

膜分离与分离膜

郑领英

(中科院大连化物所膜中心, 116023)

提要 本文扼要阐述了膜分离技术的基本原理、特点、内容及其近 50 年来的进展和在工业上的广泛应用;系统地叙述了目前应用最广泛的有机高分子分离膜的材料。文章分析了今后膜分离技术的发展动向并简要介绍了我国的有关情况。

关键词 膜分离, 分离膜, 有机高分子

膜分离技术是适应当代新产业发展的一项高技术,被公认为 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一。

膜分离是利用天然或人工制备的、具有选择透过性能的薄膜对双组分或多组分液体或气体进行分离、分级、提纯或富集。物质选择透过膜的能力可分为两类:一种是借助外界能量,物质由低位向高位流动;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 列出了已发展起来的主要膜分离过程的推动力和分离机理。

表 1 膜分离过程的特性

过 程	主要功能	推 动 力	分离机理
微滤(MF) Microfiltration	滤除 $\geq 50\text{nm}$ 的颗粒	压 力 差 (0.1~0.5) MPa	筛 分
超滤(UF) Ultrafiltration	滤除(5~100) nm 的颗粒	压 力 差 (0.1~1) MPa	筛 分
反渗透(RO) Reverse Osmosis	水溶液中溶解盐类的脱除	压 力 差 (1~10) MPa	溶解扩散
渗析(D) Dialysis	水溶液中无机酸、盐的脱除	浓 度 差	溶解扩散
电渗析(ED) Electrodialysis	水溶液中酸、碱、盐的脱除	电 位 差	离子荷电
气体分离(GP) Gas Permeation	混合气体的分离	分 压 差 (0.1~15) MPa	溶解扩散
渗透汽化(PV) Pervaporation	水-有机物的分离	分 压 差 (0.1~100) MPa	溶解扩散
液膜(L) Liquid Membrane	盐、生理活性物质的分离	化学位差	载体输送

膜分离现象在大自然、特别是在生物体内广泛存在,但人类对它的认识、利用、模拟直至人工制备的历史却漫长而曲折。它之所以能在近 40 年内迅速发展,脱颖而出,首先是由于有坚实基础理论研究的积累。从 1748 年 Nolle 发现膜的渗透现象以来,相继提出了扩散定律、膜的渗析现象(Dialysis)、渗透压理论、Donnan 分布定律、膜电势的研究等等;其次是近代科学技术的发展为分离膜研究提供了良好基础。高分子科学的进展为膜分离技术提供了具有各种分离特性的合成高分子膜材料,电子显微镜等近代分析技术的进展为分离膜的结构与性能关系以及分离机理的研究提供了有效的手段;第三是现代工业迫切需要节能、低品位原料再利用和能消除环境污染的生产新技术,而大部分膜分离过程无相变,因而节能水资源再生、低品位原材料的回收与再利用、污水及废气处理等也都与膜分离过程密切相关。

膜分离技术目前已广泛用在各个工业领域,并已使海水淡化、烧碱生产、乳品加工等多种传统的生产面貌发生

了根本性的变化。目前世界膜及装置的市场年总销售量已超过 100 亿美元,膜分离技术已经形成了一个相当规模的工业技术体系。

1 分离膜

分离膜是膜分离过程中的核心。分离膜必需具有不同物质可以选择透过的特性。分离膜包括两个内容,一是膜材料,二是制膜技术。

目前,大多数的分离膜都是固体膜,无论从产量、产值、品种、功能或应用对象来讲,固体膜都占 99% 以上,其中尤以有机高分子膜材料制备的膜为主。

1.1 膜材料

不同的膜分离过程对膜材料有不同的要求。反渗透膜材料必须是亲水性的(hydrophilic),气体分离膜的透量与有机高分子膜材料的自由体积和内聚能的比值有直接关系;膜蒸馏要求膜材料是疏水性的(hydrophobic);超滤过程膜的污染取决于膜材料与被分离介质的化学结构……。因此,根据不同的膜分离过程和被分离介质,选择合适的聚合物作为膜材料是制备分离膜首先必需解决的。研究和已经应用的聚合物分离膜材料大致可归纳为以下 10 类。

(1) 纤维素衍生物类(再生纤维素 Cellu、硝酸纤维素 CN、醋酸纤维素 CA、乙基纤维素 EC、其他纤维素衍生物);

(2) 聚砜类(双酚 A 型聚砜 PSF、聚芳醚砜 PES、酚酞型聚醚砜 PES-C、聚芳醚酮);

