

膜 技 术

及其在水处理中的应用

◎ 主 编 于海琴

◎ 副主编 刘政修 孙慧德



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

膜 技 术

及其在水处理中的应用

◎ 主 编 于海琴

◎ 副主编 刘政修 孙慧德



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书以膜技术基本知识和理论为基础, 紧密联系工程、应用、科研实际, 以单元分离方法为主线, 较全面地介绍膜技术的发展、应用和存在的问题。全书内容由三个基本模块组成, 共 11 章, 第 1~3 章为膜技术基础知识, 重点介绍膜分离的基本概念、分离膜的种类和性能、膜组件的形式和特点, 在此基础上阐述膜技术的发展情况; 第 4~10 章为常规膜分离单元方法内容, 主要介绍单元膜分离过程的原理、性质、应用特点和存在问题, 包括反渗透、超滤、微滤、纳滤、膜生物反应器、填充床电渗析、气体膜分离、液膜和其他单元方法, 以膜污染、污染控制和清洗、水处理应用和污水回用为重点; 第 11 章为单元膜分离技术方法的集成应用, 重点介绍全膜法(集成膜技术)和单元膜处理方法的应用工艺、设计、存在问题及膜法水处理技术在水资源开发和利用中的应用。

本书是在作者多年从事膜技术与应用教学和科研的基础上编写的, 汇集当今科研和应用领域的文献资料, 理论联系实际, 反映该技术领域的前沿和新技术, 立足环境工程与科学、给排水处理专业及有关行业的科研、设计。

本书可供环境工程与科学、水处理等工程技术人员使用, 也可供高等院校相关专业师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

膜技术及其在水处理中的应用 / 于海琴主编. -- 北京: 中国水利水电出版社, 2011.9
ISBN 978-7-5084-8743-4

I. ①膜… II. ①于… III. ①薄膜技术—应用—水处理 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第188773号

书 名	膜技术及其在水处理中的应用
作 者	主编 于海琴 副主编 刘政修 孙慧德
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京纪元彩艺印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 15.5 印张 368 千字
版 次	2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	48.00 元

凡购买我社图书, 如有缺页、倒页、脱页的, 本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

近年来,作为一门新型的高效分离、浓缩、提纯和净化技术,膜分离技术发展迅速,已经成为21世纪最具发展前景和重要影响力的主流技术。膜分离技术是一门多种学科交叉的新兴学科和高新技术,其产品已广泛用于化工、环保、冶炼、医药保健、食品饮料和人们日常生活的许多领域,成为解决当前能源、资源和环境污染问题的重要手段及可持续发展技术的基础。

本书以膜分离技术基本知识和理论为基础,紧密联系工程、应用、科研实际,以单元分离方法为主线,较全面地介绍了膜分离技术的发展、应用和存在的问题。全书共11章,膜分离技术基础知识重点介绍膜分离的基本概念、分离膜的种类和性能、膜组件的形式和特点,在此基础上阐述膜分离技术的发展情况;常规单元膜分离方法部分主要介绍单元膜过程的原理和应用,包括反渗透、超滤、微滤、纳滤、膜生物反应器、填充床电渗析、气体膜分离、液膜和其他单元方法。

通过此书,期望使读者对膜分离技术有一个较为全面的了解。

全书采用国家规定的法定计量单位和标准符号。

本书由于海琴主编,刘政修、孙慧德副主编,邓育红主审,全书由于海琴统稿。

在本书的编写过程中,采用了膜分离技术领域国内外许多专家学者的经验和文献资料,在参考文献中没有一一列出,在此表示衷心的感谢。

由于本书涉及内容庞杂,时间仓促,编者水平有限,加之膜分离技术发展迅速,不妥和疏漏之处敬请读者批评指正。

编者

2011年8月

目 录

前言

第 1 章 膜分离技术及发展概述	1
1.1 膜分离技术	1
1.2 膜分离技术的发展及研究现状	6
第 2 章 膜组件	10
2.1 膜分离组件基本含义	10
2.2 螺旋卷式组件	10
2.3 中空纤维式组件	13
2.4 板框式组件	15
2.5 管式组件	17
2.6 回转式组件	19
2.7 其他组件	19
2.8 四种主要组件的性能比较和选择	19
2.9 膜壳和膜装置	22
第 3 章 分离膜	25
3.1 分离膜的种类	25
3.2 液体分离膜的特点	32
3.3 膜材料	33
3.4 膜性能及评价	43
3.5 膜及膜材料的改性	58
第 4 章 反渗透	64
4.1 反渗透原理	64
4.2 反渗透膜	68
4.3 反渗透膜脱盐机理	76
4.4 反渗透膜组件和工艺系统	78
4.5 反渗透膜面浓差极化和膜污染	86
4.6 反渗透膜污染的清洗处理	91
4.7 反渗透的预处理系统	97

