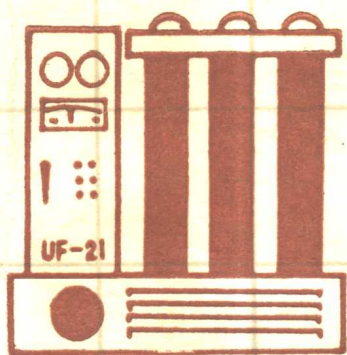




污水处理新技术

——反渗透和超滤

刘双进 编著

海洋出版社

污 水 处 理 新 技 术

(反 渗 透 和 超 滤)

刘双进 编著

海 洋 出 版 社

1 9 8 5 年 • 北 京

内 容 提 要

本书简要介绍了污水处理新技术——反渗透和超滤的发展历史、基本原理以及膜和组件的开发动向,讨论了各种膜的制备条件及其性能,概括地分析了相转化膜的成膜机理,分十个方面以大量的实例介绍了这种新技术在污水处理中的应用。

本书可供高分子应用科学、给水排水、环境保护专业的科研、设计、教学、管理等方面的人员阅读参考。

污 水 处 理 新 技 术

(反 渗 透 和 超 滤)

刘 双 进 编 著

责任编辑 张长户

海 洋 出 版 社 出 版

北京复兴门外海贸大楼

沈阳市第六印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年3月第一版 开本: 787×1092 1/32

1985年3月第一次印刷 印张: 9¹/₂

印数: 1—14000

字数: 205千字

统一书号: 13193·0475

定价: 2.00元

前 言

本书主要根据 H. Strathmann 发表在 1981 年第 9 期“膜科学杂志”(J. Membrane Science) 上的膜分离方法 (Membrane Separation Process) 和大矢晴彦的膜利用技术手册 (膜利用技術ハンドブック) 以及最近几年期刊和专题报告中有关文章编写而成。全书共分七章, 第一章简要介绍反渗透和超滤的发展历史和应用范围; 第二章和第三章讨论基本原理和浓差极化, 提出了一些防止浓差极化的措施和膜垢清洗方法; 第四章介绍膜和组件的研究动向, 简要论述各种不同类型的膜及其制备条件; 第五章概括地分析相转化膜的成膜机理; 第六章是全书的重点, 详细地介绍反渗透和超滤在苦咸水、海水淡化和各种工业废水处理中的应用, 以大量的实例论证了其应用的广泛性和发展前景; 第七章综合了国内的研究状况。

鉴于对应用实例都做了比较详细的介绍, 本书未按章列出全部引用资料, 只在最后给出了一些主要参考文献。

由于编者水平所限, 资料收集不全, 缺点错误在所难免, 希望读者予以批评指正。在编写过程中, 曾请中国科学院环境化学研究所刘福谅同志详为审阅, 具体指导修改, 谨在此表示谢忱。

作 者

1984 年 8 月

目 录

第一章 概 论	1
第二章 分 离 原 理	5
一、原 理	5
二、脱除率和回收率	9
三、高分子溶液的全过滤	10
第三章 浓 差 极 化	11
一、一般描述	11
二、数学分析	12
三、膜的清洗	15
第四章 膜和组件及其研究动向	17
一、组件及其研究动向	18
1. 管式组件	18
2. 板框式组件	19
3. 卷式组件	20
4. 毛细管膜组件	21
5. 中空纤维组件	22
二、膜的研究动向	23
三、不同材质高分子膜的研究	25
1. 醋酸纤维素系膜	25

2. 乙烯类聚合物和共聚物膜	27
3. 缩合物中性膜	28
4. 芳香族聚酰胺和聚亚胺膜	29
5. 脂肪族聚酰胺和改性胺膜	30
6. 磷酸膜	31
7. 中空纤维膜的开发	31
8. 复合膜和支撑体的研究	33

