

分离液体的膜

郑 领 英

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连)

提要 本文概述了7种以高分子为膜材料、用于混合液体分离的膜分离过程, 即离子交换膜与电渗析、反渗透、超滤、微孔过滤、膜萃取、渗透汽化和膜蒸馏。对其原理、高分子膜材料、应用和发展趋向作了简要介绍; 并阐述了我国膜分离发展的现状和展望。

关键词 膜分离、电渗析、反渗透(或高滤)、超滤、微孔过滤、膜萃取、渗透汽化(或渗透蒸发)、膜蒸馏

膜分离是一门近几十年内崛起的化工分离新技术。它是通过一张用特殊材料和方法制备的、具有选择性透过的薄膜对液体或气体混合物进行分离、浓缩、纯化的。分离的推动力根据不同的过程可以是压力差、温度差、浓度差或电位差等等。目前, 绝大部分分离膜材料是有机高分子化合物。大部分膜分离过程都是在无相变条件下进行的。与传统的分离方法相比, 膜分离具有低能耗以及无环境污染等优点。

1960年Loeb和Sourajan 研制成功具有实用意义的醋酸纤维素非对称反渗透膜。由此, 膜分离技术迅速发展: 从分离液体混合物发展到分离全体混合物; 从固体分离膜发展到液膜分离; 膜分离与其它的传统分离技术相结合, 膜分离与生物、化学反应相结合等等。一门新兴的综合性边缘科学——膜分离科学正在开始形成。

下面分别介绍离子交换膜与电渗析、反渗透、超滤、微孔过滤、膜萃取、渗透汽化(或称渗透蒸发)和膜蒸馏7种膜分离过程。其中绝大部分是分离水溶液, 仅一小部分涉及非水溶液分离。液膜分离亦是分离液体的一种膜分离。但其为低分子有机化合物, 故此文不列入。

一、离子交换膜与电渗析

离子交换膜是一种具有离子交换基团的薄膜。主要分为阳膜和阴膜两种, 也有两性膜。其作用实际上并不是离子交换, 而是起离子选择透过作用。

均相离子交换膜是1960年研制成功的。通用的离子交换膜常是以苯乙烯为主的高分子电解质。其他的如聚乙烯醇型异相阴、阳膜; 聚氯乙烯型均相阴、阳膜; 乙丙橡胶型、聚苯醚型、环氧型均相阴、阳膜; 以及全氟磺酸和全氟羧酸离子交换膜等等。

电渗析是用阴、阳离子交换膜交替叠成的装置, 并在膜的两侧施加一个直流电场, 达到脱盐目的。如图1所示, 是一个最简单的双膜三室电渗析淡化器。为了降低能耗,

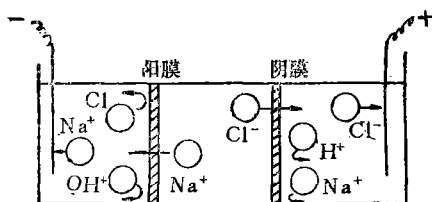


图1 使用离子交换膜电渗析脱盐示意图

提高效率,实际使用中都是采用装有成百对阴、阳离子交换膜的多层式电渗析器。

电渗析法的主要特点是:1.不需要其它化学药品;2.所需能量较小;3.设备简单、操作管理方便;(4)电极反应尚可利用。

离子交换膜在应用技术方面主要集中在水处理以及化工过程中的浓缩分离、提纯和精制。60年代中期研制成功的全氟磺酸离子交换膜用于电解法制取氯碱已经工业化,比水银法成本降低约21%,比石棉隔膜法低约20%。

目前,离子交换膜的开发除对已经商品化的各种膜性能进行改进外,还大力从事各种特殊膜的研制,如抗污染、耐腐蚀、耐高温、耐药品等;以及能分离不同价离子的离子交换膜。

二、反 渗 透

反渗透是60年代初迅速发展起来的一门膜分离新技术。它是藉一张特殊制备的薄膜在压力推动下使水溶液中的溶剂(水)与溶质(无机盐或低分子有机化合物)进行分离的。基本原理如下:如果在盐溶液上面施加的压力超过渗透压时,渗透过程就以相反的方向进行。这个过程称为反渗透,见图2。由此可见,反渗透技术的核心是制备一张高选择透过性、高通量、使用周期长、成本低的反渗透膜。

