

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0327-05

我国膜领域的重大需求与关键问题^①

徐南平¹, 高从堦², 时 钧¹

(1. 南京工业大学 膜科学技术研究所, 南京 210009;
2. 国家海洋局 杭州水处理技术中心, 杭州 310012)

摘 要: 阐述了膜技术在我国水资源、能源、环境和传统工业领域中的重大需求, 分析了制约了我国膜技术发展的关键科学问题, 提出了解决问题的研究思路和未来我国膜领域应优先研究的课题。

关键词: 膜技术; 关键问题; 需求; 课题

Significant applications and key problems of Chinese membrane field

XU Nan-ping¹, GAO Cong-jie², SHI Jun¹

(1. Membrane Science and Technology Research Center,

Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Research and Development Center of Water Treatment Technology, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The significant applications of membrane technology in the fields of water, energy, environment and conventional industries in our country were stated. The key scientific problems which restrict the development of Chinese membrane technology were analyzed in details. The solutions for the problems and the prioritized projects for future study were proposed.

Key words: membrane technology; key problems; application; project

膜科学技术是材料科学和过程工程科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新领域。膜与膜过程是当代新型高效的共性技术, 特别适合于现代工业对节能、低品位原材料再利用和消除环境污染的需要, 成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。膜科学技术在人类的水资源、能源、环境、健康和传统技术改造等领域发挥关键性作用, 成为推动国家支柱产业发展, 改善人类生存环境, 提高人们生活质量的共性技术。在 21 世纪的多数工业中, 膜分离技术将扮演着战略性的角色。作者就我国膜领域目前所面向的国家重大需求和制约我国膜技术发展的关键问题, 从战略角度进行分析与阐述, 并提出解决问题的思路与建议。

1 膜领域的重大需求

近几年, 我国膜市场高速发展, 膜技术已在电

子、石油化工、食品、医药、饮料和环保等领域得到较广泛的应用^[1,2]。目前, 膜领域所面向的国家重大需求是多目标的, 主要体现在以下几方面。

1.1 膜技术在我国能源结构调整中将发挥关键性作用

我国能源结构极不合理, 供求矛盾逐年恶化。我国能源供给煤炭占 75%, 石油占 20%, 造成生态环境的严重破坏和石油资源的短缺。天然气资源的充分利用和生物质燃料乙醇的开发是我国能源结构调整的重要措施。天然气的“西气东输”工程要解决的核心问题是天然气的脱水和脱除 CO₂、H₂S, 传统的处理办法设备庞大, 投资高, 运行费用大, 难以承受, 尤其是海上天然气开采, 由于平台的面积限制根本无法实现。膜技术用于天然气净化具有占地少、投资省、成本低的优势, 其研究与应用必将对我国天然气的综合利用产生重大影响。在燃料乙

① 作者简介: 徐南平(1961-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 徐南平, 教授; 电话: 025-83587171; 传真: 025-83300345; E-mail: npxu@njut.edu.cn

醇研究方面,传统的发酵技术和分离技术导致成本较高(3 600元/t左右),降低成本成为进入市场的关键。采用膜生物反应器替代传统的间歇发酵技术,能够将乙醇及时移出发酵区,不但实现连续生产,而且可以提高发酵效率,据测算,可提高反应器生产效率15~80倍。乙醇提纯过程也是影响成本的关键步骤,传统恒沸精馏将乙醇-水溶液由93%(质量分数)提纯到99.8%时能耗为5768 J/L,利用膜渗透汽化采用NaA型透水膜制成99.8%乙醇能耗仅为543 J/L,节能90%以上。据估计,到2020年,我国燃料乙醇将超过千万吨,如果采用膜生物反应器连续发酵技术和渗透汽化提纯乙醇技术相结合,对保障我国能源安全和经济持续繁荣具有重要的战略意义^[3-6]。

1.2 膜技术是解决我国资源性缺水、水质型缺水及废水资源化的重要技术

膜法海水淡化将缓解北方资源型缺水的危机。反渗透法海水淡化吨水成本已降到4~5元左右,而水质直接达到饮用水标准。目前,世界上淡化水日产量约3 000万m³,占世界人口1/50的地区是靠这一淡化水生存和发展的,这一依赖程度还在不断地扩大。我国也是如此。国家计委将膜法水处理技术产业化列为“十五”计划专项,总投资25亿元人民币,预期实现总产值70~80亿元人民币。显然,膜法海水淡化和苦咸水淡化是解决我国北方及沿海城市资源型缺水的重要举措。

