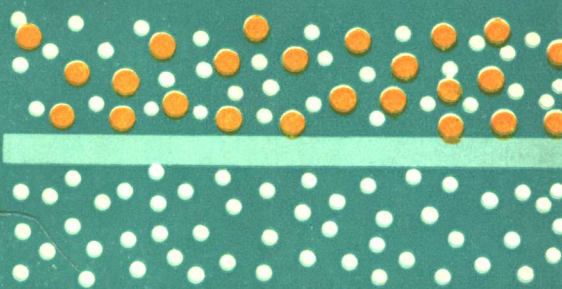


膜法水处理技术

邵 刚 编著

MOFA
SHUICHULI
JISHU



冶金工业出版社

T0028.8

7

膜法水处理技术

邵 刚 编著



冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 提 要

本书主要介绍膜分离技术的发展概况,对各种膜过程的原理、膜的制备、工艺计算、设备设计、工艺流程及在水处理方面的应用等进行了较详实的论述。

全书共分六章。第一章膜分离技术概论,第二章电渗析,第三章反渗透,第四章超滤,第五章液膜分离技术,第六章其它膜分离过程。

本书可供从事水处理专业的科研、设计、管理人员,膜技术研究和生产人员及高等院校的给水排水、环境保护、化工、冶金、食品等有关专业的师生阅读和参考。

膜法水处理技术

邵 刚 编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北香河县第二印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张111 1/8 插页1 字数289千字

1992年6月第一版 1992年6月第一次印刷

印数 00,001~3,000册

ISBN 7-5024-0954-8

X·31 定价7.10元

前 言

膜分离技术是在本世纪50年代发展起来的一门新兴高技术边缘学科，70年代后在各个工业领域及科研中得到大规模应用，发展十分迅速，受到各方面的注视。而各种膜分离过程，首先是在水处理方面得到应用，而后才推广到其它方面，目前已在冶金、石油、化工、食品、医药、仿生等许多领域推广应用。

各种膜分离过程在水处理方面的应用专著，目前在我国尚不多见，这对推广膜法水处理技术是十分不利的。为了弥补这一不足，作者根据历年来发表的一些专题报告，诸如电渗析技术及其在水处理方面的应用、反渗透技术及其在水处理方面的应用及液膜分离技术及其应用等，结合自己的研究和工作体会，参考部分国内外资料编成本书，目的是想在我国推广膜法水处理技术方面，起点微薄的作用。

由于作者水平有限，时间仓促，书中一定会有不少缺点和错误，希望读者予以批评指正。在本书的编写过程中得到冶金工业部建筑研究总院有关领导的支持和帮助，还得到尹春林、刘黎明、聂小苇等同志的支持和帮助，在此一并表示感谢。

编者

1991年7月

目 录

前言

第一章 膜分离技术概论

第一节 膜分离技术发展概况	1
第二节 膜分离概念及其分类	2
一、膜分离概念	2
二、膜分离法分类	3
第三节 膜分离技术的特点及发展动向	3
一、膜分离技术的特点	3
二、膜分离技术发展动向	7

第二章 电渗析

第一节 电渗析技术的发展及特点	11
一、电渗析技术的发展概述	11
二、电渗析技术的特点	12
第二节 电渗析基本原理及过程	13
一、渗析过程	13
二、电渗析过程	15
三、离子交换膜的选择性透过机理	17
四、电渗析脱盐的基本原理	19
第三节 离子交换膜	20
一、对离子交换膜的性能要求	20
二、离子交换膜的分类	21
三、离子交换膜的制备	23
第四节 电渗析装置	27
一、对电渗析器的要求	32
二、电渗析器的主要部件	32

三、电渗析器的组装	37
第五节 电渗析运行工艺参数	41
一、极限电流密度及其测定	41
二、电渗析的浓度极化与结垢	44
三、流速与压力的确定	47
四、对进、出水水质的要求	47
第六节 电渗析水处理工艺及设计计算	48
一、电渗析水处理工艺	48
二、电渗析除盐的设计计算	51
三、设计计算举例	58
第七节 电渗析器的运行与维护	60
一、电渗析器的运行	60
二、电渗析器的维护	60
三、电渗析常见故障及其消除方法	63
第八节 填充床电渗析	63
一、填充床电渗析的原理	67
二、填充床电渗析装置及其再生问题	69
三、填充床电渗析的特性	70
第九节 高温电渗析	71
第十节 电渗析技术在水处理方面的应用	73
一、苦咸水及海水淡化	73
二、海水浓缩制盐	76
三、纯水的制备	77
四、工业废水处理	85
五、放射性废水处理	88
六、电渗析在其它方面的研究与应用概况	95

