

OPTIMAL DESIGNING AND OPERATION
FOR THE REVERSE OSMOSIS SYSTEM

反渗透系统 优化设计与运行

靖大为 席燕林 编著
贾世荣 审核



化学工业出版社

反渗透系统优化设计与运行

靖大为 席燕林 编 著

贾世荣 审 核



化学工业出版社

· 北京 ·

本书属于反渗透水处理系统设计与运行领域的工艺理论专著。书中介绍了元件特性参数、系统极限收率、多项特殊工艺、系统设计指标、膜堆基本结构、均衡通量、均衡污染、元件配置优化、管路结构优化、设计通量优化、双恒量与泵特性运行模式等系统工艺的基本概念；明确了系统脱除盐率与系统工作压力的设计方案检验原则；涵盖了两级、纳滤与海水淡化等类工艺形式。

书中关于元件、膜壳、膜段、管路及系统数学模型的介绍，关于膜元件透水与透盐两系数、各类污染层及浓差极化度的讨论，为深入研究系统运行规律与深度开发系统模拟软件奠定了基础。

本书可作高等院校分离膜水处理专业本科或研究生教材以及相关企业专业技术培训教材，也可供业内的理论研究人员及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

反渗透系统优化设计与运行/靖大为，席燕林编著.

—北京：化学工业出版社，2016.1

ISBN 978-7-122-25223-4

I. ①反… II. ①靖… ②席… III. ①反渗透膜-分离-
化工过程 IV. ①TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 224326 号

责任编辑：戴燕红
责任校对：陈 静

文字编辑：林 媛
装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 458 千字 2016 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：78.00 元

版权所有 违者必究

京广临字 2015-35 号



前言

FOREWORD

近 20 年以来,以反渗透技术为核心的分离膜水处理技术得到了高速的发展,广泛应用于化工、冶金、电力、电子、制药、食品、饮品、市政给水处理及市政污水处理等多个工业行业,已经成为海水及苦咸水淡化、纯水及高纯水制备、中水及污废水回用三大水处理领域中的主体工艺技术。目前在国内以反渗透工艺技术为核心,已经构成了相关产品的科研、开发、设计、生产、销售、安装、运行及服务的一个完整产业链条,形成了一个新兴的且高速增长的分膜水处理行业。

20 年前的分离膜水处理工艺,主要还是传统预处理加一级或两级反渗透系统。目前已经发展到了超滤或微滤的预处理工艺、反渗透与纳滤结合的主脱盐工艺、电去离子的淡水深度脱盐工艺以及膜蒸馏等的浓水减排工艺等涉及多项膜技术的综合工艺体系。工程规模也从 20 年前的每小时几吨或十几吨发展到了目前的每小时几千吨级水平。

近年来,国家及地方的科研立项向膜技术领域倾斜,膜技术原理及工程应用方面的专著大量出版。高等院校中给排水及环境工程专业的本科教学增加了膜技术相关内容,研究生的培养也向膜技术方向转移。这些变化对于反渗透膜技术及相关产业的发展均起到了巨大的推动作用。

但是,由于反渗透技术发展的时间较短,行业发展速度很快,原水水质条件恶化,工程对象要求各异,特别是相关的设计、制造、运行及服务等企业的技术水平参差不齐,致使不少工程存在各类设计与运行问题。出现这些问题的主要原因之一是缺乏完整的工艺理论及深入的工艺研究。虽然出版界关于膜技术的原理性著作已经很多,但对于系统设计及系统运行方面的工艺性质论著相对较少。

本书的编著旨在建立一整套较为完整的反渗透系统设计与系统运行的工艺理论,其中讨论的主要内容包括:

- (1) 各类预处理工艺及膜处理工艺的基本原理、基本工艺与基本参数。
- (2) 设计通量、设计收率、分段结构、双恒量模式等膜系统设计概念。
- (3) 反渗透及纳滤系统中膜堆的品种、数量、排列三大基本设计问题。
- (4) 膜系统中淡水背压、浓水回流、段间加压及淡水回流等特殊工艺。
- (5) 膜系统中膜壳、水泵、仪表、控制、清洗等辅助部分的典型设计。
- (6) 系统运行中的安装、调试、检测、诊断、应急、换膜及清洗过程。
- (7) 元件、膜堆及管路的运行数学模型与元件的透水系数及透盐系数。
- (8) 不同工作压力、脱盐率、膜压降三指标元件在系统中的优化排列。
- (9) 系统中给水、浓水及淡水管道或壳腔的结构、规格及流向的优化。
- (10) 原始系统及污染系统中沿流程的各项运行参数的分布及变化趋势。

- (11) 双级系统中提高脱盐率的工艺措施及保证脱盐率的最低元件性能。
- (12) 海水淡化工艺中工作压力、系统收率及膜堆结构等系统设计问题。
- (13) 纳滤膜系统脱盐及脱除有机物的特点与氧化纳滤膜的制备与应用。
- (14) 反渗透或纳滤系统运行模拟软件的基本功能、结构框图及其使用。

