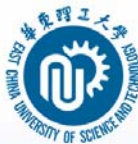




## 第二章 过滤

### 其他过滤方式

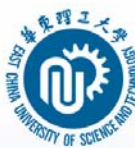


### 膜过滤

#### 膜和膜分离

膜分离技术的发展简史

- |            |       |                          |
|------------|-------|--------------------------|
| • 1748年    | 膜现象研究 |                          |
| • 19世纪30年代 | 微孔过滤  |                          |
| • 19世纪40年代 | 透析    | 动物膜研究                    |
| • 20世纪50年代 | 电渗析   | 1950年W.Juda试制出选择透过性离子交换膜 |
| • 20世纪60年代 | 反渗透   | 1960年研制出非对称反渗透膜          |
| • 20世纪70年代 | 超滤和液膜 |                          |
| • 20世纪80年代 | 气体分离  |                          |
| • 20世纪90年代 | 渗透汽化  |                          |



## 膜过滤

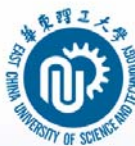
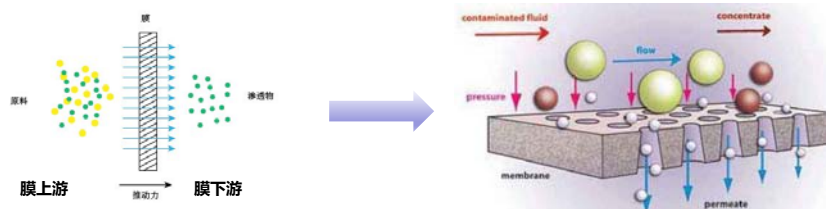
### 膜和膜过滤

#### 膜 (Membrane) 是什么?

膜, 是指在一种流体相内或是在两种流体相之间有一层薄的凝聚相, 它把流体相分隔为互不相通的两部分, 并能使这两部分之间产生传质作用。

#### 膜过滤

以选择性膜为分离介质, 通过在膜两边施加一个推动力 (如浓度差、压力差或电位差等) 时, 使原料侧组分选择性地透过膜以达到分离提纯的目的。通常膜原料侧称为膜上游, 透过侧称为膜下游。



## 膜过滤

### 膜特点

膜过滤与其他分离过程相比具有许多优点:

1. 一般不发生相变, 能耗低;  
例如各种海水淡化方法中反渗透法能耗最低
2. 通常在室温下工作, 操作、维护简便, 可靠性高;  
特别适用于热敏性物料, 如果汁、酶、药物等的分离、分级和浓缩
3. 分离效率高, 效果好
4. 设备体积较小, 占地面积少, 而且能部分回收废水中的有用组分, 因而受到普遍重视。

适用于以下体系:

1. 化学性质或物理性质相似的化合物的混合物;
2. 结构的或取代基位置的寿命有限
3. 含有受热不稳定组分的混合物



## 膜过滤

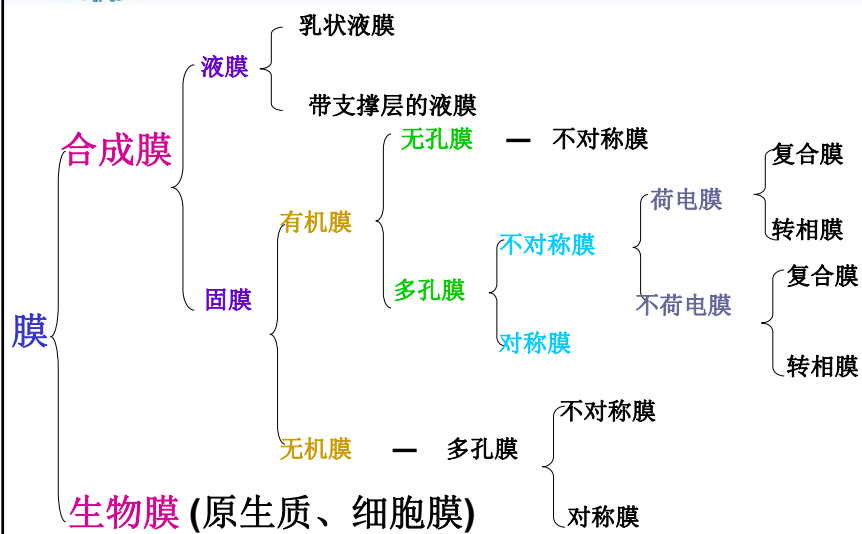
### 膜特点

膜过滤不足:

1. 膜的污染和劣化
2. 膜的使用寿命有限

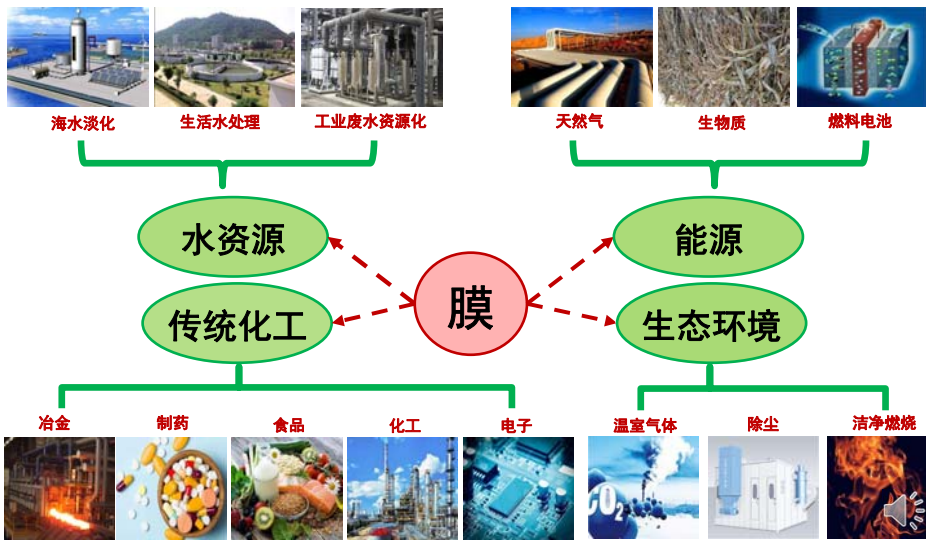


## 膜过滤





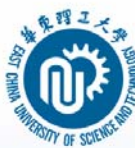
## 膜过滤



## 膜过滤

### 水处理

饮用水（太空水）的制备  
医药工业中注射用水/洗瓶水及其它无菌水的制备  
电子工业中超纯水的制备  
火力发电厂锅炉补给水的制备  
饮料与化妆品工业中产品配方用水的制备  
制造业中终端洗涤水的制备  
饮用水纯化/苦碱水脱盐/海水淡化  
废水循环与再生利用（零排放）  
BOD/COD的最小化  
垃圾填埋场渗滤液的浓缩处理  
染料、颜料、油漆、含油废水的处理  
纸浆与造纸废水的处理及木塑磷酸盐的回收  
金属、食品、皮革、农药和除草剂废水的处理  
纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用



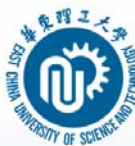
## 膜过滤

### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

机织布印染工艺一般为：

坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

- ① **退浆废水**：水量较小，但污染物浓度高。废水呈碱性，pH值为12左右。
- ② **煮炼废水**：水量大，污染物浓度高，废水呈强碱性，水温高，碱性强，呈褐色。
- ③ **漂白废水**：水量大，但污染较轻。
- ④ **丝光废水**：含碱量高，NaOH含量在3%~5%，经过工艺多次重复使用最终排出的废水仍呈强碱性，BOD、COD、SS均较高。
- ⑤ **染色废水**：水量较大，水质随所用染料的不同而不同，一般呈强碱性，色度很高，COD较BOD高得多，可生化性较差。
- ⑥ **印花废水**：水量较大，除印花过程的废水外，还包括印花后的皂洗、水洗废水，污染物浓度较高，BOD、COD均较高。
- ⑦ **整理废水**：水量较小。



