

电渗析和反渗透

——水 处 理

上海科学技术出版社

81.174
126

电渗析和反渗透

(水处理)

王振堃 张怀明 孙立成

上海科瑞技术出版社

电渗析和反渗透

(水处理)

王振堃 张怀明 孙立成

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

由新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8 字数 175,000

1980 年 2 月第 1 版 1980 年 2 月第 1 次印刷
印数 1 — 6,500

书号：15119·2032 定价：0.76 元

编者的话

电渗析和反渗透是近期发展起来的膜分离技术，常用在水处理方面。本书第一章，介绍了原水预处理的一般方法。第二章着重讨论了离子交换膜受污染和电渗析过程中极化结垢的原因，并提出一些解决问题的措施；还推荐几种运行方式。第三章着重阐明反渗透的基本原理、膜的制造方法、工艺过程和运行示例。这两种膜分离技术不仅能够用在一般水处理方面，而且已经开拓了许多应用范围，如冶金、化工、食品、医药以及废水、废液的回收利用等。

由于我们的水平所限，错误是难免的，希望读者予以批评指正。在编写过程中，承郭九如、邹立亭、郭守义、王梦林、余锡祥等同志参加工作，又有许多同志提供资料和提出宝贵的修改意见，在此谨致以深切地感谢。

1979年11月

35096

目 录

第一章 水的预处理	1
第一节 天然水源中的杂质	1
一、天然水中杂质的特性	1
二、各种水源的水质特点	7
第二节 水质指标	8
第三节 水质标准	12
一、城市自来水水质标准	12
二、锅炉给水水质标准	12
三、电子工业的水质要求	16
第四节 水的预处理	16
一、混凝处理	17
二、沉淀处理	20
三、过滤	27
四、消毒	34
五、活性炭吸附过滤法	37
第二章 电渗析脱盐法	45
第一节 基本原理	46
一、电渗析的电化过程	46
二、离子交换膜的选择透过性机理	48
三、电渗析脱盐基本原理	51
四、电渗析的技术指标	54
第二节 离子交换膜	58
一、对离子交换膜的物理化学和电化学性能的要求	59

二、离子交换膜的品种、类别和用途	62
三、膜的制备方法	63
四、离子交换膜的使用	78
第三节 电渗析器.....	81
一、电渗析器的部件和辅件	83
二、电渗析器的组装形式	95
三、电渗析器性能的测试	99
第四节 电渗析脱盐工艺	123
一、水处理工艺流程	123
二、电渗析器的极化和沉淀、结垢问题	133
三、电渗析技术用于水处理示例	149
第五节 电渗析与其他技术组合制水	162
一、离子交换树脂-电渗析组合工艺	162
二、填充离子交换树脂的电渗析器	171
第六节 电渗析的发展方向	179
一、电渗析器的改进	179
二、高温电渗析	180
第三章 反渗透.....	185
第一节 反渗透原理	187
一、渗透和反渗透	187
二、反渗透膜的脱盐机理	189
第二节 反渗透膜的制备	191
一、醋酸纤维素膜(简称 CA 膜).....	192
二、聚酰胺膜	198
三、动力形成膜(简称动力膜)的制备	203
四、特种膜	206
五、各种反渗透膜的性能比较	208
六、使用反渗透膜的几点注意	208

第三节 反渗透器	211
一、板框式	211
二、管式	212
三、螺旋卷式(简称卷式)	214
四、中空纤维式	216
五、槽条式(又称面条式)	217
六、各种反渗透器的主要特性比较	218
七、反渗透装置的工艺流程和工艺条件	219
第四节 反渗透在水处理方面的应用	224
一、海水淡化	224
二、苦咸水淡化	226
三、河水纯化	228
四、锅炉用水	232
五、高纯水	233
附录	237
一、电渗析器脱盐适用范围	237
二、造成电渗析器发生故障的原因和排防措施	238
三、电渗析脱盐工艺的计算	242

