

无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究

TIAN Yue-lin

(Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

摘要:通过对无机膜和有机膜分离技术的概念类别、制备方法、应用领域、膜性能参数和膜清洗方法等多方面特性的比较分析,无机膜在装填密度、制作成本及工业化应用等方面有待优化完善,但在耐污能力、运行稳定性和膜再生性能等方面却具有一定优势。

关键词:无机膜;有机膜;膜分离技术;陶瓷膜;错流过滤

1 膜技术概述

1.1 基本概念

膜(membrane)是表面有一定物理或化学特性的屏障物^[1],以外界能量或化学位差为推动力对双组分或多组分混合的气体或液体进行分离、分级、提纯和富集的方法过程^[2-4]。根据成膜材料不同,膜技术可分为有机膜和无机膜两大类,其中,有机膜也称为高分子分离膜(polymeric membrane for separation),是由聚合物或高分子复合材料制得的具有分离流体混合物功能的薄膜,通常包括醋酸纤维素、芳香族聚酰胺、聚砜膜、氮聚

合物等成膜材料。无机膜(inorganic membrane)是指以金属、金属氧化物、陶瓷、沸石、多孔玻璃等无机材料为分离介质制成的半透膜,常用材料包括 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 等^[5]。

1.2 技术背景与起源

在上世纪上半叶,高分子膜和电渗析膜的研发应用占据很大比重,而无机膜主要用于早期核工业燃料铀的浓缩工艺,直至上世纪 80 年代才由于其独特性能得以在更广泛的领域发展起来^[6-8]。膜分离技术发展历史与应用范围概况见表 1。

表 1 膜分离技术发展历史与应用概况一览表

序号	技术名称	起源国家	兴起年代	特征截留物质	应用水平和范围
1	微滤(MF)	德国	1918	0.02-10 μm 悬浮固体粒子	实验室规模
2	超滤(UF)	德国	1930	1-20 nm 大分子有机物、蛋白质	实验室规模
3	无机膜分离(IMS)	美国/前苏联	1945	浓缩核裂变原料 U^{235}	气体混合物分离(工业规模)
4	渗析(D)	荷兰	1950	>0.02 μm 截留,血液透析中(>0.05 μm)	人工肾(实验室规模)
5	电渗析(ED)	美国	1955	透过组分中的大离子和水	脱盐(工业规模)
6	反渗透(RO)	美国	1960	0.1-1 nm 小分子无机盐	海水淡化(工业规模)
7	膜生物反应器(MBR)	美国	1972	难溶解、难生物降解的大分子污染物质	污水处理(工业规模)
8	无机膜气体分离(GS)	美国	1979	较大的杂质成分及物质组分	氢气回收(工业规模)
9	无机超滤、微滤膜	欧美国	1980	分离难降解大分子物质及物料提纯、浓缩	水质处理及食品业(工业规模)
10	无机膜催化反应	美国	1980	催化降解水中有机物、脱氮、加氢和氧化反应等	实验室研究
11	膜蒸馏(MD)	德国	1981	非挥发的小分子物质	水溶液浓缩(工业规模)
12	渗透蒸发(PVAP)	德国/荷兰	1982	不易溶解组分或较大、较难挥发组分	有机溶剂脱水(工业规模)

1.3 膜技术分类与制备方法

1.3.1 膜技术分类

有机膜成膜材料以聚合物或高分子复合材料为主,由最初的微滤、超滤膜发展至今,技术类型多种多样,几乎囊括包括反渗透、纳滤、电渗析、渗透蒸发等在内的所有膜分离过程。

从不同度量指标和角度来分析,无机膜存在以下多种分类方式与类别:

根据表层结构不同,可以分为致密膜、多孔膜和复合非对称修正膜^[8],其中多孔无机膜按孔径大小又可分为三类^[9]:孔径大于 50 nm 为粗孔膜,孔径介于 2~50 nm 称为过滤孔膜,孔径小于 2 nm 的称为微孔膜;

根据制膜材料不同,常见分类包括陶瓷膜、金属膜、合金膜、碳化硅膜、分子筛复合膜、沸石膜和玻璃膜等^[10];

根据膜组件的空间几何结构特点不同,主要包括平板型、管式、多通道等,其中,多通道无机膜元件具有较大的过滤面积,适于大规模工业应用。

1.3.2 制备方法

目前,制作有机膜的常见方法有相转化法(包括流

涎法和纺丝法)和复合膜化法^[15]。所谓相转化是指将均质的制膜液通过溶剂的挥发或向溶液中加入非溶剂或加热制膜液,使液相转变为固相。为获得良好的分离率和透水速率,可用复合膜化法制备有机膜,其表面超薄层的厚度为 0.01~0.1 μm。

