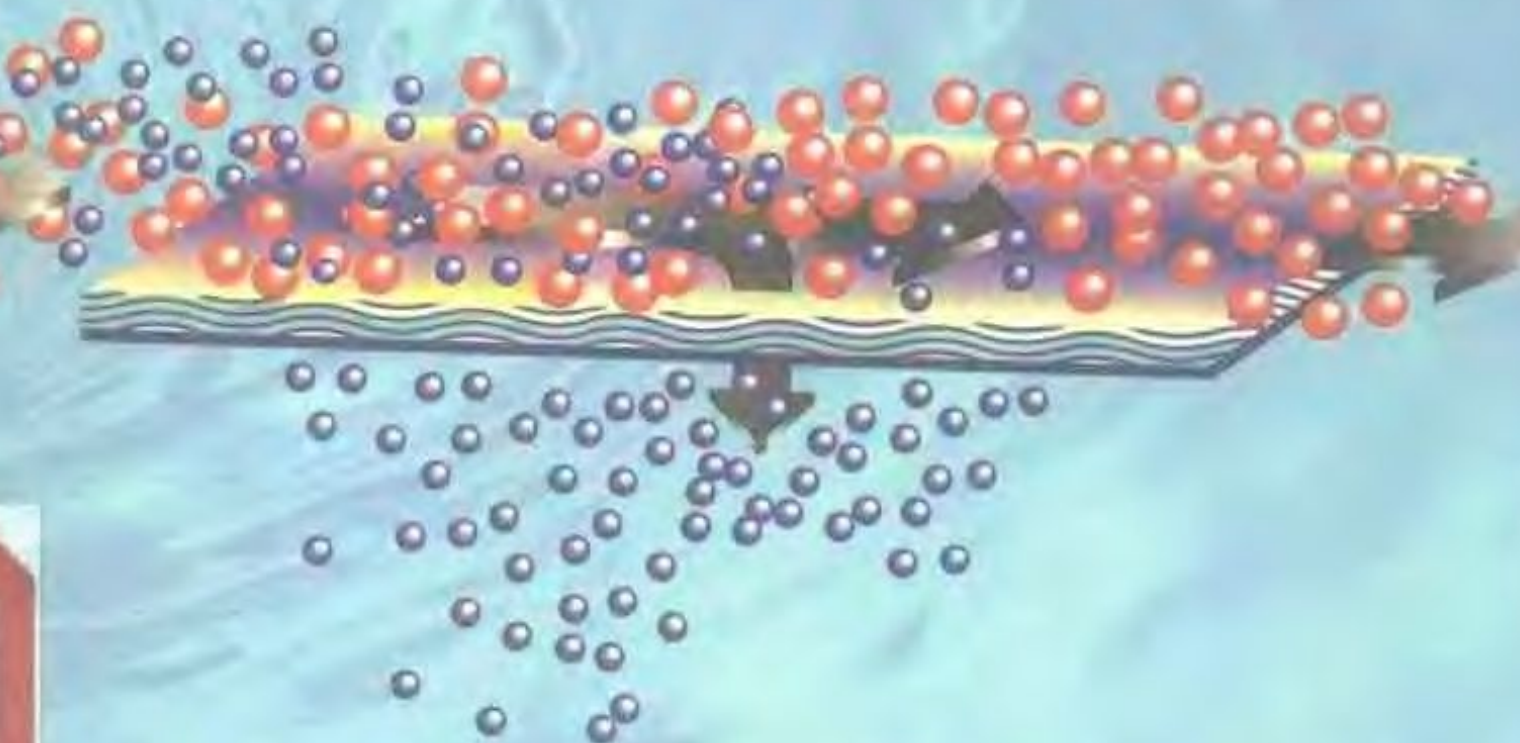


膜法

水处理技术

(第2版)

邵刚 编著

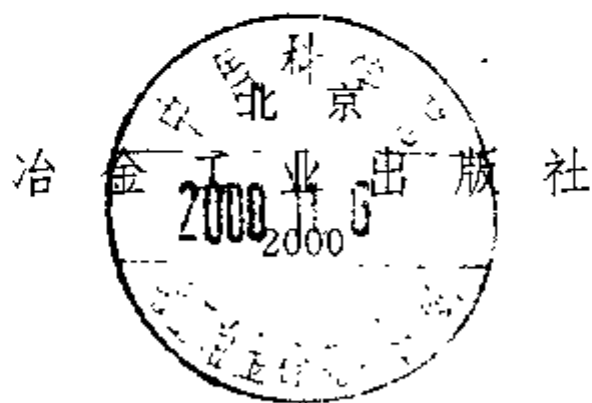


冶金工业出版社

膜法水处理技术

(第2版)

邵刚 编著



内 容 提 要

本书主要介绍膜分离技术的发展概况,对各种膜过程的原理、膜的制备、膜组件工艺计算、设备设计、工艺流程及其在水处理方面的应用等进行了较详实的论述。

全书共分十一章,第一章概论;第二章渗析;第三章电渗析;第四章反渗透;第五章超滤;第六章微孔过滤;第七章液膜;第八章渗透汽化;第九章其它膜分离过程;第十章集成膜技术及工程设计;第十一章膜型家用净水器。书末附有地面水环境质量标准、生活饮用水卫生标准、生活饮用水卫生监督管理办法等6个附录,供读者查阅。

本书可供从事水处理专业、石油化工、医药工业、印染工业、电力工业、冶金机械、半导体工业、核工业及生物工程等行业的科研、设计、管理人员,膜技术研究和工程技术人员以及高等院校的有关专业师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

膜法水处理技术/邵刚编著. -2版. -北京:冶金工业出版社,2000.1

ISBN 7-5024-2394-X

I. 膜… II. 邵… III. 膜-分离-应用-水处理
IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 63288 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 王之光 美术编辑 李心 责任校对 朱翔 责任印制 李玉山

北京市兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1992 年 6 月第 1 版,2000 年 1 月第 2 版,2000 年 1 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32;15.5 印张;415 千字;478 页;3001-6000 册

32.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711)电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

膜分离技术是在 20 世纪 50 年代发展起来的一门新兴高技术边缘学科,70 年代后在各个工业领域及科研中得到大规模应用,发展十分迅速,受到各方面的注视。而各种膜分离过程,首先是在水处理方面得到应用,而后才推广到其它方面,目前已在冶金、石油、化工、食品、医药、仿生等许多领域推广应用。

各种膜分离过程在水处理方面的应用专著,目前我国尚不多见,这对推广膜法水处理技术是十分不利的。为了弥补这一不足,作者根据历年来发表的一些专题报告,诸如电渗析技术及其在水处理方面的应用、反渗透技术及其在水处理方面的应用及液膜分离技术及其应用等,结合自己的研究和体会,参考部分国内外资料编成本书,目的是想在我国推广膜法水处理技术方面,起点微薄的作用。

由于作者水平有限,时间仓促,书中一定会有不少缺点和错误,希望读者予以批评指正。在本书的编写过程中得到冶金工业部建筑研究总院有关领导的支持和帮助,还得到尹春林、刘黎明、聂小苇等同志的支持和帮助,在此一并表示感谢。

编 者

1991 年 7 月

再版前言

本书第1版自1992年问世以来,受到广大读者的欢迎。由于印数有限,未能满足一些来信购书读者的要求,本人一直对这些读者怀有负疚感。在冶金工业出版社的大力支持下,决定对第1版进行修订再版,藉以满足广大读者的需求,也了却我的一桩心愿。

本书第1版完稿至今已有8年,其间膜技术又有了长足的发展。为了不辜负读者的期望,这次再版时对初版书稿作了较大的调整和补充,由原书的6章扩充为11章,篇幅由28.9万字增至40余万字,新增内容约12万字。第2版增加的5章是:第二章渗析、第六章微孔过滤、第八章渗透汽化、第十章集成膜技术及工程设计、第十一章膜型家用净水器。渗析和微孔过滤在世界膜市场上占据70%以上的份额,其重要性显而易见。渗透汽化和集成膜技术是20世纪90年代进入实用化而发展迅猛的新型膜技术,今后将成为膜技术的发展热点。膜型家用净水器是针对目前我国净水市场火爆局面,向用户提供这方面的专业知识,以利于千家万户的人们正确选择饮水,促使国内的净水市场健康发展。其它膜分离过程一章中,对近年来开发的新型膜技术分别做了简要的介绍,其中有些是很有发展前途的集成和杂化膜技术。在电渗析一章中,增加了倒极电渗析一节,扩充了填充床电渗析的实用内容,这些新内容使前些年发展缓慢的电渗析突然面貌为之一新,应用范围迅速扩大,应用数量也急骤增加。在反渗透一章

中,增加了低压和超低压反渗透一节及复合膜的一些新内容,这也是反渗透近年来发展的核心内容,对反渗透的扩大应用至关重要。全书注重理论与实用相结合,而重点突出实用部分。再版时又充实了膜法水处理的应用实例和设计计算内容,并强调了工程设计的重要性及基本原则,目的是为读者在用膜法水处理技术解决实际生产问题时,提供参考和借鉴。

今年是我国建国 50 周年,也是世纪之交极不平凡的一年。21 世纪面临着高科技时代,1987 年东京国际膜会议,就已明确指出“在 21 世纪的多数工业中,膜过程扮演着战略的角色”。愿本书的出版能为我国膜技术的发展,特别是膜法水处理技术的发展和推广应用做出有益的贡献,这是作者的期望。

膜法水处理技术,是膜技术最主要的应用领域,涉及内容极其广泛,并且又是发展中的高新技术。由于作者水平所限,加之时间仓促,书中一定有许多遗漏、不妥、缺点和错误,恳请读者批评指正。

邵 刚

1999 年 6 月

于冶金部建筑研究总院

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 膜分离技术发展概况	(1)
第二节 膜分离概念及其分类	(3)
一、膜分离概念	(3)
二、膜分离法分类	(3)
第三节 膜分离技术的特点及发展动向	(7)
一、膜分离技术的特点	(7)
二、膜分离技术发展动向	(8)
第四节 膜法水处理技术发展前景	(11)
第二章 渗析	(15)
第一节 概述	(15)
第二节 渗析法原理	(15)
一、基本原理	(15)
二、渗析方程式	(16)
第三节 渗析膜及装置	(19)
第四节 渗析的应用	(20)
一、生物学方面的应用	(20)
二、废酸液的处理与回收	(21)
三、从人造丝浆压榨液中回收碱	(25)
第三章 电渗析	(27)
第一节 电渗析技术的发展及特点	(27)

一、电渗析技术的发展概述	(27)
二、电渗析技术的特点	(28)
第二节 电渗析基本原理及过程	(29)
一、渗析过程	(29)
二、电渗析过程	(31)
三、离子交换膜的选择性透过机理	(33)
四、电渗析脱盐的基本原理	(35)
第三节 离子交换膜	(36)
一、对离子交换膜的性能要求	(36)
二、离子交换膜的分类	(37)
三、离子交换膜的制备	(39)
第四节 电渗析装置	(47)
一、对电渗析器的要求	(48)
二、电渗析器的主要部件	(48)
三、电渗析器的组装	(52)
第五节 电渗析运行工艺参数	(57)
一、极限电流密度及其测定	(57)
二、电渗析的浓度极化与结垢	(60)
三、流速与压力的确定	(63)
四、对进、出水水质的要求	(63)
五、浓水循环的浓缩倍数	(64)
第六节 电渗析水处理工艺及设计计算	(65)
一、电渗析水处理工艺	(65)
二、电渗析除盐的设计计算	(67)
三、设计计算举例	(75)
第七节 电渗析器的运行与维护	(77)
一、电渗析器的运行	(77)
二、电渗析器的维护	(78)
三、电渗析常见故障及其消除方法	(79)
第八节 倒极电渗析	(82)

一、EDR 原理及操作程序	(82)
二、EDR 系统的特点	(83)
三、EDR 流程设计	(86)
第九节 填充床电渗析	(91)
一、填充床电渗析的原理	(92)
二、填充床电渗析装置及其再生问题	(93)
三、填充床电渗析的特性	(95)
四、填充床电渗析的实用发展	(96)
第十节 高温电渗析	(98)
第十一节 电渗析技术在水处理方面的应用	(101)
一、苦咸水及海水淡化	(101)
二、海水浓缩制盐	(105)
三、纯水的制备	(107)
四、工业废水处理	(113)
五、放射性废水处理	(116)
六、离子隔膜电解	(123)
七、电渗析在其它方面的研究与应用概况	(124)
第四章 反渗透	(126)
第一节 渗透和反渗透	(126)
一、渗透压	(126)
二、反渗透原理	(127)
三、反渗透膜透过机理	(128)
四、反渗透膜的基本迁移方程	(130)
第二节 反渗透膜的制备及性能	(132)
一、膜材料	(132)
二、醋酸纤维素膜的制备(CA膜)	(133)
三、聚酰胺膜的制备(PA膜)	(138)
四、复合膜	(140)
五、动力形成膜的制备	(144)

六、反渗透膜的除盐能力	(147)
第三节 低压、超低压反渗透	(149)
一、反渗透膜用途的扩大和技术发展方向	(149)
二、低压、超低压反渗透膜	(151)
三、低压、超低压反渗透膜的性能	(152)
第四节 反渗透装置的几种型式	(155)
一、板框式反渗透装置	(155)
二、管式反渗透装置	(156)
三、螺旋式反渗透装置	(159)
四、中空纤维式反渗透装置	(163)
五、主要附属设备——高压泵	(167)
第五节 反渗透工艺参数	(168)
一、料液状态参数	(168)
二、化学工程参数	(169)
三、浓差极化	(170)
四、膜的清洗与保存	(172)
第六节 反渗透的设计计算及工艺流程	(172)
一、反渗透过程基本方程式	(172)
二、反渗透设备的设计	(178)
三、反渗透工艺设计中常见的几种形式	(185)
四、反渗透系统的预处理过程	(188)
五、反渗透的运行操作	(193)
六、反渗透设计计算示例	(195)
第七节 反渗透在水处理方面的应用	(201)
一、海水淡化	(201)
二、苦咸水淡化	(204)
三、纯水和超纯水制备	(209)
四、城市给水处理	(212)
五、城市污水处理及利用	(213)
六、工业废水处理	(220)

七、放射性废水处理	(232)
八、其它方面的应用	(239)
第五章 超滤	(241)
第一节 概述	(241)
第二节 超滤的基本理论	(242)
一、超滤原理	(242)
二、超滤的基本传质理论	(243)
第三节 超滤膜的特性及制备方法	(249)
一、超滤膜的特性	(249)
二、超滤膜的种类和制备方法	(251)
三、复合超滤膜	(255)
第四节 超滤装置	(257)
一、板框式组件	(257)
二、管式膜组件	(258)
三、螺旋式组件	(258)
四、毛细管式组件	(259)
五、条槽式膜组件	(259)
六、中空纤维式组件	(260)
第五节 影响超滤过程的因素	(266)
一、超滤透过通量	(266)
二、膜的寿命	(268)
三、膜的清洗和消毒	(268)
第六节 超滤工艺流程及设计计算	(270)
一、超滤的基本工艺流程	(270)
二、超滤的设计计算	(271)
第七节 超滤在水处理方面的应用	(274)
一、与反渗透联合制备高纯水	(274)
二、生活污水处理	(275)
三、工业废水处理	(278)

四、放射性废水处理	(293)
五、超滤的其它应用	(297)
第六章 微孔过滤	(298)
第一节 概述	(298)
第二节 微孔过滤	(298)
一、微孔过滤原理	(298)
二、微孔滤膜的截留机理	(298)
第三节 微孔滤膜	(301)
一、微孔滤膜的特性	(301)
二、微孔滤膜的制备方法	(302)
三、微孔滤膜的种类和应用范围	(303)
第四节 微孔过滤装置及操作要求	(307)
一、小型吸滤器	(307)
二、板框式过滤装置	(308)
三、微孔 PE 管过滤机	(308)
四、过滤操作要求	(308)
第五节 微孔过滤在水处理方面的应用	(310)
一、电子工业、半导体及医药工业中制取高纯水	(310)
二、矿泉水生产	(312)
三、油田采出水处理	(313)
四、城市污水深度处理	(313)
五、其它方面的应用	(313)
第六节 微孔滤膜的发展趋势	(315)
第七章 液膜	(316)
第一节 概述	(316)
第二节 液膜及其分类	(317)
一、液膜的定义	(317)
二、液膜的分类	(317)

第三节	液膜分离机理	(320)
一、	无载体液膜分离机理	(320)
二、	有载体液膜分离机理	(321)
三、	含浸型液膜透过机理	(327)
第四节	液膜的制备及分离操作程序	(329)
一、	乳化液膜的制备	(329)
二、	液膜分离操作程序	(340)
三、	隔膜含浸型液膜的制备及操作程序	(343)
第五节	影响液膜分离的因素	(347)
一、	液膜乳液成分的影响	(347)
二、	混合强度的影响	(347)
三、	接触时间的影响	(348)
四、	连续相 pH 值的影响	(348)
五、	乳水比的影响	(349)
六、	试剂比的影响	(350)
七、	液膜稳定性的影响	(350)
第六节	液膜渗透速率方程及分离模型	(352)
一、	液膜分离效率	(352)
二、	液膜渗透速率方程	(353)
三、	液膜传质数学模型	(356)
第七节	液膜电渗析	(358)
第八节	液膜技术在水处理方面的应用	(359)
一、	有机废水处理	(359)
二、	重金属废水处理	(366)
三、	铀的分离与回收	(376)
四、	稀土元素的分离与回收	(378)
五、	含阴离子(PO_4^{3-} 、 NO_3^-)的废水处理	(378)
六、	海水及苦咸水淡化	(380)
七、	其它方面的应用	(380)
第九节	液膜技术的评价	(382)

一、液膜技术的优缺点	(382)
二、液膜技术的经济性	(384)
第八章 渗透汽化	(386)
第一节 概述	(386)
第二节 渗透汽化的基本原理及传递模型	(386)
一、基本原理	(386)
二、传递模型	(388)
第三节 渗透汽化的特点及其影响因素	(389)
一、渗透汽化的特点	(389)
二、影响渗透汽化的主要因素	(390)
第四节 渗透汽化膜的分类、性能及制备	(391)
一、渗透汽化膜的分类	(391)
二、渗透汽化膜的制备及性能	(393)
第五节 渗透汽化的应用	(396)
一、无水乙醇的生产	(396)
二、近沸混合物的分离	(396)
三、工业废水处理	(396)
四、渗透汽化应用实例	(397)
第九章 其它膜分离过程	(399)
第一节 膜蒸馏	(399)
一、基本原理与特点	(399)
二、膜蒸馏用膜及性能	(400)
三、膜蒸馏装置及应用	(401)
第二节 气体分离膜技术	(402)
一、气体分离膜	(402)
二、气体分离膜的分离机制	(402)
三、气体分离膜装置及应用	(405)
第三节 膜萃取	(406)

第四节	膜分相	(408)
第五节	膜反应器	(410)
一、	膜催化反应器	(410)
二、	膜生物反应器	(410)
第六节	控制释放膜	(412)
一、	控制释放的机理	(412)
二、	控制释放膜的应用	(413)
第七节	膜传感器	(414)
一、	膜传感器的原理	(414)
二、	酶膜传感器	(414)
第八节	气态膜	(415)
一、	气态膜原理	(416)
二、	气态膜的应用	(417)
第十章	集成膜技术及工程设计	(418)
第一节	概述	(418)
第二节	集成膜技术	(418)
一、	膜法与化学反应集成	(419)
二、	膜法与蒸发单元集成	(419)
三、	膜法与离子交换单元集成	(419)
四、	超滤、错流微滤和蒸发的集成	(420)
第三节	工程设计	(420)
一、	设计的重要性	(420)
二、	工程设计的基本程序	(421)
三、	评估反渗透应用可能性的程序	(428)
四、	处理系统的灵活变更	(429)
五、	提高工程的自动化水平	(430)
第四节	膜法经济性评价	(431)

第十一章	膜型家用净水器	(433)
第一节	概述.....	(433)
第二节	水的物化特性.....	(433)
第三节	改善水质的必要性和迫切性.....	(435)
	一、改善水环境提高饮水水质是人类面临的 最大问题	(435)
	二、全球水污染严重迫切需要改善水质	(435)
	三、人们生活质量的提高对饮水要求也更高	(436)
	四、防止自来水的二次污染	(437)
第四节	饮水观念的变革.....	(437)
第五节	家用净水器.....	(441)
	一、家用净水器的分类	(441)
	二、各种净水技术的适用范围	(443)
	三、膜型家用净水器	(444)
第六节	净水器市场展望.....	(445)
	一、国际上净水器市场概貌	(445)
	二、我国纯净水市场的发展	(446)
	三、开发特殊用途的小型净水装置	(446)
	四、纯净水市场亟待规范	(447)
第七节	管好净水市场的几点建议.....	(447)
	一、加强管理	(447)
	二、尽快制定水质标准严格检测	(447)
	三、加强科学研究提高净水技术水平	(447)
	四、做好家用净水器售后服务工作	(448)
	五、商品名称亟待统一	(448)
	六、商业广告要严格审查	(448)
附录 1	常用单位换算	(449)
附录 2	我国研制和生产膜的单位	(451)
附录 3	极限电流测定方法	(457)

附录 4	地面水环境质量标准(GB3838—88)	(465)
附录 5	生活饮用水卫生标准	(468)
附录 6	生活饮用水卫生监督管理办法	(470)
参考文献		(476)

第一章 概 论

第一节 膜分离技术发展概况

膜广泛地存在于自然界中,特别是生物体内。但是人类对它的认识和研究则较晚。自从1784年法国学者阿贝·诺伦特(Abbe Nollet)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,发现并证实了渗透现象以后,杜布福特(Dubrunfaut)才于1963年制成了第一个膜渗析器,从此开创了膜分离技术的新纪元。20世纪,现代化电子显微镜的问世,证实了存在于动植物体内的细胞膜,其间经历了漫长的道路。1950年W.朱达(Juda)制成了具有实用价值的离子交换膜,大大促进了合成膜技术的发展,从此扩散渗析和电渗析技术相继问世。1953年美国佛罗里达大学的里德(Reid)教授在美国内务部盐水局(OSW)开始进行反渗透的研究,1960年洛布(Loeb)和索里拉金(Sourirajan)教授制成了第一张高通量和高脱盐率的醋酸纤维素膜,为反渗透和超滤膜的分离技术奠定了基础。研究反渗透设备主要是研制各种形式的膜组件。1961年美国Hevens公司首先提出管式膜组件的制造方法;1965年美国加利福尼亚大学(UCLA)制造出用于苦咸水淡化的管式反渗透装置,生产能力为 $19\text{m}^3/\text{d}$;1964年美国通用原子公司研制出螺旋式反渗透组件;1967年美国杜邦(Dupont)公司首先研制出以尼龙-66为膜材料的中空纤维膜组件;1970年又研制出以芳香聚酰胺为膜材料的“Permasep B-9”中空纤维膜组件,并获得1971年美国柯克帕特里克(Kirkpatrick)化学工程最高奖。从此反渗透技术在美国得到迅猛的发展,随后在世界各地相继应用。其间微过滤和超滤也得到相应的发展。

1968年美籍华人黎念之(N. N. Li)博士研究成功具有实用价值的乳化液膜。到70年代初,E.卡斯勒尔(Cussler)又研制出含流

动载体的液膜,继而又研制成功隔膜型液膜,使分离科学提高到新的水平,从而引起世界上许多国家的重视。

我国 1958 年开始进行离子交换膜的研究,并对电渗析法淡化海水展开了试验研究,迄今已有 40 多年的历史。目前电渗析技术已在海水淡化、苦咸水淡化、纯水制备、给水处理、废水处理及某些化工过程得到应用。1966 年我国又开展了反渗透半透膜的研究,1975 年后又进行了超滤膜的研究,其后在国家“六五”、“七五”和“八五”计划中,膜技术均被列为重点项目进行开发研究。现在生产的反渗透和超滤装置,已在苦咸水淡化、工业给水处理、纯水及高纯水制备、废水处理、食品工业、医药工业和特殊的化工过程中相继得到应用,正向大规模工业化应用阶段发展。我国一些大学和研究单位从 1976 年开始,相继开展了液膜技术的研究。最初主要是研究乳化型液膜,接着又研究隔膜型液膜。液膜的研究也与国际同行进行着交流与合作,如黎念之博士几次来华交流,与日本长期的合作交流(已举行过四次中日液膜技术交流会)。目前乳化型液膜技术在工业废水处理、湿法冶金及化工分离方面取得了可喜的进展,现已开始向实用化阶段发展,预计不久将会有一种实用化的新型膜法水处理技术出现而受到人们的重视。

由此可见,人类对膜的认识和研究具有悠久的历史,而对膜分离技术的研究只是从 20 世纪 30 年代后才开始的,50 年代后开展了更广泛的研究,并获得迅速的发展。其主要标志是各种类型有实用价值的合成膜纷纷出现,各种膜分离过程陆续被确立,并在海水淡化、苦咸水淡化、工业给水处理、纯水制备、各种工业废水处理以及某些特殊化工过程中得到推广和应用。膜分离技术作为高科技领域中一门新兴的学科,其潜在的应用领域远远还没有被认识和发现,更没有得到应有的重视。今后随着对生物膜过程机理的研究和认识,随着仿生学的发展,模拟合成出具有生物膜功能的人工膜,将会使膜分离技术进入更新的阶段,使这门新兴的化工分离技术在更多的领域中得到推广和应用。新兴的膜法水处理技术,将会在解决当今世界性水资源危机中,发挥它的突出作用。

第二节 膜分离概念及其分类

一、膜分离概念

可以将分离膜看作是把两相分开的一薄层物质,称其为“薄膜”,简称膜。膜可以是固态的,也可以是液态的和气态的。被膜所隔开的流体相物质则可以是液态的,也可以是气态的。膜可以是均相的或非均相的,对称的或非对称的;可以是带电的或中性的,而带电膜又可以是带正电或带负电的,或二者兼而有之。膜可以是具有渗透性的,也可以是具有半渗透性的,但不能是完全不透过性的。膜可以存在于两流体之间,也可以附着于支撑体或载体的微孔隙上,膜厚度应比表面积小得多。

用天然或人工合成膜,以外界能量或化学位差作推动力,对双组分或多组分溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法,统称为膜分离法。膜分离法可用于液相和气相,对液相分离,可以用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其它微粒的水溶液体系等。

二、膜分离法分类

膜分离法的分类一般有以下几种:

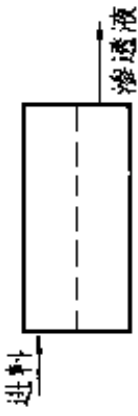

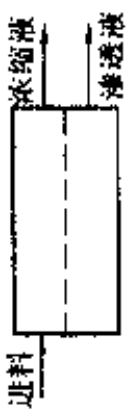

(1)按分离机理进行分类。主要有反应膜、离子交换膜、渗透膜等。

(2)按膜的性质分类。主要有天然膜(生物膜)和合成膜(有机膜和无机膜)。

(3)按膜的结构型式分类。主要有平板型、管型、螺旋型及空心纤维型等。

目前常见的几种膜分离法主要有:微孔过滤(Microfiltration,简称MF)、超滤(Ultrafiltration,简称UF)、反渗透(Reverse Osmosis,简称RO)、渗析(Dialysis,简称D)、电渗析(Electrodialysis,简称ED)、渗透蒸发(Pervaporation,简称PV)、液膜(Liquid Membrane,简称LM)等,现将这几种主要膜分离的特点归纳于表1-1中,它们的适用范围如图1-1所示。

表 1-1 几种主要的膜分离法特点

过程	简图	推动力	传递机理	透过物	截留物	膜类型
微孔过滤		压力差 约 100kPa	颗粒大小、 形状	水、溶剂溶 解物	悬浮物颗 粒、纤维	多孔膜 非对称膜
超滤		压力差 0.1~1.0MPa	分子特性、 大小、形状	水、溶剂、离子 及小分子 ($M_w < 1000$)	生物制品、胶 体、大分子 ($M_w 1000 \sim$ 300000)	非对称膜
反渗透		压力差 1~10MPa	溶剂的扩散 传递	水溶剂	溶质、盐(悬 浮物、大分子、 离子)	非对称膜或 复合膜
渗析		浓度差	溶质的扩散 传递	低相对分子 质量物质、离 子	溶剂、大分 子溶质物 ($M_w > 1000$)	非对称膜离 子交换膜

续表 1-1

过程	简图	推动力	传递机理	透过物	截留物	膜类型
电渗析		电位差	电解质离子的选择性传递	电解质离子	非电解质大分子物质	离子交换膜
气体分离		压力差 1~10MPa	气体和蒸汽的扩散渗透	渗透性的气体和蒸汽	难渗透性气体或蒸汽	均质膜、复合膜非对称膜
渗透蒸发		浓度差 (分压差)	选择性传递 (物性差异)	溶剂或溶质 (易渗透组分的蒸汽)	溶剂或溶质 (难渗透组分的蒸汽)	均质膜、复合膜非对称膜
液膜		化学反应和浓度差	反应促进和扩散传递	溶质(电解质离子)	溶剂(非电解质)	液膜

各种分离方法的适用范围

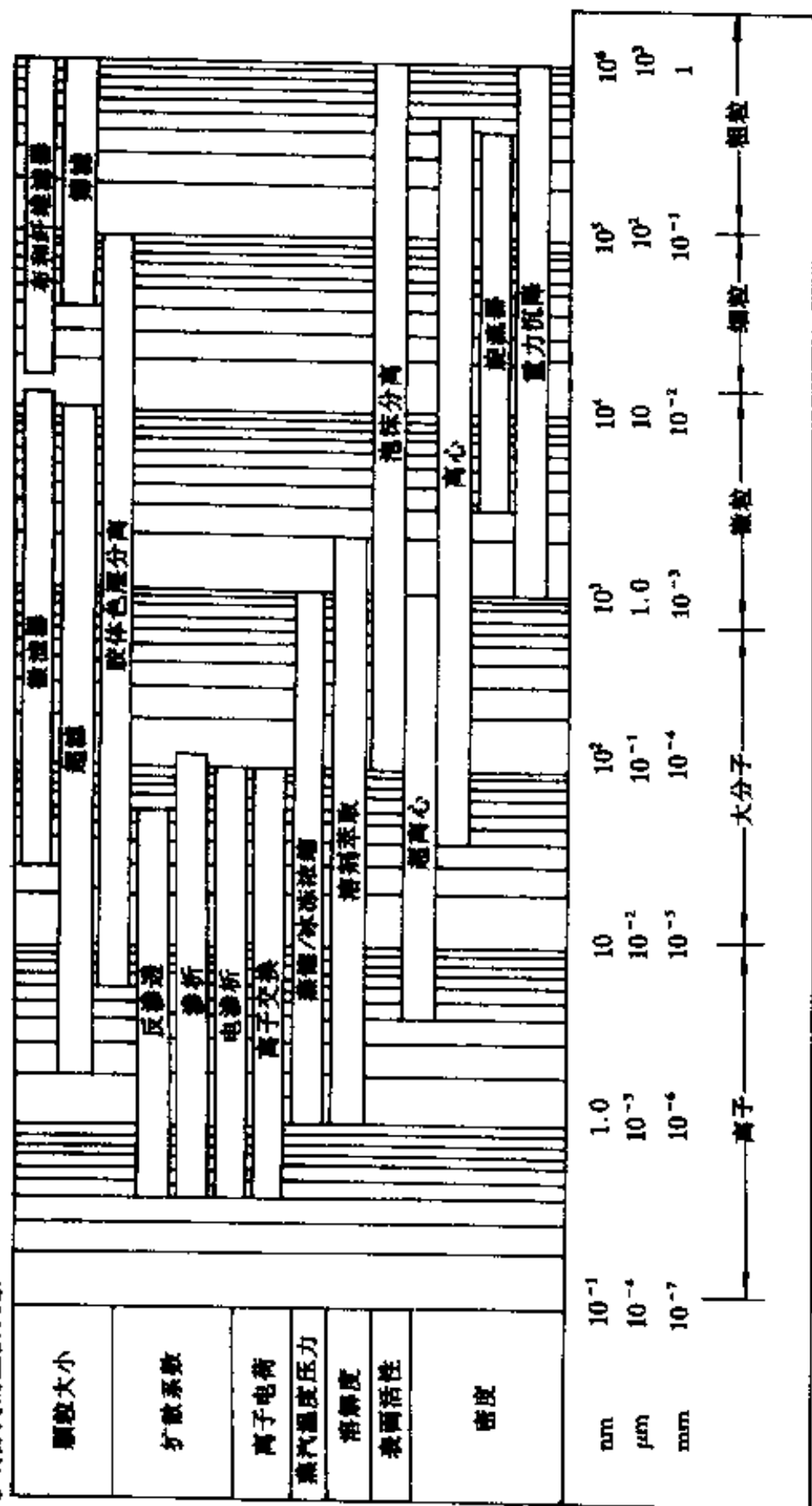


图 1-1 各种分离方法的适用范围

第三节 膜分离技术的特点及发展动向

一、膜分离技术的特点

膜分离技术的特点主要表现在：

(1)膜分离过程不发生相变,和其它方法相比能耗较低,因此又称节能技术,各种海水淡化方法所需的能量比较见表 1-2,由表中数据看出,反渗透法耗能最低。

表 1-2 海水淡化所需的能量

分离工艺	消耗的动力/ $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$	消耗的热量/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$
理论功值	0.72	2577
反渗透法(回收率 40%)	3.5	12593
反渗透法(回收率 30%)	4.7	16911
冷冻法	9.3	33472
溶剂萃取法	25.6	92048
电渗析法	32.2	115863
多级闪蒸法	62.8	225936

(2)膜分离过程是在常温下进行的,因而特别适于对热敏感的物质,如对果汁、酶、药品等的分离、分级、浓缩与富集过程。

(3)膜分离技术不仅适用于有机物和无机物,从病毒、细菌到微粒的广泛分离,而且还适用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,一些共沸物或近沸点物系的分离等,而后者常规的蒸馏常常是无能为力的。

(4)膜分离法分离装置简单,操作容易且易控制,便于维修且分离效率高。作为一种新型的水处理方法与常规水处理方法相比,具有占地面积小,处理效率高等特点。反渗透、电渗析法与常规离子交换法的处理效果及费用比较见表 1-3。

表 1-3 膜法与离子交换法处理水的效果及费用比较

工艺方法	去除率/%				费用/美元·m ⁻³		
	TDS	总硬度 (CaCO ₃)	COD	浊度	投资	运行费	总计
反渗透	91	97	90	92	0.03	0.1	0.13
电渗析	34	52	30	50	0.014	0.046	0.06
离子交换	90	99	59	92	0.013	0.066	0.079

(5)液膜与固膜相比,具有传质速度快、选择性高、分离效率高、浓缩倍数高、操作简单等特点。固膜厚度一般为 0.5~1.0mm,而液膜厚度仅为 1~10 μ m,1m³乳液形成的液膜表面积达 2 \times 10⁶m²,而 1m³固膜的表面积只能达 10²~10⁴m²,因此液膜有其更广阔的发展前景。

二、膜分离技术发展动向

膜分离技术由于它的应用范围极广,受到了许多领域的注视,同时它又具有常规分离方法难以拥有的许多突出优点,因此在世界各国得到迅猛的发展。在美国官方文件中曾指出:“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”。又说“目前没有一项技术能像膜技术这么广泛地应用”。世界著名的化工与膜专家、美国国家工程院院士、北美洲膜学会会长黎念之博士,1994年应邀来我国访问时说:“要想发展化工就必须发展膜技术”。他很赞同国际上流行的说法:“谁掌握了膜技术,谁就掌握了化工的未来”。由此可见,发展膜技术是何等的重要。

自从50年代开始建立膜工业以来,每10年就有一项新的膜工艺在工业上得到应用,如50年代的微滤膜和离子交换膜;60年代的反渗透膜;70年代的超滤膜;80年代的气体分离膜;90年代的渗透蒸发膜等。各种膜分离技术的发展阶段见表1-4。

膜工业的世界市场发展是非常快的,1950年为500万美元,1982年为5亿美元以上。近年来每年以20%的速度递增。从1982~1990年的世界膜市场预测结果,可以看出膜工业的发展速

表 1-4 各种膜分离技术发展阶段

发展阶段	膜的种类
饱和期	渗析膜,电渗析膜
↑	
成熟期	微滤膜,超滤膜,反渗透膜
↑	
成长期	药物缓释膜,气体分离膜
↑	
导入期	渗透蒸发膜 反应功能性膜(固气酶膜)
↑	
研究中期	液态膜

度是相当惊人的。世界膜市场的预测结果见表 1-5。由表 1-5 可以看出,从 1982 年至 1990 年工业膜销售额将由 3.4 亿美元增至 18 亿美元,而膜分离装置从 5.7 亿美元增至近 40 亿美元。各种分离膜的市场占有率如图 1-2 所示。

表 1-5 世界膜市场预测

膜工业	世界工业膜销售额/万美元	
	1982年	1990年
微孔过滤膜	22000	82000
超滤膜	3000	36500
反渗透膜	3400	13000
工业用渗析膜	700	1200
气体分离膜	700	14500
电池隔膜	1000	10500
电化学过程用膜	3000	21000
其它		200
合计	34000	178900
工业膜分离装置	57000	399000

