

正向渗透膜分离技术及其应用综述

邵文尧*, 张景云, 吴盛华, 胡超群

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

[摘要]正向渗透是一项新型的利用半透膜两侧溶液渗透压差作为驱动力的膜分离技术。文章介绍了正向渗透膜分离技术的原理和影响因素, 对其在各个领域(包括海水淡化、废水处理、橙汁浓缩、水袋)的研究进展进行了综述。现有的研究表明, 可用于正向渗透工艺的膜不同于常规的反渗透膜, 需要从膜结构开发适合的膜组件; 采用 NH_3 和 CO_2 制备提取液是目前研究中具有应用前途的方式之一, 具有产水率高且易于分离浓缩的优点。

[关键词]正向渗透; 水处理; 膜结构; 提取液

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2014)06-0096-03

Forward Osmosis Membrane Principle and Its Application Were Reviewed

Shao Wenyao*, Zhang Jingyun, Wu Shenghua, Hu Chaoqun

(College of Chemistry and Chemical engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Forward osmosis (FO) is a novel membrane separation technique which utilizes osmotic pressure differential as the driving force and the mechanism features of forward osmosis process are introduced. The research progress in seawater desalination, orange juice concentrate, wastewater treatment, water bag is also reviewed. The research shows that FO membrane is different from RO membrane. Appropriate FO membrane should be developed by consideration of the membrane structure. The processing ammonia and carbon dioxide to prepare draw solution is one of the most promising processes, because of the high water flux and being easily separated.

Keywords: forward osmosis; water treatment membrane structure; draw solution

渗透, 或称正向渗透(Forward Osmosis, FO)和直接渗透(Direct Osmosis, DO), 不同于 RO 工艺, 所需水压很低或不使用水压, 直接利用膜两侧溶液的渗透压差作推动力。近年来已逐渐成为膜分离技术研究中的新热点, 在海水淡化、污水处理、工业废水处理、垃圾渗滤液处理、食品加工及医疗等领域都有研究和应用。然而, FO 工艺在我国的研究还非常少, 相关的研究报道也十分少见。为此, 重点就国际上近年来对 FO 工艺应用于水处理包括海水淡化、污水处理、橙汁浓缩及水袋等领域的研究进展进行总结, 以期为我国开展相关的研究提供借鉴。

1 正向渗透膜

1.1 正向渗透膜的分离原理

正渗透(FO)也称为渗透, 是一种自然界广泛存在的物理现象。以水为例, FO 过程中水透过选择性半透膜从水化学位高的区域(低渗透压侧)自发地传递到水化学位低的区域(高渗透压侧)^[1]。图 1 是正渗透的基本原理示意图。提取液和盐水两种渗透压不同的溶液被半透膜隔开, 那么水会自发地从水侧通过半透膜扩散到盐水侧, 使盐水侧液位提高, 直到膜两侧的液位压差与膜两侧的渗透压差相等($\Delta p = \Delta \pi$)时停止。

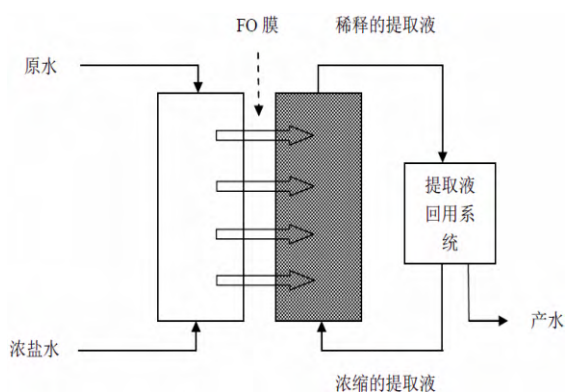


图 1 正向渗透膜分离工艺示意图

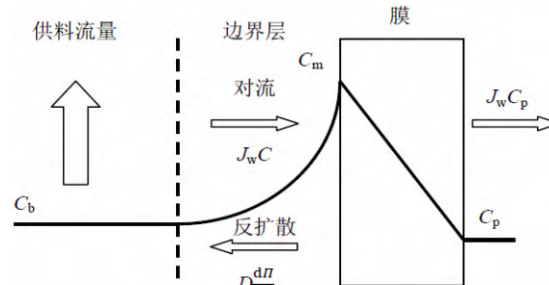
Fig.1 Forward osmosis membrane separation process diagram