第五章 相转化膜的成膜机理.....39

一、膜形成过程的热力学和动力学	41
1. 三元相图和相分离过程	41
2. 有限混溶二元体系的热力学描述	42
3. 有限混溶二元体系的动力学描述	43
二、相分离对膜结构和性能的影响	44
1. 不对称膜皮层的形成	46
2. 海绵结构的形成	46
3. 指状结构的形成	46
三、制膜参数对膜结构和性能的影响	47
1. 聚合物-溶剂-沉淀剂体系的选择	47
2. 聚合物浓度对膜结构的影响	50

第六章 应 用.....51

一、苦咸水、海水淡化和水的精制	51
1. 苦咸水淡化	51
2. 海水淡化	53
3. 电子工业超纯水的制造	56
4. 高炉洗涤水的反渗透处理实验	62

5. 二十一世纪水厂	64
6. 办公楼排水的回用	67
二、电镀废水的处理	67
1. 镀镍废水的处理	71
2. 镀铬废水的处理	72
3. 镀金废水的处理	75
4. 镀锡废水的处理	76
5. 超滤和絮凝沉淀相结合处理电镀漂洗水	79
6. 综合废水的处理	82
三、含油废水的处理	86
1. 分散油的处理	87
2. 乳化油的处理	87
3. 脱脂液的处理	97
四、电泳涂漆废水的处理	101
1. 电泳槽管理中的应用	102
2. 从水洗工程中回收涂料	104
3. 涂料性状和膜性能	108
4. 膜材质和过滤性能的稳定性	114
5. 我国的研究与应用	115
五、纺织工业废水的处理	117
1. 含PVA废水的处理	117
2. 纤维染色废水的处理	125
3. 羊毛精练废水的处理	137
4. 纤维油剂的回收	139
5. 无纺布排水的处理	141
六、城市下水的再生利用	142
1. 日本造水促进中心的试验	142

2. 美国加州马林试验厂的试验	157
3. 奥克斯纳德污水处理厂	163
4. 沙特阿拉伯利雅得污水处理厂	163
5. 丹佛装置	166
6. 丹麦的试验研究	167
七、食品工业废水的处理	169
1. 淀粉加工厂废水的处理	169
2. 豆酱制造厂排水的处理	174
3. 豆腐制造厂排水的处理	176
4. 制糖工业排水的处理	178
5. 制豆馅厂废水的处理	178
6. 水产加工废水的处理	181
7. 合成山梨酸排水的处理	183
八、纸浆和造纸工业废水的处理	184
1. 膜法研究和应用概况	185
2. 移动式反渗透装置处理造纸废液	187
3. 从亚硫酸纸浆废水中回收木素和糖分	189
4. 超滤处理硫酸盐纸浆漂白废水	189
5. 聚乙烯亚胺涂敷聚砜超滤膜脱色	194
九、化工废水的处理	197
1. 氯碱工业含汞废水的处理	197
2. 超滤处理TNT生产废水	197
3. 反渗透去除废水中的表面活性剂	199
4. 石油化工废水的处理	202
5. 化工综合废水的处理	202
6. 超滤处理制革废水	205
7. 煤的气化和液化废水的反渗透处理	211

3. 反渗透从水和废水中去除有机致癌物	224
9. 有机溶剂的分离	235
十、放射性废水的处理	239
1. 反渗透浓缩低放射性废液	240
2. 回收处理核电厂含铬废水	241
3. 放射性洗涤废水的处理	245
4. 从稀水溶液中分离镭	249
5. 超滤分离低浓度的铯和锶	250
6. 压水堆和轻水堆放射性废水的处理	252

第七章 我国反渗透和超滤技术的研究与发展

一、醋酸纤维素膜的研究及其应用	253
1. 苦咸水淡化	253
2. 醋酸纤维素膜处理印染废水	254
3. 醋酸纤维素膜在医药工业中的应用	256
4. 醋酸纤维素超滤膜浓缩糖化酶	258
二、非醋酸纤维素膜的研究及其应用	260
1. 聚砜超滤膜	260
2. 聚砜酰胺反渗透膜和超滤膜	264
3. 芳香聚酰胺型反渗透膜	267
4. 磺化聚苯醚膜	271
5. 超滤动态膜	273
三、膜孔结构及其测试方法的研究	274
1. 7902渗透仪	274
2. 气透法测膜的平均孔径	276