相对有机膜来说,无机膜制备方法较多^[16],包括固态粒子烧结法、溶胶-凝胶法、化学气相沉淀法、热分解法、阳极氧化法等。

2 膜分离工艺综合特性比较

2.1 材质特点对比

根据相似相容原理,一般的有机膜材料与大多数有机溶剂、有机污染物等均具有非极性或弱极性特点,这就造成未经改性处理的有机膜易受到有机料液和化学试剂吸附、侵蚀甚至溶解,影响到膜抗污能力、分离效果和适用范围,降低使用寿命。随着有机膜制备技术的不断改进,多种工程高分子膜表现出非疏水性或亲水性,对反应体系污染程度和 pH 值等具有较宽的适应范围。以几种典型的有机膜为例,说明其化学稳定性和适用范围等基本特征,具体见表 2。

表 2 几种有机膜物化特性与适用范围对照表

序号	技术名称	疏水性	pH 耐受范围	耐温极限(°C)	化学兼容性	适用范围
1	三醋酸纤维素膜(CTA)	高度疏水	4~8	180	耐受多数醇类和油类	用于水相溶液的过滤
2	再生纤维素膜(RC)	疏水	1~13	180	耐受多数有机溶剂	特别适于除微粒过滤
3	聚酯磺膜(PES)	非疏水性或亲水性	1~14	140	耐受多数有机溶剂	用于大多数溶液的过滤和分离回收
4	聚四氟乙烯膜(PTFE)	永久疏水	1~14	230	耐所有有机溶剂和强化学品	用于空气、气体和疏水性化学品的过滤

与有机膜相比,无机膜的材质特点及优良性能主要体现在^[15]:①优良的化学稳定性;②温度适用范围广;③耐污染能力强,由于无机材料具有较强极性,使油类、蛋白等非极性污染物对膜表面与膜孔内部的粘附功较小^[16];④机械强度高,更适用于高黏度、高固含量、含硬性颗粒的复杂流体物料的分,对物料的预处理要求相对较低;⑤分离效率高,孔径分布窄和非对称膜结构可显著提高对特征污染物或特定分子量范围溶质的去除率;⑥易于实现膜再生,无机膜元件使用寿命长达有机高分子膜的 3~5 倍以上。

无机材料脆性大、弹性小,给膜的成型加工及组件装备带来一定困难。为弥补膜技术在材料特性方面存在的薄弱点,增强膜的机械性能,调节孔隙率和调整亲水-疏水平衡,集有机膜和无机膜的优势于一体,已有

大量研究开始涉及膜材料改性、有机-无机杂化膜/复合膜^[17-20]、有机膜的无机改性^[21]等新型高分子膜的制备及应用领域。

2.2 应用领域

膜分离技术广泛应用于石油化工、生物医药、食品加工和环保工程等众多领域,但由于膜特性的区别,有机膜适用范围往往局限于浓度较低或微污染等相对简单的反应体系中。当原料体系具有强酸、强碱、强腐蚀性、高温及高浓度有机溶剂的污染特征时,有机膜易发生膜孔堵塞且难以恢复,与高腐蚀性物料通过化学反应会大幅度缩减使用寿命,溶于有机废液后还将引入二次污染问题。

反观无机膜分离技术,无机膜系统具有较高的膜渗透通量及分离效率,在受到高浓度物料污染后可采

用多种化学清洗剂进行正向清洗和反向脉冲在线清洗,或进行高温消毒清除生物型污染物,同时具备回收酸碱、高腐蚀性物料、表面活性剂、重金属离子以及热能的功能特点,可显著降低资源和能源消耗。

2.3 膜工艺性能参数比较

2.3.1 过滤方式

膜工艺过滤方式基本可分为盲端过滤 (dead-end filtration, 又称“死端过滤”或“终端过滤”)和错流过滤 (cross-flow filtration)两大类。相对而言,盲端过滤的系统投资和操作成本较低,但系统的回收率和持续出水能力会受到一定限制。在错流过滤体系中,料液在压力驱动下循环过滤膜面,循环液的高速扰流控制浓差极化并阻止污染物在膜面积聚和吸附,但由于大部分能量用于料液高速循环流动,故在获得相同产率的条件下错流过滤系统的单位滤液能耗略高¹⁹。