1.2 正向渗透的影响因素

1.2.1 浓差极化现象

理论上, 正渗透可以采用具有非常高的渗透压的驱动溶液而

实现比反渗透更大的水通量, 然而研究发现实际通量远远小于预期值^[2-4]。这是由于 FO 过程特有的浓差极化现象造成的。正渗透过程中, 浓差极化现象分为内浓差极化和外浓差极化。在膜过滤操作中, 原料溶液在压力差的推动下, 对流传递到膜表面, 被截留的溶质聚积在膜表面附近, 从而使溶质在膜表面的浓度远高于其在主体溶液浓度(如图 2 所示), 这种现象称为外浓差极化。外浓差极化造成通量的急剧下降, 大大影响分离或浓缩效率。



实线表示溶质在不同位置的浓度, 虚线表示浓差极化边界层

图 2 外浓差极化示意图

Fig.2 The concentration polarization diagram

当使用复合膜或不对称膜进行渗透操作时, 根据膜的活性层方向可发生下列两种内部浓差极化现象, 如图 3 所示。当活性层朝向提取液侧时, 进水中的溶质会扩散充满多孔支撑层, 造成溶质在活性层上的积累, 因而活性层两侧有效的水化学势差低于其在膜面之差, 此即是浓缩型的内部浓差极化, 当活性层朝向进水侧时, 提取液将充满多孔支撑层, 由于产水的稀释作用, 造成了活性层上溶质浓度低于膜面浓度, 此即稀释型内部浓差极化。内部浓差极化无法通过错流操作等方式消除, 只能通过改善膜结构和性能来消除。

1.2.2 汲取液性质对正渗透的影响

汲取液对正渗透的传质存在影响^[5]。汲取液(draw solution)是具有高渗透压的溶液体系, 由汲取溶质和溶剂(一般是水)组成, 因此选择合适的提取液是正渗透膜分离的另一重要问题^[6]。McCutcheon 等使用一定比例的 NH_3 和 CO_2 溶于水制成汲取液^[6]。该汲取液是由碳酸铵、碳酸氢氨和氨基甲酸氨组成的混合物, 实验发现使用该汲取液时, 可实现高通量和高回收率。在温度为 60 条件下, NH_3 - CO_2 汲取液可以分解为氨和二氧化碳。通过低

[收稿日期] 2014-02-21

[作者简介] 邵文尧(1980-), 男, 汉族, 福建厦门人, 硕士研究生, 工程师, 主要研究膜材料制备及应用、纳米功能材料的制备及应用、天然产物应用开发、发酵工业新型工艺。*为通讯作者。

温蒸馏,将氨和二氧化碳从溶液中去,实现产水与汲取液分离^[7]。McGinnis等采用碳酸氢氨(NH₄HCO₃)和氢氧化铵(NH₄OH)混合制成的汲取液,研究PRO发电,结果表明PRO过程产生的膜电力密度可达200 W/m²。研究表明,采用铁蛋白制成的磁性纳米颗粒,可用于制作汲取液^[8]。高浓度的磁性纳米颗粒形成的汲取液能产生高的渗透水通量,同时可以通过磁场而不是复杂的化学过程或过滤与水分离。另外,磁性纳米颗粒可以完全循环利用,并具有生物降解性。此外,其它无机磁性物质结合有机或无机载体形成的化合物也可用来制备汲取液,这些化合物可以通过磁场或电化学法与水分离。另外的汲取液还有高浓度葡萄糖溶液^[9]、MgCl₂、CaCl₂和NaCl等溶液。此外在一些应用中,也有使用海水、死海水^[10]作为汲取液的。总之,选择汲取液的主要标准是汲取液应具有较高的渗透压,与正渗透膜兼容,并且易于再生。