4.8	反渗透运行及运行故障的处理	103
4.9	反渗透的应用	109
4.10	反渗透水处理系统的设计	112
第5章	纳滤	114
5.1	纳滤技术的发展和名词演变	114
5.2	纳滤原理和特点	114
5.3	纳滤膜	115
5.4	纳滤膜组件	119
5.5	纳滤膜分离机理和影响因素	119
5.6	纳滤技术的应用	120
5.7	纳滤技术存在的问题	127
第6章	超滤	129
6.1	超滤的基本原理	129
6.2	超滤膜及特性	130
6.3	超滤设备操作参数	135
6.4	超滤膜组件和运行方式	137
6.5	超滤膜污染及维护	143
6.6	超滤的预处理	155
6.7	超滤的应用	155
6.8	超滤系统的设计及运行管理	160
第7章	微滤	163
7.1	微滤技术的原理	163
7.2	微滤的特点	164
7.3	微滤膜	164
7.4	微滤分离膜组件	168
7.5	微滤的操作方式	171
7.6	微滤膜污染和处理措施	173
7.7	微滤技术的应用	175
第8章	膜生物反应器	180
8.1	膜生物反应器及特点	180
8.2	膜生物反应器工艺及原理	181
8.3	膜生物反应器工艺的分类	182
8.4	膜生物反应器的膜材料、组件	187
8.5	膜生物反应器中膜污染及影响因素	188
8.6	膜生物反应器的应用	193
8.7	膜生物反应器装置的设计和计算	197

8.8 膜生物反应器应用的经济性评价	198
第9章 填充床电渗析	199
9.1 概述	199
9.2 填充床电渗析除盐原理	199
9.3 填充床电渗析设备	201
9.4 填充床电渗析性能及影响因素	203
9.5 填充床电渗析的运行及监督	205
9.6 填充床电渗析装置运行问题及处理	206
9.7 填充床电渗析系统和设计	208
9.8 填充床电渗析的应用	209
第10章 其他膜分离过程	211
10.1 液膜分离技术	211
10.2 气体膜分离	213
10.3 膜分离过程耦合技术	215
10.4 手性膜	217
10.5 智能膜	217
第11章 膜集成过程及应用	220
11.1 膜集成过程	220
11.2 膜集成过程应用	221
11.3 膜集成污水再生技术	234
11.4 膜软件	238
参考文献	240

第 1 章 膜分离技术及发展概述

膜分离法 (Membrane Separation process) 是利用特殊的薄膜对液体或气体中的成分进行选择分离的技术。膜的特殊性表现在它的选择透过性上, 由此形成多种不同的膜分离单元过程。现已工业化应用的有反渗透、纳滤、微滤、超滤、电渗析、气体分离、渗透汽化、液膜分离等。除了以上已成熟工业应用的膜分离过程外, 还有许多新膜过程, 包括膜萃取、膜蒸馏、双极膜电渗析、膜分相、膜吸收、膜反应器、膜控制释放、膜生物传感器等, 有些正在开发研究中, 有些是处在小型试验和中试阶段。

当前膜技术是新的具有很大发展前途的技术, 是 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高新技术之一, 已广泛应用于食品、医药、生物、环保、石化、能源、水处理、电子、仿生等领域, 产生了巨大的经济效益和社会效益, 成为当今分离科学与技术领域中最重要的手段之一。18 世纪电器改变了整个工业进程, 而 20 世纪膜技术将改变整个面貌。

1.1 膜分离技术

1.1.1 膜法分离技术的含义和要点

在一种或两种流体相中存在一个凝聚相薄层, 把流体分成互不相通的两部分, 并在两部分之间发生传质作用。这个凝聚相薄层即为分离膜, 是具有选择性的分离介质, 膜分离技术的基础和关键就是选择性的分离膜。

膜分离过程是指借助膜的选择渗透作用, 在外界能量或化学位差的推动下使原料中的某组分选择性地透过膜, 对混合物中溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的过程。膜中传质作用的发生取决于两种形式的推动力: ①本身的化学位差, 物质由高化学位到低化学位流动; ②外界能量, 物质由高能位到低能位流动。具体形式表现为膜两侧的压力差、浓度差、电位差、温度差等。

(1) 膜的选择透过性: 分离膜是具有选择性透过性能的薄膜, 即允许一种或几种物质透过, 其他的则被阻隔, 即不允许所有物质同时透过。这种分离特性主要依赖于流体相中不同的物质 (离子、分子或微粒) 和膜之间的某种区别, 最简单的区别是表观尺寸, 即粒子的大小和膜的孔径, 而在分离机理和性能方面的表现是分子/微粒与膜之间的特性差别, 比如荷电性、亲和性 (亲油性、亲/疏水性)、键合和溶解性等。在反渗透中被典型地称为半透性, 膜则称为半透膜, 半透膜的概念可以应用在所有的膜分离过程中。半透性机理包括筛分作用、吸附作用、电荷排斥作用和溶解扩散作用。