表 1-6 世界分离膜市场动向(万美元)

膜类型	美国			西欧			日本			其他		
	1986	1991	1996	1986	1991	1996	1986	1991	1996	1986	1991	1996
微过滤 (MF)	30000	45000	70000	10000	16000	26000	6000	10000	17000	1000	3000	9000
超滤 (UF)	6500	9000	15000	3000	5500	8000	1000	2000	3000		1000	6000
反渗透 (RO)	7500	10000	15000	2500	4000	6000	2000	2500	3500		500	1200
气体分离 (GS)	3000	6000	10000		500	1800	300	800	1800			600
电渗析 (ED)	7000	7300	8100		300	800	3500	4000	5500			700
渗透蒸发 (PV)		4000	7000	3000	8000	12000		500	1200			
渗析 (D)	5000	7000	8000	25000	32000	38000	17000	18000	21000	2000	8000	23000
合计	59000	88300	133100	43500	66300	92600	29800	37800	54000	3000	12500	40500

国际膜市场以美国为首,其次是西欧和日本。1986~1996年世界膜市场的发展动向见表 1-6,表中列出的是膜市场的产值,而膜装置的产值大约是膜的 4~5 倍,特别是工业领域采用膜技术后,形成的膜工程所产生的效益则更加巨大。

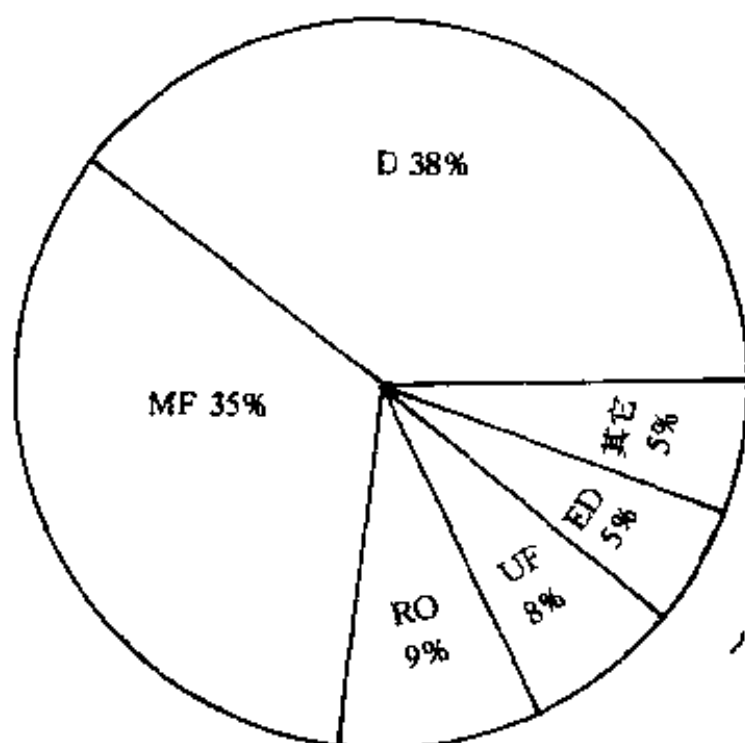


图 1-2 各种分离膜的市场占有率

第四节 膜法水处理技术发展前景

膜分离技术应用范围是极其广泛的,但其首先开发研究和应用的都是水处理领域,其应用涉及面广而且量大,所以膜法水处理技术在水工业中已受到特别青睐。

美国在 1978 年预测 2000 年膜分离技术的发展趋势中指出,在大容量苦咸水脱盐工厂中,用反渗透法在商业上和经济上是最有前途的。对 3000mg/L 以上的苦咸水脱盐,用反渗透法比电渗析法有利。到 2000 年苦咸水脱盐用膜法将占 60%,冷冻法占 39%。就生产能力而言,到 2000 年仅美国的装置容量就高达 $11 \times 10^7 \text{m}^3/\text{d}$,

表 1-7 不同工艺的海水淡化工厂

工 艺 类 型		工厂数目/个	生产能力/ $m^3 \cdot d^{-1}$
蒸 增 法	单级闪蒸	77	4.27×10^4
	多级闪蒸	415	4.9×10^6
	薄膜垂直管	104	2.86×10^5
	垂直管——多级闪蒸	7	1.8×10^4
	薄膜水平管	53	8.6×10^4
	浸没管	127	8.17×10^4
	压缩蒸发	160	8.36×10^4
	垂直管压缩蒸发	16	3.11×10^4
	小计	957	5.52×10^6
膜 法	电渗析	82	1.35×10^5
	反渗透	929	1.48×10^6
	电渗析——倒极的	228	1.39×10^5
	小计	1239	1.75×10^6
冷冻法	真空冷冻——压缩蒸发	1	
合计		2197	7.27×10^6

表 1-8 各种膜产品在水处理方面的销售额
(万美元/a)

应用 \ 分离方法	微滤	超滤	反渗透	电渗析	总计
海水淡化	—	—	2000	—	2000
苦咸水淡化	—	—	3500	3500	7000
锅炉给水预处理	500	—	2500	1000	4000
超纯水	22000	3000	1500	—	26500
无菌及低热原水	8000	1000	1000	—	10000
工业废水	500	2000	1500	1500	5500
合 计	31000	6000	12000	6000	55000

其中地下苦咸水为 $6 \times 10^7 \text{m}^3/\text{d}$, 工业废水处理为 $4.7 \times 10^7 \text{m}^3/\text{d}$, 海水淡化为 $0.3 \times 10^7 \text{m}^3/\text{d}$ 。以除盐工厂的发展为例, 据 1980 年报道, 膜法生产的总水量当时虽然还低于蒸馏法, 但建立的工厂数目和潜在的优势是相当大的, 不同工艺的海水淡化工厂概貌见表 1-7, 各种膜产品在各种水处理领域的销售额见表 1-8。

据 1990 年报道, 蒸馏技术约占世界脱盐能力的 60%, 而膜法占 36% (RO 和 ED 分别为 31% 和 5%), 按工厂数目蒸馏法占 21.8%, 而膜法占 68.9%, 世界上脱盐法运行情况如图 1-3 所示。而最近几年, 在世界上膜法脱盐工艺大大增加了, 而蒸馏技术却相反。反渗透法的脱盐能力约占世界脱盐能力的 31%, 目前世界上已安装或正在施工的反渗透设备在 4100 台以上, 其生产能力为 400 万 m^3/d 以上, 世界上美国反渗透生产能力居首位, 其次是沙特阿拉伯和日本。

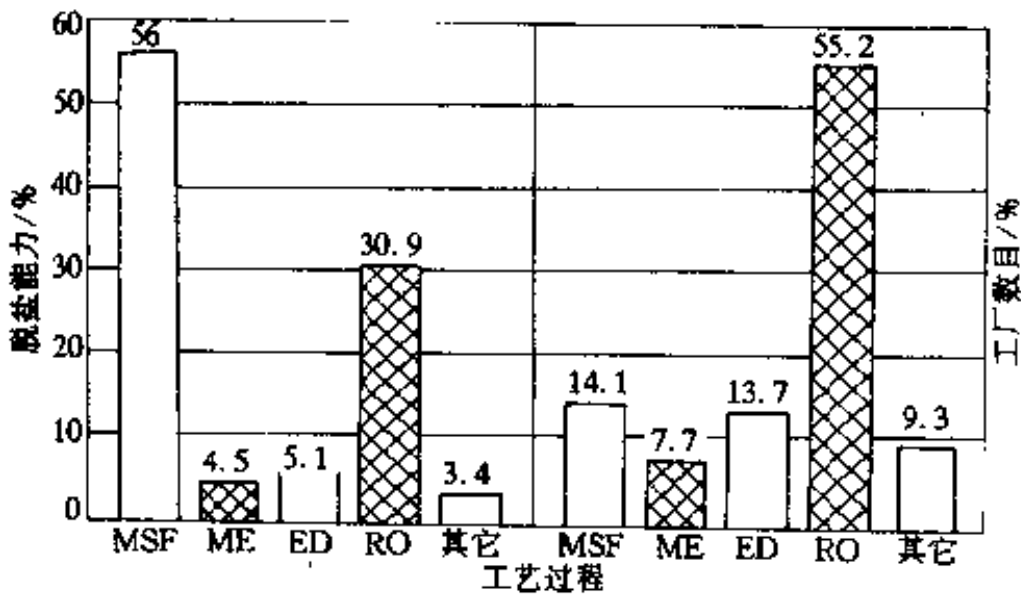


图 1-3 世界上脱盐法的运行情况

MSF—多级闪蒸法; ME—多效蒸发法; ED—电渗析; RO—反渗透; 其它—蒸汽压缩法、冷冻法、超滤法等

我国膜分离技术从开始建立至今也有 40 年的历史, 电渗析起步最早, 紧接着是反渗透和超滤, 其后是液膜、气体分离和渗透蒸

发。目前全国已建立了一支具有相当水平的科研队伍,也形成了相当规模的生产能力。据 1993 年统计,国内膜和膜装置的年产值大约是 2 亿多元人民币,其中离子交换膜和电渗析器约 1 亿元,反渗透和超滤膜装置约为 6000 万元,微孔滤膜约为 3000 万元,气体分离膜约为 1000 万元。很显然我国膜和膜装置的产值还是很低的,仅为世界市场的 1/500,日本的 1/100,我们和世界发达国家相比差距是很大的。因此我们必须急起直追迎头赶上,加速发展我国的膜工业,可以预料,在新世纪即将来临之际,膜工业和膜法水处理技术在我国将会出现一个技术上进一步提高,应用上更加普及的高潮。特别是提高饮用水水质、工业纯水制备、水污染控制、水的再利用等方面将会得到进一步发展。相信在不久将来,一种崭新的水处理技术——膜法水处理技术,将会受到水处理技术领域的专家学者欢迎和重视,膜法水处理技术在水工业中定会开花结果,膜法水处理工程如雨后春笋会在祖国大地繁衍生长,其发展前景是十分广阔的。

第二章 渗析

第一节 概述

在膜分离技术中,渗析是最早被发现和研究的膜分离过程。渗析法是利用半透膜或离子交换膜两侧溶液间溶质浓度梯度所产生的浓差扩散原理而进行分离。因受体系本身条件的限制,所以扩散过程进行缓慢,效率较低;另一方面渗析过程选择性不高,化学性质相近似的或分子大小类似的溶质体系很难用渗析法分离,因此使渗析法的发展受到了一定的限制。生物体内的膜分离过程是在等温等压下进行的,只有浓度梯度是膜传递的惟一推动力,因此生物体内的膜过程大多为渗析过程,如肾、肺、血管的机能都相当于膜渗析过程。

目前渗析法应用的最大市场是血液渗析,1989年报道,全世界用于渗析器的总膜面积每年高达 $35 \times 10^7 \text{m}^2$,通过它净化的患者血液每年约 35 亿 L。在工业废液处理中,从酸性或碱性废液中回收酸或碱也是工业应用的一个方面。随着新型膜的开发和生产,渗析法将会广泛地得到应用。另外它与超滤(或反渗透)和电渗析法相比,由于超滤需要压力电渗析需要电能,它们会使物质变质或产生机械破裂(氨基酸、乳状液、血球等)等事故,而扩散渗析则完全没有这类问题,因此在血液渗析应用中才会有很大发展,在工业上也有其应用领域,因为它是一种节能技术。

第二节 渗析法原理

一、基本原理

渗析法原理如图 2-1 所示,在容器中间用 1 张渗析膜(虚线)隔开,膜两侧分别为 A 侧和 B 侧,A 侧通过原进料液,B 侧通过接受液,由于两侧溶液的浓度不同,溶质由 A 侧根据扩散原理,而溶

剂(水)由 B 侧根据渗透原理相互进行迁移,一般低分子比高分子扩散得快。渗析的目的就是借助这种扩散速度差,使 A 侧二组分以上的溶质(如 x_1 和 x_2)得以分离,而浓度差(化学位)是这种分离过程的惟一推动力。

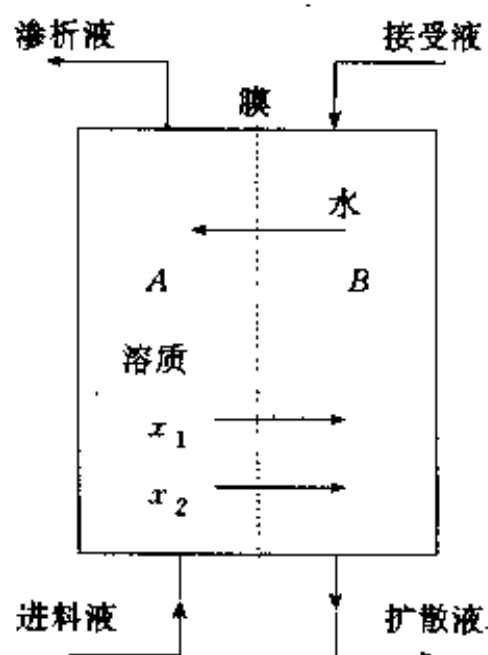


图2-1 渗析法原理示意图

渗析有非选择性膜渗透和有选择性的离子交换膜渗析,前者和超滤相似,后者和电渗析相似,一般渗析是以浓度差作为推动力的膜分离过程,电渗析是以电位差作推动力利用离子交换膜的选择透过性的膜分离过程,因此扩散渗析法常被更有效的电渗析法所代替,但是由于渗析法无需能量,因此在一些场合中仍不失其应用价值。

二、渗析方程式

渗析过程的物料衡算如图 2-2 所示。

当溶质为单一组分,假定膜两侧 Q_a 和 Q_b 都不变,则溶质穿过物系内某一点微小面积 dA ,从溶液向溶剂传递的速率方程可表示为:

$$dW = U_0(c_a - c_b)dA \quad (2-1)$$

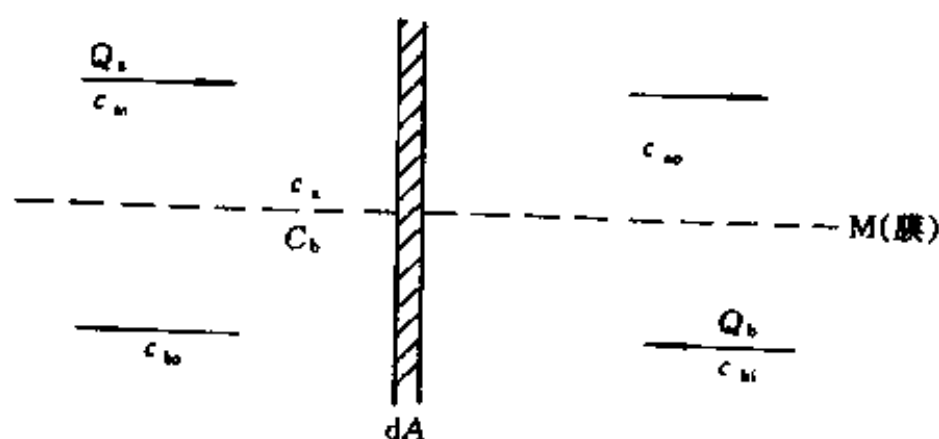


图 2-2 连续逆流渗析(Q_a, Q_b 无变化)

$$dW = -Q_a dc_a = -Q_b dc_b \quad (2-2)$$

式中 U_0 —— 总传质系数, $g/(cm^2 \cdot min)$;

A —— 渗析膜面积, m^2 ;

W —— 溶质传递量, g/min ;

Q_a —— 溶质流量, m^3/d ;

Q_b —— 溶剂流量(渗析液), m^3/d ;

c_a —— 溶液的溶质浓度, mol/m^3 ;

c_b —— 渗析液的溶质浓度, mol/m^3 。

由式 2-2 得:

$$\left(\frac{Q_a}{Q_b}\right)dW = -\frac{Q_a}{Q_b}Q_b dc_b = -Q_a dc_b \quad (2-3)$$

$$dW - \left(\frac{Q_a}{Q_b}\right)dW = -Q_a dc_a + Q_a dc_b \quad (2-4)$$

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{Q_a}{Q_b}\right)dW &= -Q_a (dc_a - dc_b) \\ &= -Q_a d(c_a - c_b) \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$dW = -Q_a \frac{d(c_a - c_b)}{\left(1 - \frac{Q_a}{Q_b}\right)} \quad (2-6)$$

将式 2-6 代入式 2-1 得:

$$-Q_a \frac{d(c_a - c_b)}{Q_b - Q_a} = U_0 (c_a - c_b) dA \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(c_a - c_b)}{c_a - c_b} &= -U_0 \left(\frac{Q_b - Q_a}{Q_a Q_b} \right) dA \\ &= -U_0 \left(\frac{1}{Q_a} - \frac{1}{Q_b} \right) dA \end{aligned} \quad (2-8)$$

假定总传质系数 U_0 为一定值, 则式 2-8 对整个渗析器进行积分:

$$\int_{c_{ai} - c_{bi}}^{c_{ao} - c_{bo}} \frac{d(c_a - c_b)}{c_a - c_b} = -U_0 \left(\frac{1}{Q_a} - \frac{1}{Q_b} \right) \int_0^A dA \quad (2-9)$$

$$\ln \left(\frac{c_{ao} - c_{bi}}{c_{ai} - c_{bo}} \right) = -U_0 \left(\frac{1}{Q_a} - \frac{1}{Q_b} \right) A \quad (2-10)$$

$$\frac{1}{Q_a} - \frac{1}{Q_b} = \left(\frac{c_{ai} - c_{ao}}{W} \right) - \left(\frac{c_{bo} - c_{bi}}{W} \right) \quad (2-11)$$

故

$$\ln \left(\frac{c_{ao} - c_{bi}}{c_{ai} - c_{bo}} \right) = U_0 \left[\frac{(c_{bo} - c_{bi}) - (c_{ai} - c_{ao})}{W} \right] A \quad (2-12)$$

将式 2-12 整理后得:

$$W = U_0 A \left[\frac{(c_{ao} - c_{bi}) - (c_{ai} - c_{bo})}{\ln \left(\frac{c_{ao} - c_{bi}}{c_{ai} - c_{bo}} \right)} \right] = U_0 A \Delta c_{lm} \quad (2-13)$$

式中 Δc_{lm} —— 为对数平均浓度差;

c_{ai} 和 c_{ao} —— 分别为溶质 a 进、出口质量浓度, mg/L;

c_{bi} 和 c_{bo} —— 分别为溶质 b 进、出口质量浓度, mg/L;

W —— 单位时间的传质量, g/min;

A —— 膜面积, m^2 ;

U_0 —— 总传质系数, $g/cm^2 \cdot min$ 。

式 2-13 为渗析方程式, 经常使用。

第三节 渗析膜及装置

渗析膜在生物医学方面应用的品种也很多,如纤维素是最早用于血液渗析的膜材料,其中常见的有醋酸纤维素、再生纤维素等,聚丙烯腈或聚丙烯腈的共聚物,聚酰胺类中芳香聚酰胺,聚甲基丙烯酸甲酯及聚砒类等材质。有关这类膜的制法大体与超滤和反渗透等类型膜相似,可参考有关章节,此处不作介绍。

我国首先开发用于扩散渗析回收酸的扩散渗析膜是中科院上海有机化学研究所研制的 S-203 阴离子交换膜(以下简称为 S-203 膜)。该膜是以聚砒为主要原料制成的,膜的高分子结构无交联,因此对酸有很好的透过能力。S-203 膜已用于上海跃龙化工厂从含稀土酸液中回收酸及上海硅钢片厂从钢铁酸洗液中回收硫酸等。

1984 年,晨光化工研究院又开发了 D 型扩散渗析膜,该膜是采用甲基丙烯酸二甲胺乙酯为原料,用辐射接枝法制成。膜的结构中亦无交联,对酸有很好的透过性能,该膜已由甘肃稀土公司用于扩散渗析法处理含有稀土的酸液。

核工业北京化工研究院陈儒庆等人研制的 KS-1 型扩散渗析膜是专门用于处理酸的阴膜,其内部结构与一般阴膜不同,它的结构特点是既能使氢离子迅速通过,而又能有效地阻止其它阳离子通过,具有“分子筛”的功能,使酸和盐分离。其具体制膜步骤是先将甲基丙烯酸环氧丙酯、二乙烯苯(交联剂)、添加剂和过氧化苯甲酰(引发剂)等一起制成浆液,然后将浆液涂敷在耐酸网布上,将涂层置于压机上,经加压加热聚合成基膜,接着将基膜浸于三甲胺水溶液中进行季铵化反应,即制得 KS-1 型扩散渗析膜。

所制得的 KS-1 型扩散渗析膜的主要性能为膜厚度 0.20~0.22mm,容量 1.8~2.0mol/L,干膜含水量 20%~25%,耐酸性能膜分别在 3mol/L H_2SO_4 和 6mol/L HCl 中浸泡 300d,容量基本保持不变。

渗析器装置有平板式、管式、螺旋卷式和空心纤维式等几种,这些类型的装置,将在以后章节中介绍。

第四节 渗析的应用

一、生物学方面的应用

渗析在生物学方面的应用最为广泛,近年来有较大的发展。日本大规模应用的人工肾,主要有血液渗析型(HD)、血液过滤型(HF)及血液渗析过滤型(HDF)三种。图 2-3 为人工肾的工作示意图。其具体操作步骤如下:首先将连有导管的针头插入患者的动脉中,导管另一端与人工肾渗析装置相连,使血液流经渗析器,以除去血液中的代谢废物,如尿素、尿酸、肌肝酸等,然后返回患者的静脉中,一般渗析时间 3~6h 后,即可使患者血液净化到正常人的标准。用于人工肾的膜早期是赛路玢管式膜,目前已有螺旋式及中空纤维式等装置。

表 2-1 血液中的溶质浓度和经血液渗析被去除的溶质浓度

溶 质	正常血液中 浓度(1L 中)	被尿带走的 量(24h)	肾患者血中浓度(1L 中)		经 6~8h 渗析的去除量
			渗析前	渗析后	
水/L		1.5~2.0			2
Na ⁺ /mmol · L ⁻¹	135~145	100~300	135~145	135~145	0~700
K ⁺ /mmol · L ⁻¹	3.5~5.5	75~150	3.5~5.5	3.5~4.0	0~150
Ca ²⁺ /mmol · L ⁻¹	4.8~5.6		4.8~5.6	4.8~5.6	0
Mg ²⁺ /mmol · L ⁻¹	1.8~2.3	5~10	1.8~4.0	1.8~2.3	0~10
Cl ⁻ /mmol · L ⁻¹	97~105	100~300	97~105	97~105	0~500
HCO ₃ ⁻ /mmol · L ⁻¹	25~28		15~22	25~32	
P/mmole · L ⁻¹	30~45	1000~1500	40~80	30~50	200~2000
SO ₄ ²⁻ /mmol · L ⁻¹	1	25	5~10	1	50~100
尿素/mg	50~200	12000~30000	500~1000	200~400	12000~30000
几酸内酰胺/mg	8~18	450~3000	80~160	40~100	10000~5000
尿酸/mg	50	600	100~150	50~100	1000~4000
结构不明物质 ^① /mg	不明	1000	不明	不明	不明

①结构不明物系指含磷、硫化物及酚类等。

正常人血液中溶质浓度和患者在渗析前后血液中溶质浓度的变化见表 2-1。

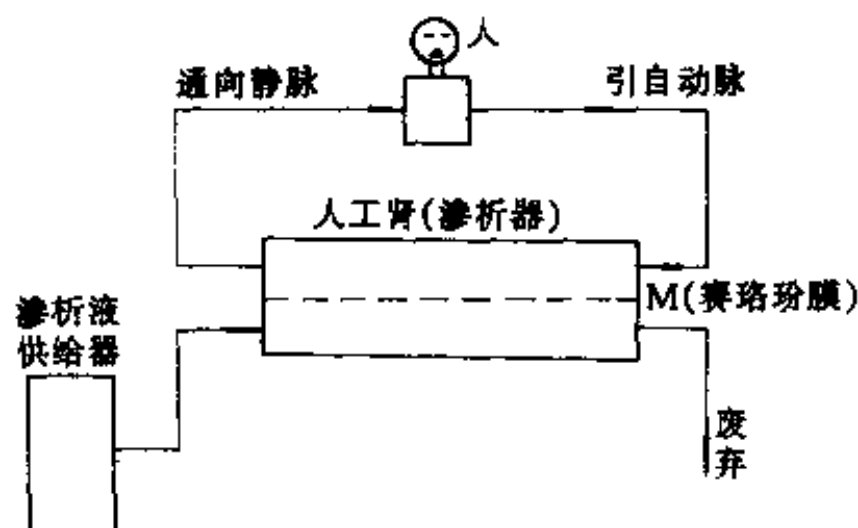


图 2-3 人工肾工作示意图

此外,利用某些具有透过水分、氧气,排出代谢产物等特性的高分子膜制成的人工角膜、人工皮肤及人工肺等,也已得到了应用。利用聚合物膜的选择透过性,将其与药物等活性组分组成的控制释放体系,也已在多种药物中得到应用,如避孕药、眼药、急性心脏病的预防等。

二、废酸液的处理与回收

我国在废酸液的处理中已采用了渗析法这一工艺,该法的主要特点是在废酸处理与回收中不消耗能源,而且回收的酸还可以再返回酸洗工艺中使用,质量符合生产要求,工艺简单,操作方便,使用寿命长。上海硅钢片厂与中科院上海有机所及上海冶金设计院合作,首次成功地采用了这种工艺,其具体工艺参数如下:

废酸成分

H_2SO_4 200~220g/L

$FeSO_4$ 180~200g/L

扩散液(渗析液)成分

H_2SO_4 140~160g/L

$FeSO_4$ 不大于 10g/L

H_2SO_4 回收率 78%~95%，一般不小于 85%

透酸速率 不小于 $70\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

废酸处理负荷 q_0 不小于 $0.44\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

我国使用最广泛的渗析膜最初是强碱性阴离子交换膜 S-203, 现为聚偏氟乙烯均相膜 F201, 其使用寿命达 4 年以上。由浙江宁波镇海环保设备厂生产的各种规格扩散渗析器, 已供应市场。日本产酸渗析膜有德山曹达的 DFM 膜和旭硝子的 DMV 膜。

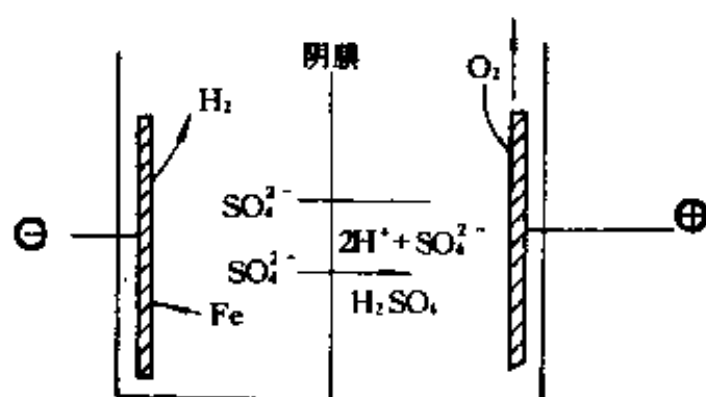


图 2-4 隔膜电解法回收 H_2SO_4 和铁粉示意图

分离后的 FeSO_4 可以作为水处理混凝剂使用, 也可以用隔膜电解法回收铁粉。一种最简单的隔膜电解槽如图 2-4 所示。图中隔膜为阴离子交换膜, 废酸流入阴极室, 在电场作用下, SO_4^{2-} 进入阳极室与 H^+ 结合生成 H_2SO_4 , 而 H^+ 及 Fe^{2+} 离子分别在阴极还原, 生成 H_2 气(外逸)和电解纯铁(沉淀于阴极上)。

阳极反应:



阴极反应:



隔膜电解法回收的 H_2SO_4 和 Fe 的纯度高(纯度 99% 以上),

回收 H_2SO_4 可满足酸洗生产需要,纯铁粉可作为电子工业、仪表及粉末冶金的重要原料。

对金属酸洗过程排出的废酸及低浓度酸性废水的处理,可采用废酸用渗析法回收,酸性废水采用中和与沉淀气浮净化工艺的综合处理,用该综合工艺可基本实现酸洗废液与冲洗废水的闭路循环。废酸回收与酸性废水综合处理流程如图 2-5 所示。

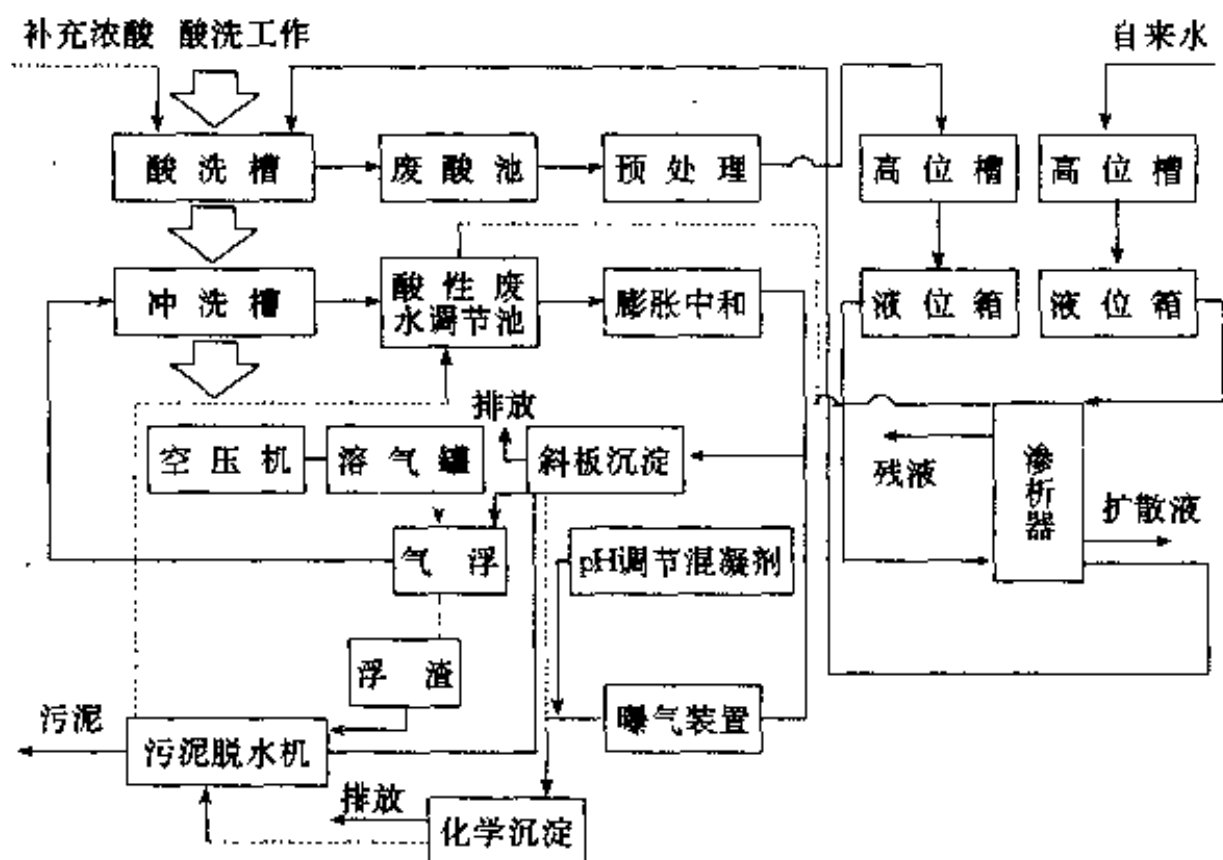


图2-5 废酸回收与酸性废水综合处理流程

对钢铁硫酸酸洗废液或有色金属酸洗废液,可采用扩散渗析与隔膜电解相结合回收硫酸与金属(电解纯铁或贵重金属)。渗析与隔膜电解相结合的废酸处理流程如图 2-6 所示。此外,还可回收 HCl 、 HNO_3 和 HF 。

利用 KS-1 型膜处理含稀土的酸液,模拟稀土萃取液的组成,配制试验用酸液,其组成为 HCl 浓度 $1.98mol/L$,稀土(RE)为 $14.48g/L$ 。在相同试验条件下选用了 S-203 膜和异相膜 3362 进行了扩散渗析对比试验,结果见表 2-2。

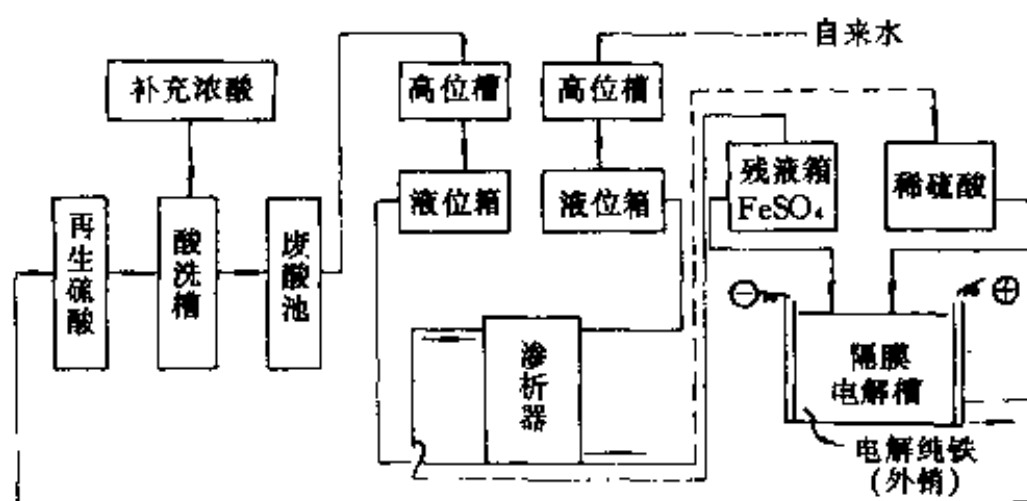


图 2-6 渗析与隔膜电解相结合的废酸处理流程

表 2-2 不同扩散渗析膜对含稀土酸液的静态扩散渗析结果

膜型	KS-1 型膜		S-203 膜		异相膜 3362	
	左室[H ⁺]/ mol · L ⁻¹	左室[RE ³⁺]/ g · L ⁻¹	左室[H ⁺]/ mol · L ⁻¹	左室[RE ³⁺]/ g · L ⁻¹	左室[H ⁺]/ mol · L ⁻¹	左室[RE ³⁺]/ g · L ⁻¹
30	0.25		0.17		0.075	
60	0.45		0.36		0.10	
90	0.62		0.45		0.21	
120	0.73		0.57		0.27	
150	0.82		0.64		0.33	
180	0.87		0.72		0.37	
210	0.93		0.78		—	
240	0.97	0.142	0.83	(未测)	—	(未测)

经验表明,扩散渗析效果与下列因素有关:离子交换膜的性能,膜两侧浓度差和压力差,渗析器的水力学条件及液体的温度等。据报道,日本旭硝子公司在 1975 年也利用渗析法处理废酸取得成功,并声称可成套供应渗析设备。美国、德国也相继研究成功,并在废酸处理中得到应用。

三、从人造丝浆压榨液中回收碱

从人造丝浆压榨液中回收碱,主要是用渗析法分离原液中的半纤维素和 NaOH,渗析膜是由聚乙烯醇制成的中空纤维膜,渗析法从人造丝浆压榨液中回收 NaOH 的流程如图 2-7 所示。原液沿中空纤维渗析器的中空纤维外部自下而上流动,水则自上而下在中空纤维内流动。渗析结果物料平衡如图 2-8 所示,回收结果见表 2-3。

