

反渗透与 合成膜

加·S·科里拉坦 著

程 伟 译

中国建筑工业出版社

反渗透与合成膜

[加] S.SOURIRAJAN 编

殷琦等译

中国建筑工业出版社

本书选译自加拿大《REVERSE OSMOSIS AND SYNTHETIC MEMBRANES》一书，共十一章。书中详细介绍了反渗透分离技术的概念，基本物理化学准则，反渗过程的迁移规律，和不对称醋酸纤维素膜的特性；给出了反渗过程设计，优选醋酸纤维素膜的浇铸变量实验的统计设计方法，以及中空纤维反渗透系统工艺学和管式反渗透装置的设计；同时介绍了气体受压通过微孔反渗透膜的渗透和分离，以及ROGA卷式反渗透膜组件的工程技术，最后提出了反渗透技术的展望以及巨大的研究价值和意义。全书技术先进，实验性强，论述精辟，是一部反渗透技术的权威性著作。

本书既可供广大科研人员，工程技术人员使用，也可供有关院校师生参考。

REVERSE OSMOSIS AND
SYNTHETIC MEMBRANES
Theory-Technology-Engineering
S. SOURIRAJAN
NATIONAL RESEARCH COUNCIL
OF CANADA OTTAWA 1977

反 渗 透 与 合 成 膜
殷 琦 等 译

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本：850×1168毫米 1/32 印张：14¹/₈ 字数：377千字

1987年6月第一版 1987年6月第一次印刷

印数：1—2,890册 定价：3.60元

统一书号：15040·5153

译 者 的 话

本书是一部由S.SOURIRAJAN博士主编，并分别由当代一些从事反渗透研究的著名学者执笔撰写而成的专著。原著共二十八章，比较系统地介绍了反渗透的物理化学基础、反渗透膜的材料科学、反渗透迁移的工程科学，还以一定篇幅讨论了反渗透技术在许多生产部门应用的典型实例，书的最后部分叙述了该学科的发展动向。因此，该书对我国从事反渗透研究的工作者，以及涉及分离工艺过程的研究及生产均是一部有价值的参考书。但考虑到篇幅问题，我们将其中十一章翻译出版供大家参考，请读者谅解。

本书第一章由殷琦译，胡振华校；第二章由殷琦译，胡振华校；第三章由胡振华译，殷琦校；第四章由陈益棠译，呼丙辰校；第五章由高从增译，殷琦校；第六章由刘树楷译，殷琦、唐有恒校；第七章由高从增译，殷琦校；第八章由高志雄译，殷琦校；第九章由林斯青译，殷琦校；第十章由高志雄译，呼丙辰校；第十一章由殷琦译，胡振华校；全书由殷琦和杨霖达同志总校阅。

由于译者的水平有限，翻译过程中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

译者

1986.5

序 言

反渗透这一学科是由反渗透分离的物理化学基础、反渗透膜材料学和反渗透迁移工程学几部分组成。这是新近发展的一门崭新的学科。由这一学科导致反渗透技术及其在各方面的应用。本专著的目的就是介绍上述的见解。

反渗透不仅仅是一个由于制造“半透”膜的方法而引起的技术发展，不仅仅是近百年来为我们所知的名叫“渗透”现象的逆过程，也不仅仅是一些经验研究的结果。

“半透”与“渗透”两词至多不过是一种描述，而没有说明其本质。在“半透”这个词中没有科学含义。“渗透”这个词也没有阐明关于这一美妙的自然现象的机制。当然，在对渗透现象的探究中，人们也缺乏经验，而正是对这一现象的探究，打开了通常称之为反渗透的分离、浓缩和分级的一个崭新而通用的领域。

据人们目前所知，反渗透的出现完全是对于发展一实用分离方法的可能性进行基础探究的结果，这种分离方法的基础有以下两点：一点是在流体-固体界面上物质的正或负吸附（或优先吸附）；另一点是这种优先吸附的界面流体在压力下通过合适的微孔材料的流动。这一探究开始于1956年至今尚在继续。它打开了一个新的学科和技术的领域。它已产生了具有巨大实际意义的结果。这些已由遍及全球的有关反渗透领域的活动和日益增长的兴趣以及过去二十四年中在这一领域中卓越的成就所证实。

