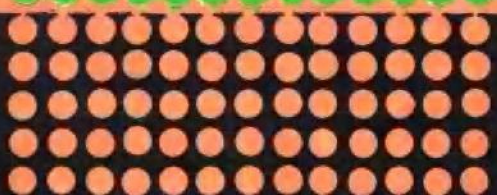


膜分离方法

——超滤和反渗透



●〔德〕 R.劳顿巴赫 R.阿尔布雷希特 编著

●化学工业出版社

81.174

266

C.1

膜分离方法

——超滤和反渗透

〔德〕R. 劳 顿 巴 赫

编著

R. 阿尔布雷希特

黄怡华 董汝秀 译

周 理 审校

3425/21

化学工业出版社

内 容 提 要

本书较深入地讨论了各种膜分离方法在不同情况下传质的数学计算方法、实验测定方法和提高过滤速度的措施,讨论了合成膜的制备方法和不同合成膜的结构与性能,并结合应用实例详细介绍了反渗透和超滤的具体装配方法、工作方式、使用性能和成本核算等。

本书的前言、第四章章首一段以及第四章第二和第三节为董汝秀同志所译,其余各部分为黄怡华同志翻译,周理同志负责全书的审校。

本书可供在有关方面工作的工程技术人员在学习和工作中使用,也可作为各大专院校师生的参考用书。

R. Rautenbach

R. Albrecht

Membrantrennverfahren

Ultrafiltration und Umkehrosmose

Otto Salle Verlag

Frankfurt am Main

Verlag Sauerländer

Aarau 1981

膜 分 离 方 法

——超滤和反渗透

黄怡华 董汝秀 译

周 理 审校

责任编辑:郭乃铎

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)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{3/4}$ 字数176千字

1991年9月第1版 1991年9月北京第1次印刷

印 数 1—2,150

ISBN 7-5025-0880-5/TQ·506

定 价 5.30元

著 者 序 言

对工程师来说，能够在大工业规模上以及较长的操作时间内，用象合成膜这样的敏感产物进行分离操作，是极有吸引力的。

此外，膜分离过程大多在环境温度下进行，并且至少在原理上是很简单的：通过在膜两旁施加一个推动力，它可以是浓度差、压力差或电压差，使在膜两边流动的混合物之间的物质传递能按所需方向进行。

由于原理极为简单，人们起初在一定程度上过高地估计了它的能力并受到挫折。在任何情况下，对研究膜所提供的可能性是使我们对膜分离方法的某些方面做更多工作的动力。这里首先介绍反渗透、超滤和透析，然后谈到渗透蒸发和微滤。

这些研究工作的结果使我们产生了组织一个研讨会的念头，以目前最重要的膜分离过程——超滤和反渗透为例，强调所有膜分离过程的共同基础。

与这些研讨会（在此期间曾多次举行）的参加者进行的讨论显示出，思想和结果的总结或许最后能够弥补德语语言空间的一个缺口。在酝酿过程中，得到Kraussold博士的热情而有力的支持。在此对他的帮助表示由衷的感谢。

遗憾的是Rauch博士鉴于工作繁忙不得不收回他要参加本书工作的允诺。我们甚感惋惜是由于他对研讨会的成功举行并且因此对这本书都做出了重要贡献。因此想在这里再次向他表

对我们的由衷谢意。

于 Aachen 1981年3月

R. 劳顿巴赫

R. 阿尔布雷希特

前 言

从七十年代初开始，借助合成膜对物质进行分离的方法在工业上的应用不断扩大。膜分离方法首先是通过水质物料的处理发展起来的，但本书对其用于对气体和有机液体混合物分离也进行了讨论。

后面将介绍膜分离装置的组装及其精密性。同时讨论关于膜的基础知识、元件（管、平板）和工艺装置（模式组件）的传质行为，以及如何将模式组件最佳地组合成工作装置。

虽然膜分离在自然界比工业上起的作用更大——膜对所有生物，从单细胞生物直到人体的物质交换均起关键作用，但是本书讨论的内容仅限于采用“死”膜进行的工艺膜分离过程。

然而，读者不应忘记，在一般的工艺技术方面，特别是对于膜分离过程，将生物体与工艺装置进行比较是很有益处的。因此将有关问题与邻近学科（生物学、生理学）联系起来进行讨论是很重要的，这样不仅可以向自然界学习加工技术，而且自然界的生物过程会使人们在工艺过程方面受到新的启发。

