

环境工程治理技术丛书

膜法分离技术 及其应用

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

中国环境科学出版社



环境工程治理技术丛书

膜法分离技术及其应用

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

刘国信 刘秉声 编著
徐树森 沈光范 审校

中国环境科学出版社

1991

内 容 简 介

本书结合国内外的研究与实践,介绍膜法分离技术在环境保护领域内的应用,特别是回收物料、防止污染等方面,从其特点、原理、工艺、设计及应用诸方面进行了较为详细的介绍。

该书可供环境工程科研人员及技术、管理人员参考。

环境工程治理技术丛书

膜法分离技术及其应用

科 技 标 准 司

国家环境保护局

环境工程科技协调委员会

主持

刘国信 刘录声 编著

徐树森 沈光范 审校

责任编辑 陈菁华

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

三河县艺苑印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1991年3月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1991年3月第一次印刷 印张 6 1/2

印数 1—2 750 字数 144千字

ISBN 7-80010-731-0/X·391

定价, 3.40元

《环境工程治理技术丛书》编辑委员会

主 编	张 崇 华		
副主编	顾国维	沈光范	刘秀茹
	臧玉祥		
编 委	魏 平	朱耀华	程岩法
	彭志良	黄文国	蒋如质
	曹凤中	宫 伟	蒋琪瑛

序

解决我国的环境问题，一靠政策，二靠管理，三靠科学技术。在政策上，我国已把环境保护列为一项基本国策并制定了一系列方针政策；在管理上，我们不断总结经验，加强制度建设，强化监督管理，正在建立环境保护工作的新秩序；在科学技术上，关键是要抓好两头，一头是集中财力物力和人力，围绕解决经济建设和社会发展中迫切需要解决的环境问题的关键性技术课题，认真开展科研攻关；另一头是大力开发和普遍推广效益好、见效快、适用性强的治理污染的技术成果，提高广大环境保护工作人员的业务水平和技术素质，帮助广大企业包括乡镇企业加速实现环境保护的技术进步。这是密切科技和生产的结合，迅速提高我国防治污染水平的重要途径。

十多年来，我国许多科研院所、高等院校、设计单位以及工业地区的专业部门在污染防治、环境工程技术等方面取得了许多科技成果，积累了不少经验。把这些科技成果和经验加以归纳总结使多数人掌握，可以避免环保科研工作在一水平上的重复劳动。把国内科技研究与引进先进技术有效地结合起来，有利于加速对引进技术的消化、吸收和创新。

鉴于科学技术的重要性和交流、总结经验的迫切性，国家环境保护局科技司和国家环境保护局环境工程协调委员会组织编写了这套《环境工程治理技术丛书》，在编写的体例上既不同于一般的科研成果报告，又不同于一般的教科书，而

是突出应用性和经验的总结。

本套丛书的编辑委员会承担了组织选题、编写和审稿等具体工作。丛书的内容有单元技术和设备、处理工艺技术和环境污染区域综合防治；废水、废气、废渣的处理与利用和环境影响评价等。在治理技术的编写中，一般包括国内外的技术进展，工艺技术的特点和原理，设计计算和实例介绍与分析，其中有的还包括作者对一些技术问题的讨论和看法。承担编写和审稿的同志大都是多年在第一线上从事这方面工作的专家。本套丛书共几十本，计划分批付印出版。

虽然我们力图使本套丛书深入浅出，图文并茂，具有科学性、实用性和先进性，但由于篇幅所限，每个问题的论述不可能面面俱到，加之从编写到编辑出版时间较紧，而科学技术本身又在不断发展，所以丛书中的缺点和错误在所难免，希望得到读者批评指正。

张崇华

1990年4月

前 言

膜法分离技术是一门新兴综合性的边缘科学，它涉及到流体力学、热学、电学、传质学、化工动力学、高分子物理化学、高分子材料学、机械工程学等多种学科。人们认识到膜的功能并用于为人类服务，经历了 200 多年的漫长过程。1950 年 W·Juda 试制出高选择透过性能的离子交换膜，奠定了电渗析的实用基础。随后，洛布 (Loeb) 和索里拉金 (Sourirazon) 又制出第一张高效能、有应用价值的反渗透膜时，膜技术才获得全面迅速发展。近 30 年来膜技术已经成为一门独立的科学，已从实验室步入到工业化生产，有些膜技术已广泛应用于海水、苦咸水的淡化、环境保护、石油化工、电子工业、食品工业、气体分离、医学、生物工程等项领域，应用范围和规模正在逐年扩大。根据美国、日本、西德一些公司和专家的调查和预测，到 1990 年世界工业膜的销售量将是 1982 年的 6 倍，其中气体分离膜将增加 50 倍，由此可见其发展速度之快。

