

反渗透水处理应用技术

张葆宗 主编



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

反渗透水处理应用技术

张葆宗 主编



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书是水处理领域里专门介绍膜分离方法的反渗透应用技术的专著。

本书以反渗透膜、商品膜和反渗透膜组件装置为对象,从基本原理入手,分别对反渗透的预处理、运行、维护、保护和化学清洗作了具体而详尽的阐述。本书针对反渗透可靠运行的重要环节对悬浮物、胶体颗粒、天然水中有机物、微生物污染及防垢等预处理给予了充分的重视;本书专门介绍了微滤、超滤预处理及反渗透的后处理连续去离子(CDI)等新技术,还具体地将反渗透系统的设计分析、典型工程实例及工程投资运行费用估算介绍给读者。本书在讨论苦咸水反渗透技术应用的同时,专题突出了海水反渗透的应用内容,以利于推动我国海水反渗透事业的发展。

本书由从事反渗透事业多年的水处理专家编写,内容翔实、结合实际,适于从事水处理的工程设计、科研、运行管理的技术人员及高等院校师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

反渗透水处理应用技术/张葆宗主编. —北京:中国电力出版社, 2004

ISBN 7-5083-1987-7

I. 反... II. 张... III. 水处理-技术 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 002180 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路6号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京密云红光印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2004年3月第一版 2004年3月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 19.75印张 527千字

印数 0001—5000册 定价 36.00元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换)

前 言

当前,采用膜法进行水处理已为人们所接受,反渗透法也极为普遍地应用于众多的水处理工艺中,可以毫不夸张地说,反渗透水处理必将成为改善人类生存环境、实现可持续发展的一项可行的战略性措施。

反渗透水处理技术具有在常温下操作、无相变、能耗低、设备结构紧凑、占地少、自动化程度高、连续性生产、经济效益好等优点,在诸多水处理技术中,反渗透被认为是最先进的方法之一。因而,三十多年来,在苦咸水、海水淡化、纯水、超纯水制备,以及物料预浓缩等领域里得到了迅速的发展。据估计,全世界膜技术装备的总产值 1999 年达到 42 亿美元,年增长率超过 8%~10%,其中反渗透装备 2003 年将达到 13 亿美元,年增长率超过 18%。我国膜工业产值在近十年来增长翻番,2000 年达 28 亿人民币。在电力、石油、石化、化工、冶金、电子、医药、环保、食品、饮料等重、轻工业的水处理的近十年的工程实践中,反渗透水处理技术可靠、运行成本低、投资回收快都是不争的事实。与常规的水处理手段相比较,已跃居首选地位。

生产的发展不断地激励着人们对技术的探求和对未知的深入认识。在本书的编写过程中,编者力求广泛地汲取国内外信息,博采国际著名膜公司的技术精粹,总结所经历过的上百套的工程实践和现场运行实例,奉献给从事反渗透应用和对反渗透技术抱有兴趣的人们。编者希望本书能对读者有所裨益,共同推进我国反渗透水处理事业的发展。

对反渗透水处理应用中的一些热点问题,本书在如下方面给予了一定的关注:①预处理是反渗透水处理正常运行的关键,因而本书重点讨论了有机物污染、微生物污染及胶硅处理等问题;②介绍了微滤、超滤在预处理中代替传统预处理的崭新技术;③介绍了 EDI,EDI 用于反渗透水处理超纯水制备的后处理中,不用酸碱,代替了离子交换混床,发展前景极好;④专题讨论了海水反渗透淡化,这正是因为海水反渗透淡化是当前世界淡水匮乏的希望;⑤对应用者颇具兴趣的反渗透水处理投资运行经济分析等也作了必要的探讨。本书在编写过程中强调结合实际,注意应用,反映现实,讨论问题。本书编者愿抛砖引玉,借此与读者广泛交流以获得收益。

本书在北京天元恒业水处理工程技术有限公司、美国 CNC 技术公司的全力支持下,组织了从事反渗透事业多年的工程技术人员进行编写,编写分工如下:

总论、第一~十一章、十四章由张葆宗编写,第十二、十三章由李明编写,第十六章由洪炽昌编写,第四、五、十九章由张松建编写,第十五章由张富礼编写,第十七、十八章由冯钊编写。此外,刘洪顺还参与了本书的编校工作。本书由张葆宗主编,洪炽昌、张松建为副主编,李仲鲁审校了全书。

由于反渗透技术自国外兴起,反渗透膜及相关设备大多由国外提供,为了实际应用的方便,故在编写中所涉及到的工程单位仍予保留,加注 SI 说明并于书后附录单位换算对照表。

在本书的编写过程中,采用了国内外水处理专家们的大量经验和他们专著中的资料并得到多方面的支持,特别是在本书的编辑出版过程中,编辑宋红梅做出的不懈努力,在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平且编写时间仓促,疏漏和谬误之处难免,敬请读者指正。