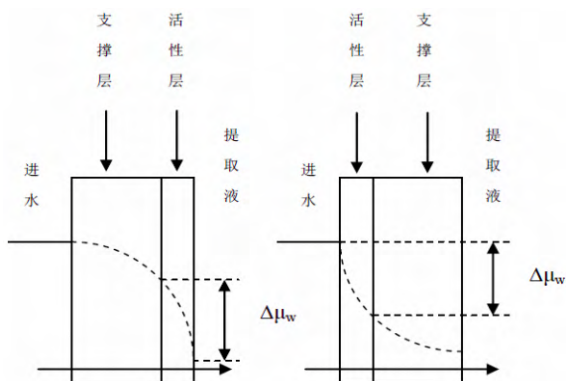


图3 内部浓度极化示意图
Fig.3 Internal concentration polarization diagram

1.2.3 正渗透膜污染

许多学者选用藻酸盐作为有机污染物来研究FO膜的污染和清洗机理。Mi等^[11]选用50 mmol/L NaCl溶液或去离子溶液作为清洗液。实验结果表明,错流速度对清洗效果的影响很大,清洗主要是靠错流产生的剪力通过物理法来去除污染层。进一步比较去离子水和50 mmol/L NaCl溶液的清洗效果,结果显示水通量都几乎恢复到100%,这说明溶液的化学或离子强度对清洗效果没有影响,表明主要的清洗机理是物理去除污染层。当去离子水起泡后,清洗效果增加,这是因为由于气泡的产生,膜和湍流的总剪力增大。在FO与RO两种模式下,藻酸盐对CA膜的污染速率实际上是相同的。在相同的清洗条件下,FO模式的通量恢复率几乎为100%,而RO模式的通量恢复率为70%。观察表明,尽管压力对污染速率没有影响,但是导致了污染层结构的明显不同。在FO模式下由于缺乏水力压力,形成的污染层不太紧密,因此可以容易被通过简单的水冲洗而不用任何化学清洗剂;在RO模式下,可压缩的藻酸盐在水力压力的作用下变得更紧密,从而导致清洗效果较差。进一步研究发现^[12],当原料液中存在0.5 mmol/L的Ca²⁺时,与不存在Ca²⁺相比,通量下降严重,其平均黏附力为0.66 mN/m,是不存在Ca²⁺时黏附力的2倍。这是因为藻酸盐是一种甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的线性共聚物,含有丰富的羧基官能团。另外,Mi等^[13]研究了FO膜系统中硫酸钙结垢和清洗机理。CaSO₄的饱和指数(SI)为1.3。实验运行初始阶段,聚酰胺(PA)膜和CA膜通量下降速率相同;运行2天后,PA膜通量在短时间内下降为零;CA膜在整个实验过程中通量下降速率几乎保持不变。PA膜通量的快速下降说明其硫酸钙膜污染比CA膜的更严重。CA膜和PA膜在过饱和CaSO₄溶液(SI为3.1)中浸泡24 h后,通过在扫描电镜下观察,发现PA膜比CA膜具有更高的表面结垢潜能^[14]。综上所述,膜表面结构对污染物和膜之间的相互作用影响非常大。在用FO膜进行研究时,应对原水进行预处理,去除水中的Ca²⁺等,从而减缓膜污染。此外,通过改善膜表面性能,可有效防止膜污染^[15]。

2 正向渗透膜的应用

2.1 海水淡化

与RO海水淡化过程不同,FO海水淡化技术是利用正向渗透的原理,在半透膜一侧通海水,在另一侧通以渗透压远大于海水的“提取液”,水将在膜两侧渗透压的驱动下,从海水侧通过半透膜,进入“提取液”侧,而海水中的盐分被膜截留;同时利用其他手段将“提取液”中的水分分离出来得到淡水,即为FO海水淡化的基本原理^[16]。1975年Kravath^[17]发明了一种可在海上救生船上使用的海水淡化装置,利用醋酸纤维素膜,用葡萄糖溶液作

提取液,海水中的水分渗透到葡萄糖提取液中,经稀释的葡萄糖提取液可作为短期的养分摄取之用。Stacher对Kravath的方案进行了扩展(美国专利:4879030),将浓缩的果糖溶液盛于一个膜袋中,进行少量的海水脱盐,同时生产出富含养分的饮水,可用于紧急救援之用。Yaeli同样使用蔗糖溶液作提取液,采用FO/RO膜组合,发明了一套连续流工艺(美国专利:5098575)。FO工艺用于海水淡化具有良好的应用前景,主要的技术难点在于适用于FO工艺的膜的研制,以尽量减小浓差极化影响,提高膜通量;另一方面,高溶解度、易浓缩分离的提取液的开发也是关键点之一。