## 膜过滤

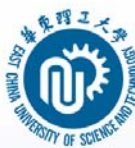
### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

机织布印染工艺一般为：

坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

#### 退浆废水：

- 退浆废水中含有大量的PVA
  - PVA是影响水体COD值的重要组成成分，其生物降解性很差。
- 美国采用超滤法从退浆废水中回收PVA，取得良好的经济效益。PVA的分子量在11万左右，较适合用超滤法处理。
  - 国内有采用无机膜分离技术(超滤)回收退浆液中的PVA，回收率可达98%以上。



## 膜过滤

### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

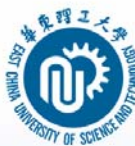
机织布印染工艺一般为：

坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

#### 丝光废水：

- 丝光：利用浓碱液能使棉纤维发生不可逆的剧烈溶胀而使织物获得好光泽的处理方法。
- 丝光液碱度高，NaOH含量3%~5%，一般工厂都会重复使用。通常通过多效蒸发、浓缩回收NaOH，或用于配煮炼液，产生的废碱液还可以继续用于退浆。
- 淡碱液含碱量虽低，但高于针织品漂染时所需的浓度。

□ 膜技术回收使用丝光水洗淡碱液



## 膜过滤

### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

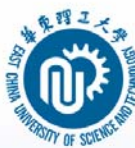
机织布印染工艺一般为：

坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

#### 丝光废水：

- 丝光：利用浓碱液能使棉纤维发生不可逆的剧烈溶胀而使织物获得好光泽的处理方法。
- 丝光液碱度高，NaOH含量3%~5%，一般工厂都会重复使用。通常通过多效蒸发、浓缩回收NaOH，或用于配煮炼液，产生的废碱液还可以继续用于退浆。
- 淡碱液含碱量虽低，但高于针织品漂染时所需的浓度。

□ 膜技术回收使用丝光水洗淡碱液



## 膜过滤

### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

机织布印染工艺一般为：

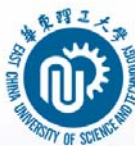
坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

#### 染色废水：

- 染色废水水质多变，污染程度差异很大。染色废水主要含有有机染料和表面活性剂等污染物，是印染废水色度的主要来源。

- 超滤法可用于还原染料等不溶性染料的回收；
- 纳滤法可用于活性染料等可溶性染料的回收。

膜技术可以回收染料，去除色度，还有去除COD及脱盐的效果。



## 膜过滤

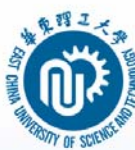
### 纺织印染废水的处理及丝光废水的回收利用

机织布印染工艺一般为：

坯布 → 烧毛 → 退浆 → 煮炼 → 漂白 → 丝光 → 染色 → 印花 → 整理 → 成品

#### 综合废水：

- 成分复杂，一般不进行回收处理。
- 运用膜生物反应器(MBR)结合物化和生化的方法，用混凝沉淀去除废水中的大分子物质，用水解酸化提高废水的可生化性，用膜生物反应器中膜的高效截流作用，使微生物被完全截流在生物反应器中，保证反应器中维持大量的污泥龄很长的活性污泥。
- 印染废水的一个突出特点是色度高，这是由于有染料分子的存在，运用合适的膜可以截留不同的染料分子，从而去除废水的色度。通过这样的处理，印染废水的水质有望达到回用的标准。