(2) 膜分离过程的相: 膜分离过程有两个相, 基本的两相组成为固相—液相, 气相—液相。相组合和膜过程的含义见表 1-1。

表 1-1 膜分离过程的相组合及用途

序号	组 合 相		膜 分 离 过 程
1	气相/膜/气相		气体透过 (gas permeation, GP)、蒸汽透过 (vapor permeation, VP)
2	液相/膜/液相	有相变	渗透汽化 (pervaporation, PV)、膜蒸馏 (membrane distillation, MD)
	液相/膜/液相	混合溶液	透析 (disffusive dialysis, DD)、电渗析 (electric dialysis, ED)、反渗透 (reverse osmosis, RO)、超滤 (ultrofiltration, UF)、微滤 (microfiltration, MF)、纳滤 (nanofiltration, NF)
	液相/膜/液相	非混合溶液	提取 (extraction, perstraction)
3	气相/膜/液相		气体吸收 (gas absorption)

1.1.2 膜分离技术的分类

膜分离技术有多种形式。通常根据推动力或传质动力分为压力驱动膜过程、电流驱动膜过程、蒸汽驱动膜过程和化学势差驱动膜过程等。压力驱动膜应用最广泛，按照膜孔径不同又分为微滤、超滤、反渗透等。电流驱动膜过程主要是电渗析和填充床电渗析。按膜状态分为液膜分离和固膜分离，液膜分离又分为乳化液膜分离和固定液膜分离；合成固膜的分离过程包括微滤、超滤、反渗透、气体渗透分离、渗透蒸发、电渗析等过程。按照液/气流的连续性划分为连续膜分离和序批式膜分离。按照渗透方向和进水方向的关系划分，有死端膜分离和错流膜分离之分。按照分离机理分类见表 1-2。

表 1-2 膜分离机理和分类

分离组分性质	分离机理	单元分离方法
溶质、气体等低分子物质的分离	溶解、扩散	DD、GP、PV、VP 等致密膜分离过程
	扩散	GP、MD 微孔或多孔膜分离过程
	离子的吸引或排斥	离子交换膜和纳滤等荷电膜分离过程
	筛分	RO、NF、UF、MF 等分离过程
大分子、悬浮物的分离	筛分	UF、MF
	吸附	亲和膜和荷电膜分离过程

几种主要膜分离过程与相关性能见表 1-3 和分离谱图 (图 1-1)。

表 1-3 几种主要膜分离过程与相关性能

膜过程	推动力	传质机理	透过物	截留物	膜类型
微滤 MF	压力差	颗粒大小和形状	水/溶剂、溶解物	悬浮物、颗粒	多孔膜
超滤 UF	压力差	分子特性、大小和形状	水/溶剂、溶解物、小分子	胶体、大于 MW- CO 的物质	不对称膜
纳滤 NF	压力差	离子大小、电荷	水、一价离子	有机物、多价离子	复合膜
反渗透 RO	压力差	扩散传递	水	溶质、盐	不对称膜、复合膜
渗析 D	浓度差	扩散传递	低分子物、离子	溶剂	不对称离子交换膜
电渗析 ED	电位差	电解质离子的选择性传递	电解质离子	大分子物质、非电解质	离子交换膜

续表

膜过程	推动力	传质机理	透过物	截留物	膜类型
气体分离 GP	压力差	气体和蒸汽的扩散传递	渗透性气体或蒸汽	难渗透的气体或蒸汽	均相复合膜、不对称膜
渗透蒸发 PV	压力差	选择传递	易渗透的	难于渗透的	均相膜、复合膜、不对称膜
液膜分离 LM	化学反应、浓差	反应促进和扩散传递	杂质	溶剂	乳状液膜、支撑液膜
膜蒸馏 MD	蒸汽压力差	挥发性	挥发性大的组分	挥发性小的组分	疏水性膜