第三章 反渗透

第一节 渗透和反渗透	96
一、渗透压	96
二、反渗透原理	97
三、反渗透膜透过机理	97
四、反渗透膜的基本迁移方程	100

第二节 反渗透膜的制备及性能	102
一、膜材料	102
二、醋酸纤维素膜的制备 (CA膜)	103
三、聚酰胺膜的制备 (PA膜)	108
四、动力形成膜的制备	109
五、反渗透膜的除盐能力	111
第三节 反渗透装置的几种型式	114
一、板框式反渗透装置	114
二、管式反渗透装置	115
三、螺旋式反渗透装置	119
四、中空纤维式反渗透装置	122
五、主要附属设备——高压泵	127
第四节 反渗透工艺参数	127
一、料液状态参数	127
二、化学工程参数	128
三、浓差极化	129
四、膜的清洗与保存	130
第五节 反渗透的设计计算及工艺流程	131
一、反渗透过程基本方程式	131
二、反渗透设备的设计	135
三、反渗透工艺设计中常见的几种形式	146
四、反渗透系统的预处理过程	149
五、反渗透的运行操作	155
六、反渗透设计计算示例	158
第六节 反渗透在水处理方面的应用	163
一、海水和苦咸水淡化	163
二、纯水和超纯水制备	169
三、城市及工业用水处理	172
四、城市污水处理	172
五、工业废水处理	176
六、放射性废水处理	182
七、其它方面的应用	187

第四章 超 滤

第一节 超滤的基本理论	190
一、超滤原理	190
二、超滤的基本传质理论	191
第二节 超滤膜的特性及制备方法	197
一、超滤膜的特性	197
二、超滤膜的制备	198
第三节 超滤装置	203
一、板框式组件	203
二、管式膜组件	204
三、螺旋式组件	204
四、毛细管式组件	205
五、条槽式膜组件	206
六、中空纤维式组件	206
第四节 影响超滤过程的因素	212
一、超滤透过通量	212
二、膜的寿命	215
三、膜的清洗和消毒	215
第五节 超滤工艺流程及设计计算	216
一、超滤的基本工艺流程	216
二、超滤的设计计算	217
第六节 超滤在水处理方面的应用	221
一、与反渗透联合制备高纯水	221
二、生活污水处理	222
三、工业废水处理	225
四、放射性废水处理	233
五、超滤的其它应用	235

第五章 液膜分离技术

第一节 概述	238
第二节 液膜及其分类	239
一、液膜的定义	239
二、液膜的分类	239

第三节 液膜分离机理	242
一、无载体液膜分离机理	242
二、有载体液膜分离机理	243
三、含浸型液膜透过机理	250
第四节 液膜的制备及分离操作程序	252
一、乳化液膜的制备	252
二、液膜分离操作程序	263
三、隔膜含浸型液膜的制备及操作程序	266
第五节 影响液膜分离的因素	269
一、液膜乳液成分的影响	269
二、混合强度的影响	271
三、接触时间的影响	271
四、连续相pH值的影响	272
五、乳水比的影响	272
六、试剂比的影响	273
七、液膜稳定性的影响	273
第六节 液膜渗透速率方程及分离模型	275
一、液膜分离效率	275
二、液膜渗透速率方程	276
三、液膜传质数学模型	279
第七节 液膜电渗析	281
第八节 液膜技术在水处理方面的应用	282
一、有机废水处理	282
二、重金属废水处理	288
三、铀的分离与回收	299
四、稀土元素的分离与回收	301
五、含阴离子 (PO_4^{3-} 、 NO_3^-) 的废水处理	302
六、海水及苦咸水淡化	303
七、其它方面的应用	304
第九节 液膜技术的评价	307
一、液膜技术的优缺点	307
二、液膜技术的经济性	308