## 膜过滤

### 化学/染料工业

活性染料的脱盐、纯化、浓缩与回收

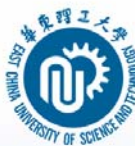
食品染料的脱盐、纯化、浓缩与回收

催化剂与贵金属的回收利用

脱氧、氧化、酯化、皂化、磺化、硝化、脱氢反应中液体的分离、纯化

甘油/己内酰胺/苯/染料活性剂等有机化工原料的回收

汽车/仪表及其它工业涂漆的浓缩回收



## 膜过滤

### 气体过滤

喷雾干燥过程中染料、抗生素、奶粉等的回收

电池厂金属镉、氧化铅粉尘的收集

粉碎过程中磷酸盐、氧化镁、二氧化钛、碳粉、水泥、碳酸钙的回收

包装过程中砂糖、染料、奶粉、味精等的回收

干燥过程中PVC、二氧化硅、活性炭、肥料等的回收

合成氨尾气中氢气的回收利用

其它一切有关的粉尘收集及空气除尘过程





## 膜过滤

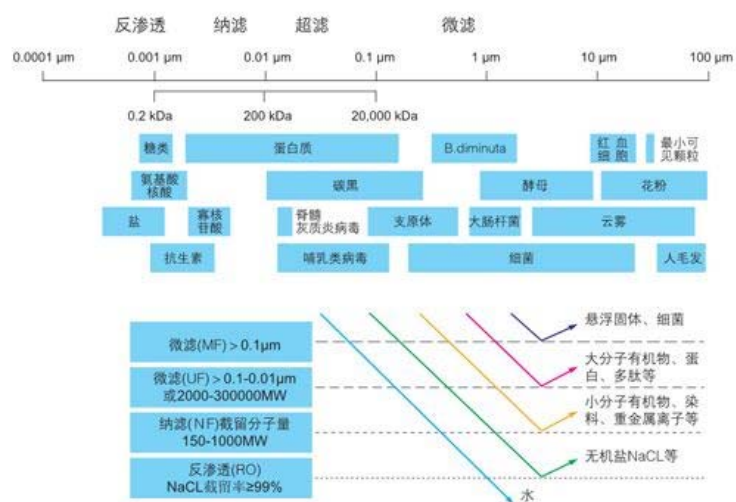
由于膜的种类和功能繁多，比较通用的有4中分类方式

- 按膜的制造材料分类
- 按膜的几何形状分类
- 按膜的构成结构分类
- 按膜的过滤流向分类
- 按切割的分子量分类

微孔膜、超过滤膜、反渗透膜、纳滤膜等



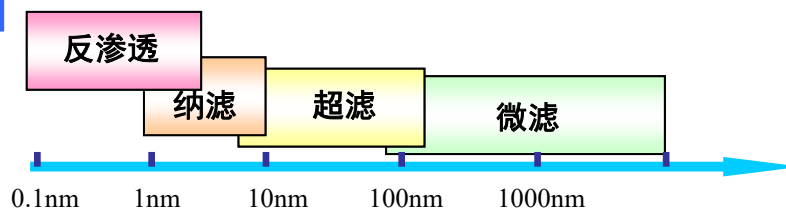
## 膜过滤





## 膜过滤

### 膜材料



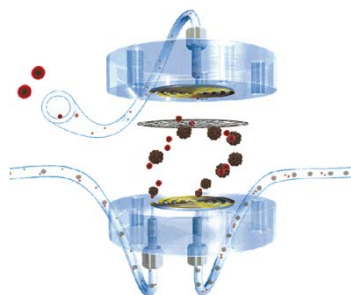
膜分离过程	驱动力/压力差	传递机理	透过膜的物质	被膜截留的物质	膜的类型
微滤 (MF)	0.01-0.2	颗粒大小形状	水、溶剂和溶解物	悬浮物、细菌类、微粒子 (0.01~10 $\mu$ m)	多孔膜
超滤 (UF)	0.1-0.5	分子特性、大小形状	溶剂、离子和小分子 (相对分子量<1000)	生物制品、胶体和大分子 (相对分子量1000-300000)	非对称膜
反渗透 (RO)	1.0-10	溶剂的扩散传递	水、溶剂	全部颗粒、溶质和盐	非对称膜复合膜
纳滤 (NF)	0.5-2.5	离子大小及电荷	水、溶剂 (相对分子量<200)	溶质、二价盐、糖和染料 (相对分子量200-1000)	复合膜