第一章 水的预处理

在人们的日常生活和生产活动中，不仅需要一定数量的水，而且还需要一定质量的水。尤其对于工业用水，为了保证生产设备正常运行和产品的质量，水的质量往往成为关键问题。由于工业生产的工艺日新月异，水的质量要求也就越来越高，促使水质处理工艺迅速发展。

水是溶解能力很强的溶剂，水在同外界接触过程中，不可避免地溶解或者混进各种杂质（天然或人为），因此天然水是不纯的，水质处理的目的就是使水质纯化。在确定水质处理工艺以前，必须首先深入调查用户对水质的具体要求，同时详细分析水源的水质，以便正确选择水处理工艺。

第一节 天然水源中的杂质

一、天然水中杂质的特性

天然水源，无论是地面水还是地下水，都含有各种杂质，这些杂质可以分为三类：悬浮物，胶体和溶解物质。水中杂质的大小及其分类，如表 1-1 所示。

水中所含的草木、垃圾等较大物体，一般在取水口设置格栅，预先除去。杂质大小超过 10^{-1} 毫米左右的颗粒，在水中沉降速度较快，可以设置沉砂池去除。颗粒大小在 10^{-2} 毫米以下，比较难于自然沉降。颗粒大小在 $1\sim100$ 毫微米之间，称为胶体颗粒，它们多数是粘土微粒，高分子物质和微生物、细菌等，更难于从水中自行分离出来，它们是一般自来水厂净水

表 1-1 天然水中杂质的分类

粒径	$1 \times 10^{-1} \text{ Å}^*$	$1 \times 10^{-6} \text{ 毫微米}$	$1 \times 10^{-4} \text{ 微米}$	$1 \times 10^{-3} \text{ 厘米}$	$1 \times 10^{-2} \text{ 米}$	$1 \times 10^{-1} \text{ 千米}$	10^0 公里
	1 Å^*	1 毫微米	1 微米				
识别	质子显微镜	电子显微镜		普通显微镜			
分类	离子和低分子	胶体		悬浮物			
特征	透明	光照下浑浊	浑浊		肉眼可见		
内容	Na^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Fe^{++} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{--} 、 CO_2 、 H_2S 、 Cl_2 、 O_2 、 N_2^*	粘土	泥浆	细砂	粗砂	砂砾	

* $1 \text{ Å} (\text{埃}) = 10^{-7} \text{ 毫米}$ 。

工艺的主要处理对象。颗粒小于 1 毫微米称为溶解杂质，是特种水处理站的处理对象。此外，还有溶解气体，它们主要是二氧化碳和氧气。以下分别讨论悬浮物，胶体杂质，溶解固体杂质和溶解气体。

1. 天然水中的悬浮物

天然水中凡是粒径大于 100 毫微米的杂质统称为悬浮物。这类杂质有显著的混浊现象，在静置时会自行沉降。悬浮物在流动的河流中，流速愈大则被挟带的颗粒愈大。颗粒较重的多数是泥砂类无机物质，以悬浮状态存在水流中；颗粒较轻的多为动植物腐败而产生的有机物质，浮在水面上。悬浮物还包括浮游生物（如蓝藻类、绿藻类、硅藻类）及微生物。

这类物质如果不去除而随水流带到生产过程中，会在生产设备和产品上产生粘附堵塞现象。

对制取高纯度水而言，微细颗粒（粒径为 0.2~1 微米）和细菌的危害性值得注意。

水中存在小于1微米的微细颗粒的非电解质，在生产上往往被忽视。但半导体集成电路硅片的电路线条间距甚至小于1微米，这种颗粒堵塞于其间，会导致漏电。这些微细颗粒残存在硅片上，在制作时经过高温烘干后，会形成突起点，使用时会产生低压击穿。