我国从 1957 年开始研究电渗析，根据 1985 年不完全统计，全国从事电渗析技术的研究设计单位约有 25 个，生产电渗析器的工厂有 20 多家。从事离子交换膜的研究单位约 16 个，生产厂家约 12 个。我国对反渗透技术的开发始于 1966 年，目前从事反渗透、超过滤的研究单位已超过 20 多个，生产反渗透器的工厂约 12 个，生产超过滤装置的工厂约 14 个。在上述的各项应用领域中也取得了可喜的成绩。此外，

目前我国还有许多单位，正在从事液膜、蒸馏膜等一些新的膜技术的开发研究工作，有的在应用方面取得了很大进展。

我们根据国内外发表的有关论文、研究报告和工作中的
一些实践和体会编写了这本书，其目的在于进一步普及和推广膜技术并为水污染的防治提供新的途径。

目 录

前 言	(iii)
第一章 膜法分离技术的基本概念	(1)
第一节 什么是膜法分离技术	(1)
第二节 膜的各种类型	(2)
第三节 膜法分离技术的特点	(4)
第四节 膜科学技术发展的动向	(4)
第二章 反渗透技术及其应用	(9)
第一节 反渗透原理	(9)
第二节 反渗透的透过机理概述	(12)
第三节 反渗透膜的材料及其制备	(15)
第四节 反渗透膜的结构形态	(37)
第五节 反渗透膜组件的形式及其特点	(42)
第六节 反渗透技术处理工艺	(51)
第七节 反渗透工艺的设计与计算	(58)
第八节 反渗透技术的应用	(64)
第三章 超过滤技术及其应用	(85)
第一节 超过滤的基本原理与透过机理	(85)
第二节 超过滤膜的种类及其特性	(86)
第三节 超过滤的膜组件	(90)
第四节 超过滤膜面的浓差极化现象	(90)
第五节 超过滤技术的应用	(101)
第四章 电渗析技术及其应用	(115)
第一节 发展概况	(115)
第二节 电渗析的适用范围	(118)

第三节	电渗析的基本原理	(121)
第四节	电渗析器的构造	(125)
第五节	电渗析的工艺系统	(129)
第六节	电渗析的工艺计算	(131)
第七节	电渗析的运行管理	(149)
第八节	海水淡化	(152)
第九节	苦咸水淡化	(155)
第十节	电渗析法制取锅炉用水	(157)
第十一节	电渗析—离子交换联合工艺	(161)
第十二节	电渗析用于污水的深度除盐	(167)
第十三节	电渗析法回收电镀废水	(170)
第十四节	电渗析法处理弱放射性废水	(175)
第十五节	电渗析法提取柠檬酸	(177)
第五章	离子交换膜的扩散渗析与电解及其应用	(179)
第一节	扩散渗析法回收酸	(179)
第二节	离子交换膜电解法回收酸	(183)
第三节	离子交换膜电解法制取烧碱	(186)
第四节	离子交换膜电解法从造纸黑液中回收碱	(191)

第一章 膜法分离技术的基本概念

第一节 什么是膜法分离技术

所谓的膜，在这里的含意是指在一种流体相内或是在两种流体相之间有一层薄的凝聚相物质，它把流体相分隔为互不相通的两部分，并能使这两部分之间产生传质作用。我们称这个薄层凝聚相为膜。此膜可以是固体的，也可以是液体的。被膜分隔的流体相可以是液态，也可以是气态。在这里，膜应具有两个明显的特性。其一，不管膜有多薄它必须有两个界面。通过两个界面分别与两侧的流体相接触；其二，膜应有选择透过性，膜可以使流体相中的一种或几种物质透过，而不允许其它物质透过。在液相中，膜能使溶剂（如常见的水）透过的现象我们通常称之为渗透，膜能使溶质透过的现象，我们通常称之为渗析。利用膜的选择透过性进行分离或浓缩的方法就叫膜法分离技术。

要实现膜法分离物质必须要有能量作为推动力，根据所给予能量的不同形式，膜法分离也就有了不同的名称。如表1-1所示：

下表中的膜分离技术，最常用的技术是电渗析、反渗透、超过滤，其次是微滤和自然渗析。其它的技术正在开发或试应用中。

表 1-1 膜法分离推动力与膜技术名称

能量形式	推 动 力	膜分离技术名称	
		渗 析	渗 透
力学能	压力差	压渗析	反渗透, 超过滤, 微滤
电 能	电位差	电渗析	电渗透
化学能	浓度差	自然渗析	自然渗透
热 能	温度差	热渗析	热渗透、膜蒸馏

第二节 膜的各种类型

膜是膜分离技术的关键, 近年来已经工业化生产的膜或已初步开发或正在开发的膜其数量和种类之多难以概述, 也难于以某种方式进行严格分类。现以膜的功能和结构特性作一介绍, 用以了解膜的大概类型。

