

水处理的高分子科学与技术丛书
上卷

高分子膜

〔日〕 永泽 满章 主编
滝泽

化学工业出版社

水处理的高分子科学与
技术丛书(上卷)

高 分 子 膜

永 泽 满
〔日〕 滝 泽 章 主编

朱简文译

杨大海译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书对高分子膜在水处理中的应用作了归纳总结。前半部分介绍了高分子膜技术在整个水处理工作中的地位,并分别由在一线工作的有关专家介绍了反渗透法、超过滤法、离子交换法的现状,后半部分就这些方法的共同基础问题,重点讨论了高分子膜的结构和荷电膜与非荷电膜两者的透过机理,为膜分离技术的研究、设计和实际应用提供必要的理论指导。

本书可供从事膜分离技术的科研和设计人员、水处理工作者和高等院校有关专业师生参考使用。

水处理の高分子科学と技術叢書(上)

高 分 子 膜

永 泽 滴 滝泽 章

地人書館 1975

水处理的高分子科学与技术丛书(上卷)

高 分 子 膜

朱简文 译

杨大海 校

责任编辑:袁珊堂

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京朝阳区京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8^{1/4}$ 字数188千字印数1—4,440

1985年6月北京第1版1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3634定价1.30元

序 言

本丛书系根据1974年8月在长野县举办的第22届高分子学会暑期大学“水资源问题和高分子科学”专题讲座上的讲演及其讨论的内容编纂而成。该项工作是以高分子学会东海分会常任理事会为主的暑期大学筹备委员会筹划的。在此，仅向当时的大桥分会理事长以及筹委会（主任委员住友宏先生）的各位委员表示深切的感谢。尤其应该指出，石井正雄、高桥 彰、早川 净、滝泽 章、永泽 满等先生参加了当时的具体工作。

近年来，随着化学工业的飞速发展，水资源问题的重要性和水处理的必要性正日益突出。与此有关的论文和研究讨论会也不断增多。其内容多数还只是讨论实用效果和进行综述，而以物理化学的观点进行系统的归纳，一般认为困难较多。但当前的关键问题恰恰是要从物理化学的基本原理出发对这些问题进行系统的归纳提高，以取得具有共性的理解，从而明确科研方向，免于进行徒劳的研究。这就是编纂本丛书的宗旨。

本丛书上卷对高分子膜在水处理中的应用进行了归纳整理。上卷的前半部分，为说明问题之所在，介绍了高分子膜技术在整个水处理工作中的地位，并分别由在第一线工作的专家介绍介绍了反渗透法、超过滤法、离子交换法的现状。后半部分则就这些技术的共同基础问题，重点论述了高分子膜的结构和荷电膜与非荷电膜两者的透过机理。从膜设计的角度看，膜结构与透过机理之间的关系是至关重要的问题。当时暑期大学的小

组讨论会也对此进行了广泛讨论，并作了专题整理。然而，要想作出最终的结论，深感尚待进一步积累更多的事实。当时，对高分子膜内外的离子分配问题的重要性尽管已经认识到了，但终因时间仓促，只好从略，后来，方在上卷的第八章中作了补充。

本丛书下卷论述了用于废水处理的高分子水处理剂、特别是高分子絮凝剂的作用机理。前半部分介绍了高分子絮凝剂在废水处理中的地位及其一般性状。在后半部分，分别由有关专家介绍了对理解高分子水处理剂功能认为是必要的若干基础问题。最后一章是暑期大学有关高分子絮凝剂絮凝机理问题的小组讨论会总结。

本丛书如对系统归纳这方面的问题有所裨益并对今后的科研工作哪怕在某一方面能有些参考价值，编者将感到莫大的欣慰。

永泽 满

潼泽 章

1975年10月

目 录

第一章 水深度处理技术的进步	1
1.1 关于水的深度处理	1
1.2 溶解无机物的去除 (脱盐)	2
1.2.1 电渗析法	2
1.2.2 离子交换法	4
1.2.3 反渗透法	4
1.3 膜的问题	6
1.4 关于膜的污染	8
1.5 膜法回收有用成分	11
参考文献	14
第二章 关于反渗透法的现状	15
2.1 反渗透法的发展	15
2.2 醋酸纤维素膜的分离机理	24
2.3 最近发展的反渗透膜	29
2.4 反渗透法装置	35
2.4.1 平板式膜组件	35
2.4.2 螺旋卷式	37
2.4.3 管式	38
2.4.4 中空纤维式	39
2.5 应用实例	40
参考文献	45
第三章 超过滤法的技术现状	46
3.1 何谓超过滤	46
3.2 物料平衡	49
3.2.1 切割分子量和阻止率	49
3.2.2 浓缩	50