虽然有关反渗透的文献资料不断迅速增多，然而它仍然处于发展的早期阶段。本书试图向有兴趣的读者提供关于反渗透学科、技术及工程等某些主要方面的近代发展的权威性评论。

本书由许多作者合写而成。每位作者都是这一领域中的积极工作者。因此，本书的每一章均自成一单元。它大体上反映了作

者或作者们对反渗透一般课题和特殊论题的探讨方法。在本书的约稿中没有要求也未期待探讨问题的一致性。让读者根据自己的经验和自己对适用的试验事实的理解，建立自己对反渗透课题的探讨方法。

反渗透是一门新的和正在发展的学科。包括流体-固体界面和（或）流体通过微孔介质渗透在内的工程和其它科技领域对这门学科可能是重要的。反渗透作为一种通用的分离技术，在工业上应用的潜力是无限的。鉴于反渗透对人类的健康和繁荣能作出有效的贡献，而使它与社会密切相关。以上所述即为反渗透的范围，谨以本书敬献给反渗透学科的发展。

S. Sourirajan

渥太华 1976年11月

目 录

第一章	反渗透——一种通用的分离技术·····	1
第二章	反渗透分离的物理化学准则·····	9
第三章	通过反渗透膜的迁移·····	99
第四章	反渗透过程设计·····	149
第五章	不对称醋酸纤维素膜·····	199
第六章	优选醋酸纤维素膜的浇铸变量实验的统计设计·····	233
第七章	中空纤维反渗透系统工艺学·····	277
第八章	管式反渗透装置设计·····	333
第九章	气体受压通过微孔反渗透膜的渗透和分离·····	378
第十章	ROGA卷式反渗透膜组件的工程技术·····	403
第十一章	反渗透—成果与展望·····	427
美制单位与我国法定单位换算表·····		443

第 一 章

反渗透——一种通用的分离技术

S. Sourirajan

- I. 反渗透技术
- II. 渗透与反渗透
- III. 优先吸附——毛细管流动机制
- IV. 超滤和反渗透
- V. 反渗透学科

I. 反渗透技术

反渗透是一门通用的分离技术。这种技术是使要分离的溶液或流体混合物在压力下透过一合适的多孔膜。同时，通常在大气压和室温下收取透过膜的产物。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它组分的浓溶液。在这一分离过程中，膜不需要加热产物的收取也不伴随相的变化。

反渗透技术可用于无机或有机物质的水溶液或非水溶液的分离、浓缩和分级，这些溶液可以是液态的也可以是气态的。因此，反渗透在化工过程中开辟了一个新的通用分离技术领域。

1960年Loeb与Sourirajan研制成功不对称多孔二醋酸纤维素膜用于水脱盐，近年来在反渗透工程与反渗透学科中取得新的进展。关于这一问题现已有好几本专著问世。

II. 渗透与反渗透

“渗透”与“反渗透”这两个名词均不是上述这一分离过程机制的说明。从热力学角度来看，在等温条件下，在渗透与反渗过程中物质通过膜的迁移总是向着化学位较低的方向进行。然而这是热力学所要求的条件，它并不能对这一分离过程的机制作任何阐述。

例如，考虑水在一化学位梯度下从水溶液中分离出来，可经种种膜分离过程来完成。现把这些过程中的某些表示在图1中。图中e线表示的过程通常称作“渗透”过程，b线表示的过程通常称之为反渗过程，c线与d线表示过程b的极限情况，它们