膜是所有膜分离过程的核心。在大多数情况下，可将膜定义为两相之间的不连续性。按此定义膜可以是气态、液态或固态的。气态膜至少是尚未观察到（或许可将超声气流的压缩区看作膜）。除固膜外，液膜也相当多。在各种情况下每种膜必须具有选择性才能起分离作用，由此引伸出的直接后果是，在膜的一侧甚至两侧将形成浓度边界层，在边界层中混合物的浓度和流体“核心”的浓度不同，此边界层和膜本身一样都是妨碍物质传递的阻力。

本书将讨论目前存在的描述膜中传质过程的重要模型，但讨论的重点放在膜前阻力部分，这主要是因为技术人员可以通过改变流动方式和速度而影响这种阻力。这里要讲到数值计算方法，传质系数概念（膜理论）和传热与传质的相似性，以便能够进行膜分离过程的计算。

目 录

前言

第一章 膜分离过程——推动力与传递机理	1
第一章文献	10
第二章 膜的结构与制备	12
第二章文献	25
第三章 膜内的物质传递	26
第一节 基本概念	26
第二节 溶液扩散模型	35
第三节 现象学模型	41
第四节 孔流模型	42
第五节 膜的时变性	44
第三章文献	45
第四章 膜上的物质交换	47
第一节 膜控制的传质	48
1. 应用传质系数的数学描述	48
2. 膜结构不对称性的影响	57
第二节 覆盖层控制的传质	68
第三节 传质定律及其实验测定	71
1. 强制对流时的物质交换	72
2. 自然对流时的物质交换	77
3. 改进膜上传质的措施	82
4. 现有理论的局限性	84
第四节 沿膜的状态变化	87
第五节 由平衡方程的数值积分计算膜上的物质交换	89
第四章文献	107

第五章 模組件的结构和特点	109
第一节 管式模組件	110
第二节 平板式模組件	111
第三节 卷绕式模組件	112
第四节 耐压软管模組件的结构	118
1. 毛细管模組件	120
2. 空心纤维模件	121
第五节 特殊结构	131
第五章文献	132
第六章 反渗透和超滤装置的设计例解	133
第一节 海水和微咸水的反渗透脱盐	133
第二节 乳品工业中超滤和反渗透的应用	146
1. 用超滤加工乳清	146
2. 脱脂鲜乳的超滤	156
第三节 第二节的附录	157
1. 多级超滤过程的最佳面积分配	157
2. 通过对浓缩物的洗涤改善蛋白-乳糖/盐的比例	161
第六章文献	165
第七章 反渗透和超滤的特殊应用	167
第一节 油/水乳浊液的超滤	168
1. 超滤的操作性能	169
2. 分批操作的超滤装置	173
3. 连续操作的超滤装置	175
第二节 电浸漆的超滤	178
第三节 电镀漂洗液的反渗透处理	182
第四节 纤维和造纸工业	192
1. 亚硫酸盐分解纤维素中的膜技术	194
2. 碱性萃取工序中漂白废水的除盐和脱色	196
3. 膜法处理造纸机废水	200

第五节 纺织工业	203
1. 含浆料废水的超滤	204
2. 含胶乳废水的超滤	207
3. 生毛洗涤水的超滤	208
4. 染整废水	210
第六节 用反渗透制备纯水与超纯水	211
1. 电子工业超纯水的制备	213
2. 锅炉供水的制备	216
3. 空调装置	217
4. 透桥站用水的处理	218
第七节 食品工业中的反渗透与超滤	219
1. 水果汁的浓缩	219
2. 反渗透用于酒石的稳定	220
3. 啤酒中酒精的脱除	222
4. 蛋白质的浓缩	223
第八节 对肾脏病人的治疗	225
第七章文献	229
第八章 符号表	234

第一章 膜分离过程——推动 力与传递机理

表1.1给出了主要膜分离方法的概况。

表 1.1 膜分离方法概况

膜分离方法	相 态	推 动 力	透 过 物
渗 透	液/液	浓 度 差	溶 剂
反 渗 透	液/液	压 力 差	溶 剂
超 滤			
透 析	液/液	浓 度 差	溶 质
电 渗 析	液/液	电 场	溶质离子
液膜技术	液/液	浓 度 差 和化学反应	溶质/离子
气体渗透	气/气	压 力 差	气体分子
渗透蒸发	液/气	浓 度 差	液体组分