1. 反渗透膜 具有截留粒子粒径零点几 nm 到 60nm 或截留分子量在 500 以下的膜。

2. 超过滤膜 截留粒子粒径几 nm 到 $1\mu\text{m}$, 或截留分子量 500 以上乃至几万到上百万的膜。

需要指出, 低压反渗透膜与超过滤膜并没有严格的区分界限, 二者在截留粒子范围也有交叉, 只是由于它们的成膜工艺不同而已。

3. 微孔膜 具有截留粒子粒径 $0.1\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 左右的膜。

4. 离子交换膜 具有迁移传递阴、阳离子功能的膜, 例如电渗析和隔膜电解所选用的膜。

5. 气体分离膜 具有选择透过某种或某几种气体的反

渗透膜。例如氯氧分离膜就是让氧透过膜而使氮气被截留下来。

6. 液态膜 是由 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的液滴组成的膜。该膜可以镶嵌在支撑体上，称为支撑体液膜；如果以乳化状态存在于液相之中，称为乳状液膜。此外根据液膜处理的对象不同，液膜的制作也不同。如果液膜处理对象为水相中的物质，则液膜可以制成油包水型膜滴(W/O)，即液膜的溶剂为油剂，膜内包裹的液体为水溶液；如果液膜处理的对象为油相中的物质，则液膜可以制成水包油型膜滴(O/W)，即液膜的溶剂为水，膜内包裹的为油溶液。所处理的溶液通过液膜同膜内溶液进行传质作用。

7. 蒸馏膜 它是利用膜两侧温度不同因而水蒸气分压不同作为推动力，使水蒸气由高温侧向低温侧传递而达到分离。蒸馏膜可以作成毛细管状的形式，膜的直径约 2mm ，在毛细管膜壁上有 $0.2\mu\text{m}$ 的微孔，在毛细管膜的腔内有高温浓水流动，外壁有低温淡水流动，膜内外温差一般不小于 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 。此时膜内的水蒸气在蒸汽分压推动下通过膜孔向膜外低温侧传递，水蒸气经冷却变成水滴，从而达到了淡化目的。

8. 生物酶膜 把某种生物菌体或把有催化能力的酶镶嵌在膜上或用膜把它们包裹起来而形成的膜叫生物酶膜。这种膜在生物工程中将发挥重要作用。

9. 渐放膜（控制释放膜） 这种膜能使膜内包裹的物质逐渐不断地通过膜向外定量释放出来。

10. 压渗析膜 这种膜自身带有阴阳离子，凭借压力使溶液中的阴阳离子分离出去。

第三节 膜法分离技术的特点

1. 膜分离技术在分离浓缩过程中, 不发生相变化, 也没有相变化的化学反应, 因而不消耗相变能, 所以耗能少。尤其反渗透技术更为突出。

2. 在膜分离过程中, 不需要从外界加进其它物质, 这样可以节省原材料和化学药品。

3. 在膜分离过程中, 一种物质得到分离, 另一种(或一些)物质则被浓缩, 分离与浓缩同时进行, 这样就能回收那些有价值的物质资源。

4. 根据膜的选择透过性和膜孔径大小不同, 可以将不同粒径的物质分开, 大分子和小分子的物质分开, 因此使物质得到了纯化而又不改变它们原有的属性。

5. 膜分离工艺不损坏对热有敏感和对热不稳定的物质, 可以使其在常温下得到分离, 这对药制剂, 酶制剂、果汁等分离浓缩非常适用。

6. 膜分离工艺适应性强, 处理规模可大可小, 操作及维护方便, 易于实现自动化控制。

第四节 膜科学技术发展的动向

一、继续研制各种性能优良的膜品种

膜是膜技术的核心, 高性能的膜材料是发展膜技术的关键, 目前国内外的膜科学工作者正在不断地通过化学手段, 人工合成一些新的膜材料, 并对原有膜材料进行改性。在成膜工艺上力求使膜的结构更趋于合理化。复合膜、超薄膜仍

是发展的方向，压渗膜，电荷膜的研究也有了新的进展。对膜性能的要求，除了应具有高通量、高去除率外，还应有耐酸碱、抗氧化、耐热性、耐污染、耐细菌、耐清洗、抗压实以及耐溶剂侵蚀的功能。为了节省能量，低压膜的研制和应用也是发展方向。

二、膜分离装置方面的发展方向

1. 研制各种类型大容量的膜组件和单机容量 为适应膜技术向着大规模工业化的应用发展，必须增大膜装置处理容量，首先是增大膜组件的尺寸，如卷式和中空纤维膜组件已从直径 10cm、20cm 增大到 30cm。电渗析的单机容量从每台处理能力为 $20\text{m}^3/\text{h}$ 增加到 $50\text{m}^3/\text{h}$ 。

