

膜分离 技术概论

黄维菊 魏星 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

TQ028.8
21

膜分离技术概论

黄维菊 魏星 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书介绍膜分离技术基础知识,同时简介作者及其同事在膜分离方面的部分研究成果,也对膜技术一些研究热点作介绍,力图使读者在了解膜分离入门知识的同时,能整体了解膜技术及其今后的发展,对膜分离培养起浓厚的兴趣。全书共分9章,第1章概括性介绍;第2章~第7章分别介绍膜材料及其制备、反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离、膜蒸馏、透析、电渗析等膜过程;第8章讨论膜过程强化技术及浓差极化与膜污染;第9章介绍膜分离技术的新发展。

读者对象主要为化工、过程控制、环境工程、高分子材料、食品、制药、生物工程、生物技术、材料科学等专业本专科学学生,也可用作其他专业学生以及相关工程技术人员、管理人员学习膜分离技术的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

膜分离技术概论/黄维菊,魏星编著. —北京:国防工业出版社,2008.3

ISBN 978-7-118-05607-5

I. 膜... II. ①黄... ②魏... III. 膜-分离-化工过程-概论 IV. TQ028.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第023208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 11¼ 字数 250千字

2008年3月第1版第1次印刷 印数1—4000册 定价24.00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

前 言

膜分离技术是一门新兴的多学科交叉的高新技术边缘学科,它涉及化学、物理、工程、生命科学、高分子化学、无机化学、物理化学、化学工程、生物学、材料科学等众多学科。膜分离技术近 30 年来发展迅速,已在众多领域中得到广泛应用。与常规分离方法相比,膜分离过程具有节能、分离效率高等特点,已成为解决当代能源、资源和环境污染等问题的重要高新技术及可持续发展技术的基础。我国以及美国、日本等发达国家都已将膜技术列入了 21 世纪优先发展的高新技术之一。为适应需求,推动膜分离技术的发展,迅速普及和推广膜分离知识已成为目前的迫切任务。

膜分离过程作为新型的分离、浓缩、提纯及净化技术,已经在海水淡化、纯水制备、食品、电子、机械、石油、化工、生物工程、医学、环境工程等领域和科学研究中得到广泛的应用,而且其应用领域必将日益增加。在这些行业非常需要在膜分离技术方面受过教育和训练的专业人员。目前,与膜分离技术相关的研究论文,国内已有较多发表,也有一些论著或译著书籍出版发行。但比较系统、全面地介绍膜分离技术及应用,适合大专院校作为开设这门课程的学习教材较少。为使膜分离技术在高校相关专业得以讲授,非常需要既能概括介绍膜分离基础知识,又有对其主要应用领域方面介绍的入门性教材。

为此,本书作者在几年前就开始编著本教材,并已作为教学讲义在四川大学化工及过程控制等专业的本科学生中使用 4 届,反映良好,2007 年该讲义被批准作为四川大学立项教材。书中内容结合了作者多年的科研与教学实践经验,收集查阅了大量中外文资料,引入了一些应用上的最新成果实例,在教学讲义的基础上修改而成。在编著内容上,立足于介绍膜分离技术的基础知识,比较系统地阐述膜分离技术已成熟的主要领域,同时,介绍一些作者自己和其老师、同事们在膜分离技术方面多年的研究成果,也对膜分离技术的一些研究热点作了适当讨论和介绍。虽然膜技术覆盖领域很宽,但作者力图通过本教材,使初学膜分离的学生在本专科阶段即了解膜分离技术的基本知识,对膜分离技术有一个好的学习开端,进而对膜技术有较全面的了解,培养起浓厚的兴趣,将来能对我国膜分离技术的发展起到积极的推动作用;使初学膜分离的读者在了解膜分离入门知识的同时,能整体了解膜分离技术以及今后的发展。

全书分为 9 章,每章包括一个基本主题。第 1 章为概括性介绍,给出一些定义和历史发展情况。第 2 章~第 7 章分别概括介绍了不同类型的膜过程,包括反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体膜分离、膜蒸馏、透析、电渗析等膜分离过程的基本原理,膜材料及其制备方法,膜及膜组件,各种膜过程的主要应用领域及实例等。第 8 章对膜分离过程中的浓差极化