各种方法的名称，虽然有的是历史延续下来的，有的来自其它学科，但往往给出了关于被分离混合物中优先通过膜的组分，以及关于分离过程推动力的信息。例如在反渗透（或许把它称为压力渗透更好些）中，推动力是膜两侧的压力差，优先通过膜渗透出来的成分是溶剂，多数情况下是水；而在压力渗析中，推动力也是膜两侧的压差，但优先通过膜的却是溶质，例如盐。

人们最早知道的大概是“渗透(Osmose)和“透析”(Dialyse)过程。起初是Dutrochet在1823年把它们称为内渗

透和外渗透。这两个过程在生物学中有重大意义，因此生物学家对其做重要的定性和定量研究是毫不奇怪的(Traube 1867, Pfeffer 1877)。

在渗透过程中，如图1.1所示，溶剂（优先^①）通过膜。如果此系统不受外界影响，即不取走渗透过来的溶剂，那么最终就会呈现一液体静压差，在此压差之下物质净传递量为零。这种状态被称为渗透平衡，相应的压差称为渗透压。渗透平衡是一个动态平衡——此时仍有溶剂渗透过膜，但在两个方向上透过膜的流量的统计平均值大小相同。

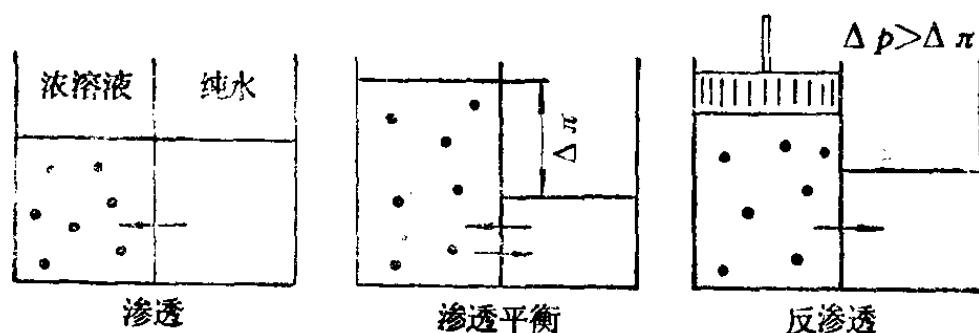


图 1-1 渗透、反渗透、超滤

一渗透：在膜两旁渗透压差 $\Delta\pi$ 的作用下之溶剂流动（用箭头表示）

一反渗透，超滤：在一外加机械压差 $\Delta p > \Delta\pi$ 的作用下，溶剂的逆向流动

图1-2表明，至少在极稀溶液中，渗透压和浓度成线性关系，van't Hoff(1885)定律把渗透压与摩尔浓度联系起来：

$$\pi = \beta \cdot C_i \cdot R \cdot T$$

正如温度差 ΔT 与热量传递的关系，压力差 Δp 与体积变化功的关系，化学位 μ_i 的梯度表示组分 i 的物质传递的推动力。组分 i 在多元系统中

^① 如同物理学中常有的情形，要把理想模型与实际情况区分开来。在真实的膜上，除了渗透外，总还能观察到一些透析！

的化学位 μ_i 是热力学状态的一个强度量,且可表示为:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2 \cdots n_m) \quad (1.1)$$

例如在一真实液体混合物中

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i(T, P^0) + \tilde{V}_i(P - P^0) + RT \ln |a_i| \quad (1.2)$$

在渗透平衡时,化学位梯度为零,即

$$\mu_i(T, P_1, x_{i1}) = \mu_i(T, p_2, x_{i2})$$

或在等温条件下

$$P_1 - P_2 = - \left(\frac{RT}{\tilde{V}_1} \ln |a_{i1}| - \frac{RT}{\tilde{V}_1} \ln |a_{i2}| \right)$$