书中内容强调了：元件三项特性参数，系统两项极限收率，系统四大特殊工艺，系统设计八项指标，设计指标间十大关系，六支段膜堆结构，均衡通量与均衡污染，不同性能元件配置优化，系统管路结构参数优化，系统设计通量优化，双恒量与泵特性两类运行模式等系统工艺领域中的基本概念；明确了“高温、重污染及浓给水三条件检验系统脱除盐率，低温、重污染及浓给水三条件检验水泵工作压力”的设计方案检验原则；涵盖了两级、纳滤与海水淡化等系统工艺，从而形成了关于反渗透系统设计与运行的一套较为完整的工艺理论。

对于膜工艺的研究主要包括系统技术指标、系统基本结构、系统设计优化及系统运行优化等内容。工艺研究的基本手段是系统运行模拟，运行模拟的基本工具是运行模拟软件，而模拟软件的核心部分是元件、膜堆、管路及系统的相关数学模型。目前，各膜厂商在已推出的设计软件中均包含了相关模型，但欠缺的是软件功能不足与模型不公开透明，因此限制了系统计算的水平提高与系统研究的深入开展。针对目前现状，书中给出了膜元件的理想数学模型，全面介绍了元件、膜壳、膜段、管路、各类污染层、浓差极化度即一个完整系统的离散数学模型，深入讨论了膜元件的透水与透盐的理论及实用模型，示出了与上述模型相应的“系统运行模拟软件”程序框图，从而为深入研究系统运行规律与深度开发系统模拟软件奠定了基础。

本书关于膜元件及膜系统的特性分析及模型分析的内容，一方面旨在揭示膜工艺技术的内在规律，另一方面也是研究模拟软件过程中阶段性成果的展示，同时也希望这些内容能为更多学者及研究人员深入研究提供资料。

书中相关论述主要包括理论基础、数学模型、模拟计算及试验分析，各章节力求由浅入深，旨在为不同技术水平的理论研究人员及工程技术人员提供参考。本书也可作为高等院校相关专业本科或研究生膜技术课程的教材，特别希望相关专业的硕士生及博士生将本书中尚未解得的相关数学模型及尚待改进的软件功能加以完善，使反渗透系统及纳滤系统的工艺研究成为一个更加完善且不断发展的研究方向。

在本书相关的研究过程中，天津城建大学环境与市政工程学院的徐腊梅、毕飞、夏罡、王春艳、孟凤鸣、贾丽媛、贾玉婷、罗浩、苏宏、江海、董翠玲、马晓丽、李宝光、崔旭丽、马孟、朱建平、苏卫国、严丹燕、罗美莲、杨小奇、孙浩、李肖清、李菁杨、韩力伟、杨宇星、翟燕、王文凤、王文娜、黄延平、张智超等研究生同学做了大量且有效的试验与研究；业界著名专家徐平先生、海德能公司贾世荣先生与仲怀明工程师、天津城建大学程方教授与苑宏英教授在本书编写过程中给予了诸多帮助；多年来《膜科学与技术》《水处理技术》《工业水处理》《供水技术》《天津城市建设学院学报》等国内专业杂志均给予了大力支持，并特请贾世荣先生作了本书的审核工作，这里一并表示衷心的感谢。

本书内容主要源于笔者的工程经验及研究成果，多有不甚成熟部分，不足之处在所难免，敬请相关专家及广大读者予以批评指正。

编著者

2015年3月15日

目 录

CONTENTS

第1章 概论

1

- 1.1 膜工艺技术的定义 1
- 1.2 膜工艺技术的历史 1
- 1.3 反渗透膜技术应用 2
- 1.4 反渗透膜产品市场 2
- 1.5 反渗透技术的发展 4
 - 1.5.1 膜材料与膜结构 4
 - 1.5.2 元件结构的演化 4
 - 1.5.3 提高脱盐率水平 4
 - 1.5.4 降低膜工作压力 4
 - 1.5.5 提高抗污染能力 5
 - 1.5.6 提高抗氧化能力 5
 - 1.5.7 提高耐高压能力 6
 - 1.5.8 提高耐高温水平 6
 - 1.5.9 增大膜元件规格 6
 - 1.5.10 增加膜元件面积 7
 - 1.5.11 改变隔网的厚度 7
 - 1.5.12 改进隔网的形状 7
 - 1.5.13 增加膜袋的数量 7
 - 1.5.14 改进膜元件端板 7
- 1.6 纳滤膜技术的进步 8
- 1.7 反渗透的相关技术 8
 - 1.7.1 能量回收技术 8
 - 1.7.2 超微滤预处理 8
 - 1.7.3 膜生物反应器 9
 - 1.7.4 电去离子技术 9
 - 1.7.5 浓水利用技术 9
 - 1.7.6 压力容器技术 10
 - 1.7.7 膜清洗与保运 10

第2章 传统预处理工艺与技术

12

- 2.1 预处理工艺分类 12
- 2.2 砂滤与炭滤工艺 14
 - 2.2.1 混凝砂滤工艺 14
 - 2.2.2 砂滤工艺过程 16
 - 2.2.3 砂滤工艺特征 17
 - 2.2.4 活性炭滤工艺 17
 - 2.2.5 多路阀与容器 18
- 2.3 水质的软化工艺 20
 - 2.3.1 树脂软化工作原理 20
 - 2.3.2 树脂软化工艺过程 21
 - 2.3.3 树脂再生工艺过程 22
 - 2.3.4 树脂的顺逆流再生 23
 - 2.3.5 软化工艺设计参数 24
 - 2.3.6 多路阀与软化装置 24
- 2.4 除铁及除锰工艺 26
- 2.5 精密及保安滤器 26
- 2.6 水体的温度调节 27
- 2.7 多级离心加压泵 28
 - 2.7.1 水泵的不同类型 29
 - 2.7.2 水泵的规格参数 29