对于固含量高于0.5%的料液宜采用错流过滤操作¹⁹,但部分有机高分子膜由于膜结构和工艺需要也采用盲端过滤方式。国内有研究者²⁰发现,在相同的过滤时间内,错流过滤获得的过滤量比盲端过滤要少;如何将两种过滤方式组合起来,既延长连续过滤时间,又能在单位时间内获得较大过滤量,还有待通过进一步盲端-错流交叉过滤实验探索研究。

2.3.2 经济技术分析与膜的保存

采用国产陶瓷膜处理冷轧废水的实际工程运行结果表明¹⁸,系统渗透液水质达到相关排放标准,利用国产陶瓷膜比进口的有机膜设备节约设备费达2750万元,节约年运行费用达253万元/年,环境经济效益较为显著。从投资成本来看,相同处理规模的国产无机膜比国产有机膜造价偏高,但考虑到无机膜在苛刻处理条件下的广泛适用性及更长的使用寿命,故国产无机膜在投资成本方面与国产有机膜相差不多。对于膜系统运行成本,由于错流过滤操作比盲端过滤消耗更多的单位滤液能耗,较高的膜面流速会在一定程度上消减膜污染程度,且无机膜往往具备更高的过滤操作压力和反冲洗压力,因此,无机膜系统的单位处理成本一般不低于或略高于有机膜分离系统。

保存条件是影响膜元件使用寿命的重要因素之一,无机膜和有机膜在保养方法上存在较大差异。无机陶瓷膜管应进行干态保存,放置在阴凉、干燥、通风的环境中,在保存及运输过程中应防止碰撞。有机膜可进行湿法保存和干法保存,主要目的是防止膜水解、微生

物滋生及膜收缩变形等。相比较而言,无机膜保存方式较为简便,不会受到膜体水解、微生物侵蚀等危害,而有机膜对存储温度、相对湿度、pH值以及湿膜转为干法保存的处理方法均具有较严格的要求。

2.3.3 膜性能维持与再生方法比较

如何通过控制膜污染影响因素改善膜污染状况,提高膜的过滤性能,这是所有膜分离系统共同关注的课题。首先应通过理论和实验的方法对膜污染机理进行研究,从而指导膜污染控制方法的研究以及膜的再生与清洗。

2.3.3.1 膜污染控制方法比较^{19,20}

(1) 原料液预处理

无机膜对原料液进行预处理的目的在于去除大粒径悬浮物和硬性颗粒,使微小悬浮物和溶解性污染物生成易碎而无黏聚力的絮凝物,而有机膜预防污染的特殊性在于防止膜的生物性劣化、防止料液温度和pH值超出适当范围等。

(2) 膜面改性及修饰

通过采取各种方法形成亲水性的聚合物表面,削弱膜表面结构对蛋白质、油类、菌体等污染物的吸附作用。在无机膜领域,一方面选用TiO₂、ZnO等具有催化活性和亲水质质的成膜改性材料提高膜分离性能,另一方面无机膜表面的功能团可与其他功能团、高分子链接或反应而得到修饰;与无机膜面改性不同的是,高能射线辐射接枝可通过紫外光、等离子体使有机膜分子发生氧化、刻蚀、裂解、交联等作用,在不改变截流率的条件下增加膜透水性和耐污染性能。

(3) 膜组件及流道设计和优化

通过改变进料液的流动状态形成良好的操作条件,改善膜分离效率和减小膜过程污染,常采用自然对流、紊流、脉冲流、螺旋流等流动状态。部分有机膜类型(如板式膜、中空纤维膜)在设计动态膜结构、改变流道形状和加设激湍构件时存在困难,而管式陶瓷膜却非常适合组件和流道方面的优化设计。

2.3.3.2 膜再生和清洗方法比较

膜的使用寿命不仅指膜的微观形貌和机械构造保持完好,更重要的是指膜的有效过滤时间²⁰。膜再生和清洗方法基本可分为物理清洗和化学清洗两大类,前者包括正反双向清洗、气液混洗、脉冲清洗、静置浸泡、机械刮除等,后者涉及的清洗剂包括强酸、强碱、有机酸、表面活性剂、强氧化剂、配位剂和酶清洗剂等,不同