## 膜过滤

### 微滤

- 微滤主要用于从气相和液相悬浮液中截留微粒、细菌及其它污染物，以达到净化、分离和浓缩等目的。
- 微滤膜孔径一般在0.01~10 $\mu$ m之间，多为对称性多孔膜。其特征主要表现为具有高均匀孔径分布，分离效率高；孔隙率高，一般可达到70%以上，有关资料报道约有 $10^7$ ~ $10^{11}$ 个孔/ $\text{cm}^2$ 。
- 绝大多数微滤膜的厚度在90~105 $\mu$ m之间，较薄，使其过滤速度大大提高。
- 同其它过滤过程相比，微滤膜为均一的连续体，过滤时没有介质脱落，不会造成二次污染。





## 膜过滤

微滤

### 微滤优点:

处理的一般都是微米级的颗粒物，具有更大的通量和抗污染能力，过滤速率要高出2~4个数量级，从经济角度考虑更适用于油田污水处理。

微滤膜根据成膜材料分为无机膜和有机高分子膜

- 无机膜又分为陶瓷膜和金属膜
- 有机高分子膜又分为天然高分子膜和合成高分子膜
- 根据膜的形式又分为平板膜、管式膜、卷式膜和中空纤维膜。



## 膜过滤

微滤

### • 有机微滤膜

- ✓ 聚乙烯类 (PE) 管式烧结微滤膜
- ✓ 聚氟类微滤膜
- ✓ 聚丙烯类微

高分子微滤膜虽然具有许多优点，但它遇热不稳定、不耐高温、在液体中易溶胀、强度低、再生复杂、使用寿命短等缺点使得它的应用受到一定限制。

### • 无机微滤膜

- ✓ 无机微滤膜在油田污水处理中主要使用陶瓷膜。

无机陶瓷膜的生产成本比较高，膜的分离效果低，膜通量不稳定，应用范围较窄。

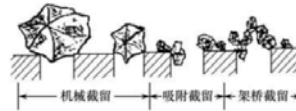




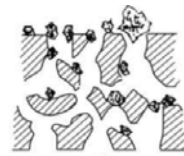
## 膜过滤

微滤

- 微孔滤膜中发生的主要是对流传质，膜中的微孔形态、大小及其分布决定了膜的分离性能。



(a)在膜的表面层截留



(b)在膜内部的网络中截留

- 分离机理
  - 机械截留作用
  - 物理作用或吸附截留作用
  - 架桥截留作用
  - 网络内部截留作用

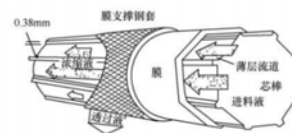
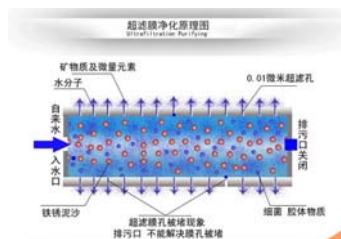
微滤膜截留作用示意图



## 膜过滤

超滤

- 超滤膜过滤技术是膜处理技术中非常重要的一种，以膜两侧的压力差为推动力进行筛孔分离。
- 超滤膜孔径为  $1\text{ nm}\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ ，溶液中相对分子质量大于 500 的大分子、胶体、蛋白质、微粒都可以分离。超滤采用的操作压力较小，一般为  $0.5\sim 0.6\text{ MPa}$ ，膜的水透过量为  $0.5\sim 5.0\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。



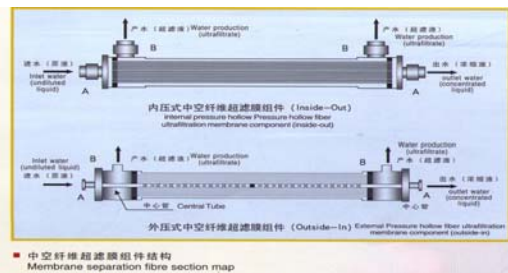
薄层流道超滤组件



## 膜过滤

### 超滤

- 超滤膜，是一种孔径规格一致，额定孔径范围为0.001-0.02微米的微孔过滤膜。在膜的一侧施以适当压力，就能筛出小于孔径的溶质分子，以分离分子量大于500道尔顿(原子质量单位)、粒径大于10纳米的颗粒。超滤膜是最早开发的高分子分离膜之一，在60年代超滤装置就实现了工业化。