2.7.3 水泵规格与节能	31	2.9 预处理系统控制	36
2.8 预处理系统流程	32	2.9.1 恒流控制的系统特性 ..	36
2.8.1 预处理的工艺顺序	32	2.9.2 基频向下的调速方式 ..	37
2.8.2 预处理的流量梯度	34	2.9.3 水泵的回流与	
2.8.3 预处理的压力梯度	35	截流控制	37

第3章 分离膜工艺的技术基础

39

3.1 膜分离的性能	39	3.5 浓差极化现象	45
3.2 膜分离的分类	39	3.5.1 浓差极化的数学模型 ..	45
3.3 膜过程的机理	42	3.5.2 浓差极化的系	
3.3.1 多孔膜的筛分理论	42	统影响	46
3.3.2 致密膜的溶扩理论	43	3.6 分级工艺处理	47
3.4 错流运行方式	44		

第4章 超微滤预处理工艺技术

49

4.1 超微滤膜工艺技术	49	4.4.1 膜组件运行模型	56
4.1.1 膜材料及结构分类	49	4.4.2 洁净膜组件特性	56
4.1.2 膜组件结构与安装	49	4.4.3 污染膜组件特性	57
4.1.3 压力方向与回收率	50	4.4.4 膜通量清洗特性	58
4.1.4 膜组件的径流方向	51	4.5 超微滤系统前处理	59
4.1.5 超微滤膜工艺性能	51	4.5.1 前处理必要性	59
4.1.6 膜组件污染与清洗	52	4.5.2 叠片式过滤器	60
4.2 超微滤膜工艺结构	53	4.6 超微滤膜系统模型	61
4.2.1 分置式超微滤		4.6.1 膜组件微分方程模型 ..	61
工艺结构	53	4.6.2 膜组件离散	
4.2.2 浸没式超微滤		数学模型	64
工艺结构	54	4.6.3 膜系统运行	
4.3 超微滤膜系统设计	54	数学模型	64
4.4 超微滤膜系统运行	56	4.7 中空膜透水性测试	66

第5章 反渗透膜性能与膜参数

69

5.1 反渗透膜工艺原理	69	5.2.1 膜元件的标准	
5.1.1 半透膜与渗透压强	69	性能参数	72
5.1.2 反渗透膜过程原理	70	5.2.2 膜元件的运行	
5.1.3 膜片及膜元件结构	71	极限参数	76
5.2 膜元件的主要参数	72	5.2.3 膜元件给水水质	

极限参数	78	收率特性	83
5.3 膜元件的恒量参数	79	5.4.5 膜元件压降影 响因素	84
5.3.1 膜元件恒压力参数	79	5.5 元件各项水质特性	84
5.3.2 膜元件恒通量参数	80	5.5.1 膜元件的透盐率特性	85
5.3.3 膜元件膜压降参数	81	5.5.2 膜元件产水 pH 值特性	86
5.3.4 膜元件的三项指标	81	5.5.3 膜元件浓水 pH 值特性	87
5.3.5 膜元件的透水压力	81	5.5.4 膜过程的碳 酸盐平衡	88
5.4 膜元件的运行特性	82	5.6 膜元件浓差极化度	89
5.4.1 膜元件给水温度特性	82	5.7 各类物质的透过率	89
5.4.2 膜元件产水通 量特性	82		
5.4.3 膜元件给水含 盐量特性	83		
5.4.4 膜元件的回			

第6章 反渗透膜系统典型工艺

91

6.1 系统结构与技术术语	91	6.5.3 壳浓流量极限收率	107
6.1.1 系统典型结构	91	6.5.4 系统的极限回收率	107
6.1.2 膜堆结构术语	92	6.5.5 软件中的极限收率	108
6.2 设计依据与设计指标	92	6.6 系统结构与参数分布	108
6.2.1 系统设计依据	92	6.6.1 系统的串并联结构	108
6.2.2 系统工艺设计	94	6.6.2 膜系统的分段结构	109
6.3 膜品种与系统透盐率	94	6.6.3 沿流程的参数分布	111
6.4 设计导则与元件数量	95	6.7 系统的运行能耗分析	113
6.4.1 系统设计导则	95	6.8 恒量运行的设备保证	113
6.4.2 系统元件数量	97	6.8.1 高压水泵规格	114
6.5 膜系统的极限回收率	97	6.8.2 浓水截流阀门	114
6.5.1 难溶盐的极限收率	97	6.9 阻垢剂的功能与使用	115
6.5.2 浓差极化极限收率	104		

第7章 反渗透膜系统特殊工艺

117

7.1 浓水回流工艺	117	7.2.5 均衡通量附加功效	124
7.2 通量均衡工艺	119	7.2.6 端通量比与膜品种	125
7.2.1 通量失衡相关问题	119	7.3 分段供水工艺	125
7.2.2 首段淡水背压工艺	121	7.4 淡水回流工艺	126
7.2.3 首末段间加压工艺	122	7.5 一级半脱盐工艺	127
7.2.4 元件品种优配工艺	123	7.6 监测控制系统	128

