

Progress of Membrane Separation in Water Cleaning Technique Application*

Linnan Zhang^{1,2#}, Qi Liu¹, Weizhe Hong¹

¹School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang

²School of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing

Email: #zhanglinnan@iee.pku.edu.cn

Received: Feb. 21st, 2013; revised: Mar. 1st, 2013; accepted: Mar. 6th, 2013

Abstract: Membrane separation technique is a kind of highly efficient separation method in modern water cleaning and separation technique, which is widely applied in the field of wastewater treatment and cleaning. Its applications are constantly expanding in prospect, depth and breadth. The separation mechanism, membrane material and characteristics of different kinds of separation membrane are systematically summarized and the present application and its progress in wastewater treatment and cleaning are emphatically introduced, the latest of membrane separation technique development is also discussed. Finally, the development trend of membrane separation techniques in the future is prospected. All these offer reference for the popularity and spread of membrane separation technique.

Keywords: Membrane Separation; Membrane Material; Wastewater Treatment

膜分离在水净化技术应用的新进展*

张林楠^{1,2#}, 刘琦¹, 洪维哲¹

¹沈阳工业大学理学院, 沈阳

²北京大学环境工程系, 北京

Email: #zhanglinnan@iee.pku.edu.cn

收稿日期: 2013年2月21日; 修回日期: 2013年3月1日; 录用日期: 2013年3月6日

摘要: 膜分离技术是现代水净化和分离技术中一种高效率的手段, 在水处理和净化领域得到了广泛的应用, 其应用前景和应用深度和广度都不断的扩大。本文通过分析膜分离技术原理、膜材料及特点, 总结了膜分离技术在水净化以及污水处理方面的应用现状及最新发展, 展望了膜分离技术在水处理领域的应用前景和相关的发展趋势, 为膜分离技术的普及和推广提供参考。

关键词: 膜分离; 膜材料; 水处理

1. 分离膜技术简介

膜分离技术被认为是 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高新技术之一^[1]。操作方便、不污染环境、可在常温下连续操作、可专一配膜, 便于与其他技术集成。膜是分离两相和作为选择性传递物质的屏

障, 通常可分为微孔滤膜(孔径 1~0.01 μm , 可以除去水中的大部分微粒、细菌等杂质)、超滤膜(孔径在几十纳米左右, 能够实现蛋白质等大分子的分级、纯化及除去水中的病毒和热原体)、纳滤膜、反渗透膜(孔径大约是几个埃, 能够从水中脱除离子, 达到海水和苦咸水淡化的目的)和电渗析等^[2]。第一代有机合成膜是醋酸纤维膜, 这类膜对 pH 值、温度适应范围小, 易被化学清洗剂腐蚀。第二代膜是以聚砜为代表的有

*基金项目: 中国博士后基金(No. 20070420255), 沈阳工业大学博士后启动基金(No. 201211394)。

#通讯作者。

机合成膜, 这类膜对酸碱、温度适应性范围大, 抗腐蚀和氧化性能强。第三代膜是以陶瓷为代表的无机膜, 具有更好的化学稳定性, 耐酸性、抗微生物能力强以及耐高温等优点^[3]。

1.1. 有机膜

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、聚醚砜、氟聚合物等成膜材料^[4]。有机膜由最初的微滤、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。

1.2. 无机膜

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]。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; 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。

1.3. 有机 - 无机杂化膜

近年来, 无机 - 有机杂化膜(hybrid membrane)是膜科学领域的一个热点, 它是无机和有机组分在微观层次上结合得到的一种新型分离膜。由于其特殊的组成和结构, 无机 - 有机杂化膜有望集中无机膜和有机膜各自的优点, 如柔韧性、成膜性能、强度、硬度、热力学、机械和化学稳定性, 弥补各自的缺陷, 而且可以发展单一膜材原先所没有的综合性能, 满足特定应用领域的需要^[6]。

2. 膜分离技术在水净化中的应用进展

由于膜分离技术具有能耗低、出水水质稳定、去除的污染物范围广(如有机污染物、无机物、细菌、病毒、粘土等颗粒), 有些膜技术还可以去除 THMs、HAAs、DBPs 和天然有机物等优点, 在国内外被广泛