反渗透膜有非对称膜和复合膜两种。膜材料一般分为醋酸纤维素和非醋酸纤维素两大类。前者如二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、混合醋酸纤维素、醋酸-丁酸纤维素、醋酸-磷酸纤维素、季铵化醋酸纤维素等;后者如芳香聚酰胺、芳香聚酰胺-酰肼、哌嗪、聚苯砜酰胺、聚苯并咪唑酮、聚呋喃醇、聚醚、聚醚酰胺等。一般认为反渗透膜活化分离层的孔径在几埃(Å)到几十埃之间,但并无严格的界限。

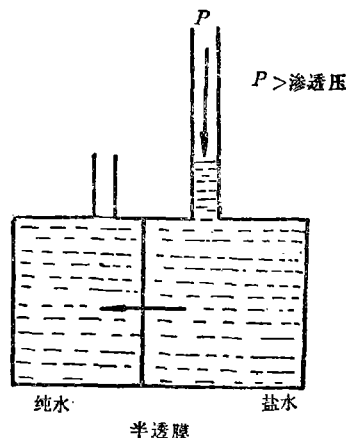


图2 反渗透

分离膜材料选择的原则是要便于制成高效、长寿命、低成本的分膜。具体要求对不同的膜过程(即不同的分离机理)和不同的分离对象而异。例如:反渗透膜材料必须是亲水性的;超滤膜要更强调抗污染性;微滤膜材料考虑物理特性的比重比前二者更大一些。又如:海水淡化膜要求高脱盐率、耐压和抗氯;污水处理膜强调耐酸、耐碱性;医药工业用膜重视耐溶剂性;生物制品用膜需要特别注意防止失活,即与生物活性物质的相容性等等。

反渗透的脱盐机理目前还没有公认一致的理论,其中主要的有Sourirajan等提出的优先吸附毛细管流理论和Lonsdale等提出的溶解扩散理论。其差别在于前者认为膜必须有孔才能进行选择透过分离;后者认为不一定非要有孔,分离是通过膜对溶剂和溶质不同溶解度以及二者在膜中的不同扩散速度来实现的。其它的反渗透脱盐理论还有氢键理论、孔隙流动模型、膜内孔隙开闭学说、Donnan平衡理论等。

膜分离的处理量与膜的面积成正比,因此,高膜面积装填密度的反渗透装置是反渗透分离技术的又一个重要因素。目前反渗透

装置的四种基本形式是平板、管式、中空纤维、卷式。后两种形式膜的装填密度比前二者高1~2个数量级。

反渗透技术特点是低能耗和在常温下进行分离。表1列出它与其它几种海水淡化方法的耗能对比。

表1 各种方法海水淡化所需的能量比较

分离工艺	消耗的能 (kWh/m ³)	消耗的热量 (kcal./m ³)
理论值	0.72	616
反渗透(回收率 40%, 30%)	3.5, 4.7	3010, 4042
太阳能法	10.0	8700
冷冻法	9.3	8000
溶剂萃取法	25.6	22000
多级闪蒸法	62.8	54000

反渗透技术主要应用在水的淡化(海水、苦咸水淡化)、工业废水处理和有价值物质的回收利用(都市下水处理、电镀漂洗废水、含油废水、脱脂废水、纤维工业废水、造纸废水、放射性废水等)、食品及发酵工业(牛奶浓缩分离、糖液浓缩、饮料精制浓缩、发酵产品分离等)以及医疗用水制备等方面。由此可见其应用范围之广。

用反渗透技术分离非水溶液(如甲醇溶液)尚处在研究开发阶段,工业上还未应用。

目前,反渗透膜的几个发展趋势是:1. 低压、大通量、中等程度脱盐率膜的研制;2. 抗氯、高温海水淡化膜开发;3. 结合具体分离过程提出的要求,研制特别性能的膜。

三、超 滤

超滤膜活化分离层的孔径大致在几十埃到几百埃范围内,但并没有确切界限。

超滤与反渗透有其相似之处。两者均以压力作为溶剂渗透过膜的动力,溶质被截留。

在小孔径一端超滤膜与反渗透膜相同,

在大孔径一端与微孔滤膜相同。因此,超滤的分离机理介于反渗透分离机理和微孔过滤分离机理之间。这方法不仅要考虑膜材料与被分离溶质之间的相互作用,而且要比反渗透更强调膜的孔结构与被分离溶质粒子大小之间的关系。

在超滤过程中溶质粒子之被截留一般是通过下述三因素之一而发生,即:1. 由于在膜表面或孔壁表面的吸附作用(吸附);2. 由于在孔里的截留或堵塞(阻滞);3. 由于在膜表面的机械截留作用(筛分)。

