

反渗透膜技术及其 在化工和环保中的应用

王学松 编著

化学工业出版社



反渗透膜技术及其 在化工和环保中的应用

王学松 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是一本较全面而系统地介绍有关反渗透膜技术应用方面的书籍。

书中介绍了反渗透的分离机理、特性参数和测定方法,几种主要反渗透膜的成膜机理和制造方法,以及当前国内外常用的各种商品膜和用于工业生产的反渗透装置。此外对微孔过滤和气体分离也作了介绍。

作者用大量实例介绍了反渗透法在海水淡化、食品加工、电子工业、电镀工业、石油化工、制药、印染等工业部门的应用。

本书资料丰富、应用实例多,对于化学化工的工业废水及其它废液的处理再生和涉及保护环境防止污染的各行业的科技和环保工作者都有参考价值。

反渗透膜技术及其 在化工和环保中的应用

王学松 编著

责任编辑: 陈志良

封面设计: 任 辉

*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₁₆,印张14³/₁₆,字数337千字

1988年12月第1版 1988年12月北京第1次印刷

印数1—2,600

ISBN 7-5025-0188-X/TQ·148

定 价4.65元

前 言

反渗透膜技术在近代开辟水源和三废治理中是一种节能和高效的新型水处理手段。从本世纪60年代以来，已逐步发展成为一门应用科学。特别是最近20多年，它在国内外的进步异常迅速，早期主要用于海水和苦咸水的淡化，后来则被广泛地用在电子、医药、原子能等工业的超纯水制备及各种化工领域中的浓缩、分离和净化过程。相信随着近代科技事业的不断发展，反渗透膜分离过程的作用将日趋重要。

鉴于国内迄今尚无此类公开出版的专门读物，为使反渗透技术（包括超过滤）更好地为祖国四化建设服务、尽快在国内实现普及推广，特别是在化工环境保护系统中扩大应用，编者在膜科学工作中，汇集了国内外有关反渗透等膜分离的科技资料和近期的进展概况，编写成此书。全书共分十一章，主要描写了反渗透技术的基本原理、膜的制备方法、装置的结构及其应用实例等，以供广大从事水处理科技及化工环保方面的工程技术人员学习参考。

书中第九、十两章分别概述了微孔过滤和膜法气体分离的有关基本知识和进展状况。主要考虑两者与反渗透密切相关，而且是近代国外应用最广和颇受关注的分离新技术，特简略地一并向国内读者加以介绍，以资交流提高。

本书的编写承蒙朱葆琳、章元琦和郑载兴等三位教授的

赞助、审阅和推荐，于文潮副教授的热情支持，在此特向他们由衷地表示诚挚的谢意。

由于编者水平所限，调查研究不够，书中谬误和不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1985. 6

目 录

第一章 绪论	1
一、反渗透膜技术的历史和发展	2
二、渗透与渗透压	6
三、渗透与反渗透	10
四、反渗透与超过滤	11
主要参考文献	13
第二章 反渗透膜的分离机理	15
一、非荷电膜	15
1. 毛细管流学说	15
(1) 氢键理论	15
(2) 筛网效应学说	18
(3) 选择吸附-毛细孔流机制	20
2. 溶解-扩散模型	22
3. 孔隙开闭学说	24
4. 其他	25
二、荷电膜	27
主要参考文献	28
第三章 反渗透膜	29
一、主要特性参数	29
1. 透水率, F_w	29
2. 透盐率, F_s	30
(1) 脱盐率, R_o	31