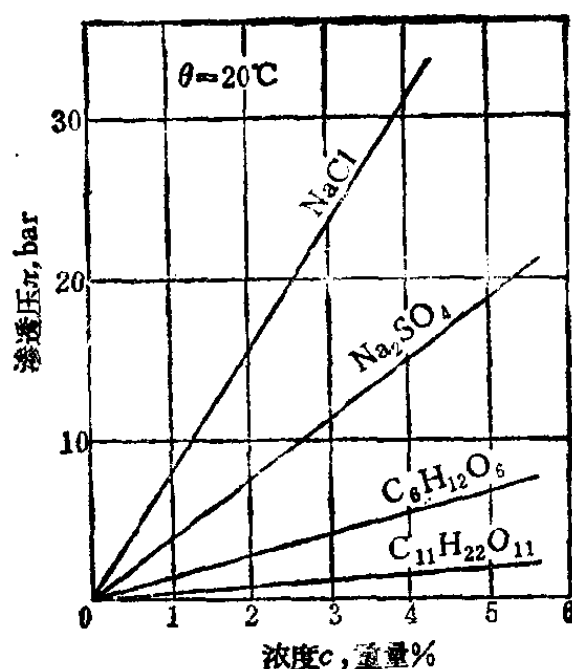


图 1-2 不同溶液的渗透压

这在渗透平衡时可能出现的流体静压差 $p_1 - p_2$ 将记作渗透压差 $\pi_1 - \pi_2$ 。在膜的一侧全是溶剂的特殊情况下,得到以下方程并作为渗透压的定义式

$$\pi = - \frac{RT}{\tilde{V}} \ln |a_j| \quad (1.8)$$

式中组分 j 是溶剂(例如水)。

对于理想稀溶液这一极端情况,溶质浓度 x_1 和渗透压之间的关系可良好地近似为线性。

由于

$$a_j = \gamma_j x_j \approx 1 - x_1$$

以及

$$\ln |a_j| \approx \ln |1 - x_1| \approx -x_1$$

得到

$$\pi = \frac{RT}{\tilde{V}_1} x_1 = \frac{n_1}{n_{\text{ges}}} \frac{n_{\text{ges}}}{V} RT = C_1 RT \quad (1.4)$$

方程(1.4)适用于非电解质溶液。由于电离作用引起的摩尔数的改变,理想稀电解质溶液的渗透压将增大 $\beta = 1 + \alpha(\nu - 1)$ 倍。

式中 α , 电离度;

v : 分解反应的化学式量系数 (由一个离解物分子电离产生的离子数)。

van't Hoff关系式中的渗透系数 β , 一般由溶液的蒸汽压曲线或冰点降低值来估计, 与该定律的偏差称为“反常渗透”。

图1-3中, 对高分子物质的高浓度溶液的测量结果就是一例。

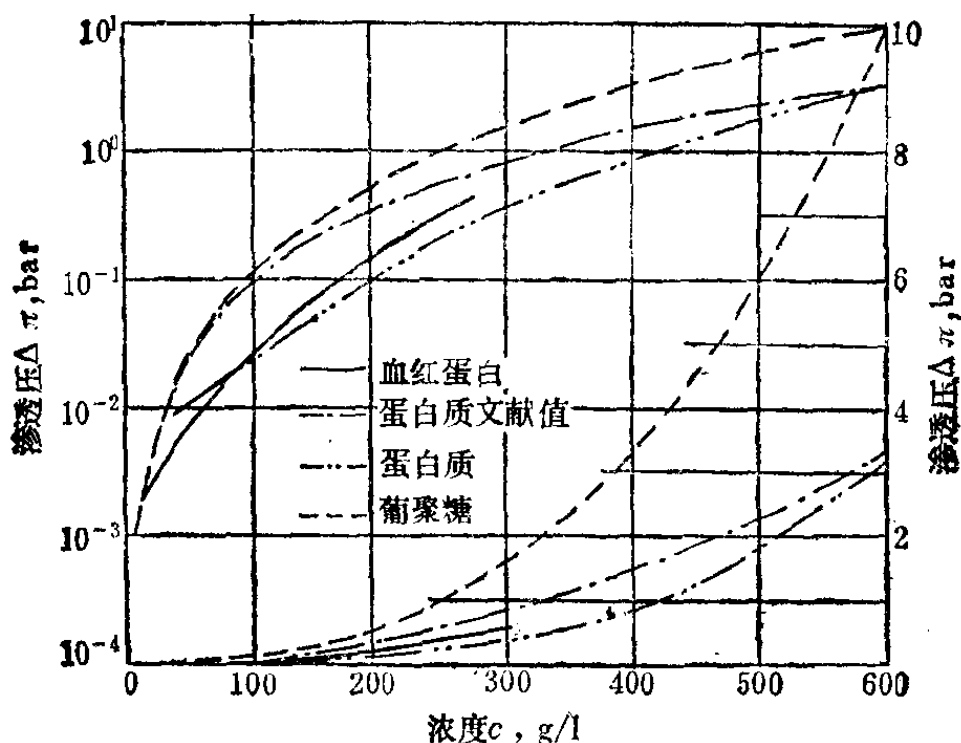


图 1-3 渗透压 $\pi = \pi(C)$, 摘自文献[1.1]