目前城市生活污水处理一般采用活性污泥法,只能达到排放标准,不能回用。利用膜生物反应器技术,出水水质可以达到中水标准,生活污水资源得到再生。据估算,用膜生物反应器处理污水的成本合人民币1.1元/t,以北京目前平均水价2.9元/t计,社会效益和经济效益可同时体现,是我国未来城镇化发展的重要支撑技术。

膜技术是解决我国水质型缺水危机、提高饮用水水质的保障。我国有7亿人饮用水大肠杆菌超标,1.7亿人饮用被有机物污染的水,水质型缺水已经成为影响我国人民健康的重要问题。采用膜技术,这些受到污染的水均可以净化为合格的饮用水。法国巴黎已经采用纳滤膜技术建立了14万t/d的饮用水净化装置,为50万人提供生活用水,英国伦敦建设的16万t/d的超滤装置为75万居民提供优质饮用水。膜技术将成为饮用水的保障技术。

1.3 膜技术是先进的环境治理技术

膜技术已经在废水、废气处理等领域发挥着关键的作用,特别地,膜技术将为CO₂和NO_x等气体的治理提供新的方法。二氧化碳作为重要的温室效应气体受到了各国政府和科学家的重视,根本的解决办法是将其分解为氧气和一氧化碳气体,但二氧化碳分子结构极为稳定,很难分解,膜催化反应的概念可以将这一设想变为现实。利用透氧膜与反应过程的集成,可以将二氧化碳分解的氧气移出反应区而打破化学反应平衡的限制。近期我国科学家与美国科学家合作,实现了900℃下CO₂的热分解,转化率达到10%,这是一个有可能取得重大创新突破的新领域。解决NO_x问题的根本方法是无氮燃烧,采用透氧膜获得的纯氧直接用于燃烧,在低成本消耗的前提下可有效地控制NO_x的产生。

1.4 膜技术是改造传统产业、推进相关行业技术进步的高新技术

膜技术的应用领域从最传统的产业(如酱油、醋的生产、中药制备等)到高新产业(如纳米粉体、电子器件、核原料提纯等),其推广应用将有力地推进我国用高技术改造现有产业的进程。在食品行业,采用膜技术可以在常温或低温下将各类细菌彻底除去,将是改造我国液体食品生产现状的重要技术。采用膜技术对中药煎煮液进行精制与分级,不仅能够取代传统的醇沉工艺而降低成本,更重要的是可以实现中药制备的西药化。国家医药管理局已就膜法中药制备批准了第一例新药,这是一个能够获得具有我国资源特色重大成果的研究领域。

总之,膜技术是解决我国目前面临的能源结构调整、水资源短缺与污染、生态环境治理、传统工业改造不可替代的关键技术之一。

2 研究与应用现状

膜领域的研究主要集中在膜材料合成、制备和膜应用三个方面。膜传质机理研究作为膜领域的基础理论,既独立形成一个方向,也贯穿于这三方面研究之中。膜的材料包括高分子膜材料和无机膜材料。目前已对数百种高分子材料作为分离膜材料展开了研究,主要为三大类聚合物:纤维素及其衍生物、聚酰胺、芳香族聚合物。无机膜材料也从早期的氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化硅膜材料发展至复合膜材料、金属膜材料、分子筛材料、碳材料、固体氧化物电解质膜材料等。

膜技术的发展已经历了半个多世纪,完成了从

实验室到大规模应用的转变, 差不多每十年就有一项新膜技术在工业上获得应用。膜领域的发展除社会需求外, 政府的大力支持是一个重要因素。美国政府从 1950 年代就重视膜技术, 专设盐水局, 投资 20 多亿美元, 现能源部和基金会仍大力支持膜领域的发展。日本政府通过通产省安排几个大计划如建立造水促进中心、水再生“90”计划、水膜“21”计划和水膜“21”新计划等, 大力促进膜科技进步。欧洲通过 BRITE 计划和尤里卡计划等推动膜科学的研究。我国膜领域研究是从 1958 年研究离子交换膜开始的。为发展膜科技, 从“六五”开始, 国家计委、国家科委、国家自然科学基金会及一些省市的科委和自然科学基金会从战略的高度通过不同的形式给予膜领域的发展以持续的支持, 促进了我国膜领域的繁荣。我国已在液体分离膜、气体分离膜、陶瓷膜等领域初步形成了产业。