超滤膜也分为非对称膜和复合膜两类。常用的膜材料有聚砜、醋酸纤维素、聚酰胺类、含氟高分子、聚丙烯腈、聚氯乙烯等。超滤过程中浓差极化对膜会产生严重影响。因此,在超滤膜材料选择上抗污染是一个必要前提。

超滤与反渗透应用领域既有相似又各有所异各有所长。例如:超滤可用于从酪乳浆液中回收和精制蛋白,从牛奶乳剂浓缩中制取高蛋白乳,从水产的加工废水中回收蛋白质,血液蛋白质和球朊的浓缩和精制;而反渗透则可用于干酪乳浆中回收乳糖。超滤可从大豆乳浆中回收生理活性物质、各种酶的回收和精制、液体饮料的澄清和灭菌;反渗透可从葡萄汁浓缩制葡萄酒。在医药工业中,超滤可用于疫苗、病毒、核酸等生理物质的浓缩分离和精制,致热剂的除去;反渗透可用于植物生药的浓缩,医药用纯水的制备。在化学工业中,超滤可用于橡胶乳浆的浓缩,明胶的精制浓缩;反渗透可用于电镀漂洗废水处理等。

超滤膜今后发展的两大方向是:1. 非水溶液分离膜的研制。目前用的膜材料主要是聚酰亚胺和交联的聚乙烯醇;2. 适合于各种特殊规格生物制品分离要求的超滤膜研制。

四、微孔过滤

微孔滤膜是分离膜中应用最早的一种

分离膜。第二次世界大战后,国外相继成立了工业生产硝化纤维素微孔滤膜。

微孔滤膜的孔径约在 $500\sim 25000\text{ \AA}$ 之间,但并无严格界限,属于筛网型精滤介质。

微滤的分离机理主要是筛分作用。但是对于荷电改性的微孔滤膜,其分离机理除筛分作用外,还有静电吸拒作用。由于微孔滤膜具有上下交错、多层叠置的海绵状多孔结构(以孔径 $1.0\mu\text{m}$ 的微孔滤膜为例,叠置层数多至100层),因此,虽然用泡点压力法测出的最大孔径较大,而由于微孔层上下交错叠置,使其通道实际有效直径减小,故具有较好的截留效果。

最常用的微孔滤膜材料有硝化纤维素、醋酸纤维素、混合纤维素酯、聚酰胺类、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、再生纤维素等。

微孔过滤是一种简便、快速、高效的分析分离技术。它能截留液相中微粒、细菌、污染物,达到净化分离和浓缩的目的。微孔滤膜有材质薄、滤速快、吸附少、无介质脱落、本身不参与化学反应等优点,它具有深层型普通滤材所无法取代的良好性能,已广泛应用于国民经济各部门和非水溶液的分离。逐渐取代了化工领域中一些古老的分析分离技术,成为提高产品质量、降低生产成本、缩短生产周期的有效操作方法。

近年来,除传统的微孔滤膜外,又出现了新开发的热过程膜、高度各向异性膜和荷电改性膜等,使微孔滤膜达到一个新的水平。表2列出了荷电改性膜与未改性膜的滤除性能对比。

表2 荷电膜与未改性膜对比

	热源滤除性		病毒滤除率 %	单分散乳胶 (粒径 $0.109\mu\text{m}$) 滤除率, %
	进入 Pg/ml	流出 Pg/ml		
荷电改性膜	15000	1000	99.997	97.3
未改性膜	15000	10000	26.4	10

五、膜基溶剂萃取

膜基溶剂萃取是近几年发展起来的膜过程和液-液萃取过程相结合的分选技术。这一过程的主要特点是利用高分子多孔膜将有机相和水相分开。有机相和水相在膜微孔中接触界面上进行传质(图3)。

膜基溶剂萃取与常规溶剂萃取不同,它没有两相的分散和凝聚过程,因而避免了溶剂萃取法中的一些缺点。这种操作是在膜组

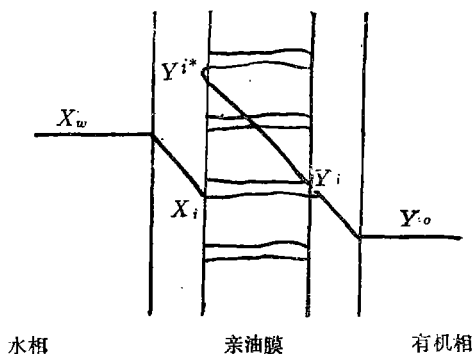


图3 高分子多孔膜基溶剂萃取法示意图
 X_w —主体水相中离子浓度; X_i —靠近膜表面水相侧离子浓度; Y_i —靠近膜表面有机相侧离子浓度; Y_o —主体有机相中离子浓度; $Y_i^* = DX_i$,
 D 为离子在有机相和水相之间的分配系数