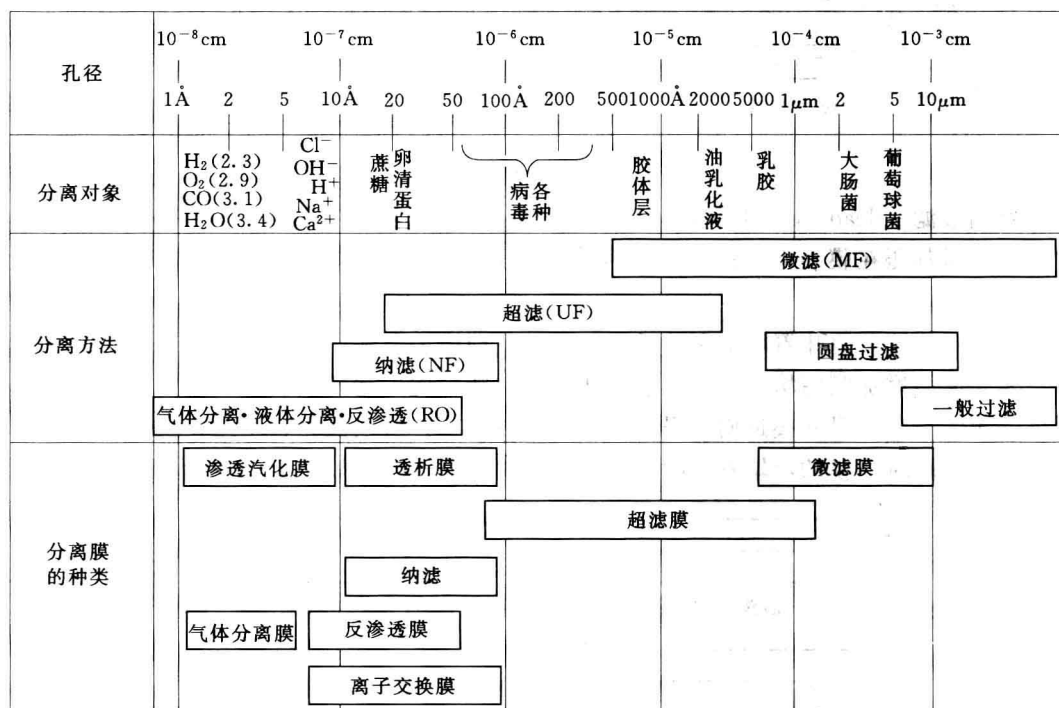


图 1-1 单元膜分离过程与分离谱图

膜分离技术和传统分离单元耦合，发展出各种形式的膜反应器和膜接触器，包括膜分离与蒸发操作结合的膜蒸馏、膜分离与萃取操作结合的膜萃取、膜分离与吸收操作结合的膜吸收与气提、膜分离与离子交换操作结合的填充床电渗析、膜分离与生物处理结合的膜生物反应器，还包括膜分离与冷冻操作的结合、膜分离与催化反应的结合等。

1.1.3 错流过滤与死端过滤

膜分离技术与机械过滤的典型区别在于通常为错流过滤，错流过滤（cross-flow filtration）又称横流过滤，如图 1-2 所示。错流过滤进水/浓缩水的流动方向和渗透的方向是垂直的，和膜面是平行的。流体流动平行于过滤表面，产生的表面剪切力带走膜表面的沉积物，防止污染层积累，从而有效地改善液体分离过程的性能，使过滤操作可以在较长时间内连续进行；错流过滤所产生的流体剪切力和惯性举力能促进膜表面的溶质向流体主

体的反向运动,提高了过滤效率。膜面的剪切力可以减少浓差极化,对提高通量、减轻膜污堵很有帮助。在湍流状态下流体对膜表面才具有较好的剪切力,从而减轻浓差极化。一般情况下,错流速度越高,膜表面的剪切力越大,浓差极化的凝胶层厚度越薄,因而过滤通量越高,膜的污堵越轻微。

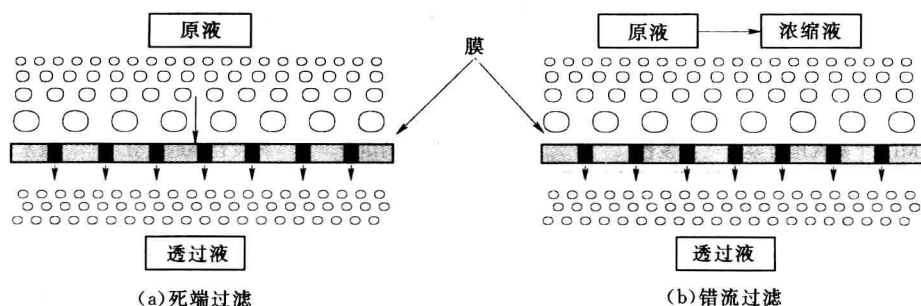


图 1-2 错流过滤与死端过滤

死端过滤 (dead-end filtration) 指水全部过膜,能量消耗小,水回收率高。但死端过滤时杂质都压在膜表面,进水杂质含量高时过滤阻力会迅速增大。死端过滤又称全量过滤。

提高错流速度意味着增加泵的扬程和流量,即增加能耗,过高的错流速度也会降低通量,因此反而增加膜污堵。因为流速增加后,大颗粒优先远离膜表面;而留在膜表面的小颗粒可能因与膜孔尺寸接近而使得膜孔更容易被堵塞。所以流速、压差、膜孔径以及杂质颗粒分布等同时对膜的污堵有影响。几种典型的膜分离过程如图 1-3 所示。