图 1 所示为膜领域发展现状的基本态势图。可见膜领域正处于发展之中: 一些膜过程已经实现了产业化, 更多的膜过程处于工程化开发之中, 同时新的膜过程还在不断的提出。

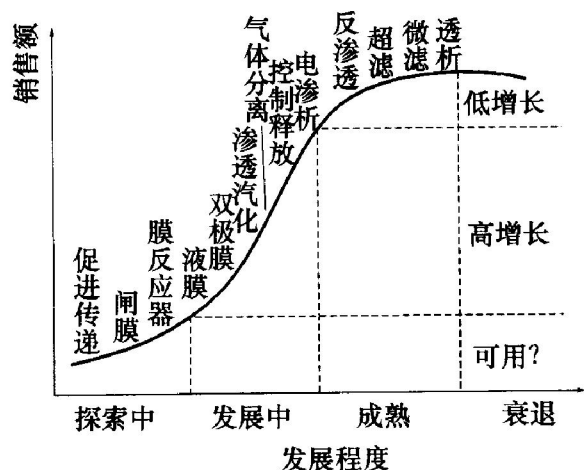


图 1 膜领域的研究与应用现状

纵观国内外膜领域的发展现状, 尽管膜技术已取得极大的成功, 但我国膜领域的发展现状堪忧: 重视工程化而忽视基础创新, 我国多年积累的一些优势领域正在失去, 主要膜材料基本依赖进口, 膜材料的落后已经成为制约我国膜领域发展的关键问题。面临的问题主要表现在 3 个方面: 一是已经应用的多数膜过程没有达到应有的应用程度, 应用成本过高; 二是一些膜过程长期处于实验室和中试水平, 有的长达数十年, 膜制备存在放大的问题; 三是膜在使用过程中表现出性能下降的特征, 使用寿命短。这三大问题困扰着膜领域的发展, 同时也制

约着膜技术在国家重大需求中的应用。所面临的这些问题均源于膜领域基础理论研究的薄弱和技术创新的不足。

3 关键科学问题与研究思路

膜领域基础科学问题实质是膜功能、结构与制备三者之间的相互关系。膜材料的设计反映了膜功能与结构的关系, 膜的结构是由膜制备方法所决定, 膜功能的变化是膜在应用过程中所体现。

第 1 个科学问题是膜材料设计: 功能与结构之间的关系。这一科学问题实际上来自一个膜领域普遍存在的实际问题, 即, 面对一个具体的应用过程, 不能够根据应用过程的需要进行膜的设计, 只能通过实验的方法在商品膜中进行筛选, 这种运作模式导致如下的现状: 现有的膜过程均没有采用最合适的膜, 很多应用过程由于没有选择到合适的膜而放弃。因此, 成本高, 应用领域受到限制是必然的。解决这一问题的根本措施是建立面向应用过程的膜材料设计理论, 这就可以按应用体系性质与需求来设计膜材料。其科学问题就是膜的功能与结构的定量关系。膜的功能主要指膜通量和分离系数, 其微结构是指孔径、厚度、孔隙率、材料特性等, 它们的定量关系实质上就是膜的传质模型。对于多孔膜, 由于其孔径介于微米与纳米之间, 实质上就是纳、微尺度孔结构中的传质; 而对于致密膜, 实际上就是膜材料中的扩散传质。

传质模型目前由过程科学家在研究, 采用的是经验和半经验的方法, 所建立的模型与膜材料的结构无关, 因此只能用于过程工艺条件的优化, 而不能用于膜结构的设计。如果在半经验模型中引入结构参数, 建立的传质结构模型就可以用于膜结构设计了。另外一个思路就是从理论出发, 借助分子模拟手段来建立传质结构模型。从以上分析可以看出, 在传质模型研究中有两点启示: 其一是目前过程科学家的研究忽视了膜材料结构的影响, 其二就是分子模拟是建立结构模型的有效手段。

