,是我国分离膜产业中自主知识产权占有率最高、国内产品占垄断地位的唯一膜种。2005 年我国离子交换膜产量约为 70 万 m^2 ,居世界第一位,相当于日本、美国、俄罗斯产量的总和,并以 15%~20% 的年增长率发展。主要生产企业有浙江千秋环保水处理公司,产量(以异相膜为主)占全国 70% 左右;山东天维膜技术公司则主要生产均相膜。国产的离子交换膜价格低廉,仅为国外膜的 1/20~1/30,在低端市场具有极强的竞争力,国产膜无论非均相的还是均相的现都有出口。近年来,千秋公司成功推出了低渗透异相离子交换膜、电去离子(EDI)专用膜(均相与非均相的)、节能防漏电隔板,并在研发耐酸、耐碱、抗氧化、抗污染、一价离子与多价离子分离用、高浊度下使用、浓缩分离用、电泳涂装用等专用膜,以及特种分离用多隔室电渗析器等新产品、新技术。离子交换膜的应用目标现在已从传统的苦咸水脱盐转向化工分离,这是值得关注的重大转变。千秋公司完成了大连市亚海水淡化制取生活用水工程(10000 m^3 /日),台湾中钢集团工业循环水的苦咸水淡化(10000 m^3 /日);在西安化肥厂建设从硝氨废水中浓缩回收硝氨,排水氨氮达标的工程(1000 m^3 /日),并正在电镀、铝业、造纸、制药、活性染料、乳酸、柠檬酸生产等过程中试验电渗析改造生产工艺或提高产品品质的应用技术研发。

国内离子交换膜电渗析市场 2005 年约为 1.1 亿元人民币,如果国家能加大支持力度以形成规模生产,预计五年内将达到 8 亿元/年~10 亿元/年的市场规模。以年产 1000 台套电驱动膜分离设备计,可实现日节水 4.8 万 m^3 ,减少污水排放近 10 万 m^3 ,并能回收各种资源 5000 余吨,日产生社会经济效益 1000 余万元,实现节水、资源回收再利用和清洁生产。

膜材料方面,国外除原始的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物外,已扩展到含苯乙烯的嵌段共聚物及含氟聚合物,以及聚砜、聚醚砜等线性聚合物。天维公司利用溴化代替剧毒氯甲醚的氯甲基化传统工艺,形成了工艺简单、成本低廉的 5 万 m^2 /年的均相膜生产能力,其均相阴膜通过扩散渗析回收酸,并在阴极隔膜电解中建成了电流效率提高一倍、节能 48% 的示范工程。

全氟离子交换膜是氯碱工业和燃料电池急需的核心材料。我国从“六五”期间开始组织了 20 余年的攻关研究,取得了一系列关键技术突破,已经在山东东岳集团公司建成中试规模的全氟磺酸和全氟羧酸树脂合成装置,制成的燃料电池用全氟质子膜与著名的 NAFION112 膜性能相当。制成的 120mm×240mm 氯碱复合离子膜通过了 5000h 实际电解实验考核,电流效率达到 95% 以上,与同等条件下同时考验的国外商品离子膜相当,产业化技术将在 3 年左右完成。

离子交换树脂填充床电渗析,即电去离子技术(EDI)是一项崭新的水处理除盐技术。它将电渗析—离子交换—电化学再生结合为一体,彻底革除了造成环境严重污染的酸碱再生工艺,避免了废水排放,以二级 RO 出水为原水,可直接制备 15MΩ~17MΩ 的高纯水。用 EDI 代替传统的离子交换树脂,全国每年可节省酸、碱 1000 万 t。我国 EDI 装置 2005 年销售额约为 1 亿元人民币,EDI 装置产超纯水 5000t,年增长率为 20%。国内公司制作的 EDI 产品约占国内市场的 1/4,主要生产厂商有欧美环境工程公司、北京易蒂艾公司、山东招远膜天集团公司等,其中欧美约占国内市场 50%,并首次推出了卷式 EDI,北京易蒂艾的板框式 EDI 通过自主创新,其性能已可与 GE、西门子产品竞争。全球今后 15 年内市场总量预计在 35 亿美元左右,高峰时 10 亿美元/年。

离子交换膜技术在高含盐、高硬度废水的处理及酸碱废液治理方面的作用是其他膜技术无法替代的,它对治理酸性气体排放,推进我国生物化工、食品、饮料等产业的循环经济和清洁生产具有独特作用。由于 ED 比 RO 成本低得多,因而还特别适用于农村安全用水工程(防治硝酸盐致癌,骨骼氟中毒等)。

适用于有机酸生产、湿法冶金、有机化工清洁生产的双极膜,进口膜价格高达 9000 元/m²。国内已制出性能与国外产品相近,而工艺成本降低 40% 的小试样品,急需国家给予支持,进行成套设备及自动化控制的技术攻关。

