

综述

膜蒸馏——一种新型膜分离技术

吴庸烈

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 膜蒸馏是最近几年发展起来的一种新型膜分离技术。它是利用高分子膜的某些结构上的功能来达到蒸馏目的的一种过程。膜蒸馏几乎是在常压下进行,也无需把溶液加热到沸点,只要膜两侧存在适当的温度差就可以进行,这就有可能利用太阳能等廉价的能源。本文叙述了膜分离的机理,着重介绍了水溶液膜蒸馏及其它一些应用情况。

膜蒸馏是最近几年发展起来的一种新型膜分离技术,由于这种膜过程具有某些其他膜过程所不具备的优点,可望成为一种廉价高效的分离手段,所以近年来受到各国科学家的普遍重视^[1-4]。

膜蒸馏是利用高分子膜的某些功能来达到蒸馏目的的一种过程,在文献中多以非挥发性物质的水溶液为蒸馏对象。当一个疏水的、微孔的高分子膜把不同温度的水溶液分隔开时,由于表面张力的作用,膜两侧的水溶液都不能通过膜孔进入另一侧,但是暖侧的水蒸气在膜两侧水蒸气压力差的作用下,会通过膜孔从暖侧进入冷侧,然后在冷侧冷凝下来,这与常规蒸馏中的蒸发、传质、冷凝过程十分相似,所以称其为“膜蒸馏”过程。在常规蒸馏过程中,蒸发区和冷凝区之间距离的设计以及消除不可冷凝气体的干扰是两个很关键的问题。如果蒸发区和冷凝区之间的距离太大,会大大降低蒸馏效率,如果蒸发区和冷凝区之间的距离太小,蒸馏液就会被料液雾滴污染,清除不可冷凝气体要求有复杂的设备,如真空泵、耐压容器等。在膜蒸馏过程中蒸发区和冷凝区十分靠近(实际上只是膜的厚度),蒸馏液却不会被料液污染,因为液体直接与膜接触,自然消除了不可冷凝气体的干扰,所以大大地提高了蒸馏效率。

膜蒸馏过程几乎是在常压下进行,所以可使用简单的设备来进行废水处理、化学物质的分离和回收等,操作也十分简便。膜蒸馏过程无需把溶液加热到沸点,只要膜两侧存在适当的温度差,过程便可以进行,这就有可能利用太阳能、海洋能、地热、温泉等廉价的能源以及工业温热废水。在某些应用过程中,也可以考虑设计带有热量回收装置的器件,以尽量减少能量损耗,图1是这种设计的示意图。为了增加器件的膜面积,通常把平膜做成卷绕式器件,如图2所示。

用纯水做冷侧,大大简化了水溶液膜蒸馏的工艺设计。图3是采用毛细管膜进行水溶液膜蒸馏的实验装置示意图^[5],从溶液的体积减量或纯水的体积增量来计算蒸馏通

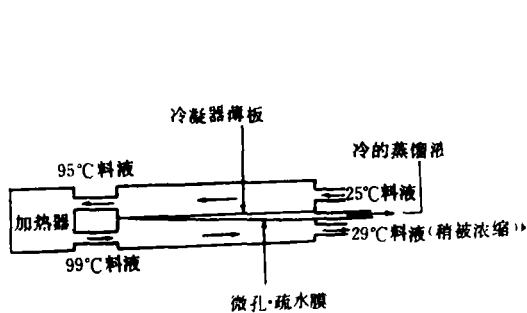


图1 热量回收式器件示意图

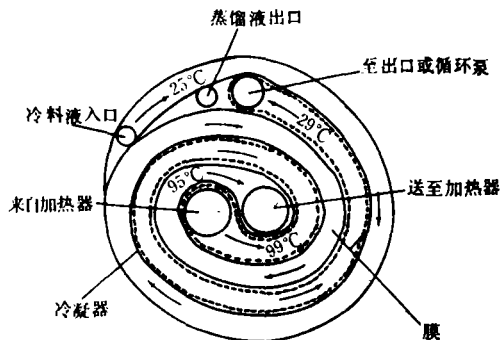


图2 卷绕式膜蒸馏器件示意图

量。由于只有水蒸气能通过膜孔从暖侧进入冷侧，蒸馏液是非常纯净的，所以膜蒸馏过程可望成为大规模低成本生产超纯水的有效手段。

在水溶液膜蒸馏过程中，高分子膜的疏水性和微孔性是十分重要的。为使过程具有很高的溶质截留系数，要求溶液不能进入膜孔，即操作压力要小于液体的进入压力。液体的进入压力可以用Kelvin定律来描述^[3]：