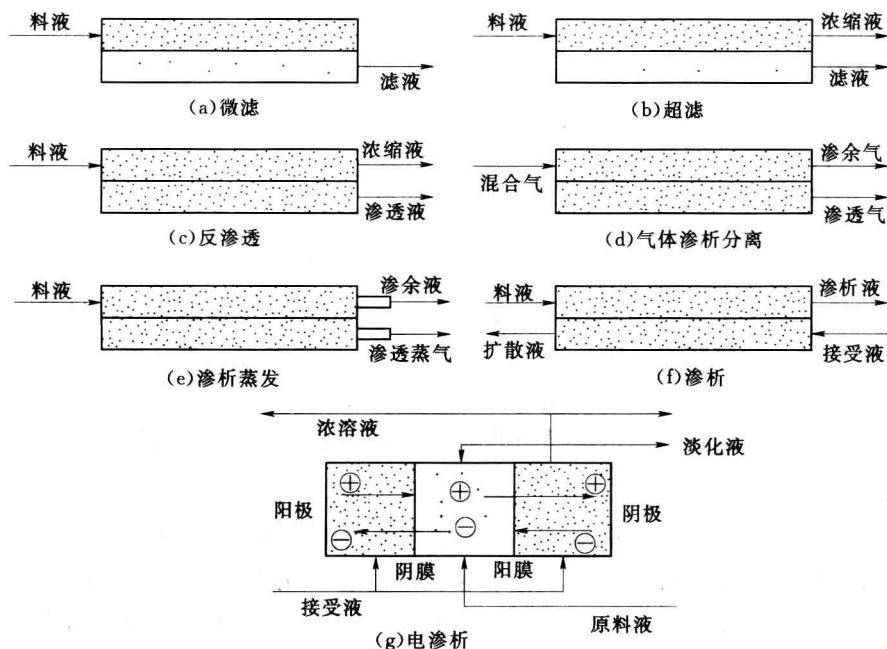


图 1-3 几种典型的膜分离单元过程

1.1.4 膜分离技术的特点和应用

膜分离技术是多学科交叉的产物，也是化学工程学科发展新的增长点。它与传统的除盐（离子交换）、除浊（机械过滤）分离方法比较，具有如下明显的优点：

- (1) 物理方法，无相变，无化学反应。
- (2) 能耗小，多数膜分离过程在常温下操作，被分离物质不发生相变，是一种低能耗、低成本的单元操作，以压力或电力为动力，可以说是一种省能技术。
- (3) 无须加入其他化学物质，节省原材料。
- (4) 高效：由于膜能有选择性地透过某些物质，而阻挡另一些物质的透过，选择合适的膜，可以有效地进行物质的分离，提纯和浓缩、分离与浓缩同时进行，可以回收有用成分。
- (5) 可以方便地利用膜孔径有针对性地分级分离不同粒径分子的物质，包括无机和有机物质，纯化物质又不改变原有属性。
- (6) 工艺适应性强，规模可以随意调整，易于实现自动控制。
- (7) 无废液排放，不污染环境。
- (8) 分离效率高，系统过程简单、容易操作控制，操作方便，占地面积小。
- (9) 适用水质范围宽。
- (10) 产品水水质稳定，维护简单。

膜分离是在常温下进行的，所以特别适于处理热敏性物质，在食品加工、医药、生物技术等领域有其独特的适应性。不仅适用于有机物和无机物的分离，同样适用于生物学病毒、细菌/微生物的分离；适于许多特殊溶液体系的分离，如溶液中大分子与无机盐的分离、一些共沸物或近沸物系的分离等，近沸物系用常规的蒸馏方法常常是无能为力的。

1.1.5 膜分离学科发展的主要学科支持体系

膜分离过程是个复杂的、综合性的过程，需要多学科理论基础和技术发展的协助。典型学科支持体系包括与膜材料和膜结构有关的高分子有机化学、材料化学；膜制备与膜形成机理的物理化学相转化、化工学、机械学；膜过程传递机理的理论基础，包括化学渗透压学说，气体膜透过理论、膜孔径理论、膜平衡概念、定电位学说、双电层理论等；还包括膜性能与结构的关系、过程和设备设计与优化、膜应用研究等。膜制备研究涉及材料领域的理论和方法，是化学工程和材料科学相互渗透的典型实例。近代科学技术的发展为分离膜材料研究提供了良好条件：高分子科学的进展为膜分离提供了具有各种特性的合成高分子膜材料；电子显微镜、扫描电镜等近代分析技术的进展为分离膜的结构分析和分离机理研究提供了有效手段。现代工业的发展，节能、低品位原料的再利用和消除环境污染的新技术开发的需求，迫切需要与膜分离技术的融合。因此，对于一个工程技术和研究人员来讲，真正全面掌握膜分离技术是比较困难的。

膜分离技术的主要内容包括基本特性、技术特点、膜材料、分类、膜分离装置和应用。膜分离技术既是多种学科成果的综合，又与其他学科相互渗透，是以多学科为支撑的、不断拓展的新型学科，所以，支撑学科体系的综合发展成为促进膜分离和传递研究的基础。膜材料的发展离不开高分子有机化学、材料化学，需要建立膜材料结构与性能间的

对应关系；膜制备工艺的基础是有机化学反应和物理化学相转化，化工和机械基础是工艺设备的保障；膜分离法在化工及石油工业、食品工业、医药工业和医疗设备、生物技术和环境工程中广泛应用，应用领域不断拓展。膜分离技术的发展趋势体现在膜材料、新的膜过程和集成膜过程三个方面，降低膜产品的价格、解决膜污染问题和提高膜分离性能，膜分离技术将在人类社会的发展史上起到不可替代的作用。