3.2.3 精制	52
3.3 移动速度	55
3.4 组件和流程化	68
3.4.1 膜形式和组件	68
3.4.2 膜装置的操作法	69
3.4.3 操作时间	73
3.4.4 流程化	74
3.5 在水处理方面的利用现状	75
3.5.1 排放液中蛋白质的回收	75
3.5.2 胶体液的处理	78
3.5.3 发酵液的处理	80
3.5.4 其它方面的应用	85
3.6 展望	85
参考文献	86
第四章 离子交换膜法的现状	88
4.1 离子交换膜	88
4.1.1 离子交换膜的结构	88
4.1.2 离子交换膜的制法	89
4.1.3 离子交换膜的性质	92
4.2 离子交换膜的应用工艺	101
4.2.1 电渗析	101
4.2.2 电解	114
4.2.3 扩散渗析	116
4.2.4 压渗析	116
参考文献	118
第五章 膜的结构	119
5.1 与膜性能有关的结构因素	121
5.1.1 高分子的化学结构	121
5.1.2 高分子的结晶性	126
5.1.3 膜的多(有)孔性	126

5.1.4 胶体结构	130
5.2 致密膜	131
5.2.1 致密膜的形成	131
5.2.2 反渗透用非对称膜的表皮层	133
5.2.3 超薄膜	135
5.2.4 复合膜	135
5.3 多孔质膜	136
5.3.1 利用凝聚作用形成多孔质膜	136
5.3.2 膜的非对称性	140
5.4 纤维质膜	142
5.5 荷电膜	142
5.5.1 离子交换膜	143
5.5.2 镶嵌式荷电膜	144
5.5.3 高分子电解质复合体	146
5.5.4 离子移变凝胶膜	149
5.6 动力膜	150
5.7 液体膜	151
参考文献	152
第六章 非荷电膜的物理化学	154
6.1 非荷电膜分离的热力学	157
6.1.1 体积通量 (Volume Flux) J_v	157
6.1.2 溶质 (盐) 排除率[Solute(Salt)Rejection] R	160
6.1.3 反射系数(Reflection Coefficient) σ 的意义	163
6.1.4 透过双层膜的溶质排除	163
6.2 高分子膜的气体、蒸气透过性	165
6.2.1 均质高分子膜	165
6.2.2 多孔性膜	169
6.3 均质高分子膜的水透过性	171
6.3.1 水的扩散透过性和流体力学透过性	172
6.3.2 水扩散透过的自由体积理论	176

6.3.3 水的流体力学透过性	178
6.4 均质高分子膜的溶质透过性和溶质分离性	183
6.5 高分子膜-水溶性溶质系统的半透性及其规定因子	190
参考文献	194
第七章 荷电膜的物理化学	196
7.1 非平衡热力学在膜现象中的应用	197
7.1.1 非平衡热力学应用于膜现象时的问题	199
7.1.2 膜内的离子浓度	199
7.1.3 力和流之间的关系	200
7.2 基于浓度差——化学位差的膜现象	203
7.2.1 浓差膜电位	205
7.2.2 电解质的透过	211
7.2.3 水透过的异常渗透	217
7.3 基于温度差的膜现象	226
7.4 其它的膜现象	229
参考文献	231
第八章 关于膜内外的离子分配	233
8.1 离子分配的热力学	234
8.2 中性物质的分配	236
8.3 Donnan膜平衡	239
8.4 高分子膜内外的离子分配	245
8.5 多孔性膜内外的离子分配	250
参考文献	256

第一章 水深度处理技术的进步

1.1 关于水的深度处理

美国化学会于1969年出版了“环境净化及其作用的化学基础”(“Cleaning Our Environment, The Chemical Basis For Action”)一书,其中提到了废水深度处理(Advanced Waste Treatment, 简称AWT)这一问题,谈到了问题的现状,并对其将来的发展提出了一些建议¹⁾。按照本书的定义,所谓AWT就是沿用过去的处理方法去除处理水中的污染物质,具体说,就是将过去的处理方法的各个步骤加以改进,并开发比历来的老方法能够得到更好的处理水质的方法。所谓3级处理(tertiary treatment)就是狭义的AWT,是可以应用于2级处理水的技术。也就是说,AWT是水深度处理技术。美国早在10年前就有组织地进行了AWT的研究开发。当时的联邦水质污染控制局(Federal Water Pollution Control Administration, 简称FWPCA)的研究计划的目的是:(1)提高过去的1级、2级处理水的水质;(2)水的再利用。它还包括开发使生化处理更加完善化的化学的、物理的处理方法。作为由废水得到饮用水的综合性实验设施,在俄亥俄州莱巴农(Lebanon)郊外的水处理站建立了75000加仑/日的实验工厂,对各种处理法进行了研究探讨。加利福尼亚州的波莫纳(Pomona)也有一个深度处理法的试验装置,由美国环境保护局(Environment Protection Agency, 简称EPA)和洛