主要参考文献	279
附录（一）英制换算为米制的换算系数	281
附录（二）工业废水排放标准	283
附录（三）国家地面水环境质量标准	284
附录（四）生活饮用水水质标准	285

第一章 概 论

反渗透和超滤是近二十年来发展起来的分离技术，它们连同微滤、电渗析、气体分离、液膜等构成膜分离法。目前正在由实验室研究走向实际应用阶段，在科学研究和工业生产中日益显示出诱人的魅力。这个学科的开拓者S. Sourirajan把它们称做应用化学和化学工程的新领域，认为它们与日常生活必不可少的水、空气、食物、医药、能源等密切相关，它们的发展将对人类健康和社会繁荣作出重要贡献。

这种技术的应用范围很广，随着环境保护重要性的提高和工业废水排放标准的严格化，作为污水深度处理技术，越来越受到环境科学工作者的重视。

污水一般分为工业污水和生活污水，与天然水质比较，生活污水增加了悬浮物、有机物、溶解盐类，工业污水增加了各种有毒和有害成分，其种类和浓度由工业性质决定。污水不经处理或处理达不到规定标准，则会严重污染地表水，继而污染地下水，这就是环境科学中经常称谓的“水污染”。六十年代，某些国家已出现过震惊世界的水污染事件。当前，我国水污染也已相当严重。据1982年14个省、市可比资料测算，1982年全国排放工业污水和生活污水300多亿吨，而且90%以上未做处理直接排入水体，造成严重污染。在进行监测的78条河流中，大部分已经污染，污染严重的河段，在枯水季节污径比高达四比一，有的河流氨氮、酚超标几十倍，有的河流鱼体中汞含量超标十几倍。地下水污染呈发展趋势，硬度升高和超标带

有普遍性。由于河流和地下水污染，对饮用水造成了威胁。1981年统计的44个城市中，饮用水溶解氧不符合标准的比例很高，化学耗氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、酚、总汞等超标的现象均比较严重。

为了解决“水污染”问题，除了改进工艺、加强管理外，对污水进行处理总是需要的。而污染源厂内控制处理技术，特别是对那些生化法不能处理的重金属和其他毒物，任何时候都是必不可少的。反渗透和超滤由于具有操作简单、节省能源、可使废水和有价物质回用等优点，因而，是一种很有发展前途的单元处理操作技术。

反渗透是五十年代初，美国为解决海水淡化问题首先开始研究的。当时美国内务部设立了盐水局（office of saline water, 略写为OSW），后改为水研究技术局（office of water Research and Technology, 略写为OWRT），作为国家机构参与资助这方面的研究工作。在这个机构的资助下，佛罗里达大学Ried等人首先用市售的高分子膜对反渗透脱盐进行了研究。实验结果证明，醋酸纤维素膜具有良好的脱盐性能，但透水性能特别差。他们自己制备成厚度大约6微米的无缺陷膜，在100个大气压的操作压力下，每平方米的膜在1小时内透水量也只有1升。因此作出结论：使用当时已有的膜进行海水淡化实际上是不可能的。与此同时，加利福尼亚大学的S. Loeb和S. Sourirajan等人得到了与Ried相同的结论。但他们没有把工作停顿下来，1960年他们仍用醋酸纤维素作原料，加入适当添加剂，采用相转化法（Phase Inversion），制成了不对称膜。这种膜厚度100—200微米，由致密层和支撑层构成，起分离作用的主要是致密层，它的厚度只有0.1—0.2微米，这种膜的透水性能高出Ried的实验结果10倍，使反渗透法用于实际脱盐成为