及膜污染现象的危害与防治,膜分离过程强化技术作了适当介绍。第9章介绍了膜分离技术在本世纪中的一些新发展和光明的前景。每章末给出了复习思考题,便于课后复习练习。本书可作为化学工程、过程控制、环境工程、高分子材料、食品、制药、生物工程、生物技术、材料科学等专业本专科学生的学习教材,也可用作其他理工科专业学生了解膜分离技术的自学教材,同时还可作为相关工程技术人员、管理人员学习膜分离技术的参考书籍。

本书第1章、第7章、第8章和第9章由黄维菊和魏星合作编著;第2章、第3章、第4章和第5章由黄维菊编写;第6章由魏星编著。书中内容引用了国内外相关图书资料;在编著过程中四川大学教务处、化工学院及过程控制与安全系给予了大力支持;特别是四川大学的陈文梅教授从课程设置申报到讲授内容的取舍等各方面,都给予了极大的关心和指导,在此谨表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中可能存在疏漏及不妥之处,恳请广大读者批评赐教。

编者
2007年12月

目 录

第1章 导论	1
1.1 分离技术在人类生产和生活中的重要作用.....	1
1.2 分离和膜分离.....	2
1.2.1 分离	2
1.2.2 膜分离	2
1.3 膜分离的基本原理.....	3
1.4 膜分离技术的特点.....	4
1.5 膜分离技术的发展史.....	6
1.5.1 膜分离技术的发展史	6
1.5.2 我国膜分离技术发展历程	8
1.6 膜分离的应用及市场.....	8
1.7 发展中的膜科学.....	9
1.7.1 发展中的膜科学	10
1.7.2 我国膜分离领域优先研究的课题	12
主要参考文献	12
复习思考题	13
第2章 膜材料和膜制备	14
2.1 膜的分类	14
2.1.1 按膜材料性质分类	14
2.1.2 按膜的形态结构分类	14
2.2 高分子膜材料	15
2.2.1 纤维素衍生物类	15
2.2.2 聚酰胺类	16
2.2.3 聚砜类	16
2.2.4 聚烯烃类与含硅含氟聚合物	16
2.3 高分子膜制备	17
2.3.1 对称膜(均质膜)	17

2.3.2	非对称膜	18
2.4	荷电膜(离子交换膜)	24
2.5	无机膜材料	25
2.5.1	无机膜分类	25
2.5.2	无机膜的制备方法	26
2.6	膜的性能表征	27
2.6.1	膜的性能表征	28
2.6.2	膜表面与膜材料的改性(修饰)	29
	主要参考文献	32
	复习思考题	33
第3章	反渗透	35
3.1	反渗透技术的发展概况	35
3.2	渗透和反渗透现象	36
3.3	反渗透膜分离原理	37
3.3.1	氢键理论	37
3.3.2	优先吸附-毛细孔流理论	37
3.3.3	溶解-扩散理论	38
3.3.4	道南(Donnan)模型	38
3.3.5	其他模型	38
3.4	反渗透膜	38
3.4.1	对反渗透膜的要求	38
3.4.2	反渗透膜的分类	39
3.4.3	典型的反渗透膜	39
3.4.4	工业应用的反渗透膜	40
3.5	反渗透装置及其流程	40
3.5.1	螺旋卷式膜组件	40
3.5.2	中空纤维式	42
3.5.3	管式组件	42
3.5.4	板框式反渗透膜组件	44
3.5.5	反渗透法的基本流程	47
3.6	反渗透法的经济效益	47
3.7	反渗透技术的应用	48
	主要参考文献	51
	复习思考题	51

第4章 超滤和纳滤	53
4.1 超滤	53
4.1.1 超滤技术的发展历史	53
4.1.2 超滤的基本原理	54
4.1.3 超滤膜	55
4.1.4 超滤装置	57
4.1.5 超滤技术的应用	58
4.2 纳滤	63
4.2.1 纳滤的发展概况	63
4.2.2 纳滤膜材料与制备	64
4.2.3 纳滤膜的分离性能	64
4.2.4 纳滤膜的分离机理	66
4.2.5 纳滤膜装置(设备)与纳滤的应用	67
主要参考文献	72
复习思考题	74
第5章 微滤	76
5.1 国内外发展历史	76
5.2 微滤膜	76
5.2.1 微滤膜的特点	77
5.2.2 微滤膜的形态结构	78
5.2.3 微滤膜的截留机理	78
5.2.4 微滤膜的制备方法	79
5.2.5 微滤膜的主要品种	79
5.3 微滤膜装置与操作模式	80
5.3.1 微滤膜装置	80
5.3.2 微滤的操作模式	82
5.4 微滤的应用	83
5.5 压力推动膜过程比较	87
主要参考文献	91
复习思考题	91
第6章 气体膜分离	93
6.1 气体膜分离历程	93

