

反渗透

—膜技术·水化学和工业应用

Reverse Osmosis

— Membrane Technology · Water
Chemistry and Industrial Applications

[美] Zahid.Amjad 主编

化学工业出版社



反 渗 透

—膜技术·水化学和工业应用

Reverse Osmosis

—Membrane Technology • Water
Chemistry and Industrial
Applications

[美] Z·阿默加德 主编
殷琦 华耀祖 译

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号
图字:01-98-0318 号

图书在版编目(CIP)数据

COPYRIGHT© 1995 by Van Nostrand Reinhold, A Division of International Thomson Publishing Inc.

ALL RIGHTS RESERVED. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system, without permission, in writing, from the Publisher.

反渗透—膜技术·水化学和工业应用

Reverse Osmosis

—Membrane Technology·Water

Chemistry and Industrial Application

[美] Z·阿默加德 主编

殷琦 华耀祖 译

责任编辑: 陈志良

责任校对: 顾淑云

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 $\frac{1}{8}$ 字数 318 千字

1999年9月第1版 1999年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-2535-1/TQ·1131

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京工商广临字 99093 号

内 容 提 要

本书是反映国外目前反渗透技术应用情况的实用技术书。由美国十余家公司和大学的水处理专家合写而成。

全书分 13 章。第 1~3 章论述了反渗透膜技术的现状、发展以及反渗透的经济性；第 4~8 章讨论了反渗透系统设计和操作，水质和膜污染的分析技术及膜污染的控制方法；第 9~13 章介绍了反渗透膜分离技术在电镀、电厂、矿山、造纸等工业部门中污水处理的应用，在肉类和副产品、脂肪和油类、奶类、蔬菜、糖类、果汁及蔬菜汁、啤酒及饮料等食品工业中的应用；以及高纯水的生产；同时介绍了快速机动的军用水的反渗透处理技术。

本书在论述膜材料，反渗透装置设计、操作、分析、控制及应用方面数据具体详细，实用性和可操作性很强。可供化工、石油化工、冶金、水电、轻工、食品、环保、纺织等工业部门的工程技术人员、设计人员、操作人员参考；也可供凡对工业原料水及排放水有要求的有关行业的人员参考。

中文版序言

反渗透 [Reverse Osmosis (RO)] 和其他的膜分离技术正迅速成为工程技术人员不可缺少的工具。这些通用的操作正得到反渗透应用的许多非传统领域的接受和认可。自从本著作首版发行以来，膜的应用业已明显地增加。虽然从 1993 年（本著作首版系 1993 年问世——译者注）当时的技术视野及由此视角所涉及的工业来看，本著作详述了膜的用途，然而工程技术的发展是无尽期的，且新课题是层出不穷的。探寻膜的诸多新应用的最近动向表明了反渗透技术的成熟性。献身并从事膜分离领域的实践实在令人兴奋不已。

1985 年，我应中国政府的邀请，作为国际脱盐代表团的一员有幸访问了中国。那时，我以此身份向在膜材料科学领域的一些公认的专家们发表了学术演说。我为耳闻目睹的与会者在此领域内的兴趣和由此激起的膜分离技术的热情而感动和振奋不已。自从本著作首版发行以来，我已得知在中国科学家参加的会议上要求出版和分享本著作的关注日益增加。我深信不疑中国将会在膜分离技术领域方面领先地跨入 21 世纪。

我谨向中国化学工业出版社致谢。我也谨向殷琦教授和华耀祖高级工程师表示深挚的谢意，他们辛勤伏案笔译才使本著作的中文版在中国问世。本著作的中文译本在中国发行是我个人极大的光荣。我希望本著作将会给贵国图书馆，以及读者们的书桌案头增加一些色彩。

Zahia Amjad (查希德·阿默加德)

1998 年 3 月

译 序

近几年来,我们深感反映当代反渗透和其他膜技术现状、进展和展望的中文书籍十分匮乏。同时,许多膜科学和技术工作者,尤其是企业界的膜工程技术人员,要求编撰或翻译出版内容新颖、实用性强的膜技术书籍、手册的呼声日隆。在此形势下,我们欣然翻译了本书。

