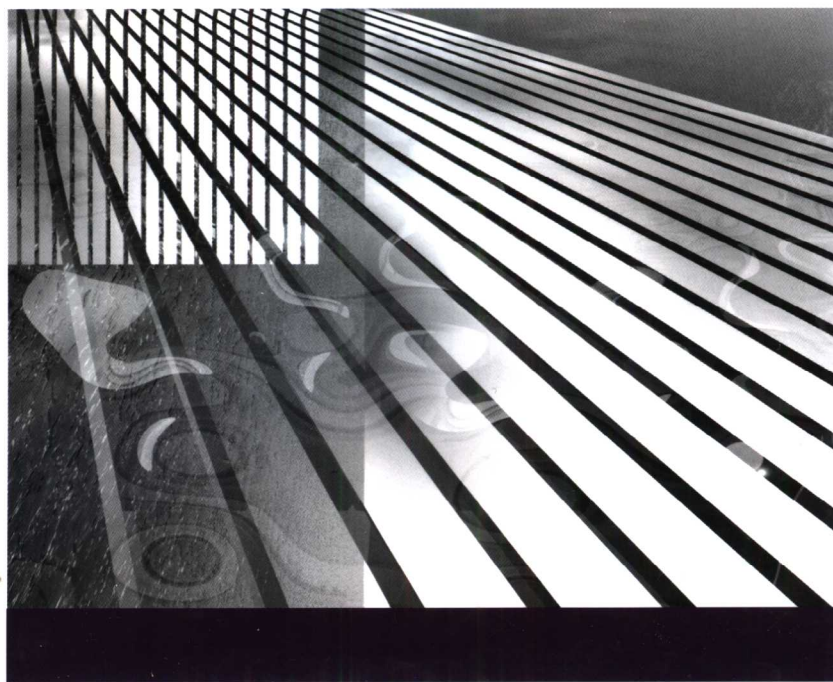


于丁一 宋澄章 李航宇 编著

# 膜分离工程 及典型设计实例



**Chemical Industry Press**



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

# 膜分离工程及典型设计实例

于丁一 宋澄章 李航宇 编著



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

膜分离工程及典型设计实例/于丁一, 宋澄章, 李航  
宇编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 11

ISBN 7-5025-6269-9

I. 膜… II. ①于…②宋…③李… III. 膜-分离-水  
处理 IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 110994 号

---

膜分离工程及典型设计实例

于丁一 宋澄章 李航宇 编著

责任编辑: 陈丽 徐雅妮

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

http://www.cip.com.cn

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$  字数 491 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6269-9/TQ·2101

定 价: 46.00 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

# 前 言

膜分离工程是依托于各种功能膜发展起来的高新技术。早在 20 世纪 50 年代电渗析膜分离技术就已问世，然而只有美国在 20 世纪 60 年代初成功制备了世界上第一张实用的反渗透膜，此后膜分离工程才开始在世界范围内引起关注。随后几十年内，各种新型膜材料、膜工艺、膜装置、膜过程和膜应用技术不断涌现，膜分离技术飞速发展。现在，膜分离工程已广泛应用于水处理、电子、食品、化工、冶金、医药、生物、石油等领域。

我国于 1958 年开始电渗析研究。20 世纪 60 年代中期，“海水淡化大会战”标志着反渗透等技术研究的开始。“七·五”期间，我国的螺旋卷式反渗透组件和中空纤维反渗透组件已达到工业化生产水平，尽管性能与国外还有些差距，但足以使美国的厂商主动将进口膜元件的价格降低 30%。我国其他膜分离技术研究几乎与国外同步，有些技术已经达到和接近国际先进水平，但普及推广工作还有一定的差距。现在，国外的膜产品在国内触手可及，但国内自行制备的膜产品种类甚少，希望国内的有识之士能够继续我国膜分离事业的研究和发展。

笔者从事膜分离研究二十多年，总结自己的工作经验，查阅大量文献，将记录的文字资料与心得进行分类整理，并在此基础上编写了此书。本书不同于以往专著之处是，以应用为主，并将常用公式和工程实例单独分章，以便参考查阅。

本书第 1 章、第 2 章、第 3 章由于丁一编写，李航宇协助收集第 2 章资料；第 4 章由李航宇编写；第 5 章由于丁一、李航宇编写；第 6 章由宋澄章编写；第 7 章、第 8 章由于丁一、宋澄章、李航宇编写；附录 1 由于丁一整理；附录 2、附录 3 由宋澄章整理；全书由于丁一统稿。

另外，多元公司的张英对美国材料试验协会（ASTM）资料进行了翻译整理工作，哈尔滨乐普实业发展中心卢永义提供了电子版说明书，北京先路公司陈屏西提供了工程实例，蓝星水处理公司吉春红和沈素芝帮助收集资料、整理图纸，在此谨向他（她）们表示真诚的谢意！本书在编写时借鉴参考了林和坤和周珩的《盘片式过滤器的原理及使用方法》、顾久传的《纯水制水系统及其自动控制》及 K. GOCK 和 K. BLUMER 的《4/6/8M 10x 型聚丙烯纤维膜 MEMCOR CMF 设备操作手册》，在此向他们表示诚挚的谢意！并对所参阅过的专著和论文的作者表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，恐有疏漏和谬误之处，敬请同行和专家批评指正。