7.6.1 仪表监测手动控制	128
7.6.2 仪表监测自动控制	129

7.7 在线清洗系统	129
------------	-----

第8章 膜系统典型设计与分析

131

8.1 小型规模系统设计	131	水比值	138
8.1.1 单段结构系统	131	8.4.2 大型规模的	
8.1.2 两段结构系统	134	系统结构	139
8.1.3 三段结构系统	135	8.4.3 大型系统的	
8.1.4 小型系统总结	136	膜堆特征	141
8.2 混型元件系统设计	136	8.5 系统的规模与成本	142
8.3 中型规模系统设计	137	8.6 系统设计基本要素	143
8.4 大型规模系统设计	138	8.7 设计软件计算误差	143
8.4.1 系统的段壳浓			

第9章 反渗透膜系统运行分析

144

9.1 膜系统中各项平衡关系	144	9.4.2 无调节水泵条件	153
9.1.1 系统的流量压力平衡	144	9.4.3 可调节水温条件	153
9.1.2 系统功耗与功率平衡	145	9.5 提高脱盐率的应急措施	153
9.2 可调节水泵系统的运行	146	9.5.1 改变工艺或参数	153
9.2.1 收率变化的影响	146	9.5.2 改变膜堆的结构	154
9.2.2 温度变化的影响	147	9.6 系统的装卸与启停过程	155
9.2.3 污染加重的影响	148	9.6.1 系统的安装过程	155
9.2.4 恒流量与恒压力	149	9.6.2 元件的装载过程	156
9.3 无调节水泵系统的运行	149	9.6.3 系统的启动过程	156
9.3.1 收率变化的影响	149	9.6.4 系统的运行过程	157
9.3.2 温度变化的影响	151	9.6.5 系统开停机过程	157
9.3.3 污染加重的影响	151	9.6.6 系统的停运保护	158
9.3.4 回收率与产水质	152	9.6.7 元件的卸载过程	158
9.4 提高产水量的应急措施	152	9.6.8 系统的清洗周期	158
9.4.1 有调节水泵条件	153	9.7 膜工艺系统的中型试验	159
		9.7.1 中试的必要与可行	159
		9.7.2 中试过程注意事项	159

第10章 系统污染、故障与清洗

161

10.1 污染的分类与分布	161	10.1.2 沿流程的污染分布	162
10.1.1 膜系统的污染分类	161	10.1.3 沿高程的污染分布	163

10.1.4 元件内的污染分布	164	10.6.2 在线化学清洗	175
10.2 膜系统污染的影响	166	10.6.3 元件离线清洗	176
10.2.1 无机污染的影响	167	10.7 系统性能的标准化	177
10.2.2 有机污染的影响	168	10.7.1 参数标准化基	
10.2.3 生物污染的影响	169	本概念	177
10.2.4 混合污染的影响	169	10.7.2 海德能的标	
10.3 系统的污染与运行	170	准化模型	178
10.4 污染的发展与对策	171	10.7.3 陶氏化学标	
10.4.1 膜系统污染的发展	171	准化模型	179
10.4.2 污染与通量的均衡	171	10.8 元件性能指标测试	180
10.4.3 污染膜元件的重排	172	10.8.1 运行条件下的测试	180
10.5 污染与故障的甄别	173	10.8.2 标准条件下的测试	181
10.6 在线与离线的清洗	174	10.8.3 衰减条件下的测试	181
10.6.1 在线水力冲洗	174		

第11章 元件及系统的数学模型

183

11.1 膜元件的理论数学模型	183	11.4.1 多元函数的	
11.1.1 元件理想结构模型	183	回归分析	196
11.1.2 元件理论数学模型	184	11.4.2 透过系数的	
11.2 膜系统的离散数学模型	186	理论模型	197
11.2.1 单一元件离散模型	186	11.4.3 透过系数的实	
11.2.2 串联元件离散模型	189	用模型	202
11.2.3 并联膜壳离散模型	189	11.5 膜元件的阻力与	
11.2.4 单一膜段离散模型	190	极化系数	204
11.2.5 多段系统离散模型	190	11.5.1 给浓水流道阻	
11.3 膜系统的管路数学模型	191	力系数	204
11.3.1 给浓水管道		11.5.2 膜元件浓差	
结构模型	191	极化系数	205
11.3.2 产淡水管道		11.6 元件污染层的透过系数	205
结构模型	194	11.6.1 有机污染层的透	
11.3.3 给浓水壳联		过系数	206
结构模型	195	11.6.2 无机污染层的	
11.4 膜元件的透水及		透过系数	206
透盐系数	196	11.7 浓差极化层的透过系数	209

第12章 元件、管路及通量优化

210

12.1 系统元件的优化配置	210	12.1.2 元件指标与系统	
12.1.1 元件指标与系统		通量比	212
透盐率	210	12.1.3 单指标差异元件	

的配置	212	12.2.4	膜元件的产水 含盐量	220	
12.1.4	三指标差异元 件的配置	212	12.2.5	壳联结构与膜 壳接口	220
12.1.5	离线洗后元件优 化配置	215	12.2.6	元件与管路混 合优化	221
12.1.6	新旧各半元件优 化配置	215	12.3	通量优化与通量调整	222
12.1.7	系统中的元件 更换方式	216	12.3.1	最低费用的通 量优化	222
12.2	管路结构参数的优化	218	12.3.2	季节性系统 通量调整	224
12.2.1	系统径流方向 的优化	218	12.3.3	峰谷性系统 通量调整	227
12.2.2	给浓管道参 数的优化	218	12.3.4	时变性系统 通量调整	228
12.2.3	产水径流方向 的优化	219			