6.2	气体膜分离机理	94
6.2.1	多孔膜气体分离机理	95
6.2.2	非多孔膜气体分离机理	96
6.3	气体分离膜材料及膜组件	97
6.3.1	气体分离膜材料选用	97
6.3.2	膜组件种类简介	98
6.3.3	气体膜分离系统组成	100
6.4	气体膜分离的应用	100
6.4.1	已广泛应用领域	101
6.4.2	具有发展潜力的应用领域	103
6.4.3	气体膜分离技术发展趋势	111
	主要参考文献	112
	复习思考题	114
第7章	其他膜过程	116
7.1	膜蒸馏	116
7.1.1	膜蒸馏技术原理与操作方式	116
7.1.2	膜蒸馏特征与优缺点	117
7.1.3	膜蒸馏主要应用领域	119
7.1.4	膜蒸馏处理含碳酸钾废水初步研究	119
7.2	透析	122
7.2.1	透析的原理	123
7.2.2	生物肾与人工肾	123
7.2.3	透析膜材料	125
7.2.4	透析的应用	126
7.3	电渗析	126
7.3.1	电渗析的基本原理	127
7.3.2	离子交换膜	128
7.3.3	电渗析的应用	132
7.3.4	电渗析未来发展前景	132
	主要参考文献	136
	复习思考题	137
第8章	膜分离过程强化	139
8.1	膜分离过程中的极化现象和膜污染	139

8.1.1	浓差极化	139
8.1.2	膜污染	141
8.2	现有膜分离过程强化技术	144
8.2.1	一般措施	144
8.2.2	原料液预处理	145
8.2.3	膜清洗	145
8.2.4	膜表面改性及改变膜结构	147
8.2.5	附加场强化	147
8.2.6	利用流体不稳定流动强化	148
8.3	旋转横流强化	150
8.4	膜微滤过程数值模拟	151
	主要参考文献	152
	复习思考题	154
第9章	21世纪膜分离技术的发展	155
9.1	新型膜材料的开发	155
9.1.1	开发功能高分子膜材料	155
9.1.2	开发无机膜材料	156
9.1.3	生物膜	157
9.2	新的膜分离技术	157
9.2.1	液膜分离技术	157
9.2.2	膜萃取	160
9.2.3	膜生物反应器	160
9.2.4	膜亲和分离技术	163
9.2.5	促进传递	164
9.2.6	液膜电渗析	165
9.3	集成与组合膜分离技术	166
	主要参考文献	167
	复习思考题	169

第 1 章 导 论

膜分离技术被认为是“21 世纪最有前途、最有发展前景的重大高新技术之一,它在工业技术改造中起着战略性作用”。世界上许多国家包括中国在内,都把膜分离技术及其应用列为国家重点发展项目。膜分离技术对许多传统产业的发展起着关键作用,甚至有人预言“谁掌握了膜技术,谁就掌握了化学工业的未来”。

膜分离过程作为一门新型的分离、浓缩、提纯技术,是以外界能量为动力,凭借各组分在膜中传质的选择性差异,对多组分流体物质进行分离、分级、提纯和富集的方法。膜分离是微滤(Micro-filtration MF)、超滤(Ultrafiltration UF)、纳滤(Nanofiltration NF)、反渗透(Reverse osmosis RO)、气体分离(Gas separation GP)、渗透蒸发(Pervaporation PV)、透析(Dialysis DL)和电渗透(Electro-dialysis ED)等一系列膜分离技术的总称。