(2) 脱盐率的推算法	32
3. 抗压实性	34
二、某些特性参数的测定	35
1. 透水率, F_p 与脱盐率, R_o	35
(1) 搅拌型	35
(2) 泵循环型	36
2. 纯水渗透系数, L_p	37
3. 溶质渗透系数, ω	39
4. 反射系数, σ	40
5. 孔径、孔径分布、孔密度和孔隙率	40
6. 有关膜的其他物化性质的测试	43
(1) 膜的含水量	43
(2) 膜的结合水含量	43
(3) 膜的结晶结构	43
(4) 膜的厚度	44
三、醋酸纤维素膜	44
1. 醋酸纤维素的结构	44
2. 醋酸纤维素膜的制备	47
(1) 制膜程序	47
(2) 制膜液组成	47
(3) 成型方法	52
(4) 制膜条件对膜性能的影响	59
3. 醋酸纤维膜的成膜机理	68
四、聚酰胺膜	71
1. 脂肪族聚酰胺膜	71
2. 芳香族聚酰胺膜	73
(1) 制膜液组成及成膜方法	75
(2) 制膜条件对膜性能的影响	78

五、膜的结构及形态学	83
六、常用商品膜的反渗透性能	90
七、研究和发展中的反渗透膜	100
1. 复合膜	100
(1) 三醋酸纤维复合膜	106
(2) 聚脲薄膜复合体	107
(3) 聚酰胺薄膜复合体	109
(4) PEC-1000膜	112
(5) FT-30膜	112
(6) NTR-7100, 7200膜	114
2. 动态膜	117
3. 荷电膜	119
4. 其他种类的反渗透膜	123
(1) 聚苯并咪唑(PBI)膜	123
(2) 聚苯并咪唑酮(PBIL)膜	124
(3) 聚哌嗪酰胺膜	125
(4) 成季碱化三酯(QCTA)膜	125
(5) 整体CTA膜	126
(6) 玻璃中空纤维膜	126
(7) B-15膜	127
(8) 反渗透干膜	127
5. 非水体系分离膜	129
八、我国反渗透膜的研制与生产	133
主要参考文献	135
第四章 反渗透装置及其流程	139
一、板框式	139
1. 系紧螺栓式	139
2. 耐压容器式	140

二、管式	142
1. 内压型单管式	142
2. 内压型管束式	143
3. 外压型管式	144
三、螺旋卷式	147
1. 螺旋卷式组件在使用中应注意的问题	149
2. 膜组件的部件和材料	151
3. 粘结密封问题	151
四、中空纤维式	153
五、各式反渗透组件的比较	156
六、研究和发展中的膜组件	157
1. 尼龙丝束式	157
2. 中空丝型超滤式	158
3. 膜组件的大型化	160
七、反渗透法的一级与多级流程	161
1. 基本流程	161
(1) 一级流程	161
(2) 一级多段流程	161
(3) 二级流程	162
(4) 多级流程	162
2. 海水淡化的一级与二级流程	163
(1) 一级海水淡化	163
(2) 二级海水淡化	164
(3) 评价对比	164
八、我国反渗透装置的研制与生产	166
主要参考文献	170
第五章 浓差极化问题	171
一、浓差极化形成的基本原因	171

二、浓差极化的危害	178
三、浓差极化的测定	179
四、改善浓差极化的对策	189
1. 增高流速	189
2. 填料法	191
3. 装设湍流促进器	192
4. 脉冲法	194
5. 搅拌法	195
6. 提高扩散系数	196
7. 流化床	196
主要参考文献	197
第六章 前处理与膜的再生	198
主要参考文献	203
第七章 能量的消耗及其回收	204
主要参考文献	206
第八章 反渗透法经济效益	207
主要参考文献	211
第九章 微孔过滤	213
一、微孔滤膜	213
1. 微孔滤膜的主要特征	214
2. 微孔滤膜的性能测定	217
(1) 一般性能测定	217
(2) 孔径及其分布的测定	218
3. 微孔滤膜的形态学	224
(1) 孔结构	226
(2) 孔径分布	227
4. 微孔滤膜的截留机理	228
5. 微孔滤膜的制备方法	228