本书原著——Z·阿默加德(Zahid. Amjad)博士主编的《反渗透—膜技术·水化学和工业应用》(《Reverse Osmosis—Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications》),于1993年在美国出版发行。原著诸作者以深邃广阔的视野,精练严谨的笔触,既概述了反渗透膜的工艺现状,又展望了反渗透膜研究和技术的发展趋向;既综述了反渗透过程的基本原理,又撰写了反渗透在苦咸水淡化、工业污水处理、食品加工、高纯水生产和美国野战部队的饮用水供给等领域的应用;既侧重反渗透学术和技术的研讨,又述及脱盐过程的经济学和反渗透系统的设计依据。尤其,专辟数章,阐述了一般反渗透著作中鲜见的、很有意义的内容——水分析对反渗透设计和操作的重要性,反渗透生物污染和防止的机理,膜清洗,鉴定反渗透污染物的分析技术和反渗透浓缩液处置方法的综述。鉴此,我们认为该原著堪称反渗透和膜技术的一部力作,深信从事反渗透和其他膜技术的研究、设计、教学、应用、管理、产品营销和信息咨询等工作的读者都会从中受益匪浅。

查希得·阿默加德博士热情洋溢地为本书撰写了“中文

版序言”，使本书增色不少。对此，谨向查希得·阿默加德博士致谢。

鉴于我们水平所限，译不达意乃至错误之处恐在所难免，诚望广大读者不吝指正。

殷 琦 华耀祖

1998 年 9 月 8 日

通信地址：

殷 琦 南京化工大学 应用化学系 [210009]

华耀祖 南京集成电路研究所 [210017]

序 言

反渗透[Reverse Osmosis (RO)]是一十分有用的膜分离单元操作。RO 的用途几乎涵盖所有工业部门,其中包括水的脱盐(由苦咸水和海水制取饮用水),辅助处理过程水的净化(冷却水和锅炉水的净化),高纯漂洗水的生产(油漆淀积和半导体片洗涤用漂洗水的生产),化学制造业所接触的水(医药或化妆品制造的用水),食品和饮料的生产(果汁的浓缩和乳酪的生产)和工业污水的净化(在污水排放或调整前的净化处理)。由于反渗透技术现已成熟,所以它创新的诸多用途正被发现。

本书旨在提供 RO 膜技术的广泛讨论,反渗透过程的诸多应用,反渗透操作的局限性和隐忧,以及反渗透研究和技术的发展趋向。本书将向过程和设计工程师、操作人员(工厂管理者和技术人员)以及各种研究院所的科学家们证实反渗透是有助益的。第 1 章至第 3 章论及膜技术。第 4 章至第 8 章介绍有关系统设计,水化学以及膜的污染物及清洗剂。第 9 章至第 13 章侧重膜分离的某些应用。

本书以膜技术的概述,RO 过程,膜的类型和性能的预估,膜工业的现状,以及膜应用的简介起始。继而详细阐述了该工业今后的发展趋向。对结构材料和机械性质尤予强调。膜的化学分析结果反映膜的操作特性。经济学的讨论阐明缘何膜过程正迅速地取代较传统的操作过程。

继后的几章说明结构材料,膜的选择,仪表,预处理和后处理对过程设计的重要性。其他的讨论是反渗透过程的未来应用,水化学效应以及化学分析对操作最优化的重要性。微生物污染是膜系统性能劣化的一个常见的症结;对微生物污染现了解甚少。因此,对水源中常见的细菌种类,生物污染机理和预防方法进行了全面讨论。叙述了 RO 的其他常见的污染物,以及因这些污染物导致 RO 失效的诸例,同时也

叙述了去除或预防这些污染物的方法。详细地叙述了鉴定 RO 污染物所用的各种分析技术和 RO 膜机械性劣化的原因。

最后几章首先叙述膜和基于膜系统的各种应用——从苦咸水脱盐至工业污水的处理再至食品的加工。唯在食品工业中，膜分离的各种用途给人印象殊深。该分离过程可使牛奶和乳酪掺混，果汁浓缩，果酒和啤酒脱乙醇，以及谷物蛋白回收。讨论了高纯水和超高纯水的生产，以及在这些系统中遇到的问题。也介绍了美国武装部队利用 RO 技术的概况。为了部署地面部队，并使部队迅速而安全地得到饮用水，部队必须能自任何受污染的水源制得净水。本书最后以 RO 过程自身产生的浓缩水的处理方法的综述而结束。该综述包括深井注射、喷灌以及地面水和潮汐水的排放。