编 者  
2004 年 6 月

## 内 容 提 要

本书是作者根据多年工作经验，参照国内外的相关书籍与论文，编撰而成。全书分八章，主要内容包括：膜分离工程简介；膜分离工程设计中常用的公式及使用方法；膜生物反应器；水的性质与处理方法；水处理常用化学药品；膜分离工程中一些常用设备；以及膜分离工程在纯水、超纯水生产，海水、苦咸水淡化，锅炉给水、补给水，浓缩分离，中水回用等典型工程实例中的应用、特点及经济效益分析等。附录部分收录了一些有关水处理的国家标准和地方标准以及常用的水处理专用名词英文缩写。

本书对膜分离工程设计有很好的参考价值，可供相关科研技术人员参考使用。

# 目 录

第 1 章 概述 .....	1
第 2 章 膜分离工程简介 .....	5
2.1 反渗透 .....	5
2.1.1 渗透与反渗透 .....	5
2.1.2 反渗透发展历史与现状 .....	5
2.1.3 反渗透膜与组件 .....	6
2.1.4 反渗透的应用 .....	17
2.1.5 反渗透设计 .....	19
2.1.6 膜污染与处理方法 .....	19
2.1.7 膜恢复 .....	26
2.2 纳滤 .....	28
2.2.1 纳滤膜与纳滤技术的发展 .....	28
2.2.2 纳滤技术的应用 .....	29
2.3 超滤 .....	30
2.3.1 超滤技术的发展与应用 .....	30
2.3.2 超滤膜与组件 .....	31
2.3.3 超滤装置的操作与应用 .....	36
2.4 微滤 .....	38
2.4.1 微滤技术与微孔滤膜 .....	38
2.4.2 微滤技术的应用 .....	42
2.5 渗析法 .....	43
2.5.1 渗析膜及膜装置 .....	43
2.5.2 渗析的应用 .....	43
2.6 电渗析 .....	44
2.6.1 电渗析的原理 .....	44
2.6.2 离子交换膜的开发研究 .....	44
2.6.3 电渗析装置 .....	45
2.6.4 电渗析技术的应用 .....	46
2.7 渗透汽化 .....	49
2.8 气体的膜分离法 .....	49
2.9 液膜 .....	51
2.9.1 液膜技术的发展 .....	51
2.9.2 液膜及其特性 .....	52
2.10 其他膜分离过程 .....	53
第 3 章 常用公式 .....	55

3.1	反渗透膜分离工程设计常用公式	55
3.1.1	反渗透设计应考虑的因素	55
3.1.2	根据不同水质设计产水通量	55
3.1.3	与膜性能有关的公式	57
3.1.4	反渗透工程设计公式	60
3.1.5	能耗与费用公式	63
3.1.6	预测反渗透浓水结垢倾向的计算公式	64
3.2	其他膜分离常用公式	70
3.2.1	超滤膜常用公式	70
3.2.2	电渗析设计公式	71
3.3	离子交换法设计常用公式	72
3.3.1	离子交换树脂性能	72
3.3.2	离子交换器设计	73
3.3.3	常用离子交换系统设计	75
3.4	水质预处理常用公式	81
3.4.1	水质预处理基本原理	81
3.4.2	沉淀计算公式	85
3.4.3	过滤计算公式	86
3.4.4	空气压缩机容量和贮气罐容积的关系式	89
3.5	管道与脱气塔计算公式	90
3.5.1	管道设计	90
3.5.2	除碳器设计	91
3.6	其他常用公式及数据	96
3.6.1	普通数据	96
3.6.2	数据换算	97
3.6.3	其他常用数据	99
<b>第4章</b>	<b>膜生物反应器</b>	<b>108</b>
4.1	膜生物反应器简介	108
4.1.1	膜生物反应器的发展史	109
4.1.2	膜生物反应器的应用现状	112
4.1.3	膜生物反应器主要生产厂家	113
4.1.4	国内的研究和应用	115
4.2	膜生物反应器的分类及特点	116
4.2.1	膜生物反应器的分类	116
4.2.2	膜生物反应器的特点	118
4.2.3	膜生物反应器应用过程中的技术难点	120
4.3	膜生物反应器的技术经济分析	125
4.3.1	技术经济分析	125
4.3.2	结论	127
4.4	一体式膜生物反应器的设计与应用	127