目 录

前言

第一章 概述	1
第二章 反渗透的基本原理	4
一、半透膜	4
二、渗透、渗透压	4
三、反渗透	6
第三章 反渗透膜	8
一、反渗透膜的性能要求和指标	8
二、膜脱盐机理和迁移扩散方程	11
(一) 氢键理论	11
(二) 选择性吸附—毛细流动理论	11
(三) 溶解扩散理论	11
三、膜运行条件的影响因素及膜表面的浓差极化	15
(一) 膜的水通量和脱盐率	15
(二) 膜表面的浓差极化 (concentration polarization)	17
四、膜的材料和结构特点	19
(一) 非对称反渗透膜	19
(二) 复合反渗透膜	20
(三) 动力形成膜、荷电型反渗透膜、无机膜	22
第四章 常用的商品膜	24
一、国际市场常见的商品膜及厂家	24
(一) 市场概况	24
(二) 反渗透膜的使用寿命	26
二、商品膜简介	27
(一) 低压反渗透膜	27
(二) 超低压反渗透膜	33
(三) 纳滤膜	41
(四) 抗污染膜	50
第五章 反渗透膜组件	60
一、膜元件	60
(一) 膜元件的型式及其特点	60
(二) 涡卷式膜元件	63
二、压力容器及其密封	67
(一) 压力容器	67
(二) 密封	67
(三) 压力容器的压力规格	70
(四) 产品水的背压	70
(五) 压力容器 ASI PVE-8 使用安全要点	71
(六) 压力容器与膜元件的组合装配	71
三、多接口压力容器	73
第六章 反渗透系统的预处理概要	80
一、涡卷式反渗透系统给水的一般要求	80
二、反渗透给水预处理的必要性	80

(一) 不同原水水源的处理对象	80	三、给水处理方法概要	80
(二) 促使膜性能降低的膜污染因素	80		

第七章 防止膜的悬浮物和胶体颗粒污染的技术

一、悬浮物和胶体颗粒污染概要	83	(五) 提高沉淀效率的斜管和斜板	90
二、混凝—澄清的基本概念	84	(六) 澄清池	90
(一) 混凝—澄清的目的	84	(七) 澄清池的选型	91
(二) 混凝过程—凝聚和絮凝	84	四、介质过滤的基本概念	93
(三) 混凝剂的作用	84	(一) 粒状介质过滤 (Particle filtration)	93
(四) 常用的凝聚剂和使用条件	84	(二) 混凝过滤 (Coagulation filtration)	93
(五) 混合、搅拌	87	(三) 双层过滤器 (池)	94
(六) 反渗透预处理系统中的混合 搅拌装置	88	(四) 细砂 (精密) 过滤器	96
三、澄清的基本概念	88	五、除铁、除锰	97
(一) 澄清	88	六、滤芯过滤器 (Cartridge filter)	98
(二) 沉淀池	89	(一) 滤芯过滤器的作用	98
(三) 颗粒在静水中的自由沉降	89	(二) 滤芯过滤器的精密密度	98
(四) 颗粒在动水中的沉降	89	(三) 滤芯过滤的选用原则	99

第八章 天然水中去除有机物的反渗透给水处理

一、天然水中的有机物	101	一般概念	104
二、水中有机物含量的替代参数及反 渗透给水允许值	102	六、去除有机物的活性炭的选择	106
三、传统处理方式对有机物的去除水平	103	七、臭氧在处理含有有机物的天然水时 的作用	107
四、混凝处理去除有机物的机理及效果	103	八、石灰处理在有机物处理中的作用	109
五、活性炭的吸附性能及有机物吸附的 一般概念	104	九、膜分离在有机物处理中的作用	109

第九章 反渗透膜微生物污染

一、反渗透给水系统中的微生物概述	111	七、醋酸膜和复合膜对细菌污染的差异	115
二、形成生物膜的微生物	112	八、控制水中的细菌防止生物污染	116
三、形成微生物污染黏膜的因素	112	九、生物黏膜的预测	116
四、生物膜及其形成过程	112	十、微生物的消毒和灭菌	117
五、反渗透系统生物膜的性状	113	十一、防治膜生物污染问题中的一些 概念	123
六、生物膜形成过程中的运行控制	114		

第十章 膜的防垢技术措施

一、防垢技术措施	126	或有机阻垢剂	126
(一) 钠离子软化	126	(三) 弱酸性阳离子交换树脂脱碱	126
(二) 加 SHMP (Sodium hexameta phosphate)	126	(四) 石灰软化法	127

(五) 预防性清洗	127	(LSI_b) 的调整	129
二、膜的防垢控制计算	127	(四) $CaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 CaF_2 垢	
(一) 估计浓水参数时的假设条件	127	的控制计算	130
(二) 控制 $CaCO_3$ 垢的计算	128	(五) 氟化钙垢的控制	133
(三) 反渗透浓水 Langelier 饱和指数		(六) SiO_2 垢的控制	133