2. 双膜塔的研究 双膜塔是利用不同性质的两种膜，对相适应的组分进行分离，用以提高总体分离能力。例如用于气体分离中的 CH_4 —He 分离，分别用选择性高的玻璃态高分子膜和橡胶态高分子膜，两种膜装于同一个分离容器中，用来提高 CH_4 和 He 产品的纯度。

3. 连续塔的研究 这种装置类似精馏塔的提馏段和浓缩段，并采用回流操作。膜的选择性可以适当低一些，然而在膜柱的顶部和底部仍能得到较纯净的分离组分。该装置可适用于气体或是液体的混合物进行分离。整套装置可通过计算机和数模仿真进行优化设计。

4. 为了进一步降低膜分离装置的能量消耗，研究采用高温电渗析和中温电渗析，并将反渗透装置的余压用于驱动电动机。为解决驱动膜装置的能源，还研究用太阳能发电和风力发电。在远离大陆的岛屿，利用海水的深度所形成的压力作为反渗透淡化海水的动力，以解决那里的能源不足。

三、开拓膜分离技术应用的新领域

1. 膜分离技术在生物工程中的应用 生物工程是模仿生物体功能的技术。生物工程中的一个新分枝——酶工程，越来越引起人们的极大兴趣。它涉及到酶的生产、分离、提纯以及酶的应用与发展。酶的最主要特性是充当生物催化剂，作为球蛋白的酶，催化着生物有机体的复杂反应——即称之为“代谢”。如何更有效地发挥酶的催化作用，使这种昂贵的催化剂得到连续使用而不流失，并使酶在催化反应中不受反应产物的污染同时又能回收呢？最好的方法是采用“固定酶”来解决，所谓“固定酶”就是把酶禁锢在一个确定的空间而又使其特性不变，并且可以连续地、重复地得到使用。固定酶最有效的方法之一是采用膜技术来固定。膜技术固定酶不仅价廉，更主要的是酶的催化产物可以通过膜不断地分离出去，这样，既可尽量减少产物对酶的抑制作用，又可提高整个系统的产量，同时把酶膜反应系统的化学反应与分离过程结合起来，整个系统非常紧凑。

膜技术固定酶（或生物催化剂）的方法有五种，即 a) 酶的膜反应器；b) 酶的胶层膜反应器；c) 膜的分离酶反应器；d) 在连续式系统中的膜粘结酶；e) 毛细管膜中整个细胞的固定。这五种膜固定技术在实验室里大都取得了成功，有些已进行了试生产，完全可以相信在不久的将来它必然会在工业化生产中得到应用。

2. 膜技术用于气体分离与富集 气体复合膜的研制成功，为工业上广泛用于气体的分离与富集提供了方便，例如从石油、化工合成氨尾气中回收氢。从空气中进行氮氧分离，氧的富集率可达30—40%，用于医疗和提高锅炉的燃烧

率。从烟囱中排放的烟气中含有 SO_2 ，污染了大气环境，如果通过膜的分离可以净化烟气，收集的 SO_2 还可以制取硫酸。总之，气体分离在膜技术应用中将占有重要的地位。

3. 膜技术用于开发新的能源 随着石油和煤的过量开采，其储量越来越少。被人们认为最有潜力的能源之一就是乙醇。对制做出的乙醇进行工业化的浓缩，被认为是一项开创生物能源时代最重要的工业应用。所谓的乙醇浓缩就是解决乙醇与水体系的分离，这是当前有待解决的重要课题。乙醇的水合物是由粮食或某些植物的糖分经发酵而获得的。对乙醇水合物的常规分离方法是精馏和恒沸精馏，但这需要消耗大量的热能。为了降低能耗，各国都在研究用膜技术进行分离，有的在筛选高选择性能的膜，有的在研究渗透汽化膜和生物酶膜以达到用廉价的方法解决乙醇水合物的分离与浓缩。

4. 膜技术用于开发新的水资源 目前世界上许多国家和地区的淡水资源严重缺乏，它已成为这些地区工农业发展和城市建设的重要制约因素。用膜技术进行海水淡化和苦咸水淡化来解决水资源的不足，现已得到广泛应用。但采用膜技术大规模的把城市污水开发为新的水资源，还是近年新的重大研究项目。最近日本“造水促进中心”在政府的支持下，进行“水的再生利用 90 计划”。研究将生物化学与膜分离技术相结合的新工艺以代替现有城市污水的一级、二级、三级处理，制取再生水资源。预期采用这种新工艺将比传统工艺的能量消耗、水处理成本会有大幅度的降低。

5. 乳化液膜与支撑液膜的研究 液态膜比一般固态膜有一定优越性，这不仅是它体积小具有相当大的比表面积，而且在液体中分子的扩散速度比在固体中要高出几个数