4.4.1	设计参数 .....	127
4.4.2	应用实例 .....	128
<b>第5章</b>	<b>水的性质与处理方法 .....</b>	<b>133</b>
5.1	水中的杂质对膜分离工程的影响 .....	133
5.1.1	水的性质 .....	133
5.1.2	水中杂质的分类 .....	134
5.1.3	天然水中的杂质对水质的主要影响 .....	139
5.1.4	水中的杂质(离子、分子)对反渗透系统的影响 .....	140
5.1.5	水质的表示 .....	141
5.2	常用处理方法 .....	143
5.3	反渗透的预处理 .....	146
5.3.1	预处理的必要性 .....	146
5.3.2	悬浮固体和胶体的去除 .....	148
5.3.3	原水的过滤 .....	150
5.3.4	可溶性有机物的去除 .....	155
5.3.5	可溶性无机物的去除 .....	156
5.3.6	防止难溶盐( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ )结垢 .....	157
5.3.7	微生物(细菌、藻类)的去除 .....	159
5.3.8	水中余氯的去除 .....	161
5.3.9	进水温度的调整 .....	163
5.3.10	进水pH的调整 .....	163
5.4	反渗透的后处理系统 and 水的精处理 .....	164
5.4.1	深度(精制)处理的主要去除对象 .....	164
5.4.2	纯水制备的终端装置 .....	167
5.5	水质指标 .....	168
<b>第6章</b>	<b>水处理常用化学品 .....</b>	<b>173</b>
6.1	普通化学品 .....	173
6.2	混凝剂和絮凝剂 .....	174
6.3	阻垢分散剂 .....	177
6.4	杀菌灭藻剂 .....	179
6.5	还原剂 .....	182
6.6	吸附剂 .....	183
<b>第7章</b>	<b>膜分离常用设备 .....</b>	<b>184</b>
7.1	反渗透膜元件与反渗透系统的运行管理 .....	184
7.1.1	反渗透膜元件 .....	184
7.1.2	反渗透系统的运行与管理 .....	189
7.1.3	反渗透膜系统在停运期间的维护管理 .....	195
7.1.4	反渗透膜杀菌的一般程序 .....	196
7.2	超滤膜元件 .....	197
7.2.1	国外超滤膜产品 .....	197



7.2.2	盘式过滤器的原理及使用方法 .....	202
7.3	微滤 .....	204
7.3.1	国外微孔膜厂家及产品类型 .....	204
7.3.2	CMF 设备特征 .....	205
7.3.3	CMF 工艺特征 .....	206
7.3.4	CMF 的清洗 .....	207
7.3.5	CMF 的控制和仪表 .....	209
7.3.6	CMF 的操作维护 .....	210
7.4	仪表 .....	210
7.4.1	SDI 仪 .....	210
7.4.2	常用仪表 .....	211
7.5	纯水制水系统及其自动控制 .....	217
7.5.1	概述 .....	217
7.5.2	水箱的控制 .....	218
7.5.3	泵的控制 .....	218
7.5.4	阀的控制 .....	219
7.5.5	预处理工序的控制 .....	219
7.5.6	反渗透工序的控制 .....	222
7.5.7	复床系统的控制 .....	223
7.5.8	精处理系统的控制 .....	225
7.6	反渗透高压泵与计量泵 .....	226
7.6.1	高压泵 .....	226
7.6.2	计量泵 .....	232
7.7	反渗透压力容器 .....	235
7.7.1	压力容器的种类 .....	235
7.7.2	不锈钢压力容器 (膜壳) .....	235
7.7.3	玻璃钢压力容器 .....	236
7.8	精密过滤器和多介质过滤器 .....	250
7.8.1	精密过滤器 .....	250
7.8.2	机械过滤器 .....	252
7.9	塑料水箱 .....	254
<b>第 8 章</b>	<b>典型工程实例 .....</b>	<b>256</b>
8.1	纯水、超纯水 .....	256
8.1.1	北京大学矿泉水、纯净水复合工程 .....	256
8.1.2	吉林大安明胶厂生产用纯水改造工程 .....	258
8.2	海水淡化、苦咸水淡化 .....	259
8.2.1	利用海岛地下苦咸水制取饮用水——介绍长岛反渗透淡化站 .....	259
8.2.2	西沙 200t/d 电渗析海水淡化站 .....	263
8.3	锅炉给水、补给水 .....	267
8.3.1	国产反渗透装置在锅炉补给水系统中的开发应用研究——胜利油田稠	

油处理厂自备电厂锅炉补给水系统 .....	267
8.3.2 全膜法工艺制备锅炉补给水 .....	271
8.4 浓缩分离——反渗透浓缩制取甘露醇实验 .....	274
8.4.1 浓缩实验及结果 .....	274
8.4.2 问题及解决方法 .....	277
8.4.3 小结 .....	278
8.5 中水回用——太原钢铁（集团）中水回用工程 .....	278
8.5.1 项目的由来 .....	278
8.5.2 工程设计 .....	278
8.5.3 主要设备及技术参数 .....	281
8.5.4 运行结果 .....	283
8.5.5 经济分析 .....	286
8.5.6 结论及建议 .....	288
附录 .....	289
附录 1 水处理专用名词英文缩写 .....	289
附录 2 水处理行业常用标准汇编 .....	291
附录 3 GB/T 19249—2002 反渗透水处理设备 .....	298
参考文献 .....	305

# 第 1 章 概 述

膜分离工程是一门科学，是人类在生产和科学领域中的一大进步。用天然或人工合成的高分子薄膜，以外界能量或化学位差为推动力，对双组分或多组分的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。对于液相分离，可用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶液体系以及含有其他微粒的水溶液体系。