第十一章 反渗透给水预处理中的微滤和超滤 138

一、微滤、超滤一般简介	138	(一) 两种连续微滤装置	141
二、微滤、超滤在反渗透给水预处理		(二) 两种作为反渗透预处理的	
中的应用	141	超滤膜组件	145

第十二章 反渗透的运行、标准化及膜的检测 149

一、反渗透系统的运行	149	(十) 反渗透装置一般故障及分析	154
(一) 初次起动的准备	149	二、膜元件的检测	157
(二) 反渗透装置初次起动	149	(一) 取样选择	158
(三) 手动起动操作	151	(二) 泄漏检测	158
(四) 反渗透装置自动起动和停止	151	(三) 标准检测	159
(五) 运行方式的调整	151	(四) 清洗检测	160
(六) 反渗透运行维护要点	152	(五) 解剖分析	160
(七) 运行记录	153	三、运行数据的标准化	160
(八) 异常情况及现场处理	153	(一) 产品水流量的标准化	161
(九) 反渗透系统联锁与报警	154	(二) 产品水 TDS 标准化	162

第十三章 反渗透装置的停用保护、储运和化学清洗 164

一、反渗透装置的停用保护	164	(三) 污垢的判别	165
(一) 短期停运保护	164	(四) 清洗工艺要点	166
(二) 长期停运保护	164	(五) 清洗设备及系统	166
(三) 实施药液保护时要注意的事项	164	(六) 清洗过程及步骤	167
二、膜的储存和运送	165	(七) 清洗药剂配方	168
三、反渗透膜的清洗	165	(八) 膜清洗药剂的性能和作用	169
(一) 污垢产生的因素	165	(九) 膜清洗方法举例	172
(二) 反渗透膜需要进行清洗的标志	165		

第十四章 海水反渗透淡化 175

一、海水的水质特点	176	(四) 海水中主要离子含量具有较稳定的	
(一) 海水具有较高的含盐量	176	比例	178
(二) 海水中难溶盐受离子强度的		(五) 海水中盐类的平衡	178
影响使溶解度增大	177	(六) 海水中主要离子成分中 HCO_3^- 的	
(三) 海水中的高离子强度易于使胶体		恒定性最差	180
颗粒及有机物大分子形成膜污染	178	(七) 海水含盐量由于地理条件而不同	180

(八) 海水中的 CO ₂ 和 pH 值	180	七、能量回收装置	210
(九) 海水中的碱土金属	181	(一) 能量回收装置基本型式	210
(十) 海水中的硼	181	(二) 能量回收的计算	211
(十一) 海水对金属离子的广泛包容性	181	(三) 反渗透给水泵参数的选择	213
(十二) 海水中的硅酸	181	(四) 海水淡化过程的电耗计算	214
(十三) 海水中的卤素	181	(五) 国际市场上的能量回收装置	215
二、取水	182	八、耐海水腐蚀材料	230
(一) 取水方式	182	(一) 海水环境中常见的金属腐蚀形态	
(二) 海表面取水	182	及其影响因素	230
(三) 海边井和渗井取水	184	(二) 控制海水腐蚀的有效方法	231
三、海水反渗透膜	187	(三) 采用优质的双相合金不锈钢	
四、海水反渗透的基本设计参数	193	材料	232
(一) 海水的含盐量	193	(四) 采用工程塑料	233
(二) 海水的温度	194	(五) 衬塑、衬胶和喷涂	235
(三) 膜的污染因素和水通量参数		(六) 材料应用实例	236
的选用	194	九、海水反渗透的给水预处理和后处理	236
(四) 给水的回收率和水通量	195	(一) 海水反渗透给水预处理、后处理	
(五) 选用适当高的给水压力	199	概要	236
五、海水反渗透基本流程系统	199	(二) 氯化杀菌	239
(一) 海水反渗透系统	199	(三) 常规预处理去除胶体颗粒及有机物	
(二) 冲洗系统及清洗系统	202	的特点	240
(三) 海水反渗透系统的仪表、控制和		(四) 有机物的活性炭吸附	242
阀门	203	(五) 采用微滤或超滤作为海水反渗透	
六、高压给水泵	204	前处理取代常规的预处理方式	242
(一) 给水泵参数压力和流量的确定	204	十、海水反渗透处理实例	244
(二) 给水泵的泵型	205		

第十五章 连续电去离子 (EDI) 技术

一、连续电去离子技术概述	250	(二) 产品简介	252
二、工作原理	250	(三) EDI 设计流程和产品水质	255
三、EDI 产品的应用及应用参数	252	四、采用 RO/EDI 系统与传统离子交换	
(一) 预处理要求	252	混床的比较	255