种类的清洗剂具有相应的去除机理和作用效果^[15,22,26-28]。常见的清洗方式是将物理清洗和化学清洗有机结合,同时配以混入气体的反向脉冲清洗^[29]。无机膜在强化学清洗的条件下通常可以达到70%~90%的再生效率^[20-24],而有机膜需根据膜材料的耐受能力选择适当强度的清洗剂和清洗方式。

在膜清洗操作条件方面,两大类膜有所区别并由此导致对膜清洗效果产生不同程度的影响。无机膜的高机械强度使其可采用较高的跨膜压差(TMP)进行膜清洗,有研究表明^[25-27],TMP在一定范围内升高会使膜通量随之增加,但过高的TMP使得膜面污染层受渗透曳力压缩而致密,继而造成渗透通量下降。有机膜清洗应在较低的操作压力(0.1 MPa左右)下进行,以免引起膜丝断裂等膜结构损坏。作为无机膜清洗独特的方法之一,热清洗(可达130℃)甚至高温灼烧(可耐250℃)可以对膜面附着的细菌、蛋白等生物质型污染物进行彻底消毒和清除,但应考虑膜组件密封材料的耐热性能和受热形变匹配等问题。

2.3.4 其他性能比较

两大类膜在诸如装填密度、膜孔径大小及其分布以及废膜利用等方面具有各自的性能特点,在膜分离技术应用过程中应进行合理选择及科学评估。

在装填密度和占地面积大小方面,有机膜具有较为显著的优势,尤其是常见的平板式膜、卷式膜、中空纤维膜等,装填密度范围可达到500~30 000 m²/m³,而即便是装填密度最高的多通道陶瓷膜,装填密度也只能达到300~540 m²/m³。

膜孔径大小及其分布是膜结构表征最重要的参数和膜分离过程的基础^[3],也是考核膜分离功能的重要指标之一。有研究表明^[30],聚酰胺超滤膜的制膜工艺条件影响着膜孔径大小及其分布,随着纺丝液中聚酰胺

质量浓度增加,微孔尺寸趋于小孔分布,纯水透过率减小,而表观截留率增大。松浦刚等人^[31]认为反渗透膜和超滤膜的性能受到孔径分布影响,超滤膜污染至少可以部分地归因于孔径分布的改变。对于氧化铝多孔陶瓷支撑体来说,要获得平均孔径在5~10 μm的支撑体,起始氧化铝颗粒粒径须在20~30 μm之间^[32]。

对于已达到使用寿命或失去分离功能的离子交换膜、反渗透膜等有机膜元件,国内已有研究者在废弃膜材料回用或高等级膜的低端化应用方面进行研发和市场开拓。陈凯平等^[33]提出将废弃离子交换膜作为全氟磺酸树脂和全氟羧酸树脂的原料来源;郎万中等^[34]用8%盐酸在60℃以上条件下对F-8020型工业污染离子膜进行再生,膜面污染物被有效去除;李保光等人^[35]对废弃的反渗透膜元件进行化学处理,得到与纳滤膜具有相似去除性能的再生膜。关于废弃无机膜的回用尚未见到相关报道,但随着氧化铝陶瓷膜、金属膜等纯度较高的无机材料废弃膜消耗量逐年攀升,废弃无机膜的资源化市场亟需建立,以减轻无机膜产业链的环境成本和经济负担。

3 结语和展望

与有机膜分离技术相比,无机膜在装填密度、制造成本及工业化应用普及率等方面有待改进和完善,但在技术适用范围、抗污染能力、系统运行稳定性和膜再生恢复率等方面却具备显著的技术优势和应用前景。就我国膜发展现状而言,对陶瓷膜集成技术研究工作应给予关注^[36-37],还应重视无机膜在环境保护和人民健康方面的应用研究,如具备光催化降解有机污染物能力的TiO₂光催化陶瓷膜^[38-39]、垃圾渗滤液的无机膜组合处理技术^[40]和陶瓷膜净化饮用水技术^[41]等。

Comparative Study on Application Characteristics of Inorganic Membrane and Polymeric Membrane Separation Technology

TIAN Yue-lin

(Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Through the comparison of the concept, categories, manufacture methods, application area, membrane properties and membrane cleaning methods and many other features of inorganic and organic membranes separation technology, inorganic membrane needs to be improved in the aspects of packing density, production costs and industrial applications, but it has some advantages in the aspects of pollution tolerance, operation stability and membrane regeneration performance.

Key word: inorganic membrane; polymeric membrane; membrane separation technology; ceramic membrane; cross-flow filtration

Article author is TIAN YUE-LIN. Just used for study and research, not for any commercial purposes.