件内进行的。如果将萃取组件与反萃取组件同时进行操作,有机相在两个组件内循环,这样就类似于支撑体液膜。

聚酰胺类、聚砜、聚丙烯等都可用作膜萃取过程中的膜材料。什么过程采用疏水膜,什么过程采用亲水膜,则视具体情况而定。不少实验是在中空纤维器中进行的。

当前国内外已在金属回收和废水处理等方面开展了应用研究。

六、渗透汽化

早在50年代末期就开始渗透汽化法分离乙醇水的研究。但直到近十年来,这一课题才受到广泛重视,被称为“生物能源开

发”中的新技术。

渗透汽化法是通过一张具选择性透过的薄膜,在膜两侧组分的蒸汽分压差作用下,使液体混合物部分蒸发,从而达到分离目的。膜上游通常维持常压,膜下游有三种方式维持组分的蒸汽压差:1.采用惰性气体吹过膜下游(叫惰性气体渗透汽化);2.以真空泵抽成较低压力(叫真空渗透汽化);3.采用冷凝器连续冷却(叫热渗透汽化)。见图4。

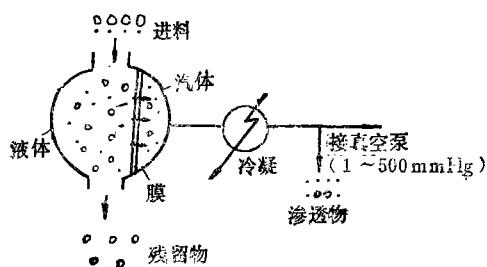


图4 渗透汽化原理示意图

渗透汽化高分子膜从材料上看可分为二类:一类是亲水性的,另一类是疏水性的。从膜结构看,有均质膜、非对称膜和复合膜三类。但是,起分离作用的都是表面上的极薄均质层。聚乙烯醇、含氟高聚物、聚丙烯腈-聚乙烯吡咯烷酮、聚砜、醋酸纤维素、硅橡胶等都被研究作为渗透汽化膜材料。目前,聚乙烯醇复合膜是唯一能适于大规模应用的渗透汽化膜而用于醇、醚和酯的脱水实验工厂。

由于渗透汽化过程特别高的选择性,对于有机水溶液恒沸体系或结构相似的有机混合物这些用常规分离方法难以分离的混合物。它是最好的分离方法。目前,最大规模的渗透汽化实验工厂日产无水乙醇6吨。

七、膜 蒸 馏

膜蒸馏是80年代刚发展起来的一种汽化新技术。它是将膜法与蒸馏法两者有机地结

合起来。在膜蒸馏过程中既有常规蒸馏中的蒸汽传质冷凝过程,又有分离物质扩散透过膜的膜分离过程。它避免了蒸馏法易结垢、怕腐蚀和反渗透法需高压操作的缺点。

如图5所示,在一张疏水性高分子微孔膜的一侧通过热海水,在冷却板的一侧通过冷却水,由于热海水和冷却水温度不同,膜两侧将产生相应的水蒸汽压差。热海

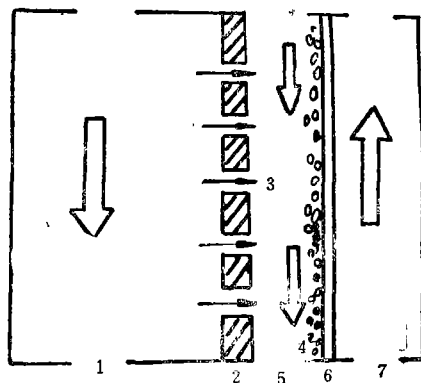


图5 膜蒸馏原理示意图

1. 热海水室; 2. 微孔膜; 3. 水蒸汽; 4. 冷凝水; 5. 冷凝室; 6. 冷却板; 7. 冷却水室

水侧的非挥发性物质(即无机盐)、液态水由于膜的疏水性和膜表面张力作用不能浸润和透过膜。而水蒸汽在膜两侧水蒸汽压差推动下,能扩散通过膜孔进入冷凝室,在冷却板上冷凝下来而得到淡水。因此,膜蒸馏过程的推动力实际上是由膜两侧温度差引起的水蒸汽压力差。