(3) 聚酰胺类(脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺、聚砜酰胺、反渗透用交联芳香含氮高分子);

(4) 聚酰亚胺类(脂肪族二酸聚酰亚胺、全芳香聚酰亚胺、含氟聚酰亚胺);

(5) 聚酯类(涤纶 PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT、聚碳酸酯 PC);

(6) 聚烯烃类(聚乙烯、聚丙烯、聚 4-甲基戊烯-1 PMP);

(7) 乙烯类聚合物 Vinyl polymers(聚丙烯腈 PAN、聚乙烯醇 PVA、聚氯乙烯 PVC、聚偏氯乙烯 PVDC);

(8) 含硅聚合物(聚二甲基硅氧烷 PDMS、聚三甲基硅丙炔 PTMSP);

(9) 含氟聚合物(聚四氟乙烯 PTFE、聚偏氟乙烯 PVDF);

(10) 甲壳素类(脱乙酰壳聚糖、胺基葡聚糖、甲壳胺 Chitosan)。

1.2 制膜技术

从所周知,Loeb 和 Sourirajan 用同样的醋酸纤维素(CA)作膜材料、采用相转化工艺制造出具有非对称结构的反渗透膜,比原来的均质膜透水量提高近一个数量级而仍保持高脱盐率。目前不少高性能分离膜,虽然膜材料早已公诸于世,但仍只有掌握其制备技术的公司才能生产。这就是膜分离问世以来,分离膜的制备技术一直成为众所瞩目的研究和开发热点、持久而不衰的原因所在。分离膜的性能是由膜材料和制膜技术决定的。分离膜作为一种新材料,其内容应包括膜材料和制膜技术两个部分才是完整、准确的。

在膜分离过程中用得最多的是非对称膜。有机高分子非对称分离膜分非对称膜(Asymmetric membrane)和复合膜(Composite membrane)两类。

Asymmetric membrane 的致密皮层和多孔支撑层是同一种膜材料、多数情况下是在制膜过程中一次形成的。L-S 沉浸凝胶相转化法是制造这种非对称膜的最主要方法。影响膜性能的工艺参数主要有溶剂、铸膜液浓度及其组成、凝胶液温度及组成等。

Composite membrane 是先制成多孔支撑层,再在其表面覆盖一层超薄致密皮层。超薄皮层起分离作用,其材料多数与支撑层不同,根据膜过程和被分离物来选择。复合膜的制备方法有高分子溶液涂敷(Coating)、界面缩聚、就地聚合、等离子体聚合、水上延伸法、动力形成法等,其中以界面缩聚和就地聚合两种用得最多。

1.3 展望

有机高分子膜仍将是用于各种膜分离过程的主要分离膜。

生物膜具有惊人的分离效率。海带从海水中富集碘,其浓度比海水中碘大 1000 多倍,石毛(藻类)浓缩铀的浓缩率达 750 倍。仿生是有机高分子分离膜的发展方向。但是,生物膜是建立在分子有规则排列的基础上,而目前使

用的分离膜材料多是不规则链排列的功能有机高分子。仿生膜要克服这一根本差别,达到生物膜的分离水平,还是一个比较漫长的进程。

开发新型有机高分子膜材料、加强“超薄”和“活化”制膜工艺的研究是目前有机高分子分离膜发展的动向,大致有以下几个方面。

- (1) 继续进行各种分子结构、各种功能基团有机高分子膜材料的合成,定量的研究分子结构与分离性能之间的关系;
- (2) 对膜的表面进行改性。根据不同的分离对象,引入不同的活化基团,使膜的表面(分离层)活化;
- (3) 发展高分子合金膜;
- (4) 研究新的成膜工艺,进一步发展制备超薄、高度均匀(无孔或孔分布均匀)、无缺陷的非对称膜皮层的技术与工艺。

随着膜分离技术在工业上应用的进一步发展,由于有机高分子材料本身的局限性,单纯依靠有机高分子材料已不能满足其需要,近十年来,无机分离膜的研究与开发愈来愈受到重视,销售额已占膜市场的 10%—20%,并不断增加。今后,无机分离膜的研究主要将围绕研究新材料和开发新工艺两个方面。

2 膜分离

膜分离过程具有低能耗、分离效率高、设备体积较小、可以在频繁的启停下工作以及其规模与处理能力可以在很大范围内变化,而它的效率、设备单价、运行费用等都变化不大等特点。