(1)相转化法	228
(2)烧结法	229
(3)核径迹法	229
(4)溶出法	231
(5)拉伸法	232
6. 微孔滤膜的主要品种	232
二、微孔过滤装置	233
1. 小型吸滤器	233
2. 错流过滤	234
3. 板框式过滤装置	235
4. 折叠筒式过滤组件	235
5. 针头过滤器	236
三、微孔过滤的应用	237
1. 实验室中	237
2. 工业上	238
四、我国微滤技术概况	238
主要参考文献	240
第十章 气体分离	241
一、气体分离膜	241
1. 膜材质及其分类	241
2. 选择性高分子膜	242
3. 某些主要高分子膜的分离特性	243
二、气体膜分离的机制	248
1. 多孔膜	248
2. 非多孔膜(均质膜)	250
3. 非对称膜	254
三、气体分离膜的主要特性参数	256
1. 渗透系数, P	256

2. 扩散系数, D_s	257
3. 分离系数, α	259
4. 溶解度系数, S	261
四、气体分离膜的制备工艺	262
1. 水上展开法	262
(1) 间歇式	262
(2) 连续式	263
2. 干湿制膜法	264
3. 包覆法	265
4. 飞溅涂膜法	270
五、气体膜分离技术的开发动向与展望	270
1. 促进输送膜分离	271
2. 提高多孔膜的选择性	271
3. 分离促进反应	272
4. 开发耐热高分子膜	273
5. 连续膜塔	275
主要参考文献	276
第十一章 反渗透法在化工环保中的应用	279
一、海水和苦咸水的淡化	279
二、食品加工工业	283
1. 甘蔗糖汁及甜菜糖汁的浓缩	283
2. 脱脂牛奶的浓缩	284
3. 果汁的浓缩	285
4. 蛋清的浓缩	286
5. 乳清的浓缩	287
6. 由马铃薯制造淀粉废水中回收有用物质	294
7. 制糖工业废水的处理	295
8. 水产加工厂废液的处理	298

三、工业超纯水	299
1. 电子工业用水的高度提纯	299
2. 反渗透在制取超纯水中的应用	305
3. 超过滤在超纯水制备中的应用	306
四、造纸工业废水	309
五、电镀工业废水	312
1. 由电镀废液中回收重金属	312
2. PSA反渗透膜处理镀铬废水	315
3. 金属蚀刻与酸浸废水的处理	319
4. 超过滤技术在电泳涂漆中的应用	322
六、摄影废水	327
1. 摄影工业废水的处理	327
2. 超滤在回收废显影液中的应用	330
七、石油化工废水	333
1. 处理炼油厂废水	333
2. 中空纤维超滤器自动处理油剂废水	334
3. 含汞废水的处理	337
4. 离子交换树脂再生废水的处理	337
5. 回收利用冷却水中的铬	339
八、制药工业	340
1. 去除废水中的六六六、DDT和ABS等有机化合物	340
2. 超滤法在人血清白蛋白浓缩和中医针剂上的应用	346
3. 超滤法浓缩钩端螺旋体菌苗	349
4. 外压管式超滤膜浓缩糖化酶	350
九、城市生活废水	355
1. 城市下水处理	355
2. 大学及研究所废水的回收再用	355
十、放射性废水	359

1. 用于核电站废水的处理	359
2. 荷电型超滤膜处理放射性废水	362
3. 反渗透低压膜处理含铀苦咸水	365
十一、印染工业废水	367
1. 印染废水处理	367
2. 反渗透法处理锦纶染色废水	369
3. 超滤法处理洗毛污水	374
4. 超滤法回收印染废水中的士林染料	377
5. 聚砜超滤膜从染色废水中回收染料	378
6. 超滤法回收聚乙烯醇退浆水	382
十二、气体分离	383
1. 由合成氨弛放气中回收氢气	383
2. 制取富氧空气用于工业燃烧	384
3. 由天然气中回收浓缩氮气	387
4. 以金属钯膜制取超纯氢	389
5. 水果保鲜系统	390
6. 医用富氧器	392
主要参考文献	392
结束语	394
附录	395
附表 1 本书主要词汇缩略语表	395
附表 2 常用单位换算	400
附表 3 各种浊度单位对照表	406
附表 4 $[\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}]$ 系在 25°C 下的数据	407
附表 5 NaCl 水溶液在不同温度下的渗透压和摩尔密度	410
附表 6 $[\text{蔗糖}-\text{H}_2\text{O}]$ 系在 25°C 下的数据	412
附表 7 国外各公司的反渗透膜的性能	441