第六章 其它膜分离过程

第一节 微孔过滤	310
一、微孔过滤原理	310
二、微孔滤膜的特性	311
三、微孔滤膜的制备方法	311
四、微孔滤膜的种类和应用范围	312
五、微孔过滤设备及操作要求	314
六、微孔过滤在水处理方面的应用	317
第二节 渗析法	318
一、渗析法原理	319
二、渗析法的应用	322
第三节 气态膜	324
一、气态膜原理	324
二、气态膜的应用	326
第四节 渗透蒸发	326
第五节 气体分离膜	327
第六节 各种膜分离技术的联合使用及与其它常规水处理 方法的联合使用	328
附录 1 极限电流测定方法	329
附录 2 我国膜及其装置的部分生产厂家及产品介绍	337
参考文献	342

第一章 膜分离技术概论

第一节 膜分离技术发展概况

膜广泛地存在于自然界中，特别是生物体内。但是人类对它的认识和研究较晚。自从1748年法国学者阿贝·诺伦特 (Abbe Nollet) 发现，水能自然地扩散到装有酒精溶液的猪膀胱内，首次揭示了膜分离现象，发现并证实了渗透现象以后，杜布福特 (Dubrunfaut) 才于1963年制成了第一个膜渗析器，从此开创了膜分离技术的新纪元。20世纪后，现代化电子显微镜的问世，证实了存在于动植物体内的细胞膜，其间经历了漫长的道路。1950年朱达 (Juda) 制成了具有实用价值的离子交换膜，大大促进了合成膜技术的发展，从此扩散渗析和电渗析技术相继问世。1953年美国佛罗里达大学的里德 (Reid) 教授在美国内务部盐水局 (OSW) 开始进行反渗透的研究，1960年洛布 (Loeb) 和索里拉金 (Sourirajan) 制成了第一张高通量和高脱盐率的醋酸纤维素膜，为反渗透和超过滤膜的分离技术奠定了基础。研究反渗透设备主要是研制各种形式的膜组件，1961年美国Hevens公司首先提出管式膜组件的制造法，1965年美国加利福尼亚大学 (UCLA) 制造出用于苦咸水淡化的管式反渗透装置，生产能力为 $19\text{m}^3/\text{d}$ ，1964年美国通用原子公司研制出螺旋式反渗透组件，1967年美国杜邦 (Du pont) 公司首先研制出以尼龙—66为膜材料的中空纤维膜组件，1970年又研制出以芳香聚酰胺为膜材料的“PermassepB-9”中空纤维膜组件，并获得1971年美国柯克帕特里克 (Kirkpatrick) 化学工程最高奖。从此反渗透技术在美国得到迅猛的发展，随后在世界各地相继应用。

1968年美籍华人黎念之 (N.N.Li) 博士研究成功具有实用价值的乳化液膜，到70年代初，E·卡斯勒尔 (Cussler) 又研制

成功含流动载体的液膜，继而又研制出隔膜型液膜，使分离科学提高到新的水平，从而引起世界上许多国家的重视。

我国1958年开始进行离子交换膜的研究，并对电渗析法淡化海水展开了试验研究，迄今已有三十多年的历史。目前电渗析技术已在海水淡化、苦咸水淡化、工业给水处理及某些化工过程得到应用。1966年我国又开展了反渗透半透膜的研究，1975年后又进行了超滤膜的研究，现在生产的反渗透和超滤装置，已在苦咸水淡化、工业给水处理、纯水制备以及食品工业和特殊的化工过程中相继得到应用，现正向大规模工业化应用阶段发展。我国一些单位从1976年开始，相继开展了液膜技术的研究，最初主要是研究乳化型液膜，接着又研究隔膜型液膜，目前乳化型液膜在工业废水处理、湿法冶金及化工分离方面已取得了可喜的进展，现已开始向实用化阶段发展，预计不久将会以一种实用化的新型水处理技术而受到人们的重视。

由此可见，人类对膜的认识和研究具有悠久的历史，而对膜分离技术的研究只是从本世纪30年代后才开始的，50年代后开展了更加深入广泛的研究，并获得迅速的发展。其主要标志是各种类型有实用价值的合成膜纷纷出现，各种膜分离过程陆续被确立，并在海水淡化、苦咸水淡化、工业给水处理、纯水制备、各种工业废水处理以及某些特殊化工过程中得到推广和应用。膜分离技术作为高科技领域中一门新兴的学科，其潜在的应用领域远远还没有被认识和发现，更没有得到应有的重视。今后随着对生物膜过程机理的研究和认识，随着仿生学的发展，模拟合成出具有生物膜功能的人工膜，将会使膜分离技术进入更新的阶段，使这门新兴的分离技术在更多的领域中得到推广和应用。新兴的膜法水处理技术，将会在解决当今全世界水资源危机中，发挥它的突出作用。