应用在饮用水的深度处理、工业高质用水的制备、城市污水的深度处理和工业废水处理。

2.1. 含油污水膜分离处理技术

工业含油废水的种类极其繁多, 大致有油田采出水、金属表面清洗水、石油化工厂排放的生产废水、各种润滑剂废水、乳化液废水等。由于含油废水往往具有难降解、易乳化等特点, 常规方法处理难以得到理想的效果。采用膜法或膜法与其他方法相结合, 不仅可有效处理废水还可回收有用物质。具体实例详见表 1。

2.2. 纺织印染废水膜分离处理技术

纺织印染工业废水的特点是含有很深的颜色和高浓度的有机碳等。通常脱色所采用的方法是臭氧氧化, 但费用很高, 应用膜技术可以避免这一缺点^[12]。膜法对纺织厂废水中的疏水性染料和亲水性染料都有很好的分离效果, 对高价离子和微污染物质等都有很高的去除率, 因此尤其适用于纺织废水的深度处理和染料的提纯。具体实例详见表 2。

2.3. 重金属离子废水膜分离处理技术

采用膜技术, 不仅可以回收 90%以上的废水, 使之纯化, 而且同时可使重金属离子含量浓缩 10 倍, 浓缩后的重金属可回收利用。如果控制适当的条件, 膜法还可以将溶液中的不同金属实现分离。具体实例详见表 3。

Table 1. Industrial oily waste water membrane separation process instance

表 1. 工业含油废水膜分离处理实例

学者	膜材料	水质	处理效果
田惠颖 ^[7]	聚乙烯中空纤维膜 生物反应器	采油污水	BOD ₅ , 油类和 氨氮 90%
Hyun ^[8]	Al_2O_3 和 ZrO_2 复合膜	乳化液 油水分离	油去除率接近 100%
Nazzal ^[9]	Al_2O_3 为支撑体的 ZrO_2 陶瓷膜	氯苯乳化液	最大截留率和 最小膜污染
张裕卿 ^[10]	聚砜- Al_2O_3 复合膜	油田排水 水样	水中油含量均 小于 0.5 mg/L
Huotari ^[11]	碳纤维复合膜	植物油废水	电场作用下有 较高渗透通量

Table 2. Textile printing and dyeing industry wastewater membrane separation process instance
表 2. 纺织印染工业废水膜分离处理实例

学者	膜材料	水质	处理效果
Nielson ^[13]	聚砜/聚酰胺复合纳滤膜	印染废水	染料截留率为 98.7%~99.7%
Chennamsetty ^[14]	离子束交联磺化聚砜纳滤膜	有机染料	通量高、抗污染能力强
Soma ^[15]	无机微滤膜	印染废水	染料去除率 98%，COD 40%
Nooijen ^[16]	氧化锆动态膜	羊毛洗涤水	通量 40，膜面流速 2 m/s
李文翠 ^[17]	植物基炭膜	葱醌兰废水	去除率最高可达 99%以上
刘梅红 ^[18]	复合纳滤膜	印染废水	COD 去除率 98%，色度 100%

Table 3. Heavy metal ion wastewater membrane separation process instance
表 3. 重金属离子废水膜分离处理实例

学者	膜材料	水质	处理效果
Matgorzata ^[19]	磺化聚砜超滤膜	污水中的金属离子	有效截留
Malaisamy ^[20]	磺化聚砜/聚氨酯超滤	溶液中重金属离子	Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率 92%
Sadaoui ^[21]	多孔炭覆盖 ZrO_2 膜	Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 离子	出水去除率高于 99%
姚春鸣 ^[22]	聚合物强化陶瓷膜	低浓度重金属废水	Cu^{2+} 的截留率均在 99%以上
黄叔梅 ^[23]	FeCl_3 改性纤维素膜	高浓度的铁和锰	用 EDTA 分离效果良好
Vrijenhoek ^[24]	疏松型纳滤膜	饮用水中砷离子	移除率最高可达到 90%以上