$$P = \frac{2\gamma\cos\phi}{R} \quad (1)$$

其中 γ 是液体的表面张力， ϕ 为润湿角， R 是膜孔半径。为了在操作压力下液体不进入膜孔，就要使高分子膜具有足够高的疏水性和合适的孔径。

图3 毛细管器件膜蒸馏装置示意图
1.毛细管器件, 2.泵, 3.溶液贮瓶, 4.纯水贮瓶
5.加热水浴, 6.冷却水浴

关于膜材料化学结构与膜蒸馏行为之间的相互关系，文献中尚无报导，但不难想象对于水溶液的膜蒸馏应该选用那些没有亲水基团的高分子材料，目前所采用的膜材料中普遍认为聚四氟乙烯为最好^[1,6,7]，聚偏氟乙烯和聚丙烯等也是较好的可选项材料。膜的孔径在 $0.2\text{--}0.4\mu$ 之间较为合适^[5,8]，孔径太小时蒸馏通量太低，孔径太大时本体溶液会通过膜孔进入另一侧，从而降低溶质截留系数。

膜蒸馏的效率取决于单位膜面积蒸气透过速度，与多种因素相关。Schofield等人采用了Poiseuille流动模型对膜蒸馏过程进行数学处理，取得初步结果^[6]。按Poiseuille流动方程可将传质通量写为：

$$m = K_p \frac{M}{\eta} \frac{P_1^2 - P_0^2}{RT} \quad (2)$$

其中 P_1 、 P_0 分别为蒸发表面和冷凝表面的蒸气压， M 为蒸气分子量， η 为蒸气的粘度， K_p 是与膜孔几何形状有关的常数，可以表示为：

$$K_p = 0.125r^2\epsilon/l \quad (3)$$

其中 r 是膜孔半径， ϵ 是膜的孔度， l 是膜孔通道长度。水蒸气压可按下面方程计算：

$$\log P = 7.967 - 1668 / (T + 228) \quad (4)$$

从方程 (2), (3), (4) 可以预测蒸馏通量。但要考虑到液体流速对热量传递和温度分布的影响, 计算过程相当复杂, 要借助于计算机来完成。

从膜蒸馏的实验规律也可以得到在特定条件下的器件参数, 用来表征膜蒸馏的效率。膜两侧的温度差是膜蒸馏过程的必要条件, 蒸馏通量的方向总是从暖侧到冷侧, 蒸馏通量随绝对温度或温度差的增加而增加, 但并不呈线性关系, 实验表明, 蒸馏通量与膜两侧水蒸气压力差成正比, 如图 4 所示, 是一条通过坐标原点的直线, ^[5,8] 即,

$$J = K_m \cdot \Delta P \quad (5)$$

在通常情况下, 斜率 K_m 与温度条件无关, 可以称作“器件常数”, 用来表征器件的蒸馏效率。根据这一线性关系, 可以用一次实验结果求出 K_m 值, 然后利用得到的 K_m 来计算各种不同温度条件下的蒸馏通量, 实验结果表明这样计算所得到的蒸馏通量预测值与实验值是相符合的。^[8]

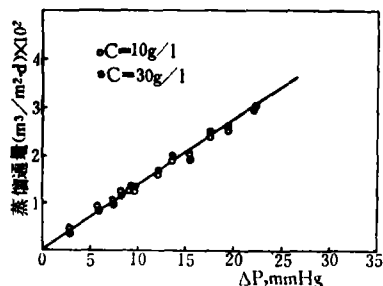


图4 蒸馏通量与膜两侧水蒸气压力差的关系
(葡萄糖溶液)