相应于溶质的分离程度分别为100%和0%。由图1-1清楚地看出，水在一化学位梯度下迁移，按照它迁移的方向，过程 b 并不是过程 e 的逆过程。

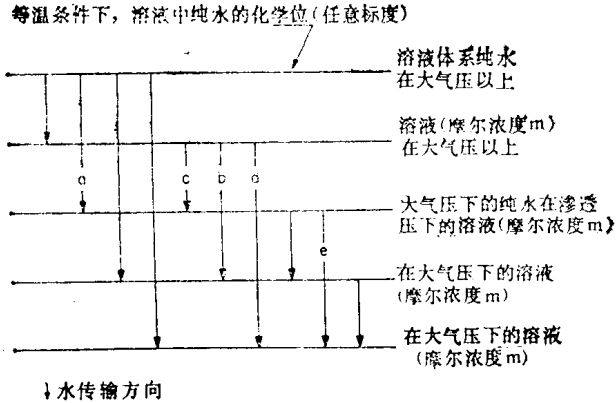


图 1-1 水溶液中水的化学位（以任意标度表示）

在文献中，渗透过程总是与水溶液和仅能透过溶剂水的“半透”膜相互联系在一起。“半透”这一名词是最好的一种描述，但不是一个本质性的说明。首先，膜为什么是半透的？这在渗透与反渗透过程中是一个基本问题。正是这个问题引出了一个新的通用的分离过程，即通常所称的反渗透过程。也正是由这一问题派生出了一个新兴的反渗透学科。

因此，为了较完全的了解反渗透的范围和本质，重要的在于认清：

(I) 渗透与反渗透的机制仍然是一个未解决的问题。

(II) 渗透与反渗透这两个名词间的区别完全是大家的习惯和人为的规定。

(III) 反渗透并不限于各种水溶液、液相分离或任何特定的溶质分离程度。

Ⅲ. 优先吸附——毛细管流动机制

关于反渗透这个题目，至今已有若干种研究方法，优先吸附毛细管流动机制的研究方法至少是其中之一。Loeb-Sourirajan型醋酸纤维素膜初期的发展，完全是遵循这一反渗透机制的结果，并对后来所有反渗透方面的进展也起了同样的作用。该机制作为反渗透学科及其有关应用方面发展的基础也是非常成功的。为此，有必要回顾一下这一机制的要点。

按照这一机制，反渗透过程部分地被一表面（界面）现象所控制。不论何种程度的溶质分离，一种效果良好的反渗透膜，其表面层总是微孔性的和非均相的。同时，构成一实际分离过程还有两个必不可少的要求，即是：（1）与溶液接触的膜表面要具有一定数目和合适尺寸的孔；（2）与溶液接触的多孔膜表面有着适当的化学性质，即它对于流体混合物中的某一组分具有优先吸附或优先排斥（与负吸附相同）的作用，这样，在膜-溶液界面上就存在一很陡的浓度梯度和优先吸附的流层。因此，在界面流层中就富集了主体液中的某一组分，在压力作用下使界面流层的组分流过膜的毛细管而连续移去，这样就可得到产品溶液，它的组成则与进料液不同。

弄清上面叙述机制时所用的“优先吸附”，“孔”或“毛细管”等词的意思是很重要的。“优先吸附”简单地可归之于在膜-溶液界面上存在一极陡的浓度梯度；“孔”或“毛细管”则指的是联结膜的高压一侧与低压一侧的任何空穴空间（不管它们的起源和大小），通过这些空间能发生物质的迁移。

图1-2是上述机制中关于水在膜-溶液界面上优先吸附（或溶质是负吸附）的图解说明。

控制液-固界面上优先吸附特性的精密的物理化学准则是构成这一机制的主要方面，其中几个准则已出现在最近的研究工作

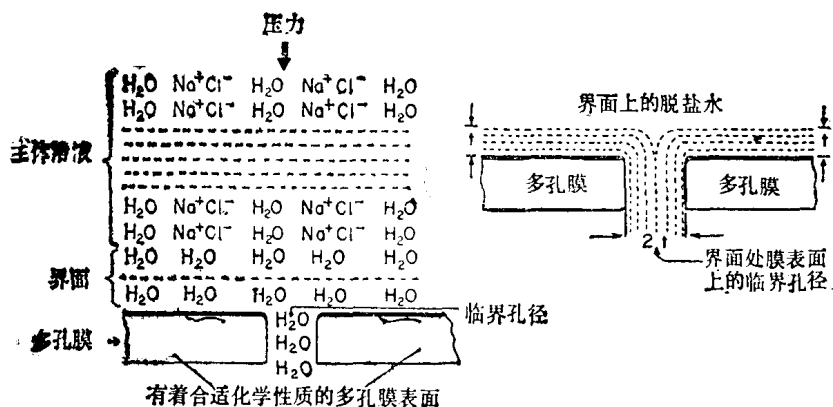


图 1-2 采用一适当多孔膜对NaCl水溶液进行反渗透分离的优先吸附——毛细管流动机制的示意图

中。关于这一问题在下一章中要详细进行讨论。

这一机制引出了临界孔径的概念(图1-2)。所谓临界孔径,就是对于一给定的膜材料-进料溶液-操作系统来说,为了达到最大的溶质分离度以及最大的流体透过性,膜表面应有的最合适的孔径。在临界孔径与溶质和溶剂分子的大小之间不需要具有一定的关系,当膜表面的临界孔径比溶质及溶剂的分子直径大好几倍时,仍可用反渗透技术使溶质分离。因此,反渗透不是一筛分过滤的粒度分离过程。