膜分离过程一般不涉及相变化,操作温度多数为常温,具有投资小、占地少、无污染、高效、节能等特点,可减少产品流失,提高产品得率并避免污染环境。在人类面临环境污染、能源与资源危机的今天,膜分离技术受到世界各国的重视与推广,近二三十年来膜技术取得了显著进展。全球膜工业总产值销售额 2005 年已达到 300 亿美元,并且正以年均 30% 的速度高速增长,目前已广泛应用于化工、电子、轻工、医药、纺织、印染、造纸、发电、冶金、国防、石油、污水处理、农业、食品等各行业。

1.1 分离技术在人类生产和生活中的重要作用

地球上的物质,绝大多数是与其他物质混在一起的,称为混合物。天然存在的单纯物质少之又少。生产实践证明,将地球上的各种各样混合物进行分离和提纯是提高生产水平和改善生活质量的一种重要途径。

冶炼术的发明,把金属从矿石中分离出来,使人类从石器时代进入铜器时代,大大提高了生活的质量,开始向文明社会进军。

放射性铀的同位素分离成功,迎来了原子能时代,原子能的和平利用使人类生活水平又大大提高了一步。

深冷分离技术的应用,使人类从混合气体中分离出纯氧、纯氮和纯氢,获得了接近绝对零度的低温,为科学研究和生产技术提供了极为宽广的发展基础,为火箭提供了具有极大推力的高能燃料。

蒸馏、吸附、萃取等分离技术的应用,从水中除去盐和有毒有害物质,使人类能从取之不尽的大海中提取淡水,从工、农业污水中回收干净水和其他有用的东西。

除去水和空气中微量杂质的分离技术的应用,大幅度提高了超大规模集成电路元件的成品合格率,使它得以实现商品化生产。

当代工业的三大支柱是材料、能源和信息。这三大产业的发展都离不开分离技术。人类生活水平的进一步提高也有赖于分离技术。膜分离技术作为一门新型的分离、浓缩、提纯技术,在 21 世纪,将与其他分离技术一起,日新月异,再创辉煌。

1.2 分离和膜分离

1.2.1 分离

自然界中的物质可分为单质(由同种元素组成)、化合物(由不同种元素组成)和混合物。单质和化合物属于纯净物,由一种成分组成,性质完全相同,单质和化合物是不能被分离的。混合物由两种或更多种物质混合组成,混合后各种物质保持其本身特征,混合物是可以进行分离的。混合物之所以能被分离,是由于它们之间的物理或化学性质有所差异,利用这些差异即可以将其分开。混合物中欲分离的物质性质愈相近,分离就愈困难,反之亦然。例如:通常水与油较易分开,而水与酒精却不易分开。这是由于水与酒精都具有较强的极性(分子上都具有羟基),而油的分子上只有无极性的 C-C 键和 C-H 键。氮与氢较易分离,而氮与氧则较难分开,这是由于氮的相对分子质量为 28,氢的相对分子质量为 2,二者相差悬殊;而氧的相对分子质量为 32,与氮的相对分子质量 28 很接近的缘故。

将自然界的混合物中的某些物质分离开可以采取各种方法。如:吸附方法、变压吸附方法、蒸馏方法,等等。其中,吸附方法可以用活性炭除去水中含有的有机有害物质;变压吸附方法,以分子筛为吸附剂通过改变压力,可以实现空气中的氧气与氮气的分离;蒸馏方法,将海水加热蒸发,使水变成蒸汽,再把蒸汽冷却,可以把海水中的盐除去,得到可以饮用的淡水。

分离技术的发展与人类的生产实践密切相关。伴随着生产力的发展、科学技术的进步,分离的方法也从简到繁、技术从低级到高级、工艺从一种方法到多种联用等,不断地改进、创新,促使质量提高,成本降低,以满足人类对生活改善日新月异的需求。从简单的蒸馏发展到减压蒸馏、多级闪蒸、压汽蒸馏;从简单的吸附发展到变压吸附、气相色谱、高压液相色谱;从筛网发展到精密过滤、膜分离等。

1.2.2 膜分离

膜分离是在 20 世纪初出现,20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门分离新技术。膜分离是利用一张特殊制造的、具有选择透过性能,在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种新的分离方法。这种膜具有使有的物质通过、有的物质不能通过的特性。膜本身可以是固相、液相或气相。目前使用的分离膜绝大多数是固相膜。