目前常用的膜蒸馏用膜材料为聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等疏水性高分子。

膜蒸馏可以在接近常温和常压条件下以疏水膜为屏障,实现非挥发性物质水溶液的蒸发,为水的淡化与纯化和热敏物质水溶液的浓缩提供新方法。

提高通量是膜蒸馏法研究工作者主攻方向。目前正从制备高孔隙度的微孔膜,提高推动力,合理设计装置结构等方面,开展广泛的研究工作。

1958年我国开始研究离子交换膜和电渗析,以后相继开展了反渗透、微孔过滤、超滤、液膜、气体分离、渗透蒸发、膜蒸馏和膜萃取等研究。据不完全统计,全国现有从事膜研究和开发的单位50多个,各种膜及装置的生产单位60多个。已经形成了一支初具规模、有一定水平的科技研究队伍和一批有一定生产技术能力的工厂。膜分离在我国工业废水处理、水溶液的浓缩分离、盐水淡化、以及电子、电力、生物制品、医药、食品、轻工、纺织等方面的应用已经取得一定的经济效益和社会效益。但是,我国膜分离技术水平还较低,经济效益较差,应用面不够广,膜的工业生产体系尚未形成,基础理论研究比较薄弱。与国外先进水平相比还存在着较大的差距。为此,对于国内开发最早的离子交换膜和反渗透,今后应着重提高膜和组件性能,扩大应用范围;超滤和微孔过滤技术在国内已有相当规模的研究队伍和生产能力,应以各种生物技术产品分离为目标,切实改进提高膜和装置的性能,取代进口膜和装置;气体分离膜近年来已取得一些重要的研究成果,应加强开发应用取得实际的经济效益,并重视新的膜材料和高性能膜的开发;此外,还应加强新的膜分离过程的

开发,加速发展各种特殊性能的新型高分子膜材料并提高其商品化程度,以及切实加强膜的基础理论的研究。

致谢 本文编写过程中,承朱秀昌、石松教授热情指导,并得到陈燕淑同志帮助,特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] “电渗析技术资料选编”,全国电渗析技术交流会秘书组编,中国建筑工业出版社出版,1976.
- [2] 中国海水淡化与水再利用学会电渗析专业委员会及离子交换膜和树脂专业委员会,水处理技术,1985,(5),12.
- [3] Sourirajan, S., 水处理技术,1981,(3),1.
- [4] 刘懋涛、鲁学仁,水处理技术,1981,(4),33.
- [5] “膜分离技术-反渗透及超滤”,中国海水淡化与水再利用学会及反渗透与超滤专业委员会编,1984.
- [6] 中国海水淡化与水再利用学会反渗透与超滤专业委员会,“我国反渗透与超滤技术最新进展”,待发表.
- [7] 华道足,“微滤膜的制备方法”,全国反渗透、超滤、微滤和渗透汽化论文交流会,湖州会议资料,1987.
- [8] 唐振球,膜分离科学与技术,1983,(3)49.
- [9] 戴猷元,“一种新的膜过程——膜萃取技术”,第七届春夏季化学讨论会——高聚物分离膜学术会议资料,1988.
- [10] 郁建涵、严长明,水处理技术,1987,(3),146.
- [11] 朱长乐、刘美娥、徐伟、季文长,“渗透汽化-膜分离过程特性和强化途径的研究”,湖州会议资料,1987.
- [12] 陈燕淑、陈翠仙、蒋维钧,“聚乙烯醇膜的研制及渗透蒸发分离乙醇水溶液的研究”,湖州会议资料,1987.
- [13] 吴庸烈,膜科学与技术,1988,(2),43.
- [14] 胡振、张秀兰,膜蒸馏法海水淡化的初步探讨,湖州会议资料,1987.

The Membranes for Separation Liquid

Zheng Lingying

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Summary This paper outlines seven membrane separation processes for liquid separation with polymer material membranes, i. e. ion exchange membrane and electrodialysis, reverse osmosis (hyperfiltration), ultrafiltration, microfiltration, membrane extraction, pervaporation and membrane distillation. The principle, polymer membrane materials used, application and development trend of each process have been simply elucidated. And the status as well as the perspective of membrane separation of China have been reviewed.

Key words Membrane separation, Electrodialysis, Reverse osmosis, Ultrafiltration, Microfiltration, Membrane extraction, Pervaporation, Membrane distillation