杉矶市 (Los Angeles) 合作对膜法处理活性污泥法处理水进行研究探讨。

通过 AWT 应被去除的污染物质有悬浮固体 (Suspended Solids, 简称 SS)、溶解有机物、溶解无机物以及属于植物营养物质的磷和氮。另外, AWT 法还考虑到了去除生成水中的细菌和病毒以及浓缩废水的废弃问题。

去除 SS 有并用化学凝聚法的过滤法 (超过滤和砂滤), 去除溶解有机物可采用活性炭处理法, 去除溶解无机物可采用膜法及离子交换法, 去除植物营养物质可采用生物学的、化学的处理方法等, 所有这些方法均在实验室以及中间试验规模装置上进行了研究。

根据上述分类, 本章仅对 AWT 中的膜法现状进行介绍并举出若干问题进行评述。至于膜法在水处理技术中所起的作用, 看来可以说理所当然的是对处理溶解无机物而言。

关于 2 级处理水中溶解无机物的去除问题, 正对电渗析法、反渗透法、离子交换法三种方法进行中间试验以比较其性能, 并估算各种方法的制水成本。

1.2 溶解无机物的去除(脱盐)

1.2.1 电渗析法

如上所述, 在俄亥俄州的莱巴农已有处理水量为 75000 加仑/日的电渗析法中间试验装置在运转, 并有其试验结果报告, 其工艺流程如图 1.1 所示²⁾。2 级处理水经硅藻土过滤后再经活性炭处理。对某一特定离子虽无特大的选择性能, 但据报告说, 去除钙、氯化物的性能较高。该装置在运转过程中遇到的问题仍然是膜污染问题, 污染物质是胶体性有机物以及微生物。就浊度来说, 在莱巴农对 2 次排放液要求达到 0.2 杰克

逊^①，但在波莫纳，虽然装置相同，只须用浊度为1~2杰克逊左右的活性炭处理液即可。

关于电渗析法的膜污染量的问题，以色列内格夫(Negev)研究所对阴离子交换膜中起因于胶体存在而产生的电阻变化进行了测定³⁾。根据测定结果，污染在开始阶段进行得比较缓慢，但在达到某一时刻后，就以类似自动催化作用(autocatalytic)那样的方式快速进行。污染量随着电流密度的增加，盐浓度、流速的减少以及pH值的下降而增加。对污染的机理也有所论述。

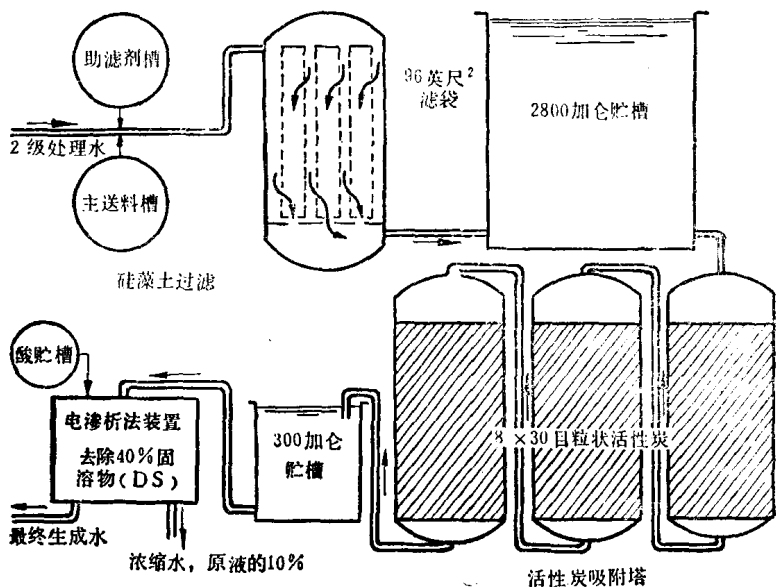


图 1.1 俄亥俄州莱巴农电渗析装置流程图

① 杰克逊 (jackson) 为一种浊度单位。——译者注

也在进行着高温水的电渗析法的研究¹⁹。还企图通过提高原水的温度来减少膜阻力及溶液阻力。高温电渗析法的效果如图1.2所示。该图以100万加仑/日规模的海水淡化装置在常温下运转时生成水的成本作为100%，以此为基准表示了使之升温后的成本减少率¹⁹。目前正在为此目的进行膜与衬托材料的