膜的定义 膜究竟是什么?至今还没有一个完整、精确的定义。广义的定义就是,自然界中经常存在着这样的物质体系,即在一种流体相(fluid phase)内或两种流体相之间,有一薄层凝聚相(condensed phase)物质把流体相分隔成两部分,这一薄层物质就是所谓的“膜”(membrane)。这里作为凝聚相的膜可以是固态的或液态的,甚至气态的,可以是中性的或者荷电性的。而被膜分隔开的流体相物质可以是液态的或气态的。膜本身可以是均匀的一相,也可以是由两相以上的凝聚态物质所构成的复合体,可以是对称型的或非

对称型的。不论膜本身薄到何等程度,它都必定有两个界面,并由这两个界面分别与被其分隔于两侧的流体相物质相接触。简言之,膜有两个明显的特征:其一,膜充当两相的界面,分别与两侧的流体相接触;其二,膜具有选择透过性,这是膜与膜过程的固有特性。

需要指出的是,这里所讨论的膜不是普通的塑料膜或皂泡膜,而是那些具有一定特殊性能(例如,半透、电学、光学、识别及反应等特性)的膜。对于分离膜来说,可将它看作是两相之间的一个半渗透的隔层,该隔层按一定的方式截留分子。因此,两相间的膜必须起到隔层的作用,以阻止两相的直接接触。该隔层可以是固体、液体,甚至是气体,半渗透性质主要是为了保证分离效果。如果所有物质不按比例均可通过,那就失去分离的意义了。膜截留分子的方式有多种,例如,按分子孔径大小截留,按不同渗透系数截留,按电荷截留,按不同的溶解度截留,等等。

物质透过分离膜的能力可以分为两类:一种是借助外界能量,物质发生由低位向高位的流动;另一种是以化学位差为推动力,物质发生由高位向低位的流动。表 1-1 列出一些主要膜分离过程的推动力。

表 1-1 主要膜分离过程的推动力

推动力	膜分离过程	推动力	膜分离过程
压力差	反渗透、纳滤、超滤、微滤、气体分离	浓度差(分压差)	渗透汽化
电位差	电渗析	浓度差加化学反应	液膜、膜传感器
浓度差	透析、控制释放	蒸汽压差	膜蒸馏

1.3 膜分离的基本原理

分离膜具有选择透过特性,所以它可以使混合物有的通过、有的截留。但是,不同的膜分离过程,它们使物质截留、通过的原理有的类似,有的则完全不一样。在后面章节中将分别进行详细介绍,本章仅作概括的描述。

总的说来,分离膜之所以能使混在一起的物质分开,不外乎两种手段,即根据混合物物理性质的不同或者是根据混合物化学性质的不同。

(1) 根据混合物物理性质的不同 主要是质量、体积大小和几何形态差异,用过筛的办法将其分离。例如微滤膜分离过程主要就是根据这一原理将水溶液中孔径大于 50nm 的固体杂质去掉的。图 1-1 是反渗透(Reverse osmosis RO)、超滤(Ultrafiltration UF)、微

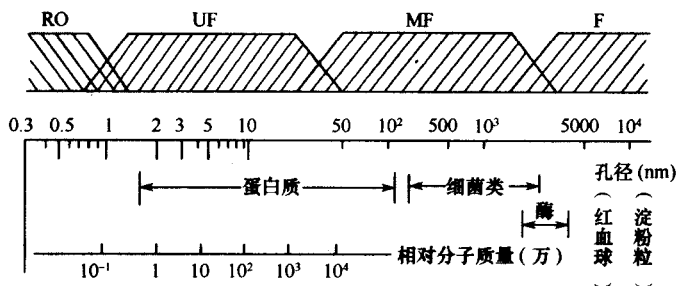


图 1-1 各种膜的截留区段

滤(Micro-filtration MF)和一般过滤(Filtration F)能去掉水中固体颗粒范围的示意图,但反渗透的分离机理不是根据物理性质的不同,将在后面说明。