第13章 两级系统的工艺与优化

229

13.1	两级系统的工艺结构	229	13.4	调整系统给水 pH 值	234
13.2	二级系统的工艺特征	230	13.5	两级系统的试验分析	235
13.2.1	二级系统设计通量	230	13.5.1	一级透盐率的 影响因素	235
13.2.2	二级系统的 回收率	230	13.5.2	透盐率与给水 的 pH 值	236
13.2.3	二级系统浓 差极化	230	13.5.3	二级系统的透盐 率特性	237
13.2.4	二级系统元件品种	231	13.5.4	两级系统的透 盐率特性	238
13.2.5	二级系统流程长度	231	13.5.5	不同透盐水平系 统配置	240
13.2.6	二级系统段 壳数量	232	13.6	两级系统清洗与换膜	241
13.2.7	二级系统元 件数量	233	13.6.1	两级系统的清洗	241
13.3	二级系统的给水脱气	233	13.6.2	两级元件的配置	241
13.3.1	脱气塔工艺	233			
13.3.2	脱气膜工艺	234			

第14章 纳滤系统的设计与运行

243

14.1	纳滤膜工艺技术	243	14.4	纳滤脱除有机物	247
14.2	纳滤膜系统应用	243	14.5	氧化改性纳滤膜	249
14.3	纳滤膜系统工艺	244	14.5.1	废弃反渗透膜现状	249

14.5.2	氧化纳滤膜的制备	250	14.6.2	纳滤元件运行特性曲线	254
14.5.3	氧化纳滤膜的稳定 ..	251	14.7	纳滤元件透过系数	255
14.5.4	氧化纳滤膜的应用	252	14.7.1	纳滤元件系数特性模型	256
14.6	纳滤元件运行特性	252	14.7.2	纳滤元件系数特性曲线	257
14.6.1	纳滤元件运行特性模型	253			

第15章 海水及亚海水淡化系统

259

15.1	海水成分及总含盐量	259	30g/L 系统	265	
15.2	海淡工艺的脱硼处理	260	15.8	亚海水淡化系统设计	266
15.3	海淡系统的工作压力	260	15.8.1	给水含盐量 20000mg/L 系统	266
15.4	海淡系统的最高收率	261	15.8.2	给水含盐量 15000mg/L 系统	267
15.5	海淡系统的温度调节	261	15.8.3	给水含盐量 10000mg/L 系统	267
15.6	海淡系统的能量回收	263	15.8.4	给水含盐量 5000mg/L 系统	267
15.7	海水淡化的系统设计	264			
15.7.1	给水含盐量 35g/L 系统	264			
15.7.2	给水含盐量				

第16章 膜系统的运行模拟软件

269

16.1	系统设计与运行模拟	269	16.4	系统模拟的程序框图	276
16.2	模拟软件的基本功能	270	16.4.1	系统模拟计算框图 ..	277
16.2.1	系统基本参数输入 ..	270	16.4.2	膜段内部计算框图	278
16.2.2	系统运行方式设置	272	16.4.3	膜壳内部计算框图	280
16.2.3	运行模拟计算报告	273	16.4.4	单支元件计算框图	280
16.3	系统参数的各项修改	274	16.4.5	模拟软件计算分析 ..	281
16.3.1	元件参数修改	274	16.5	模拟软件的应用范例	282
16.3.2	元件特性修改	274	16.6	模拟软件的开发前景	283
16.3.3	配管参数修改	275			
16.3.4	联壳参数修改	276			

索引

284

参考文献

286

第1章

概论

1.1 膜工艺技术的定义

分离膜系指具有组分分离功能的半透膜，理想半透膜应能实现部分组分的绝对透过与其余组分的绝对截留，而现实世界中的半透膜均为能够实现组分相对分离而非绝对分离的非理想半透膜。

按物态划分，物质分为固态、液态与气态，半透膜可以是固态膜、液态膜和气态膜。从组分分离的观点看，被分离物质可以是单相的也可以是混相的，组分分离可分类为固固、固液、固气、气液、气气及液液分离六大类。分离膜水处理领域用膜仅为固态膜，分离过程涉及悬浮物与水的固液分离，溶解气体与水的气液分离，溶解固体与水（或溶剂与溶质）的液液分离。

膜分离技术是多学科交叉的高技术，膜材料与膜制备属于化工材料学科，膜分离过程属于化工传递学科，膜分离设备属于化工机械学科，膜分离的对象又涉及采掘工程、给水工程、化学工程、热力工程、冶炼工程、环境工程、生物工程、制药工程、食品工程等诸多相关工程领域。

按照物质选择透过膜的动力源划分，膜过程可分为两类：一类的动力源于被分离物质之内在能量，物质从高能位流向低能位；另一类的动力源于被分离物质之外的能量，物质从低能位流向高能位。膜过程按推动力性质也可以划分为压力梯度、浓度梯度与电势梯度三类推动力，物质总是从高梯度值处向低梯度值方向移动。