2.4. 含氮、磷废水膜分离处理技术

水体中氮、磷含量过大会导致湖泊富营养化，磷是藻类生长最主要的限制物质，污水除氮、磷显得极其重要。氮、磷废水膜分离处理实例见表 4。

2.5. 有机化工废水及其它废水膜分离处理技术

在有机化工废水处理中，膜分离技术发挥着越来越重要的作用，已在含酚废水、染料废水和硝基苯胺废水等工业水处理中得到了应用。膜分离技术还在放射性废水及其它一些生产生活废水中有所应用。具体实例详见表 5。

Table 4. Nitrogen phosphorus wastewater membrane separation process instance
表 4. 含氮、磷废水膜分离处理实例

学者	膜材料	水质	处理效果
张玉翠等 ^[25]	聚丙烯中空纤维膜	污水中的氮、磷	TP、TN 去除率 89%、90%
Katsuki Kimura ^[26]	隔板式 MBR	污水中的氮、磷	TP、TN 去除率 97%、77%
雷国元等 ^[27]	无机陶瓷膜	城市污水深度除磷	TP 去除率能够达到 90%

Table 5. Organic chemical and other waste water membrane separation process instance
表 5. 有机化工及其它废水膜分离处理实例

废水类型	学者	膜材料	水质	处理效果
有机化工废水	杨琦 ^[28]	聚乙烯中空纤维	丙烯酸酯废水	出水 COD 189
	金珊 ^[29]	聚砜微滤膜	催化剂生产废水	回收率 90%以上
	NGK 公司 ^[30]	氧化铬陶瓷膜	酸溶液回收 TiO_2	电导率 0.5 ms/cm
	童金忠 ^[31]	陶瓷微滤膜	洗衣钛白粉回收	截留率 99%以上
其它废水	Bauer ^[32]	碳纤维膜	废酸	较好
	Cumming, Turner ^[33]	氧化锆氧化铝膜	低放射性废水	中试较好
	Nooijen ^[34]	陶瓷膜	油漆/水的分离	回收有用的物质
	K. T. Goatley ^[35]	纳滤膜	酸碱和溶剂废水	广泛应用
	Visvanathan ^[36]	陶瓷膜	地表废物渗出水	净化效果较好
Boldnan, Florke ^[37]	SiC 陶瓷膜	烟道气净化水	通量 170 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	
Shen ^[38]	无机膜	醋酸纤维素生产水	较好	

3. 膜分离脱盐技术的进展

3.1. 海水淡化和苦咸水处理

我国海水淡化已经起步，现阶段我国海水淡化的产量不大，但随着淡水资源的减少，海水淡化将成为重要的淡水来源。由于纳滤膜能有效的去除二价离子，具有较低的操作压力和较大的通量，对苦咸水进行软化和脱盐成为纳滤应用的最大市场。利用其特点，纳滤膜广泛的应用于海水淡化的预处理中。纳滤膜海水淡化预处理技术有如下的特点：去除小分子有

机物,预防反渗透 RO 过程的膜污染;去除二价的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子,预防海水淡化过程中结垢现象的发生,并尽量提高水的回收率。

3.2. 废水脱盐技术的进展

含有一定量溶解性无机盐离子(如 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-})的废水为含盐废水,当盐浓度 $\geq 1\%$ 时,为高盐废水。含盐废水的任意排放,不仅会影响人们生活饮用水质量,还会危害工农业生产,加大生物法处理有机废水的难度等等。具体实例详见表 6。

3.3. 低压纳滤膜脱盐

纳滤则是介于反渗透和超滤之间的一种新型膜分离技术,对单价离子截留率小而对二价及二价以上离子截留率高,可以实现一价和二价离子的分离,也可实现脱盐和浓缩同时进行,而且纳滤在很低的操作压力下就能实现较高的脱盐率。所以本实验室使用纳滤技术对高盐废水进行脱盐浓缩研究。

本课题以自制的超滤膜为基膜,制备复合聚电解质纳滤膜在 0.1~0.3 MPa 超低压下,对 Na_2SO_4 的水通量为 $20.46 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$,截留率为 82.7%,体现了较好的通量和截留效果。为工业生产产生的高盐废水中的有效成分的回收利用工业化提供了依据。