我感谢本书所有的撰稿人，他们以时代的步伐，21 世纪的气息，辛勤工作和通力合作，撰写了有关各章，这些使得我的编辑工作事半功倍。我还感谢阅读了部分或全部原稿，提出有价值的批评和有益的建议的 Robert W. Zuhl, Jeff Pugh 和校阅者。

我感谢 Ralph F. Koebel 对我的鼓励 and 不断的支持。谨对 BFGoodrich 公司给予的支持和提供的绝佳环境表示谢忱，本著作的大部分正是在此情况下完成的。

我也谨向 Pam Jensen 和 Helena Edding 就他们给予的卓越的文秘方面的帮助致以谢意。此外，还谨就在撰写和推出本著作期间 Vav Nostrand Reinhold 职员的帮助和合作表示谢意。

最后，我诚挚地感谢我的妻子 Rukhsana，她给予我不断的鼓励，精神上的支持及珍贵的帮助，使本著作的编辑成为一件愉快的工作。

Z·阿默加德

目 录

第 1 章 反渗透膜的技术现状	1
1.1 前言和概述	1
1.2 反渗透理论	2
1.3 膜材料	5
1.4 膜装置与构型	7
1.5 膜装置性能	13
1.6 反渗透系统的设计依据	14
1.7 反渗透的应用	20
1.8 最近的发展情况	25
1.9 反渗透膜制造商——全球的透视	26
1.10 摘要	27
参考文献	29
第 2 章 反渗透膜研究与技术的未来发展方向	33
2.1 前言	33
2.2 膜和膜材料的最近发展	33
2.3 高耐氯膜材料的开发	39
2.4 膜孔的形成	42
2.5 膜的传递	46
2.6 反渗透膜孔尺寸的控制	48
2.7 膜污染	52
2.8 膜组件的设计	54
2.9 膜的应用	57
2.10 结论	63
参考文献	64
第 3 章 脱盐过程的经济学	69
3.1 前言	69
3.2 财务分析的方法	70

3.3 脱盐的能耗	73
3.4 脱盐过程概述	73
3.5 典型的基建和操作费用	80
3.6 反渗透和离子交换生产高纯水的比较	87
3.7 摘要	95
参考文献	95
第4章 反渗透系统的设计依据	97
4.1 前言	97
4.2 水源及其特性	97
4.3 结构材料	101
4.4 预处理	101
4.5 膜的选择	110
4.6 系统的设计参数	115
4.7 仪表与记录	128
参考文献	130
第5章 水质分析对于反渗透设计与操作的重要性	131
5.1 前言	131
5.2 水源的研究	132
5.3 取样	132
5.4 分析种类	136
5.5 水分析费用	149
5.6 水分析的受益者	150
5.7 摘要	151
参考文献	152
第6章 反渗透膜生物污染与防止的机理	154
6.1 前言	154
6.2 RO 水系统中的生物污染	155
6.3 膜污染的机理	161
6.4 生物污染的控制和预防	178
6.5 我们必须与生物污染共处吗?	188
参考文献	191
第7章 膜清洗中应有的考虑	202
7.1 前言	202

7.2	沉积物的去除技术	205
7.3	膜清洗剂选择的判据	209
7.4	系统排障	211
7.5	恢复过程和灭菌	215
7.6	典型实例	219
	参考文献	225
第 8 章	鉴定反渗透污染物的分析技术	229
8.1	前言	229
8.2	分析技术	230
8.3	摘要	262
	参考文献	262
第 9 章	RO 在苦咸水脱盐和工业污水处理中的应用	264
9.1	苦咸水脱盐	264
9.2	工业污水处理	270
9.3	反渗透处理工业污水实例	278
	参考文献	283
第 10 章	反渗透技术在食品工业中的应用	287
10.1	前言	287
10.2	应用	289
	参考文献	313
第 11 章	反渗透技术高纯水的生产	321
11.1	前言	321
11.2	高纯水应用和质量要求	321
11.3	反渗透的水纯化	326
11.4	高纯水系统中的问题	329
11.5	双路反渗透	333
11.6	预处理和后处理	335
11.7	现场试验	339
11.8	市场规模和增长预测	345
11.9	结论	346
	参考文献	346
第 12 章	美国军队应用反渗透的概述	348
12.1	前言	348