第十六章 反渗透系统的投资及运行费用

一、反渗透系统投资费用估算	257	(二) 反渗透装置 (本体) 的投资	257
(一) 预处理系统的投资	257	二、反渗透系统运行成本估算	259

第十七章 反渗透系统的设计

一、反渗透系统设计总的要求	261	(一) 系统设计所需的原始资料	262
二、系统设计基础资料	262	(二) 设计所需原水分析报告	262

三、膜元件种类的选择	263	(三) 求膜元件个数 N_E	271
(一) 膜元件选择的基本原则	264	(四) 压力容器的数量 N_V	271
(二) Filmtec 膜的系统设计导则	264	(五) 压力容器的排列	271
(三) Filmtec 中等尺寸商用元件设计 导则	265	六、通过计算机对运行特性计算分析	272
(四) Filmtec 8in 膜元件系统设计 导则	266	(一) 排列与回收率	272
四、反渗透元件的组合和排列	267	(二) 排列中各元件性能的变化	273
(一) 分批处理与连续处理	267	七、设计方程式及参数计算	274
(二) 单压力容器系统	268	(一) 方程式的依据	274
(三) 单段系统 (Single-Array)	268	(二) 计算方法	274
(四) 多段系统	268	八、反渗透系统的设备	277
(五) 多级反渗透系统	268	(一) 反渗透框架	277
(六) 特殊需要的设计系统	269	(二) 保安过滤器	277
(七) 串流系统与浓水再循环的比较	270	(三) 高压泵	277
五、预测膜元件与压力容器的数量	271	(四) 计量泵	278
(一) 查出导则规定的水通量 (flux)	271	(五) 反渗透系统材质的选择	278
(二) 求产水量 Q_{pi}	271	九、反渗透系统的仪表监测和控制系统	278
		(一) 反渗透系统的仪表监测	278
		(二) 反渗透系统的控制	279

第十八章 反渗透水处理技术和应用实例

一、低 TDS 原水的超临界锅炉补给水反渗 透水处理系统	281	七、以城市排水为原水用于锅炉补给水 的反渗透系统	289
二、以地表水 (矿井排水) 为原水的电厂锅 炉补给水反渗透系统	282	八、以生活污水为原水用于发电厂循环 冷却水和锅炉补给水的反渗透系统	292
三、常规离子交换的电厂锅炉补给水系统 改造为超微滤—反渗透系统	282	九、饮用水去除硝酸盐的城市供水反渗 透系统	294
四、核电站海水淡化系统	286	十、以高氟苦咸水为原水的社区饮用水反 渗透系统	295
五、发电厂冷却水的零排放系统	287		
六、海岛高硬度苦咸水纳滤水处理系统	288		

第十九章 反渗透技术的发展趋势

一、降低能耗、增加产水效率	298	二、对膜污染-生物粘膜防止的研究	299
(一) 进一步降低能耗	298	三、对涡卷式反渗透组件的研究开发	300
(二) 提高海水反渗透膜的可靠性	299	四、膜处理工艺系统的发展	300
(三) 研究低压膜和超低压膜	299		

附录 计量单位换算

附录 计量单位换算	302
-----------------	-----

第一章

概述

反渗透是采用膜分离的水处理技术。随着膜科学研究和制造工艺的进步,反渗透水处理技术得到了迅速的发展。

从1950年美国佛罗里达大学的 Reid 和 Hassler 等人提出了反渗透海水淡化,1953年 Reid 和 Bretom 在实验室证实了醋酸纤维素膜的脱盐能力后,于1960年,美国加利福尼亚大学的 Loeb 和 Sourirajan 研制出世界上第一张不对称醋酸纤维素膜,从而使反渗透膜应用于工业制水成为可能,后来反渗透膜新品种不断得到开发,从初期的醋酸纤维素非对称膜发展到用表面聚合技术制成的交联芳香族聚酰胺复合膜。操作压力经历了从高压醋酸纤维素膜到低压复合膜以至超低压复合膜、纳滤膜,膜组件的形式也呈现出多样化的趋势。由于结构上的优势在工业上应用最多的是卷式膜,它占据了绝大多数苦咸水脱盐和越来越多的海水淡化市场。

反渗透水处理技术的发展使之在所有水的淡化方式中占有领先地位,目前全世界范围内的反渗透装置容量每天已超过1200万t,20世纪90年代以来,每年仍在以18%的速度递增。反渗透除在苦咸水、海水淡化中使用外,还广泛用于纯水制备、废水处理及饮水、饮料和化工产品的浓缩、回收工艺等多种领域。

反渗透水处理技术基本上属于物理方法,它借助物理化学过程,在诸多方面具有传统的水处理方法所没有的下述优点:

- (1) 反渗透是在室温条件下,采用无相变的物理方法使水得以淡化、纯化。
- (2) 水的处理仅依靠水的压力作为推动力,其能耗在许多处理方法中最低。海水淡化所需的能量比较如表1-1所示。

表 1-1 海水淡化能量消耗比较

分离工艺名称	消耗的动力 (kWh/m ³)	折合消耗的能量 (×10 ⁶ J/m ³)	分离工艺名称	消耗的动力 (kWh/m ³)	折合消耗的能量 (×10 ⁶ J/m ³)
理论值	0.7	2.52	溶剂萃取法	25.6	92.18
反渗透法(回收30%)	3.5	12.6	电渗析法	32.2	151.92
反渗透法(回收40%)	4.7	16.92	多级闪蒸法	62.8	226.08
冷冻法	9.3	33.48			