我国早在西周时，人们在酿酒过程中，使用一种叫做“莞蒲”的植物用以提高酒的浓度。《淮南万毕术》记载：“酒薄复厚，渍以莞蒲”。莞蒲是莎草科蕺草属植物，又名席子草，具有外皮致密而内里多孔的结构，主要成分是纤维素。其原理是利用了纤维素膜的渗透作用。水透过纤维素膜进入莞蒲的多孔结构，而乙醇不能透过，则酒的浓度就被提高了。公元前一千多年，我国已经有腌制酱菜，其原理也是利用了渗透作用。腌菜的细胞壁就是一层半透膜，使菜脱出部分水，不仅改变了口感，而且延长了保存期。这是人们最早利用膜分离技术的事例，尽管那时还不能解释这种原理。

1748 年法国学者 Abbe Nollet (阿贝诺莱特) 通过水自然扩散到装有酒精溶液的膀胱中的实验，发现了渗透现象。1854 年 Graham (格拉哈姆) 发现了渗析 (透析) 现象。1861 年 Schmidt (施密特) 首先提出超滤的概念。1863 年迪布兰福制成了第一个膜渗析器，成功地进行了蜜糖与盐类的分离，开创了膜分离的历史纪元。1918 年 Zsigmondy (席格蒙斯) 提出商品微孔滤膜的制造法，1925 年在德国建立了世界上第一个微孔滤膜公司 “Sartorius”。20 世纪 30 年代纤维素膜用于超滤分离；40 年代有了离子交换膜的开发利用和电渗析分离法的研究和发展；1950 年 W. Juda (W. 裘德) 等试制成功具有实用价值的离子交换膜；50 年代初，加拿大学者 Sourirajan (索里拉金) 等开始反渗透膜分离技术的实验和理论研究。1960 年美国加利福尼亚大学的 Loeb (劳伯) 和索里拉金研制成第一张具有实用价值的、不对称的醋酸纤维素膜，开始了反渗透的应用和发展。20 世纪 70 年代舒尔曼和华裔美籍学者黎念之等开始液膜及其分离技术的研究。膜分离工程种类较多，主要有以下几类：反渗透、纳滤、超滤、微滤、渗析、电渗析、渗透汽化、气体分离、液膜。

以上方法除液膜外其他都要用到固体膜。膜是膜分离工程的中心，不同分离方法用不同的膜，如图 1.1 所示。目前，在设计和开发任何一种膜分离工艺时，都已有许多性能稳定的商品膜可以选用，膜制造商还往往针对不同的应用情况对这些膜进行了相应的优化。由于膜材料的种类非常丰富，制备条件也多种多样，应对膜进行分类。

一般的概念把“膜”理解为能将两个不同浓度相分开的、具有选择性的薄层物质。就工程意义来说，更有用的描述应按照膜的一般特性 (厚、薄、均质、不均质) 进行叙述，并按照来源、形态和结构进行分类。

首先，可将膜分为生物膜和合成膜两大类 (见表 1.1)。生物膜 (原生质、细胞膜) 对于地球上的所有生物都是不可缺少的，因为细胞与其周围机体的质量传递只能通过细胞膜来进行。然而，在结构和功能方面，生物膜与可用于工程技术目的的合成膜有很大