## 膜过滤

### 超滤

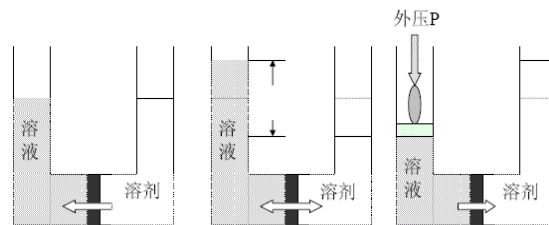
- 超滤是一种压力驱动膜分离过程，在压力作用下，水从高压侧透过膜到低压侧，水中大分子及微粒组分被膜阻挡，水逐渐浓缩后以浓缩液的形式排出。
- 超滤适用于分离大分子物质、胶体、蛋白质，有效地去除了水中的悬浮物、胶体、有机物等杂质，是替代活性炭过滤器和多介质过滤器的新一代预处理产品。
- 超滤技术的操作压力低，设备投资费用和运行费用低，无相变，能耗低，可有效分离水中的悬浮物、胶体、有机物等杂质，但对金属离子没有任何的去除能力，对小分子量有机物的去除能力较低。



## 膜过滤

## 反渗透

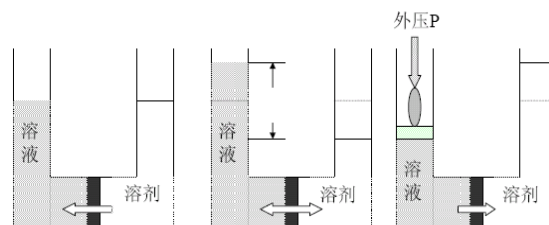
- 渗透 如果用一张只能透过水而不能透过溶质的半透膜将两种不同浓度的水溶液隔开，水会自然地透过半透膜渗透从低浓度水溶液向高浓度水溶液一侧迁移，这一现象称渗透。
- 反渗透 指沿与溶液自然渗透相反方向的渗透，即溶剂从高浓度向低浓度溶液渗透。



## 膜过滤

## 反渗透

- 渗透 如果用一张只能透过水而不能透过溶质的半透膜将两种不同浓度的水溶液隔开，水会自然地透过半透膜渗透从低浓度水溶液向高浓度水溶液一侧迁移，这一现象称渗透。
- 反渗透 指沿与溶液自然渗透相反方向的渗透，即溶剂从高浓度向低浓度溶液渗透。

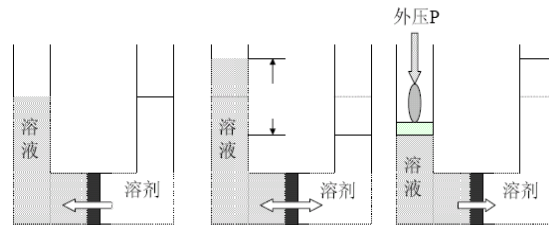




## 膜过滤

### 反渗透

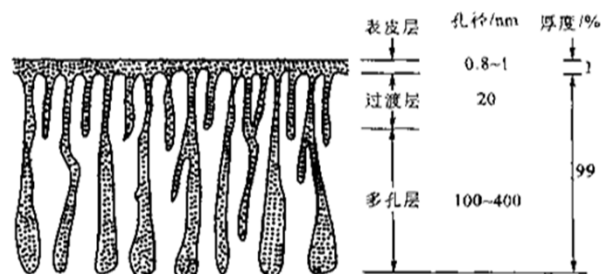
- 反渗透是利用反渗透膜的选择性，只能透过溶剂而截留离子物质，以膜两侧的静压差为推动力，克服溶剂的渗透压，使溶剂通过渗透膜而实现对液体混合物进行分离的膜过程。反渗透膜的选择透过性与组分在膜中的溶解、吸附和扩散有关，因此除与膜的基本特性有关外，还与组分与膜之间的相互作用紧密相关。