12.2	背景	349
12.3	设计依据	349
12.4	陆军水处理	350
12.5	600-GPH ROWPU	351
12.6	3000-GPH ROWPU	355
12.7	150000-GPD ROWPU	357
12.8	反渗透单元	360
12.9	化学药品	361
12.10	现时的和未来的努力目标	362
第 13 章	RO 浓缩水处置方法的综述	363
13.1	前言	363
13.2	管理的背景	364
13.3	地面水处置	365
13.4	深井注射	367
13.5	喷灌/陆上应用	371
13.6	其他处置方法	371
	参考文献	372

第 1 章 反渗透膜的技术现状

Donald C. Brandt, P. E.

Gordon F. Leitner 和 Wendy E. Leitner

Leitner 和 Associates 公司

1.1 前言和概述

在 200 多年前,当 Abbè Nollet 观察到水可以通过覆盖在盛有酒精溶液瓶口的猪膀胱进入瓶中时,发现了渗透现象(Lonsdale 1982)。1867 年 Moritz Taube 制成了第一张合成膜,并以近代的观点予以论述(Mason 1991)。现代的反渗透(RO)过程则是本世纪 50 年代末 Florida 大学(Reid 和 Breton 1959)和位于洛杉矶(Los Angeles)的 California 大学(Loeb 和 Sourirajan 1963)对二醋酸纤维素(CA)膜研究的成果。Loeb 和 Sourirajan 的功绩是创制了提高盐截留率和水通量的不对称二醋酸纤维素膜结构,制成了第一张高性能膜。有关这些发展的历史与背景也有许多其他资料佐证(Merten 1966; Sourirajan 1970a; Loeb 1981)。

60 年代末期, Gulf General Atomics (后来称作 Universal Oil Products 的 Fluid Systems Division, 而现在称作 Allied-Signal 公司)与 Aerojet General 开创了 RO 的商业时代,它们通过美国内政部盐水库的基金资助,开发了采用 Loeb-Sourirajan 的二醋酸纤维素膜制成的螺旋卷式构型。同期, Du Pont 公司开发了中空纤维膜及其装置并使之商品化。1971 年 Du Pont 公司推出了含有几百万根不对称的芳香聚酰胺(aramid)中空细纤维的 Permasep[®]B-9 透过器(Chemical Engineering 1971)。1973 年末又推出了仍采用不对称芳香聚酰胺纤维的 Permasep[®]B-10 透过器,它可一级脱盐由海水制成饮用水。

70 年代中期,Dow 化学公司、继而日本的 Toyobo 推出了三醋酸纤

纤维素中空纤维透过滤器；Fluid Systems Division 与 FilmTec（现为 Dow 化学公司的子公司）推出了螺旋卷式的聚酰胺薄膜复合膜。

整个 80 年代，改进工作旨在提高这些膜（用于苦咸水及海水淡化）的脱盐率及通量。今天，主要的膜材料仍然是芳香聚酰胺、聚酰胺、二醋酸与三醋酸纤维素；装置则主要为卷式与中空纤维构型。它们大量用于饮用水的生产，废水回收，食品工业中的应用，肾透析，锅炉给水的高纯水和电子行业的超纯水。在 1990 年，RO 技术用于处理的水量每天逾 30 亿升。在本世纪余下的时间里，RO 的市场需求可望以每年约 18% 的速度增长。

1.2 反渗透理论

反渗透，顾名思义是一种施加压力于与半透膜相接触的浓溶液所产生的和自然渗透现象相反的过程。如施加压力超过溶液的天然渗透压，则溶剂便会流过半透膜，在相反一侧形成稀溶液，而在加压的一侧形成浓度更高的溶液。如施加的压力等于溶液的天然渗透压，则溶剂的流动不会发生。如施加的压力小于天然渗透压，则溶剂自稀溶液流向浓溶液。

水通过膜迁移的速率与膜的性能，溶液温度，膜两侧施加压力之差减去浓、稀溶液间的渗透压差等有关。渗透压与溶液的浓度和温度成正比，也与溶液中离子的类型有关。对于室温下主要含氯化钠的溶液，有一经验规则，即浓度每 1000mg/L 的渗透压值为 0.069MPa。