在膜-溶液界面上能优先吸附溶剂或溶质(或两者都不能)。优先吸附的程度则取决于溶液的化学性质和与溶液相接触的膜表面的化学性质。实际上,只要采用合适的膜材料,在反渗透过程中溶质可以有任意的分离度,这只要简单地改变一下膜表面的孔结构和其它的实验操作条件就能做到。

上述的机制也指出,为了实际上能成功地使用,膜的表面层必须尽可能的薄,膜的结构必须是不对称的,这样,可使在反渗透操作条件下的流体流动的阻力最小。膜表面的化学性质和孔结构两者共同决定了通过膜的溶质和溶剂的通量。这通量是优先吸

附量、膜的有效厚度、膜表面孔的尺寸、数量和分布、以及操作压力、温度和设备中液体的流动条件等因素的函数。对于一给定的膜材料-溶液体系，溶质的分离度和膜通量是两个独立的参数。

溶质可以是有机或是无机的，可以是离子的或是非离子的。溶液可以是水溶液或是非水溶液，它可以是液体也可以是气体。对于一含有组分A及B的溶液，透过膜的产物中，A或是B可以被富集（或两者都不），这一点取决于膜表面的孔结构和化学性质，以及其它实验条件。因为对于不同的膜材料-溶液体系，有着不同的临界孔径，所以一给定的膜对于不同的溶液体系，在相同的试验条件下，能给出不同的溶质分离度。

反渗透过程不仅适用于任何特定要求的溶质分离度，而且适用于整个可能的溶质分离范围（ $>0\% \sim 100\%$ ）。从优先吸附-毛细管流动机制的观点去看，“理想”膜与“非理想”膜的概念与反渗透领域是无关的。

IV. 超滤和反渗透

“超滤”和“反渗透”这些名词在文献中已广泛使用。但是由这些词所表示的概念却还未确立。

超滤与反渗透技术在操作上是相似的。但如前所述，反渗透并非是筛分过滤进行粒度分离的过程。如果超滤指的正是筛分过滤这一概念，那么超滤与反渗透过程确实是不同的。

然而在许多过程中，都采用超滤这个名词，这决不是肯定了这过程就是筛分过滤粒度分离过程。在后一过程中，对一给定的溶液体系，膜基体上孔的大小是唯一控制分离的因素，而膜材料的化学性质与过程无关。反之，控制反渗透分离的则是膜表面孔结构和其化学性质这两个因素。在反渗透中，当膜表面孔的尺寸大于溶液中溶剂分子和溶质分子的尺寸时，溶质的分离仍然是可

能的。没有理由认为反渗透不包含在通常称之为超滤的这一分离过程中。所以，除了筛分过滤是唯一含于超滤的场合以外，在所有其它情况下，超滤与反渗透则是一样的，两者间的区别完全是人为的。超滤与反渗透之间差别的真正依据，既不是所处理溶液中溶质的分子量也不是所用的操作压力的大小，而是其本身。反渗透能在使流体流动的任何压力下进行。反渗透不受任何特定的操作压力范围、溶质分子量范围、溶质浓度或是分离程度的限制。而且，透过膜的产物的生产速率，也不能作为超滤膜和反渗透膜之间区别的标准。实际上，超滤膜通常以分子量截留范围为标准表示其性能为最好，但这不过是为了超滤膜的实际应用而采用的一种表达方式，这种分级标准应用于不同化学性质的溶液和各类膜材料，并不具有普遍的科学意义。