附表 8	国外超滤膜种类、截留性能及透水性	424
附表 9	Amicon 公司市售膜对各种溶质的截留率(%)	428
附表 10	超过滤、微过滤膜、组件、厂家及性能一览	429

第一章 绪 论

反渗透法是一项新型的膜分离过程，近二十年来已在各方面取得了很大的进展。它的问世最早是1953年由美国雷德(Reid)研究发现，其后，在1960年又经罗埃伯(Loeb)与索利拉金(Sourirajan)的共同改进和提高，终于在同年制成了世界上第一张具有高脱盐率，高透水量的非对称性醋酸纤维半透膜、并首次用于海水和苦咸水的淡化工作^[1-3]。

这一成功引起了各国学术界和工业界的重视，从而对反渗透膜的研究和应用就更加深入和扩大了。近十年中，欧美等国已逐步从模型实验扩大到工业、民用和国防等各个部门的生产实际中去，并取得了优异的成绩，博得了广泛的好评。

应当指出的是，在七十年代初，由于高效率芳香聚酰胺空心纤维的出现，使反渗透膜的性能有了大幅度的提高，这就进一步为反渗透过程的发展，开辟了广阔的前途。

反渗透法比其它现有的分离过程（如蒸发、冷冻等）具有相态不变，无需加热、设备简单、效率高、占地小、操作方便、能量消耗少、适应性强等显著特点，目前已在各个领域取得了越来越多的应用。例如，从海水、苦咸水的脱盐开始，已发展到利用反渗透的分离作用进行食品、医药的浓缩，超纯水的制造，锅炉水的软化，化工废液中有用物质的回收，城市污水的处理以及微生物细菌病毒的分离控制等许

多方面^[4~6]。

必须提到的是，在盐水淡化工业方面，近年来随着国际能源的紧张，燃料和金属价格的大幅度提高，传统的蒸馏法正受到反渗透法的挑战。例如，对苦咸水淡化而言，数年以前，反渗透法就已逐步占据优势，现在它又在海水淡化上与蒸馏法展开竞争^[7~9]。

据报道，原先世界上最大的苦咸水反渗透淡化装置设在日本鹿岛，其总造水能力在1975年即已达13,400吨/天，以后又进行了扩建，日产量已增至32,000吨。后来居上的是美国，为了解决科罗拉多河水的淡化，已在1980年建成一座总造水能力约为380,000吨/天的工厂。

我国对反渗透技术的研究，开始于1966年。1968年，在国家科委和国家海洋局组织的海水淡化工作中，反渗透法作为一个重要研究项目，取得了一定的进展。迄今，不论在膜材料或反渗透装置的研制方面都做出了可喜的成果。

估计今后随着过程机理的完善，设备形式的改进和膜质量的提高，反渗透技术将有更广阔的发展前景。

一、反渗透膜技术的历史和发展

人类发现渗透现象首先是在1748年由诺来特(Nollet)注意到的。他看到水会自发地扩散穿过猪膀胱而进入酒精中。但是直到1854年格拉哈姆(Graham)发现了透析现象(dialysis)，人们才重视了膜的研究。最初许多生理学家使用的主要是动物膜，一直到1864年朝贝(Traube)才成功地制得历史上第一张人造膜——亚铁氰化铜膜。后来普莱菲(Pfeffer)用这种膜以蔗糖和其他溶液进行了细致的实验，他把