的差别。

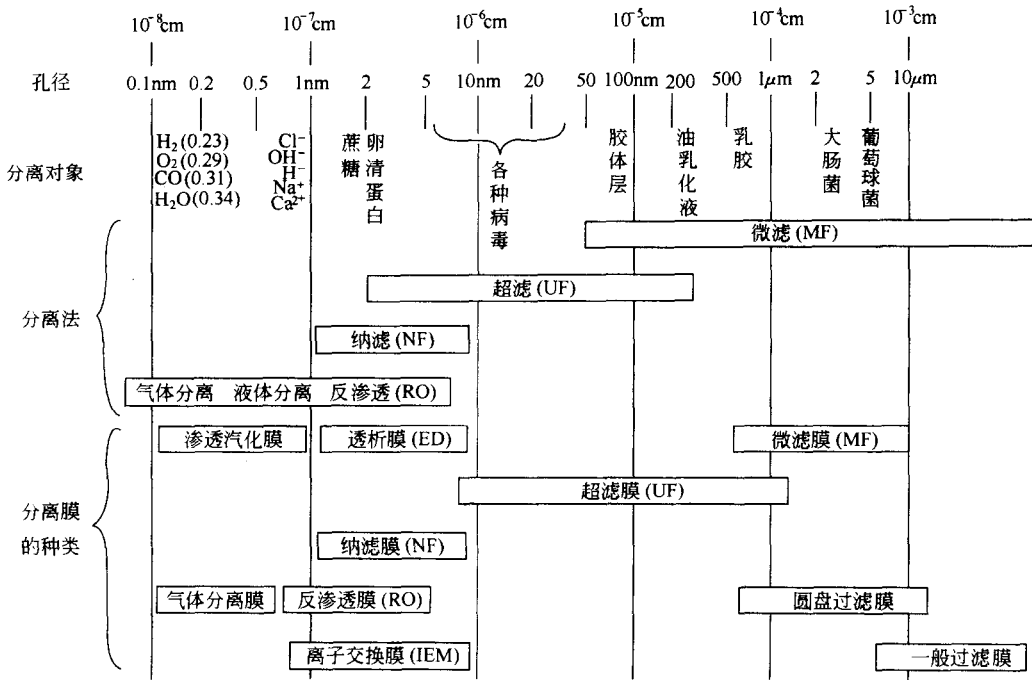


图 1.1 按孔径分类的分离膜

表 1.1 膜的分类

来源	材料	物理状态	形态	结构	制造方法
合成膜	固态	有机	多孔	对称	
				不对称	
		无机	无孔(荷电/不荷电)	不对称	复合
					转相
	液态	乳状	多孔	对称	
		有支撑层		不对称	
生物膜	原生质、细胞膜				

固态的合成膜可以分为有机材料膜和无机材料膜，其中有机聚合物膜比无机材料制成的膜应用范围大。无机材料膜的研制直到近些年才得到较大的发展，且到目前为止，多数还只限于多孔膜。

膜在形态和结构方面的区别与膜的分离机理有密切的关系，直接与膜的应用相关联。多孔膜主要用于超滤、微滤和渗析过程；电中性的无孔膜主要用于反渗透、渗透汽化和气体透过程；而荷电的无孔膜则主要用于纳滤和电渗析过程。

按膜横截面的形状又可将膜分为对称膜、不对称膜和复合膜。对称膜又称均质膜，即在整个膜的厚度上具有相同的特性（如孔径大小变化）。不对称膜是由一种聚合物材料经流涎

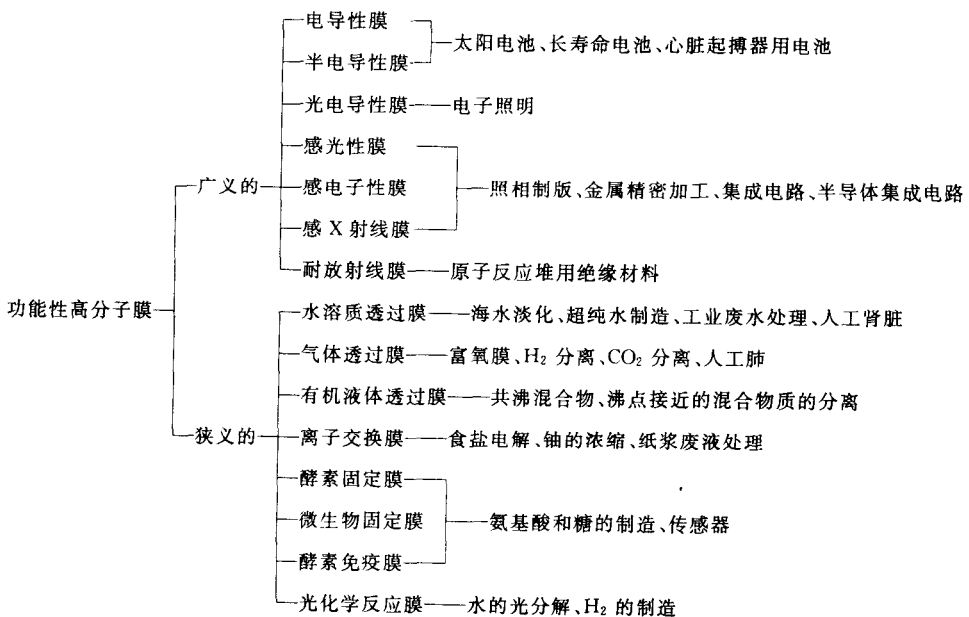
(浇铸)、纺丝等方法成型，再经过相转化制成的。不对称膜结构的特征是为分为两层，上面是致密脱盐层，厚度为  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ，下面是多孔支撑层。Loeb-Sourirajan 研制成功的醋酸纤维素膜即为转相膜，为不对称膜。复合膜通常是用两种聚合物材料，分别制成表面活性层和多孔支撑层。Ward-Riley (沃德-赖利) 发明了复合膜的制备方法。

按膜的制造方法可将膜分为流涎膜 (即浇铸膜)、复合膜，流涎膜常用于不对称膜和复合膜多孔支撑层的制作，而复合膜的表面活性层可用聚合物涂敷、聚合物单体就地催化聚合、界面缩合与缩聚、等离子体聚合以及动力形成等方法来制作。微孔滤膜根据制作方法的不同，可制成垂直于膜面具有标准孔径的孔径迹-蚀刻膜和对薄膜拉伸成孔的拉伸膜。

按膜的作用机理可分为：①吸附性膜，如多孔膜 (多孔石英玻璃、硅胶和压缩粉末等) 和反应膜 (膜内含有能与渗透过来的组分起反应的物质)；②扩散性膜，如聚合物膜 (扩散性的溶解流动)、金属膜 (原子状态的扩散)、玻璃膜 (分子状态的扩散)；③离子交换膜，如阳离子交换膜和阴离子交换膜；④选择渗透膜，如渗透膜、反渗透膜等；⑤非选择性膜，如加热处理的微孔玻璃和过滤型的微孔膜。