可能。

超滤膜的研究开始得较早，三十年代纤维素膜就开始用于超滤分离实验，同时用近代显微技术揭示了超滤膜的微观结构。但是，也是到六十年代初，A.S.Michalis等人才由高分子电介质复合体制成各种分离性能的高分子膜，把溶质按照分子量和大小在分子水平上进行筛选，使溶质的分离、分级、精制、浓缩得以成功。因而研究出了超滤分离法。而S.Loeb和S.Sourirajan不对称膜技术的提出，对超滤技术的发展又是一个重大的突破。他们在研究醋酸纤维反渗透膜时发现，为要获得较高的脱盐率，需在80℃的温度对膜进行热处理，否则脱盐率只有5—20%，但它却是一个很好的超滤膜，第一个商业化的超滤装置就是由这种膜制成的。其后不久，通过在浇铸溶液中加入另外的添加剂，得到了孔径更大的膜，具有不同截留分子量的醋酸纤维素膜就商品化了。

这样，就在同一时期研究出两种分离技术，它们的分离原理和功能相近，成膜方法和应用对象类同，在分离领域内就象一对孪生姊妹相辅相成，齐头并进。但它们的分离范围不同，超滤能够分离的是溶质分子量大约100万到500，分子大小由300 Å到10 Å的高分子；而反渗透能够分离的是只有几 Å 大小的无机离子和有机低分子。使用的压力也不同，反渗透需要高压，一般10—100公斤/厘米²，超滤需要低压，一般1—10公斤/厘米²。由于反渗透和超滤与蒸馏、结晶、萃取等常规分离法相比，具有高效、快速、省能、经济等特点，所以应用范围和规模在不断扩大。日益严重的能源危机和环境保护的要求，又从应用上促进了它们的发展。反渗透脱盐的能力从1970年起差不多以每年25%的速度递增，超滤的处理能力大体上与反渗透相匹敌。它们以资源的有效利用和无污染为目标，某生产工