我国生产的聚氯乙烯半均相两性膜 AKM,可用于酸碱分离的渗析膜。

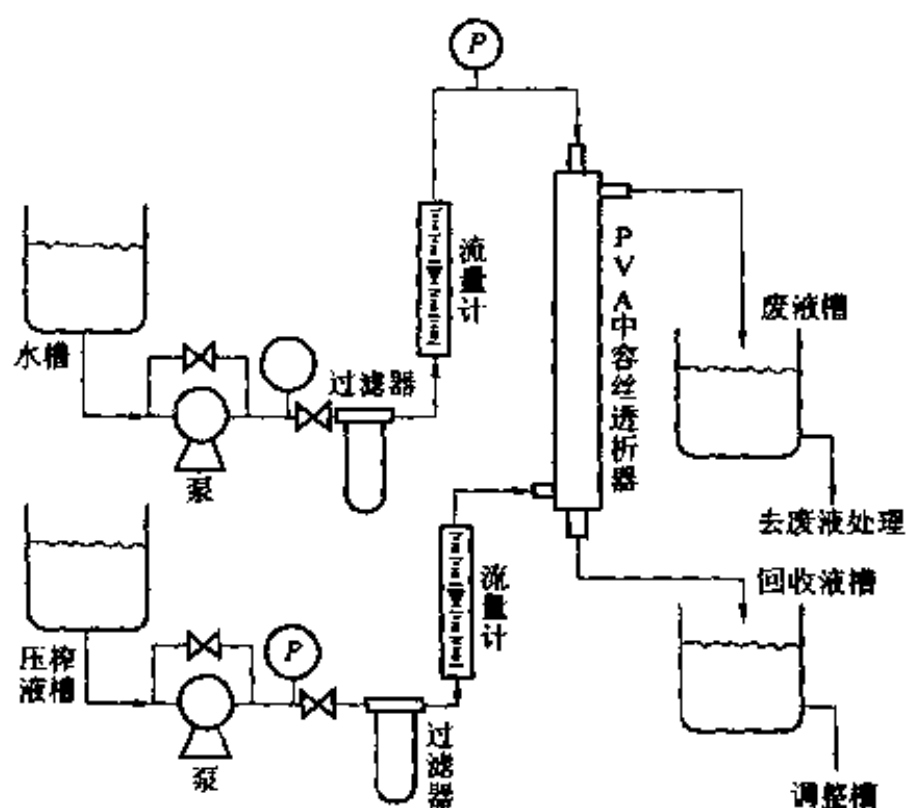


图 2-7 渗析法从人造丝浆压榨液中回收 NaOH 的流程

碱的回收率及浓度与水的用量有关,原液同水的流量比大约为 3,若想使碱回收率提高可再增大该比值,若想使回收的渗出液的碱浓度提高可将流量比减小。

渗析在工业上的应用还有从溶液中除去低分子量组分,如从血清蛋白和疫苗中脱除盐和其它低分子溶质等。

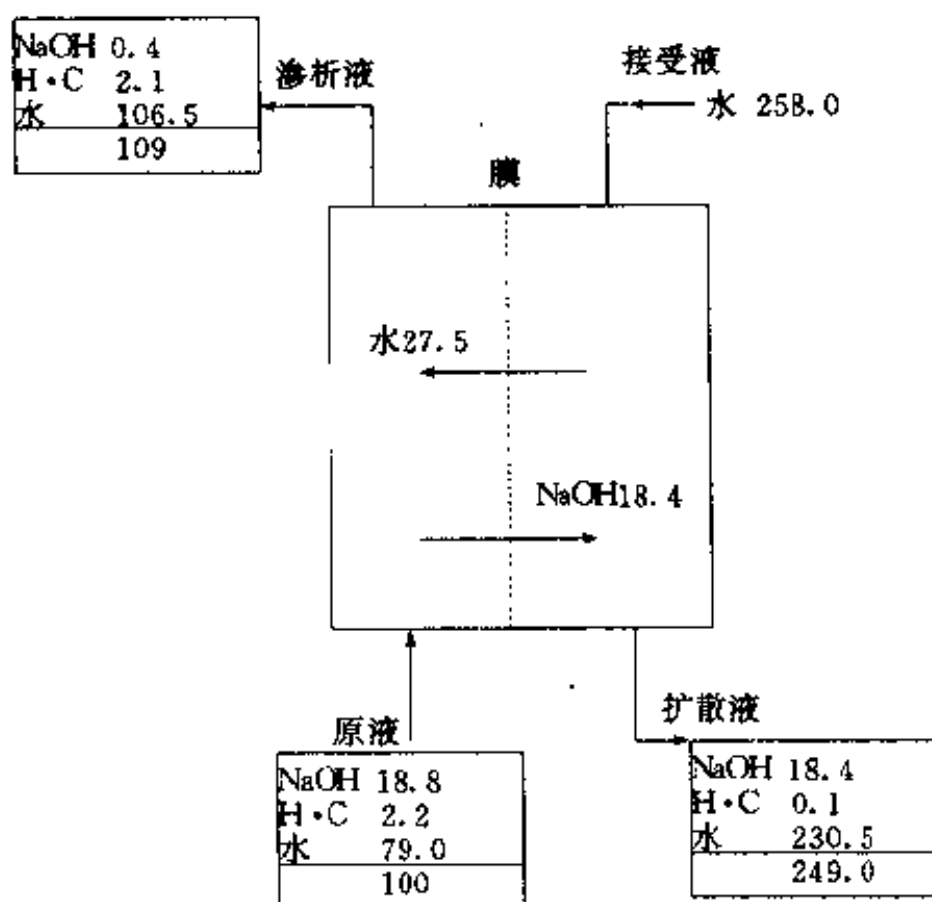


图2-8 碱回收的物料平衡

H·C—半纤维素

表 2-3 人造丝浆压榨液中回收碱的结果

实验条件		液体组成/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	NaOH 回收率/%	半纤维素废弃率/%
		NaOH	半纤维素			
压榨液	入口	215	26	1.4	98	98
	出口	2.6	19.8	1.8		
接受液	入口	0	0	413		
	出口	76	0.2	3.9		

第三章 电 渗 析

第一节 电渗析技术的发展及特点

一、电渗析技术的发展概述

电渗析是膜分离技术的一种,它是在直流电场作用下,以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的淡化、浓缩、精制或纯化的目的。在水处理方面,这项技术首先用于苦咸水淡化,而后逐渐扩大到海水淡化及制取饮用水和工业纯水的给水处理中,并且在重金属废水处理、放射性废水处理等工业废水处理中都已得到应用,目前已成为一种重要的膜法水处理方法,愈来愈受到重视。

对电渗析基本概念的研究始于本世纪初,但在相当长一段时间内,一直采用动物皮、膀胱膜或人造纤维、羊皮纸等进行实验室研究,而这些膜都没有工业应用价值。随着合成树脂的发展,1950年 W·朱达试制出具有高选择性的阴、阳离子交换膜后,才奠定了电渗析技术的实用基础。1954年美、英等国将电渗析首先用于生产实践中,淡化苦咸水、制备工业用水和饮用水。此后,电渗析技术逐步引入中东和北非。自1959年起前苏联也开始研究和推广应用。日本主要利用电渗析法浓缩制盐,1969年日本国内食盐有30%是用离子交换膜电渗析法生产的,1970年才将电渗析技术用于苦咸水淡化。

目前离子交换膜的研究、生产和应用均已达到很高的水平。电渗析技术领先的国家是美国和日本。生产离子交换膜和电渗析器最多的国家是日本,如日本的旭化成、旭硝子和德山曹达等公司。美国的 Lonac 化学公司、AMF 公司(机械和铸造公司)、Ionics(离子)公司等也都是生产离子交换膜的大企业。电渗析器的发展初期以小型化为主,如美国、前苏联、以色列等国均制造小型电渗析器,

用于提供家庭饮用水。美国还将电渗析用在人造卫星上,即将人体排出的汗水和小便,用电渗析与活性炭床联合装置处理后再用作饮用水。而目前电渗析装置主要向大型化、高膜堆方向发展;发展高温电渗析,提高电导,减少电耗;发展新型电渗析装置等。同时正着重于膜的改性和特殊用途膜的开发研制,如耐高温、耐氧化、耐酸碱、耐辐射及抗有机污染等膜的研制。

我国电渗析技术的发展始于1958年。最初中国科学院化学所、上海医药工业研究院及海军某科研单位相继开展研究。首先开展了海水淡化和苦咸水淡化的研究,并以组织攻关、会战等形式,大大推动了电渗析技术的发展。到1966年上海化工厂开始工业化试生产聚乙烯异相离子交换膜,从此电渗析技术开始进入实用化阶段。40年来离子交换膜生产已具相当规模,聚乙烯异相膜的生产量已超过20万 m^2/a ,主要生产厂家是上海化工厂,产量居全国第一,占全国总产量的90%,其次还有南新纯水设备厂、晨光化工研究院三分厂等。全国研制的膜品种共44种,已商品生产的膜有12类19种(多数系小规模),已具有相当水平。电渗析器的生产也得到迅猛的发展,据不完全统计,到1984年我国已有30多个厂家,历年生产电渗析器共4000台左右,分布于全国28个省市的994个用户。仅上海市就有近500台,分布在200多个单位使用。北京市有电渗析器约600台,其中本市产450台。目前我国在世界上已成为电渗析的大用户之一。

二、电渗析技术的特点

电渗析技术的特点有以下几个方面:

(1)能量消耗低。电渗析除盐过程中,只是用电能来迁移水中的盐分,而大量的水不发生相的变化,其耗电量大致与水中的含盐量成正比,尤其是对含盐量为数千 mg/L 的苦咸水,其耗电量更低。

(2)药剂耗量少,环境污染小。常规的离子交换处理水时,树脂失效后需用酸、碱进行再生,再生后生成大量酸、碱再生废液,水洗时还要排放大量酸、碱性废水。而电渗析法处理水时,它不必再生,

仅酸洗时需要少量的酸。因此,电渗析法是耗用药剂少,环境污染小的一种除盐手段。

(3)对原水含盐量变化适应性强。电渗析除盐可按需要进行调节。产水量可按需要从每日几 m^3 至上万 m^3 变化,可根据设计一台电渗析器中的段数、级数或多台电渗析器的串联、并联或不同除盐方式(直流式、循环式或部分循环式)来适应。

(4)操作简单,易于实现机械化、自动化。电渗析器一般是控制在恒定直流电压下运行,不需要通过频繁地调节流速、电流及电压来适应水质、温度的变化。因此,容易做到机械化、自动化操作。

(5)设备紧凑耐用,预处理简单。电渗析器是用塑料隔板、离子交换膜及电极组装而成,其抗化学污染和抗腐蚀性能均良好,隔板和膜多层叠加在一起,运行时通电即可制得淡水,因此设备紧凑耐用。由于电渗析中水流是在膜面平行流过,而不需透过膜,因此进水水质不像反渗透控制的那样严格,一般经砂滤即可,或者加精过滤,相对而言预处理比较简单。

(6)水的利用率较高。电渗析器运行时,浓水和极水可以循环使用,与反渗透相比,水的利用率较高,可达到 70%~80%,国外可高达 90%。废弃的水量少,再利用和后处理都比较简单。

但是,电渗析也有它自身的缺点,如电渗析只能除去水中的盐分,而对水中有机物不能去除,某些高价离子和有机物还会污染膜。电渗析运行过程中易发生浓差极化而产生结垢(用频繁倒极电渗析可以避免),这些都是电渗析技术较难掌握而又必须重视的问题。与反渗透相比,由于它的脱盐率较低,装置比较庞大且组装要求高,因此它的发展不如反渗透快。

第二节 电渗析基本原理及过程

一、渗析过程

渗析是最早被发现和研究的一种膜分离过程,它是一种自然发生的物理现象。当两种不同浓度的盐水用一张渗析膜隔开时,浓盐水中的电解质离子,就会穿过膜扩散到稀盐水中去,这种过程称

为渗析过程,亦称扩散渗析。渗析过程的推动力是浓度梯度,因此又称浓差渗析。渗析过程是缓慢进行的,随着盐分浓度梯度的降低,盐的扩散也逐渐减少,直到膜两边浓度相同,建立了平衡,盐分的迁移也就完全停止,渗析过程如图 3-1 所示。

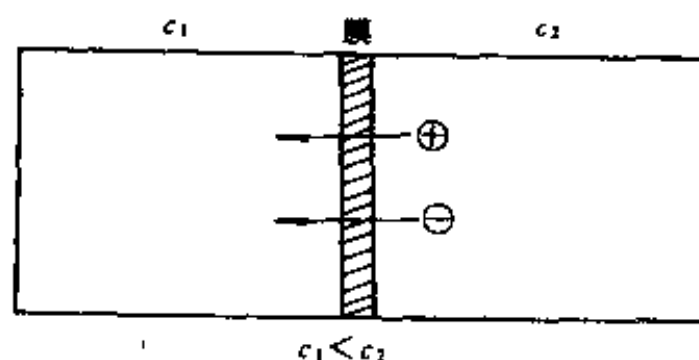


图 3-1 渗析过程

如果用选择性透过的渗析膜,利用渗析过程就可实现对水溶液的净化、提纯及回收有用物质。生物体内膜过程大多为渗析过程,如肾、肺、血管的机能都相当于膜渗析过程。在第一章中介绍的从酸洗废液中回收酸,就是利用浓差渗析实现的。浓差渗析回收硫酸的基本过程如图 3-2 所示。

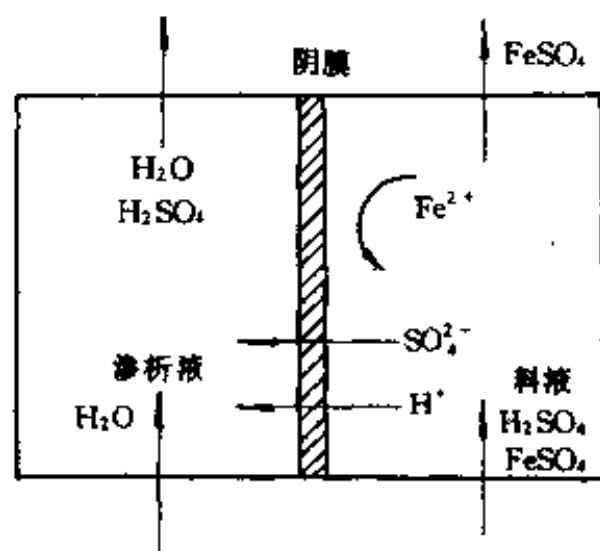


图 3-2 浓差渗析回收酸的过程

在渗析器中含 H_2SO_4 和 $FeSO_4$ 的料液,与接受溶质的渗析液

即水,分置于渗析膜的两侧。料液中由于 H_2SO_4 和 FeSO_4 的浓度高,其中 Fe^{2+} 、 H^+ 、 SO_4^{2-} 均有向渗析液 H_2O 中扩散的趋势,由于使用阴离子交换膜作渗析膜,因此理论上阴膜只允许 SO_4^{2-} 透过膜进入渗析液,而 H^+ 离子由于水合离子半径小,迁移速度快,故也能透过膜迁移到渗析液中。 H^+ 和 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 等摩尔透过膜,以保持溶液的电中性。但是 Fe^{2+} 离子则不透过阴膜。经过一段时间的渗析后,料液中的 H_2SO_4 即进入渗析液中,实现了 FeSO_4 和 H_2SO_4 的分离,即可实现回收废 H_2SO_4 的目的。

二、电渗析过程

电渗析过程是电解和渗析扩散过程的组合。利用离子交换膜的选择透过性,即阳膜理论上只允许阳离子通过,阴膜理论上只允许阴离子通过,在外加直流电场作用下,阴、阳离子分别往阳极和阴极移动,它们最终会于离子交换膜。如果膜的固定电荷与离子的电荷相反,则离子可以通过,如果它们的电荷是相同的,则离子被排斥,从而可以制得淡水,这就是电渗析制取淡水的基本过程。

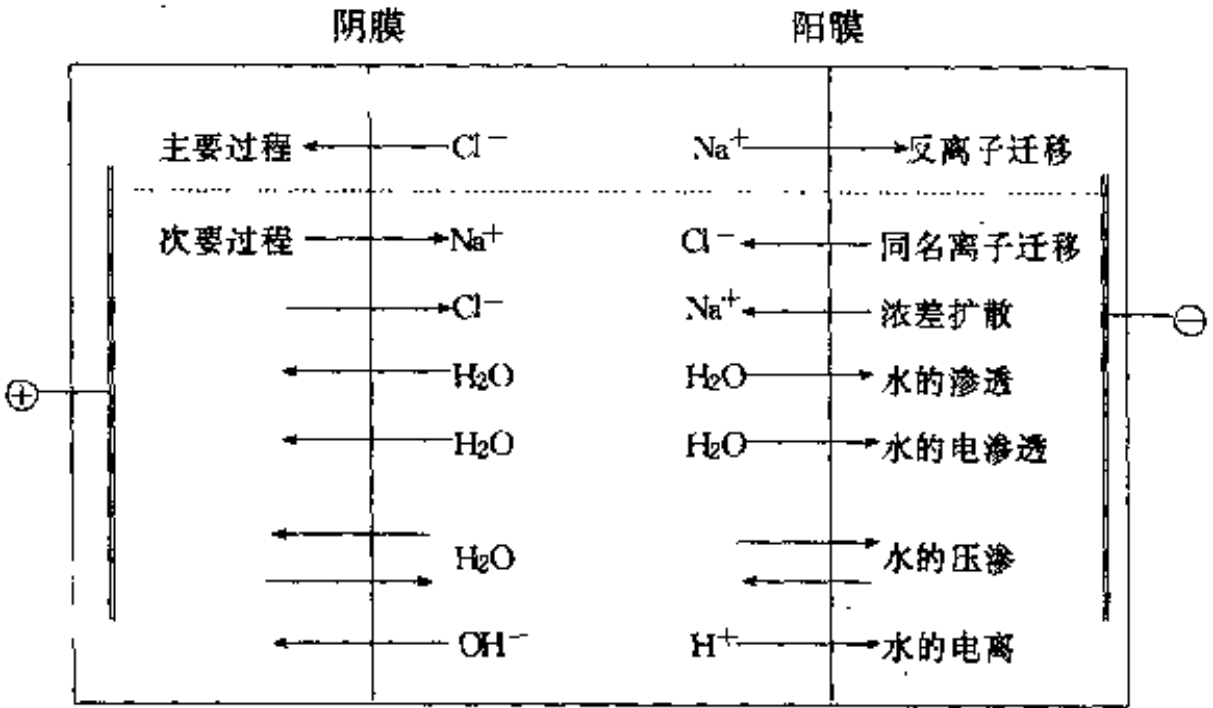


图3-3 电渗析运行时可能发生的过程

电渗析器工作过程中,同时发生一系列过程,这些过程如图

3-3 所示,并简述如下。

1. 反离子迁移

由于离子交换膜具有选择透过性,因此反离子迁移是电渗析运行时发生的主要过程,也就是电渗析的除盐过程,反离子迁移数应大于 0.9。

2. 同名离子迁移

与膜上固定基团所带电荷相同的离子穿过膜的现象,即浓水中阳离子穿过阴膜,阴离子穿过阳膜,进入淡室的过程,就是同名离子迁移。这是由于离子交换膜的选择透过性不可能达到 100%。当膜的选择性固定后,随着浓室盐浓度增加,这种同名离子迁移影响加大。

3. 电解质浓差扩散

由于膜两侧溶液浓度不同,在浓度差作用下,电解质由浓室向淡室扩散,扩散速度随浓度差的增高而增大。

4. 水的渗透

在电渗析过程中,由于淡室水浓度低,基于渗透压的作用,会使淡室的水向浓室渗透。浓度差愈大,水的渗透量也愈大,这一过程会使淡水产量降低。

5. 水的电渗透

反离子和同名离子,实际上都是以水合离子形式存在,在迁移过程中携带一定数量的水分子迁移,这就是水的电渗透。随着溶液浓度的降低,水的电渗透量急骤增加。

6. 水的压渗

当浓室和淡室存在着压力差时,溶液由压力大的一侧向压力小的一侧渗漏,称为水的压渗,因此操作时应保持两侧压力基本平衡。

7. 水的电离

电渗析运行时,由于电流密度和液体流速不匹配,电解质离子未能及时地补充到膜的表面,而造成淡室水的电离生成 H^+ 和 OH^- 离子,它们可以穿过阳膜和阴膜。

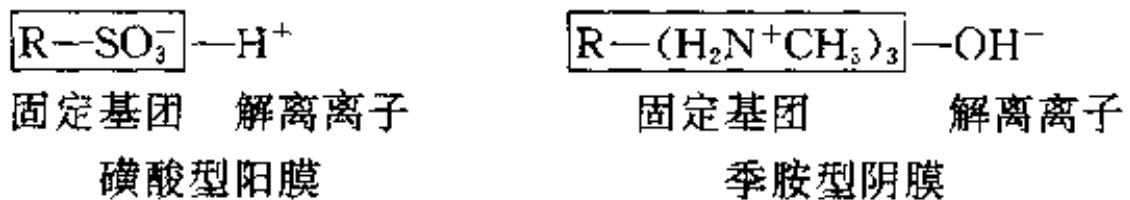
综上所述,电渗析器在运行时,同时发生着多种复杂过程,其中反离子迁移是电渗析除盐的主要过程,其它都是次要过程。这些次要过程会影响和干扰电渗析的主要过程,同名离子迁移和电解质浓差扩散与主过程相反,因此会影响除盐效果;水的渗透、水的电渗透和水的压渗会影响淡水产水量,当然也会影响浓缩效果;水的电离会使耗电量增加,导致浓室极化结垢,从而影响电渗析的正常运行。因此必须选择优质离子交换膜和最佳的电渗析操作条件,以便消除或改善这些次要过程的影响。

三、离子交换膜的选择性透过机理

离子交换膜(Ion exchange membrane)是电渗析器的核心,它的选择透过性机理,目前流行的有两种理论,即双电层理论和唐南(Donnan)膜平衡理论,现简介如下。

1. 双电层理论

离子交换膜是一种高聚物电解质薄膜,当浸入电解质溶液后,其中的活性基团在溶剂(水)的作用下发生解离,例如磺酸型阳膜中的活性基团—— SO_3H ,季胺型阴膜中的活性基团—— $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$,在水溶液中解离为:



产生的反离子(如 H^+ , OH^-)进入水溶液,在膜上留下带有一定电荷的固定基团,从而在膜-溶液界面上形成了带相反电荷的双电层,此时这些带电的固定基团会对膜外溶液中带相反电荷的离子因异性相吸使之穿过膜,溶液中带相同电荷的离子则被排斥。因而溶液中带正电荷的阳离子在电场作用下作定向运动时能穿过带负电荷的阳膜,但被带正电荷的阴膜排斥。同样溶液中带负电荷的阴离子,能穿过带正电荷的阴膜,而被带负电荷的阳膜所排斥,这就是双电层理论。

由上述讨论可以看出,离子交换膜发生的作用并非离子交换作用,而是起着离子选择性透过作用,所以更精确地说,这种膜应

称其为离子选择性透过膜(Ion permselective membranes)。

2. 唐南膜平衡理论

唐南提出这种理论是解释离子交换树脂与电解质溶液间的平衡。对离子交换膜来说,它只是离子交换树脂的一种特殊应用。当离子交换膜浸入电解质溶液时,电解质溶液中的离子和膜内的离子会发生交换作用,最终达到动态平衡。如图 3-4 所示,假定膜相和溶液相分别为 I 和 II 相,假如 Na^+ 型强酸离子交换膜浸入 NaCl 溶液中,有少量 NaCl 将扩散于离子交换膜中,但 NaCl 在膜中浓度低于溶液中的浓度,当达到平衡时:

$$[\text{Na}^+]_{(I)} \times [\text{Cl}^-]_{(I)} = [\text{Na}^+]_{(II)} \times [\text{Cl}^-]_{(II)} \quad (3-1)$$

因为在 Na^+ 型离子交换膜中,由于其交换容量而有高的 Na^+ 离子浓度。

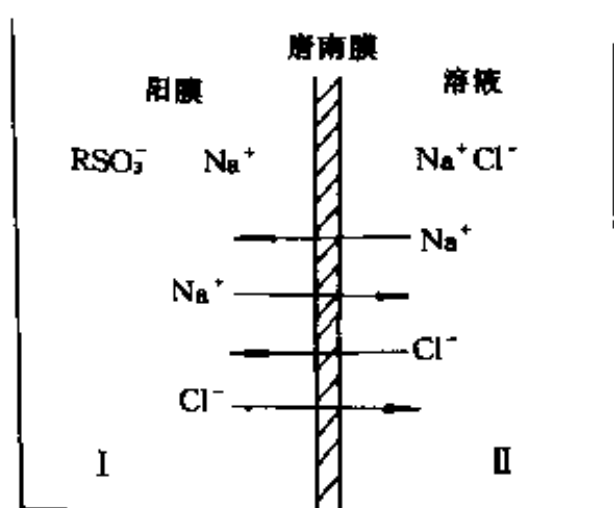


图 3-4 唐南膜离子平衡

当一种电解质从溶液中被吸附于离子交换膜上时,与离子交换膜的网架电荷相同符号离子、相反符号离子、同名离子和平衡离子均被吸附,以保持电中性。即:

$$[\text{Na}^+]_{(I)} = [\text{Cl}^-]_{(I)} \quad (3-2)$$

$$[\text{Na}^+]_{(I)} = [\text{Cl}^-]_{(I)} + [\text{RSO}_3^-]_{(I)} \quad (3-3)$$

式中 $[\text{RSO}_3^-]_{(I)}$ 为膜内固定离子浓度,将式 3-2 和 3-3 代入式 3-1 中,得:

$$[\text{Cl}^-]_{(2)} = [\text{Cl}^-]_{(1)} + [\text{Cl}^-]_{(1)}[\text{RSO}_3^-]_{(1)} \quad (3-4)$$

或

$$[\text{Na}^+]_{(1)} = [\text{Na}^+]_{(2)} - [\text{Na}^+]_{(1)}[\text{RSO}_3^-]_{(1)} \quad (3-5)$$

由式 3-4 和 3-5 可见：

在平衡时

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]_{(1)} &> [\text{Cl}^-]_{(2)} \\ [\text{Na}^+]_{(1)} &< [\text{Na}^+]_{(2)} \end{aligned} \quad (3-6)$$

由此可见，平衡时阳膜内阳离子浓度大于溶液中阳离子浓度，而阳膜内阴离子浓度小于溶液中阴离子浓度，说明溶液中反离子 (Na^+) 容易进入膜内，同名离子 (Cl^-) 不容易进入膜内，因此离子交换膜对反离子有选择透过性。当膜内的 $[\text{Cl}^-]$ 很低，或趋于零时，此时膜的选择性最高，趋于 100%。阴膜的情况则完全相反。实际中总会有同名离子进入，所以选择性为 100% 的理想膜是没有的。

四、电渗析脱盐的基本原理

电渗析法脱盐的基本原理，可由图 3-5 来说明。它是把阳离子

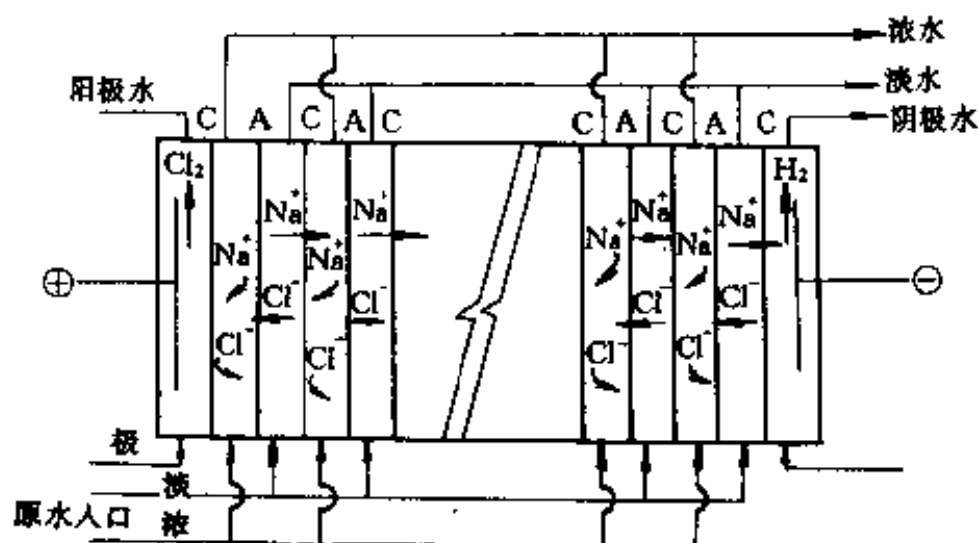


图 3-5 电渗析法原理

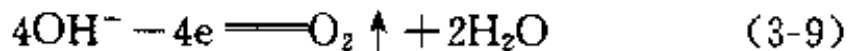
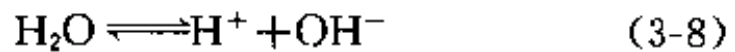
A—阴膜；C—阳膜；⊕—阳极；⊖—阴极

交换膜和阴离子交换膜交替排列于正负两个电极之间，并用特制的隔板将其隔开，组成脱盐（淡化）和浓缩两个系统。当向隔室通入盐水后，在直流电场作用下，阳离子向阴极迁移，阴离子向阳极迁

移,但由于离子交换膜的选择透过性,而使淡室中的盐水淡化,浓室中盐水被浓缩,实现脱盐目的。

电渗析器通电后,在两个电极上会发生电化学反应,以 NaCl 溶液为例,其反应为:

在阳极上



产生的氯气又有一部分溶于水中:



由此可见,阳极反应有氧气和氯气产生,氯气溶于水又产生 HCl 及初生态氧 [O],阳极呈酸性反应,应当注意阳极的氧化和腐蚀问题。

在阴极上



在阴极室由于 H^+ 离子的减少,放出氢气,极水呈碱性反应,当极水中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 等离子时,会生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀物,在阴极上形成结垢。

在极室中应注意及时排除电极反应产物,以保证电渗析过程的正常安全运行。考虑到阴膜容易损坏,并为防止 Cl^- 离子透过阴膜进入阳极室,所以在阳极附近一般不用阴膜,而改用阳膜或惰性多孔保护膜。

第三节 离子交换膜

一、对离子交换膜的性能要求

1. 具有较高的选择透过性

离子交换膜的选择透过性是衡量其性能优劣的主要指标。即

阳离子交换膜对阳离子的选择性迁移数应大于 0.9,对阴离子迁移数则应小于 0.1;反之,阴离子交换膜对阴离子的选择性迁移数应大于 0.9,对阳离子的迁移数则应小于 0.1。溶液的浓度增高时,离子交换膜的选择透过性下降,因此希望在高浓度的电解质溶液中,膜仍具有良好的选择透过性,以适应苦咸水及海水淡化的要求。

2. 较好的化学稳定性

离子交换膜应具耐化学腐蚀、耐氧化、耐一定温度、耐辐照和抗水解的性能,离子交换膜在正常使用期间应该保持较好的化学稳定性,这样才能保证膜的使用寿命。

3. 离子的反扩散和渗水性较低

在电渗析过程中,无论是同名离子迁移,还是浓差扩散及水的各种渗透过程,都不利于水的脱盐,或引起水的脱盐率下降,或使淡水产量减少,影响电渗析正常过程的进行。因此控制膜的交联度,以减少离子反扩散和渗水性。

4. 具有较高的机械强度

膜应当光滑平整,无针孔,厚度均匀。在受到一定的压力或拉力时,不致于发生变形裂纹,应具有较高的机械强度和韧性。

5. 具有较低的膜电阻

在电渗析器中,膜的电阻应小于溶液的电阻,如果膜的电阻太大,在电渗析器中膜本身所引起的电压降相当大,不利于最佳电流条件,电渗析效率则会下降。通常可用减少膜的厚度,提高膜的交换容量和降低膜的交联度来降低膜电阻。

6. 膜的原料丰富、价格低廉、工艺简单

这一点虽不属于技术指标,但它对膜的推广和应用具有重要作用。

二、离子交换膜的分类

离子交换膜的种类繁多,按结构、活性基团和材料可分为以下三类。

1. 按膜的结构分类

膜的结构分类如下:

(1)异相膜。它是离子交换剂的细粉末和粘合剂混合,经加工制成的薄膜,其中含有离子交换活性基团部分和成膜状结构的粘合剂部分,形成的膜化学结构是不连续的,故称异相膜或非均相膜。这类膜制造容易,价格便宜,但一般选择性较差,膜电阻也大。

(2)均相膜。它是由具有离子交换基团的高分子材料直接制成的膜,或者在高分子膜基上直接接上活性基团而制成的膜。这类膜中离子交换活性基团与成膜高分子材料发生化学结合,组成完全均匀,故称均相膜。这类膜具有优良的电化学性能和物理性能,是近年来离子交换膜的主要发展方向。

(3)半均相膜。这种膜的成膜高分子材料与离子交换活性基团组合得十分均匀,但它们之间并没有形成化学结合。例如将离子交换树脂和成膜的高分子粘合剂溶于同一溶剂中,然后用流延法制成的膜,就是半均相膜。其外观、结构和性能都介于异相膜和均相膜之间。

2. 按活性基团分类

(1)阳离子交换膜(简称阳膜)。膜体中含有带负电的酸性活性基团,它能选择性透过阳离子而不让阴离子透过。这些活性基团主要有:磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、磷酸基($-\text{OPO}_3\text{H}$)、羧酸基($-\text{COOH}$)、酚基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)等。

(2)阴离子交换膜(简称阴膜)。膜体中含有带正电荷的碱性活性基团,它能选择性透过阴离子而不让阳离子透过。这些活性基团主要有:季胺基($-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$)、伯胺基($-\text{NH}_2$)、仲胺基($-\text{NHR}$)、叔胺基($-\text{NR}_2$)等。

(3)特种膜。它是由阳、阴离子活性基团在一张膜内均匀分布的两性离子交换膜,带正电荷的膜与带负电荷的膜两张贴在一起的复合离子交换膜(亦称双极性膜),还有部分正电荷与部分负电荷并列存在于膜的厚度方向的镶嵌离子交换膜,以及在阳膜或阴膜表面上涂一层阴或阳离子交换树脂的表面涂层膜,作为电解隔

膜的多孔膜,螯合离子交换膜等。这类膜目前大都处于研究开发阶段。

3. 按材料性质分类

(1)有机离子交换膜。各种高分子材料合成的膜,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚以及含氟高聚物离子交换膜等均属此类。目前使用最多的磺酸型阳离子交换膜和季胺型阴离子交换膜都属于这类膜。

(2)无机离子交换膜。无机离子交换膜是用无机材料制成的,具有热稳定性、抗氧化、耐辐照及成本低等特点,如磷酸锆和矾酸铝等都属于这类交换膜。它是在特殊场合使用的新型膜。

三、离子交换膜的制备

关于离子交换膜的制备,国内外进行了大量的研究,现将目前流行的几种离子交换膜制备方法简介如下。

1. 异相膜的制备方法

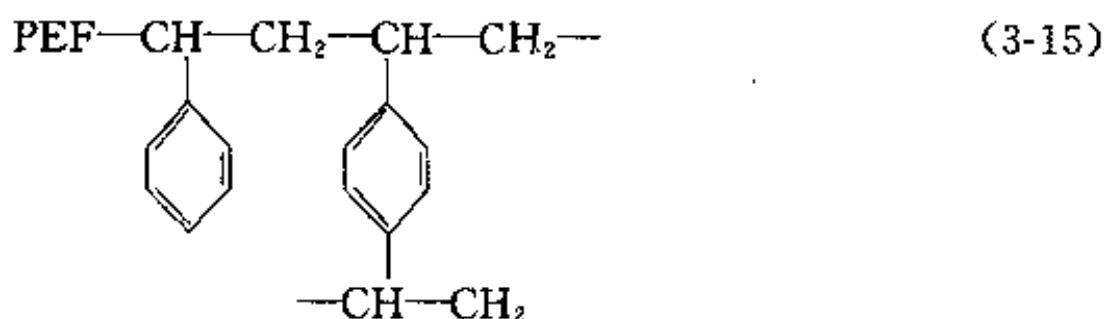
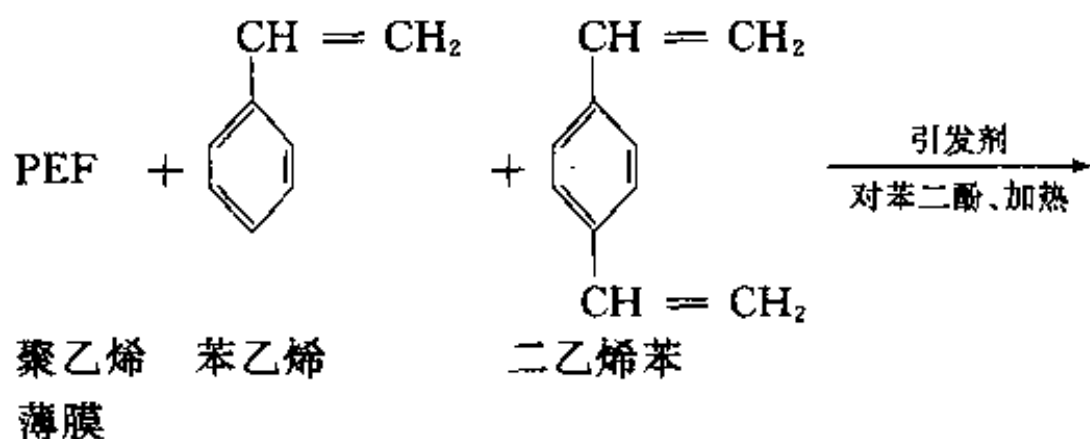
它是把离子交换树脂研磨成细粉和粘合剂拌合均匀涂在合成纤维或玻璃纱布上,经压榨均匀平坦即成膜。其具体操作方法为:先将高压聚乙烯 20%~25%在辊压机中加热混炼,至塑化完全为止,随即加入合成橡胶 5%,进行机械接枝,待混合均匀后,加入润滑剂硬脂酸钙 1.1%,最后加入阳(或阴)树脂(约 300 目)73%,将混合料在混炼机上于 140℃温度下混炼均匀,然后挤压成厚度为 0.3mm 左右的膜片,将此膜片上下各加尼龙丝网一块,铺放平整,放在热压机上,约在温度 150℃,压力 10~15MPa 下,热压 45min 左右,冷却出料即得。此膜可以干存,用前应先用水浸泡。