膜分离在工业上的应用以 1925 年 Sartorius 公司成立滤膜公司为起点。此后差不多每 10 年就有一项新的膜过程在工业上得到应用,30 年代的微孔滤膜、40 年代开发的渗析、50 年代的电渗析、60 年代的反渗透、70 年代的超滤、80 年代的气体分离、90 年代的渗透汽化。

半个世纪以来,膜分离完成了从实验室到大规模工业应用的转变,成为一项高效、节能的新分离技术。几十万吨/天的反渗透海水淡化工厂;全氟离子交换膜制碱技术;近万平方米的大型超滤退浆废水处理以及 1000 多套 Prism 中空纤维氮、氮、氢膜分离装置投入运行等等,都可以说明膜分离技术的规模、水平和重要作用。

表 2 是膜技术在各领域应用的现状。在一些领域,目前尚无其它技术可以和膜分离竞争。在另一些领域,膜分离有相当大的技术优势。但是,在有些处理量很大的应用领域,现在膜分离技术还难以与其他技术竞争。

表 2 膜市场估计

大 场 中 市 小	☐ 地表水处理	<input type="triangle"/> 人工肾脏	<input type="circle"/> 人工肾
	☐ 气体处理	☐ 空气分离	<input type="triangle"/> 人工肝
	<input type="circle"/> 水脱盐	☐ 血浆除去	<input type="triangle"/> 移植免疫隔离
	☐ 废水处理	<input type="circle"/> 控制释放	<input type="circle"/> 氯碱电解
	<input type="circle"/> 食品工业	<input type="circle"/> 超纯水	<input type="triangle"/> 燃料电池隔膜
	<input type="circle"/> 生物技术	<input type="triangle"/> 内毒素过滤	<input type="triangle"/> 人工皮肤
	☐ 化学工业		
		☐ 亲和膜	
	<input type="triangle"/> 电池隔膜	<input type="triangle"/> 生物反应器	
		<input type="triangle"/> 传感器	
价格竞争			不可替代
膜技术的竞争力			

成熟的过程;☐正在开发的过程;待开发的过程;图形的大、小表示程度。

1950 年与膜相关的工业年销售量仅 500 万美元。1981 年增至 5 亿美元。现在已超过 100 亿美元。

膜工业至今还集中在少数国家。根据 1990 年的统计,美国占 55%,日本占 18%,西欧占 23%。

虽然膜分离技术已经获得巨大进展,但它毕竟还是一门年轻的发展中的综合性学科。图 1 显示,膜分离正处于发展上升阶段,无论是理论上还是应用上都有很多工作可做。

2.1 进一步改进、完善已有的膜过程

图 2 显示,在已经出现的膜分离过程中,属于技术上已发展到成熟程度的占少数,多数膜过程还处在发展中或探索中。

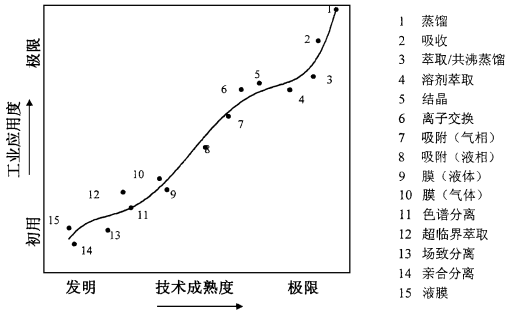


图 1 分离技术发展现状

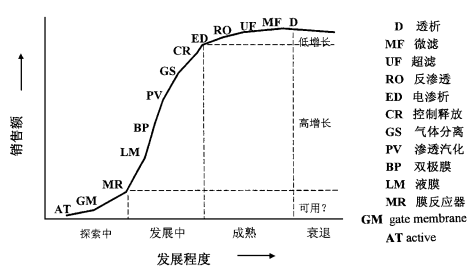


图 2 膜过程发展现状

2.2 膜过程

膜分离技术与传统的分离技术相结合,发展出一些崭新的膜过程。这些新的膜过程在不同程度上吸取了二者的优点而避免了某些原有的弱点。如膜蒸馏(Membrane distillation)、膜萃取(Membrane extraction)、亲和膜分离(Affinity membrane separation),等等。