第二节 膜分离概念及其分类

一、膜分离概念

可以将分离膜看作是两相分开的一薄层物质，膜可以是固

态的或液态的，它具有渗透性和半渗透性，膜可以是均相的或非均相的，对称的或非对称的，可以是带电的或中性的，而带电膜又可以是带正电或负电的，或二者兼而有之。膜可以存在于两流体之间，也可以附着于支撑体或载体的微孔隙上，膜厚度应比表面积小得多。

用天然或人工合成膜，以外界能量或化学位差作推动力，对双组分或多组分溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法，统称为膜分离法。膜分离法可用于液相和气相，对液相分离，可以用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其它微粒的水溶液体系等。

二、膜分离法分类

目前常见的几种膜分离法主要有：微孔过滤 (Microfiltration, 简称MF)、超滤 (Ultrafiltration, 简称UF)、反渗透 (Reverse Osmosis, 简称RO)、电渗析 (Electrodialysis, 简称ED)、渗透蒸发 (Pervaporation, 简称PV)、液膜 (Liquid Membrane, 简称LM) 等，现将这几种主要膜分离的特点归纳于表1-1中，它们的适应范围示于图1-1中。

第三节 膜分离技术的特点及发展动向

一、膜分离技术的特点

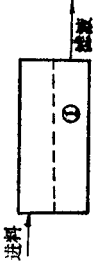
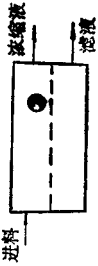
膜分离技术的特点主要表现在：

1) 膜分离过程不发生相变，和其它方法相比能耗较低，因此又称省能技术，表1-2列出了各种海水淡化方法所需的能量比较。由表看出，反渗透法耗能最低。

2) 膜分离过程是在常温下进行，因而特别适于对热敏感的物质，如对果汁、酶、药品等的分离、分级、浓缩与富集过程。

3) 膜分离技术不仅适用于有机物和无机物，从病毒、细菌到微粒的广泛分离范围，而且还适用于许多特殊溶液体系的分离，如溶液中大分子与无机盐的分离，一些共沸物或近沸点物系的分离等，而后者常规的蒸馏常常是无能为力的。

表 1-1 几种主要的膜分离特点

过 程	简 图	推 动力	传 递机理	透 过 物	截 留 物	膜 类 型
微孔过滤		压力差 ~100kPa	颗粒大小、 形状	水、溶剂溶 解物	悬浮物 颗粒、纤维	多孔膜
超 滤		压力差 0.1~1.0MPa	分子特性、 大小、形状	水、溶剂	胶体大分子 (不同分子量)	非对称性膜
反 渗 透		压力差 1~10MPa	溶剂的扩散 传递	水溶剂	溶质、盐(悬 浮物、大分子、 离子)	非对称性膜或 复合膜
渗 析		浓度差	溶质的扩散 传递	低分子量物 质、离子	溶剂 分子量>1000	非对称性膜离 子交换膜

续表 1-1

过程	简图	推动力	传递机理	透过物	截留物	膜类型
电渗析		电位差	电解质离子的选择性传递	电解质离子	非电解质大分子物质	离子交换膜
气体分离		压力差 1~10MPa 浓度差 (分压差)	气体和蒸汽的扩散渗透	渗透性的气体和蒸汽	难渗透性气体或蒸汽	均匀膜、复合膜 非对称性膜
渗透蒸发		分压差	选择传递 (物性差异)	溶质或溶剂 (易渗透组分) 蒸汽	溶剂或溶质 (难渗透组分) 蒸汽	均匀膜、复合膜 非对称性膜
液膜		化学反应和浓度差	反应促进和扩散传递	杂质 (电解质离子)	溶剂 (非电解质)	液膜