表1.1 超滤和反渗透的应用范围

应用范围	超	滤	反	渗	透
干酪、水产、畜产	从干酪乳清中回收精制蛋白，由乳剂的浓缩制造高蛋白乳，从水产加工废水中回收蛋白，从豚的血浆中回收红血球，血液中的白底和珠层的浓缩精制	从干酪乳清中回收蛋白，由乳剂的浓缩制造高蛋白乳，从水产加工废水中回收蛋白，从豚的血浆中回收红血球，血液中的白底和珠层的浓缩精制	从干酪乳清中回收蛋白质，分离浓缩氨基酸	从干酪乳清中回收乳糖，从鱼肉排水中回收蛋白质，分离浓缩氨基酸	
食品加工	从大豆乳清中回收、精制生理活性物质，从大豆蛋白质中回收蛋白，油蛋白的回收和精制，天然色素的回收和精制，液体饮料的澄清和杀菌，桔类、苹果胶液的浓缩，提高酵素反应效率，精制发酵液	从大豆乳清中回收、精制生理活性物质，从大豆蛋白质中回收蛋白，油蛋白的回收和精制，天然色素的回收和精制，液体饮料的澄清和杀菌，桔类、苹果胶液的浓缩，提高酵素反应效率，精制发酵液	大豆乳清排水的处理，大豆蛋白质排水的闭路循环，蔬菜汁、果汁的浓缩，葡萄糖的浓缩，糖液的浓缩，发酵液的处理，咖啡抽出液的浓缩	大豆乳清排水的处理，大豆蛋白质排水的闭路循环，蔬菜汁、果汁的浓缩，葡萄糖的浓缩，糖液的浓缩，发酵液的处理，咖啡抽出液的浓缩	
医药工业	细菌、酵素、分离、精制，核酸的浓缩，制造，人造血液的制造	细菌、酵素、分离、精制，核酸的浓缩，制造，人造血液的制造	生药的浓缩，焦精的除去，医疗、医药用超纯水的制造	生药的浓缩，焦精的除去，医疗、医药用超纯水的制造	
化学工业	胶乳的回收和浓缩，胶态二氧化硅的浓缩，苯乙烯醇的回收和精制，聚乙炔醇的回收和精制，染料、界面活性剂的精制，从皮革工业中回收再利用铬，造纸工业排水的处理	胶乳的回收和浓缩，胶态二氧化硅的浓缩，苯乙烯醇的回收和精制，聚乙炔醇的回收和精制，染料、界面活性剂的精制，从皮革工业中回收再利用铬，造纸工业排水的处理	石油化学工业排水的处理，甘油的回收，从照相工厂排水中回收药剂，从造纸工业排水中回收木素和木糖	石油化学工业排水的处理，甘油的回收，从照相工厂排水中回收药剂，从造纸工业排水中回收木素和木糖	
纤维、染色	含聚乙炔醇排水的闭路循环处理，纤维加工油剂的回收，再利用，从洗毛排水中回收羊毛脂	含聚乙炔醇排水的闭路循环处理，纤维加工油剂的回收，再利用，从洗毛排水中回收羊毛脂	从染色加工废水中除去染料助剂，实现用水的闭路循环处理	从染色加工废水中除去染料助剂，实现用水的闭路循环处理	
钢铁机械	压延油排水、水溶性切削油排水、动植物油加工排水的处理和燃料化	压延油排水、水溶性切削油排水、动植物油加工排水的处理和燃料化	含油排水的处理	含油排水的处理	
表面加工	电泳涂装排水、乳液涂装排水中的涂料的回收和精制，从脱脂液中除去油分，透镜研磨排水的处理，电镀废水中重金属、氢氧化物、氮氧化物的排除	电泳涂装排水、乳液涂装排水中的涂料的回收和精制，从脱脂液中除去油分，透镜研磨排水的处理，电镀废水中重金属、氢氧化物、氮氧化物的排除	铝电泳涂装排水的处理，从电镀漂洗水中回收重金属，水垢工程闭路循环	铝电泳涂装排水的处理，从电镀漂洗水中回收重金属，水垢工程闭路循环	
水处理	活性污泥处理污水的前处理，除去悬浮物质，用过的除胶前处理，细菌的除去，下水、大楼杂排水的再生利用，医院、研究所排水的处理	活性污泥处理污水的前处理，除去悬浮物质，用过的除胶前处理，细菌的除去，下水、大楼杂排水的再生利用，医院、研究所排水的处理	海水、苦咸水淡化，用水的前处理和脱盐，超纯水的制造，下水、大楼排水的脱氮、脱磷、脱盐以回收再用，离子交换再生排水的处理	海水、苦咸水淡化，用水的前处理和脱盐，超纯水的制造，下水、大楼排水的脱氮、脱磷、脱盐以回收再用，离子交换再生排水的处理	
原子能工业	分离低浓度放射性废液	分离低浓度放射性废液	放射性洗漆排水的处理，设备、场地排水的处理	放射性洗漆排水的处理，设备、场地排水的处理	

艺采用合理的闭路循环，正在有效地用于许多领域。表 1.1 列出了它们的应用范围，范围之广足以可见，而且作为解决物质分离难题的工具，其重要性将进一步增加。

目前，许多学科的学者都在从事反渗透和超滤的研究。高分子科学家研究新的膜材料，合成具有各种功能的膜；物理化学家和数学家利用数学模型研究不同膜的透过性能；化学工程师利用新膜设计组件，用于化工分离。我国从七十年代初开始这方面的研究工作。研究所、大学和使用单位相结合，在基本理论的研究、膜和组件的制造、实际应用等方面，均取得了迅速的进展。

第二章 分 离 原 理

反渗透和超滤都是化学物质的混合物与半透膜相接触，在静压梯度的作用下，某些物质透过，而其他组分基本不透过，从而实现物质的分离。超滤中一般不考虑渗透压，而反渗透分离的分子非常小，与推动压力相比，渗透压变得十分重要而不能忽略不计。超滤和反渗透大都使用不对称膜，超滤膜选择性“皮”层孔径较大，分离的机理主要是筛分效应，分离特性与成膜聚合物的化学性质关系不大。反渗透膜的选择性“皮”层是由均质聚合物层组成的，膜聚合物的化学性质对透过特性影响很大。