膜分离工艺与蒸馏、离心、混凝-沉淀、硅藻土、陶瓷玻璃及离子交换等其他过滤及分离工艺相比，具有常温度环境、低工作压力、无相变、无滤料溶出、高效、节能、环保、单元化、占地面积小等一系列特点，从而具有显著的市场竞争优势。在国内地价快速上涨形式下，膜工艺仅占地面积优势一项，就已大部抵消掉其价格偏高之劣势。

1.2 膜工艺技术的历史

渗透现象很早即被人类所发现，而反渗透膜技术是20世纪后半叶以来得以迅速发展的新型水处理及化工分离技术。法国学者阿贝·诺伦特（Abbe Nollet）早在1784年就发现水能够自发地扩散到装有酒精的猪膀胱内，从而首次揭示了膜分离现象。1864年Schmidt用牛心包膜提取阿拉伯胶的过程堪称世界上的首次超滤试验。1907年Bechhold制取了多孔火棉胶膜，并发表了首篇微滤膜研究报告。19世纪发现的Fick定律促进了膜扩散与渗透压的研究，20世纪20年代Vant Hoff与J·W·Gills建立了稀溶液理论以及渗透压与其他热力

学性能间的关系，为渗透现象的研究奠定了理论基础。

1953年美国佛罗里达大学的C·E·Reid发现了醋酸纤维素具有的良好半透性；1960年美国加利福尼亚大学的Yuster, Loeb与Sourirajan制成了第一张高脱盐率、高透水率的非对称型醋酸纤维素膜，为反渗透技术的工业化奠定了基础。1964年美国通用电气公司制成了卷式反渗透膜组件，1965年美国加利福尼亚大学研制出管式反渗透膜组件。20世纪70年代初美国杜邦(Dupont)公司研制出芳香聚酰胺材料中空式反渗透膜组件；80年代初出现了芳香聚酰胺复合型卷式膜；90年代初开始反渗透技术在全球进入了更加广泛和高速的开发与应用时代。进入21世纪以来，反渗透膜产品进入了更大规模工业化生产阶段。

我国1958年开始进行离子交换膜技术的开发，1966年与1975年分别开始反渗透与超滤膜的研究与开发。国家自“六五”计划以来，持续在膜技术特别是反渗透技术领域投入了大量人力与资金进行技术与产品开发，并相继在杭州海洋二所与天津工业大学建立了两个重点研发与生产基地，使国产反渗透膜技术开发取得了巨大进展。随后的辽宁兴城8271厂、江苏常州能源设备总厂、河北石家庄阿欧环境技术有限公司等企业引进设备与技术生产反渗透膜，而目前的北京时代沃顿科技有限公司、浙江杭州北斗星膜产品有限公司等十余家国内知名企业在反渗透膜技术的开发与膜产品的制造领域做出了显著贡献，目前已经占有超过了10%的国内市场；而海南立升、天津膜天、山东招金及北京坎普尔等国内大量超微滤厂商的产品已经相当成熟，不仅在国内占领了大半市场，并早已打入东南亚及其他国际市场。

1.3 反渗透膜技术应用

近20年来，国内以反渗透为代表的分离膜水处理技术的应用得到了快速的推广；这一现象既得益于国家经济实力的提升、更高工业水平的要求、膜技术自身水平的提高，也受到环境水体污染与水源逐渐枯竭等因素的促进。

由于微电子行业中需要低含盐量及低悬浮物纯水在电子芯片制备过程进行冲洗之用，电子行业成为膜技术的早期典型应用领域之一。随着反渗透脱盐工艺技术逐步替代多效蒸馏、离子交换及电渗析等早期技术，目前该技术已经成为化工、电力、冶金、电子、制药、食品、饮品及直饮水等多个工业行业给水深加工或污水回用处理的主流工艺，并开始进入市政给水及市政污水处理领域。甚至在高档花卉等种植业以及观赏鱼类等养殖业等新型农业行业也常采用反渗透工艺制成纯水，再配以相应的营养成分后加以使用。

反渗透为代表的膜工艺技术在纯水与超纯水制备、中水与污水回用、海水与苦咸水淡化等各个领域中得到广泛应用的同时，逐步形成了一个以反渗透膜技术为核心，保持高速发展的新型膜法水处理行业。

1.4 反渗透膜产品市场

半个世纪以来，世界范围内众多相关的教育机构、研究机构与生产企业广泛开展了膜技术的研究与膜产品的开发，其中包括制膜材料、制膜工艺、元件制备、系统设计、应用工艺、清洗工艺等多方面内容。但是，目前世界范围内反渗透及纳滤膜的大型工业规模生

产仅集中于美国、日本及韩国等少数国家的少数企业，其中最为著名的卷式反渗透膜厂商包括美国的 Dow/Filmtec（陶氏）、Nitro Denko/Hydranautics（海德能）、Koch（科氏）/Fluid system（流体）、GE/Osmonics/Desal、Trisep，日本的 Nitro Denko（日东）、Toray（东丽），韩国的 TCK/Csm（东玺科）等几家企业。

在反渗透膜产品的销售量方面，1995 年国内销售的 8in 与 4in 膜元件不超过 1000 支与 5000 支。2005 年国内销售 8in 与 4in 元件分别达到约 12 万支，2in 元件数量达到约 25 万支。2014 年国内销售 8in 与 4in 元件已经分别超过 60 万支与 40 万支水平。