各种分离方法的适用范围

影响分离的主要因素

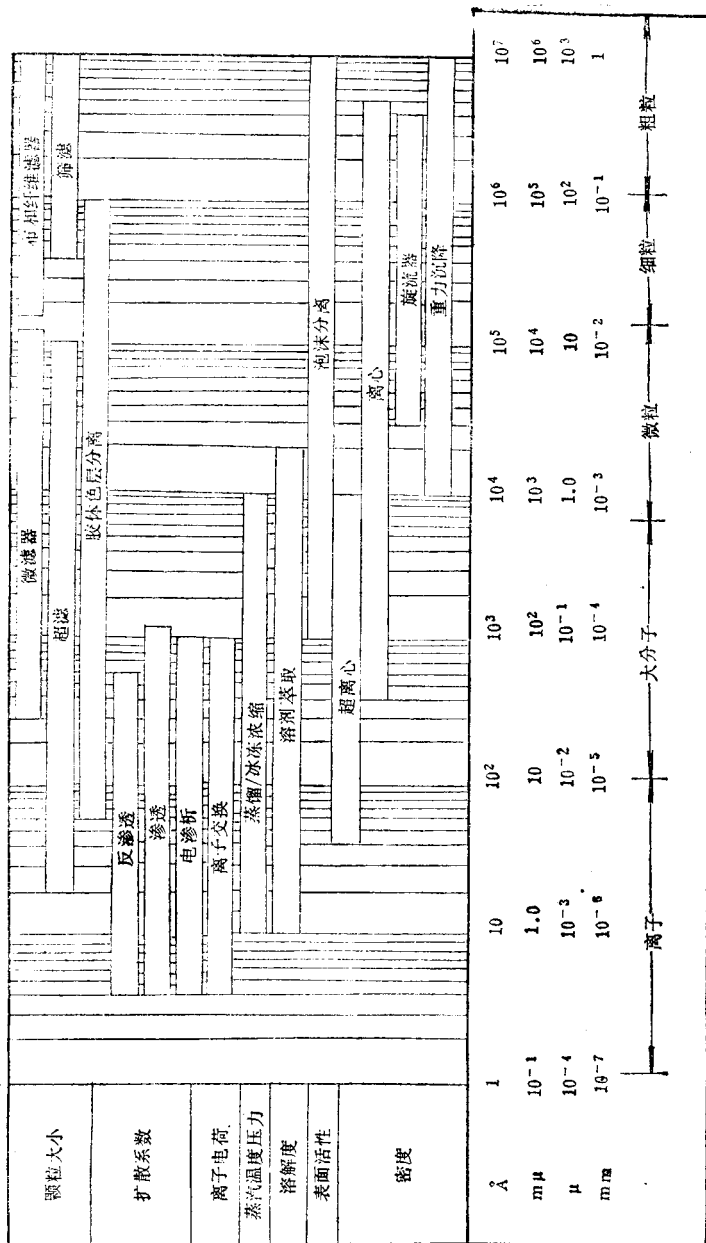


图 1-1 各种分离方法的适用范围

表 1-2 海水淡化所需的能量

分 离 工 艺	消耗的动力 (kW·h/m ³)	消耗的热量 (kJ/m ³)
理论功值	0.72	2577
反渗透法 (回收率40%)	3.5	12593
反渗透法 (回收率30%)	4.7	16911
冷冻法	9.3	33472
溶剂萃取法	25.6	92048
电渗析法	32.2	115863
多级闪蒸法	62.8	225936

4) 膜分离法分离装置简单, 操作容易、易控制、维修, 且分离效率高。作为一种新型的水处理方法与常规水处理方法相比, 具有占地面积小, 处理效率高等特点。表1-3列出了反渗透、电渗析法与常规离子交换法的处理效果及费用的比较。

表 1-3 回收水的膜法与离子交换法去除效果及费用比较

工 艺	去 除 率 (%)				费 用 (\$/1000gal)①		
	TDS	总硬度 (CaCO ₃)	COD	浊度	投 资	运行费	总 计
反渗透	91	97	90	92	0.113	0.387	0.500
电渗析	34	52	30	50	0.054	0.175	0.229
离子交换	90	99	59	92	0.051	0.252	0.303

①1加仑 (gal) = 0.03785m³ (美) = 0.04546m³ (英)。

5) 液膜与固膜相比, 具有传质速度快、选择性高、分离效率高、浓缩倍数高、操作简单等特点。固膜厚度一般为 0.5~1.0mm, 而液膜厚度为 1~10μm, 1m³乳液形成的液膜表面积达 2×10⁶m², 而 1m³固膜的表面积只能达 10²~10⁴m², 因此液膜有其更广阔的发展前景。

二、膜分离技术发展动向

膜分离技术由于它的应用范围极广, 受到了许多领域的注意, 同时又具有常规分离方法难以拥有的许多突出优点, 因此近