4. 展望

1) 膜材料的迅速发展推动膜法水处理技术得到突飞猛进的发展,随着纳滤和无机膜等技术的完善,其应用领域将不断拓宽。

2) 随着膜本身制造技术的完善和大量应用,它带来的是水处理成本的大幅度下降,膜法水处理技术

和工艺将在工业、市政等所有用途的水处理过程中得到极为广泛的应用。

3) 膜技术在我国的水处理领域发挥着越来越重要的作用,膜技术在城市污水回用工程中的应用,为污水资源化利用开辟了一条新路。

参考文献 (References)

- [1] 齐鲁,李圭白等. 运行条件对浸没式超滤膜处理地表水膜污染的影响[J]. 给排水动态, 2010, 37(3): 12-14.
- [2] 刘亚会,汪建根. 膜处理轻工行业废水的现状与前景[J]. 生态环保, 2011, 33(16): 37-41.
- [3] 王洪波,李梅等. 膜技术及其在水产业中的应用[J]. 节能环保技术, 2005, 29(6): 27-29.
- [4] 田岳林. 无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J]. 过滤与分离, 2011, 21(1): 45-48.
- [5] L. M. Vane, V. V. Namboodiri and T. C. Bowen. Hydrophobic zeo-lite-silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol-water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance. Membrane Science, 2008, 308: 230-241.
- [6] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 129-136.
- [7] 田慧颖等. MBR-BAF 系统处理辽河油田采油污水的研究[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(4): 48-51.
- [8] S. H. Hyun, G. T. Kim. Synthesis of ceramic microfiltration membranes for oil/water separation. Separation Science and Technology, 1997, 32(18): 2927-2943.
- [9] F. F. Nazzal, M. R. Wiesner. Microfiltration of oil in water emulsions. Water Environment Research, 1996, 68(7): 1187-1191.
- [10] 张裕卿等. 聚砜- Al_2O_3 复合膜处理油田含油污水[J]. 工业水处理, 2000, 20(2): 24-25.
- [11] H. M. Huotari, I. H. Huisman and G. Tragardh. Electrically enhanced cross-flow membrane filtration of oil wastewater using the membrane as Cathode. Membrane Science, 1999, 156: 49-60.
- [12] F. Gahr, F. Hermanutz and W. Oppermann. Ozonation: An important technique to comply with new German law for textile wastewater treatment. Water Science and Technology, 1994, 30(4): 255-263.
- [13] N. C. Erik. Recycling of waster waters from textile dyeing using cross flow membrane filtration. Filtration & Separation, 1994, 31(6): 593-595.
- [14] R. Chennamsetty, I. Escobar. Evolution of apolysulfone nanofiltration membrane following ionbeamirradiation. Langmuir, 2008, 24: 5569-5579.
- [15] C. Soma, M. Rumeau and C. Sergent. Use of mineral membranes in the treatment of textile effluents. Montpellier: Proceedings of the 1st International Conference on Inorganic Membranes, 1989: 523-526.
- [16] W. F. J. M. Nooijen, F. Muilwijk. Paint/water separation by ceramic microfiltration. Filtration & Separation, 1994, 31(3): 227-229.
- [17] 李文翠,郭树才. 炭膜处理印染废水的研究[J]. 炭素, 2000, 1: 35-37.
- [18] 刘梅红. 纳滤膜技术处理印染废水试验研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42-44.
- [19] M. Kabsch-Korbutowicz, T. Winnicki. Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solution containing humic substances and metalions. Desalination, 1996, 105: 41-49.
- [20] R. Malaisamy, D. R. Mohan and M. Rajendran. Polyurethane and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes: II.