- (3) 不用大量的化学药剂和酸、碱再生处理。
- (4) 无化学废液及废酸、碱排放,无废酸、碱的中和处理过程,无环境污染。
- (5) 系统简单,操作方便,产品水质稳定,二级反渗透可取得质量高的纯水。
- (6) 适用于较大范围的原水水质,既适用于苦咸水、海水及污水的处理,又适用于低含盐量的淡水处理。
- (7) 设备占地面积少,需要的空间也小。
- (8) 运行维护和设备维修工作量极少。

反渗透用于许多纯水使用部门均有明显的优势,对高参数锅炉补给水处理,更具有常规的离子交换处理方式难以比拟的优异特色,如:

- (1) 脱除水中二氧化硅效果好,除去率可达99.5%,有效地避免了高参数发电机组随压力升高对二氧化硅选择性携带所引起的硅垢,避免了天然水中硅对离子交换树脂所带来的再生困难、运行周期短的影响。

MAG 26/08

(2) 脱除水中有机物等胶体物质，除去率可达 95%，避免了由于有机物分解所形成的有机酸对汽轮机尾部的酸性腐蚀。

(3) 反渗透水处理系统可连续产水，无运行中停止再生等操作，其产品水质无忽高忽低的波动，对发电机组的稳定运行、保证电厂的安全经济有着不可估量的作用。因而，反渗透在发电厂的锅炉补给水处理的应用中受到广泛的关注。

曾经认为，对含盐量过高的原水采用离子交换困难才用反渗透预处理脱盐淡化。但随着膜技术的发展，在观念上有了新的转变。结合我国实际对含盐量为 300mg/L 以上的原水进行经济比较，认为采用反渗透在技术上、经济上都是可取的（国外由于其特有条件，则认为含盐量高于 75mg/L 即可采用反渗透处理）。据 1994 年国际水会议报道，美国超临界压力的最大电厂——BOWEN 电厂，其原水水质 TDS（总的溶解固体物）仅为 82mg/L，成功地采用了反渗透系统。从以预脱盐为目的，改变为将反渗透作为主要除盐手段，这一观念上的转变对我国反渗透事业的发展起着重要的推动作用。

我国从 20 世纪 60 年代中期开始研制反渗透膜，与国外起步时间相距不远，但由于原材料及基础工业条件限制，生产的膜元件性能偏低，生产成本高。近年来已有数条引进的生产线陆续生产，这将使国内膜生产水平有较大的改进和提高。

国内反渗透水处理技术应用始于 20 世纪 70 年代后期，最早多限于电子、半导体纯水。大规模的应用始于电力工业，然后又逐步扩大到其他工业。国内反渗透膜的应用将在以下几个方面得到重视和开发：

(1) 大型反渗透装置普遍应用于现代企业。我国已建成和在建的 100t/h 以上的反渗透装置已普遍用于锅炉补给水系统。2002 年建成的最大规模为 2000t/h 用于轧钢系统用水。国内在此领域已积累了丰富的设计、施工和运行经验，国内承建过 100t/h 以上规模反渗透装置的水处理公司已超过数十家。

(2) 以海水或苦咸水为原水，应用反渗透解决淡水缺乏和饮用水的需要。我国沿海地区长岛、舟山、大连、威海陆续出现海水反渗透淡化厂，已建成 240m³/h 以上的大容量淡化装置，为发电厂、石油化工厂、饮用水厂供水。

由于淡水资源的紧缺，世界上海水反渗透淡化事业蓬勃发展，特别是海水反渗透能量回收效率的大幅度提高，有效地降低了膜处理的能耗，能耗变化状况如表 1-2 所示。

表 1-2 海水反渗透能耗变化

年度	1980	1990	2000
能耗 (kWh/m ³)	8.0	5.0	3.8

有迹象表明，海水反渗透能耗可望 21 世纪降至 2~3kWh/m³，这将为海水反渗透提供良好的发展空间。

(3) 饮用水处理的应用已有发展。在国外，1000~10000t/h 规模的超大型反渗透或纳滤装置多用于城市供水系统，而国内在饮用水用途方面的反渗透装置还都是每小时数十吨以下的中、小规模。随着经济的发展和膜技术的普及，城市社区、宾馆、饭店已出现反渗透集中供水系统，预计这一领域的应用将有很好的前景。

(4) 油田用水及废水处理应用正在开发。由于这一领域的应用技术难度较高和经济成本原因，目前国内已在开始开发。伴随石油工业发展和水的再利用，环境保护日益受到重视，发电厂循环水将开始走向零排放，膜技术已大踏步地进入这一领域。

(5) 反渗透膜的特殊形式——纳滤膜应用得到重视。纳滤膜在饮用水净化处理，污、废水排放处理，各种水溶液的浓缩与精制领域的优越性虽然已逐渐为人们所认识，但由于膜成本较高和