(2)根据混合物化学性质的不同 混合物化学性质不同,其通过分离膜的速度就不同。物质通过分离膜的速度取决于以下两个步骤的速度,首先是与膜表面接触的混合物进入膜内的速度(称溶解速度),其次是进入膜内后从膜的表面扩散到膜的另一表面的速度,二者之和为总速度。总速度愈大,透过膜所需的时间愈短;总速度愈小,透过时间愈久。溶解速度完全取决于被分离物与膜材料之间化学性质的差异,扩散速度除化学性质外还与物质的分子量有关。混合物透过膜的总速度相差愈大,则分离效率愈高,反之,若总速度相等,则无分离效率可言。例如反渗透一般用于水溶液除盐。这是由于反渗透膜材料具有亲水性化学性质,水分子很容易进入膜内,在水中的无机盐离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- ……)则较难进入,所以经过反渗透膜的水就被除盐淡化了。

表1-2列出微滤、超滤、反渗透、纳滤、电渗析等几种膜分离过程的基本分离原理、膜结构及所用的主要膜材料等。

表1-2 膜分离过程基本原理及膜材料

过程	分离原理	膜	膜的结构类型	主要膜材料
微滤(MF)	以压力为推动力,主要依靠机械筛分作用,滤除 $0.02\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒、细菌、血清等	(不)对称孔高分子膜,孔径 $0.05\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$	褶皱式,膜片式,缠绕式,喷熔式	再生纤维素膜,聚丙烯膜,聚氯乙烯膜,聚四氟乙烯,聚酰胺,陶瓷,不锈钢等
超滤(UF)	以压力为推动力,机械筛分过程,截留分子量范围为500~100万,滤除 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的物质	非对称结构的多孔膜,孔径 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$	卷式,中空纤维,管式,平板式	醋酸纤维素,聚砜,聚丙烯腈,聚氯乙烯,聚偏氯乙烯,聚酰胺,陶瓷等
纳滤(NF)	以压力为推动力,其膜截留分子量约为200~1000,依靠溶解扩散Donna效应,可实现低分子有机物的脱盐纯化和高价离子脱除	具有纳米级孔径的微孔结构,非对称膜和复合膜	卷式,管式,平板式	醋酸纤维素、聚砜和芳香族聚酰胺复合材料等
反渗透(RO)	以压力为推动力,利用半透膜的选择透过性,使溶剂透过膜和溶质分开,即水中溶解盐类的脱除	主要以复合膜为主	卷式,板式,中空纤维,管式	醋酸纤维素,聚砜,聚酰胺及其改性膜等
电渗析(ED)	以电位差为推动力,利用阴、阳离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质	异相、均相及阳膜阴膜的阳、阴离子交换膜	板式,卷式	聚乙烯,聚丙烯,聚氯乙烯等的苯乙烯接枝聚合物

1.4 膜分离技术的特点

在膜分离出现之前,已经有很多分离技术在生产中得到广泛应用。如前面提到过的蒸馏、吸附、吸收、萃取、深冷分离等。与这些传统的分离技术相比,膜分离具有以下特点。

(1)是一个高效分离过程 膜分离通常是一个高效的分离过程。例如,在按物质颗

粒大小分离的领域,以重力为基础分离技术最小极限是微米(μm),而膜分离却可以做到将相对分子质量为几千甚至几百的物质进行分离(相应的颗粒大小为纳米, nm)。又如,与扩散过程相比,在蒸馏过程中物质的相对挥发度的比值大都是个位数,难分离的混合物有时仅比1稍大一点,而膜分离的分离系数要大得多。乙醇浓度超过90%的水溶液已接近恒沸点,蒸馏很难分离,但渗透气化的分离系数为几百。氮和氢的分离,常规方法不仅要在非常低的温度下进行,而且 H_2 (氢)/ N_2 (氮)的相对挥发度很小。在膜分离中,用聚砜膜分离氮、氢,分离系数为80左右,聚酰亚胺膜则超过120。这是因为蒸馏过程的分离系数主要决定于混合物中各物质的物理、化学性质,而膜分离中还加入了高聚物材料的物性、结构、形态等因素,因此显示了异乎寻常的高性能。由于高聚物材料是如此多种多样,这就为膜分离技术的发展提供了广阔的天地。