膜分离工程中所用膜材料有：二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素、聚砜、聚苯砜、聚醚砜、聚芳砜、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-聚乙二醇共聚物、聚呱嗪酰胺、聚酰胺、聚亚酰胺、全氟共聚物和全氟羧酸共聚物、聚碳酸酯、硅橡胶等。现在，国内外科研人员正在开发新品种的膜材料，例如利用聚氟基葡萄糖作为反渗透膜，将反渗透应用推广到更深的领域。另外，有些科研人员利用苯乙烯-马来酰亚胺制备气体分离膜取得成功，在此就不再一一例举。表 1.2 列举了功能高分子膜的应用领域，膜分离工程中常用的是水溶质透过膜、气体透过膜、有机液体透过膜和离子交换膜。

表 1.2 功能性高分子膜的应用领域



分离膜的研制方向，大体向以下几方面发展。

① 研制耐氯性、耐高温、高脱盐率的海水一级脱盐膜，以及耐氯性、高透水率的低压 (<1.7MPa) 苦咸水脱盐膜。

② 研制对工业溶液和废水具有良好应用特征的分离膜，特别是：(a) 耐有机溶剂膜；(b) 耐高酸碱度，耐 120℃ 高温灭菌的分离膜；(c) 抗污染（特别是胶体污染）、耐细菌侵蚀的分离膜。

③ 研制特种分离膜，如用于发酵工业的固定酶膜，对各种气体的分离膜和富氧膜，后者的目的是希望将空气中的氧能经济地富集到 40% 以上。

膜分离工程主要用于：① 物质分离，如核燃料及金属提炼、气体及烃类的分离、海水淡化、苦咸水淡化、纯水及超纯水制备、中水回用、环境保护和污水处理；② 控制释放，如人工器官、药物胶囊等；③ 生物制品的提纯；④ 膜反应器以及医药、食品、农业、化工等各个领域的生产和研制。表 1.3 列举了一些主要膜分离过程。

表 1.3 主要膜分离过程

膜的种类	膜的功能	分离驱动力	透过物质	被截留物质
反渗透和纳滤	脱除溶液中的盐类及低分子物	压力差	水、溶剂	无机盐、糖类、氨基酸、BOD、COD
超滤	脱除溶液中的胶体、各类大分子	压力差	溶剂、离子和小分子	蛋白质、各类酶、细菌、病毒、乳胶、微粒子
微滤	溶液的微滤、脱微粒子	压力差	水、溶剂、溶解物	悬浮物、细菌类、微粒子
透析	脱除溶液中的盐类及低分子物	浓度差	离子、低分子物、酸、碱	无机盐、尿素、尿酸、糖类、氨基酸
电渗析	脱除溶液中的离子	电位差	离子	无机离子、有机离子
渗透汽化	溶液中的低分子及溶剂间的分离	压力差、浓度差	蒸汽	液体、无机盐、乙醇溶液
气体分离	气体，气体与蒸汽分离	浓度差	易透过气体	不易透过气体

膜分离方法是一种耗能较少、效率较高、大有前途的物质分离方法。膜分离工艺是纯物理性的，被分离的组分没有热学性的变化，也没有化学性或生物性的变化，不发生相变。膜分离工艺是以组件形式构成的，可以适应不同生产能力的需要。

膜分离过程与传统过滤器的不同在于，膜可以在分子范围内进行分离。膜分离过程不仅适用于有机物和无机物，具有从病毒、细菌到微粒广泛的分离范围，而且还适用于许多特殊溶液的分离。由于膜分离过程以压力为推动力，因此膜分离装置简单，操作容易，控制、维修方便。

膜分离工程可以单独应用，也可以联合应用。对于同一行业也可以同时用到几种膜分离方法。例如与膜分离过程有关的医疗技术，主要包括血液透析、血浆过滤、血浆分离、气体交换和药物控制释放等，就用到了渗析法、精密过滤法、气体膜分离法、超滤法和反渗透法。

对于膜分离工程而言，膜是主体，是心脏。但作为一项工程仅有主体是不够的，还需要用到很多辅助设备，如水泵、空气压缩机、过滤器、管道、阀门等。以上这些的有机结合才是膜分离工程。

## 第 2 章 膜分离工程简介

所谓膜分离方法，就是利用一种膜（固体或液体）达到分离液体-液体、固体-液体、气体-液体、气体-气体，使之净化提纯的方法。

下面对常用的几种膜分离方法作简单介绍。

### 2.1 反渗透

#### 2.1.1 渗透与反渗透

在一容器中，如果用半透膜把它隔成两部分，膜的一侧是溶液，另一侧是纯水（溶剂），由于膜两侧具有浓度差，纯水自发通过半透膜向溶液侧扩散，将这种分离现象称为渗透。渗透的推动力是渗透压。对于只能使溶剂或溶质透过的膜称为半透膜。半透膜只能使某些溶质或溶剂透过，而不能使另一些溶质或溶剂透过，这种特性称为膜的选择透过性。