第 2 个科学问题是膜材料制备: 膜材料的微结构形成机理与控制方法。这一科学问题同样来自膜领域一个普遍存在的实际现象, 即, 实验室制备的膜性能与工业产品性能差别很大, 导致一些关键膜材料一直没有实现产业化, 膜的制备存在放大问题。以分子筛膜为例, 实验室制备的片状分子筛膜的性能非常好, H_2/N_2 的分离系数达 1 000, 但如果我们将其放大到工业应用的管式或多通道形式,

则分离系数几乎趋于1。这表明膜制备的现状是以经验为主,达不到定量控制的程度,存在放大效应。其科学问题就是要建立膜的结构参数与膜制备过程控制参数的定量关系,实现膜的制备从目前以经验为主向定量控制的转变。

膜制备的复杂性是由膜结构的特点决定的。膜是由致密的或者微孔的分离层支撑在多孔材料上组成的,其复杂性表现在微结构的控制和分离层的薄膜化,既要薄,又要完整,其难度是很大的。以相转化法(最重要的有机膜制备方法)为例,通过相图不同区域的操作,可以得到不同微结构的膜材料。很显然,相变规律的研究是相转化成膜的基础。目前的研究思路主要是通过相变热力学和相变动力学的研究来建立复杂溶液相转化理论,但相变规律十分复杂,现有的理论尚不能够对复杂的实际体系建立定量的关系,这也是目前膜材料的制备不能定量控制的根本原因。要建立定量的控制方法,必须将理论与实验研究和模型化方法相结合。因此,在膜材料制备研究中,结合现有理论基础,引入化学工程学科的实验与模型化方法,是建立定量控制理论与方法的重要发展方向^[7]。

第3个科学问题是膜应用:应用过程中的功能演变。这是膜领域一个普遍存在的问题,即,膜在应用过程中其功能(通量和分离性能)随时间不断下降。这导致了膜的应用寿命比较短,成本比较高。目前的解决方法是通过过程工艺参数的优化而缓解膜功能的下降,这是由过程科学家在进行。但我们从材料结构角度研究发现,膜在使用前与使用后,其微结构(形貌及孔径分布等)均发生了明显的改变,表明膜功能的失效与膜结构的演变密切相关。目前仅从过程工艺角度进行研究,不能完全解释膜功能失效的机理,需要材料科学家来参与这个问题的研究。

因此,要克服制约膜领域发展的技术瓶颈,必须突破传统模式,顺应学科发展规律,多学科、多层次地开展以膜材料为核心的基础创新研究。理论创新方面应围绕功能-结构-制备关系,建立面向应用过程的膜材料设计与制备的理论,即将化工与材料学科的交叉建立传质结构模型,材料与化工的交叉建立结构与制备参数的定量关系,并揭示应用过程中膜及膜材料微结构的演变规律。

鉴于这一思路,作者进行了面向颗粒-水体系的陶瓷膜材料设计与制备,在理论研究中,将材料的微结构理论引入经典的化工传递模型中,建立了陶瓷膜的传质方程,对功能与结构关系进行了模拟

计算,发现在某一结构下膜的功能达到最大化,我们将这种特定结构的膜制备出来,评价结果表明,其通量确实比现有的膜高50%左右,这是一个重大的进展^[8,9]。针对二氧化钛细微颗粒的分离,设计出最优的陶瓷膜的微结构,其渗透通量明显提高^[10],并开发了有自主知识产权的纳米与亚微米材料的生产,已经推广应用十余套工业装置;同时钛白废水处理项目已列入国家计委产业化示范工程,投资7 080万元建设示范装置。

值得一提的是,我国陶瓷膜研究与开发基于上述的思想,现已达到产业化规模,在生物化工、化学工业、环境工程、医药工业、冶金、食品、新材料等十几个行业获得成功的应用,推广应用100余套装置。

4 我国膜领域未来优先研究的课题

总体目标是以国家需求为背景,建立以基础创新为先导的膜领域产业化发展模式,实现我国膜领域的跨越式发展。在学术研究方面形成优势与特色,在应用上实现规模、效益和知识产权的统一。