(2)膜分离过程能耗低 膜分离过程的能耗(功耗)通常比较低。大多数膜分离过程都不发生“相”的变化。对比之下,蒸发、蒸馏、萃取、吸收、吸附等分离过程,都伴随着从液相或吸附相至气相的变化,而相变化的潜热是很大的。另外,很多膜分离过程通常是在室温附近的温度下进行的,被分离物料加热或冷却的消耗很小。表1-3是用反渗透法与其他分离方法淡化海水的能耗比较。

表1-3 几种方法淡化海水能耗比较

分离方法	需要消耗的动力/($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$)	需要消耗的热量/(kJ/m^3)
理论值	0.72	2577
反渗透(水回收率40%)	3.5	16911
冷冻	9.3	33472
溶剂萃取	25.6	92048
多级闪蒸	62.8	225936

(3)工作温度在常温附近,特别适合处理热过敏物质 膜分离在食品加工、医药工业、精细化工、生物技术等领域有其独特的适用性。例如,在抗生素的生产中,一般用减压蒸馏法除水,很难完全避免设备的局部过热现象,在局部过热地区抗生素受热后被破坏,产生有毒物质,它是引起抗生素针剂副作用的重要原因。用膜分离去水,可以在室温甚至更低的温度下进行,确保不发生局部过热现象,大大提高了药品使用的安全性。又如,在食品工业中,用膜分离代替传统的蒸馏除水,使很多产品在加工后仍基本保持原有的营养和风味。

(4)维护少,可靠度高,操作简便 膜分离设备本身没有运动部件,工作温度又在室温附近,所以很少需要维护,可靠度很高。它的操作十分简便,而且从开动到得到产品的时间很短,可以在频繁的启、停下工作。

(5)过程规模和处理能力变化范围大 膜分离过程的规模和处理能力可在很大范围内变化,而它的效率、设备单价、运行费用等都变化不大。

(6)分离效率高,设备体积小,占地少 膜分离由于分离效率高,通常设备的体积比较小,占地较少。而且膜分离通常可以直接插入已有的生产工艺流程,不需要对生产线进行大的改变。例如,在合成氨生产中,只需在尾气(废气)排放口接上氮氢膜分离器,利用原有的反应气中压力,就可将尾气中的氢气浓度浓缩到原料气浓度。这样,用管子直接输

送到生产车间就可作为氢的原料气使用。就这样一个简单的膜分离装置,使合成氨产量在不增加原料和其他设备条件下提高4%左右。

1.5 膜分离技术的发展史

1.5.1 膜分离技术的发展史

膜分离现象在大自然中,特别是在生物体内是广泛存在的。但是人类对膜及膜分离的认识、利用、模拟直至人工合成膜的历史却是漫长而曲折的。

1748年,法国的 Abbe Nelkt 发现水通过猪膀胱的速度大于酒精,并首创 Osmosis 一词,用来描述水通过半透膜的现象,成为第一例有记载的描述膜分离的试验。但是,直到19世纪中叶 Thomas Graham 发现了透析(Dialysis)现象和气体扩散的 Graham 定律,人们才开始对膜分离现象重视起来并开始研究,从此揭开了膜分离研究的序幕。最初,许多生理学家使用的膜主要是动物膜。

一直到1864年, Traube 才成功地制成人类历史上第一张人造膜——亚铁氰化铜膜。后来,Preffer 用这种膜以蔗糖和其他溶液进行试验,把渗透压和温度及溶液浓度联系起来。其后 Van't Hoff 以 Preffer 的结论为出发点,建立了完整的稀溶液理论。

1911年 Donnan 研究了荷电体传递中的平衡现象。

1930年 Treorell、Meyer、Sievers 等对膜电动势的研究,为电渗析和膜电极的发明打下了基础。

1950年 W. Juda 等试制成功第一张具有实用价值的离子交换膜,电渗析过程得到迅速的发展。

1960年在膜分离技术的发展史上极为重要。这一年 Loeb 和 Sourirajan 共同发明一种新的制膜技术,他们用这一新技术制造出具有高脱盐率和高透水量的醋酸纤维素反渗透膜。这种膜在形态结构上是非对称的,它与以前的均质醋酸纤维素反渗透膜具有同样高的脱盐率,但水的透量增加了近十倍。非对称醋酸纤维素反渗透膜的研制成功,使反渗透过程从实验室走向工业应用。与此同时,这种用相转化法制造非对称分离膜的新工艺引起了学术、技术和工业界的广泛重视。此后,在它的推动下,迅速出现了一个研究各种分离膜、发展多种膜过程的高潮,至今方兴未艾。