膜蒸馏过程可以在极高的溶液浓度条件下进行^[9], 这是其他膜过程所不具备的优点。当然器件的 K_m 值会随溶液浓度的增加而逐渐下降, 对于某些溶液 (如葡萄糖溶液) K_m 值会逐渐下降到零; 对于某些溶液 (如氯化钠溶液), 即使溶液达到饱和状态, K_m 值并不下降到零, 膜蒸馏过程仍然可以进行, 这样, 随着水份被蒸出, 不断析出氯化钠结晶, 出现膜蒸馏——结晶现象, 这对于某些浓水溶液的处理, 特别是对于高温下不稳定物质

水溶液的浓缩和易结晶物质的回收都是有实用意义的。

上面叙述了水溶液膜蒸馏的某些情况, 但是膜蒸馏的含义要更加广泛得多, 它的基本概念是利用微孔高分子膜提取挥发性物质。在水溶液进行膜蒸馏时, 如果溶质是不挥发的, 则蒸馏液是纯水, 如果溶质的挥发性比水更大, 则蒸馏液的主要成份应该是溶质。Honda 等人^[7] 采用膜蒸馏方法处理有机化合物水溶液, 如乙醇水溶液和醋酸水溶液, 得到初步结果: 如果膜两侧为相同浓度的乙醇水溶液, 由于乙醇的挥发性比水更强, 则乙醇不断从暖侧被蒸入冷侧, 使冷侧的乙醇水溶液不断变浓; 如果膜两侧是相同浓度的醋酸水溶液, 由于醋酸的挥发性比水弱, 则水不断从暖侧被蒸入冷侧, 使冷侧的醋酸水溶液不断被稀释。用膜蒸馏方法从乙醇水溶液中分离出乙醇的可行性, 为从发酵液中提取乙醇展示了光明的前景。用膜蒸馏方法进行液-液分离不但适用于水溶液, 也适合于乳浊液和与水不相混合的有机溶剂^[10]。

采用气体膜进行挥发性物质分离的过程^[11], 实际上是膜蒸馏过程的一种特殊形式, 如果膜的一侧是含有挥发性物质的水溶液, 膜的另一侧为吸收剂的水溶液, 则挥发性物质便通过膜孔进入另一侧而被吸收剂吸收, 使水溶液得到净化却不受吸收剂的污染。比如, 膜的一侧是含氨的水溶液, 膜的另一侧为硫酸水溶液; 或者膜的一侧是含碘的水溶液, 膜的另一侧为氢氧化钠水溶液, 含氨或含碘的水溶液均可得到净化, 这种方

法操作简便、效率高、吸收剂用量少,为某些含有挥发性物质工业废水的净化和某些挥发性化学物质的分离、回收提供了简单易行的手段。

相同的道理也可以用于非水溶液体系,例如从油中提取所含的挥发性物质,只要采用合适的高分子微孔膜将油束缚住作为暖侧,所含的挥发性物质就会通过膜孔进入冷侧,并在冷侧被收集起来,这种方法对于消除目前食用油中所含的残余萃取剂也许是个可行的途径。