水中细菌的大小，可以小于0.2微米，也可以大至几十个微米。它们在水中繁殖相当快，如果不除去，会逐渐堵塞生产设备，目前广泛采用紫外线消毒法。

在热力管道中，铁细菌繁殖是堵塞管道的一个重要因素。这种细菌以溶解的铁化合物为养料，并排泄在细胞外面形成不溶解的粘泥性氧化铁。这种细菌最容易繁殖在冷却系统的管道中。

冷却塔的温暖潮湿通风的环境，有利于藻类的生长。它们的堆积体积较大，妨碍水的流动。

2. 天然水中的胶体杂质

胶体杂质的大小大致为1~100毫微米。具有二个很重要的特性：(1)光线照射上去，被散射而呈浑浊现象。(2)由于单位容积中胶体的总表面积很大，因而吸附水中大量离子而带有电荷，使颗粒之间产生电性斥力而不能相互粘结。颗粒始终稳定在微粒状态而不能自行下沉，这种现象称为胶体的稳定性。

胶体杂质多数是粘土性无机胶体和高分子有机胶体。高分子有机胶体是分子量很大的物质，一般是水中动植物残骸经过腐烂分解的产物，如腐殖酸，腐殖质等，是造成水质带色（黄绿色或褐色）的原因，它也可能来自外界工业废水或生活污水的侵入；粘土性无机胶体是造成水质浑浊的主要原因。水中胶体杂质在生产上的危害性也表现在生产设备和产品上

的粘附堵塞现象，影响生产操作的正常进行和产品质量。

3. 天然水中的溶解杂质

这类杂质以低分子或离子状态存在于水中，其大小大致在1毫微米以下。这种杂质不会产生水的外表浑浊现象。例如食盐溶解于水中，水仍然是清彻透明的。无机离子的大小大致为 $0.5\sim8\text{\AA}$ 。主要的阳离子有：氢离子(H^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{++})、镁离子(Mg^{++})，以及含量较少的铁离子(Fe^{++})、锰离子(Mn^{++})、铜离子(Cu^{++})、铝离子(Al^{+++})、铵离子(NH_4^+)等。主要阴离子有：氢氧根(OH^-)、重碳酸根(HCO_3^-)、氯根(Cl^-)、硫酸根($\text{SO}_4^{=}$)，以及含量较少的硅酸氢根(HSiO_3^-)、碳酸根(CO_3^-)、硝酸根(NO_3^-)等等。低分子物质的大小大致为 $5\sim10\text{\AA}$ ，其中有：有机酸、有机碱、氨基酸和碳水化合物等。

水中主要的无机离子的特性如下：

(1) 钙离子(Ca^{++}) 钙离子对工业生产有很大影响，其主要原因是钙盐在加热(如煮沸或进锅炉)或二氧化碳逸走的条件下，会分解为碳酸根($\text{CO}_3^=$)，产生溶解度很低的碳酸钙(CaCO_3)或硫酸钙(CaSO_4)，在热交换面上产生沉积。

(2) 镁离子(Mg^{++}) 镁离子在天然水中的含量通常比 Ca^{++} 为小，但在海水中的含量却比 Ca^{++} 多 $2\sim3$ 倍。 Mg^{++} 的性质与 Ca^{++} 很相似，在生产中会产生氢氧化镁 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 的沉积。

水中 Ca^{++} 和 Mg^{++} 的总量构成“硬度”，天然水硬度中与重碳酸根(HCO_3)相结合的一部分称为碳酸盐硬度。它又称为暂时硬度，即可以用煮沸的方法除去。硬度中与硫酸根($\text{SO}_4^=$)、氯根(Cl^-)相结合的一部分称为非碳酸盐硬度，又称为永久硬度。

水中溶解的钙、镁离子是在生产设备中产生水垢和水渣的主要因素。水垢和水渣在热交换设备中，其危害性主要表现在以下几个方面。水垢附着在锅炉的金属表面上（如汽泡内壁、管道内壁），其导热能力比钢铁小30~40倍，增加燃料消耗量。另外，水垢阻碍热的传导，使金属壁的温度大为提高，使受热面的金属因过热而降低强度，引起锅炉爆炸。如果水垢附着于管道内壁，就逐渐缩小管径，降低输水能力，破坏系统的正常运行等。