1.2 膜分离技术的发展及研究现状

半个世纪以来，膜技术已在许多领域中得到广泛的应用，被公认为是当代最有前途的高新技术之一。膜分离技术的产生和发展是与全球水资源的状况和水处理技术行业的形势息息相关的。我国水资源的人均占有量仅为世界人均的 $1/4$ ，世界排名为 109 位。据统计，我国年污水排放总量为 365 亿 m^3 ，大部分江河湖泊严重污染，这一状况加剧了水资源紧缺的危机。如何缓解缺水矛盾，已成为社会和国民经济可持续发展的一个重大战略问题。当务之急就是提高水的重复使用率，重复使用是发达国家的成功经验。发达国家工业复用水率达 70% 以上，我国工业用水每年达 500 亿 m^3 ，而复用率仅为 20%~30%，节水潜力是十分巨大的。如果把我国工业复用水率提高到 40%，每年可节水 52 亿 m^3 。城市污水传统处理技术的投资大、能耗高、效率低，到 2010 年，年排放污水总量达 640 亿 m^3 ，而按传统工艺，每年新增污水处理能力仅为 3 亿多 m^3 ，远远解决不了问题。污水处理和回用采用先进的膜技术方式是解决污水排放逐年增加、利用效率低的矛盾的有效技术方法。

膜分离过程经历了漫长的发展和完善过程。1748 年 Abble Nelkt 发现水能自然地扩散到装有酒精溶液的猪膀胱内，首次揭示了膜分离现象。人们发现动植物体的细胞膜是一种理想的半透膜，即对不同质点的通过具有选择性，生物体正是通过它进行新陈代谢的生命过程。直到 1950 年，W. Juda 首次发表了合成高分子离子交换膜，膜现象的研究才由生物膜转入到工业应用领域，合成了各种类型的高分子离子交换膜。固态膜经历了 20 世纪 50 年代的阴阳离子交换膜，60 年代初的一二价阳离子交换膜，60 年代末的中空纤维膜以及 70 年代的无机陶瓷膜等 4 个发展阶段，形成了一个相对独立的学科。具有选择性分离功能的人造液膜是 Martin 在 60 年代初研究反渗透脱盐时发现的，Martin 把百分之几的聚乙烯甲醚加入进料盐水中，结果在醋酸纤维素膜和盐溶液之间的表面上形成了一张液膜。由于这张液膜的存在而使盐的渗透量稍有降低，选择透过性明显增大。此液膜是覆盖在固膜之上的，因此称之为支撑液膜。60 年代中期，美籍华人黎念之博士在用 DuNuoy 环法测定表面张力时，观察到皂草甙表面活性剂的水溶液和油作实验时能形成很强的能够挂住的界面膜，从而发现了不带固膜支撑的新型液膜。液膜可以制成乳状液，膜很薄且面积大，因此处理能力比固膜和支撑性液膜大得多，这一重大技术发现奠定了液膜技术发展的基础。

人类对于膜现象的研究源于 1748 年，然而认识到膜的功能并用于为人类服务，却经历了 200 多年的漫长过程，真正对膜进行科学研究则是近几十年来的事。1950 年 W. Juda 试制出选择透过性能的离子交换膜，奠定了电渗析的实用化基础。1960 年 Loeb 和 Sourirajan 首次研制成世界上具有历史意义的非对称反渗透膜，这在膜分离技术发展是

一个重要的突破,使膜分离技术进入了大规模工业化应用的时代。膜分离技术发展的历史大致为:20世纪30年代微孔过滤;20世纪40年代渗析和透析;20世纪50年代电渗析;20世纪60年代反渗透;20世纪70年代超滤和液膜;20世纪80年代气体分离;20世纪90年代渗透汽化。21世纪以膜为基础的其他新型分离过程以及膜分离技术与其他分离过程结合的集成过程(Integrated Membrane Process)也日益得到重视和发展。

20世纪30年代硝酸纤维素微滤膜实现商品化,近年来以聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯制成的微滤膜已商品化,具有耐高温、耐溶剂、化学稳定性好等优点,使用温度在 $-100\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。目前微滤销售量居膜分离领域第一位,尤其是现在,无机微滤膜得到重视。

超滤从20世纪70年代进入工业化应用后发展迅速,已成为应用领域最广泛的技术。日本开发出孔径为 $5\sim 50\text{nm}$ 的陶瓷超滤膜,截留分子量为2万Da,并开发成功直径为 $1\sim 2\text{mm}$,壁厚 $200\sim 400\mu\text{m}$ 的陶瓷中空纤维超滤膜,特别适合于生物制品的分离提纯。

离子交换膜和电渗析技术主要用于苦咸水脱盐,近年市场容量近饱和。20世纪80年代新型含氟离子膜在氯碱工业成功应用后,引起氯碱工业的深刻变化。离子交换膜法比传统的隔膜法节约总能耗30%,节约投资20%。1990年世界上已有34个国家近140套离子交换膜电解装置投产,到2000年全世界1/3氯碱生产转向膜法。在反渗透技术的冲击下,普通电渗析的应用受到限制,而在膜分离技术优势的促进影响下,填充了树脂的填充床电渗析技术使离子交换膜更具光彩。