这种膜制作工艺简单,机械强度高。其缺点是电化学性能较差,这是由于加入粘合剂造成的。我国上海化工厂生产的磺酸型聚乙烯阳离子交换膜和季胺型聚乙烯阴离子交换膜就是这类膜,基本上可满足水处理的要求。

2. 均相膜制备方法

它是直接把离子交换树脂做成薄膜,使其中的交换基团分布均匀,故称均相膜。如聚乙烯含浸膜就属于这类膜,它的具体制法为:将聚乙烯含浸苯乙烯和二乙烯苯在引发剂偶氮双异丁腈或过

氧化苯甲烷及阻聚剂对苯二酚存在下产生自由基,进行链式反应,生成交联结构的共聚物,其反应机理如下:

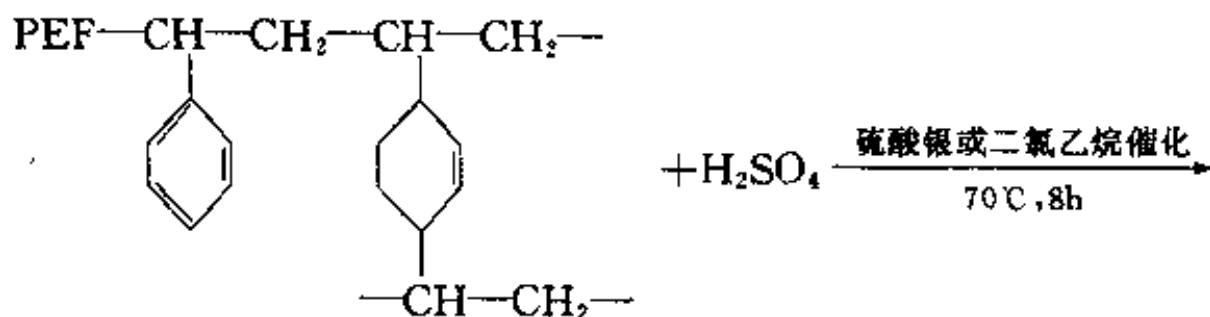


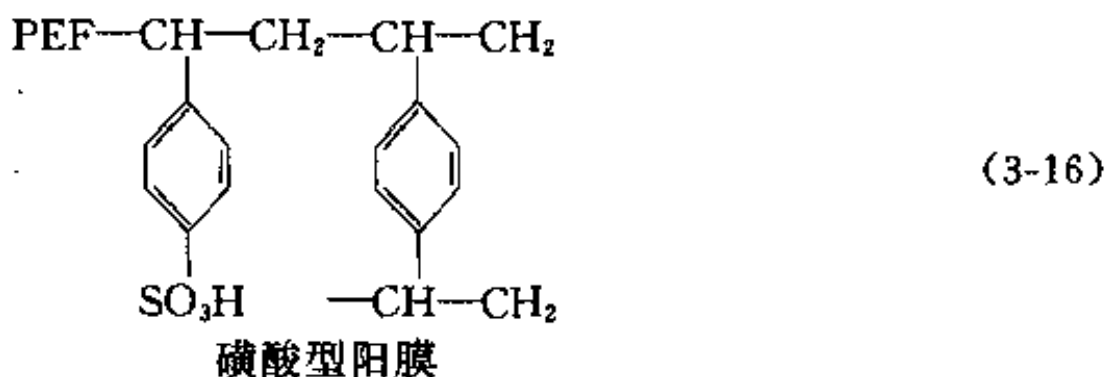
立体结构交联
共聚物

在含浸液中加入阻聚剂的目的在于延长聚合反应的诱导期,减慢单体生成聚合物的生成速率,增加单体的重复使用次数。

聚乙烯底膜应选用熔流指数为 0.25~0.65,密度为 0.921~0.930g/cm³ 的高压聚乙烯膜,含浸液配方可采用苯乙烯:二乙烯苯:偶氮双异丁腈:对苯二酚为 100:3:0.5:0.01。含浸温度在 60℃左右,含浸时间约 1h,含浸后聚合温度为 70~80℃,聚合时间约 6h,可得含浸率在 40%左右的底膜。

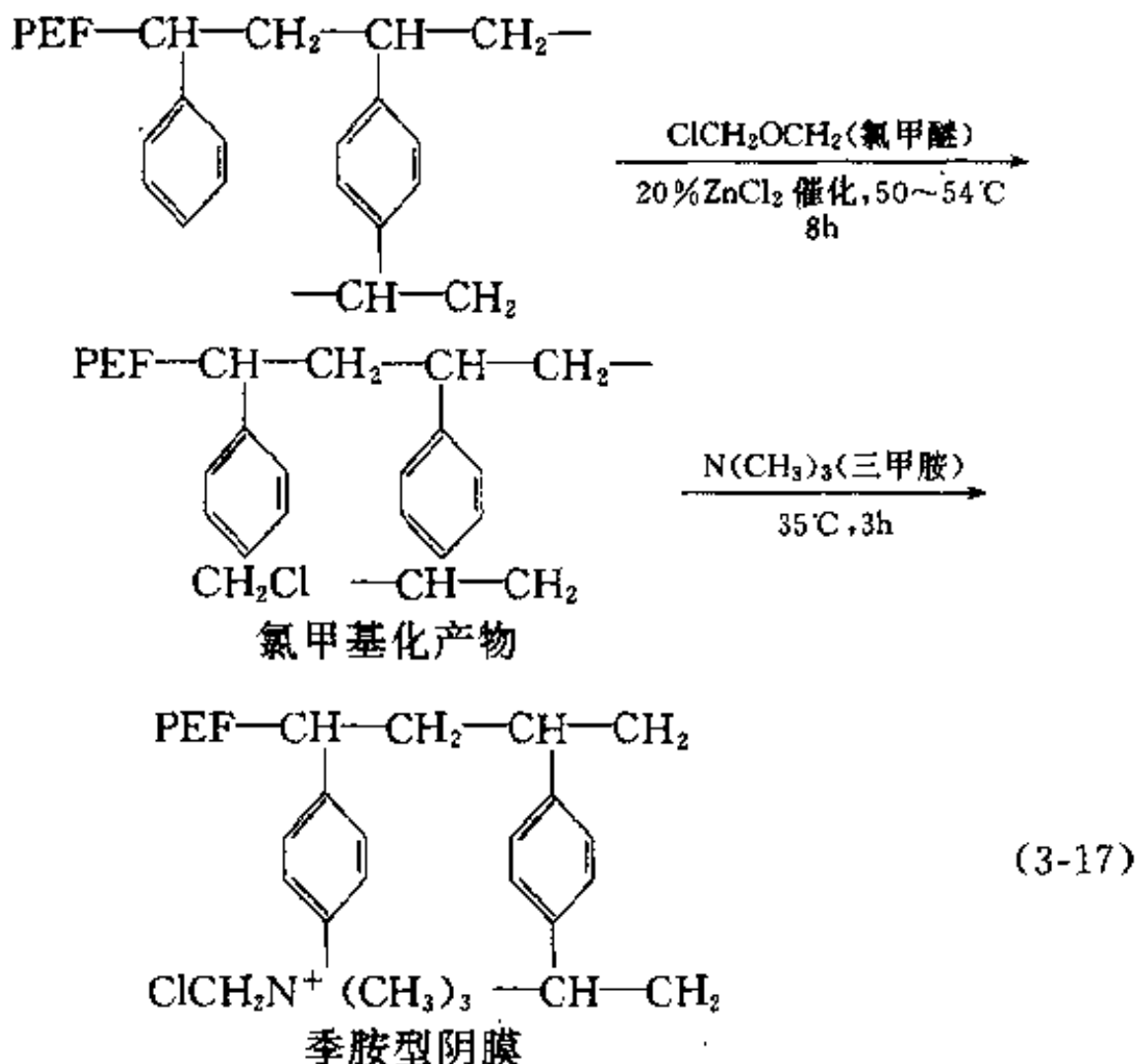
含浸膜经磺化后,即制得阳离子交换膜,其反应机理如下:





磺化条件为：在用 98% 浓硫酸加热到 70℃，硫酸银或二氯乙烷催化使底膜发生溶胀的情况下，反应 8h。硫酸银的用量约为硫酸的 0.25%。由于磺化后的膜用自来水冲洗时，硫酸银与 Cl⁻ 离子生成 AgCl 沉淀，影响膜的质量，改用二氯乙烷可避免这一现象。

如将含浸膜先与氯甲醚进行氯甲基化，再与三甲胺进行胺化即制得阴离子交换膜，其反应机理如下：



氯化时 ZnCl₂ 的用量为氯甲醚量的 20%，胺化液可使用三甲胺甲醇溶液或三甲胺水溶液，其浓度应不低于 2mol/L。如反应温

度低于 35℃,反应时间应适当延长。

这种均相膜的优点是:导电性能良好,离子选择透过性高,制造成本比较便宜,其缺点是制造工艺麻烦,机械强度稍差(现已得到改善),这是目前使用最广的一类膜。

此外,随着辐射化学的发展,国外现已采用辐射接枝聚合的方法,制得聚乙烯均相膜。这种方法容易在固相反应,反应可在低温下进行,反应速度和产品质量容易控制,生成物不含催化剂而纯度高,所以这是一种很有发展前途的制膜方法。

现将均相离子交换膜与异相离子交换膜的性能对比,归纳于表 3-1 中。

表 3-1 均相膜与异相膜的性能比较

均 相 膜	异 相 膜
各部分性质均匀,都是由离子交换树脂组成	各部分性质不同,除树脂外还有粘合剂
孔隙度小	孔隙度大(易渗漏)
厚度小	厚度大
膜电阻小	膜电阻大
耐温性好(可达 50~60℃)	耐温性差(40℃以下)
机械强度差(已得到改善)	机械强度高(指有网膜)
制作较复杂	制作简单
制造成本低	制造成本高

3. 无机离子交换膜的制备

目前电渗析器使用的有机离子交换膜在高温下必然分解,遇氧化剂和受浸化学介质时不稳定,容易结垢并且成本高,对于目前正在发展的高温电渗析不适用。而无机离子交换剂由于它的热稳定性良好,抗辐射,耐氧化,并入的碳原子少以及成本低等特点,制成的离子交换膜是有发展前途的。目前制得的杂多酸盐如磷钼酸

表 3-2 国外生产的商品离子交换膜

厂名	膜的牌号	增强材料	交换基团	厚度/mm	交换容量/ mmol·g ⁻¹	含水率/ %	面电阻/ Ω·cm ²	破裂强度/ MPa	迁移数	化学稳定性		用途
										耐氧化性	耐碱性	
日本德山曹达	Neosebra							(0.5mol/L NaCl)				
	CL-2.5T	有	磺酸	0.15~0.17	1.5~1.8	30~40	2.7~3.2	0.3~0.5	0.98	良好	良好	浓缩、除盐、其他
	CLS-2.5T	有	磺酸	0.15~0.17	1.5~1.8	30~40	2.7~3.2	0.3~0.5	0.98	良好	良好	海水浓缩一价阳离子选择性高
	AV~4T	有	季胺	0.14~0.16	1.5~2.0	20~30	2.7~3.5	0.6~0.7	0.98	稍差	pH<7稳定	同上
	AFS-4T	有	季胺	0.15~0.20	1.8~2.5	30~40	2.7~3.2	0.3~0.5	0.98	稍差	同上	同上
	DFM	有	季胺	0.15~0.20	—	—	—	0.6~0.7	—	稍差	同上	酸扩散渗析
日本旭化成	Aciplex						(海水中)		(0.5~0.25mol/L NaCl)			
	CK-1	无	磺酸	0.23	2.8	38	3.3	0.20	0.91	良好	良好	浓缩、除盐、其它
	CK-2	无	磺酸	0.23	2.8	38	3.3	2.0	0.91	稍差	良好	海水浓缩一价阳离子选择性高
	CA-1	无	季胺	0.23	2.0	37	2.1	1.4	0.97	良好	良好	浓缩、除盐、其它
	CA-3	无	季胺	0.23	2.0	37	2.3	2.2	0.97	稍差	良好	海水浓缩, 一价选择性高
日本旭硝子	Selemon						(0.5mol/LKCl中)		(0.5~1.0mol/L NaCl)			
	CMV	有	磺酸	0.12~0.15	2.2	25	2.5~3.5	0.6~0.8	0.91~0.93	良好	良好	浓缩、除盐、其它
	CSV	有	磺酸	0.23~0.31	—	—	8.0~12.0	0.6~0.8	0.91~0.93	pH~5稳定	—	一价选择性高
	AMV	有	季胺	0.11~0.14	—	—	3.0~4.5	0.4~0.7	0.94~0.96	—	—	浓缩、除盐、其它
	ASV	有	季胺	0.11~0.15	2.1	21	3.5~5.0	0.4~0.7	0.94~0.96	—	—	海水浓缩一价选择性高
	DMV	有	仲胺, 叔胺	0.15~0.23	—	—	—	0.4~0.7	—	—	—	—

厂名	膜的牌号	增强材料	交换基团	厚度/mm	交换容量/ mmol·g ⁻¹	含水率/ %	面电阻/ Ω·cm ²	破裂强度/ MPa	迁移数	化学稳定性		用途
										耐氧化性	耐碱稳定性	
美国机械和铸造公司 (AMF)	AMfion						(0.5mol/L NaCl)		(0.5~1.0 mol/L KCl)			
	C-60	无	磺酸	0.30	1.5	35	5.0	0.31	0.80	中	良	
	C-300	无	磺酸	0.15	0.6	17	5.0	0.39	0.85	良	中	
	A-60	无	季胺	0.30	1.6	28	6.0	0.31	0.82	中	良	
	A-300	无	季胺	0.30	0.6	17	4.6	0.77	0.86	良	中	
美国 Ionac 化学公司	Ionac						(0.1mol/L NaCl)		(0.5/0.1 mol/L NaCl)			
	MC-3142	有		0.15	1.06		9.1	1.3	0.94	不好	稍差	稍差
	MC-3470	有		0.30	1.05		9.6	1.34	0.96	良	良	良
	MA-3148	有		0.18	0.96		10.1	1.34	0.90	不好	稍差	稍差
	MA-3475	有		0.30	0.743		18.0	1.44	0.94	良	良	良
美国离子公司 (Ionics)	Nepton						(0.1mol/L NaCl)		(0.1mol/L NaCl)			
	CR61AZL183	有	磺酸	0.60	2.7	46	12	0.8	0.91	中等	pH<11	除盐用
	CR61AZL065	有	磺酸	1.30	2.3	48	26	2.8	—	中等	稳定	极室隔膜
	AR111BZL183	有	叔胺、季胺	0.60	1.8	43	12	0.9	0.96	不稳定	pH3~9	除盐用
	AR111BZL065	有	叔胺、季胺	0.90	1.8	43	30	2.8	—	不稳定	稳定	极室隔膜

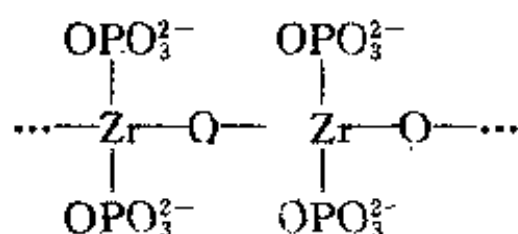
表 3-3 我国研制生产的离子交换膜

膜名称	牌号	母体	外观	厚度/ mm	含水率/ %	交换容量/ mmol · g ⁻¹	面电阻/ Ω · cm ²	选择性/ %	化学稳定性	破裂强度/ MPa	研制生产者	用途
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
聚丙烯 异相膜	MPP 阳 阴	PP-ST -DVB	平整、 黄色稍有 弹性浅蓝 色	0.38 ~0.40	45.7 29.7	2.91 1.75	10~15 12~16	>95 >94	较好	>0.7	上海化工厂	淡化、浓缩 化工分离、废 水处理
聚氯乙烯 半均相 两性膜	AKM	PVC-ST -DVB	浅棕色、 半透明状	0.25~ 0.45					较好		晨光化工 研究院	压渗析酸碱 分离
涂浆法 聚氯乙烯 均相阳膜	DS-01		浅棕色、 半透明状	0.18~ 0.22	22~25	1.68~2.01	<5	>95	较好	>0.3	上海化工厂	淡化、浓缩 化工分离、隔 膜电解
涂浆法 过氯乙烯 均相阳膜	DS-02	PVDC- ST-DVB	黑色、 平整光洁、 可拆	0.19~ 0.25	25~30	1.8~2.2	<5	>95	较好	>0.4	国家海洋 局二所	淡化、浓缩 化工分离、隔 膜电解
全氟磺 酸均相阳 膜	QF-1	四氟 乙烯磺 化氟膜	微黄色、 半透明状	0.4~0.5	25~30	>0.83	<10	>94	很好	>0.6	晨光化工 研究院,天 原化工厂	氯碱工业制 碱

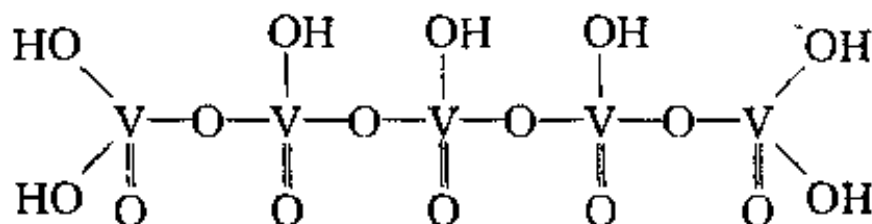
续表 3-3

膜名称	牌号	母体	外观	厚度/ mm	含水率/ %	交换容量/ mmol·g ⁻¹	面电阻/ Ω·cm ²	选择性/ %	化学稳定性	破裂强度/ MPa	研制生产者	用途
涂浆法 乙丙橡胶 均相阳、阴 膜	KM AM	乙丙 橡胶 乙二 烯 乙二 烯 苯 基	棕黑色 红棕色	0.45~ 0.50	33~34 26	2.5~3.0 2.5~2.6	5~6 13	96.2 83.6	较好	>0.6	核工业部 北京五所	淡化、化工 分离, 废水处理
甲基丙 烯酸二甲 胺乙二均 相阻膜	D ₁ D ₂	甲基 丙二 胺 乙二 均	柔软, 平整, 挺 硬、稍脆	0.1~ 0.15 0.1~0.5	~15 ~20	1.5 2.5			耐酸 性好		晨光化工研 究院	酸和盐渗析
聚四氟 乙烯均相 阳、阴膜	F ₄₆ 1,3,5 <阳>2,4, 6 阴	F46-St -DVB	浅色半 透明状, 乳白色	0.15~ 0.25	20~30	1~2	50~100	~98	极好	0.6~0.8	上海原子 核研究所	物质纯化, 废水处理
环氧型 均相阴膜	EPA-1	EPO-PA	浅棕色、 半透明状	0.12~ 0.18	30~40	>2.0	<10	>92	较好	>0.7	温州绝缘 材料厂 国家海洋 局二所 镇海环保 设备厂	淡化, 废水 处理
聚偏氟 乙烯均相 阴膜	F201	聚偏 氟乙 二乙 苯	浅色、半 透明状	0.22	28	1.80	<10	~90	很好	>1.0	中科院上 海有机所	回收酸渗析 膜

铵,水合氧化物酸盐如磷酸锆和钒酸铝等都是具有实用价值的。其化学结构式如下:



磷酸锆



聚五钒酸

无机离子交换膜的制法有两种,即压榨熔接法和铸膜液铸膜,现将铸膜液铸膜法简介如下:

由无机离子交换剂和聚偏氟乙烯粘合剂,二甲基乙酰胺作固化剂组成铸膜液。离子交换剂与粘合剂、固化剂的比例分别为 75 : 25 和 85 : 25,配好的铸膜液在玻璃板上成形刮膜,膜在 80~100℃ 下于保温器或蒸汽中保存,这种膜挠性较好,称挠性膜。美国加利福尼亚州布纳特实验室就用这种方法制成磷酸锆阳离子交换膜及水合氧化钪阴离子交换膜,目前这种膜已开始小规模应用。

国外生产的商品离子交换膜及其性质见表 3-2,我国生产的几种离子交换膜及其性质见表 3-3。

第四节 电渗析装置

电渗析装置主要包括电渗析器本体及辅助设备两部分。其中电渗析器本体是由膜堆、极区和夹紧装置三部分组成的。附属设备是指各种料液槽、水泵、直流电源及进水预处理设备等。

膜堆主要由交替排列的阴、阳离子交换膜和交替排列的浓、淡室隔板组成。极区包括电极、极水框和保护室。夹紧装置是由盖板和螺杆组成的。

一、对电渗析器的要求

1. 对设备构造要求

电渗析器应能长期稳定运行,结构上应不易产生结垢、沉淀,即使生成了也便于清除。耗电要小,应尽可能减少漏电,防止漏水,降低膜和水溶液的电阻,以提高电流效率。装置应具有便于检查、拆卸以及膜的更换等特点。

2. 所用材料应具备的条件

应有良好的抗化学腐蚀性能。有足够的机械强度,易于加工。电绝缘性能好。长期使用不变形、不变质。

3. 对膜的要求

膜的性能要稳定,能维持长期运转,防止在膜表面析出难溶盐类。

目前国外广泛使用的板框型电渗析器的结构如图 3-6 所示。

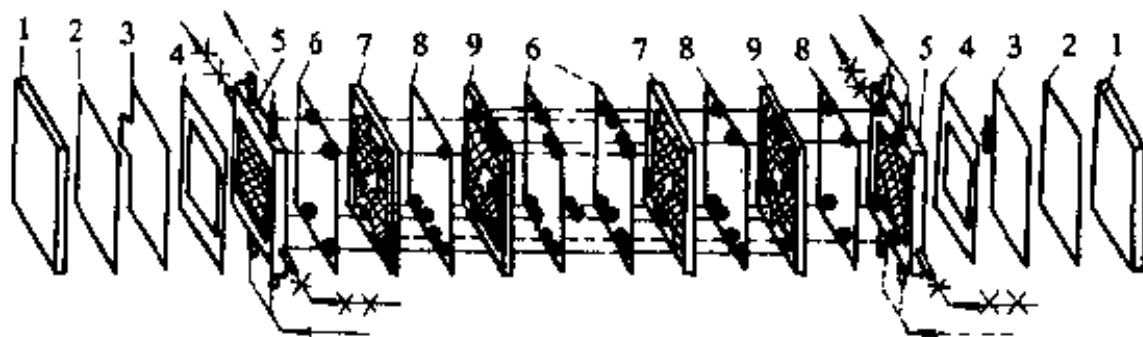


图 3-6 电渗析器基本结构

1—压紧板;2—垫板;3—电极;4—垫圈;5—导水、极水板;

6—阳膜;7—淡水隔板框;8—阴膜;9—浓水隔板框;

××淡水;— —浓水;— —极水

二、电渗析器的主要部件

1. 离子交换膜

离子交换膜是电渗析器的核心,有关离子交换膜的内容前节已做了详细介绍。这里要强调组装前对膜的处理,首先要将膜放在操作溶液中浸泡 24~48h,使之与膜外溶液平衡,然后才能剪裁打孔。膜的尺寸大小应比隔板周边小 1mm,应比隔板水孔大 1mm。

电渗析停运时,应在电渗析器中充满溶液,以防膜发霉变质,或膜因干燥收缩变形甚至破裂。

2. 隔板

隔板放在阳、阴膜之间,起着分隔和支撑阳、阴膜的作用,并形成水流通路,构成浓、淡隔室。隔板上有进出水孔、配水槽和集水槽、流水道及过水道,其结构如图 3-7 所示。

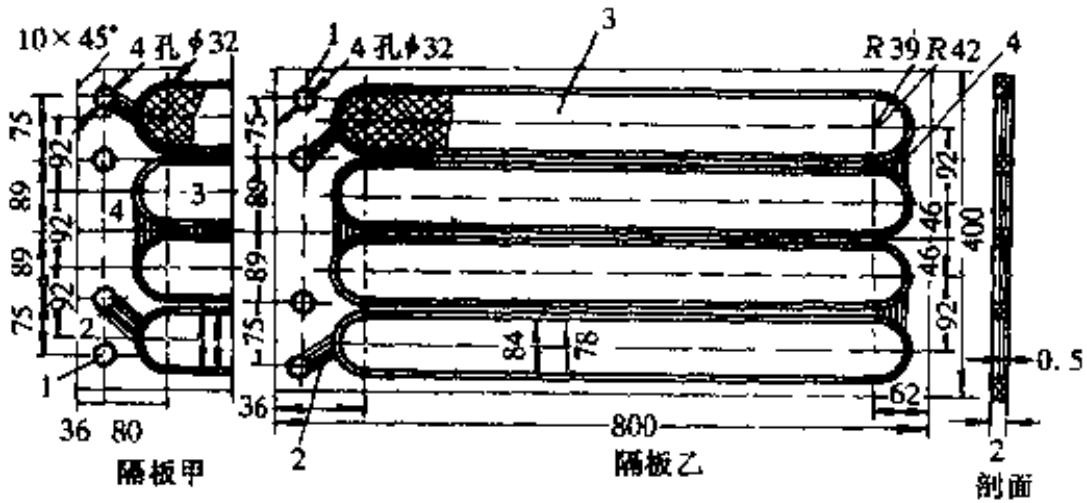


图 3-7 隔板结构示意图

- 1—进出水孔; 2—流水道;
3—配水槽和集水槽; 4—过水道

隔板常和隔网配合粘结在一起使用,隔网起着搅拌作用,以增加液流的紊流程度。隔板应用非导体材料,能耐酸、碱腐蚀,尺寸稳定并具有一定弹性,以便于密封。常用的隔板材料有软聚氯乙烯、聚丙烯、合成橡胶等。隔板厚度应为 0.5~2.0mm,以薄隔板为宜。隔板的水流道要大,以提高膜的有效利用面积,隔板上配水槽和过水道不宜太浅、太宽,以保证水流畅通和避免浓、淡室窜水。隔板厚度要均匀平整,便于组装。隔板分浓室隔板和淡室隔板两种,它们的结构完全一样,只是进出水孔位置不一样。

按水流方式的不同,隔板又可分为有回路隔板和无回路隔板两种。有回路隔板依靠弯曲而细长的通道,达到以较小流量提高平均流速的效果。并且在膜面上引起搅动,产生紊流现象。无回路隔板是使液流沿整个膜面流过的形式,它是利用不同形式的隔网使

液流产生紊流,这两种隔板的形式如图 3-8 所示。

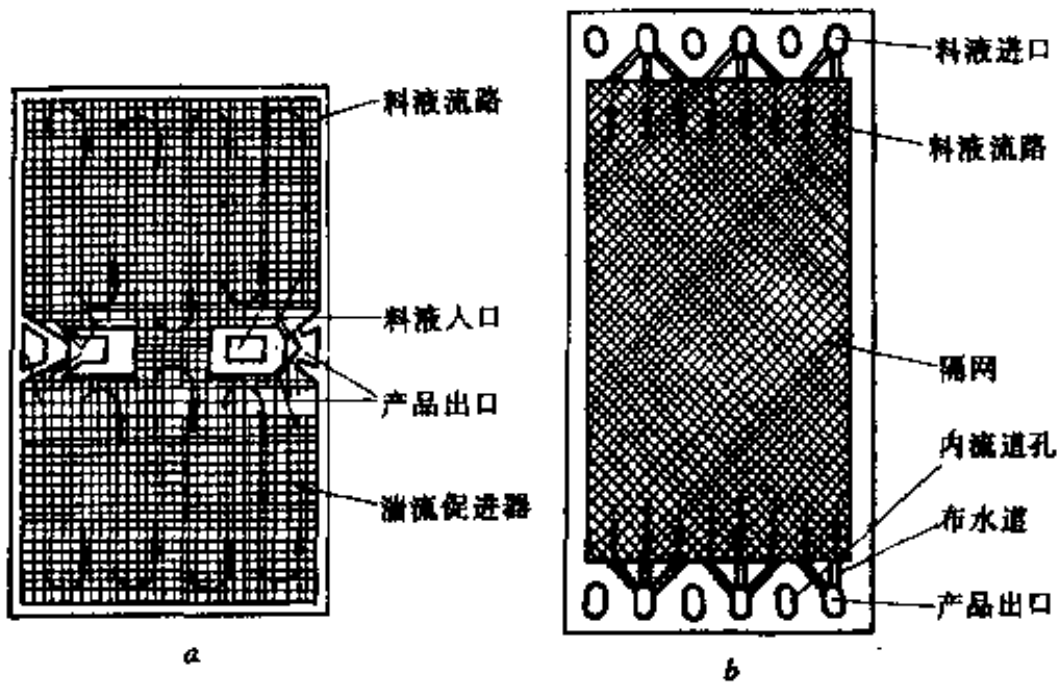


图 3-8 两种形式隔板

a—有回路隔板;b—无回路隔板

为了支撑膜和加强搅拌作用,使液体产生紊流,在大部分隔板流道中,均粘贴或热压上一定形式的隔网,常用的隔网类型有:鱼鳞网、编织网、冲膜网及挤塑网等。最近开发了一种离子交换导电网,它是由含有离子交换活性基团的材料制成的(就是在玻璃丝上涂以交换剂)。因此它具有离子交换、电迁移和电再生的作用。实际上它就是一种网状树脂,在水溶液中,树脂网中的活性基团带一定电荷,带相反电荷的反离子,可以与溶液中的同性电解质离子发生交换。这就强化了离子在隔网中的电迁移作用,故离子交换导电网比普通惰性隔网有较高的脱盐率。试验表明,使用这种隔网一般除盐率可提高 10%~15%。

采用离子交换导电隔网时,在每对膜中叠合放置阴、阳离子交换隔网各一层,阳膜一侧放阳隔网,阴膜一侧放阴隔网。淡室中由于导电隔网的存在,加速了离子在水溶液中的迁移速度,改善了电渗析器中膜表面离子的贫乏状态,从而会减少浓差极化现象。此外,即使在高电流密度下运行,水被解离后产生的 H^+ 离子和 OH^-

离子,对导电隔网上的阳、阴离子还可以起到电再生作用。目前这项技术还处于研究阶段,它对于制备纯水具有更好的作用。

3. 电极

电极设在膜堆两端,连接直流电源,作为电渗析除盐的推动力。所以电极也是电渗析器的主要部件之一。它直接影响电渗析器的正常运行和除盐效果。

(1)电极应具备的条件。电渗析器中电极一般应具备以下条件:

1)具有良好的化学稳定性和电化学稳定性。最好既能耐阳极氧化,又能耐阴极还原,这种材料可用于阳极和阴极。

2)导电性能好,电阻小。

3)机械性能好,便于加工和装卸。

4)原材料价格便宜。

(2)电极材料。电渗析用电极材料主要有石墨、铅、不锈钢及钛涂钉等材料。

石墨电极可用作阳极和阴极,厚度 20~30mm。它具有价格低,无毒的优点,但质重而脆易耗损。石墨电极经石蜡或树脂浸渍处理后,可以延长使用寿命。

铅电极可作为阳极和阴极,它可用于低盐水和硫酸盐水溶液中,铅电极容易加工,厚度 3~5mm。但它的价格较贵,易腐蚀,具有毒性。

不锈钢电极一般用作阴极,对于含氯量低的重碳酸盐型水,在低电流密度和低温时(30℃以下)亦可用作阳极,厚度 2~3mm。不锈钢容易加工,材料来源丰富。

钛涂钉电极可作为阳极和阴极,是一种耐腐蚀性能较好的电极,但加工较困难,价格较贵,可以做成丝状、网状和板状电极。

此外,还有磁性氧化铁、镀铂钛板以及铂电极等。

4. 极框

极框放在电极和膜之间,是供极水流通的隔板,它起着排气和支撑膜堆作用。在构造上应保证有足够大的极水流速,能有效地冲

刷电极表面,以防止电极反应产物在极室内析出与沉积。如电极反应产生的气体附着于电极表面时,会引起槽电压上升,所以构造上要求易于排除这些气体。一般采用有回路隔板以提高流速防止沉积。

5. 保护室

为了保护离子交换膜,部分电渗析器还设置了专门的保护室,亦称缓冲室。即在极室与膜堆之间再放置一块极框(即保护隔板,与浓、淡室隔板相似),叠放一张阳膜或抗氧化膜,即组成保护室。保护室水流可与极水串联。

6. 夹紧装置

用来夹极室、保护室及膜堆的装置,称为电渗析器的夹紧装置,其作用是使电渗析器在运行时,不致于产生水的内漏和外漏现象。

夹紧装置一般采用钢板和槽钢组合型及铸铁成型压板两种。钢板和槽钢组合型,即上下压板采用厚度为 20mm 左右的普通钢板,再用槽钢加固,四周用螺杆锁紧。由于目前膜和隔板厚薄不太均匀,所以组装时膜堆也不平整,在锁紧过程中,钢板随膜堆情况有适量变形,可弥补膜堆的不平整缺陷。铸铁成型压板,可用螺杆锁紧,也可用液压设备压紧。压紧时膜堆受压应保持均匀,因此用螺杆锁紧时,每边螺杆应取单数,以膜堆中心为轴对称。采用液压机锁紧时,应以方形中心为力点,压紧力要适当,过小和过大都不宜,以锁紧后不变形不漏水为宜,一般锁紧力不超过 0.35MPa。

三、电渗析器的组装

1. 基本概念

(1)膜对和膜堆。膜对是由 1 张阳膜、1 张浓(或淡)室隔板、1 张阴膜、1 张淡(或浓)室隔板组成的一个淡水室和一个浓水室构成的电渗析的基本脱盐单元。

膜堆则是将许多膜对组装在一起而构成的。

(2)级。电渗析器设置的电极对数称为级,如一台电渗析器设一个阳极和一个阴极时,则称其为一级。

(3)段。一台电渗析器中浓、淡水隔板水流方向一致的膜堆称为一段。水流方向每改变一次,段数就增加1。

(4)台。用夹紧装置将各部件组成一个电渗析器,称其为一台。它可以是一级一段,一级多段,多级一段或多级多段等形式。

(5)系列。把多台电渗析器串联起来成为一次除盐流程整体,称其为系列。如将两台电渗析串联为一组称为一系列,如果有两组电渗析,即称为两系列。

2. 组装形式

(1)并联组装。水流同向通过膜堆的组装形式,称为并联组装。如图3-9a所示的为一级一段并联,如图3-9b所示为二级一段并联,其特点是产水量与膜对数成正比,适用于产水量大而水质要求不高的场合。

(2)串联组装。水流由前一个膜堆出来再改变方向进入后一个膜堆的组装形式,称为串联组装。如图3-9c所示为一级二段串联,如图3-9d所示为二级二段串联。串联组装形式适合于处理水量较小,除盐率要求较高的一次除盐场合。

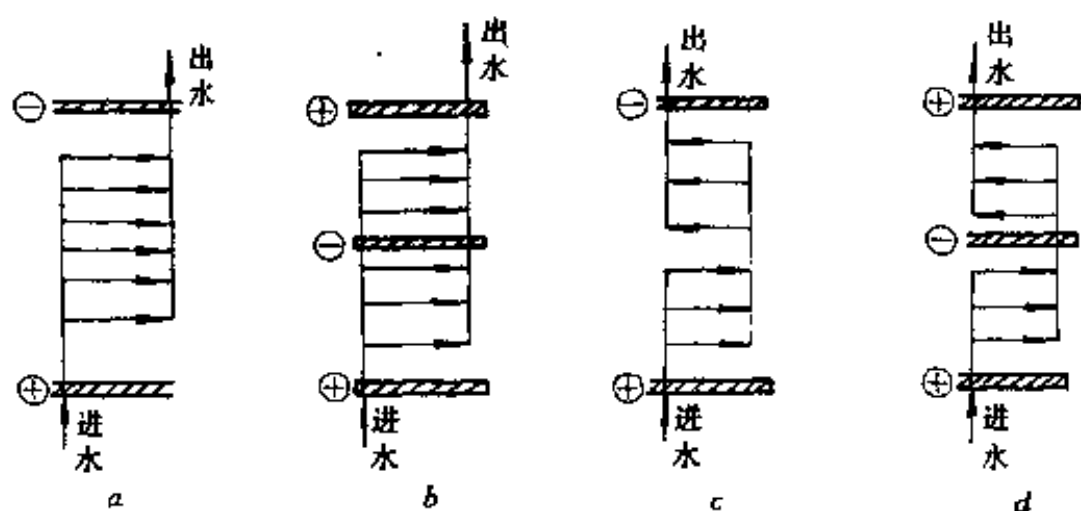


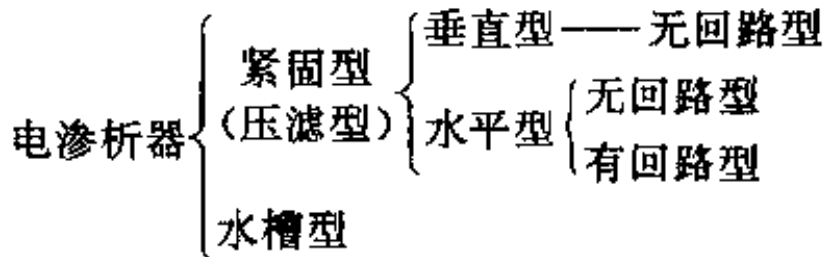
图3-9 电渗析器中不同流向的组装形式

a—一级一段并联;b—二级一段并联;c—一级二段串联;d—二级二段串联

此外,还有将并联和串联组装同时使用的,称为并、串联综合组装,以同时满足产水量和水质的要求。

3. 电渗析器的种类

目前流行的电渗析器有两种：即紧固型和水槽型电渗析器。前者主要是由隔板与膜交替排列组成电渗析的浓、淡隔室及两旁的电极室，并用夹紧装置锁紧组装而成。而后者是由单位槽和隔板交替排列配合而组装起来的，它的构造比紧固型要简单些。目前应用最多的是紧固型电渗析器。常用电渗析器分类如下：