反渗透是利用半透膜只透过溶剂（如水）而截留溶质（盐）的性质，以远远大于溶液渗透压的膜两侧静压差为推动力，实现溶液中溶剂和溶质分离的膜分离过程。

许多天然或人造的半透膜对于物质的透过具有选择性。如图 2.1 所示，在容器中半透膜左侧是溶剂和溶质组成的浓溶液（如盐水），右侧是只有溶剂的稀溶液（如水）。渗透是在无外界压力作用下，自发产生水从稀溶液一侧通过半透膜向浓溶液一侧流动的过程。渗透的结果是使浓溶液侧的液面上升，一直到达一定高度后保持不变，半透膜两侧溶液的静压差等于两个溶液间的渗透压。不同溶液间有不同的渗透压。当在浓溶液上施加压力，且该压力大于渗透压时，浓溶液中的水就会通过半透膜流向稀溶液，使浓溶液的浓度更大，这一过程就是渗透的相反过程，称为反渗透。

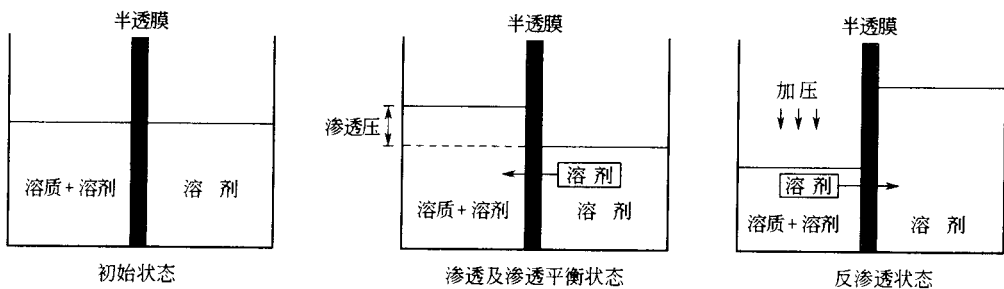


图 2.1 反渗透原理示意图

反渗透过程有两个必备的条件：一是要有一种高选择性、高透过率的膜；二是要有一定的操作压力，以克服渗透压和膜自身的阻力。

#### 2.1.2 反渗透发展历史与现状

反渗透是一门通用的分离技术，是使待分离的溶液或流体混合物在压力驱动下通过一个半透膜。通常在大气压和室温下收取透过膜的产物。在压力的作用下，溶剂（通常为水）透过膜，而溶质（盐）及胶体、微粒、细菌等杂质被阻挡于膜壁外，从而达到分离的目的。产

物中富集了混合物的一种或多种组分。在膜高压侧留下的则为其他组分的浓溶液，在分离过程中，膜不需要加热，产物的收取也不伴随相的变化。

反渗透用于去除相对分子质量大小与溶媒同一数量级的颗粒物，相对分子质量在 10~1000 范围内。

反渗透是以海水淡化为目的发展起来的，1953 年初美国佛罗里达大学的 Reid (里德) 教授提出反渗透法海水淡化研究方案。1957 年美国盐水局报告发表了反渗透淡化海水的成果，在  $1.0 \times 10^4$  kPa 下  $1\text{m}^2$  半透膜可制取淡水 25L，流速为  $0.3 \times 10^{-5}$  cm/s。1960 年美国加利福尼亚大学的 Loeb 和 Sourirajan 成功地制成不对称醋酸纤维素反渗透膜，在  $1.0 \times 10^4$  kPa 下  $1\text{m}^2$  反渗透膜可制取淡水 259L，流速为  $0.3 \times 10^{-3}$  cm/s，脱盐率为 98.6%，膜厚约为  $100\mu\text{m}$ 。

1961 年美国 Hevens 公司首先研制出管式反渗透膜组件，其他国家也相继研制出多种形式的管式反渗透膜组件。1965 年 6 月 4 日 19t/d 的大型管式反渗透膜组件装置在美国加利福尼亚州科林加投入运行。

1964 年，U. O. P 公司的流体分部 (即现在的 Fluid Systems 公司) 与 Aerojet General 公司开发了以二醋酸纤维素为材料的螺旋卷式反渗透膜元件。

1967 年 Du Pont (杜邦) 公司研制出以尼龙-66 为材料的工业规模应用中空纤维反渗透装置；1971 年 Du Pont 公司推出不对称芳香聚酰胺中空纤维反渗透膜投入市场。

在 20 世纪 70 年代中期，美国的 DOW 化学公司、日本的 Toyobo 推出三醋酸纤维素中空纤维膜；Fluid Systems 公司推出 TFC<sup>®</sup> 螺旋卷式聚酰胺复合膜。Film Tec 公司 (DOW 公司的子公司) 在 20 世纪 80 年代初推出 FT30 复合膜。

板框式组件由丹麦 DDS 公司在 1973 年获得专利。

我国的反渗透研究始于 20 世纪 60 年代中的“海水淡化大会战”，“六·五”期间研制出醋酸纤维素膜和  $\phi 4\text{in}^{\bullet}$  (100mm) 卷式和中空纤维组件及管式和板框式组件，“七·五”期间研制出工业规模的卷式和中空纤维组件，并建立了 4320t/d 的纯国产设备的锅炉补给水装置。