1.2.1 基本公式

(1) 水的迁移 通过一半透膜的水迁移速率（恒温下）可由下式表征：

$$Q_w = K_w (\Delta p - \Delta \pi) A / \tau \quad (1.1)$$

式中 Q_w ——通过膜的水流动速率；

K_w ——水的膜透过系数；

Δp ——膜两侧的水压差；

$\Delta \pi$ ——膜两侧溶液的渗透压差；

A ——膜表面积；

τ ——膜厚度。

(2) 渗透压 渗透压与溶质的浓度、温度及所含离子的类型有关。对稀溶液，渗透压近似可采用 Van't Hoff 公式 (Lonsdale 1986)：

$$\pi = \nu_1 c_1 RT \quad (1.2)$$

式中 π ——渗透压；

c_1 ——溶质的摩尔浓度；

ν_1 ——可离解溶质生成的离子数(例如,对 NaCl , $\nu_1 = 2$; 对 BaCl_2 , $\nu_1 = 3$);

R ——气体常数；

T ——绝对温度。

对较浓溶液，式 (1.2) 要乘上一等渗系数，该系数可由溶液的蒸气压或溶液的冰点降低值加以估算 (Hwang 和 Kammermeyer 1984)。就实用而言，苦咸水可采用 Van't Hoff 公式，海水可采用由海盐溶液获得的经验渗透压值 (Sourirajan 1970b)。

(3) 盐的迁移 通过膜的盐迁移与膜两侧的浓度或化学位之差成正比，可以下式表征：

$$Q_s = K_s (\Delta c) A / \tau \quad (1.3)$$

式中 Q_s ——通过膜的盐流量；

K_s ——盐的膜透过系数；

Δc ——膜两侧的盐浓度差；

A ——膜表面积；

τ ——膜厚度。

在此式中，通过膜的盐迁移仅与膜两侧的浓度差有关，而与施加的压力无关。

通过膜的盐迁移通常以盐通过率 (Salt Passage) 或盐截留率 (Salt rejection) 来表示。盐通过率是通过膜进入透过液中的盐占进料液中盐的百分数，可按下式计算：

$$SP = c_p / c_f \times 100 \quad (1.4)$$

式中 SP ——盐通过率，%；

c_p ——产品液的盐浓度；

c_f ——进料液的盐浓度。

用 100% 减去盐通过率的百分数即为盐截留率的百分数。

$$c_p = Q_s / Q_w \quad (1.5)$$

1.2.2 影响膜性能的因素

(1) 回收率/转变率 回收率或转变率通常被用来确定进料液转变为透过液的百分数，其计算如下：

$$Y = Q_p / Q_f \times 100 \quad (1.6)$$

式中 Y ——回收率或转变率，%；

Q_p ——产品液流速；

Q_f ——进料液流速。

转变率为 75% 时，进料水 378.54 L/min 转变为 283.9 L/min 的产品水（透过液）和 94.64 L/min 的浓缩盐水。该盐水含有进料水中绝大多数的溶解固体物，其浓度近似比进料水的浓度高 4 倍。为节省能量，希望在尽可能高的回收率下操作，以把上游投资费用（例如，预处理设备及泵、高压泵的电费）减至最小。过高的回收率将产生高的盐水浓度，这会使透过液流量下降及盐通过量增加，导致膜的污染或浓盐水中过量的溶解性盐沉淀，产生膜的结垢。

(2) 温度 温度对渗透压与水通量两者均有影响。对渗透压的影响可见式 (1.2)。水通量也与温度成正比，且通常与随温度变化的粘度的变化成正比。一个经验规律是水温每升高 1°C，膜产水量增大 3%。

(3) 压力 对给定的一组进水条件，增大压力会使每单位膜面积的水流量提高。虽然盐通过膜的迁移 (Q_s) 不受压力的影响，但是增加压力引起水流量的增大却稀释了盐对膜的通过，其结果使透过液的盐浓度较低（降低了盐通过率）。

(4) 压密 通过一清洁膜的水迁移量（或通量）会因膜的压密随操作时间的增长而下降。压密是因在整个操作时间内聚合物膜的蠕变变形所致。压密与膜材料、所加压力和温度有关。当压力和温度增加时，蠕变的趋向加大。膜截留层的紧密程度与水迁移量的降低是时间的对数函数。在给定的压力和温度下，水通量的对数与时间的对数成