20世纪60年代以来,膜分离技术的研究与开发一直受到各国政府和工业、科技界的高度重视。许多国家建立了与膜分离技术开发密切相关的政府管理机构。近年来又从战略的高度加强了投资。例如:欧洲共同体将膜技术列为9个优先发展的课题之一,仅水处理一项每年就投资3亿法郎。美国一些大公司(Monsanto、Dow、Dupont、Allied等)已对膜分离技术的开发计划做出了相应调整,增加了力度,加快了步伐。在国际膜会议上,多次对膜分离技术在21世纪的多数工业技术改造中所扮演的战略角色进行了讨论。

近半个世纪以来,膜分离工业得到了长足的发展。表1-4列出了主要膜分离过程的发展进程。表1-5为工业应用膜过程的分类及其基本特性。

目前已经工业应用的膜过程主要有微滤、超滤、反渗透、电渗析、透析、气体分离和渗透汽化等,前四种液体分离膜技术都比较成熟,称为第一代膜技术;20世纪70年代末走

表 1-4 主要膜分离过程工业发展进程

过 程	年代	厂 商
微滤 (Microfiltration)	1925	Sartorius
电渗析 (Electro-dialysis)	1950	Iomcs Inc
反渗透 (Reverse osmosis)	1965	Hexens Industry General Atomics
透析 (Dialysis)	1965	Enka (AKZO)
超滤 (Ultrafiltration)	1970	Amicon Corp.
控制释放 (Control release)	1975	Alza Corp.
气体分离 (Gas separation)	1980	Permca (DOW)
渗透汽化 (Pervaporation)	1990	GFT Gmb H

表 1-5 工业应用膜过程的分类及其基本特性

膜分离技术	原理	推动力(压力差)/kPa	透过组分	截留组分	膜类型	处理物质形态
微滤	筛分	10~200	小于膜孔的溶剂, 盐类及大分子物质	0.02 μm ~ 10 μm 悬浮液或乳浓液	多孔膜	液体或气体
超滤	筛分	100~1000	溶剂或小分子溶质(如无机盐类)	10nm ~ 100nm 大分子溶质和胶体等	非对称膜	液体
纳滤	溶解扩散 Donna 效应	500~1500	溶剂或含小分子物质	分子量 200 ~ 1000, 约 1nm 溶解组分	非对称膜和复合膜	液体
反渗透	溶解扩散	1000~10000	溶解性物质	0.1nm ~ 1nm	非对称膜或复合膜	液体
电渗析	离子交换	电位差	小离子组分	大离子和水	离子交换膜	液体
膜蒸馏	传质分离	蒸汽压差	挥发性组分	离子, 胶体, 大分子等不挥发组分和无法扩散组分	多孔疏水膜	液体或气体
液膜	溶解扩散	浓度差加化学反应	可透过组分	无法透过组分	液膜	液体
渗透汽化	溶解扩散	浓度差(分压差)	膜内易溶解或易挥发组分	不易溶解或不易挥发组分	均质膜, 复合膜或非对称膜	进料为液态, 渗透为气态

向工业应用的气体分离膜技术为第二代膜技术;80年代开始工业应用的渗透汽化为第三代膜技术。近年来,一些新的膜过程不断得到研究和开发,出现了膜分离与其他过程相结合的杂化膜过程,如膜萃取、膜蒸馏、支撑液膜、膜生物反应器、催化膜、控制释放膜、仿生膜等,对这些新型膜过程的研究工作正不断深入。膜分离技术之所以能在近半个世纪内得到迅速发展、脱颖而出,有以下三个方面的原因。

(1)膜分离技术经过近200年的研究积累,已经形成了较为完整、系统的基础理论。在坚实的基础理论之上,它才能快速发展。

(2)近代科学技术的发展为分离膜的研究和制造创造了良好的条件。如前所述,高分子学科的进展为分离膜提供了具有各种分离特性的高聚物膜材料。电子显微镜等近代分析技术的进展为分离膜的形态结构及其与分离性能和制造工艺之间关系的研究提供了