在理论创新方面,紧密围绕3个关键科学问题,建立面向应用过程的膜材料设计与制备的理论框架(如图2所示),奠定我国膜及膜材料设计与制备的理论基础。

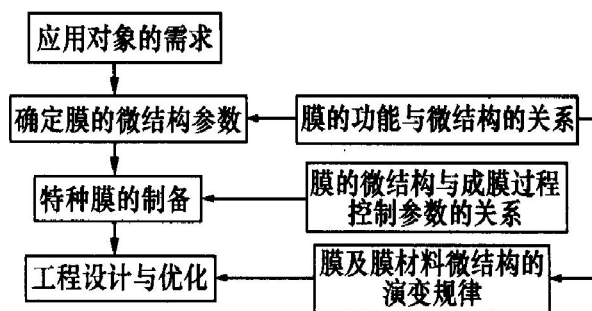


图2 面向应用过程的膜领域应用模式

在基础理论创新研究的基础上,开展膜材料创新研究,结合国家的重大需求,在重要的液体分离膜、气体分离膜、无机膜和渗透汽化膜领域取得膜材料的突破,设计出具有重大应用价值的特种膜材料和取得重要的基础成果^[11-14]。

在工程化方面,以基础理论和膜材料创新研究成果为基础,面向国家在水资源、能源、环境、传统产业改造的重大需求,开展综合创新流程与集成技术的研究工作,获得有自主知识产权的创新流程

与工艺。建议开展的研究工作主要有: 海水膜法淡化 10 万 t/d 成套装备与应用技术^[15], 膜法城市废水资源化示范装置与成套技术, 天然气综合利用中的膜技术问题与示范装置^[16], 生物质制燃料乙醇综合流程与渗透汽化膜示范装置, 集成应用过程中的流程综合创新等^[17]。

参考文献

- [1] 刘茉娥. 膜分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 1.
- [2] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1.
- [3] Jonquieres A, Clemnet R, Lochon P, et al. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapor permeation in the western countries[J]. J Membr Sci, 2002, 206: 87 - 117.
- [4] Wynn N. Pervaporation of comes of age[J]. Chem Eng Prog, 2001, 97(10): 66 - 72.
- [5] Ren J, Fan Y, Egolfopoulos F N, et al. Membrane-based reactive separations for power generation applications: oxygen lancing[J]. Chem Eng Sci, 2003, 58: 1043 - 1052.
- [6] 陈 镇, 秦培勇, 陈翠仙. 渗透汽化和蒸汽渗透技术的研究、应用现状及发展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 103 - 108.
- [7] 据行松, 黄 培, 徐南平, 等. 非对称管式陶瓷超滤膜毛细过滤成膜过程的数学模拟[J]. 化工学报, 2002, 53(6): 595 - 599.
- [8] 徐南平, 李卫星, 赵宜江, 等. 面向过程的陶瓷膜材料设计理论与方法(I): 膜性能与微观结构关系模型的建立[J]. 化工学报, 2003, 54(9): 1284 - 1289.
- [9] 李卫星, 赵宜江, 刘 飞, 等. 面向过程的陶瓷膜材料设计理论与方法(II): 颗粒体系微滤过程中膜结构参数影响预测[J]. 化工学报, 2003, 54(9): 1290 - 1294.
- [10] 赵宜江, 李卫星, 张 伟, 等. 面向过程的陶瓷膜材料设计理论与方法(III): 钛白分离用陶瓷膜的优化设计与制备[J]. 化工学报, 2003, 54(9): 1295 - 1299.
- [11] Jin W, Li S, Huang P, et al. Tubular lanthanum cobaltite perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas[J]. J Membrane Sci, 2000, 166(1): 13 - 22.
- [12] 徐南平, 李世光, 金万勤, 等. 一种混合导电型致密透氧膜材料[P]. 中国专利, ZL98111285. 4, 2002-01-09.
- [13] Li S, Jin W, Huang P, et al. Perovskite-related ZrO_2 -doped $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ membrane for oxygen permeation[J]. AIChE J, 1999, 45: 276 - 284.
- [14] GU Xue-hong, JIN Warr-qin, CHEN Chang-lin, et al. YSZ- $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ membranes for the partial oxidation of methane to syngas[J]. AIChE J, 2002, 48(9), 2051 - 2060.
- [15] 王世昌, 周 清, 王 志. 海水淡化与反渗透技术是发展形势[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 162 - 165.
- [16] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 1393 - 1411.
- [17] 徐南平, 范益群, 向 柠. 无机膜集成技术超细粉体的制备方法[P]. 中国专利, ZL00119077. 6. 2003 - 08 - 20.

(编辑 陈爱华)