反渗透、超滤

如果在渗透实验装置的膜两侧施加一个压力差, 并使其大于达到渗透平衡时的压差, 那么就会发生溶剂倒流, 使得浓度较高的溶液进一步浓缩。这一倒流现象使这种方法得到一个不那么愉快的“反渗透”(亦称逆向渗透, RO)的名称。

反渗透在工艺上应用的压差可高达150bar。如果膜只阻挡

大分子，而大分子的渗透压是不明显的，这种情况叫做超滤。因此超滤和反渗透之间本质上没有严格的界限。这就象在另一侧从超滤到精细过滤的过渡也没有严格的分界一样（图1-4）。

目前，反渗透和超滤是最重要的膜分离方法，特别是因为已经开发了各种各样的膜，应用这些方法可使很多领域的物质分离过程在液相（多数情况下在水相）中进行。

已知的应用例子有：

—海水和微咸水的脱盐；

—净化或加工化学、食品、纺织和造纸等工业的特殊工艺用水；

—浓缩乳浊液、酶制液；

—从乳清中获取蛋白质。

透析

利用膜两侧的浓度差从溶液中分离出小分子物质的过程称为透析。如果通过渗透组分的不断传递能获得很大的浓度梯度，那么用这种方法能够达到良好的净化效果。不容忽视的是，一般的透析过程在原则上与渗透相重迭，因此使原溶液浓度不断降低，过程的推动力也因此不断减小。

工业上曾（现在仍是）利用透析从人造毛和合成丝厂的纤维素废液中回收NaOH。最著名的应用例子还有对慢性肾病患者的治疗。

在某些情况下，利用道南（Donnan）效应可使透析的效果得以改善^[1,2]。但是，如同后面要讲的电渗析一样，需要一个离子选择性的膜作为前提条件。其原理如图1-5所示，通过加入一种不能通过膜的离子，造成浓度差。于是人们可以通过加入廉价的盐而从稀薄溶液中“挤出”贵重的组分。

例如通过“NaX”排斥出“NaCl”，则由平衡条件和对电中

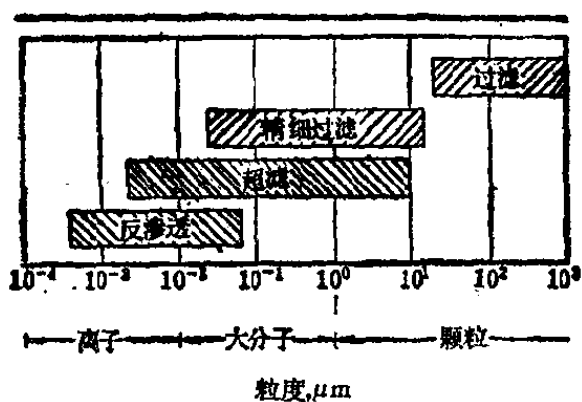


图 1-4 压力过滤的分离范围

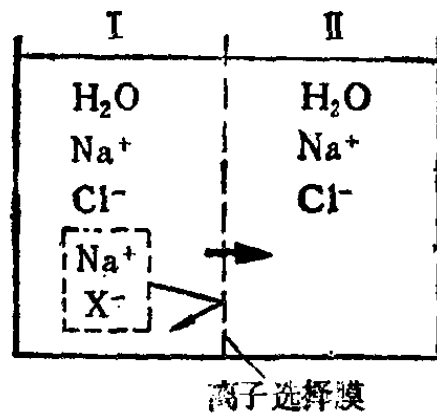


图 1-5 道南(Donnan)效应

性的要求, 可求得盐在区域 II (见图1-5) 中所希望的浓缩度:

$$\left(\frac{C_{\text{NaCl}}^{\text{II}}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{I}}} \right)^2 = 1 + \frac{C_{\text{NaX}}^{\text{I}}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{I}}}$$