(3) 钠离子(Na^+)和钾离子(K^+) 钠离子广泛分布于天然水中，特别是在受海水侵入的水源中，其含量很大。钠盐的一个重要特性是在水中表现很活泼，它的溶解度特别高。半导体生产对钠离子沾污很敏感，往往以水中钠离子含量来作为水质指标。目前已可用精密的钠离子浓度计仪器测定，读数可达0.23微克/升。

钾离子(K^+)在水中含量一般并不多，性质同 Na^+ 相似，因此在水中分析时一般以 Na^++K^+ 总数来表示。

水中氢氧化钠(NaOH)含量太高，会对铆接锅炉产生金属的苛性脆化（即晶间腐蚀）。氢氧化钠来自水中的重碳酸盐碱度。因此水的碱度过高，是铆接锅炉产生晶体腐蚀的原因。

(4) 重碳酸根(HCO_3^-) 水中的重碳酸根，主要是由于水中溶解的 CO_2 或碳酸盐反应后产生的。 HCO_3^- 是天然水最主要的阴离子，是天然水中碱度的主要内容。

HCO_3^- 是水中很重要的不稳定因素，当水温提高或水中 CO_2 含量改变时，很容易使水中碳酸盐硬度转变为硬垢或水渣。

(5) 硫酸根(SO_4^{2-}) 硫酸盐在自然界中分布广泛，主要是由于地下石膏岩层的溶解。一般的地下水和地面水中均含

有硫酸盐。由于硫酸盐在水中离解度很强，故属于强酸性阴离子。水中少量硫酸盐对人体健康没有什么影响，但超过 250 毫克/升以上便有致泻作用，超过 400 毫克/升时，使水有微涩苦味。

(6) 氯根 (Cl^-) 氯根 (Cl^-) 的来源，可以是地下岩石的溶解，也可以是生活污水或工业废水的污染(人尿中约含 1% NaCl)，也可以是海水的侵入。

氯根 (Cl^-) 是不锈钢产生点腐蚀的原因，它对高压锅炉的奥氏体合金钢特别敏感，产生穿晶腐蚀。

(7) 硅酸根 ($\text{SiO}_3^{=}$) 硅酸根 ($\text{SiO}_3^{=}$) 的来源是含硅土壤的溶解，一般地下水中硅的含量较地面水多。由于硅酸的溶解度较小，只有水中含矿物质少时才有较大的含硅量。硅盐在水中存在的形式有胶体状态和溶解的离子状态，如 $\text{SiO}_3^{=}$ 、 HSiO_3^- 和 SiO_2 形式存在。随着水的 pH 值不同，它们的含量也不同。当 $\text{pH} \leq 8$ ，水中硅盐几乎都是 SiO_2 胶体，当 $\text{pH} \geq 8$ 时，有一部分为 HSiO_3^- ；当 $\text{pH} > 11$ 时则几乎全部为 HSiO_3^- ；当 pH 更高时才有一部分成为 $\text{SiO}_3^{=}$ 。所以炉水中常常出现 Na_2SiO_3 ，它对蒸汽纯度影响很大。

(8) 铁离子 (Fe^{++})、锰离子 (Mn^{++}) 地下水中常常含有低价铁离子 (Fe^{++})。水源中含铁较多的几乎都是地下水，其中多数水源的含铁量在 5 毫克/升以下。

地下水在缺氧和含有 CO_2 的条件下，铁以二价铁离子 (Fe^{++}) 形态存在。当 Fe^{++} 与地面大气接触后， Fe^{++} 被氧化为三价铁离子 (Fe^{+++}) 并且水解产生氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 胶体物质，以细分散悬浮物或有机络合物等状态存在。锰的性质与铁相似，常与铁同存，但通常比铁少得多，一般天然水中锰含量不会超过 2~3 毫克/升。锰被氧化后产生的色度比铁