Table 6. High salinity wastewater membrane separation process instance

表 6. 高盐废水膜分离处理实例

学者	膜材料	水质	处理效果
武春瑞 ^[39]	聚偏氟乙烯中空纤维膜	石化企业浓盐水	脱盐率 99.99%, COD _{Cr} 30
Blanco ^[40]	磺化聚醚砜纳滤膜	氯化钙	脱除率 66%, 通量 450
Liangxiong Li ^[41]	沸石膜	0.1 mol/L NaCl	通量 112, Na ⁺ 脱盐率 76.7%
王婷 ^[42]	聚四氟乙烯平板微孔膜	高盐印染废水	截留率均在 99% 以上

- Application studies. *Polymer International*, 2003, 52: 412-419.
- [21] Z. Sadaoui, C. Azoug, et al. Surfactants for separation processes: Enhanced ultrafiltration. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, 124(8): 695-700.
- [22] 姚春鸣, 范益群. 聚合物强化陶瓷膜处理低浓度重金属废水[J]. *膜科学与技术*, 2009, 25(5): 79-82.
- [23] 黄叔梅, 封雪松等. 羧甲基纤维素膜分离铁锰实验研究[J]. *中国锰业*, 2008, 26(4): 41-43.
- [24] E. M. Vrijenhoek, J. J. Pa. Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane. *Desalination*, 2000, 130: 265-277.
- [25] 张玉翠, 张雁秋等. 膜-序批式生物反应器同步脱氮除磷试验研究[J]. *西南给排水*, 2009, 1(31): 16-19.
- [26] V. M. Vadivelu, J. Kellur and Z. G. Yuan. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of and enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(5): 830-839.
- [27] 雷国元, 徐桂芹等. 化学沉积 2 陶瓷膜微滤去除城市污水二级出水中的磷[J]. *武汉科技大学学报*, 2007, 30(5): 506-509.
- [28] 杨琦, 文湘华等. 膜生物反应器处理丙烯酸废水试验[J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 85-87.
- [29] 金珊, 孙杰. 用膜分离技术回收分子筛微粒[J]. *石油化工高等学校学报*, 1999, 12(2): 32-35.
- [30] H. Hasegawa, K. Ishikawa and M. Wakada. Application of ceramic membrane CEFILTÖ-MF, UF. Montpellier: Proceeding of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, 1991: 153-162.
- [31] 童金忠, 邢卫红, 徐南平等. 陶瓷微滤膜处理钛白粉水洗液的过程强化研究[J]. *高校化学工程学报*, 1999, 13(5): 421-427.
- [32] J. M. Bauer, J. Elyassini, G. Moncorge, et al. New development sand applications of carbon membranes. Montpellier: Proceeding of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, 1991: 207-212.
- [33] I. W. Cumming, A. D. Turner. Optimization of an UF pilot plant for the treatment of radioactive waste. Brussels: Proceedings of Future Prospects of Membrane in Indian, 1988: 163.
- [34] W. F. J. M. Nooijen, F. Muilwijk. Paint water separation by ceramic microfiltration. *Filtration & Separation*, 1994, 31: 227-229.
- [35] G. K. Treffry, J. Gilron. The application of nanofiltration membrane of industrial effluent and process streams. *Filtration & Separation*, 1993, 30(1): 63-66.
- [36] C. Visvanathan, S. Muttamara and S. Babel. Treatment of landfill leachate by cross flow micro filtration and ozonation. *Separation Science and Technology*, 1994, 29: 315-332.
- [37] P. Boldnan, J. Florke. Microfiltration of flue gases using ceramic membranes. *Filtration & Separation*, 1994, 31(6): 597-603.
- [38] X. Shen, J. K. Park and B. J. Kim. Separation of nitrocellulose-manufacturing wastewater by bench-scale flat-sheet cross-flow microfiltration units. *Separation Science and Technology*, 1994, 29: 333-336.
- [39] 武春瑞, 刘东等. PVDF 疏水中空纤维膜的膜蒸馏含盐废水处理性能研究[J]. *功能材料*, 2008, 12(39): 2018-2022.
- [40] J. F. Blanco, Q. T. Nguyen and P. Schaetzel. Novel hydrophilic membrane materials: Sulfonated polyethersulfone. *Journal of Membrane Science*, 2001, 186: 267-279.
- [41] L. X. Li, J. H. Dong, T. M. Nenoff, et al. Reverse osmosis of ionic aqueous solutions on a MFI zeolite membrane. *Desalination*, 2004, 170(3): 309-316.
- [42] 王婷, 唐娜等. 真空膜蒸馏方法处理高盐印染中间体废水研究[J]. *盐业与化工*, 2011, 40(2): 9-12.