回顾国内反渗透技术近 20 年的发展历程不难发现，该技术的高速发展主要源于六大促进因素：一是反渗透膜技术自身拥有的技术先进性，使多效蒸馏、离子交换、电渗析等早期的脱盐工艺逐一让出了主流工艺位置；二是国内经济的持续高速发展，使国内膜技术市场呈现出迅猛的发展速度与巨大的发展潜力；三是国内水资源的日益短缺与水环境的日趋恶化，使膜法水处理的应用从给水深加工扩展到污水废水的资源化处理；四是人民币汇率不断升值、关税持续下调，有效提高了国内企业对于进口膜元件及其相关产品的购买力；五是反渗透工艺配套产品的国产化，使反渗透技术相关工程成本及膜处理工艺运行成本不断下降；六是国内不断引进及开发膜生产技术，不同程度地实现了反渗透膜产品的国产化。

20 年前的反渗透膜产品市场几乎是 Filmtec 的一统天下。当时膜元件的价格不菲，绝大多数国内水处理工程用户不敢问津。随着 Hydranautics、CSM、Toray 等国外产品的大举进入，世界上具有工业规模的各大反渗透膜厂商的产品全面登陆国内市场。一些国外厂商在沿海地区纷纷建立保税库以缩短贸易周期，Nitro Denko/Hydranautics 公司率先于 2002 年在上海（松江）独家斥资建厂卷膜，日本 Toray 公司与国内蓝星公司合作在北京生产膜片，以降低生产成本。以北京时代沃顿公司为代表的国产膜厂商，先行技术设备引进，后续自主产品研发，迅速实现市场扩展，进一步加剧了膜市场的多元格局及竞争的激烈程度。膜产品价格战的惨烈及市场信息的快捷使膜产品的研发、生产、销售、服务各环节已无暴利可言，而产品质量战的结果加速了膜产品性能的快速进步。

在反渗透工艺配套产品的发展过程中，早期是国外产品间的相互竞争，后期是进口产品国产化与国内产品争相出口。目前与反渗透工艺配套的膜元件、膜容器、高压泵、流量计、压力表、多路阀、玻璃钢容器、叠片式滤器、纤维过滤器、精密（保安）过滤器及各类管材等进口产品在国内产品面前已无过多优势。这一国产化过程中不仅催生了大量的国内专业企业、产出了各种国产化产品，也降低了此类产品的市场价格、促进了反渗透水处理技术的广泛应用。

近 20 年来国内市场对于反渗透技术及其产品经历了一个从陌生到熟悉，从缺乏购买力到逐步成为世界上发展最快、最大规模及最具潜力市场的演变过程。在国际贸易的内容方面，从成套设备进口、散件进口国内组装，到配套器件国产化、配套器件出口甚至成套设备出口，国内分离膜水处理设备制造行业已经取得了长足的进步。

反渗透膜产品自 20 世纪 80 年代中期开始进入国内市场，最早用于电子、医药行业的高纯水制备，并逐步用于其他工业及民用给水深加工。进入 21 世纪以来，国内水资源短缺及水污染形势的日趋严峻，使反渗透技术在给水深加工处理、污水资源化处理及海水淡化处理等领域的应用得到大幅扩展。随着工程规模的不断扩大，且为达到减排或零排的目的，甚至反渗透系统浓水的再加工也成为重要的发展方向。

1.5 反渗透技术的发展

随着反渗透技术应用领域的不断扩展、相关工程规模的不断扩大,反渗透膜技术的自身水平也在不断地提高。反渗透膜技术与膜工艺主要沿着加强分离功能、提高工艺水平与克服膜体污染三条主线向前发展。加强膜分离功能方面主要包括提高脱盐率、降低工作压力等项内容;提高工艺能力方面主要包括提高抗氧化能力、加大膜元件规格、提高膜元件承受压力、减少过膜元件压力损失等项内容;克服膜体污染方面主要包括增强材料亲水性、降低膜表面粗糙度、膜表面电荷中性化等项内容。

1.5.1 膜材料与膜结构

工业用反渗透膜的材料主要分为醋酸纤维素(CA)与芳香聚酰胺(PA)两大类,醋酸纤维膜与芳香聚酰胺膜相比,前者亲水性好、抗氧化性强、表面光滑,而后者的工作压力低、耐酸碱性强、耐生物污染、产水量高,具有更强的化学稳定性。醋酸纤维素膜是反渗透膜的早期产品,日本东洋纺公司目前尚在坚持醋酸纤维素中空膜产品的生产,而绝大部分其他膜厂商已相继转用芳香聚酰胺膜材料。目前芳香聚酰胺膜技术以其优越的性能得到了快速发展与广泛应用。

早期CA单质膜结构的分离材料较厚,同时起着分离与支撑作用,其透速率较低、工作压力较高、膜工艺效率较差。后期PA复合结构的分离层与支撑层材料相异,有效分离层极薄,透速率较高,工作压力较低,大大提高了膜工艺的效率。复合结构不仅已成为卷式膜的基本膜体结构,中空式膜体也开始向复合结构发展。

早期的纳滤膜沿用聚酰胺材料,其脱盐率长期居高不下,因而限制了其使用的效果与范围。近期的纳滤膜材料开始使用磺化聚醚砜等多种材料,有效地降低了脱盐率,扩展了其应用领域。