大十倍左右。

4. 天然水中的溶解气体

天然水源中的溶解气体主要是氧气和二氧化碳。氧气来源是空气中氧的溶解。水中二氧化碳的主要来源是由于地下有机物的氧化分解，地壳中进行的化学变化，少量来自空气中二氧化碳的溶解。

溶于水中的氧是省煤器及锅炉遭受腐蚀的主要原因。因此，锅炉进水中含氧量应该接近于零。氧是钢铁阴极部分的强烈去极化剂。此外，它与氢氧化亚铁 $[Fe(OH)_2]$ （一次腐蚀产物）相互作用，生成溶解度较小的氢氧化铁 $[Fe(OH)_3]$ 胶体沉淀，破坏了 $Fe(OH)_2$ 在金属表面的保护层，从而加速腐蚀。氧对钢的腐蚀往往在个别的一点进行，会造成很深的金属损伤。

水中含有较多量的二氧化碳 (CO_2) 时，水的氢离子 (H^+) 浓度增大，促进钢铁的析氢腐蚀。 CO_2 腐蚀是酸性水腐蚀的重要原因。

二、各种水源的水质特点

不同的水源所含杂质的种类和数量各不相同，就是同一水源，其杂质成分与含量也随时随地不断变化。以河水为例，其水质沿河道的水流方向，河宽方向与水深方向都不一样，而且夏季与冬季，雨季和旱季其水质也会发生很大变化。但地下水水质随时间变化比较小，自来水的水质尤其这样。

江河水的一般特点是：

- (1) 含有大量悬浮物质，它们是被水流挟带着。
- (2) 含有大量的胶体杂质，多数是河岸土壤溶解于水中的粘土胶体。
- (3) 经常带有色度，其来源是腐殖质或工业废水的污染。

- (4) 含有大量有机物质和微生物。
- (5) 硬度一般较低，矿物质也较少。上述特点会随着水流条件(流速、河床演变、潮汛等)、季节变化和水源环境(废水污染情况)而变化。

雨水在渗入地层的过程中，由于土层的过滤作用，水中的悬浮杂质被大量去除。但是大量的埋藏在地下的无机物质(钙、镁离子等)或有机物质(腐殖酸等)溶解于水。因此地下水具有悬浮杂质少和溶解杂质多的特点，至于溶解杂质的种类和数量则与土壤的性质有关。

海水的特点是矿物质含量特别多。河水泄入海口的港湾近海区，水的含盐量也可达8000毫克/升，远洋中的海水其含盐量可达35000~3700毫克/升。其中溶解离子主要是 Cl^- (占55%)和 Na^+ (占30%)，其次是 $\text{SO}_4^{=}$ 和 Mg^{++} 。

第二节 水质指标

反映水中杂质数量的指标有很多，以下介绍几种主要的水质指标：

1. 浑浊度

地面水由于含有悬浮物质和胶体物质(泥土、砂质、有机物、微生物等)，光线照射时会产生浑浊现象。水的浑浊程度一般用浑浊度来表示。浑浊度用来反映水中悬浮物或胶体对光线透过时所发生的阻碍程度。为统一标准起见，以1升蒸馏水含1毫克二氧化硅作为标准溶液，所产生的浑浊度作为一个单位。测定方法是用浊度仪比较水样与标准溶液的透明度，所以浑浊度只是间接指示水中杂质的一种指标。目前广泛采用光电式浊度仪，其原理是根据光电效应，使光线变为电流，再用电子放大器放大电流，用电流表反映出来。