2.2 废水处理

关于FO在废水领域的应用在许多文献中均有报道,主要包括早期高浓度工业废水的浓缩、垃圾渗滤液的处理、生活污水的处理、市政污水处理厂污泥厌氧消化液的浓缩和空间站上直接将污水处理成饮用水的生命支持系统^[18-20]等。早在20世纪70年代F. Votta等^[20]就首次提出了在水处理中应用的可行性研究。1998年,Osmotek^[21]公司组装了一套实验室规模的FO系统,对在Corvallis Oregon的Coffin Butte垃圾填埋厂的垃圾渗滤液进行了浓缩试验^[22]。实验表明,对未经预处理的渗滤液进行过滤时,此系统对TDS、TSS、TKN、COD的截留率均在94%~96%,过膜水通量也没有明显衰减;但对浓缩的渗滤液进行过滤时,FO膜的水通量衰减了30%~50%,经过清洗后通量基本完全恢复。在实验室成功运行后,Osmotek公司设计和组装了一套大型膜渗透系统^[23],实现了FO系统的工程应用。随着水回用技术的发展,FO在饮用水净化方面目前应用最成功的应属在空间站中将产生的生活污水直接处理成饮用水。Osmotek公司研发了一种新型的混合工艺——RO及直接渗透浓缩(DOC)^[24,25],被美国国家航空和宇宙航行局(NASA)用作太空站饮用水净化系统。

2.3 橙汁浓缩

果汁因其富含人体需要的多种矿物质、维生素及其他有益于人体健康的成分,深受人们的喜爱。果汁浓缩可以延长果汁的保质期,并且降低储存和运输的成本。膜过程如微滤、超滤、纳滤及反渗透等经常被用来对果汁进行澄清及浓缩,而这些膜过程^[26]常会由于浓差极化和膜污染使得最大浓缩只能达到25%~30%;而传统的浓缩方法如蒸馏则会导致气味、口感及营养成分的损失,从而使产品的品质降低,此外,能耗也很大。正渗透(FO)过程依靠膜两侧的渗透压差驱动,使水自发的从渗透压较低(原料液)的一侧进入到渗透压较高(汲取液)的一侧,在这个过程中无需外加压力,能耗较低。正渗透过程在常温常压下进行果汁浓缩,可以保证其品质不会降低,而且膜的污染很少,增加了处理过程中膜的使用寿命,大大降低了处理成本^[27,28]。

2.4 水袋

美国的HTI公司开发出了可在战争或紧急救援情况下使用的水净化设备,称为水袋(hydration bag)^[29],是目前正渗透膜技术少有的几种商业化产品之一。其构造为双层袋状结构,内层为选择透过性的膜,外层为防水材料将内层膜包裹保护,并作为装水的容器。内层膜装入可饮用的驱动溶液(糖类或浓缩饮料)和渗透加速剂,将源水装入内层与外层的夹层中,洁净的水就可以透过内层膜稀释驱动溶液供人们饮用。水袋质量轻,携带方便,造价便宜。目前HTI公司还开发了可重复使用的螺旋式滤水器组件,效率更高,可达到0.7 L/h^[30]。在大多数情况下,100 g的驱动溶液可生产3~5 L的饮料,这足够维持一个人一天的需要。Wallace等^[31]提出了计算水袋中水通量的热力学方程,还测试了dioralyte(一种腹泻药)作为驱动溶液的性能:充满0.4 L水袋需时67.5 min。FO在个人或者小型团体的应用具有相当大的市场和应用前景。随着市场对该产品的认识进一步扩展,FO应该会在个人饮用水市场得到更广泛的发展^[32]。

3 正渗透膜存在的问题及展望

尽管人们对渗透过程的认识已经有很长的历史,但是对渗透过程的研究却远远不足。根据正渗透过程的基本原理及重要影响因素,以及在在实际应用中存在的问题,未来的正渗透膜可以从以下几方面研究:对正渗透膜的合成研究;驱动液的研究;正渗透膜污染的研究;正渗透在实际应用中的研究。对正渗透的研究将围绕如何提高正渗透过程水的回收率,如何提高正渗透过程的分离效率,如何降低正渗透过程的运行成本等方面进行。由于正渗透过程本身存在着能耗低、分离过程简单等潜在优势,随着研究的深入,它在今后必将得到更加广泛的应用。

参考文献

- [1]王阿华. 城镇污水处理厂提标改造的若干问题探讨[J]. 中国给水排水, 2010, 26(2): 19-22.
- [2]Lee K L, Baker R W, Lonsdale H K. Journal of Membrane Science.