(1) 紧固型电渗析器。根据离子交换膜的安放位置，紧固型电渗析器可分为垂直型和水平型两种。

紧固型(压滤型)电渗析器是将离子交换膜与隔板相互交错地重叠在一起，构成淡化室与浓缩室，并把电极设在两端，像压滤机

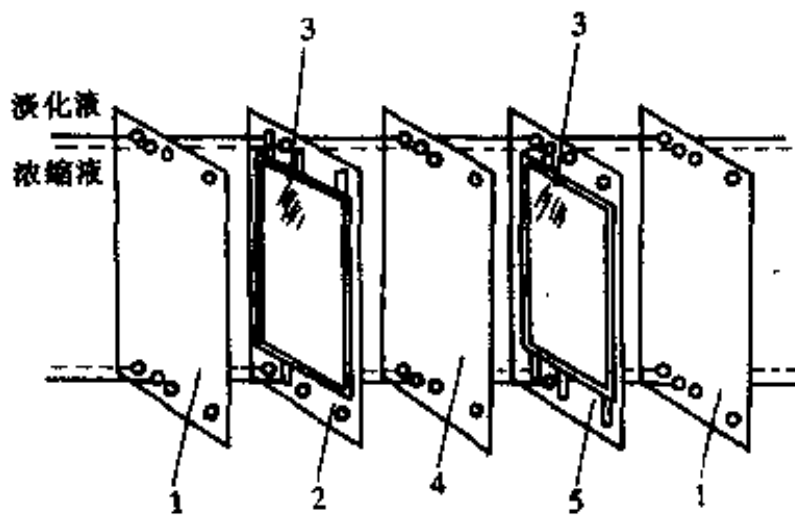


图 3-10 电渗析器内部结构

1—阴离子交换膜；2—淡室隔板；
3—隔板网；4—阳离子交换膜；5—浓室隔板框

那样，从两端锁紧固定而成的。其内部构造如图 3-10 所示。在膜与膜之间夹有隔板和隔网，既能避免膜之间的相互接触，又能防止浓度极化。压滤型电渗析器的垂直型组装如图 3-11 所示。

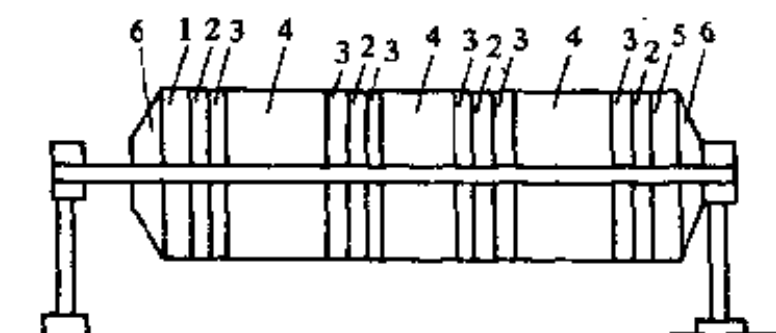


图 3-11 压滤型电渗析垂直组装示意图

1—阳极室, 2—供液框, 3—压紧框;

4—离子交换膜堆, 5—阴极室, 6—压力机

水平式组装的电渗析器构造如图 3-12 所示。

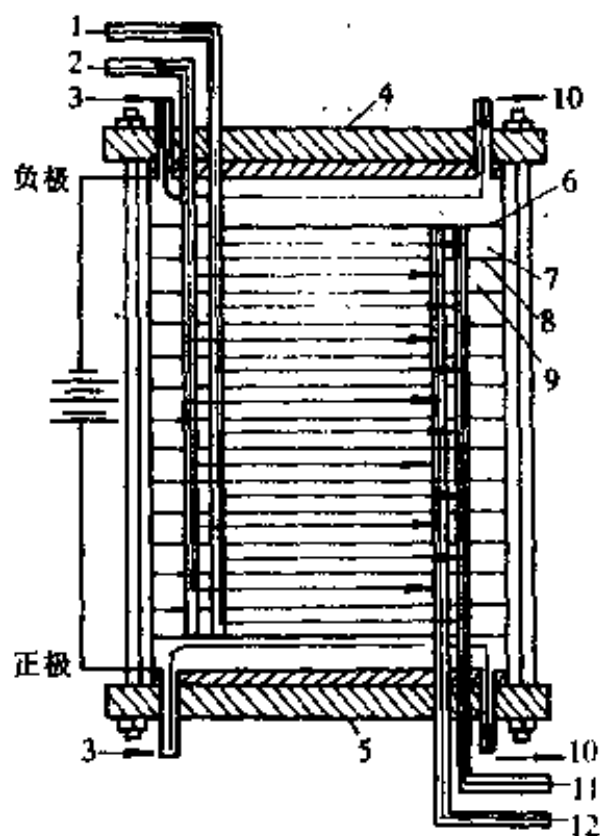


图 3-12 水平式组装的电渗析器

1—原水入口, 2—浓水入口, 3—极水入口, 4—上顶板, 5—下顶板;

6—阳膜, 7—淡室隔板, 8—阴膜, 9—浓室隔板, 10—极水出口;

11—淡水出口, 12—浓水出口

(2)水槽型电渗析器。把许多单室(所谓单室就是将两种膜的

周围用粘合剂直接或间接粘在一起而形成的袋状电渗析槽)排列在聚氯乙烯或木制的水槽中,并在水槽两端设置极室,就构成水槽型电渗析器。图 3-13 为单室剖面示意图,图 3-14 为槽内排列着单室结构的示意图。

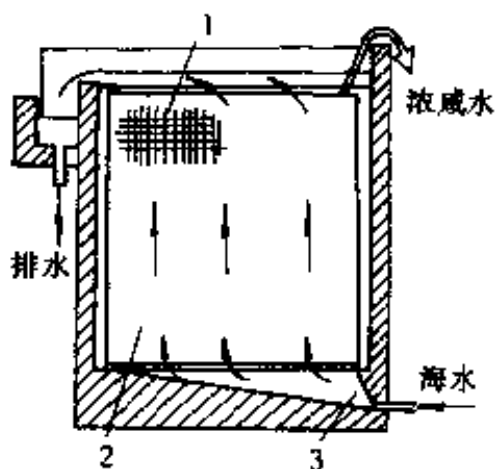


图 3-13 水槽型电渗析器的单室构造

1—隔网;2—浓缩室;3—整流构造

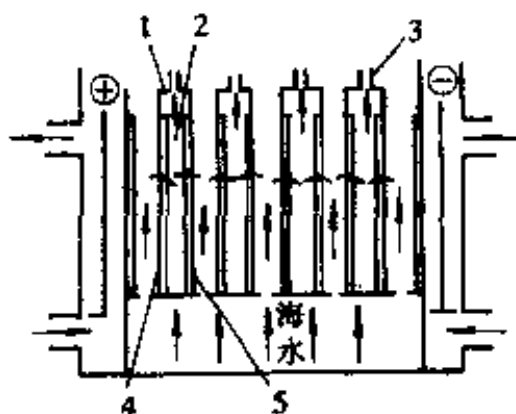


图 3-14 联合水槽型电渗析槽

1—单室;2—浓缩室;3—浓咸水出口;

4—阳离子交换膜,5—阴离子交换膜

在水槽型电渗析槽中,原水在流经单室之间的过程中,通过直流电场作用使离子浓缩于袋中,而被浓缩的盐水则通过设在各室的浓水出口排出。这种水槽型电渗析的浓缩液不能循环,所以被用于除盐为目的是不合适的。压滤型和水槽型两种电渗析器的特征见表 3-4。

表 3-4 压滤型和水槽型电渗析器的特征

项 目	压 滤 型	水 槽 型
使用场合	除盐和浓缩	浓 缩
构 造	全部装置可紧凑地组装在一定空间内,能设置很多隔室	外观不美,但构造简单组装容易
浓 缩 度	一般较低,但必要时可提高	高
膜的更换和检修	比较困难	比较容易
膜间距	0.75~1.00mm	比压滤型稍大些

第五节 电渗析运行工艺参数

一、极限电流密度及其测定

在电渗析除盐过程中,对一定含盐量的水而言,电渗析器中流过的电流密度有一个最高值。当电流超过此值时,就会发生极化,此时的电流密度称为极限电流密度。

1. 极限电流密度公式

根据菲克(Fick)扩散定律,考虑到单位面积上,反离子在膜中的迁移量等于离子在溶液中的电迁移量与浓差扩散迁移量之和,在极化临界状态时,可建立下列公式:

$$\bar{\tau} \frac{J_{\text{lim}}}{F} = \tau \frac{J_{\text{lim}}}{F} + D \frac{c}{\delta} \quad (3-18)$$

式 3-18 整理后得:

$$J_{\text{lim}} = \frac{FDc}{(\bar{\tau} - \tau)\delta} \quad (3-19)$$

式中 $\bar{\tau}$ ——反离子在膜中的迁移数;

τ ——离子在溶液中迁移数;

J_{lim} ——极限电流密度, A/cm²;

c ——除盐室溶液的主体浓度, mg/L;

δ ——浓差扩散层的厚度, mm;

D ——扩散系数, cm²/s;

F ——法拉弟常数, 96500C/mol。

由上式看出,极限电流密度 J_{lim} 与除盐室溶液的主体浓度 C 成正比,而与浓差扩散层的厚度 δ 成反比。这是极限电流密度的最基本公式。

有关扩散层厚度 δ 的求法,1960年威尔逊(Willson)提出如下表达式:

$$\delta = \frac{K'}{vd} \quad (3-20)$$

式中 v ——淡水室中水的线速度, cm/s;

K' ——试验常数;

d ——淡水室厚度, cm。

将式 3-20 代入式 3-19 中,令

$$K = \frac{FDd}{(\tau - \tau)K'} \quad (3-21)$$

得

$$J_{lim} = Kvc \quad (3-22)$$

公式 3-22 为威尔逊公式,式中 K 是一个综合经验系数,需要试验求出。1963年威尔逊又对上式进行了修正,提出了如下公式:

$$J_{lim} = Kv^{0.5}c \quad (3-23)$$

后来又进一步提出极限电流密度的一般表达式:

$$J_{lim} = Kv^m c^n \quad (3-24)$$

式中 m ——流速指数, m 在 0.33~0.90 范围内;

n ——含盐量指数,一般取 $n=1$ 。

最终极限电流密度表达式为:

$$J_{lim} = Kv^m c \quad (3-25)$$

式中 K 和 m 需由试验确定。

2. 极限电流密度的测定

极限电流密度的测定方法有:电压-电流法, pH-电流法等,目前应用最多的是电压-电流法,现简述如下:

测定膜堆电压,然后计算出膜对电压,用平均膜对电压绘制电压-电流曲线。将测定结果绘于坐标图上,如图 3-15 所示。

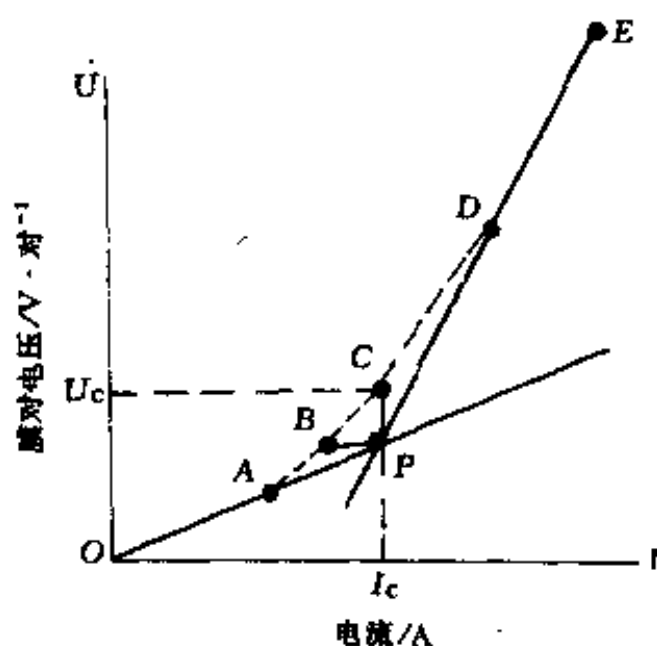


图 3-15 电压电流曲线

由图 3-15 看出,从拐点 A 开始,直线斜率明显增大。最后测出 OA、AD、DE 三个线段,将 OA 和 DE 延长线交于 P 点,将 P 点引垂线交 AD 线于 C,由 C 点向纵、横坐标引垂线得 I_c 和 U_c , I_c 点可作为极限电流密度。此时可测出淡水进出水含盐量,求出淡水的对数平均含盐量。根据膜的有效利用面积,可求出极限电流密度。

根据式 3-25 $J_{lim} = Kv^m c$ 的对数形式,得

$$\lg J_{lim} = \lg K + m \lg v + \lg c \quad (3-26)$$

整理后得:

$$\lg K + m \lg v = \lg J_{lim} - \lg c \quad (3-27)$$

$\lg K$ 和 m 是二元一次方程式中的两个未知数,独立的两次变化流速,可测得两个 J_{lim} 和 c ,列出两组方程式,即可求得 m 和 K 值。

准确测定电渗析的极限电流密度,是保证电渗析正常运行的主要技术参数,我国学者根据国内外的经验,提出了极限电流密度的测定方法,可供设计、制造和应用单位使用。极限电流密度的测定方法详见附录 2。

二、电渗析的浓度极化与结垢

电渗析运行过程中,常会出现效率下降,其原因主要是浓度极化。现将电渗析的膜堆和电极极化现象介绍如下。

1. 离子交换膜的极化与结垢

电渗析除盐时,由于离子在膜内的迁移数与溶液中的迁移数有较大的差异,就会引起浓差极化,当膜表面附有某些盐类沉淀或受水污染而附着一些杂质时,又会引起和加剧膜的极化。由极化引起膜堆电阻急剧上升,电耗增加,设备内部结垢甚至堵塞,从而使淡水水质下降,甚至会造成电渗析无法运行。因此研究膜的极化现象对保证淡水水质,降低电耗和维持电渗析器的正常运行,延长使用寿命都具有很重要的意义。

现以阳膜为例,分析极化发生的过程,图 3-16 表示阳膜两侧

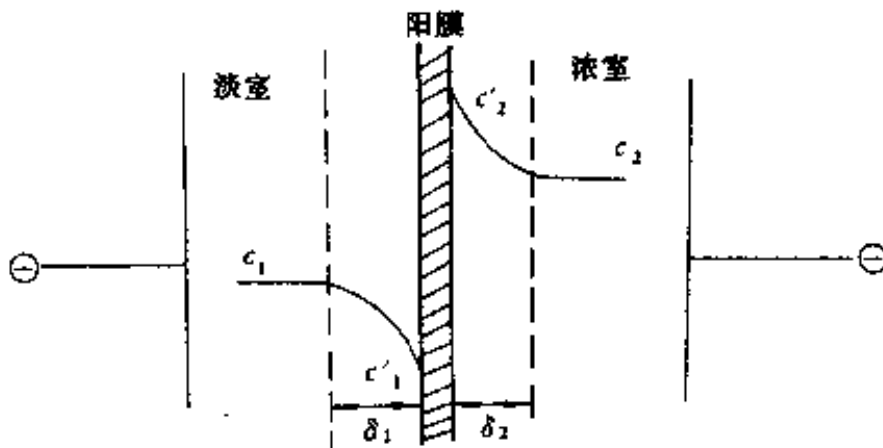


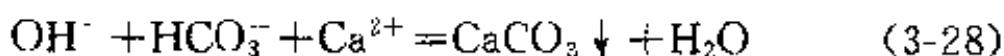
图 3-16 阳膜极化现象

c_1, c_2 —膜两侧溶液中阳离子浓度; c'_1, c'_2 —膜两侧界面上阳离子浓度; δ_1, δ_2 —淡、浓室界面层厚度

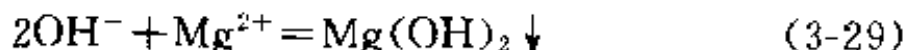
的极化现象。设阳膜两侧淡室和浓室中某阳离子浓度分别为 c_1 和 c_2 , 当有电流通过时,膜左侧阳离子从淡室向右侧浓室中迁移。由于阳离子在阳膜处迁移数大于它在溶液中的迁移数,因此该阳离子在溶液中的迁移不足以补充它在膜中的迁移,造成膜左侧界面层 δ_1 内阳离子浓度比溶液中低,即 $c'_1 < c_1$ 。同时,膜右侧界面层 δ_2 内阳离子浓度比溶液中高,即 $c'_2 > c_2$ 。它们的差值随电流的增高而

增大,当电流继续升高到某一极限值时,使 c'_1 的浓度降低到趋近于零,此时的 c_1 与 c'_1 的浓度差达到最大,扩散速度亦增至最大,仍满足不了操作电流的需要,界面层电阻急剧升高,于是外加电场迫使 H_2O 电离生成 H^+ 和 OH^- 离子,由 H^+ 离子透过膜代替承担传递电流任务。同理,当电流增加到一定值时,阴膜的淡室界面层内阴离子浓度趋近于零,水离解产生的 OH^- 离子开始透过膜大量迁移,这种现象就称为浓度极化,此时的电流密度称为极限电流密度。

当发生极化现象时,在阳膜淡室一侧,由于 H^+ 离子穿过膜迁移到浓室,而使淡室 pH 值开始上升,当 pH 值达到 8.2~8.4 左右时,它与水中的重碳酸根离子及钙离子反应生成碳酸钙沉淀而沉积在膜表面,即:



当 pH 达到 9~10 时,则有游离的 OH^- 离子与镁生成氢氧化镁沉积在膜表面,即:



同样,在极化时阴膜的浓室一侧由于 OH^- 离子的迁入,而使 pH 值上升,也会出现类似的结垢现象。

结垢的另一个原因是,当电渗析器通电时,浓室两侧阴、阳膜的扩散界面层内,阴、阳离子的浓度都分别明显升高,当界面层内某些阴、阳离子的浓度积大于其溶度积时,则会析出盐类,沉积在膜表面。如往往在阴膜的浓室一侧表面上形成硫酸钙、硫酸钡和硫酸锶等结垢物,而这类垢即使在酸中也不易溶解。

2. 电极的极化与结垢

在本章第二节电渗析原理中,已介绍了电极反应的原理。电极的极化主要包括电极表面存在着的浓差极化和电化学反应。

电极的浓差极化,是由于电极反应放电时,放电离子在电极表面层的浓度低于电极液中的浓度。在电极表面层同样存在着一个扩散界面层 δ 。以阴极为例,如图 3-17 所示, H^+ 离子在阴极得到电子,生成氢气析出,使阴极表面 H^+ 离子浓度降低,而 OH^- 离子浓

度增加,由于浓度差原因,迫使 H^+ 离子向阴极表面扩散,而 OH^- 离子向溶液中扩散,致使阴极溶液的 pH 值上升,因此同样会发生碳酸钙 ($CaCO_3$) 和氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$) 沉积在电极表面,形成结垢。阳极浓差极化则与此相反,当 OH^- 离子在阳极失去电子,生成氧气。而 H^+ 向电极液扩散,使电极液的 pH 值下降,一般不会产生沉淀和结垢现象。但由于 pH 值降低,会使阳极产生腐蚀。

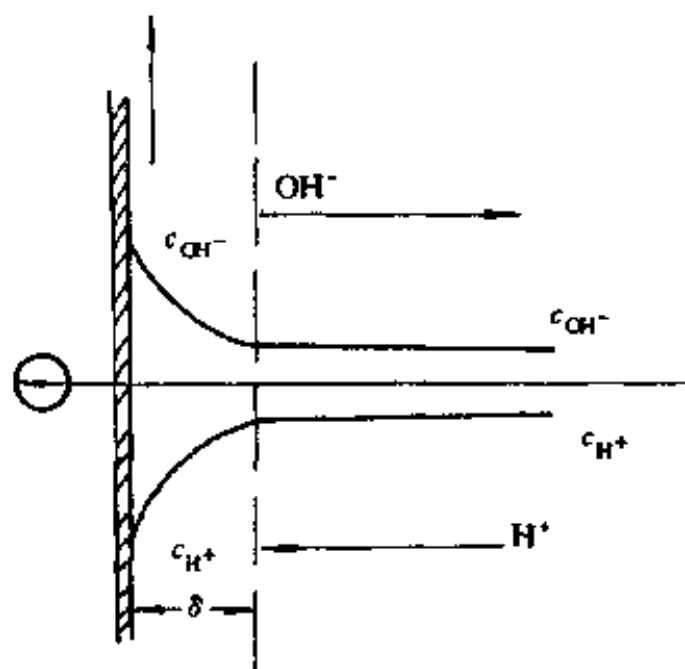


图 3-17 阴极浓差极化现象

3. 极化结垢的危害及防止

发生浓度极化时会产生沉淀结垢,附着在离子交换膜的表面,甚至渗入到膜内部,容易堵塞水流通通道,既增大电阻又减少了膜的有效面积,是十分不利的。极化时使一部分电流消耗在迁移 H^+ 和 OH^- 离子上,使电流效率下降,由于 H^+ 离子使水的 pH 值变化而生成沉淀,都会影响电渗析的正常运行。因此必须减少和防止极化现象。

防止极化现象产生的主要措施是选择合适的工作电流密度,通常应选在极限电流密度以下运行。另一种措施是采用倒换电极法来防止沉淀结垢。随着直流电源正、负极的倒换,原来浓水室阴膜表面的沉积物,则可在新的脱盐室中溶解。还有在浓水系统中加

酸,使 pH 值为 3.5~4.5。或加隐蔽剂如六偏磷酸钠等,以防止硫酸钙沉淀。对于膜堆的保养,目前多采用定期酸洗 (HCl1%~2%),以防止和除去有害物。为了防止阴极室结垢,最好选用软水或酸性水 (pH 值 2~3)作阴极水,可以有效地防止结垢现象。有关防止极化结垢的方法,将在电渗析运行一节详细介绍。

三、流速与压力的确定

电渗析器都有自身的额定流量,流量过大进水压力过高,设备容易产生漏水和变形。流量过小时,达不到正常流速,会使水中微量的悬浮物沉积在膜上,使水流压力上升。同时电渗析器会由于流速太低达不到紊流状态,造成滞留层过厚,这样很容易产生极化结垢,而使电渗析脱盐率下降。流速过低还容易造成隔板室内水流不均匀,也容易造成极化结垢,这些都会影响电渗析器的正常运行。因此一台电渗析器,不但要有流量的上限,也要有流量的下限,以保证合适的流速,目前一般隔室中的流速宜控制在 5~25cm/s,进水压力一般不超过 0.3MPa 为宜。

四、对进、出水水质的要求

电渗析除盐就是将水中的溶解盐类除去的过程。即经过电渗析处理后的水,剩余含盐量较少,所以将这种处理过程称之为“除盐”过程。

一般除盐水可分为以下几类,即:初级除盐水,含盐量在 5~50mg/L;除盐水(普通蒸馏水),含盐量在 1~5mg/L,电阻率为 $(0.1 \sim 1.0) \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$;纯水(去离子水),含盐量在 0.1~1.0mg/L,电阻率为 $(1 \sim 10) \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$;高纯水,含盐量在 0.1mg/L 以下,电阻率为 $10 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

电渗析水处理技术,一般作为制取除盐水或作为制备纯水及高纯水的前处理(或称预处理)较为经济。电渗析是无法直接制取纯水和高纯水的,因为这样是不经济的,而用填充床电渗析,则可直接制取高纯水。

电渗析目前用于水处理的除盐范围在各国不尽相同,如美国认为原水含盐量在 200~5000mg/L;日本提出含盐量在 500~

10000mg/L, 而 1000~8000mg/L 最经济; 前苏联提出含盐量在 3000~8000mg/L 最合适。我国通过近年来的实践经验, 提出电渗析的除盐范围见表 3-5。

表 3-5 电渗析除盐范围

处理对象	水的用途	水中含盐量/mg·L ⁻¹	
		原 水	处 理 水
海 水	生活用水	25000~35000	500~1000
苦咸水	生活用水	3000~10000	500~1000
地表或地下水	工业用水	500~2000	300~500
淡 水	锅炉用水	100~500	5~50

另外, 原水在进入电渗析之前, 还要进行过滤, 以除去水中的悬浮物和胶体杂质; 除铁、锰及有机物等, 以保证电渗析水处理过程能稳定运行。一般进入电渗析的原水水质应达到: 浊度小于 1mg/L, 最大不超过 3mg/L; 耗氧量小于 30mg/L (用高锰酸钾法测定, 以 O₂ 计); 游离性余氯小于 0.3mg/L; 含铁量小于 0.3mg/L, 含锰量小于 0.1mg/L; 水温: 5~40℃。

五、浓水循环的浓缩倍数

应用电渗析器淡化水时, 要排掉一部分浓水和极水, 如果浓水和极水全部由原水供给, 就会增加前处理设备的负担和水的处理费用, 并且浪费原水。一般采取减少浓水流量, 浓水另作他用, 从浓水中再回收淡水和浓水循环等方法来提高原水的利用率。浓水循环有动力消耗小, 耗电量减少等优点, 但设备增加, 操作管理麻烦, 尤其是随着浓缩程度的提高, 会带来结垢增加、电流效率降低等问题。采取浓水循环时必须注意:

(1) 硫酸钙沉淀。硫酸钙沉淀不易清除, 所以采用的浓缩倍数不应使浓水中硫酸钙的离子积超过其溶度积所确定的数值。超过此值时, 则应降低其浓缩倍数或投加隐蔽剂如六偏磷酸钠等。

(2) 水垢沉淀。浓水循环使得浓水的离子浓度大为增高, 从而增加碳酸盐水垢沉淀的可能性, 为了防止这种沉淀, 通常采用在浓

水系统中加酸的办法使沉淀物溶解,国内一般加盐酸,使浓水的pH值维持在3.0~4.0之间,pH值小于3电流效率会明显降低。国外在浓水循环系统中经常加硫酸,使浓水的pH值维持在4~6之间。

(3)浓缩倍数。浓水循环工艺的关键是正确控制浓缩倍数,即浓水浓度与原水浓度之比。随着浓水浓度的增高,浓水和淡水之间的浓度差增大,膜的选择透过性降低,盐的反扩散和水的电渗透增加,导致电流效率下降,除盐率降低,甚至会造成沉淀。影响浓缩倍数的因素很多,如原水含盐量,水的离子组分,pH值以及离子交换膜的性能等。含盐量高,硬度、碱度较高的原水,浓缩倍数要控制得低一些,国内有些厂通常控制浓缩倍数为5~10。对不同原水水质和不同的离子交换膜,应当通过试验确定最佳浓缩倍数。

第六节 电渗析水处理工艺及设计计算

一、电渗析水处理工艺

电渗析法水处理技术的除盐工艺随其目的不同而异,一般常用的方式大致可分为直流式、循环式和部分循环式三种,现分别介绍如下。

1. 直流式

直流式除盐是原水只通过电渗析器一次就能达到除盐要求的处理方式,其工艺流程如图3-18所示。根据处理水量的大小和脱盐要求,可以采用串联式、并联式、串、并联混合式。可用一台或多台电渗析器。直流式工艺中,通过电渗析器的液流就是产水,产水量大小取决于电渗析器的大小和液流速度。当流速增大时,电流密度也随之增大,但流速过大会使水头损失急剧增加,动力消耗增加,这是不利的。一般电渗析以直流式运行时,运行参数基本固定,因而电器和水泵都可在高效率下运行,且省去了循环除盐水槽,尤其适用于产水量和原水浓度恒定的条件(图中未表示浓水系统)。

2. 循环式

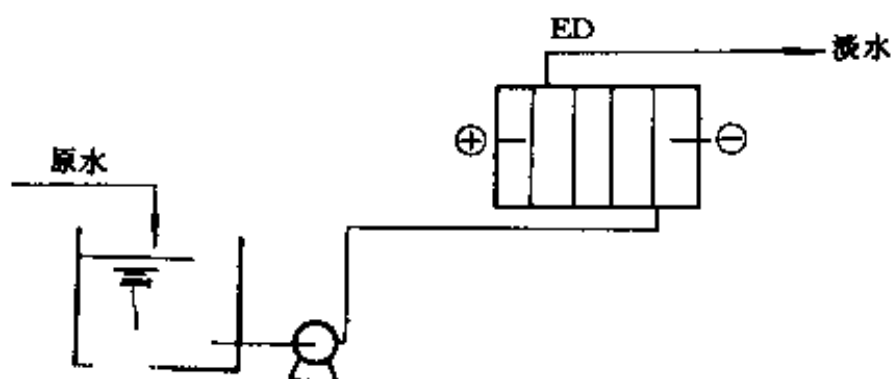


图 3-18 直流式除盐方式

循环式除盐是将水一次充满循环水槽，一面使原水在电渗析器内循环，一面除盐，直到除盐水浓度合格为止的间歇式操作过程。工作完毕后将水作为生产水取出来使用。这种方式每次都要确定浓度之后才把水取出来，所以产水的浓度稳定，而且即使原水浓度发生变化，对产水的浓度也无多大影响，其运行方式如图 3-19 所示(图中未表示浓水系统)。

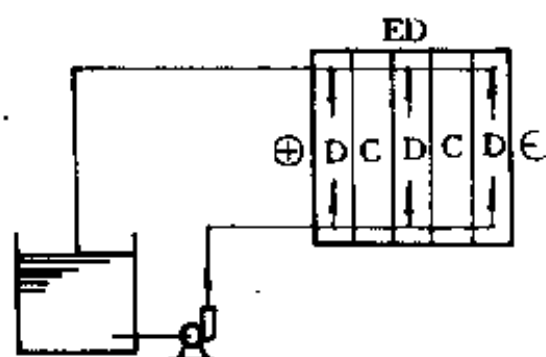


图 3-19 循环式除盐

C—浓室;D—脱盐室

这种除盐方式的主要优点是：不管原水浓度如何变化，都可将原水处理到要求的任一水平。而且流速大，除盐速度快，电渗析器体积较小。但它不能连续制得淡水，辅助设备多，动力消耗大，电流效率低，电耗大。随着除盐过程的进行，要逐渐降低电流密度，操作较麻烦。该方式一般适用于制水量小，原水含盐量高，而出水水质要求高的小型装置使用。

3. 部分循环式

部分循环式是直流式和循环式相结合的一种方式。它也是连续操作,一方面经常使液流在电渗析槽内循环,同时一面补充原水,从而取得与原水补充量相等的产水。在这种方式中,总有一定量的液体在电渗析槽内循环,同时它与产水量无关,所以电渗析槽内流速不受产水量的影响,而且运行管理比直流式容易。部分循环式除盐方式如图 3-20 所示(未表示出浓水系统)。

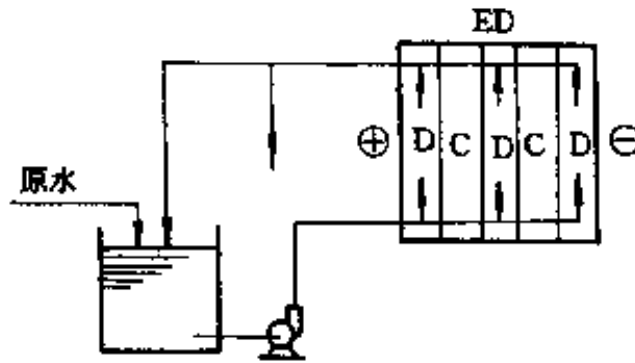


图 3-20 部分循环式

C—浓室;D—脱盐室

这种部分循环式,可以保持进、出水的相对平衡,但是它是电渗析装置总生产能力的一部分,而其余部分则在设备中循环,隔室中含盐量相对保持不变,电流密度也相应保持不变。如果浓相需要进一步浓缩也可采用这种方式。它的优点是膜可保持稳定状态,而装置可以适应任何进料情况。当然它需要再循环系统,因此设备和动力消耗都会增加。该方式适用于大规模的水处理系统。

二、电渗析除盐的设计计算

1. 电流效率

电流效率是电渗析器的主要技术指标,它表示电渗析过程中电流的有效利用程度。

法拉第定律指出:当析出或溶解 1mol 的任何物质(E)时,总是需要 96500C(库仑)的电量,这些电量称为 1F(法拉第),即:

$$1F = 96500C/mol \quad (3-30)$$

若通过 1C 的电量,则析出或溶解物质的重量应等于 $E/96500$,该重量称为物质的电化当量。

通过一张隔板的电流,就是隔板上平均电流密度与隔板有效面积的乘积,将通过一张隔板的电流被法拉第常数除,就可以得到水流经过一张隔板时每秒的理论脱盐量为:

$$\frac{LBJ}{F} \quad (3-31)$$

式中 L ——隔板流程长度,cm;
 B ——隔板流水槽宽度,cm;
 J ——平均电流密度, mA/cm²;
 F ——法拉第常数,96.5C/mmol。

当进水浓度为 c_i 、出水浓度为 c_o 时 $(c_i - c_o)$ 即除去的盐量,将 $(c_i - c_o)$ 乘以流经一张隔板的流量,即可得到一张隔板的实际脱盐量为:

$$(c_i - c_o)Q \quad (3-32)$$

式中 c_i, c_o ——分别为淡水的进、出口浓度, mmol/L;
 Q ——淡水流量, $Q = vBt, m^3/h$;
 v ——隔板流水槽中流速, cm/s;
 B ——隔板流水槽宽度, cm;
 t ——隔板厚度, mm。

$$\begin{aligned} \text{电流效率 } \eta &= \frac{\text{实际脱盐量}}{\text{理论脱盐量}} 100\% \\ &= \frac{(c_i - c_o)vBt}{\frac{LBJ}{F}} \\ &= \frac{F(c_i - c_o)vBt}{LBJ} \\ &= \frac{FQ(c_i - c_o)}{AJ} \end{aligned} \quad (3-33)$$

2. 脱盐率(f)

脱盐率是指通过电渗析处理后,去除的盐分占原水含盐量的百分数,即:

$$f = \frac{c_1 - c_0}{c_1} 100\% \quad (3-34)$$

式中 f 表示脱盐率,其它符号意义同前。

3. 所需膜面积 (A) 及流程长度 (L)

设计电渗析装置时,离子交换膜面积 (A)可按下式求出:

$$A = \frac{QF(c_1 - c_0)}{J\eta} \quad (3-35)$$

除盐流程长度 L 可由式 3-33 导出:

$$L = \frac{Fvt(c_1 - c_0)}{J\eta} \quad (3-36)$$

在极限电流密度下运行时,根据

$$J_{\text{lim}} = Kv^m c_{\text{平均}} \quad (3-37)$$

$$c_{\text{平均}} = \frac{c_1 - c_0}{\ln \frac{c_1}{c_0}} = \frac{c_1 - c_0}{2.3 \lg \frac{c_1}{c_0}} \quad (3-38)$$

将式 3-37 和 3-38 代入式 3-36 得:

$$\begin{aligned} L_{\text{lim}} &= \frac{Fvt(c_1 - c_0)}{\eta Kv^m \frac{(c_1 - c_0)}{2.3 \lg \frac{c_1}{c_0}}} \\ &= 2.3 \frac{Fv^{(1-m)}t}{K\eta} \lg \frac{c_1}{c_0} \end{aligned} \quad (3-39)$$

式中 L_{lim} ——在极限电流密度下的流程长度,cm;

m ——流速指数。

其它符号意义同前。

4. 段数和每段膜对数

求出流程总长度 $L_{\text{总}}$ 时,根据每张隔板实际流程长度 L ,即可求出所需串联的段数 N ,即:

$$N = L_{\text{总}}/L \text{ (段)} \quad (3-40)$$

每段膜对数 (n_D) 可按下式求出,即

$$n_D = 278 \frac{Q}{vBt} \text{ (对)} \quad (3-41)$$

式中 Q ——淡水流量, m^3/h ;

v ——流水道中计算流速, 一般采用 $5 \sim 10 \text{ cm/s}$;

278——单位换算系数。

其它符号意义同前。

5. 淡水出口含盐量

确定淡水流程(L)后, 可由此导出 c_0

$$L = \frac{Fvt(c_1 - c_0)}{J\eta}$$
$$c_0 = c_1 - \frac{LJ\eta}{Fvt} \quad (3-42)$$

当在极限电流密度下运行时, 各段出口含盐量为:

$$c_0 = c_1 e^{-K\eta L_0(m-1)/Ft} \quad (3-43)$$

6. 多段串联等流速组装方式的计算

由式 3-41 变换可得:

$$v = 278 \frac{Q}{Bt n_D} \quad (3-44)$$

当串联多段采用同一流速时, 即各段膜对数相同, 根据 $J = Kvc$, $\frac{J}{c} = Kv = \text{常数}$, 如将淡水系统每段平均浓度 $c_{\text{平均}}$, 近似地以每段进水浓度代替时, 则可写成:

$$\frac{J_1}{c_1} = \frac{J_2}{c_1 \cdot c_2} = \frac{J_3}{c_2} = \dots = \frac{J_{n+1}}{c_n} \quad (3-45)$$