## 膜过滤

### 反渗透

- 表皮层：一种微晶片结构，含有结合水。具有透水而又不被堵塞的特性。
- 过渡层：一种凝胶体的海绵状结构，含有结合水和毛细管水。
- 多孔层：一种凝胶体的海绵状结构，含有结合水和毛细管水，空隙大，起支撑作用。





## 膜过滤

### 纳滤

- 纳滤(Nanofiltration, 简称NF)是介于反渗透 (RO) 和超滤(UF)之间的一种膜分离技术,是目前世界水处理领域研究的热点之一。NF膜孔径在1nm以上,一般在1~2nm;
- 对溶质的截留性能介于RO与UF膜之间;
- RO膜几乎对所有的溶质都有很高的脱除率,但NF膜只对特定的溶质具有高脱除率。
- 纳滤膜在压力作用下,由于水通量与压力成正比,而水中的无机小分子透过率几乎与压力无关,因此只要适当控制压力便可既去除水中有毒、有害物质,又可适量保留小分子的微量元素,能够实现“最大程度地去除原水中的有毒有害物质,同时又保留原水中对人体有益的微量元素和矿物质的饮用水”的水质目标。



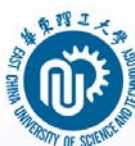
## 膜过滤

### 纳滤

- 与超滤和反渗透一样,纳滤分离过程是外压驱动的不可逆过程。大部分纳滤膜为荷电膜,对溶质分子的截留和去除过程较为复杂,一般认为筛分作用(Size exclusion)和电荷作用(Charged effect)是决定溶质过膜的主要机制。
- 筛分和电荷作用主要受膜孔大小和膜表面电荷性影响。筛分作用指溶液通过膜孔时,粒径小于膜孔径的溶质可通过膜表面,粒径大于膜孔径的溶质可被截留。电荷作用主要指膜表面电荷与溶液中带电粒子间的静电排斥力造成溶质截留的过程,也称道南效应(Donnan effect)。



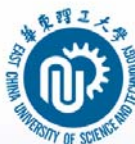
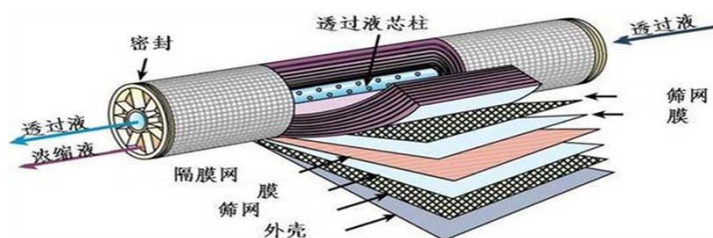




## 膜过滤

### 纳滤

- 纳滤膜是一种允许溶剂分子或某些低分子量溶质或低价离子透过的功能性半透膜。它是一种特殊而又很有前途的分离膜品种，操作压力区间介于超滤和反渗透之间，它因能截留物质的大小约为纳米而得名，孔径在1nm以上，一般1-2nm。它截留有机物的分子量大约为150 - 500左右，截留溶解性盐的能力为2-98%之间，对单价阳离子盐溶液的脱盐低于高价阳离子盐溶液。目前纳滤膜多为薄层复合膜和不对称合金膜。



## 膜过滤

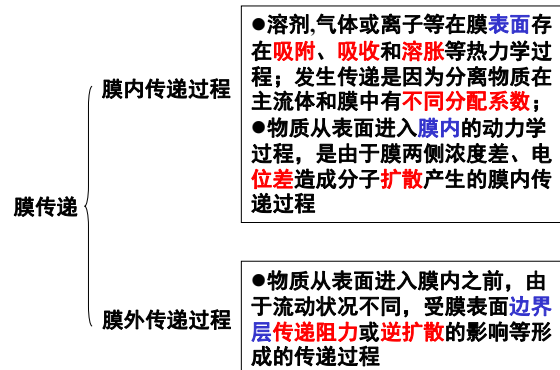
### 纳滤与反渗透的截留性能比较

溶质	反渗透	纳滤
单价离子 ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ 等)	√	
二价离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ 等)		√





## 膜过滤



实际分离效果由膜内、膜外传递过程的综合结果决定。