1.1.6 气体膜分离过程

气体膜分离过程是利用原料气在膜两侧压力差驱动下,通过气体分子的渗透速率差,使不同气体在膜两侧富集而实现分离,它在化学工业、石油开采及石油化工、能源和环保等领域有着广泛的应用前景。我国气体膜分离技术始于 20 世纪 80 年代,90 年代氮氢分离技术、富氧、富氮等膜技术走向工业化,目前已成功用于富氮、富氧、氢回收、天然气中酸性气体(H₂S、CO₂ 等)脱除、空气和天然气脱湿等方面。

国外气体分离膜和膜装置的主要生产厂家有 Permea(Air Products)、Medal(Air Liquid)、IMS(Praxair)、Generon(MG)、GMS(Kvaerner)、Separex(UOP)、Cynara(Natco)、Aquila、Parker-Hannifin、Ube、GKSS Licensees、MTR 等。国内具有一定规模的公司只有天邦膜国家工程中心有限责任公司(中科院大连化物所)、烟台柏美亚公司、天津凯德公司和大连欧科公司等。除天邦生产聚砜膜和硅橡胶复合膜外,其他 3 家公司均为进口膜芯件或膜组件在国内组装的膜设备配套工程公司。此外,国内生产气体膜分离设备的厂家还有近 30 家,主要是使用进口膜分离器进行工程配套,而且以膜制氮机为主,使用的多为柏美亚和 GENERON 膜组件。

我国现已掌握了气体分离膜的制作技术,积累了丰富的工程建设与市场应用经验,工程配套已达到国际先进水平。用于气体膜分离的主要聚合物材料有 8 种~9 种,如聚砜、聚酰亚胺、四溴聚碳酸酯、醋酸纤维素和硅橡胶等,世界上目前运行的膜法气体分离装置的 90% 均是由上述材料制造的。

2000 年世界气体分离膜的销售额为 1.5 亿美元,配套工程约为膜销售额的 2 倍~3 倍,并以年 15% 的速率递增。2020 年预计将达到 7.6 亿美元/年,膜分离装置也将趋向大型化。国内气体膜分离市场虽然起步较晚,但目前发展速度高于国际市场,以每年约 30% 速率递增,2005 年气体分离膜及设备销售额达 2.5 亿元,其中 95% 的份额为烟台柏美亚、天邦、凯德和欧科公司均分。气体分离膜包括富氮分离膜、富氧分离膜、氢分离膜、CO₂ 分离膜、脱湿膜和有机蒸气分离膜等,目前国内能生产的只有富氧分离膜、氢分离膜和有机蒸气分离膜,除有机蒸气分离膜与国外先进水平相当外,富氧分离膜和氢分离膜性能与国外相比均尚有距离。表 1-1-1 为气体分离膜市场未来预测,表 1-1-2 为未来气体膜分离装置单套规模预测。

表 1-1-1 气体分离膜市场未来预测

膜市场(按 2000 年美元价值计)/百万美元				膜市场(按 2000 年美元价值计)/百万美元			
分离领域	2000 年	2010 年	2020 年	分离领域	2000 年	2010 年	2020 年
富氮	75	100	125	有机蒸气/氮气	10	30	60
富氧	<1	10	30	有机蒸气/有机蒸气	0	30	125
氢回收	25	60	100	其他	10	30	100
天然气	30	90	220	总计	150	350	760

表 1-1-2 未来气体膜分离装置单套规模预测

应 用	装置典型尺寸/(万 Nm ³ /d)	应 用	装置典型尺寸/(万 Nm ³ /d)
富氮	0.28~2.8	炼油厂燃料氢流	14~114
石化装置排空气	1.4~14	天然气裂解制乙烯流	28~1416

相关膜分离工程建设情况:

1) 富氮膜及其装置

主要用于化工行业气体保护气及吹扫气、三次采油,煤矿保护气和灭火气体。截止到目前,国外 Permea 公司的普里森(PRISM[®])膜氮气系统已销售约 1 万套。国内,烟台柏美亚截止 2004 年累计销售了 350 套 PRISM[®] 膜氮气系统,加上其他公司的产品累计销售在 500 套以内,其中天邦 35 套。

2) 膜法氢回收装置

(1) 合成氨氢回收。这是国内最早的氢回收市场,目前国内约有 310 家使用膜技术回收氢。

(2) 甲醇装置氢回收。目前,国内已有约 12 家使用膜技术回收氢。甲醇作为汽油和柴油添加物,目前在市场中广泛应用,同时,甲醇还可作为燃料电池的重要原料,2003 年全国甲醇产量达 220 万 t/年以上,因此市场前景看好,预期发展速度及潜力将高于合成氨氢回收市场。

(3) 炼厂气中氢回收。我国每年石油一次加工需氢气 150 多亿 Nm³,但在石油二次加工中(如催化重整、加氢裂化、加氢精制和催化裂化)要排出大量含氢气体,需要回收。国外 100 多套装置在炼油厂运行,但市场远非饱和。国内已有约 30 家使用膜技术回收氢。