或

$$\frac{J'_1}{J'_2} = \frac{J'_2}{J'_3} = \frac{J'_3}{J'_4} = \dots = \frac{J'_{n-1}}{J'_n}$$
$$= \frac{c_i}{c_1} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_2}{c_3} = \dots = \frac{c_{n-1}}{c_n}$$
$$= K_3 \quad (3-46)$$

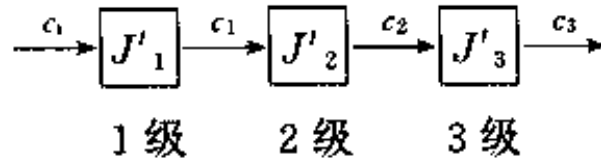
式中 n ——总段数;

K_3 ——常数。

故在这种情况下, 只要测出任一级的极限电流密度, 淡水系统

的进、出水浓度后,便可估算其它各级的极限电流密度值,以及相应的进、出水浓度。

例如,有一台每段膜对数相同的三级串联电渗析器,电流和浓度的关系如下:



已测得 c_i 和 c_1 值,并测出 J'_1 ,则可求出第 2、3 级的 c_2 、 c_3 和 J'_2 、 J'_3 来,即由式 3-46 可得:

$$J'_2 = \frac{c_1}{c_i} J'_1, c_2 = \frac{c_1^2}{c_i}$$

$$J'_3 = \frac{c_1}{c_i} J'_2, c_3 = \frac{c_2^2}{c_1} = \frac{1}{K_1^2} c_i \quad (3-47)$$

7. 多段串联等电流密度组装方式的计算

这种组装方式最简单的一种是一级多段串联,即一对正负极间有几段串联,每段膜对数目不同,第一段膜对数目最多,然后逐渐减少,而整台设备采用相同的极限电流密度,故称等电流密度组装方式。

首先根据给定条件,计算出在极化临界状态下的总流程长度,根据选定的隔板尺寸求出分段数目。再按 $c_i/c_1 = c_1/c_2 = c_2/c_3 = \dots = \frac{c_{n-1}}{c_n} = K_3$ 的关系式,求出各段进、出口含盐量。选定第一段流速,代入极限电流密度公式,即可求出极限电流密度,再求出膜对数。同理,再求第二段的流速和膜对数,依次类推,直到最后一段。如流速接近最大值,再重新改用较小电流密度试算,直到合适为止。

8. 电流、电压及电耗的计算

(1) 电流计算如下:

$$I = JA10^3 \quad (3-48)$$

式中 I ——电流, A;

A ——膜的有效面积, cm^2 ;

J ——平均电流密度, mA/cm²。

电渗析除盐费用包括设备投资及运行费用两部分,最经济的工艺应是两部分费用之和为最小。保证上述要求所采用的电流密度为最佳电流密度,又称经济电流密度,如果采用经济电流密度(J_j)计算,要更好一些,其表达式为:

$$J_j = \left(\frac{22.9 d_m M}{Y \beta \rho_m d_D} \right)^{1/2} \quad (3-49)$$

式中 J_j ——最佳电流密度(经济电流密度), mA/cm²;

d_m ——离子交换膜平均价格,元/m²;

M ——整流器效率,约 95%~98%;

Y ——膜使用年限, a;

β ——膜面积有效利用率, %;

d_D ——电价,元/kW·h;

ρ_m ——膜对的面电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

$$\rho_m = K_{mo} K_s d (\rho_d + \rho_n) \quad (3-50)$$

式中 K_s ——水层电阻系数,采用鱼鳞网时为苦咸水淡化 $K_s = 1.7$;淡水除盐 $K_s = 1.9$;

K_{mo} ——膜电阻系数,上海化工厂生产聚乙烯膜 $K_{mo} = 1.2 \sim 1.4$,北京维尼纶厂聚乙烯醇膜 $K_{mo} = 2.2 \sim 2.4$;

ρ_d ——淡水平均电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

ρ_n ——浓水平均电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

水的导电率是测量水样中电流由正极传导到负极的传导能力。在水样中阳、阴离子都各自分别向负极和正极移动,水中的离子浓度愈大,则导电率也愈大。

电阻率(ρ_s)是电导率(κ_s)的倒数,其关系如下:

$$\rho_s = \frac{1000000}{\kappa_s} \quad (3-51)$$

含盐量与水电阻率的换算,当水温为 20℃时,可近似按下式计算:

$$\rho_s = \frac{13300}{C_N} \quad (3-52)$$

水温 20℃ 时, 含盐量与水电阻的换算可近似地按下式计算:

$$R_s = \frac{8000}{c_N} \quad (3-53)$$

水的电阻与水的电阻率关系如下:

$$\rho_s = \frac{R_s}{0.6} \quad (3-54)$$

式中 c_N —— 水中含盐量, mmol/L;

ρ_s —— 水的电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

R_s —— 水的电阻, Ω ;

κ_s —— 电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

3300、8000 —— 换算系数;

0.6 —— 电光-260 型电导电极常数。

含盐量与电阻率的关系如图 3-21 所示。例如当已知水中含盐量为 500mg/L 时, 也就是 8.3mmol/L, 可直接由图查得它的电阻率为 1600 $\Omega \cdot \text{cm}$, 电阻为 960 Ω 。

(2) 电压计算如下:

$$U = U_j + U_m \quad (3-55)$$

式中 U —— 一级的总电压降, V;

U_j —— 极区电压降, V, 约 15~20V;

U_m —— 膜堆电压降, V。

在计算膜堆电压降 U_m 时, 首先应确定膜对电压降, 可用下式表示:

$$U_m = K_{m0} K_s d_i (\rho_d + \rho_n) n \times 10^{-3} \quad (3-56)$$

式中 n —— 膜对数, 对;

d_i —— 电流, mA;

K_{m0} 、 K_s —— 经验系数, 随隔板而异。

在极限电流密度下运行时, 膜对电压的经验数据可参照表 3-6 选用。

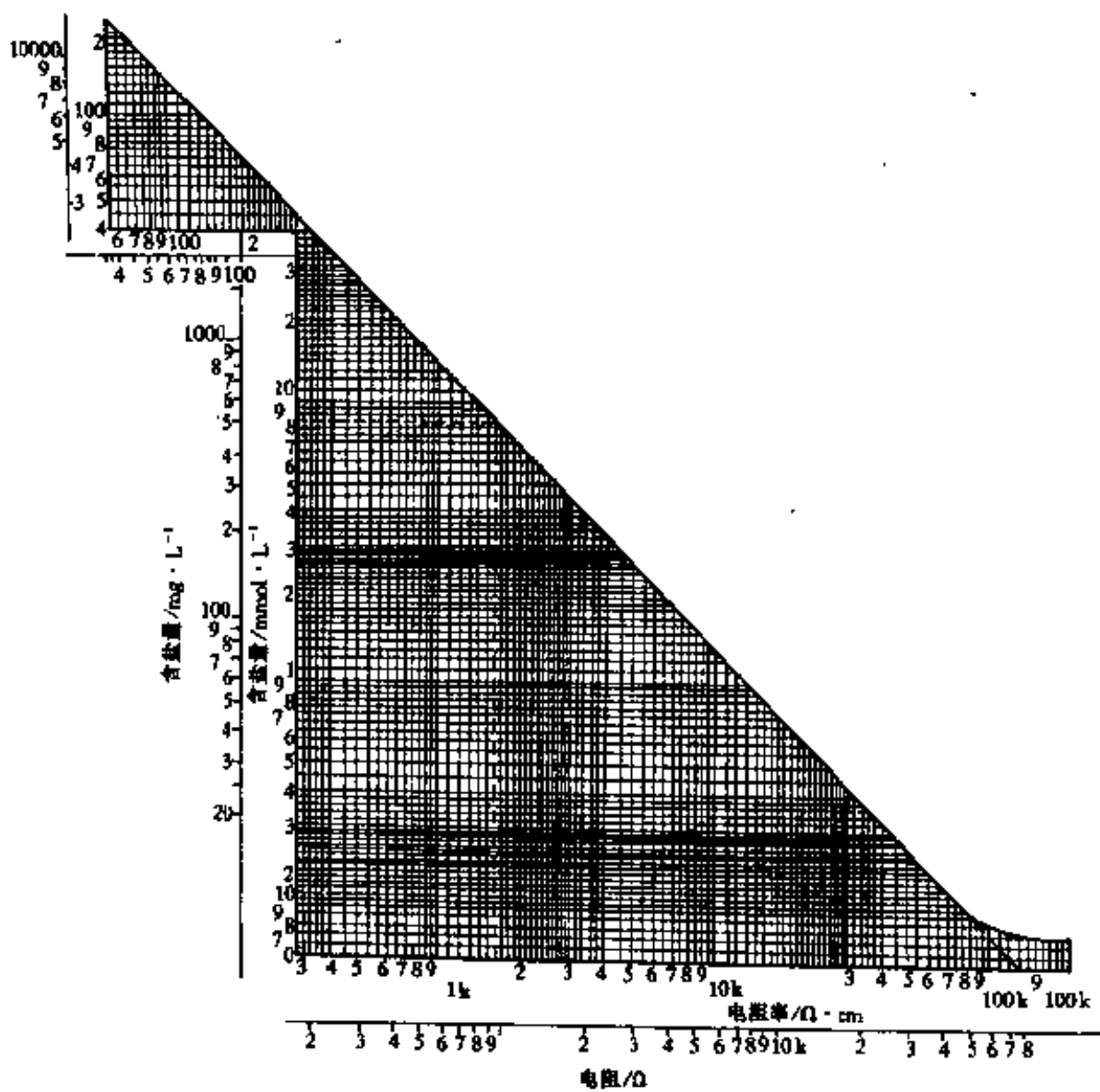


图 3-21 含盐量与水电阻率计算图

表 3-6 膜对电压经验数值

用 途	进水含盐量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	不同隔板厚度的膜对电压/ $\text{V} \cdot \text{对}^{-1}$	
		0.5~1.0mm	1~2mm
苦 咸 水	4000~2000	0.3~0.6	0.6~1.2
	2000~500	0.4~0.8	0.8~1.6
水的深度除盐	500~100	0.6~1.2	1~2

(3)电耗计算如下:

ED 直流电耗:

$$W_{\text{本}} = \frac{UI}{Q} \times 10^{-3} \quad (3-57)$$

考虑到整流器的效率($\eta_{\text{整}}$),其耗电量为:

$$W_{\text{本}} = \frac{UI}{Q\eta_{\text{整}}} \times 10^{-3} \quad (3-58)$$

动力耗电主要是电渗析系统供水泵所耗的电量,其计算式为:

$$W_{\text{动}} = \frac{W_{\text{泵}}}{Q} \quad (3-59)$$

总耗电量($W_{\text{总}}$)为:

$$W_{\text{总}} = W_{\text{本}} + W_{\text{动}} \quad (3-60)$$

式中 $W_{\text{本}}$ ——电渗析过程的直流电耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$;

$W_{\text{动}}$ ——电渗析系统水泵的电耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$;

$\eta_{\text{整}}$ ——整流器效率。

三、设计计算举例

若原水含盐量为 4.6mmol/L ,淡水产量为 $7\text{m}^3/\text{h}$,要求经电渗析处理后淡水含盐量为 0.95mmol/L 。试确定电渗析器组装方式,求出隔板平面尺寸、流程长度、膜对数、工作电压、操作电流及耗电量。

计算如下:

(1)计算总流程长度。在极化临界状态下,总流程长度可按式

3-39 计算,采用聚乙烯异相膜,隔板厚度 2mm,粘普通鱼鳞网, $K=0.03$,电流效率取 0.8, m 取 1 得:

$$\begin{aligned} L &= \frac{2.3Fv^{(1-m)}t}{K\eta} \lg \frac{c_i}{c_o} \\ &= \frac{2.3 \times 96.5 \times 0.2}{0.03 \times 0.8} \lg \frac{4.6}{0.95} \\ &= 1260 \text{cm} \end{aligned}$$

(2)选择组装方式。由于淡水产量较大,而需流程长度较短,选用全部并联组装方式。

(3)计算膜对数。水在隔板流水道中的流速 v 取 10cm/s,流水道宽度 $B=6.7$ cm,由式 3-41 计算膜对数,即得:

$$n_D = 278 \frac{Q}{Btv} = \frac{278 \times 7}{6.7 \times 0.2 \times 10} = 146 \text{ 对}$$

用塑料隔板 146 对,阴膜 146 张,阳膜 147 张(靠极框边均为阳膜)。

(4)计算隔板尺寸、隔板或膜的有效面积利用系数 α 按 0.7 计算,隔板或膜面积 A' 为:

$$A' = \frac{BL}{\alpha} = \frac{6.7 \times 1260}{0.7} = 12060 \text{cm}^2$$

采用 800mm \times 1600mm 的隔板,其面积为 12800cm²,有效面积为 12800 \times 0.7 = 8960cm²

(5)计算极限电流密度。按式 3-25 计算:

$$J_{\text{lim}} = Kv^m c$$

式中, c 为淡室中水的对数平均浓度,即

$$c = \frac{c_i - c_o}{2.3 \lg \frac{c_i}{c_o}} = \frac{4.6 - 0.95}{2.3 \lg \frac{4.6}{0.95}} = 2.32 \text{mmol/L}$$

流速 v 取 10cm/s, $m=1$, $K=0.03$ 代入上式得:

$$J_{\text{lim}} = 0.03 \times 10 \times 2.32 = 0.696 \approx 0.7 \text{mA/cm}^2$$

(6)确定工作电压。由于膜对数较多,考虑组装方式选二级一段,中间设共电极,每膜对电压取 3.5V,则膜堆电压为:

$$73 \times 3.5 = 256V$$

采用铅电极,每对电极极区电压取 15V,这样工作电压约为:

$$U = 256 + 15 = 271V$$

(7)计算操作电流。由于有共电极,操作电流应为二级电流之和,则:

$$\begin{aligned} I &= 2A'J \times 10^{-3} = 2 \times 8960 \times 10^{-3} \times 0.7 \\ &= 12.5A \end{aligned}$$

根据电流、电压选择整流器。

(8)计算耗电量。电渗析器耗电量为:

$$W_i = \frac{UI}{Qm} \times 10^{-3}$$

式中, m 为整流器效率,约等于 0.95~0.98,取 0.97,则:

$$W_i = \frac{UI}{Qm} 10^{-3} = \frac{271 \times 12.5}{7 \times 0.97} \times 10^{-3} = 0.5 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$$

第七节 电渗析器的运行与维护

一、电渗析器的运行

1. 电渗析器的运行准备

电渗析器的运行准备有下列几点:

(1)检查各水路系统、电路系统是否接对,各接头处是否连接牢固。

(2)检查各水池是否有硬质杂物落入,以免进入电渗析器内堵塞流水道。

(3)开泵前须先检查水泵转向是否正确,是否有漏气、漏水现象。

(4)设备起动时,应先以较大流速通水,并持续一定时间,将内部空气尽可能排走。

2. 电渗析器的运行

电渗析器的运行分下列几步:

(1)运行时应先通水后通电,停车时应先停电后停水,防止停水不停电,引起极化与结垢。

(2)在流量及压力稳定的情况下,开启整流器,使电渗析器投入正常运行。运行中随时观察水压、流量、电流、电压值,若有波动,要及时进行调节。在正常运行情况下,每隔一定时间要做一次全面运行记录,其记录格式见表 3-7。

(3)运行期间要经常检查预处理设备出水水质是否达到进入电渗析器的要求,水质下降时要及时反冲清洗,以保证电渗析器的正常稳定运行。

表 3-7 电渗析运行记录

日期	时间	压力/ MPa			流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$			操作电 压/V	操作电 流/A	原水电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	淡水电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	备注
		浓	淡	极	浓	淡	极					
月日	时分											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											
.	.											

二、电渗析器的维护

电渗析器在长期运行中,由于局部发生极化,内部产生结垢,逐步积累,造成电渗析过程恶化,因此电渗析运行中的维护保养是非常重要的。目前采用的维护措施主要有以下几点:

(1)控制进水水质。含悬浮物杂质的水进入电渗析器,杂质就会沉积在膜上,导致水流阻力增大,使各室水流分布不均匀,从而造成流量小的隔室发生极化,产生沉淀结垢。所以必须控制电渗析

器的进水水质,一般控制的指标为悬浮物小于 1mg/L;COD_{Mn} 不大于 3mg/L;铁含量不大于 0.3mg/L;锰含量不大于 0.1mg/L;水温为 5~40 C。

(2)控制工作电流。电渗析器的工作电流应控制在极限电流密度以下运行,这样可以有效地防止浓差极化,从而减少沉淀和结垢。

(3)定期倒换电极。实践证明,定期倒换电极的极性,是防止和消除电渗析器内部结垢的有效措施。目前已成为电渗析运行的例行操作。一般手动倒换电极时其周期在 2~24h,采取自动控制时,其周期可以大大缩短,实现频繁倒换电极极性(下节详述)。

(4)定期酸洗。电渗析运行一定时间后,总会有少量的沉淀水垢产生,累积到一定程度后,即使用倒换电极法也不能有效地除去,此时一般可用酸和碱进行清洗。

膜上大部分结垢物是碳酸钙和氢氧化镁,通常可用酸洗溶解清除。硫酸盐结垢(CaSO₄),应采用盐酸清洗,盐酸的体积分数一般以 1%~3%为宜,酸洗方式一般用耐酸泵进行循环清洗。

最近国外采用化学清洗取得了很好的效果。它是借助于化学药剂的发泡效果,使膜表面粘泥脱落,再由清洗液将其冲掉。用化学清洗法可将膜的微孔中某些附着物洗净,这在人工拆卸清洗中也不容易做到。用酸、碱或化学药剂清洗,可以减少拆洗设备的繁重劳动和减轻膜的损坏,是值得进一步发展和推广的。

(5)其它防止和消除极化结垢的措施。在电渗析处理苦咸水时,还可采用向浓水中加酸或其它隐蔽剂的方法,采用施加直流脉冲电流等的方法,来防止和消除极化和结垢。

向浓水和极水中加入少量的酸,使 pH 值降至 3.5~4.8 左右或更低,可有效地防止电渗析过程中膜的结垢,向浓水和阴极水中加入隐蔽剂,例如六偏磷酸钠和羧甲基纤维素等,它能与 Ca²⁺、Mg²⁺络合而隐蔽起来,提高硫酸盐的过饱和浓度,防止形成结垢物。加酸或加化学隐蔽剂都应结合水质进行试验,以确定最佳投量。

三、电渗析常见故障及其消除方法

电渗析运行中往往会产生一些故障,如不及时处理会影响电

渗析器的正常运行,因此必须随时注意发现故障并消除,电渗析器常见的故障及其消除方法见表 3-8。

表 3-8 电渗析器常见故障及其消除方法

故障现象	产生原因	消除方法
开泵供水、水中带有大量气泡	水泵或泵前管路漏水、漏气	检修水泵,管道堵漏
流量与压力同时急剧降低至零,水泵空转	(1)水泵进水中被杂物堵塞; (2)吸水管阀门的闸板脱落	(1)检查除杂物,进水口采取过滤措施; (2)检修阀门
配水管漏水或破损,压力和流量下降	(1)接口法兰螺栓未拧紧; (2)塑料管材发生裂纹; (3)管内有空气未排出或产生水锤造成管破裂	(1)进一步拧紧螺栓或拆开重装; (2)补焊或更换管子; (3)管上安装排气阀,打开排气阀排气
漏水,流量提不高。酸洗时漏酸腐蚀压板及基础	(1)隔板及膜厚薄不均匀,或隔板与隔网匹配不当,无法压紧; (2)隔板边框处有杂物或隔板破裂; (3)总膜堆太厚,或两极间膜堆太厚不易压紧; (4)压紧装置的紧固螺杆未拧紧,通水后隔板及膜移动	(1)拆开重装,挑选厚度均匀的隔板,或在薄处加垫片,切忌硬压; (2)用石棉绳或棉丝嵌堵,拆开重装,消除杂物,将已破隔板换掉; (3)减少总膜堆厚度或增加级数,采用分级组装压紧法; (4)进一步拧紧螺杆或松开重新紧固
电渗析器变形	(1)锁紧螺杆时,用力不均匀使膜堆偏移; (2)隔板网收缩变形; (3)突然升压或降压,产生的冲击作用,使隔板外凸或膜堆内凹; (4)因蒸发、失水、虹吸等产生真空; (5)隔板边框因压得太紧或用力不均产生弯曲	(1)拆开重装; (2)更换隔板(隔板网可加热预缩使其稳定); (3)开关阀门不要过猛,使其压力徐徐升降,停泵时先关阀门后停泵; (4)在出水管最高处装破坏虹吸真空装置; (5)适当松一下紧固螺杆,以不漏水为原则

故障现象	产生原因	消除方法
水流阻力增加或水压过高,流量过低或有压力,不出水	(1)水中机械杂质带入电渗析器内; (2)过滤设备滤料流失或滤布破损带出杂质流; (3)过滤设备本身堵塞; (4)电渗析器内有水垢或沉淀物; (5)电渗析器组装时隔板和膜的进出水口未对准; (6)部分隔板框网收缩变形; (7)膜发生胀缩挡住配水孔和水槽; (8)级段间水流倒向时,进出水孔堵错	(1)增加预处理和精密过滤设备; (2)加强检查与维修,更换滤料滤布; (3)按时排污及反冲洗或解体洗修; (4)酸洗或拆修; (5)拆开重装; (6)将收缩变形的隔板换掉; (7)防止膜胀缩,组装前将阳膜放在浓盐水中,将阴膜放在除盐水中浸泡1~2d,待充分胀缩后再使用; (8)拆开重装
极水压力升高,流量下降,极水管道排出乳白色沉淀物	极室沉淀结垢严重,影响极水的流畅	拆修除垢,改进极室流水道使其流畅
电流反常,除盐率偏低	(1)浓、淡水隔板或部分阴、阳膜装错; (2)交换膜破裂	(1)拆开重装; (2)去除已损坏的膜
电流偏低,除盐率降低	(1)电源线路系统接触不良; (2)离子交换膜受污染,中毒或局部极化使膜性能下降; (3)电极板腐蚀剥落或电极丝折断	(1)检查电路,保持各接点处接触良好; (2)用酸液或酸碱液进行清洗,或拆开进行处理; (3)更换极板或改进电极丝加工工艺
膜堆发热出现烟雾或焦灼味	(1)断水时继续通电,引起极化结垢而发热; (2)水流分布不均,甚至部分隔室无水通过; (3)膜堆与螺杆相碰	(1)用点温计测量膜堆温度,严格监视电压和电流的突然变化; (2)检查原因,拆开重装或酌情减少膜对数; (3)排除膜堆与异物等相碰
淡水出水水质不高或反常	(1)浓、淡水隔板或阴、阳膜装错; (2)多级多段的倒向孔连接错	(1)拆开检查重装; (2)拆开倒一下方向重新连接

第八节 倒极电渗析

70年代以来,美国 Ionics 公司推出了倒极电渗析(Reversal Electrodialysis, 简称 EDR),从此该公司的电渗析器全部采用 EDR 系统,其它国家现也已采用了 EDR 系统。我国从 1985 年也发展了自己的 EDR 系统,1988 年我国还引进了美国 Ionics 公司的两套 $50\text{m}^3/\text{h}$ 的 EDR,装置型号为 Aquamite X-6/2 型。EDR 的出现是电渗析技术的一次重大突破,大大推动了电渗析技术的发展,扩展了它的应用领域。

一、EDR 原理及操作程序

1. EDR 原理

ED 法由于结垢问题,因此发展速度缓慢,EDR 的原理和 ED 法基本是相同的,只是在运行过程中,EDR 每隔一定的时间(一般为 $15\sim 20\text{min}$),正负电极极性相互倒换一次(国内电渗析器一般 $2\sim 4\text{h}$ 倒换一次),因此称现行的倒极电渗析为频繁倒极电渗析。它能自动清洗离子交换膜和电极表面形成的污垢,以确保离子交换膜效率的长期稳定性及淡水的水质和水量。EDR 的原理流程如图 3-22 所示。

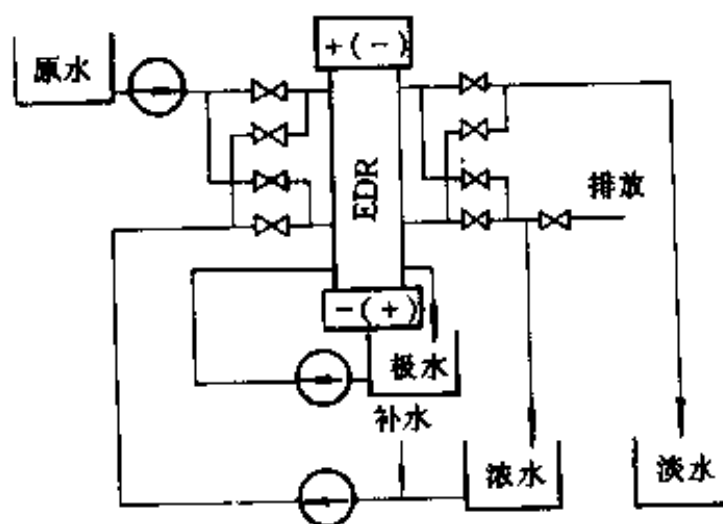


图 3-22 EDR 原理流程

2. EDR 系统操作程序

EDR 系统是由电渗析本体、整流器及自动倒极系统三部分组成的,其倒极程序如下:

(1)转换直流电源电极的极性,使浓、淡室互换,离子流动反向进行;

(2)转换进、出水阀门,使浓、淡室的供排水系统互换;

(3)极性转换后持续 1~2min,将不合格淡水归入浓水系统,然后浓、淡水各行其路,恢复正常运行。

上述过程可通过电气程序自动控制柜及可控硅整流器实现自动化控制,无人操作自动化运行。

二、EDR 系统的特点

1. EDR 除垢机理

电渗析运行过程中产生的污垢主要有三类:即由电极反应(在极室)和极化(在膜堆内)产生的主要是钙、镁的碳酸盐污垢;在浓水中(主要在浓室内)因过饱和而慢慢析出的主要是钙镁的硫酸盐结垢;在直流电场作用下,带电物质在膜表面的沉积物(浓、淡隔室都可能)主要是有机物、胶体和微生物等。极化结垢大多发生在浓室的阴膜面上,也就是发生在阴膜的阳极面上,因为这里呈现碱性,存在 CaCO_3 沉淀的条件。电极倒换极性后,浓、淡室相应地发生变化,如图 3-23 所示,即原来的浓室变成淡室,原来的淡室变成浓室,原来在阴膜面上的沉积物逐渐溶解(此时显酸性),而在阴膜的另一面上又逐渐沉淀起来,因为电极极性的频繁倒换,致使 CaCO_3 垢物没有生成条件,便起到自身清洗作用。在负极上因电极反应可生成 CaCO_3 沉淀结垢,因频繁倒换电极的极性,同样会使结垢难以生成,并且具备自身清洗作用。对于硫酸盐结垢 CaSO_4 ,它并非由极化引起,而是由于浓水中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 达到饱和乃至过饱和后所致,而且一旦析出,则很难再溶解。然而其晶核长大需要一定时间,在 EDR 运行中,由于电极极性不断发生变化,促使 CaSO_4 在膜而上无法生成,起到了自身清洗作用。一些有机物、胶体、微生物,虽不是离子但一般带负电,所以在直流电场作用下,也要作定向迁移,但由于基团较大,不能透过膜而粘附在膜表面上,

由于 EDR 作用,使其反复改变迁移方向,使之得不到粘附,最后随水流排出。这样就保证了膜的选择透过性和电极的导电性能,其脱盐率得到保证使出水水质稳定。同时由于电渗析器内部沉积物的减少,保证了设备压力稳定,从而也保证了设备的产水量稳定。

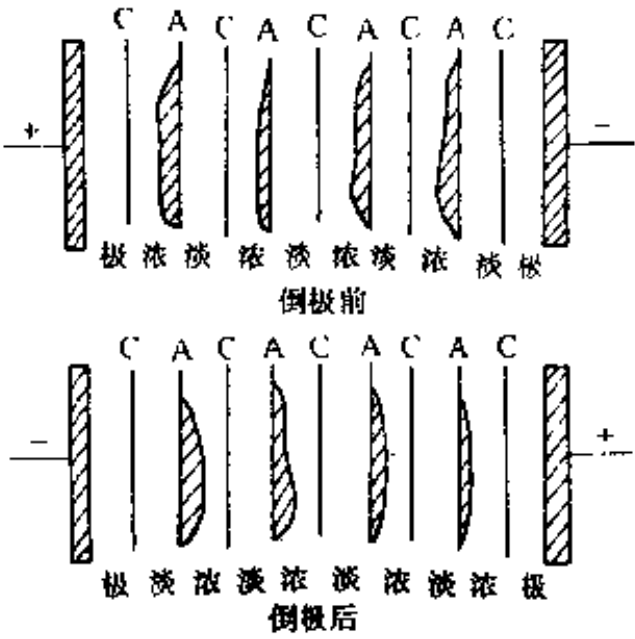


图 3-23 倒换电极极性后浓、淡室发生的变化
C—阳膜, A—阴膜

2. EDR 的主要特点

(1)膜堆排列方式的变更过程,通常称其为分级。分级方法有两种,一是水力分级;另一是电气分级。水力分级即通过一个膜堆放在一对电极间,而电气分级是在一个膜堆中增加电极对,通过不同的分级设计,可达到所要求的除盐率,EDR 除盐率可高达 75%~95%。

(2)原水 TDS 在某范围内变化时,可借助于改变操作条件,而保持其产水量和除盐率。

(3)浓水长垢指数在 1.8 以下,或 CaSO_4 饱和度在 175% 以下,EDR 不必添加化学药品,产水率可达 65%~85%;若长垢指数大于 1.8,或 CaSO_4 饱和度为 175%~400%,则需加少许阻垢剂(如 SHMP),产水率可高达 90%~95%。

(4)EDR 耐游离氯可达 20mg/L,故可用氯杀菌,或确保水系

统不受细菌污染。

(5)EDR 耐高温可达 45℃,耐酸碱 pH 值为 1~10,清洗离子交换膜容易,用 HCl、NaCl、NaOH 即可。

(6)EDR 操作成本及维修费用比其它脱盐系统低。

(7)EDR 离子交换膜寿命可达 5 年以上。

(8)EDR 允许原水快速变化及误操作,系统安全保证性高。

3. 倒极电渗析与反渗透的比较

表 3-9 EDR 与 RO 的特性比较

项 目	EDR	RO	备 注
过滤性	不具备过滤性	因水透过渗透膜兼具过滤性	RO 具有传统过滤性质
原水条件: TDS 变化	可改变操作条件维持固定纯水水质	纯水水质随之变化	RO 去除率不变
pH	通常不变	进水要求 pH6 左右,RO 纯水则更低	RO 通常加酸,还要加脱气
SDI ^①	SDI<15	SDI 与产水率有关,通常小于 5	
分离功能	仅对离子或分子有去除率	对离子、有机物或无机物均有高的去除率	RO 对高挥发性醇类较差
长垢性	定期转换电极极性,有自我清洗效果,容许过饱和设计	易于膜表面长垢,有胶体、微生物阻塞现象	
产水率(造水性能)	大、小系统 80%~95%	大系统 60%~75% 小系统 30%~60%	RO 超纯水应用可提高
误操作容许程度	容许,拆膜清洗即可	不容许,通常需要更换膜管	

①——原水淤泥阻塞指数。

日本曾对 EDR 与 RO 作了比较,认为 EDR 的开发与 RO 比较是有竞争力的。首先 RO 法通常须具有 3~4MPa 的进水压力,而 EDR 可在 0.2~0.5MPa 的进水压力下运转,因为压力低,EDR 系统可采用塑料管进水,维护简便,能源消耗低,泵的噪音也小;其次 RO 需要酸及其它药品,而 EDR 由于采用极性转换则不需要用酸(或用量极少),RO 的淡水为酸性(pH 为 4~5),而 EDR 的淡水为中性(pH 为 7);最后从预处理要求来看,就 SS 而言,一般对离子交换膜不会堵塞,而对 RO 膜则堵塞,因此 RO 对前处理要求很严,而 EDR 要求则较松宽些。EDR 与 RO 的特性比较见表 3-9。

三、EDR 流程设计

1. EDR 系统操作

EDR 的倒极包括两方面内容,一是电极的极性倒换;二是电渗析浓、淡水进、出口阀门的切换,以使淡水池得到合格的淡水。其中常用的浓水开路循环,极水闭路循环系统如图 3-24 所示。

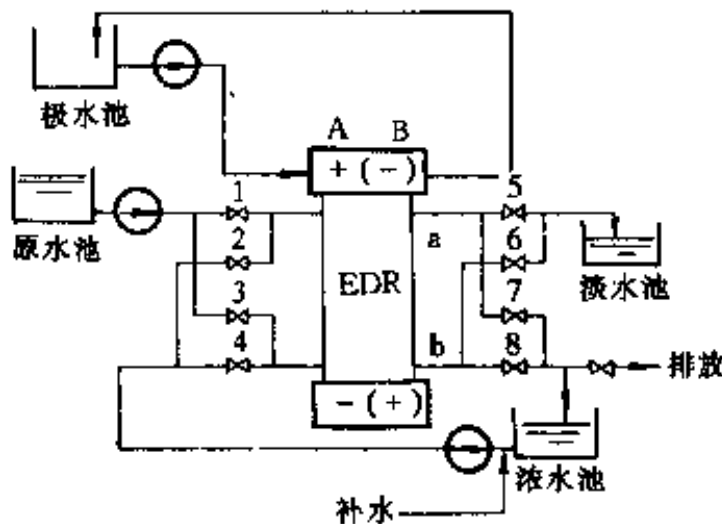


图 3-24 EDR 系统简图

A、B、a、b—倒极状态;1~8—换向阀

原水经 EDR 一次脱盐制成淡水。浓水开路循环,由 EDR 出

口排放部分浓水,再向浓水循环系统补充等量原水,以保持浓水池的水量和浓度的动态平衡。极水闭路循环,初始极水为原水。

EDR 自动倒换电极极性的周期为 15~20min。因为倒极频繁,EDR 前后切换阀门均应采用自动阀门,通常采用气动阀,也有用电动阀或电磁阀,后者可靠性和安全性稍差些。

当 A 向状态运行时,进口 1 号、4 号阀门通,2 号、3 号阀门闭;出口 5 号、8 号阀门通,6 号、7 号阀门闭;a 管出淡水经 5 号阀流入淡水池,b 管出浓水经 8 号阀流入浓水池。

当 B 向状态运行时,进口 2 号、3 号阀门通,1 号、4 号阀门闭;出口 6 号、7 号阀门通,5 号、8 号阀门闭;a 管出浓水经 7 号阀门流入浓水池,b 管出淡水经 6 号阀门流入淡水池。

因为电极极性倒换是瞬间完成的,而电渗析出口浓水互换则需要有一个过程,需要一段时间。在浓水循环系统中,不合格淡水一般排入浓水池作循环浓水,所以倒极后一段时间(一般 1~2min)内,自控系统保证 7 号、8 号阀门通,5 号、6 号阀门闭,a、b 管出水均入浓水池。过一段时间后(即换向完毕)浓、淡水再各行其路。

2. EDR 流程设计方法

根据图 3-24 流程,其设计步骤及参数选择程序如下:

(1)计算除盐率 f ,计算式如下:

$$f = \frac{c_y - c_d}{c_y} 100\% \quad (3-61)$$

式中 f ——除盐率,%;

c_y ——原水含盐量,mg/L;

c_d ——淡水含盐量,mg/L。

(2)选定浓缩倍数 B 。 B 与原水水质、电渗析器结构形式及水利用率等因素有关,北京顺义水处理设备厂,根据本厂生产的电渗析器 DSA-I 型和 DSA-II 型,提出浓缩倍数与水利用率的关系见表 3-10。

表 3-10 DSA-I、DSA-II 型电渗析器 B-m 关系表

n	m f	B					
		1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	
1	0.45	67.9	76.3	81.2	84.5	86.3	
2	0.68	63.4	71.2	76.2	79.8	82.4	
3	0.77	62.2	69.7	74.7	78.2	80.1	
n	m f	B					
		4.0	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0
1	0.45	88.5	89.8	90.1	92.4	93.5	94.3
2	0.68	84.4	86.0	87.3	89.3	90.8	97.9
3	0.77	83.0	84.7	86.1	88.2	89.8	97.0

注: DSA-I 型规格为 800mm×1600mm, DSA-II 型规格为 400mm×1600mm, B 为浓缩倍数, m 为水利用率(%), f 为脱盐率(%), n 为电渗析段数。

从表中不难看出, 浓缩倍数 B 较低时, 提高 B 对提高水利用率 m 影响显著, 当 B 已较高时, 若再提高 B, 对 m 的提高并不明显, 而循环浓水浓度却上升很多, 对系统运行不利。另外 B 值太高还会对电流效率、除盐率及浓差渗漏产生一定影响, 因此 B 值不宜太高, 通常 B 值选 2~4 比较适宜。