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要高压操作的缺点。

这类新膜过程大都是本世纪 80 年代前后才出现的,还有一些理论和重大技术关键需要解决,距大规模应用还有一段时间。

3 我国膜分离技术发展概况

我国在 1958 年开始研究离子交换膜和电渗析,1966 年开始研究反渗透,随后相继开展了超滤、微孔过滤、液膜、气体分离等膜过程研究。

80 年代以来我国膜分离技术跨入应用阶段,同时也是新膜过程的开发阶段。这一时期,膜技术在苦咸水和海水淡化;纯水、超纯水和饮用水制备;食品加工;药品制造;工业废水处理;合成氨和石油化工过程尾气回收氨等领域已有了较大规模的应用。在这一时期,一批新膜和新膜过程(气体分离、渗透汽化、膜反应、膜蒸馏、膜萃取、膜亲和分离、膜分相、膜控制释放、LB 膜、双极膜、无机膜等)分别进入不同的研究阶段和中试、应用阶段。

目前已形成一支由几十个单位(其中很多是国内著名的大学和研究机构)和近千名科技人员(包括几名院士)组成的膜科技研究队伍。国家对膜科学与技术十分重视,80 年代以来,在国家重点科技攻关和自然科学基金中,都有膜的课题。90 年代后期,建立了国家液体膜工程研究中心和膜技术国家工程研究中心。

迄今我国从事膜分离设备生产的单位已超过百家。我国的膜工业已初步形成。今后将是生产厂由数量型向质量型转变;由技术服务、承揽工程向产品系列化、服务社会化转变;从小型企业向大规模集团化转变。

全国膜工业协会已于 1994 年成立。全国膜学会正在筹备中。

备注:本文内容主要来自即将出版的“膜过程手册”(化工出版社,时钧、袁权、高从楷主编)中的第一、二篇(袁权、郑领英、徐纪平、曹义鸣编写)

(下转第 144 页)

- 48 Gaynor S G, Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31;5951
49 万小龙, 应圣康. 高分子学报, 1999(已接受)
50 Wan X L, Ying S K. *Polym Prep*, 1999(in press)
51 万小龙. 乳液可控自由基聚合及其后处理. 上海: 华东理工大学, 1999
52 Haddleton D M, Dax K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31;5201
53 王晓松, 罗宁, 应圣康. 功能高分子学报, 1998, 11;1
54 Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31;4710
55 Haddleton D M, Shooter A J. *Polym Prep*, 1997, 38(1) :738
56 Haddleton D M, Duncalf D J, et al. *J Mater Chem*, 1998, 8;1525
57 Haddleton D M, Shooter A J, et al. *Polym Prep*, 1997, 38(1) :6799
58 王晓松, 罗宁, 应圣康. 高分子通报, 1999, 1;
59 程广楼. 新型催化体系导致的原子转移自由基聚合反应的研究[博士论文], 上海: 华东理工大学, 1998
60 Liu Y F, Wan X L, Ying S K. *China Synth Rubber Ind*, 1999, 22;54
61 刘青, 应圣康, 万小龙, 黄昌国, 李传清. CN1210106A. 1997

Atom Transfer Radical Polymerization and Controlled Radical Polymerization

Zhang Zhaobin, Ying Shengkang

(*Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237*)

Summary Several important controlled radical polymerization systems developed recently were reviewed by combination of the published literature and the authors' research results on atom transfer radical polymerization (ATRP) . In our laboratory, a wide range of novel block copolymers were synthesized by transformation of various mechanism polymerizations(e. g. anion, cation, telomerization and step-growth) to ATRP. A series of graft copolymers with controlled branched chains were prepared using halogenation, chloromethylation and ATRP methods. Wellcontrolled fluorinated random copolymers were obtained. Star(co) polymers were also synthesized via multi-functional initiator and coupling approach. In addition, some new catalyst systems which based on rare earth metal or using 1, 10-phenanthroline and bis(2-dimethyl-amionethyl) ether as ligand, were developed. Poly(methyl methacrylate) with bimodal distribution, polystyrene with high melting point and thermoplastic elastomer (PSt-*b*-PBA-*b*-PSt) were prepared by emulsion "living" radical polymerization. Good prospects for living radical polymerization were also shown.

Key words Atom transfer radical polymerization, Controlled radical polymerization

(上接第 137 页)

Membrane Separation and Membranes for Separation

Zheng Lingying

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023*)

Summary In this paper the fundamental principle, characteristic, content and the advancement in recent 50 years as well as the application in industries of membrane separation technology have been briefly illustrated; the materials of organic polymer separation membrane which is most widely used for the time being have been systematically described. The paper has an analysis of the recent developments on membrane separation and a simple introduction of membrane separation technology in China.

Key words Membrane separation, Separation membrane, Organic polymer