3) CO₂膜分离技术

大庆试验结果表明,三次采油中注 CO₂ 比注水原油产量提高 7%~10%,苏北油田试验结果为增产 30% 以上。预期 CO₂ 膜分离技术将随着 CO₂ 气源的解决而实现大规模的工业应用。

膜技术在天然气分离和净化方面用途很广,在今后三五年内随着四川气田和海上气田的开发,气体分离膜将大量应用于天然气的净化。目前,世界上膜法装置生产 CO_2 能力已超过 $1.4 \times 10^{13} \text{Nm}^3/\text{d}$,约有 150 套装置在运行。国内市场则刚刚起步,中科院大连化物所正在制造处理量约 $4 \text{万 Nm}^3/\text{d}$ 的 CO_2 分离装置,将于 2006 年 7 月在海南运行。

4) 富氧膜分离

国产螺旋卷式富氧器已在 20 家玻璃窑炉和工业窑炉上得到了应用,富氧浓度达到 28%~30%,节油率为 6%~8%。该项技术可广泛用于以煤、炭、天然气、煤气、重油等为燃料的所有工业窑炉中,平均节能 11.8%,增产 10.8%。燃烧所需的富氧量仅为估算的 1%~2%。

5) 膜法脱湿

膜法脱湿主要用于空气干燥器。中科院长春应化所开发了聚酰亚胺脱湿器,但包括烟台柏美亚公司在内的国内外公司在国内尚未有大规模应用的报道。

1.1.7 渗透汽化(PV)和蒸汽渗透(VP)

1. 渗透汽化

渗透汽化膜分离技术是利用液体混合物中组分在致密膜中溶解扩散速率不同而实现液体混合物分离的,它耗能低、环境友好,特别适用于普通精馏难以实现的近沸点和恒沸点混合物的分离,对有机溶剂及混合溶剂中微量水脱除(用聚乙烯醇、壳聚糖等膜),废水中少量有机物回收(有机硅、有机氟聚合物等膜),有机液/有机液分离与反应耦合(用聚酰亚胺等膜)、将反应生成物不断脱除等具有明显的经济和技术优势,与传统恒沸蒸馏相比,PV 用于从工业酒精生产无水乙醇节能 75%,用含水 15%的异丙醇生产无水异丙醇节能 65%,用于酯化反应生产乙酸乙酯节能 58%。

VP 基本原理与 PV 相似,只是 VP 用于气体混合物分离,PV 用于有机液混合物。

PV 技术始于 20 世纪 50 年代,1984 年在巴西建成第一套 $1300 \text{L}/\text{d}$ 板框式 PV 装置,1988 年在法国 Betheniville 镇建成了目前世界上最大的 PV 装置,年产无水乙醇 3 万 t,使用膜面积 2100m^2 。世界上 90% 以上的 PV 工业应用项目由德国 GFT 公司(现归属瑞士 Sulzer Chemtech 公司)完成,至 2005 年年底,全世界约有 320 套 PV 工业装置在运行。

渗透汽化技术在工业上的应用,目前主要集中在有机液脱水,有机液/有机液分离的工业应用仅限于 MTBE(无铅汽油添加剂)/甲醇、ETBE/乙醇。但近五年来处于实验室研究阶段的有机液/有机液分离体系急剧增加,如醇/苯、醇/环己烷、苯(甲苯)/环己烷、二甲苯同分异构体、丙醇同分异构体、己烷同分异构体、汽油脱有机硫等。

有机聚合物是 PV 和 VP 膜的主要原料,也有无机膜产品问世。膜组件多为板框式。

国内,20 世纪 80 年代起开始研究。1995 年中科院化学所、浙江大学完成中试装置研制,清华大学于 1999 年完成千吨级 PV 苯脱水工业中试,迈入了产业化应用的阶段,以其为技术依托的蓝景公司近年来完成了 7 个规模在 $5000 \text{L}/\text{d}$ ~ $10000 \text{L}/\text{d}$ 醇类脱水的工业应用项目,Sulzer Chemtech 在广东中山市建设了一个 $4 \text{万 L}/\text{d}$ 的无水异丙醇生产工程。

我国 PV 潜在应用市场很大,如乙醇脱水需求为 150 万 t/年,醇、酮、醚脱水处理需求为 400 万 t/年,其他有机溶剂脱水、酯化反应强化脱水、有机液/甲醇分离、汽油脱硫、石脑油脱芳烃、烯烃/烷烃分离等的潜在应用市场也十分巨大。多年来,PV 技术应用的“瓶颈”在于设备投资高,因为隔板、衬网大量使用不锈钢材,为形成负压体系要制造体积庞大的不锈钢真空罐,整体设备显得笨重。最近,大连普瑞科尔制造公司引进国外关键技术,制作膜板不需要不锈