(3) 计算循环浓水(浓水池)的质量浓度 c_n , 计算式如下:

$$c_n = Bc_y \quad (3-62)$$

式中 c_n ——浓水池质量浓度, mg/L。

(4) 计算换向影响系数 T, 计算式如下:

$$T = \frac{t_2}{t_1} \quad (3-63)$$

式中 T——电极倒极换向影响系数;

t_1 ——自动倒极间隔时间, min;

t_2 ——每次倒极时出口换向阀门换向完成的时间, min。

t_2 实质是水流经过电渗析及其进、出口自动换向阀门之间这

段路程所需的时间, DSA-1型和 DSA-2型电渗析由以下经验式计算(多台电渗析并联时, 要按外管长度最长的一台计算)。

$$t_2 = \frac{d}{60} \left(\frac{an}{v} + \frac{bn+c+3600LS}{Q_d} \right) \quad (3-64)$$

式中 v ——隔室水流速度, cm/s;

n ——电渗析器段数;

Q_d ——单台电渗析淡水隔室进水量, m^3/h ;

L ——进、出口自动换向阀门之间管路长度, m;

S ——外管路有效截面积, m^2 ;

a, b, c ——设备系数,

DSA-1型: $a=158, b=24, c=18$

DSA-2型: $a=165, b=12, c=5$

d ——水质系数, 一般取 $0.3 \sim 1$, 水质要求愈高 d 取值愈大。

t_1 和 t_2 要在运行中进一步调整。

(5) 计算电渗析淡水室进水总量, 计算式如下:

$$\sum Q_d = \frac{\sum \bar{Q}_{dc}}{1-T} \quad (3-65)$$

式中 $\sum Q_d$ ——电渗析淡水隔室进水总量, m^3/h ;

$\sum \bar{Q}_{dc}$ ——电渗析淡水总产量, m^3/h 。

由于在倒极换向过程中, 一部分不合格淡水导入浓水池, 所以 $\sum Q_d > \sum \bar{Q}_{dc}$ 。

(6) 根据 $\sum Q_d$ 及 f , 按常规方法确定电渗析器规格型号及台数 N 。

(7) 计算系统水利用率 m , 计算 m 可利用以下经验公式:

$$m = \frac{1}{1 + \frac{f}{B-1+f}} \times 100\% \quad (3-66)$$

m 计算结果如与要求相差较大时, 可重新调整 B , 此时可用下

式计算,式中的 m 则是系统要求值。计算式如下:

$$B = \frac{mf}{1-m} - f + 1 \quad (3-67)$$

(8)计算浓水池补水量 Q_B ,计算式如下:

$$Q_B = \frac{\sum \bar{Q}_{dc}}{m} - \sum Q_d \quad (3-68)$$

式中 Q_B ——浓水池补水量, m^3/h 。

(9)计算浓水排放量 Q_p ,计算式如下:

$$Q_p = \sum Q_d + Q_B - \sum \bar{Q}_{dc} \quad (3-69)$$

(10)确定浓水池的容积 V_n 。 $V_n(m^3)$ 宜选大些,对保持浓水水位及浓度的动态平衡有利,一般不少于 1h 的用水量。

(11)确定极水系统的有关参数。在电渗析运行中,极水是起传递电流作用的,但同时在极水外管路中又起一个旁路电流作用,这个旁路电流可使运行电流增加,电流效率降低。旁路作用的大小是受极水含盐量影响的,所以极水含盐一般应在 1000~2000mg/L 为宜。

极水水箱容积可用以下经验公式求得:

$$V_j = 2 \times 10^{-4} c_y Q_j \quad (3-70)$$

式中 V_j ——极水水池容积, m^3 ;

Q_j ——系统所需极水量,即各台电渗析极水量之和, m^3/h ;

c_y ——原水含盐量, mg/L 。

计算值如果太小,可适当放大,以免循环不起来。

(12)EDR 的电耗。EDR 的电耗包括直流电耗和动力电耗两部分。动力电耗系指水泵的电耗,这对每种水处理方法都是需要的,这里只分析电渗析本身的直流电耗。有关原水含盐量(c_y)、脱盐率(f)与直流电耗(w)的关系如图 3-25 所示。

不难看出,电渗析耗电并不大,如将含盐量为 2000mg/L 的原水除盐后淡水含盐为 400mg/L,即 f 为 80%时,制取每 m^3 淡水直流电耗由图上查得仅 0.6kW·h。

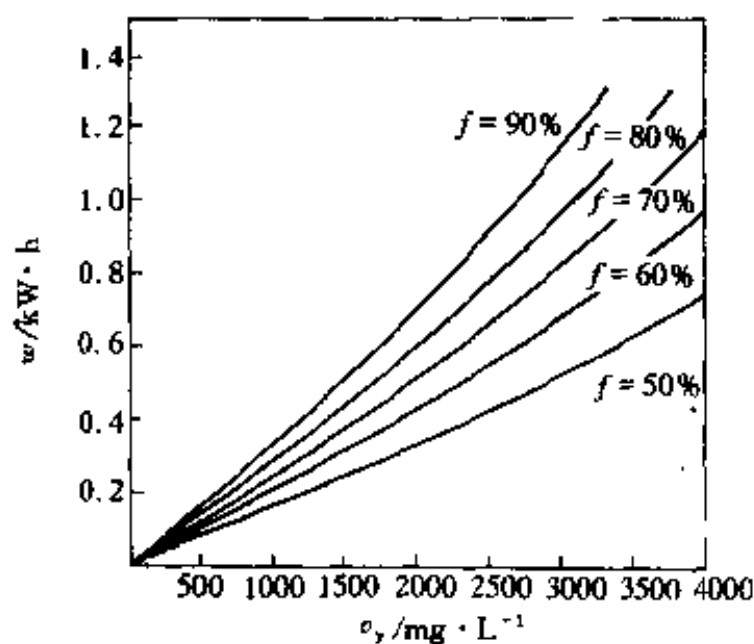


图 3-25 $w-c_y-f$ 关系曲线

第九节 填充床电渗析

随着电子工业、半导体工业、原子能工业及医药工业的发展，对水质的要求愈来愈高，即要求制备所谓的“高纯水”及“超纯水”。现行的制备“高纯水”方法除少数采用多级蒸馏外，大多数是用离子交换法。虽然这类方法具有出水水质纯度高、产水量大及运行可靠的优点。但蒸馏法耗能太高，离子交换法需要化学再生，要消耗大量的酸和碱，同时操作管理不便，劳动强度又大。而电渗析技术是一项新型膜法水处理技术，它在处理含盐量为 $500 \sim 30000 \text{mg/L}$ 的水时，比离子交换法或蒸馏法都要经济。当电解质浓度过低时，溶液电阻升高，耗电量增加，效率下降。国内外普遍认为，在离子交换法之前先经电渗析预脱盐处理，这样可以大大减少离子交换的再生次数，从而可以节省大量的酸、碱和劳动力。填充床电渗析又称电脱离子法 (Electrodeionization 简称 EDI)，它是将电渗析法与离子交换法结合起来的一种新型水处理方法，利用电渗析过程中极化现象对离子交换填充床进行电化学再生，它巧妙地集中了电渗析与离子交换这两种方法的优点，并且克服了它们的缺

点,即电渗析过程的极化现象和离子交换的化学再生过程。一般水中含盐量为 $50\sim 15000\text{mg/L}$ 时都可使用,而对含盐量低的水更为适宜。这种方法基本上能够除去水中全部离子,所以它在制备高纯水及处理放射性废水方面有着广泛的用途。

一、填充床电渗析的原理

填充床电渗析可由图 3-26 来说明。这是一个简单的三隔室电

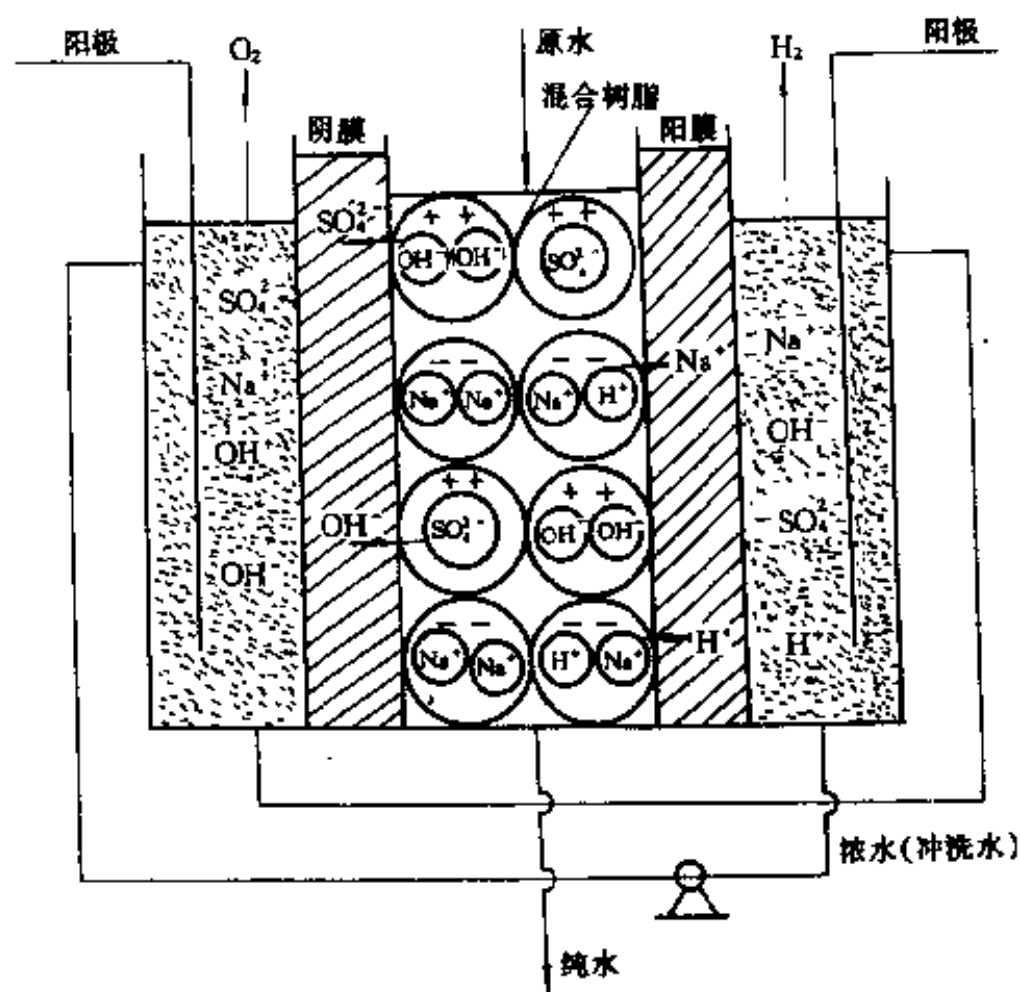


图 3-26 填充床电渗析原理

渗析器,中间淡水室装有混合阴、阳离子交换树脂或装填离子交换纤维等,两边是浓室(与极室在一起)。它的作用原理有以下几个过程。

1. 电渗析过程

在外电场作用下,水中电解质通过离子交换膜进行选择性迁移,从而达到去除离子的作用。

2. 离子交换过程

此过程靠离子交换树脂对水中电解质离子的交换作用,达到去除水中的离子。

3. 电化学再生过程

利用电渗析的极化过程产生的 H^+ 离子和 OH^- 离子及树脂本身的水解作用对树脂进行电化学再生。

其中前两个过程都能直接提高出水水质,而再生过程中由于离子交换会使水质变坏,因此必须选择适宜的工作条件,才能既满足出水水质要求,又达到再生的目的。

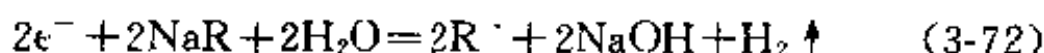
填充床电渗析器中离子交换树脂的电化学再生,有以下三种反应:

(1) 阳离子交换树脂再生反应:

阳极



阴极



(2) 阴离子交换树脂再生反应:

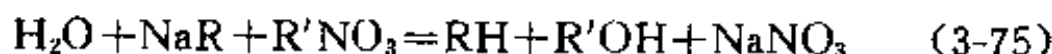
阳极



阴极



(3) 两种离子交换树脂同时再生反应:



式中 R——阳离子交换树脂;

R'——阴离子交换树脂。

二、填充床电渗析装置及其再生问题

1. 填充床电渗析装置

填充床电渗析装置问题主要包括有:树脂的装填方式;阴、阳树脂的填充比例;隔室的宽度及装置的形式等。

填充树脂的方式有在淡室、浓室和极室都填充树脂的,也有只

在淡室填充混合树脂的,目前看来后一种方法应用较多。因为淡室一般离子稀少导电差,电渗析效果较差,容易产生水的极化结垢。浓室填充树脂只作为膜间支撑的导电体,因此可以用单独的阴或阳离子交换树脂,也可以用混合离子交换树脂,当浓水和极水中含有足够离子,导电性能良好时,就不必填充树脂。

填充树脂的比例是一个较复杂的问题,一般采用阳、阴树脂的比例为1:2。在使用中填充树脂操作不方便,且在运行中树脂容易被冲积,使淡水出水水质不稳定,因此有的改用离子交换纤维作为填充材料。目前这种填充床电渗析器与普通电渗析器差不多,只是在淡室隔板加宽后填充树脂或离子交换纤维就可以。也有介绍用圆柱形装置的,这是正在开发研究中的新技术。

2. 填充床电渗析器的电化学再生

一种是靠电极反应产生的 H^+ 离子及 OH^- 离子,使树脂达到再生,离子交换树脂可以直接与电极接触,也可以借助于离子交换膜对 H^+ 离子及 OH^- 离子的选择透过性,而不与电极接触进行再生。这种再生方法耗电量大,而且对电极腐蚀严重,没有多大优越性。有人建议将化学再生与电化学再生联合使用,可以提高再生效果。

另一种是填充混合离子交换树脂的再生问题,这种再生与电极反应无关。这种方法首先用于放射性废水的处理。如图 3-26 所示,靠近阳极放阴膜,靠近阴极放阳膜,废水由中间进入,脱盐和脱除放射性离子水从上部进入,由底部排掉,废水中的盐分和放射性物质进入边室,边室的水可循环使其达到浓缩的目的。本装置体积为 $0.6m^3$,每日可处理废液 $4.5m^3$,出水含盐量可达 $1mg/L$ 。其再生方式可以是边通电、边产水、边再生。这种再生方式的操作电流密度直接影响水质,电流密度越大,其水质越差,到一定时间后水质急剧下降。另一种方式是间歇式运行,即开始时不通电,让水流通过填充床树脂,实现离子交换过程,当混合床饱和失效出水水质变坏时,停止运行,再通电进行电化学再生,国外有人认为这种方法比较好,但是这样无法保证生产的连续性。国内有将这两种再

生方法联合使用的,其效果较好。具体做法是边通水边通以较低电流,当一定时间后,树脂失效水质变差时,再通以较高的电流,这样既保证了生产的连续性,又达到再生目的。混合床树脂的电化学再生是一个很复杂的问题,目前还处于研究中。

三、填充床电渗析的特性

1. 提高极限电流密度

在普通电渗析中,离子的迁移(或电传递)是从溶液直接到膜的(溶液的电流密度以 J_s 表示)。当脱盐室填充树脂后,电传递则发生在树脂颗粒相、溶液相或二者的混合相中。就电传递的过程而言,是从溶液经过树脂再传递到膜(在树脂中的电流密度以 J_n 表示),因此总电流密度(J)为:

$$J = J_s + J_n \quad (3-76)$$

因此,填充床电渗析具有提高极限电流密度的作用。

2. 提高电流效率

普通电渗析对 NaCl 溶液进行电渗析脱盐时,当采用低电流密度时,电流效率可达 100%。但若采用高电流密度运行时,就会在脱盐室出现极化,使膜堆电阻增加,电流效率下降。当用填充床电渗析对 NaCl 溶液进行脱盐时,采用高电流密度,电流效率仍然可以达到 100%,只有采用过高的电流密度时,才会出现电流效率下降问题。因此,填充床电渗析具有提高电流效率的作用。

3. 填充床电渗析与普通电渗析的性能比较

填充床电渗析与普通电渗析的性能比较见表 3-11。

表 3-11 填充床电渗析与普通电渗析比较

方 法	脱盐室中的 盐浓度	脱盐室中的 电导率	电流效率	电流密度
电渗析	小	小	低	小
填充床电渗析	极 大	大	高	大

填充床电渗析、电渗析及离子交换法的特性比较见表 3-12。

表 3-12 填充床电渗析、电渗析及离子交换法的特性比较

方法	适宜的料液 质量浓度/ mg · L ⁻¹	装置规模 (一定处理 能力下)	再生	通电	连续离 子交换	去除因 数 ^① (单 位脱盐室)	交换带 移动速度	沟槽泄 漏	胶体的 去除
离子 交换 (A)	<250	树脂床比 C大	化学 再生	不可	不可	10 ² ~10 ³	比 C 大	小	中
电渗 析(B)	>1000	脱盐室比 C大		必要		>2		大	小
填充 床电渗 析(C)	50~15000	树脂室脱 盐室比 A、 B均小	电化 学再生	必要 比 B 小	可以	比 B 大 约 10 ³	比 A 小	中	大

①去除因数 = $\frac{100}{100-f}$, 其中 f 为除盐率。

四、填充床电渗析的实用发展

1987 年美国推出了第一台商品化的 EDI 设备,这种新型的离子交换树脂与膜结合的设备使产水率和产品水质提高,这种工艺能将水中离子去除到接近混床离子交换工艺所达到的水平。1989 年 Kurita 工业用水有限公司推出利用 Ionpure EDI 组成的全面组合式水净化系统。1990 年以来进行了不断的改进,其除硅能力不断提高,已观察到 EDI 不仅能除去水中无机污染物,还可以除去水中有机物,带电微粒的有机物也能有效地去除。用 RO 或 EDR 与 EDI 联合工艺,是一种无需化学再生无二次污染的新工艺,操作可以大大简化,而水质完全可以达到要求。如对锅炉补给水的水质见表 3-13。

美国有些学者将 EDI 又称 CDI(Continuous Dnization),他们在电力工业高纯水的生产中,采用由预处理 RO 系统后接 EDI 的联合工艺,如图 3-27 所示的系统是由 240 个隔室的 EDI 组件的系统,流量为 4~16m³/h,水量大时可再并联组件。EDI 装在一个可滑动的拖车上,其大小为长 2.84m、宽 0.914m、高 1.246m。美国

Surry 示范工程原水系井水工艺流程,提供蒸汽发电补给水系统是由 Na 循环软化、过滤和精过滤等预处理系统,RO 系统和三级除盐装置组成。RO 系统出水可供 EDI 系统使用,由 EDI 代替三级除盐装置。

表 3-13 EDI 除盐特性

参 数	进 水	出 水	去除率/%
温度/℃	33~43		
电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	5~9	0.07~0.13	>98
Si/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	80~250	2~12	93~98
Na ⁺ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1400~1600	1.5~3.5	99.8~99.9
Cl ⁻ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	200~400	0.08~0.4	>99.9
SO ₄ ²⁻ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	30~300	0.1~0.4	99.9
CO ₂ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	7000	20~60	99.1~99.7
TOC/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	C15~30	<15~30	
处理水量		10 万 m ³	
流量/m ³ · h ⁻¹		3.22~8.88	
耗电量/kW · h · m ⁻³		0.225~0.325	

Taft 示范工程采用密西西比河水,经市政处理(澄清过滤)而后酸化、加氯预处理,经 RO 系统后再除氧,然后进入 EDI 系统代替三级除盐装置,于 1991 年 10 月至 1992 年 8 月一直在运行。EDI 的进水 TDS(总溶解固体)在 10~20mg/L,运行结果比原来预想的要好。

无论对井水或河水,运行结果表明:对 RO 渗透水,EDI 组件除盐率为 98%~99%,硅的去除率 85%~97%,EDI 系统以 RO 系统出水为进水,可大大减轻离子交换最终处理装置的负荷,甚至取代终端离子交换装置,同时又能维持或改善用户对出水水质的要求。

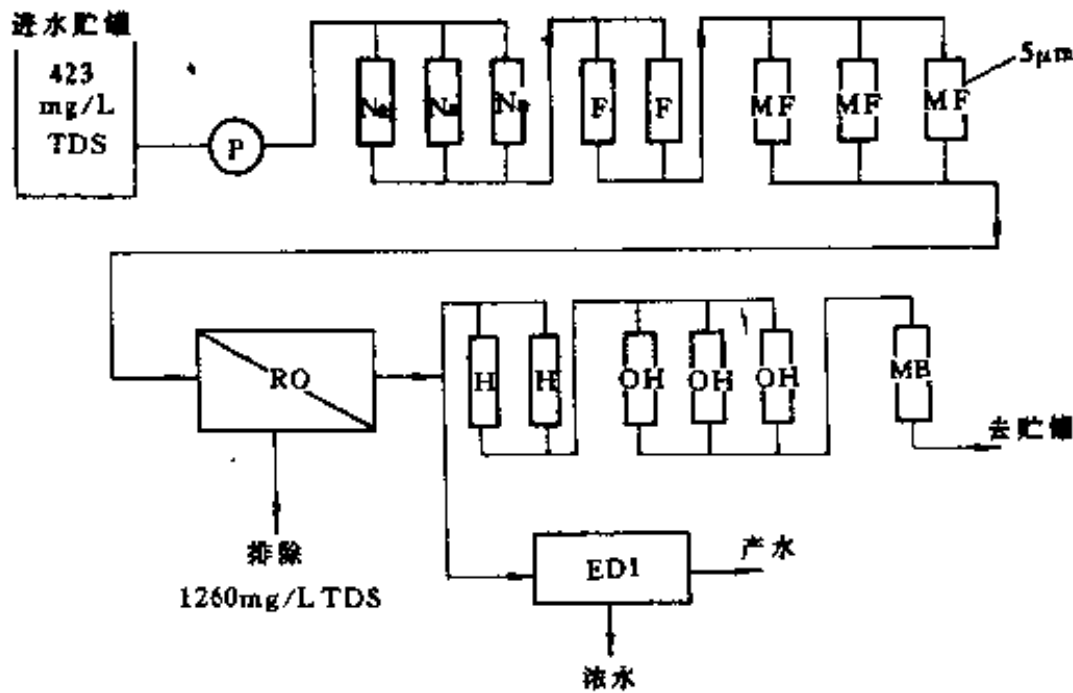


图 3-27 美国 Surry 示范工程 EDI 系统工艺流程

Na—Na 软化剂; H、OH—阳阴床; MB—混床; F—过滤器; MF—微孔过滤

产水条件: $0.059 \sim 0.063 \mu\text{S}/\text{cm}$, $30 \sim 15 \mu\text{g}/\text{L SiO}_2$,

$2 \sim 5 \mu\text{g}/\text{L TOC}$, $19 \sim 24 \text{L}/\text{min}$, 90% 水回收率。

浓水条件: $20 \sim 60 \mu\text{S}/\text{cm}$, $1 \sim 4 \text{mg}/\text{L SiO}_2$, $1.89 \sim 2.65 \text{L}/\text{min}$

EDI 的操作费用是最低的, 据报道每生产 3.785m^3 (1000 加仑) 的水其操作费用分别为: 四床式除盐系统为 3.30 美元, RO-除盐器为 2.80 美元, RO-EDI 为 1.70 美元。EDI 是节水型技术, 它每生产 3.785m^3 (1000 加仑) 除盐水耗水为 0.208m^3 (55 加仑, 水回收率为 94.5%), 而四床除盐系统 (离子交换) 每生产 3.785m^3 除盐水则耗水为 1.136m^3 (300 加仑, 水回收率为 70%)。另外 EDI 与离子交换法除盐系统相比, 不产生酸、碱再生废液, 不会造成二次污染, 其基建投资也是节省的。目前它是制备高纯水一种较理想的方法。

第十节 高温电渗析

用电渗析法进行海水淡化时, 由于其耗电量高、处理费用大, 因此难以普遍推广应用。高温电渗析的优点在于能使溶液的粘度

下降,提高扩散速度,溶液和膜的电导增大,从而可以提高允许电流密度,提高设备的生产能力,或者降低动力消耗,从而降低处理费用。表 3-14 列出了在 30℃和 70℃时的对比试验结果。

由表 3-14 看出,高温电渗析对提高电渗析的脱盐效率和降低能耗效果是显著的,尤其是对有余热可利用的工厂更为适宜,因此对高温电渗析的研究和发展,已经引起人们的重视。

表 3-14 不同温度下的除盐效率及动力消耗

温 度	30℃				70℃			
溶 液	NaCl	海水	NaCl	NaCl	NaCl	海水	NaCl	NaCl
			+	+			+	+
			MgCl ₂	Na ₂ SO ₄			MgCl ₂	Na ₂ SO ₄
动力消耗/ kW·h·m ⁻³	36.9	45.8	44.0	36.0	15.0	16.9	18.2	16.1
除盐效率/%	87.4	77.0	75.0	85.0	83.5	76.0	77.5	81.0

目前所用的电渗析器部件如离子交换膜和隔板,只能在 40℃以下使用,若进行 80℃的高温电渗析,就必须对现行电渗析器的部件和离子交换膜加以改进,以提高其耐温性能。而在 70℃以下运行时,现行的离子交换膜(如 AMFA63、Selemion CMV10, Selemion AMT60、10NACMC-3142、10NACMA3475 XZ、1NACMA-3148、10NACMC3470XL 等)可以连续使用几百小时,而没有任何热分解的痕迹。此外,市场上一些廉价的塑料如聚氯乙烯、聚乙烯及聚酯等,都能在 70℃以下使用。因此在 70℃以下运行时,目前市售电渗析器即可使用。温度继续提高时,耗电量继续下降。随着温度上升而耗电量下降的曲线如图 3-28 所示。但是当温度上升至 90℃时,AMF 膜变得无用,而 Selemion 膜开始出现变质的痕迹。而无机离子交换膜和聚氟乙烯及聚碳酸盐等隔板材料做成的隔板,用于高温电渗析是大有希望的。

由图 3-28 看出,在温度 30~70℃时,耗电量随温度上升而急剧下降,大于 70℃时,变化平缓,而电渗析器的耐高温材料费用便会明显增加,而高温电渗析的进料会增加燃料的消耗和热交换器的费用。所以在 70℃以上时,要综合全面考虑。核反应堆回路冷却水最适于用高温电渗析法处理,由于这种水本身温度就较高,可以省去高温电渗析进水加热系统。此外还有高水平放射性废液蒸发冷凝液及其它一些工业冷却水,本身就具有一定温度,用高温电渗析处理是比较适宜的。

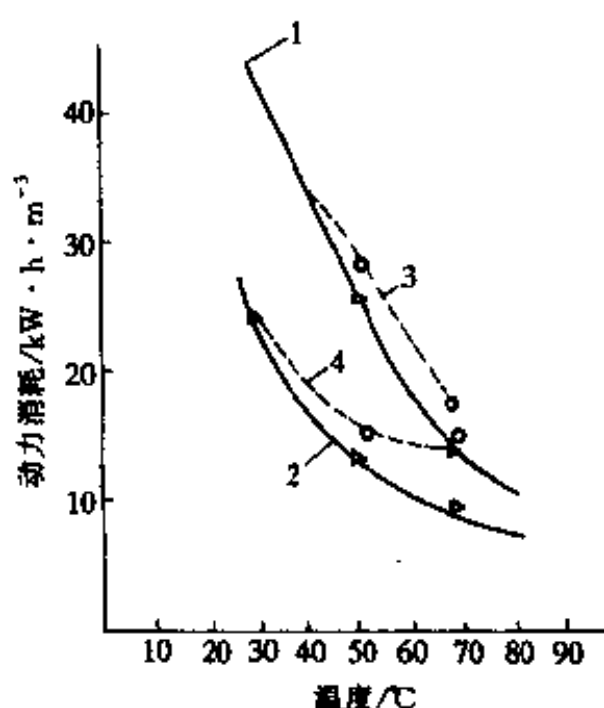


图 3-28 电渗析进水温度与耗电量的关系

1—Selemion 膜 100mA/cm²; 2—Selemion 膜 60mA/cm²;

3—AMF 膜 100mA/cm²; 4—AMF 膜 60mA/cm²

1981 年在日本香川县高见岛的太阳能海水淡化站,淡水产量 10.7m³/d,水温 40℃,直流电耗为 8.5kW·h/m³。1977 年在美国建成的高温电渗析海水淡化试验站,淡水产量为 379m³/d。为了节约能源,在研究利用风力发电,进行电渗析除盐。1978 年我国在浙江省嵎泗岛建成了 18kW 的风力发电电渗析淡化站,由海水制取饮用水,淡水产量为 24m³/d。为了降低海水淡化的能耗,目前国外

正在研究水温高达 80°C 的高温电渗析。

此外,电渗析器也在研制小膜堆型以便于组装,装置的形式也在开发新品种,如美国机械和铸造公司(AMF)设计了一种螺旋式电渗析装置(与 RO 螺旋式装置相仿)。对电渗析水动力学理论的研究、防止浓差极化与结垢的研究,以及扩大电渗析的应用领域开发离子交换膜新品种的研究,都取得了有益的成果。而我国与世界先进水平相比差距较大,装置零部件及原材料整体质量提高较慢,离子交换膜的品种单一,并且一直在使用国外早已淘汰的异相膜,系统的自动化水平较低,特别是近年来国内的研究力量大大削弱了,这些都应该引起我国有关部门的重视。

第十一节 电渗析技术在水处理方面的应用

一、苦咸水及海水淡化

电渗析法脱盐成本与原水含盐量有密切关系。随着原水浓度的增加,生产单位体积淡水的耗电量增加,单位膜面积上的产水量相应减少,从而使生产淡水成本相应提高。国外有人认为电渗析法淡化成本与处理水中含盐量的 0.6 次幂成正比。原水浓度与耗电

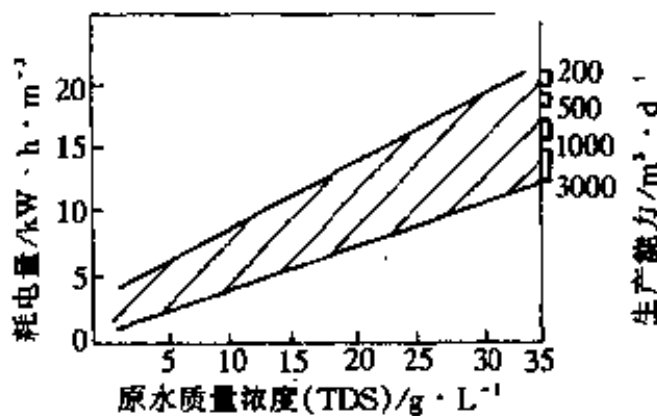


图 3-29 原水质量浓度与耗电量之间的关系

量的关系如图 3-29 所示,原水浓度与产水量的关系如图 3-30 所示。电渗析脱盐的最佳浓度范围是几百至几千 mg/L ,一般苦咸水大多在此范围内,而海水含盐量是苦咸水的 10~20 倍。因此电渗

析脱盐至今主要还是用于苦咸水淡化,对高浓度海水的电渗析脱盐,不一定能竞争过急骤蒸馏,通常认为经济上不一定合算。目前许多国家都在开展降低电渗析法海水淡化成本的研究。例如,用高温电渗析法进行海水淡化。

国外用电渗析法淡化海水的研究已发展较久,美国内务部盐水局(OSW)在70年代就建立了日产3.785L、37.85L、189.25L以至 $1.89 \times 10^6 \text{m}^3$ 级的不同类型大中小型电渗析海水淡化试验厂,海水含盐量为35g/L,可用电渗析淡化至300~500mg/L。日本旭化成公司在野岛安装了日产 120m^3 的海水淡化电渗析装置。我国在西沙群岛的水兴岛上建起一套海水淡化电渗析装置,年产淡水

6万 m^3 , 1m^3 海水淡化耗电量为 $16.7 \text{kW} \cdot \text{h}$, 1m^3 淡水价格约4.16元(不包括人工费),与其它方法相比仍具有一定的吸引力。

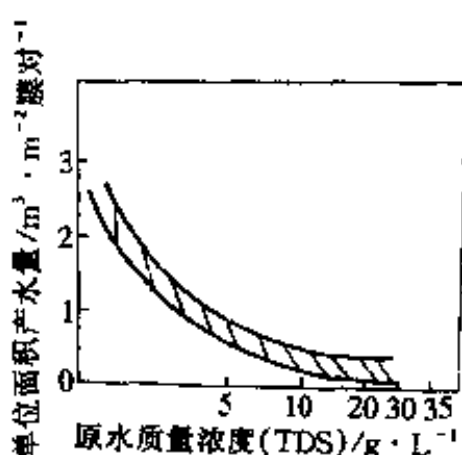


图 3-30 原水质量浓度与产水量的关系

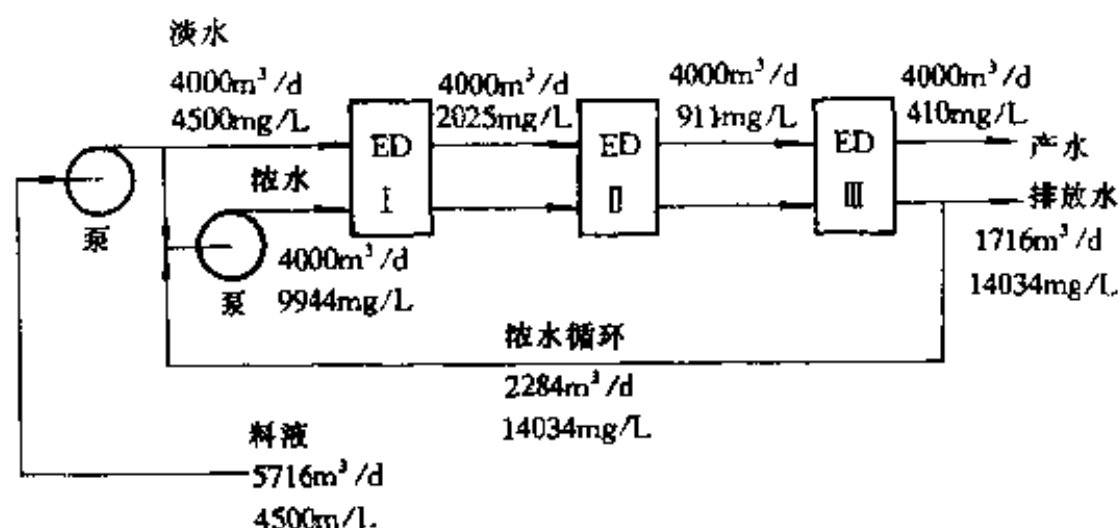


图 3-31 电渗析淡化苦咸水工艺流程

电渗析淡化苦咸水是一种比较经济合理的方法,国内外已经

广泛地用于生产实践中,不仅有工厂规模的大型电渗析器,而且也有可供家庭使用的小型电渗析器。在中东和非洲缺少淡水地区,建立了许多不同规模的电渗析淡化苦咸水工厂,这种苦咸水一般含盐量为 3~6g/L,总产水量每日达 30 万 m³。

热海市初岛用电渗析法制取饮用水的苦咸水淡化流程如图 3-31 所示,水质分析结果见表 3-15。由于初岛原水含盐浓度高,变化幅度大,所以采用三级除盐,这是由日本德山曹达和荏原——INFILCO 公司安装的。

表 3-15 水质分析结果

项 目	原水	第 1 级出口	第 2 级出口	第 3 级出口 (产水)
电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	13000	6200	1000	600
总溶解固体/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	9200	4000	1200	350
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计)	1900	560	145	20
氯离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4200	2000	650	180
硫酸根/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	650	250	50	20
pH	7.3	7.2	7.1	6.8

电渗析除盐安装在苦咸水和海水淡化方面的应用实例见表 3-16。

表 3-16 主要电渗析淡化装置(实例)

设 置 地 点	原水含盐量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	安装的厂商	产水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
布林迪西(意大利)	2200	Ionic	4500
巴克埃,亚利桑那(美国)	2200	Ionic	2400
潘特莱里亚(意大利)	4500	Ionic	2500
阿兰科,扎兰(沙特阿拉伯)	2700	Ionic	450
阿拉康达铜公司(智利)	2200	Ionic	1000

续表 3-16

设 置 地 点	原水含盐量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	安装的厂商	产水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
美国得克萨斯工业公司	2500	Ionic	3300
巴利汽车工厂(意大利)	2000	Ionic	2000
美国陆军新墨西哥州	3100	Ionic	380
格列特,怀俄明(美国)	2500	Ionic	5500
阿达姆(利比亚)	—	Ionic	640
巴林医院(巴林)	—	Ionic	400
班加西(利比亚)	2000	William Boby	19000
马哈维,萨德(以色列)	2300	William Boby	4600
维埃斯特(意大利)	2200	William Boby	1100
加施通克莱恩(伊朗)	1800	William Boby	800
加埃塔(意大利)	2200	William Boby	1500
韦尔科姆(南非)	—	Aquachem	11000
加埃塔(二期)(意大利)	2200	William Boby	1500
南达科地(美国)	1500	旭化成	950
蒙特卡拉尼,伊迪逊(意大利)	2200	William Boby	2400
大岛(一期)(日本)	2000	旭化成	1000
大岛(二期)(日本)	2000	神冈 FADRER	1000
式根岛(日本)	2000	神冈 FADRER	200
初岛(日本)	6000	德山曹达,荏原	200
日本旅行社	2000	德山曹达,荏原	200
新潟共同火力发电厂(日本)	1000	德山曹达	1400
		ORGANO	
野岛(日本)	海水	旭化成	120