20世纪80年代后期,新的膜分离技术进入工业应用的是用渗透汽化膜进行醇类等恒沸物脱水。膜分离技术历史性研究、发展过程和应用研究进展见表1-4和表1-5。

表 1-4 膜 分 离 技 术 进 展

发 展 史	内 容
早期历史——自然现象	1748年, J. A. Nollet, 猪膀胱半透性; 1828年, R. J. H. Dutrochet, 渗透定义; 1887年, J. H. Van't Hoff, 渗透公式/理想溶液理论; 1911年, F. G. Donnan, 膜与溶液间的离子分布规律, Donnan 排斥理论
近期历史——人工合成	1927年, R. Zsigmondy 第一张人造(合成)膜; 1953年, W. Juda, W. A. McRae 第一张有实用价值的离子交换膜; 1960年, Loeb 和 Sourirajan 首次研制成功非对称反渗透膜; 1962年, Loeb, Sourirajan 第一张 CA 反渗透膜, RO 技术的里程碑; 1978年, J. E. Cadotte 发明性能超群的超薄复合膜 FT30
产品化历史——工业应用	1967年, Fluid Systems Division/UOP, Koch 首次发明卷式元件结构; 20世纪60年代末, 美国杜邦公司开发了芳香聚酰胺中空元件结构; 20世纪70年代中, 日本东洋纺公司开发了三醋酸纤维素中空元件结构; 20世纪70年代末, 美国陶氏公司发明了 FT30 复合膜及其卷式元件; 流体系统/UOP 发明了 PA 复合膜及其卷式元件; 20世纪80年代, 产品改进: 提高元件通量和脱盐率, 膜材料和应用领域拓展; 20世纪90年代, 进一步提高膜元件的性能, 开发低压膜、抗污染膜、膜耐用性提高、自动化生产工艺及设备、大型膜应用装置、开拓新应用领域

半个世纪以来,膜分离完成了从实验室到大规模工业应用的转变,成为高效节能的新型分离技术。自1925年以来,差不多每10年就有一项新的膜过程在工业上得到应用。功

不可没的是膜技术领域的先驱们，膜分离发展过程中杰出发明者和典型成果见表 1-5。

表 1-5 膜分离技术领域的科学家和成果

年 代	科 学 家	主 要 内 容
1748	Abbe Nollet	水能自发地穿过猪膀胱进入酒精溶液，发现渗透现象
1827	Dutrochet	引入名词渗透 (Osmosis)
1831	J. V. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究
1855	Firch	扩散定律，至今用于通过膜的扩散；制备了早期的人工半渗透膜
1861~1966	Graham	发现气体通过橡皮有不同的渗透率；发现渗析现象
1860~1977	Van't Hoff, Tranbe, Preffer	渗透压力定律
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜
1917	Kober	引入名词渗透汽化
1911	Donnan	分布定律；研究了分子带电荷体的形成，电荷分布，Donnan 电渗析和伴生传递中的平衡现象
1922	Zsigmondy Bachman Fofirol 等	微孔膜用于分离极细粒子；初期的超滤和反渗透
1920	Mangold, Michaels, Mobain 等	用赛璐珞和硝化纤维素膜观察电解质和非电解质的反渗透
1930	Teorell, Meyer, Sievers 等	膜电势的研究，为电渗析和膜电极的基础
1944	William Kolff	初次成功使用人工肾
1950	Juda, Mcrae	合成膜的研究；发明了电渗析，为微孔过滤和血液渗析等分离过程
1960	Loeb-Sourirajan	相转化法制出反渗透非对称膜
1968	N. N. Li	发明液膜
1980	Cadotte	界面聚合复合膜

1991 年世界膜市场总产值约 19.41 亿美元，膜装置产值约 80 亿~90 亿美元，1996 年膜产值达 30 亿美元、膜装置产值达 130 亿~140 亿美元，如果进一步推算到膜工程，产值将比膜装置增进 3~5 倍，由此而带来巨大的经济效益。令人遗憾的是国产膜的应用在国际市场不足两成，我国水处理核心技术反渗透膜几乎全部被美国、日本、欧洲等国外公司垄断。

我国膜技术研究起步于 20 世纪 60 年代中期，70 年代末从“七五”计划开始步入工业化，并不断扩大研究应用领域。国家科委把膜技术列为国家重大科研项目加以支持，特别是改革开放促进了广泛的国际交流，国内膜工业产值也逐渐增加。目前已形成一支相当规模的膜及膜应用技术的研究队伍和膜产业基地。1996 年膜分离技术产业总产值约人民币 3.5 亿~4 亿元，与国际市场相比仍然有很大差距。国内与国际市场的差距主要在于：一是对膜技术这一高新技术的认识；二是膜技术推广应用领域亟待进一步扩大，并建立相应的示范工程；三是一些国外膜及膜装置/工程的大企业进入我国，以独资或合资企业形式加大竞争；四是国内膜技术膜产品质量、品种与国外尚存在较大差距。