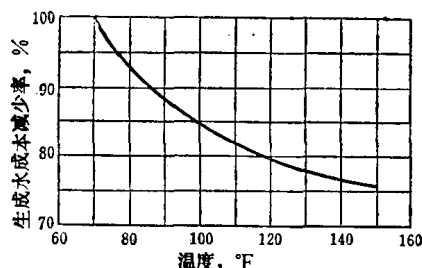


图 1.2 电渗析法处理温度对水成本的影响

开发。

现在，膜支承体可以在110°F(43°C)下使用，但需要有能在达到180°F的温度下使用的膜支承物。能在这一温度下使用的聚四氟乙烯支承膜已在开发并正在实验中，运转温度可以

从70°F(21°C)到180°F(82°C)之间变化。正在制作厚20密耳①、18英寸×20英寸的聚丙烯薄膜。

1.2.2 离子交换法

离子交换法虽然不是膜法，但可用于去除溶解的无机物，所以也在此一叙。

关于用本法对2级处理水进行再生的问题，有利用合成高分子电解质进行絮凝和石灰软化并用的结果报告。其流程如图1.3所示⁵⁹。为去除重金属离子或处理镀铬废水，可以利用离子交换法，又据报道可由肥料生产废水中回收 NH_4NO_3 ⁶⁰。图1.4为其工艺流程示意图。

1.2.3 反渗透法

① 1密耳(mil)=0.001英寸。——译者注

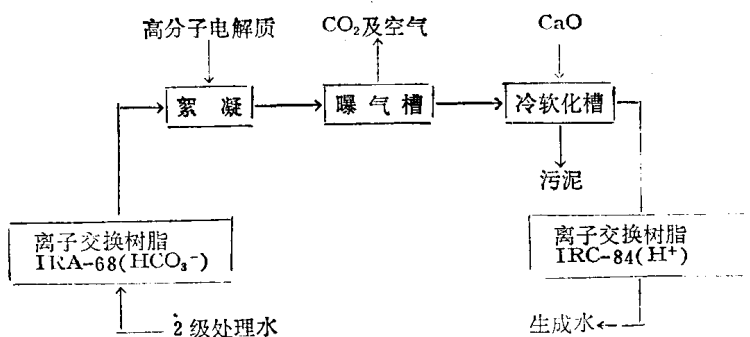


图 1.3 2级处理水的离子交换法处理工艺流程

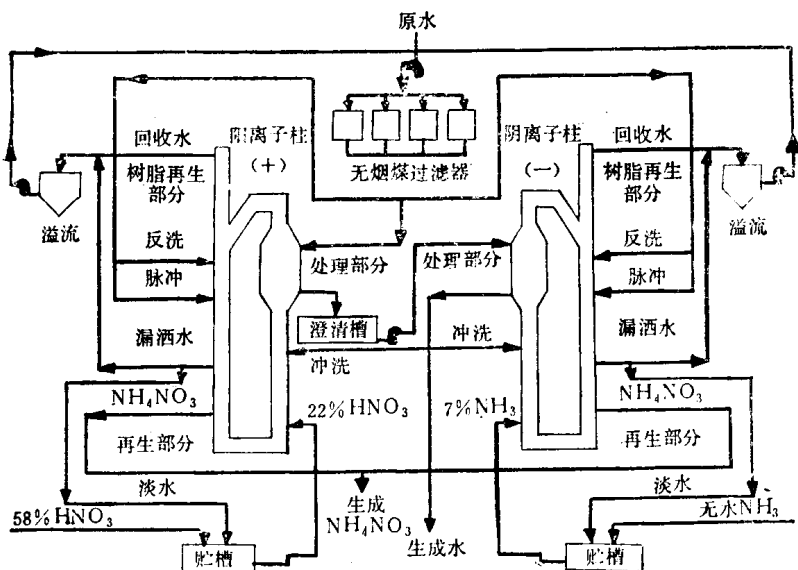


图 1.4 从肥料生产废水中连续回收硝酸铵

在波莫纳,对离子交换法、电渗析法、反渗透法三种方法处理活性污泥、活性炭处理水的性能进行了比较,其结果大致如下⁷⁾。反渗透法回收率为75%、TDS(总固溶物)减少90%,离子交换法回收率为85%、TDS去除90%,一段电渗析法回收率为92%,TDS可去除35%。另外,对同一装置中反渗透法处理的详细数据举例如下。在处理活性炭处理水5000加仑/日规模的装置中,在压力为400磅/英寸²、回收率为80~85%的条件下,TDS可去除88%,COD可去除84%,磷酸盐可去除98.2%,NH₃可去除82%,硝酸盐可去除67%。COD的减少表明可使溶解有机物减少¹⁾。