以上仅叙述了膜蒸馏过程的原理、基本规律和某些应用的可能性。与其他膜分离过程相比,膜蒸馏技术还是处于刚刚起步的阶段,由于受到高分子材料的性能、成本、加工等多种条件的限制,目前可选用的膜材料尚不太多,如果能在通用高分子材料的基础上进行表面改性,使其疏水性和孔结构都满足膜蒸馏的要求,这一分离技术一定会得到更快的发展,相信在国民经济中将会得到越来越广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] D.W.Gore, "Gore-Tex Membrane Distillation", Proc.10th Ann. Conf. Water Supply Improv.Ass., July 25—29, Honolulu(1981).
- [2] K.Schneider and T.J.Van Gassel, *Chem.Eng.Tech.*, 56(7), 514(1984).
- [3] E.Drioli, N.Chlubek and A.Punzo, "A Study of Thermal Driven Membrane Process", I.M.T.E.C.Nov. 8—10, Sydney (1983).
- [4] E.Drioli, U.Fedele and C.Ascione, "Membrane Distillation", Europe-Japan Congress on Membrane Processes, June 18—22, Stresa (1984).
- [5] E.Drioli and Wu Yonglie, *Desalination*, 53, 339 (1985).
- [6] R.W.Schofield, A.G.Fane and C.J.D.Fell, "Membrane Distillation—A Novel Evaporative Process", CHEMECA 1985, Australian Chemical Engineering Conference, August, Perth (1985).
- [7] Z.Honda, H.Komada, K.Okamoto and M.Kai, "Non-isothermal Mass Transport of Organic Aqueous Solution in Hydrophobic Porous Media", Europe-Japan Congress on Membrane Processes, June 18—22, Stresa (1984).
- [8] E.Drioli and Wu Yonglie, "Membrane Distillation in the Treatment of Aqueous Solutions", in preparation (1985).
- [9] E.Drioli and Wu Yonglie, "Membrane Distillation of High Concentrate Aqueous Solutions", in preparation (1985).
- [10] 小田吉男, 膜(Membrane), 10(1), 36(1985).
- [11] M.Imai, S.Fulusaki and T.Miyauchi, *Ind.Eng.Chem., Proc.Res.Dev.*, 21, 421(1982).

(收稿: 1986年3月10日, 修改稿: 1986年3月22日)

MEMBRANE DISTILLATION—A NOVEL MEMBRANE SEPARATION TECHNOLOGY

Wu Yonglie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

When a microporous hydrophobic membrane separates two aqueous solutions at different temperature, a selective mass transfer across the membrane can be obtained. Membrane distillation may be used to solve some waste water problems, chemical separation and recovery, and concentration of aqueous solution of substance which is sensitive to high temperature, with simple equipment. It is particularly attractive and promising.

In this paper, the mechanism of the membrane distillation is described, and some information about membrane distillation of aqueous solution and other applications are introduced.

研究生论文摘要

金盘电极用于硒和碲的伏安法研究 及其环境样品中硒和碲的测定

颜 一 军 (中国科学院环境化学研究所)

本文对固体电极特别是金电极的性能和在水溶液中的氧吸附行为以及伏安特性做了一些文献调研和实验, 针对毒性元素硒和碲, 研究了它们在固体电极上的沉积-溶出过程, 并将金电极用于硒和碲的分析测定, 为环境科学中硒和碲的监测提供了一个有用的方法。

本文研究了硒和碲在玻璃电极、铂电极和金电极的上氧化-还原过程, 在不同底液、酸度中观察硒和碲在金电极上的伏安行为及其对氧吸附的影响。在 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ 底液中, 观察到 $\text{Te}(\text{O}) \rightarrow \text{Te}(-2)$ 的还原峰, 并发现 $\text{Te}(\text{IV})$ 在电极表面强烈吸附, 从而对氧的吸附产生阻碍作用, 吸附在电极表面的 $\text{Te}(\text{IV})$ 在欠电位沉积时产生灵敏的还原峰。而 $\text{Se}(\text{IV})$ 在电极表面的吸附行为与 $\text{Te}(\text{IV})$ 正好相反, 导致氧吸附的增加, 为进一步研究硒和碲的电化学性质打下了基础。最后讨论了硒和碲在固体电极上的沉积原理。

由于硒和碲是分散元素, 在地壳和天然水中的含量很低, 因此测定环境样品中硒和碲的含量比较困难。本文用二次导数技术, 在金盘电极上研究了硒和碲的阳极溶出测定方法, 选择最佳实验条件, 从而获得 $2 \times 10^{-10} \text{MSe}$ 和 $1 \times 10^{-10} \text{MTe}$ 的灵敏度, 成为前硒和碲分析的最灵敏的方法之一。结合甲基异丁酮萃取分离, 成功地用于土壤样品中碲的测定, 为环境标准样品提供了参考数据。利用巯基棉分离和富集, 测定了天然水中微量硒和碲的含量, 两个元素同时测定, 方法简便, 灵敏, 可用于环境监测和日常分析工作中硒和碲的测定。

导师: 高小霞 陆宗鹏