我国膜技术发展水平从总体上约落后发达国家 5~10 年。2001 年国家计委下达了关于

组织实施膜技术及其产业化的专项报告,以解决膜材料和膜技术为核心,以重大应用为依托,重点突破制约膜分离及其集成技术在水资源综合利用、废水治理及资源化、水资源开发等领域产业化应用的重大关键技术,建立反渗透海水淡化、反渗透苦咸水淡化、微污染水处理、工业废水零排放等产业化示范工程,推动以膜组件等关键技术和设备产业化核心内容的膜技术新兴产业的形成。

(1) 在膜材料及制备技术方面,重点解决以处理水为主的反渗透、超滤、微滤、纳滤等膜材料原料、工艺配方及涂覆技术,重点突破复合反渗透膜、复合纳滤膜的制备及加工技术。

(2) 在膜组件生产方面,解决不同规格的膜组件选型、工艺设计、系统成套关键技术及高压泵、能量回收装置等,解决膜反应和膜催化反应器等关键技术。

(3) 在膜技术应用工程方面,重点结合海水、苦咸水淡化和工业污水循环利用,建立适当规模的示范工程。优化选择膜材质,提高膜组件质量,降低造水成本。

污水回用是促进经济、环境、社会协调发展的重要举措,存在巨大的商机。膜法污水回用和处理方式比传统方式有不可比拟的优势,随着膜性能的提高和膜分离产品成本的不断降低,采用膜技术实现废水的资源化和回用将成为废水处理的有效手段。

膜分离技术领域的发展方向重点集中在以下方面:①要致力于将新兴的膜分离技术与传统的工艺技术有机地结合起来,不断将膜技术的研究成果从实验室推向产业化应用;②研究新的膜材料,开发研究新的聚合膜材料;③研究开发新的成膜工艺,进一步制备超薄、高度均匀、无缺陷的非对称膜皮层技术与工艺;④无机膜由于拥有其他聚合物膜所无法具有的一些优点,如:无机膜具有耐酸、碱、耐有机溶剂,化学稳定性好,机械强度大,抗微生物污染能力强,耐高温,孔径分布窄,分离效率高等,而受到学术界和工业化应用越来越多的重视。在以后的发展过程中,研究无机膜的新材料、新工艺是必然的趋势。

第2章 膜 组 件

2.1 膜分离组件基本含义

为便于工业化生产和安装,实现最大有效面积,将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内完成混合液中各组分的分离,即膜组件(membrane separation module)或膜分离器(separator)是将膜片/膜丝/膜管与进水流道网、产水流道材料、产水管和抗应力器等组装在一起,实现进水与产水分开的膜分离过程的最小分离单元。膜是膜分离过程的基础,膜组件是工程应用的直接体现,多个单元组件与附属设施的合理配置构成膜装置。

工业膜组件型式主要有板框式、螺旋卷式(简称卷式)、管式(包括毛细管式)和中空纤维式。前两种使用平板膜,中空纤维式采用丝状膜,管式组件使用管式膜。管式膜和中空丝膜的主要区别在于管径的规格不同,中空丝膜是自支撑膜,有机材料的管式膜通常需要支撑材料,无机材料的管式膜壁较厚。膜管直径:管式大于10mm;毛细管式0.5~10.0mm;中空纤维式小于0.5mm。任何一种型式的膜组件通常都由膜、支撑材料和连接件组成。一般来说,一个好的膜组件应该尽可能满足以下条件:

(1) 对膜有良好的支撑,保证器件内部没有死角,水流通畅,密封性能保证没有原料液和渗透液之间的渗漏。

(2) 具有良好的流道设计和流动状态,有效防止浓差极化。

(3) 能耗小,分离效率高。

(4) 膜的有效装填密度大,安装和更换容易。

(5) 性价比高,维护简单。

2.2 螺旋卷式组件

螺旋卷式膜组件(SW组件, spiral-wound module)结构类似螺旋板换热器,基础是平板膜,由多个膜袋缠绕在一开有孔洞的工程塑料中心集水管上制成(见图2-1~图2-3)。在两张背面相向的膜中间夹一层多孔支撑材料(柔性透过液隔网),三个边缘用环氧或聚氨酯胶黏剂密封,两张膜和一张透过液隔网形成一边开口、三边密封的“袋子”,即膜叶,下面铺上一层供给水/废水通过的多孔透水隔网,将未黏结的开口边缘一端黏贴多孔集水管上,绕管卷成螺旋卷便形成卷式膜组件。把4~6个组件串联装入圆筒形耐压容器中,便组成螺旋卷式反渗透装置,各单元透过液汇集管间用连接件相连。卷式组件主要由膜叶(膜袋)、支撑材料(插入三边密封的膜袋)、中心集水管(袋口与中心集水管相接)和导流隔网组成。膜卷的加工主要由机器自动完成,也可通过半自动手工完成(见图2-4)。

给水从膜元件端部引入,进水沿膜袋外侧的进水网格从一端进入膜元件,部分在压力