反渗透膜的特性是它的化学性质和多孔结构两者决定了膜对溶质的分离性能。一给定的膜，在某一条条件下，具有筛分过滤器的性能，而在另一条件下，又具有反渗透膜的性质。因此，超过滤膜可简单地表征为筛分过滤器，而没有必要限制如此表征的各种膜的使用范围。因而最好把超滤膜简单地视为在膜表面上有着较大平均孔径的反渗透膜，而膜的孔径范围则完全是人为规定的。

V. 反 渗 透 学 科

反渗透分离的物理化学基础、反渗透膜材料学和反渗透物质迁移的工程学共同构成了反渗透学科。反渗透分离的物理化学，涉及用以表征溶质、溶剂和膜材料以及它们间相互作用的适宜的物理化学准则的选择、鉴定或发展，和这些准则与反渗透试验数据间的关系。反渗透膜材料学的最主要目的是为研制适宜特种用途的更好的新膜种确立一严密的科学准则。因此，论题的这一方面则是涉及决定膜材料的选择以及选择用已选定的材料制作膜的

条件的严密的物理化学因素和这些因素在各种反渗透操作条件下取得的膜性能数据间的关系。反渗透物质迁移工程学包括了建立基本迁移方程和将控制分离的物理化学参数引入基本迁移方程，并从而引导出关于膜规格的精确的分析技术、膜性能的预示以及适用于不同实验条件下物质的分级、浓缩、分离过程的设计和系统分析。

反渗透工业发展的要求：

(I) 按照反渗透学科，把特定应用中的实际问题公式化。

(II) 以这一学科为基础，建立一适宜的反渗透工艺技术。

反渗透学科带来了反渗透的各种应用。但这一学科仍然处于它的初期发展阶段。为使这一学科在各方面都得到发展和充分发挥它在实际应用中的潜力，尚待进一步努力。对于新的和对此感兴趣的研究工作者们，首先要解决的问题有以下两方面：

(I) 认识反渗透学科的存在和它的潜力对全人类的健康和繁荣有着重大的意义；

(II) 按照反渗透学科的发展情况，对所有反渗透方面有用的文献作一评论性的回顾。

反渗透分离的物理化学准则

S. Sourirajan, Takeshi Matsuure

- I. 概况
- II. 反渗透机制
- III. 溶质-溶剂-聚合物的相互作用
- IV. 反渗透试验的详述
- V. 分离有机溶质的物理化学准则
 - A. 极性参数
 - B. 空间参数
 - C. 非极性参数
 - D. 醇、酚、羧酸、醛、酮、醚、酯与胺类等分离的反渗透数据的相互关系
 - E. 某些离子化氨基酸反渗透分离数据的相互关系
 - F. 分离烃类的反渗透数据的相互关系
- VI. 关于无机溶质分离的物理化学准则
 - A. 离子的自由能参数
 - B. 分离某些无机溶质的反渗透数据的相互关系
- VII. 结论

I. 概 况

本章的内容是关于反渗透机制的讨论。在第一章中简述过的优先吸附——毛细管流动机制是本章的基础。根据这一机制，流体混合物的一个组分必须优先吸附在膜-溶液界面上，这样反渗透才能发生。因此，在流体-固体界面上控制优先吸附的精确的物理化学准则构成了反渗透优先吸附——毛细管流动机制的基础。其中某些准则要在本章中加以检验、用图表示以及用文字说明。

反渗透学科仍然是一处于发展中的学科。因此，在本章中所讨论的反渗透结果均是对于单一溶质体系、进料液浓度很稀（它的渗透压与所用的操作压力相比可以忽略不计）且在室温（23~25°C）下进行操作。

反渗透的机制一直是一争议的问题。因为这一机制与弄清所有反渗透分离的物理化学基础有关，在任一种反渗透应用中这一问题都是极为重要的。在本章中虽没有直接或间接提出优先吸附——毛细管流动机制是反渗透唯一正确的处理方法，但它至少是一种正确而有用的处理方法。本章的目的就在于介绍这一观点。

II. 反 渗 透 机 制

按照Lonsdals等人的观点，反渗透分离受溶液——扩散机制的控制。这机制认为溶质与溶剂先溶解在膜材料中，然后以扩散的方式经由膜的均相无孔表面层而透过膜，由这一机制指出，完全无孔膜（称为“理想”膜）的研制是许多反渗透研究工作者至今和今后的目标。对于这样的“理想”膜，Riley等人从溶解