1.3 膜 的 问 题

反渗透法所用膜的开发情况,在美国内务部盐水局(Office of Saline Water, US. Dept. of the Interior,简称OSW)发行的OSW报告以及Lonsdale、Podall的著作中有详细论述⁸⁾。到目前为止,制作反渗透法用高分子膜的主要指导原则是:

- (1) 构成膜的物质应为亲水性的物质;
- (2) 对溶质具有选择性的膜表面层应该尽可能薄;
- (3) 膜物质在化学性质上应是惰性的,并具有较强的机械强度;

(4) 容易制成膜表面积(Surface to Volume)大的膜组件。

能适合于这些原则的高分子膜已经研究开发。如果按材质与形态进行分类,则膜的研究开发有:(1)纤维素系统的膜;

(2) 非纤维素系统的膜;(3)中空纤维及小直径管和复合膜等。表1.1列出了高分子膜的种类,表1.2则列出了其性能⁹⁾。

表 1.1 反渗透法用高分子膜的种类

高 分 子 膜	开发公司, 研究所
醋酸纤维素 (2.59~2.64)(CA)	Aerojet-General
醋酸甲基丙烯酸纤维素(CAM)	Aerojet-General
醋酸丁酸纤维素(CAB)	Aerojet-General
	Universal Water
乙基纤维素	Gulf General Atomic
	Aerojet-General
乙基纤维素-聚丙烯酸	Gulf General Atomic
β -葡聚糖醋酸酯类	North Star
聚丙烯酸(PAA)	Oak Ridge Nat'l Lab.
	Gulf General Atomic
聚乙烯吡啶	Oak Ridge Nat'l Lab
聚乙烯胺	Oak Ridge Nat'l Lab
Dowex 50-0.5X	Oak Ridge Nat'l Lab
聚乙烯醇和共聚物	MIT
	Peninsular Chem Research
聚乙烯基甲醚	Philco-Ford
	Aerojet-General
	Guef General Atomic
聚乙烯吡咯烷酮和共聚物	Guef General Atomic

表 1.2 透水量大的高分子膜的种类

膜 成 分	原液成分/压力	排除 率, %	初 期 透水量	压密化 斜 率	1 年 透水量 减少 率, %
市售CA _{2.45}	10000ppmNaCl 800磅/英寸 ²	80	70	-0.05	40
CA _{2.63} 掺合物-40° (Aerojet-General)	1000ppmNaCl 150磅/英寸 ²	60	24	-0.03	22

续表

膜 成 分	原液成分/压力	排除率, %	初 期 透水量	压密化 斜 率	1 年 透水量 减少 率, %
CA _{2.63} 掺合物-40° (Aerojet-General)	1000ppm Na ₂ SO ₄ 150磅/英寸 ²	93	24	-0.03	22
xl-CA _{2.09} M _{0.31} -80° (Aerojet-General)	10000ppm NaCl 800磅/英寸 ²	80	82	-0.029	19
xl-CA _{2.09} M _{0.31} -80° (Aerojet-General)	3000ppm Na ₂ SO ₄ 800磅/英寸 ²	98	97	-0.029	1
xl-CA _{2.09} M _{0.31} -80° (Aerojet-General)	3000ppm Na ₂ SO ₄ 300磅/英寸 ²	98	41	—	—
PAA/CN-CA (Gulf-General Atomic)	5000ppm Na ₂ SO ₄ 1500磅/英寸 ²	99	25	—	—
PAA/CN-CA (Gulf-General Atomic)	3000ppm NaCl 1500磅/英寸 ²	80	50	—	—

1.4 关于膜的污染

在采用反渗透法的场合,按图 1.5 所示来考虑透水量随时间的变化是容易理解的¹⁰⁾。图中用F₀表示的虚线是膜固有的透水量值。在完全没有污染的纯水情况下的透水量可用实线甲来表示。这种场合下的透水量降低是由于压力使膜压密化(Compaction)所致。当处理实际的污染废水时,可用实线丙来表示透水量的降低情况。因而,要进行砂过滤、加酸、加氟等最低限度的预处理。如果用含有表面活性剂的洗涤剂对膜进行周期性洗涤,则透水量按锯齿线乙所示的过程降低,说