- [3]Mehta G D , Loeb S . Journal of Membrane Science , 1978 , 4 : 261-265 .
- [4]Loeb S , Titelman L , Korngold E , et al . Journal of Membrane Science , 1997 , 129(2) : 243-249 .
- [5]Glew D N . Process for liquid recovery and solution concentration : US , 3216930[P] . 1965-11-9 .
- [6]McCutcheon J R , McGinnis R L , Elimelech M . A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process[J] . Desalination , 2005 , (174) : 1-11 .
- [7]McCutcheon J R , McGinnis R L , Elimelech M . Desalination by a novel ammonia-carbon dioxide forward osmosis process : influence of draw and feed solution concentrations on process performance[J] . J Membr Sci , 2006 , (278) : 114-123 .
- [8]Choi Y J , Choi J S , Oh H J , et al . Toward a combined system of forward osmosis and reverse osmosis for seawater desalination[J] . Desalination , 2009 , 247 : 239-246 .
- [9]郑兴灿 , 尚巍 , 孙永利 , 等 . 城镇污水处理厂一级 A 稳定达标的工艺流程分析与建议[J] . 给水排水 .
- [10]McCutcheon J R , McGinnis R L , Elimelech M . A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process[J] . Desalination , 2005 , 174(1) : 1-11 ; 2009 , 35(15) : 24-28 .
- [11]Mi B X , Elimelech M . Organic fouling of forward osmosis membranes : Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents[J] . Journal of Membrane Science , 2010 , 348(1-2) : 337-345 .
- [12]Mi B X , Elimelech M . Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes[J] . Journal of Membrane Science , 2008 , 320(1-2) : 292-302 .
- [13]Mi B X , Elimelech M . Gypsum scaling and cleaning in forward osmosis : Measurements and mechanisms[J] . Environmental Science & Technology , 2010 , 44(6) : 2022-2028 .
- [14]Achiilli A , Cath T Y , Marchand E A , et al . The forward osmosis membrane bioreactor : a low fouling alternative to MBR processes[J] . Desalination , 2009 , 239(1-3) : 10-21 .
- [15]Cornelissen E R , Harmsen D , deKorte K F , et al . Membrane fouling and process performance of forward osmosis membrane on activated sludge[J] . J Membr Sci , 2008 , 319(1-2) : 158-168 .
- [16]Phillip W A , Yongj S , Elimelech M . Reverse draw solute permeation in forward osmosis : modeling and experiments[J] . Environ Sci Technol , 2010 , 44(13) : 5170-5176 .
- [17]Holloway R W , Childress A E , Dennett K E , et al . Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate[J] . Water Res , 2007 , 41(17) : 4005-4014 .
- [18]McCutcheon J R , Elimelech M . Modeling water flux in forward osmosis : implications for improved membrane design[J] . AIChE J , 2007 , 53(7) : 1736-174 .
- [19]Timothy O , Dale H P . Forward osmosis utilizing a controllable osmotic agent : WO , 2006/047577A1[P] . 2006 .
- [20]Kravath R E , Davisa J A . Desalination of sea water by direct osmosis[J] . Desalination , 1975 , 16(2) : 151-155 .
- [21]Loeb S . Energy production at the Dead Sea by pressure-retarded osmosis : challenge or chimera[J] . Desalination , 1998 , 120(3) : 247-262 .
- [22]Kravath R E , Davis J A . Desalination of seawater by direct osmosis[J] . Desalination , 1975 , 16(2) : 151-155 .
- [23]Goosens I , van Haute A . The use of direct osmosis tests as complementary experiments to determine the water and salt permeabilities of reinforced cellulose acetate membranes[J] . Desalination , 1978 , 26(3) : 299-308 .
- [24]York R J , Thiel R S , Beaudry E G . Full-scale experience of direct osmosis concentration applied to leachate management[C]//Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 1999) , S . Margherita di Pula , Cagliari , Sardinia , Italy , 1999 .
- [25]Loeb S , Titelman L , Korngold E , et al . Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane[J] . Journal of Membrane Science , 1997 , 129(2) : 243-249 .
- [26]Ng H Y , Tang W , Wong W S . Performance of forward (direct) osmosis process : Membrane structure and transport phenomenon[J] . Environmental Science & Technology , 2006 , 40 : 2408-2413 .
- [27]Adham S , Oppenheimer J , Liu L , et al . Dewatering reverse osmosis concentrate from water reuse applications using forward osmosis[EB/OL] . 2007 .
- [28]Mikhaylova M , Kim D K , Berry C C , et al . BSA Immobilization on amine-functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J] . Chemistry of Materials , 2004 , 16(12) : 2344 .
- [29]Jack H . Direct osmotic hydration devices : WO , 03053348[P] . 2003-07-03 .
- [30]Wallace M , Cui Z , Hankins N P . A thermodynamic benchmark for assessing an emergency drinking water device based on forward osmosis[J] . Desalination , 2008 , 227(1-3) : 34-45 .
- [31]Cath T Y , Gormly S , Beaudry E G , et al . Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space : Part I . Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis[J] . Journal of Membrane Science , 2005 , 257(1-2) : 85-98 .
- [32]Glew D N . Process for liquid recovery and solution concentration : CA , 723455[P] . 1965-12-14 .