1.5.2 元件结构的演化

反渗透膜元件的结构形式中,板式、中空及管式结构的市场相对狭窄。作为早期中空膜厂商代表的美国杜邦公司(Du Pont)已经停止其中空膜的生产,著名的日本东洋纺(Toyobo)中空膜的销量也极其有限。卷式膜结构因性价比高、对给水预处理要求低、应用领域广,而赢得了巨大的市场份额。目前,卷式膜因发展的高速度及广阔的市场占有率,使其几乎成为反渗透膜的代名词。

1.5.3 提高脱盐率水平

反渗透工艺的主要目的是脱除给水中的盐分,反渗透膜的主要技术指标是脱盐率。醋酸纤维素膜脱盐率仅有约95%,芳香聚酰胺复合膜脱盐率可高达99.5%,近年来各膜厂商又相继推出了更高脱盐率的膜品种。高脱盐率膜品种不仅可提高产水水质,提高系统工作效率,减轻树脂交换床或EDI等后处理工艺的负荷,甚至可使一级高脱盐率膜系统的脱盐水平达到两级较低脱盐率系统水平,从而有效地简化了系统结构。

1.5.4 降低膜工作压力

反渗透工艺是以膜两侧压差为工作动力,因此施于膜元件给浓水侧的工作压力水平成

为重要的技术指标。早期芳香聚酰胺复合膜的工作压力为 1.5MPa, 近 20 年来陆续面世的低压及超低压复合膜的工作压力降至 1.0MPa 及 0.7MPa。工作压力的降低既可降低给水泵的设计压力与管路的额定压力, 减少了设备投资; 更可以直接降低膜系统的电功率损耗, 尽显膜技术的低能耗优势。降低工作压力是以特定产水通量 (也称水通量、膜通量或通量) 为基准, 故降低工作压力的另一提法是在特定工作压力条件下提高膜体产水通量。

当膜工作压力低于 1.0MPa 时, 系统浓水渗透压将与纯驱动压位于同一数量级。低压膜系统中, 在高系统收率、高给水温度、高给水盐量及长系统流程工况下, 将造成系统流程中各膜元件通量的严重失衡。因此, 超低压膜的优势主要体现于商用及民用小系统或低含盐量给水的限定环境。

1.5.5 提高抗污染能力

膜污染是膜过程的伴生现象, 故增强膜材料的抗污染能力始终是膜制备技术发展的重要目标之一。提高反渗透膜的抗污染能力, 主要是改善膜的粗糙度、电荷性及亲水性等方面。

① 降低膜表面粗糙度 由于聚酰胺材质及复合结构的特征, 聚酰胺复合膜表面较为粗糙, 易于污染且难于清洗, 故各膜厂商竞相采取措施以降低膜表面的粗糙程度。海德能公司的低污染膜 (LFC1、LFC3 系列) 在原有的聚酰胺复合膜上再复合一层抗污染材料, 以增强复合膜表面的平整度, 并增强了膜表面的化学抗污染能力。陶氏化学公司的低污染膜 (BW30-FR 系列) 直接提高了聚酰胺膜表面的光滑度, 即具有较强的物理抗污染性能。

② 调整膜表面电荷极性 聚酰胺膜表面一般带有少量负电荷, 易于形成正电性胶体污染。为了同时降低膜表面的正负电性胶体污染, 部分膜厂商推出电中性膜品种。在脱盐效果方面, 带正电荷膜对于正离子的脱除率更高, 带负电荷膜对于负离子的脱除率更高。如将带不同性质电荷的膜品种用于前后两级反渗透系统, 可分别对水体中的正负离子产生较高脱除率, 从而有效提高两级系统的整体脱盐率水平。

③ 提高膜材料的亲水性 聚酰胺等有机膜材料的原始性能是疏水性, 而疏水膜的水透过性能及抗有机物污染性能均差, 故各膜厂商均在材料改性即提高膜亲水性方面进行各种努力并取得了显著进展。

1.5.6 提高抗氧化能力

在水处理工艺领域内, 水体中氧化剂含量是一个重要指标, 它是工艺流程中染菌或生藻的有效抑制物, 也是高分子膜材料降解的主要原因。反渗透工艺流程中最佳的氧化剂分布是: 在预处理工艺首端投放适量氧化剂, 在各预处理工艺中保持氧化剂浓度, 以维护工艺过程的无菌藻状态; 在膜处理工艺中截留氧化剂, 并防止膜系统的微生物污染。实现这一理想抑菌过程的重要一环是反渗透膜的高抗氧化性。

聚酰胺材料的抗氧化性较差, 对给水中的游离氯含量一般只存在 $1000\text{h}\cdot\text{mg/L}$ 及 0.1mg/L 浓度的耐受能力。对自来水水源, 游离氯本已经达到杀菌要求浓度, 而对地表水等无氯含量水源, 预处理系统首端需要加氯灭菌。为满足反渗透膜的低氯浓度要求, 预处理系统末端需增加除氯工艺, 从而增加了系统的预处理成本。此外, 从除氯工艺位置开始至整个膜系统流程均无杀菌剂保护, 微生物的滋生在所难免。特别是在膜元件的给浓水通道中, 有机物的截留与无杀菌剂保护状态, 必然会导致微生物污染。降低系统成本且免于