下列方程对于膜两侧处于平衡状态的溶液, 比如 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 总是成立的

$$\mu_{\text{I}}^{\text{I}} = \mu_{\text{I}}^{\text{II}} \quad (1.5)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} \quad (1.5.1)$$

$$\mu_{\text{NaCl}}^{\text{I}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{II}} \quad (1.5.2)$$

并且

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Cl}} \quad (1.5.3)$$

由化学位的一般定义

$$\mu_{\text{I}} = \mu_{\text{I}}(T, P^0) + \tilde{V}_{\text{I}}(P - P^0) + RT \ln |a_{\text{I}}| \quad (1.6)$$

得到

$$\ln |a_{\text{Na}}^{\text{I}}| + \ln |a_{\text{Cl}}^{\text{I}}| = \ln |a_{\text{Na}}^{\text{II}}| + \ln |a_{\text{Cl}}^{\text{II}}| \quad (1.7)$$

或者, 因为活度 a_{I} 与摩尔浓度 C_{I} 有关

$$C_{\text{Na}}^{\text{I}} C_{\text{Cl}}^{\text{I}} = C_{\text{Na}}^{\text{II}} C_{\text{Cl}}^{\text{II}} \quad (1.8)$$

因为要求膜的每一侧均保持电中性, 故当在膜的一侧加入一种 X^- 离子时, 便呈现

$$C_{\text{Na}}^{\text{I}} = C_{\text{Cl}}^{\text{I}} + C_{\text{x}}^{\text{I}} \quad (1.9.1)$$

$$C_{\text{Na}}^{\text{II}} = C_{\text{Cl}}^{\text{II}} \quad (1.9.2)$$

由方程(1.8)和(1.9.1, 1.9.2)得知盐的浓缩度为

$$\left(\frac{C_{\text{NaCl}}^{\text{II}}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{I}}} \right)^2 = 1 + \frac{C_{\text{NaX}}^{\text{I}}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{I}}}$$

电渗析

用电渗析可使溶液中的离子有选择地分离或富集。交替装配的阴离子和阳离子交换膜，在电场中形成一个个隔室。电场则是通过两个与膜平行的电极产生的（图1-6）。

如果有电流流过这一系统，那么阴离子只能通过阴离子交换膜，阳离子则只能通过阳离子交换膜。于是，在相邻隔室中

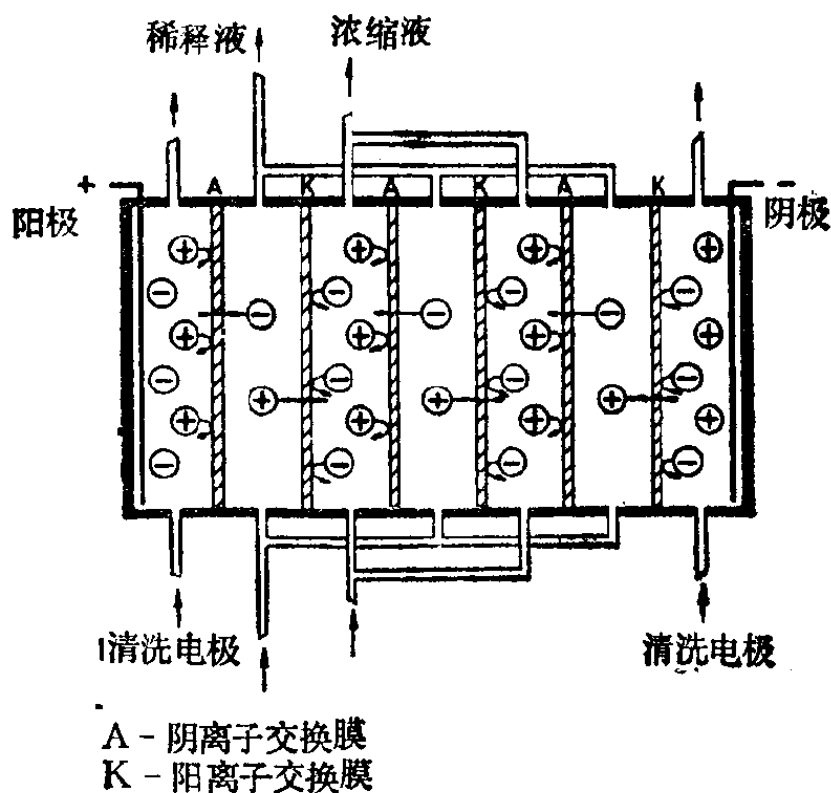


图 1-6 电渗析工作原理