应用经验不足，在此领域国内还刚刚起步。

在世界上，至 20 世纪 90 年代中叶，反渗透水处理容量已超过 700 万 t/d，其中海水淡化占 10% 以上。目前世界最大的反渗透苦咸水淡化装置为位于美国亚利桑纳州的日产量 36 万 t 的运河水处理厂，最大的反渗透海水淡化装置建于沙特阿拉伯和阿联酋，其日产量分别为 12.8 万 t 和 14 万 t。美国是反渗透膜技术的发明国和最大生产国，日本虽于其后崛起，但现在的研制、开发能力已在追赶美国。例如，1996 年日东电工推出的 ES20 系列超低压膜 1997 年产出的耐污染型低压反渗透膜 LFC 系列和东丽海水反渗透膜 TM = 820 系列，都趋于今天反渗透膜的最高水准。

在美国、欧洲反渗透主要应用于各种工业用水及饮用水。中东、西班牙的海水淡化应用较多，日本主要用于半导体、电子，韩国、台湾地区除用于半导体、电子外，小型饮用纯水需求量很大。美国除大量使用中、小型及家用反渗透系统外，还建有许多大型公共供水系统。

纵观发展趋势，可以认为：21 世纪将是膜的世纪，反渗透技术的发展方兴未艾，在进入科学技术高度发展的新世纪的伟大时代必将有更大的飞跃，膜事业的发展前景将无限远大。

第二章

反渗透的基本原理

科学家通过对仿生学的研究发现，能够有效地分离盐分的膜是一种半透膜。含有盐分的水溶液在半透膜侧出现有渗透现象，渗透现象是由渗透压引起的，反渗透是对含盐水施以外界推动力克服渗透压而使水分子通过膜的逆向渗透过程。

一、半透膜

半透膜是广泛存在于自然界动植物体器官内的一种能透过水的膜。严格地说，只能通过溶剂而不能透过溶质的膜称为理想半透膜。工业上使用的半透膜多是高分子合成的聚合物产品。

二、渗透、渗透压

当把溶剂和溶液（或把两种不同浓度的溶液）分别置于半透膜的两侧时，溶剂将自发地穿过

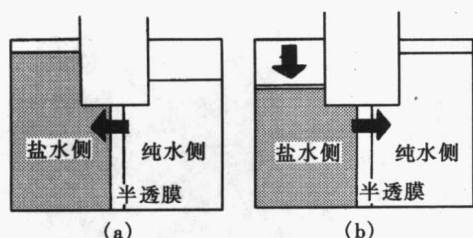


图 2-1 水在膜中传递的氢键理论
(a) 渗透; (b) 反渗透

半透膜向溶液（或从低浓度溶液向高浓度溶液）侧流动，这种自然现象叫做渗透（Osmosis）。如果上述过程中溶剂是纯水，溶质是盐分，当用理想半透膜将他们分隔开时，纯水侧的水会自发地通过流入盐水侧，这是一个类似水向低处流的自发过程，此过程如图 2-1 (a) 所示，纯水侧的水流入盐水侧，盐水的液位上升，当上升到两侧出现一定压力差后，水通过膜的净流量等于零，此时该过程达到平衡，与该液位高度差对应的压力称为渗透压（Osmotic Pressure）。

一般来说，渗透压的大小取决于溶液的种类、浓度和温度，而与半透膜本身无关。通常可用下式计算渗透压，即

$$\pi = cRT \quad (2-1)$$

式中 π ——渗透压，atm；

c ——浓度差，mol/L；

R ——气体常数，为 $0.0826 \text{ (L} \cdot \text{atm) / (mol} \cdot \text{K)}$ ；

T ——绝对温度，K。

上式是用热力学原理推导出来的，因此只对稀薄溶液才是准确的。

c 为水中离子的浓度，若为电解质的分子浓度，则应乘以离解为离子的个数 i ，于是式(2-1)可写为

$$\pi = icRT \quad (2-2)$$

如计算 3% NaCl（近于海水）在 25℃ 时的渗透压，则

$$i = 2$$

$$c = \frac{30}{58.5} = 0.513 \text{ (mol/L)}$$

$$\pi = 2 \times 0.513 \times 0.082 \times (273 + 25) = 24.4 \text{ (atm)}$$

典型含盐溶液（1000mg/L）的渗透压如表 2-1 所示。

表 2-1

典型含盐溶液的渗透压

含盐溶液	π (atm)	含盐溶液	π (atm)
NaCl	0.77	MgCl ₂	0.70
NaHCO ₃	0.91	CaCl ₂	0.56
MgSO ₄	0.28	海水	26.15
Na ₂ SO ₄	0.42		

出现渗透压的原因可由化学热力学来解释, 因此溶液中水的化学位可以表示为

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (2-3)$$

$$a = p/p_0 \quad (2-4)$$

式中 μ ——溶液中水的化学位;