反渗透技术的大规模应用开始于 20 世纪 70 年代，1979 年苏联开工一套 RO 系统，生产能力为  $12500\text{m}^3/\text{d}$ ，将里海的水脱盐后，注入地下以提高原油产量；马耳他政府委托美国聚合物公司设计和承建了一套海水脱盐装置，地中海海水含盐  $39200\text{mg}/\text{L}$ ，利用杜邦公司的 B-10 中空纤维 RO 装置 10 组，每组 106 根，于 1982 年投入运行。

反渗透技术的飞速发展，使其在水脱盐领域占有领先地位。据 1994 年统计，美国市政饮用水处理中，反渗透水处理量约  $3000000\text{m}^3/\text{d}$ 。自 20 世纪 90 年代以来，全世界的反渗透水处理量正以每年百分之十几的速度递增。反渗透不仅应用于海水、苦咸水淡化，纯水、超纯水制造，还广泛地应用于中水回用、废水处理、化工分离、食品浓缩等领域。

### 2.1.3 反渗透膜与组件

反渗透膜的特性是它的化学性质和多孔结构决定了膜对溶质的分离性能。

反渗透膜主要通过脱盐率、透水率和膜的流量衰减系数来标明其使用性能。

根据应用的要求，理想的反渗透膜应具有以下特性：①高水通量；②高脱盐率；③抗氧化性好；④抗生物侵蚀；⑤抗污染；⑥价格便宜；⑦易成膜；⑧强度高；⑨耐化学性好；⑩

<sup>●</sup>  $\phi 4\text{in}=25\text{mm}$ 。



耐高温。

反渗透膜分离技术的核心是膜本身，而膜的性能与制膜材料的性质密切相关。通常膜性是指膜的物化稳定性和膜的分离特性。

膜的物化稳定性的主要指标有膜材料、膜允许使用的最高压力、温度范围、适用的 pH 范围以及对有机溶剂等化学品的抵抗性。膜的物化稳定性取决于构成膜的高分子材料，它决定了膜的抗氧化性、抗水解性、耐热性和机械强度。

为了改善膜的分离特性，并保证膜在医药、食品行业能进行 120℃ 高温灭菌，需提高膜的耐热性。通常对成膜材料进行改造来实现，可以通过改变膜材料的高分子链节结构和改变高分子的排列方式来提高膜的耐热性。由于膜材料的性质不同，对于温度的承受能力也有很大区别。表 2.1 给出了一些反渗透膜的最高使用温度。在选用反渗透膜元件时，可以根据膜生产厂家推荐的使用温度选用，尽量不要在临界状态或超出临界状态使用。

表 2.1 不同材料的反渗透膜使用温度上限

材 料	使用温度上限/℃	材 料	使用温度上限/℃
醋酸纤维素(CA)	35	磺化聚吡喃	90
聚酰胺	35	聚醚酰胺	55
聚苯并咪唑	90	聚氨酯	55
聚苯并咪唑酮	70	FT-30	60~100
磺化聚苯醚	70	PEC-1000	55
磺化聚砜	120	HR	60~80
聚酰亚胺	70		

膜的机械强度是高分子材料力学性质的体现， $m$  值是膜的压密系数，也叫流量衰减系数，是指膜因压密和浓差极化而引起的膜透过速率随时间衰减的程度，作为膜发生压缩蠕变的标度。具有高度交联结构的复合膜蠕变很小，压密系数很低，因而膜的透水量也相当稳定。表 2.2 给出了压力对醋酸纤维素 (CA) 膜  $m$  值的影响。

表 2.2 压力对 CA 膜  $m$  值的影响

压力/MPa	$m$ 值
3.5	-0.03
7.0	-0.06
10.2	-0.09

注：实际上对于 CA 膜工作压力不超过 42kg/cm<sup>2</sup> (4.2MPa)。

膜在水溶液中被氧化，使膜的形态结构受到破坏。膜的抗氧化性既取决于被分离溶液的性质，也取决于膜材料的化学结构。膜的水解和氧化是同时发生的，膜的水解作用与构成膜的高分子材料化学结构紧密相关。当高分子链中有易水解的化学基团，如—CONH—、—COOR、—CN、—CH<sub>2</sub>—O—时，这些基团在酸或碱的作用下会产生水解反应，破坏膜的性能。表 2.3 和表 2.4 给出了给水 pH 和温度对 CA 膜水解的影响，温度和 pH 是 CA 膜水解的两个因素，而对芳香聚酰胺膜，水解的因素是 pH 和水中游离氯的含量。解决水解问题的办法有：①选择耐微生物侵蚀、有良好抗水解性能的膜材料；②研制干湿可逆的分离膜及湿膜的脱水处理；③研制湿态膜的保存液。在实际应用中，为了降低醋酸纤维素 (CA、CTA) 膜的水解速率，操作的最佳 pH 在 5 左右，温度低于 35℃。

表 2.3 给水 pH 对 CA 膜水解的影响

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
23℃ 时水解速度/s	4.8×10 <sup>-9</sup>	6.0×10 <sup>-10</sup>	2.0×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	3.0×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-9</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	1.3×10 <sup>-6</sup>