一、原 理

图2.1 是超滤分离原理示意图。对料液施加一定的压力

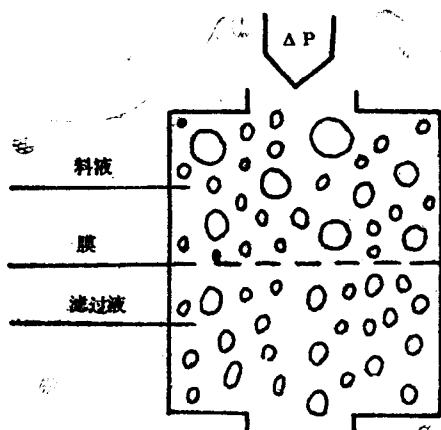


图2.1 超滤基本原理示意图

后，高分子物质、胶体物质等就由半透膜阻止，而水和低分子物质透过膜。透过膜的流量由下式表示：

$$J_v = \Delta P / R_t \quad (2-1)$$

式中 J_v 是透过流量，也叫做透过速度， ΔP 是施加的压力， R_t 是膜的水力阻力。

图2.2是反渗透原理示意图。两种标记为 (C') 和 (C'') 不同浓度的溶液由一个半透膜分开，假定膜只透过溶剂不透过溶质。如果象(a)那样，两种溶液的浓度和静压相等时，则体系处于化学平衡状态，因而没有透过膜的物质交换。如果象(b)那样，溶液浓度 $C' > C''$ ，那么溶液的渗透压 $\pi' > \pi''$ ，在两种溶液的压力相同的条件下，溶剂将从 (C'') 流入 (C') ，这就是渗透现象。如果象(c)那样，两种溶液的静压差和渗透压差相等，溶剂也不会透过膜而流动，体系处于渗透平衡状

态。如果象(d)那样,膜两侧的静压差大于渗透压差,那么溶剂将由浓度高的一侧流向浓度低的一侧,这种现象就是反渗透。反渗透分离就是基于这样的原理。

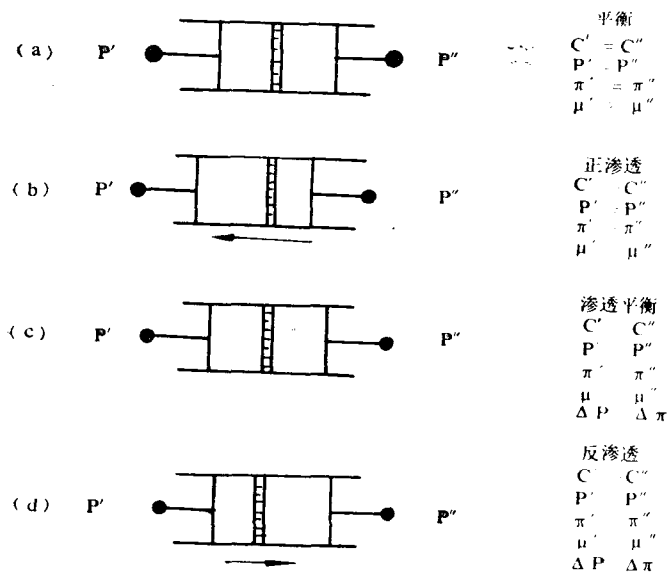


图2.2 渗透现象示意图

C ——溶液的浓度, μ ——溶剂的化学位;
 π ——溶液的渗透压, P ——静压力

溶液的渗透压与它的浓度成正比, 对于单一溶质的稀溶液, 一级近似可由下式表示:

$$\pi = gRTC, \quad (2-2)$$

式中 π 是溶液的渗透压; g 是渗透系数, 它与实际溶液的非理想行为有关, 对于理想溶液, g 接近于1; R 是气体常数; T 是绝对温度; C 是溶液浓度。