μ_0 ——纯水的化学位;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

a ——溶液中的水的活度;

p 、 p_0 ——分别为溶液和水的蒸气压。

由式 (2-4) 可知, a 为小于 1 的数, 故式 (2-3) 右边的第二项成为负值, 说明溶液中水的化学位 μ 小于纯水的化学位 μ_0 。这样, 纯水的分子就能够向溶液一边透过, 直到两边的化学位相等, 即在半透膜两边产生渗透压 π 为止。此时溶液中水的化学位为

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a + \int_{p_0}^{\pi} \bar{V}_m dp \quad (2-5)$$

式中 \bar{V}_m ——水的偏摩尔体积。

由于偏摩尔体积可以视为纯水的摩尔体积, 不因压力而变, p_0 比起 π 来小很多, 可以忽略掉, 式 (2-5) 可简化成

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a + \pi \bar{V}_m \quad (2-6)$$

在渗透平衡时 $\mu = \mu_0$, 故得

$$- RT \ln a = \pi \bar{V}_m \quad (2-7)$$

假定按理想溶液考虑, 得

$$\ln a = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \quad (2-8)$$

式中 x_1 、 x_2 ——分别为水和溶质的摩尔分数。

展开 $\ln(1 - x_2)$ 后得

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2 \approx n_2/n_1 \quad (2-9)$$

式中 n_1 、 n_2 ——分别为 1L 溶液中水和溶质的摩尔数。

$$\pi \bar{V}_m = - RT \ln x_1 \quad (2-10)$$

$$\pi \bar{V}_m = RT \ln \frac{n_2}{n_1} \quad (2-11)$$

在稀溶液中, $n_1 \bar{V}_m$ 实际即为溶液的容积 V , n_2/V 即是浓度 c , 故上式可写成

$$\pi = cRT \quad (2-12a)$$

上式称为渗透压的 Vant Hoff 方程。

如果以蔗糖的实测数据与上述公式计算结果比较, 对 1mol/LNaCl 溶液来说, 按式 (2-12a)

计算得 $\pi = 24.2\text{atm}$ ，但实测为 45atm ，相差近一倍。这一现象也可解释为 1mol/L 的 NaCl 离解为 1mol/L 的 Na^+ 和 1mol/L 的 Cl^- ，故式 (2-12a) 中的 c 应按 2mol/L 计算，得 $\pi = 48.4\text{atm}$ ，比较接近实际。其与实际数的差值解释为 NaCl 未 100% 地离解。

因此，对电解质溶液，式 (2-12a) 可写成

$$\pi = icRT \quad (2-12b)$$

其中系数 i 的极限为 2。

三、反渗透

当在膜的盐水侧施加一个大于渗透压的压力时，水的流向就会逆转，此时盐水中的水将流入淡水侧，这种现象叫做反渗透 (Reverse Osmosis, 缩写为 RO)，该过程如图 2-1 (b) 所示。

图 2-1 的半透膜两侧分别为淡水和海水时，则在反渗透开始时，左边施加的压力 p 应该是比原来海水的渗透压 π 略大的数值。这一渗透压使容积为 dV 的淡水渗入淡水一侧，因此海水容积减少 dV ，压力 p 所做的功为 $-\pi dV$ ，海水由于分离出 dV 体积的淡水而体积变小，引起含盐浓度增加而渗透压也增加。在海水从原来的体积 V_1 缩小到 V_2 体积，即产生淡水体积 $V_1 - V_2$ 过程中，每产生 dV 淡水所做的功均为 $-\pi dV$ ，故得每升淡水所需做的功 W 为

$$W = \frac{1}{V_1 - V_2} \int_{V_1}^{V_2} (-\pi) dV \quad (2-13)$$

再将式 (2-7) 代入可得

$$W = \frac{RT}{\bar{V}_m(V_1 - V_2)} \int_{V_1}^{V_2} (\ln a) dV \quad (2-14)$$

海水的蒸汽压可表示为

$$p = p_0(1 - AS)$$

式中 S ——海水的盐度,‰;

A ——0.000537。

由上两式得

$$W = \frac{RT}{\bar{V}_m(V_1 - V_2)} \int_{V_1}^{V_2} \ln(1 - AS) dV = \frac{-ART}{\bar{V}_m(V_1 - V_2)} \int_{V_1}^{V_2} S dV \quad (2-15)$$

因式中 AS 很小，故以 $\ln(1 - AS) \approx -AS$ 代入，令 S_1 为海水原来体积 V_1 时的含盐量，则 $S = S_1(V_1/V_2)$ ，再代入式 (2-15) 积分可得

$$W = \left(\frac{ARTS_1}{\bar{V}_m} \right) \cdot \left(\frac{V_1}{V_2 - V_1} \right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2-16)$$

当 $V_2 \rightarrow V_1$ ，即从体积为 V_1 的海水中只反渗透无穷小容积 dV 的淡水时，可取

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(1 - \frac{V_1 - V_2}{V_1} \right) \approx \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