(本文文献格式：邵文尧，张景云，吴盛华．正向渗透膜分离技术及其应用综述[J]．广东化工，2014，41(6)：96-98)

(上接第 104 页)

3.3 建立并实施 HSE 考核制度

适当的经济处罚，能够推动承包商加强现场 HSE 管理。在施工承包合同中，明确 HSE 考核规定，EPC 总承包成立 HSE 考核小组，对施工承包商进行每周考核和每月考核，考核内容包括关键岗位在岗时间、安全教育覆盖率、是否进行安全技术交底、隐患整改完成情况等，每周 HSE 考核是月度 HSE 考核的基础，月度 HSE 考核根据每周 HSE 考核和事故情况综合得出。取一定比例的建安费作为 HSE 考核费用，月度考核结果 HSE 考核费发放和违约扣款的依据。这样可以约束承包商的 HSE 行为，促进施工承包商完善 HSE 管理。

3.4 加强施工过程 HSE 控制

HSE 管理的目的不是事后惩罚，而是事前预防。做到这一点，就要在制度建设和制度执行上下工夫，和承包商签订安全生产协议，与承包商项目领导签订“安全生产责任书”，按照“管生产必须管安全”、“谁主管谁负责”、“谁施工谁负责”的原则，明确各自的安全生产责任，自上而下建立“安全生产责任体系”。

此外，对合格承包商的管理应首先解决好双方 HSE 体系的兼容问题。施工承包商在健全完善自身管理的前提下，其 HSE 工作应同时纳入到 EPC 总承包商的 HSE 体系进行协调管理，在 EPC 总承包方的组织协调及 HSE 保证体系的监督与协作下运行。这样，才能达到 HSE 管理体系有效结合，最大限度发挥管理优势。

3.5 评选合格的承包商

选择合格的施工承包商对于 EPC 项目工程管理至关重要。合格承包商的最终评价是综合了技术、质量、HSE 等多方面能力的表现，这些表现的最终效果以工程产品的形态出现的，在这种前提下产生的合格承包商，才会主动推进 HSE 管理。

4 结束语

总之，施工承包商 HSE 管理问题是一项系统工程，事关施工作业人员的人身安全和家庭幸福，因此只有不断探索，充分认识 HSE 管理工作的重要意义，才能采取切实可行的策略防止施工过程中的事故发生。

参考文献

- [1]马永红，王晓秋．浅谈国内与国际石化企业中 HSE 管理的差异[J]．集团经济研究，2007(219)：296．
- [2]于风清．夯实体系基础避免“两张皮”现象[J]．安全、健康和环境，2006，6(5)：7-9．

(本文文献格式：智利新．浅谈 EPC 项目中总包对分包的 HSE 管理策略[J]．广东化工，2014，41(6)：104)