2. 含盐量

水中所含盐类的总和称为含盐量。一般是根据原水水样的全分析报告进行计算而得。有两种计算法：

(1) 将水中全部阴阳离子以毫克当量/升为单位的数值相加，称为当量表示法。

(2) 将水中全部阴阳离子以毫克/升为单位的数值相加，称为重量表示法。计算后应与溶解性固体测定值相比较进行核算。溶解性固体测定方法是取过滤后的水样，在一定温度下烘干，称得其固体残留物的重量。由于在烘干过程中，水的一部分重碳酸盐分解为碳酸根($\text{CO}_3^{=}$)，所以全分析中的 HCO_3^- 应折算到 $\text{CO}_3^{=}$ 含量才能核算。

3. 硬度

硬度是指产生水垢的两种主要盐类：钙盐和镁盐的含量总和。硬度又可分为两种形式：碳酸盐硬度[$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 含量之和]和非碳酸盐硬度[CaSO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 含量之和]，前者称为暂时硬度，后者称为永久硬度。硬度的通用单位为毫克当量/升。历史曾经以 10 毫克/升氧化钙(CaO)作为一度，也有以 1 毫克/升碳酸钙(CaCO_3)作为单位。其换算关系为：

$$\begin{aligned}1 \text{ 毫克当量/升} &= 2.804 \text{ 度} \\&= 50.045 \text{ 毫克/升(以 } \text{CaCO}_3 \text{ 表示)}\end{aligned}$$

4. 细菌总数

细菌总数用以反映水中细菌含量。一般饮用水的卫生要求是 1 升水中不能超过 100 个细菌。在电子工业中，有的要求不超过 10 个。

5. 耗氧量

耗氧量是 1 升水中还原物质(无机的或有机的)，在一定

的条件下被氧化时所消耗的氧的毫克数。耗氧量可反映水中 NO_2^- 、 $\text{S}^=$ 、 Fe^{++} 的含量，但主要是大量的有机物。一般水样的耗氧量均采用酸性高锰酸钾法。测定方法用高锰酸钾 (KMnO_4) 氧化剂处理水样，测定其所消耗的氧化剂量，再折算到毫克/升 O_2 消耗量。

6. 电阻率或电导率

衡量水中含盐量的单位，可直接用毫克/升表示。但是，高纯水中溶解的离子含量已经很少了，要测定它的重量，既费事又慢。为了能够瞬时反映水中溶解离子的含量，对于纯水的纯度，往往利用水的导电性来测定。如果水里面有带正电和负电的离子时，在接上电源后，它们就会移动而产生电流。离子含量越大，导电性能越好，所以电阻就越小。电阻的大小反映了水的纯度。在比较水的电阻时，有一个标准，目前规定边长为 1 厘米的正方体的水，如图 1-1 所示。通上直流电所

测定的电阻欧姆数称为电阻率，单位叫欧姆·厘米，其百万倍的单位叫兆欧·厘米。水的电阻率与水的温度有关，所以测定水的电阻率时要记下水温。为统一起见，一般要把测定值换算到 25°C 才能相互比较。水温 25°C 时的电阻率与某一温度下的电阻率之比，称为温度修正系数。实验证明，水的含盐量不同时，其温度修正系数也不同。一般含盐量越小，温度修正系数越大。

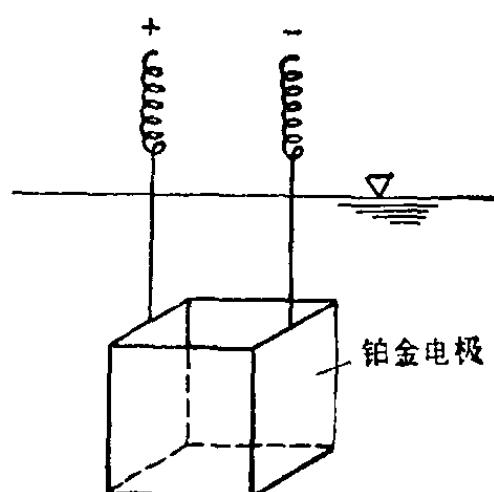


图 1-1 电阻率测定的标准

电阻率的倒数叫做电导率，有些单位用电导率来表示水