以上式代入式 (2-16) 可得出制取每 1L 淡水所需的理论最小功为

$$\lim_{V_2 \rightarrow V_1} W = \frac{ARTS_1}{\bar{V}_m} \quad (2-17)$$

以 $S_1 = 34.3\text{‰}$ ， $T = 298\text{K}$ (25°C)， $R = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ， $\bar{V}_m = 0.018\text{L}/\text{mol}$ 和 A 值代入式 (2-17) 得

$$\lim_{V_2 \rightarrow V_1} W = \frac{0.000537 \times 8.314 \times 298 \times 34.3}{0.018} = 2535(\text{J}) = \frac{2535 \times 1000}{1000 \times 3600} = 0.70(\text{kWh}/\text{m}^3)$$

式 (2-16) 最后可写成

$$W = 0.70 \frac{V_1}{V_1 - V_2} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2-18)$$

用式 (2-18) 即可算出不同的回收率 $(V_1 - V_2) / V_1$ 时, 从海水中渗取淡水所需最小功的理论值。表 2-2 所示为 25℃ 时从盐度 34.3‰ 的海水中生产淡水所需的最小能量。

表 2-2 25℃ 时从盐度 34.3‰ 的海水中生产淡水所需的理论最小能量

原来体积 V_1 (L)	1	1	1	1	1
最终体积 V_2 (L)	0.99	0.7	0.5	0.33	0.25
$\frac{V_1}{V_1 - V_2} \ln \frac{V_1}{V_2}$	1	1.19	1.38	1.65	1.85
回收率 $\frac{V_1 - V_2}{V_1}$ (%)	1	30	50	67	75
最小能量 (kWh/m ³)	0.70	0.84	0.97	1.16	1.30

第三章

反 渗 透 膜

反渗透膜是一种用化学合成高分子材料加工制成的具有半透性能的薄膜。它能在外加压力作用下使水溶液的某一些组分选择透过，从而达到淡化、净化或浓缩分离的目的。

反渗透现象早在 1748 年就被法国 Abble Nelli 发现。利用与渗透相反的过程进行海水淡化的设想是美国 Reid 和 Hassler 在 1950 年提出来的。但是只有当 1960 年 Loeb 和 Sourirajan 用醋酸纤维素作材料，研制成功第一张高分离效率、高透水量的反渗透膜以后，反渗透膜分离才从可能变为现实。反渗透膜被称为反渗过程的心脏，在一定意义上说，反渗透工作质量的优劣、水平的高低，关键在于反渗透膜性能的好坏。第一张醋酸纤维素反渗透膜是用于含盐水脱盐的，但是随着各种类型的反渗透膜的开发和膜性能的不提高，反渗透膜分离除用于水处理领域（水的脱盐、纯水制备、水的再利用和废水回收）外，还用于食品加工、气体分离、非水溶液分离、医用生物学领域。

反渗透膜在已有的高分子合成膜基础上，在发展新的膜材料、改善膜体结构方面已有很大的发展。如采用痕量蚀刻、浆液聚合、辐射接枝、浸渍等新的成膜技术，研制抗有机溶剂、抗污染、耐细菌侵入、耐酸、耐碱、耐压实、耐高温的膜，能用蒸汽消毒、机械处理、精密控制孔径尺寸的膜，以及利用弱化学键的功能膜等诸方面。并且也将从模拟天然生物膜的分离机理出发，在分子水平上研制体现系统等级的、结构特征的、更有辨别能力的膜，以解决具有类似性质、类似尺寸物质的分离。

一、反渗透膜的性能要求和指标

为适应水处理应用的需要，反渗透膜必须具有应用上的可靠性和形成规模的经济性，其一般要求是：

- (1) 对水的渗透性要大，脱盐率要高。
- (2) 具有一定的强度和坚实程度，不致因水的压力和拉力影响而变形、破裂。膜的被压实性尽可能最小，水通量衰减小，保证稳定的产水量。
- (3) 结构要均匀，能制成所需要的结构。
- (4) 能适应较大的压力、温度和水质变化。
- (5) 具有好的耐温、耐酸碱、耐氧化、耐水解和耐生物污染性能。
- (6) 使用寿命要长。
- (7) 成本要低。

基于以上要求，膜的使用者在选择膜时或使用膜前，应该了解并掌握如下膜的物理、化学稳定性和膜的分离特性指标。

1. 膜的化学稳定性

膜的化学稳定性主要是指膜的抗氧化性和抗水解性能，这既取决于本身的化学结构，又与要分离流体的性质有关。通常，水溶液中含有如次氯酸钠、溶解氧、双氧水和六价铬等氧化性物质，他们容易产生活性自由基并与高分子膜材料进行链引发反应和链转移反应，造成膜的氧化，影响膜的性能和寿命。因此，在制膜用高分子材料的主链中，应尽量不用键能很低的 O—O 键或 N—N 键、多用键能较高的叁键或双键及芳族的 C—C 键，以提高膜的抗氧化和抗水解的能力。