我国苦咸水淡化开始是在甘肃、新疆等内陆地区发展起来的,近年来已向沿海地区扩展。1987年10月在山东长岛县大钦岛乡建起了苦咸水淡化饮水站,采用部分循环脱盐工艺,将含盐量为

5000mg/L的苦咸水淡化为含盐量为800~500mg/L的饮用水,其耗电量为 $5\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 淡水。1988年4月山东潍坊在渤海湾地区建成一座日产淡水 100m^3 的电渗析苦咸水淡化站,将含盐量为3500mg/L的苦咸水淡化到含盐量为500mg/L的饮用水,总耗电为 $2.4\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 淡水(包括动力耗电为 $1.7\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$),制水成本为1.1元/ m^3 。在珠江三角洲番禺市建成的日产淡水 300m^3 的苦咸水淡化站,平均总耗电为 $1.07\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,这些苦咸水淡化站的建成,解决了群众的饮水困难。此外,在河南、山西、内蒙等地区应用电渗析法从苦咸水中制取饮用水,均取得令人满意的社会效益与经济效益,受到当地群众的普遍欢迎。

二、海水浓缩制盐

利用电渗析浓缩海水制取食盐是它的另一方面用途。日本国内制盐基本上都是用电渗析法。电渗析法制盐与常规盐田法制盐相比有许多优点,如占地面积少,约为盐田法的4%~6%,投资仅为盐田法的20%,常备人员为盐田法的5%~10%,而且不受地理环境、气候的影响,易于实现自动化。利用电渗析法的制盐流程如图3-32所示,日本利用电渗析法的制盐实例见表3-17,浓缩设备特性见表3-18。

表 3-17 电渗析法海水制盐实例(日本)

设置地点	NaCl 容量/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	制造者	型式
新日本化学工业(福岛)	166000	旭化成	紧固型
赤德海水化学(兵庫)	155000	旭化成	紧固型
鸣门盐业(德岛)	164000	旭化成	紧固型
内海盐业(冈山)	172000		
锦海盐业(冈山)	153000	德山曹达	水槽型
费歧盐业(香山)	152700		
崎户盐业(长崎)	159000	旭硝子	紧固型
合计	1121700		

表 3-18 电渗析浓缩海水制盐设备特性

NaCl 生产规模 15 万 t/a(固体)	运转条件
海水取用量约 3000m ³ /h	海水流速 5cm/s
电渗析器 16 台	盐水平均温度 18℃
膜的尺寸 1.12m×2.0m	电流密度 3.3A/dm ²
膜的有效面积 1.93m ² /张	运转效果:
装入的膜对数 1200 对/台	浓缩液浓度 NaCl180~200g/L
膜的间距 0.3mm	电流效率 85%
	每 t NaCl 电耗约 350kW·h

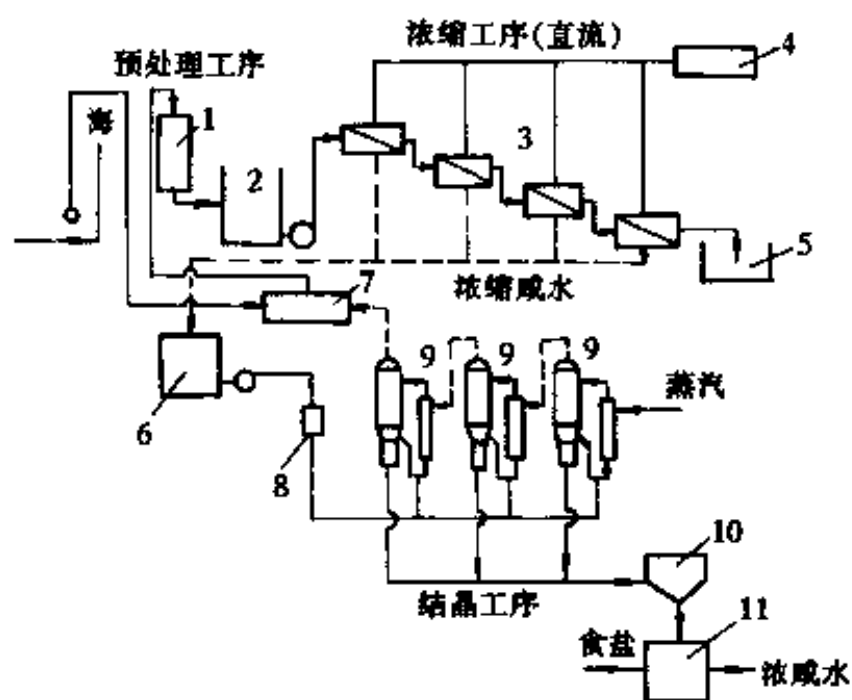


图 3-32 电渗析法制盐流程

- 1—过滤器;2—滤后海水;3—电渗析槽;4—整流器;5—排水;
 6—浓缩海水;7—冷凝器;8—除气塔;9—结晶器;
 10—沉淀池;11—离心分离

制盐用离子交换膜对 Na⁺ 离子必须具有高的选择性和耐氧化性,并且价格适宜,日本旭硝子公司生产的用于海水浓缩制盐的离子交换膜特性见表 3-19。

表 3-19 日本旭硝子公司生产的 Selemion 离子
交换膜的特性(制盐用)

项 目	CMA(强酸型阳膜)	ASN(强碱性阴膜) (1价离子选择透过)
膜厚度/mm	0.12~0.15	0.11~0.15
爆破强度/MPa	0.6~0.8	0.4~0.7
膜面电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2.5~3.5	3.5~5.0
选择性		
Na ⁺	0.91~0.93	
Cl ⁻		>0.95
SO ₄ ²⁻		<0.008

我国在西南地区利用盐泉卤水制盐,盐泉卤水冬浓夏淡,采用电渗析法浓缩卤水,使 NaCl 含量稳定提高到 120g/L,与原来采用的单纯熬盐法比较,其产量增加而成本降低。

三、纯水的制备

由含盐浓度为几百 mg/L 的原水制取纯水,传统的方法是采用离子交换法,如火力发电厂的锅炉用水,机车锅炉用水及医药用水等。其原水中盐的浓度越低越适合于用离子交换法,而原水浓度高时,离子交换法再生频繁,这样不但要消耗大量酸、碱,还会形成大量酸、碱再生废液污染环境。若采用电渗析作离子交换的前处理,可脱除原水中大部分盐分,因而可大大减轻后面离子交换的负荷,延长使用周期。当然在原水含盐浓度过低时,由于水溶液的电阻增大,采用电渗析就不一定合适。如能根据不同原水水质和对产水的水质要求,将几种方法结合起来使用,可以充分发挥二者的特长,就会产生良好的技术效果和经济效益,常见方式有以下几种。

1. 原水—预处理—电渗析系统

本系统随着原水中杂质的不同,采用的预处理方法也不同,一般地下水较地面水简单。为了去除悬浮物和胶体,可以采用凝聚、沉淀过滤。除铁和锰一般采用氧化、沉淀法及锰砂过滤法,也有采

用离子交换法。对含有机物和胶体的原水可以采用活性炭吸附法。水中硬度过高时,可以采用石灰苏打软化法、磺化煤及离子交换法脱硬。这是以电渗析脱盐制取工业用水或饮用水(需经消毒处理)的一种典型流程。根据不同水质情况常见的有以下几种组合方式:

(1)自来水(或地下水)—过滤—电渗析。过滤主要是去除悬浮物。过滤一般有一级过滤和二级过滤两种。用作一级过滤的是砂滤器或滤筒式过滤器。在二级过滤中,用作一级过滤的是砂滤器或无阀滤池,用作二级过滤的是滤筒式滤器、微孔管过滤器等。这种形式国内外应用很普遍。

(2)自来水(或地下水)—过滤—活性炭(或氯型强碱离子交换树脂)—电渗析。原水中除含有悬浮物外,还含有有机物时采用这种处理方式。

(3)地下水(或地表水)—曝气、加石灰或通氯—过滤—电渗析。原水中含有铁、锰或硫化物时,常采用这种处理方式。

(4)河水—混凝沉淀—通氯—两级过滤—弱酸离子交换树脂除碱—除二氧化碳器—电渗析。这种系统可以有效地除去结垢物,有效地延长电渗析的倒极周期。

(5)原水—预处理—电渗析(脱硬)—离子交换系统。原水中Ca、Mg硬度高时,采用这种处理方式较为合适。

2. 原水—预处理—电渗析—离子交换系统

这种系统主要用于制取纯水和高纯水。在除盐过程中,电渗析器首先把原水中大部分盐分脱除,然后经离子交换进一步除盐,把最终出水含盐量降低到用户所需的水平。这种方式通常称之为ED-DI法。

本工艺过程中,离子交换部分,根据出水水质要求,可以采用复床、混床,也可以采用它们的组合系统。常见的有两种组合方式,即:原水—预处理—电渗析—混床和原水—预处理—电渗析—复床—混床。

在美国,锅炉用水的预处理大都采用电渗析方法,以便从中除去大量的电解质,以提高锅炉的效率和使用寿命。日本电子工业中

用电渗析作为纯水的预处理,能将 3000mg/L 的咸水处理到 100~50mg/L,然后再经离子交换进一步脱盐。

我国北京化工厂原来用石灰软化—混床制备纯水,1970 年后改用电渗析—混床后,大大提高了离子交换床的工作周期,节省了再生剂的用量,延长了交换柱的再生周期,简化了操作,至今已稳定运行近 30 年。处理能力为 100m³/d。两种工艺流程的技术经济比较见表 3-20。

表 3-20 北京化工厂两种制纯水工艺的技术经济比较

纯水制备工艺	每 m ³ 纯水的原料消耗/kg			混床产水量/ m ³ ·周期 ¹	成本/ 元·m ⁻³
	盐 酸	烧 碱	石 灰		
石灰软化—混床	2	1.12	0.6	20~30	1.36
电渗析—混床	0.25	0.09	0	300	0.376

首都钢铁公司运输部采用地下水—电渗析—机车锅炉用水的工艺流程,代替了原来采用离子交换法或用碱面软化法,取得了较好的经济效益,原来每天排放高浓度碱水、盐水 100m³ 之多。而采用电渗析法后,浓水回收利用,节煤 1/3,运行 6 个月炉内结垢 0.2mm 厚,而用碱面软化时结垢达 5mm 厚。其技术数据如下:

电渗析器尺寸	800mm×1600mm
组装形式	二级三段,150 对膜
电压	小于 150V
电流	小于 10A
电耗	0.38~0.43kW·h/m ³
锅炉进水水质	8000~10000Ω
水质硬度	0.4mmol/L

上钢五厂的锅炉给水采用的处理工艺与首钢运输部完全相同,效果相当令人满意。

我国电子工业也开始研究用填充床电渗析制取高纯水,即第一步用电渗析把含盐量为 500mg/L 的原水降至蒸馏水的水平,再

用填充床电渗析制出高纯水($12 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$),这种方法比原来用离子交换法简单,而且水质纯度高,是很有发展前途的。

3. 电渗析法水处理流程举例

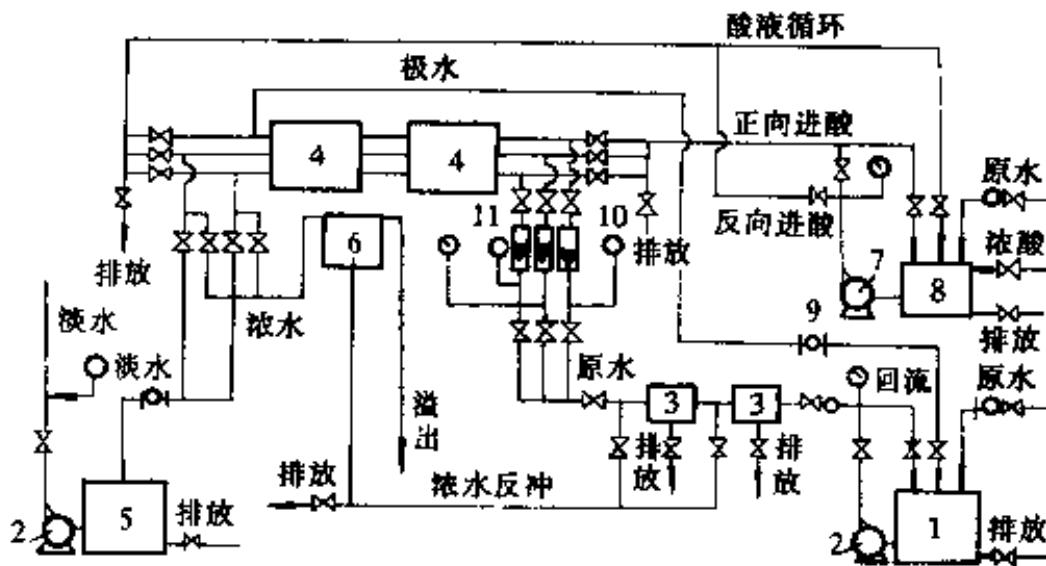


图 3-33 直流式除盐、浓水直接排放水处理流程

- 1—预处理后的水池;2—水泵;3—精密过滤器;4—卧式电渗析器;
5—除盐后的淡水池;6—高位浓水槽;7—耐酸泵;8—配酸槽;
9—水表;10—流量计;11—压力表

(1)直流式除盐,浓水直接排放的水处理流程如图 3-33 所示。这种工艺水泵三台(其中一台耐酸泵)、二级一段电渗析器两台(串联运行)、预处理水池一个、除盐后的淡水池一个。

经预处理后的水,由水泵加压分别进入电渗析器的淡水室、浓水室和极水室,出口淡水全部流入淡水池,由水泵加压供给用户。由于原水硬度较高,故采用浓水直接排放。为了提高原水利用率,采取将极水全部回收到预处理后的水池,并调整原水进入电渗析器淡、浓水室的比例,将 1:1 改为 1:0.8,浓水室的流量减少后,压力下降,可设高位浓水槽,增大浓水出口压力,因此浓水流量虽然减少,但压力不会下降,使浓、淡水压力仍保持基本平衡。过滤器借高位浓水槽的压力差,利用浓水进行反冲洗。因原水硬度高,对电渗析器酸洗设专用酸泵,从正向与反向分别进行酸洗。

这种水处理流程,适于原水硬度较高的中、小型水处理站。

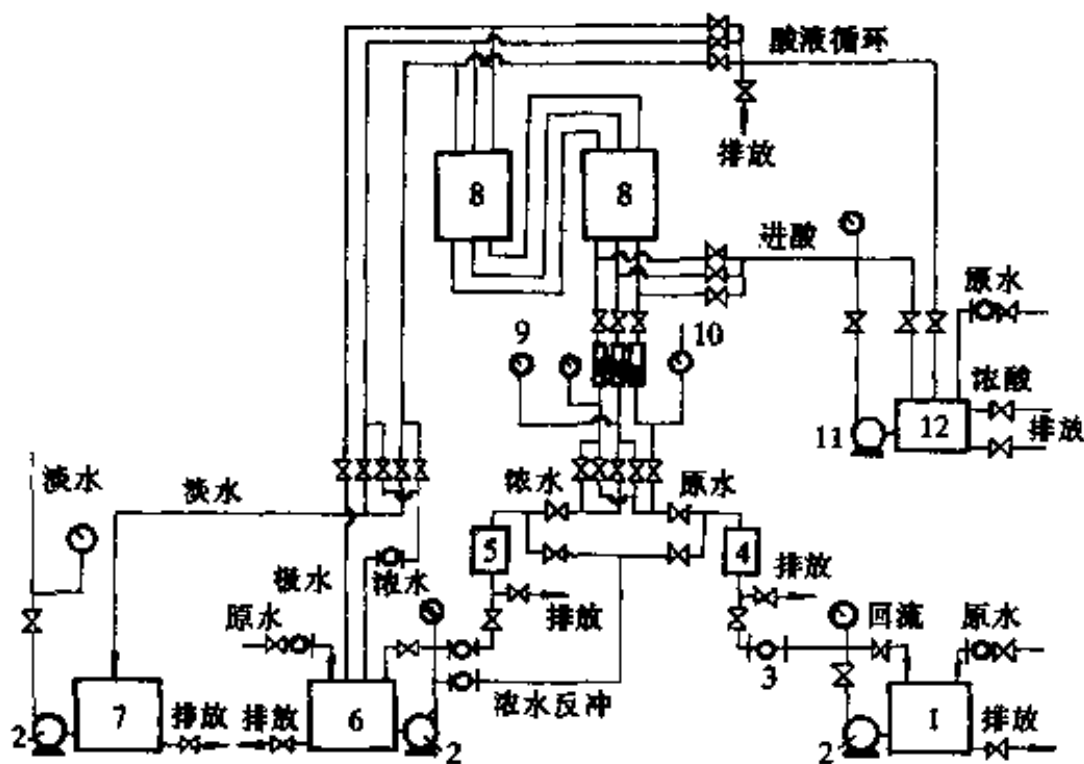


图 3-34 直流式除盐、浓水部分循环水处理流程

- 1—预处理后的水池；2—水泵；3—水表；4—原水过滤器；5—浓水过滤器；
6—浓水池；7—除盐后淡水池；8—立式电渗析器；9—压力表；
10—流量计；11—耐酸泵；12—酸洗槽

(2) 直流式除盐，浓水部分循环水处理流程如图 3-34 所示。图 3-34 所示的这种水处理流程采用四台水泵（分别用于原水、浓水、淡水和酸洗）、两台串联运行的一级一段电渗析器。由于原水硬度不高，故采用浓水部分回收循环使用，而极水是全部回收到浓水池，这里的浓水与补充的硬水混合后，由浓水泵加压，经浓水过滤器送入电渗析的浓水室。而预处理后水池的原水由原水泵加压，经原水过滤器送入电渗析的淡水室和极水室。电渗析出口淡水流入淡水池，由淡水泵加压供给用水点。过滤器的反冲洗都是利用经浓水泵加压后的浓水。电渗析酸洗时用耐酸泵。

这种水处理工艺流程，适于原水硬度不高的大、中型水处理站。

(3) 部分循环式除盐、浓水综合利用的水处理流程如图 3-35 所示。图 3-35 所示的这种水处理工艺流程，采用四台水泵，两台一

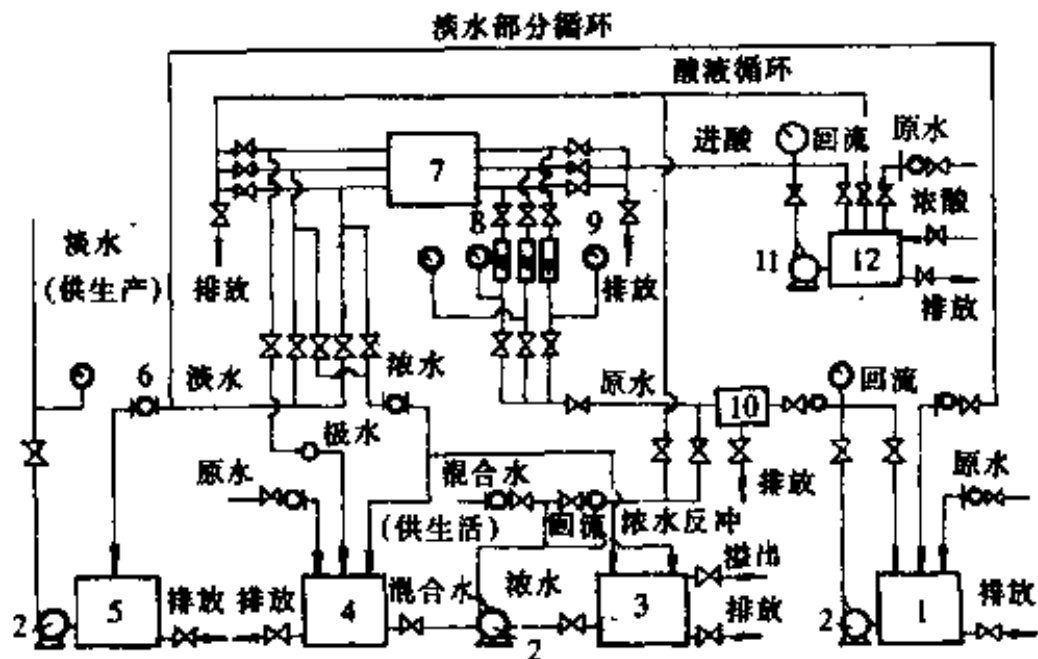


图 3-35 部分循环式除盐浓水综合利用水处理流程

- 1—预处理后水池, 2—水泵; 3—浓水池; 4—混合水池; 5—除盐后淡水池; 6—水表; 7—卧式电渗析器; 8—压力表; 9—流量计; 10—精密过滤器; 11—耐酸泵; 12—酸洗槽

级一段电渗析器(备用一台),出口淡水流入淡水池,由淡水泵加压送给用户,另一部分淡水回流到原水槽,与预处理后的水混合,由原水泵送至电渗析器。浓水大部分回收到混合水池,与部分原水混合后供生活用水,其余部分浓水用于冲洗过滤器,这样浓水可以得到回用。电渗析器酸洗时,采用专门的酸洗泵。

该流程适于含盐量 1000mg/L 以下的原水,除盐率 50%左右的场合。

在高纯水制备中,目前以反渗透或倒极电渗析与离子交换法联合使用比较理想,即 EDR 和 DI 或 RO 和 DI,或采用填充床电渗析与 RO 和 EDR 联合使用,即 RO 和 EDI 或 EDR 和 EDI,后者是一种更为经济的高纯水制备新工艺。

纯水制备的用户中,以电厂高、中压锅炉补充供水用的最多,以北京为例电渗析用于锅炉补充供水处理的约占总用户的四分之一以上。铁路机车锅炉供水较早使用了电渗析,1982 年郑州铁路局商邱西站电渗析淡化站建成投产,其淡水产量为 2400m³/d。

作者在 1994 年为两个钢厂的电厂中压锅炉供水站进行了技术改造,原来两个厂均采用离子交换软化工艺,其生产的水质和水量均达不到要求,无奈只能靠对锅炉进行频繁检修和除垢来勉强生产,不仅能源浪费大,而且生产隐患多。新设计采用了 EDR-DI 工艺,其脱盐水的水质和水量都能得到保证,而 DI 的再生周期则延长了 10 倍以上,这不仅节省了酸、碱的用量,也减少了环境污染,生产也能够得到保证,其经济效益和环境效率都十分显著,受到用户的欢迎。其中一个厂的淡水产量为 $420\text{m}^3/\text{h}$ ($1\text{万 m}^3/\text{d}$)。

电渗析还广泛地用于饮用水除氟。经验表明,当除盐率为 90% 时,除氟率可达 60%~80%,目前我国一些高氟水地区,已有不少的应用实例。

四、工业废水处理

1. 电镀废水处理

电镀废水中含有铜、锌、铬、镍、镉等重金属及氰化物,不经处理即排放,既造成浪费又会严重污染环境。用电渗析法处理电镀废水已取得较好的效果。例如镀镍制品漂洗水,经电渗析处理后,浓缩液可返回电镀槽再用,脱盐水可以再用作漂洗水,既回收了大部分镍盐,又可提高漂洗效果。

表 3-21 电镀废水深度处理装置规格

项 目	规 格
电渗析装置	
电渗析器	10dm^3 330 对
离子交换膜	CSS-ACH 45J
运转方式	定电流连续式
脱盐能力	$10\text{t}/\text{月}$ (以 Na_2SO_4 计)
反渗透装置	
型 式	中空纤维式
造水能力	$50\text{m}^3/\text{d}$

日本电镀工厂中利用电渗析法和反渗透法处理漂洗水形成的闭路循环系统如图 3-36 所示。电渗析脱盐水再进一步用反渗透脱盐,经深度处理后可作为锅炉给水,其处理装置规格见表 3-21。

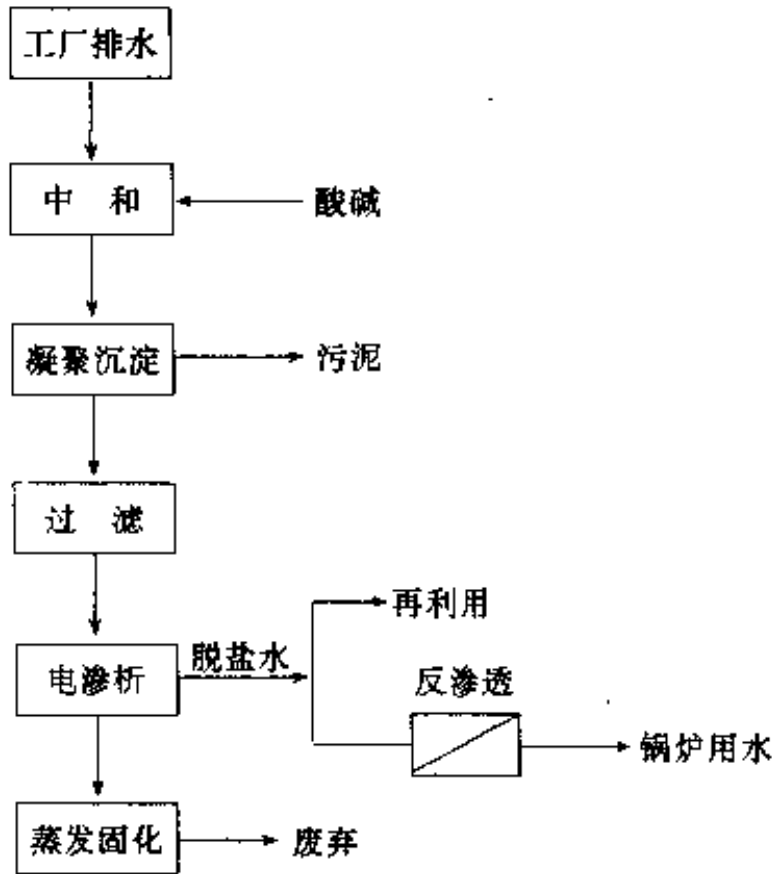


图3-36 电镀废水的闭路循环系统

处理水是 NaCl 、 Na_2SO_4 的混合溶液,因含有 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等结垢成分,所以使用 1 价阳离子选择透过膜,防止 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 氢氧化物的粘附。膜每两周左右清洗一次。

2. 造纸工业废水处理

利用电渗析法处理造纸工业的亚硫酸废液已得到应用。美国用电渗析法处理纸浆废液中的盐基离子,去除率至少 30%,这样就使该废液中的游离本质磺酸盐具有充分的浓度,然后把该废液浓缩,使其固体成分为 20%~40%,最后加热至 100~250℃,使该废液中的木质磺酸盐聚合,从而提高分子量和稠度。国外一些研究者把蒸发、电渗析、反渗透、超滤等技术结合起来,处理亚硫酸纸浆

废液及洗浆废水,从中回收化学药品,推荐的处理方案如图 3-37 所示。

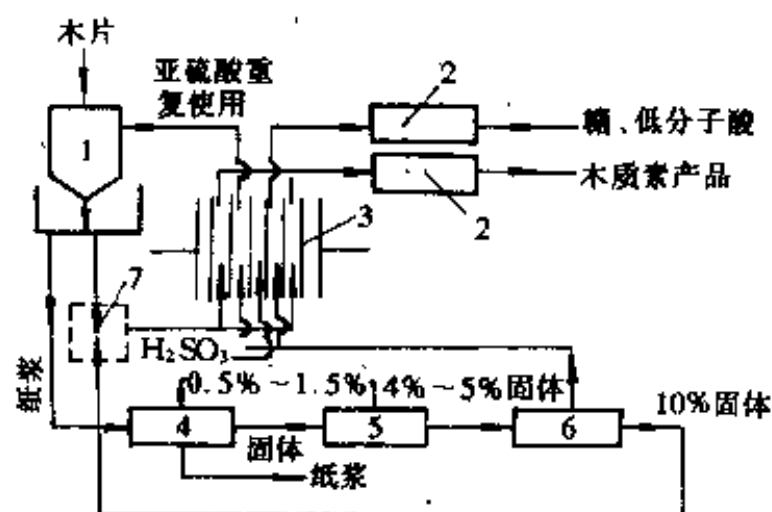


图 3-37 用电渗析法和反渗透法处理亚硫酸纸浆废液流程图

1—蒸煮器;2—蒸发器;3—电渗析器;4—纸浆洗涤;5—低压反渗透;

6—高压反渗透;7—亚硫酸纸浆废液槽(10%固体)

另外,碱法造纸中产生的黑液,也可通过电渗析法从中回收碱。我国黑龙江省黑河造纸厂已在生产中应用这一技术。

3. 重金属废水处理

通过电渗析法从酸洗废液中回收重金属和酸已在工业上应用。它可以与离子交换法相结合,废液先进入离子交换系统,除去重金属离子,如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ,离子交换柱饱和后进行再生,再生废液中富集的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子,可用电渗析法进一步浓缩,回收其中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ,其工艺流程如图 3-38 所示。

我国 1986 年在浙江省邮电印刷厂安装了一套电渗析和离子交换联合设备,用以处理含铜废水,经处理后的含铜废水,含铜浓度从 100mg/L 降至 1mg/L ,pH 值为 $6\sim 7$,达到废水排放标准,而且经处理后的水其水质得到净化和软化。该厂已将其作为冲洗用水来代替自来水使用,其电耗为 $5\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,运行费用为 0.73 元/ m^3 ,并可从浓水中用铁屑置换法回收海绵铜(其纯度达 98% 以上)。一个年产 5 万 m^2 电路板工厂,每年净收益超过 5000 万元。

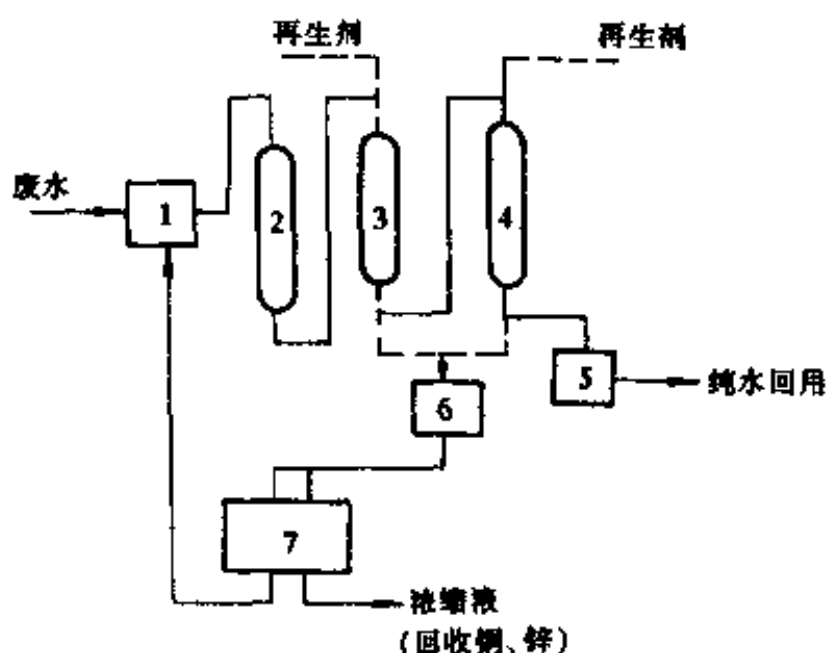


图 3-38 电渗析法处理含铜、锌离子废水流程
 1—废水槽;2—过滤器;3—阳柱;4—阴柱;5—纯水池;
 6—再生废液槽;7—电渗析器

电渗析处理含锌废水可使原水中的锌离子浓度由 120mg/L 降至 2mg/L 以下,可使含 $ZnCl_2$ 5213mg/L 和 43003mg/L 的原水分别浓缩到 14595mg/L 和 91219mg/L,控制条件还可以实现闭路循环,既可浓缩回收锌盐,使水回用,又消除了污染源。国家海洋局水处理中心的研究成果已在东北牡丹江造纸厂得到应用,处理量 120~150m³/d,回收氯化锌 60~70kg/d,取得了良好的效益。

五、放射性废水处理

60 年代日本原子能研究所(JAERI)利用 JAERI-300B 型电渗析器,处理该所产生的放射性废水,经两级电渗析后浓缩 100 倍,再送去蒸发浓缩。一级淡化后出水含盐量和放射性去除率为 90%,再送去经离子交换处理。将盐分从 2000mg/L 降至 20mg/L 时,电渗析过程动力消耗为 1kW·h/m³,其工艺流程如图 3-39 所示。

日本还研究用多级电渗析法处理低水平放射性废水。原始废水中含盐量 855mg/L(阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等,阴离子 Cl^- 、

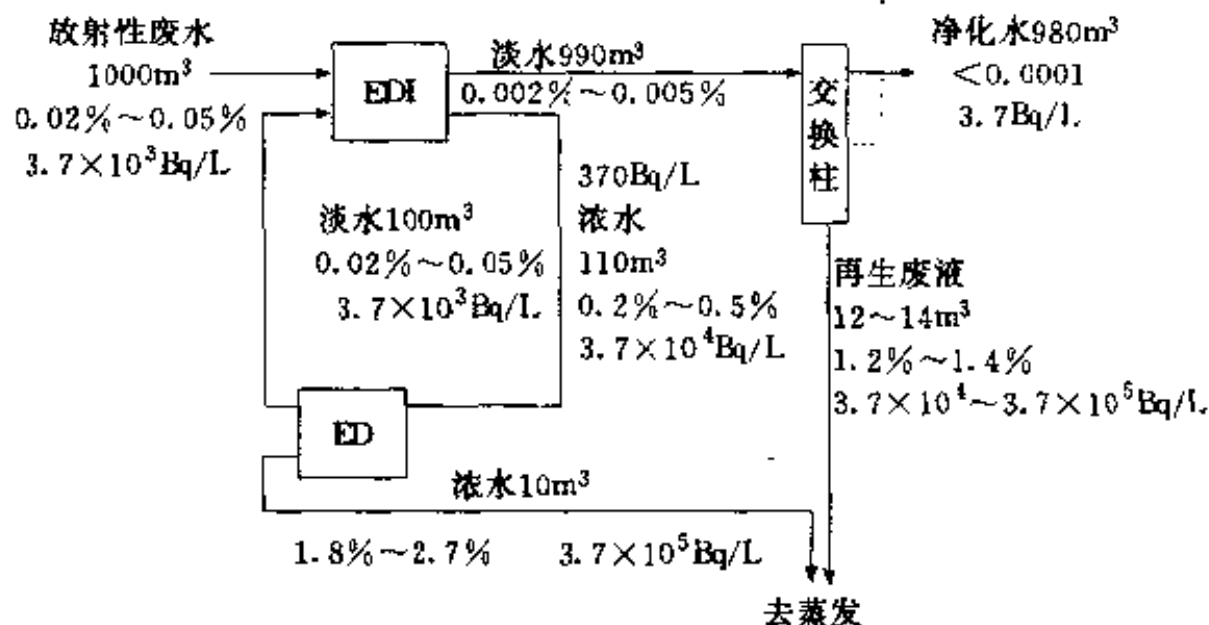


图3-39 日本用电渗析—离子交换法处理放射性废水流程

NO_3^- 等)放射性水平 $4.1 \times 10^4 \text{ Bq/L}$ (主要为 Sr^{90}), 经三级电渗析淡化后, 可净化至 35 Bq/L ; 两级电渗析浓缩后盐分达 7700 mg/L , 放射性水平达 $3 \times 10^6 \text{ Bq/L}$ 。电渗析装置由旭硝子公司生产, 阳膜 Selemion CMG-10, 阴膜 Selemion AMT-10, 石墨作阳极, 不锈钢作阴极, 膜间距 1 mm , I、II、III、IV 级电渗析器有效膜面积分别为 7.48 、 1.54 、 0.53 、 6.59 m^2 , 由 II 级电渗析器出来的淡化液加入常量盐分(硝酸钙 214 mg/L), 放射性总去污因数^① 达 10^4 以上, 浓缩 100 倍, 其工艺流程及物料衡算如图 3-40 所示。

日本根据多年研究和实践经验, 提出电渗析法与离子交换法及蒸发法相结合处理放射性废水的一种典型的综合流程如图 3-41 所示。

美、英、俄都有用填充床电渗析处理放射性废水的研究和实践经验。英国哈威尔原子能研究所曾研究用化学沉淀—蛭石交换—填充床电渗析—复用或排放的工艺流程处理放射性废水。美国采用填充床电渗析法除去放射性废水中 Ru(钌)。前苏联莫斯科放射性废物处理站采用电渗析和填充床电渗析处理放射性废水, 他们

① 去污因数 = $\frac{100}{100 - \text{去除率}\%}$ 。

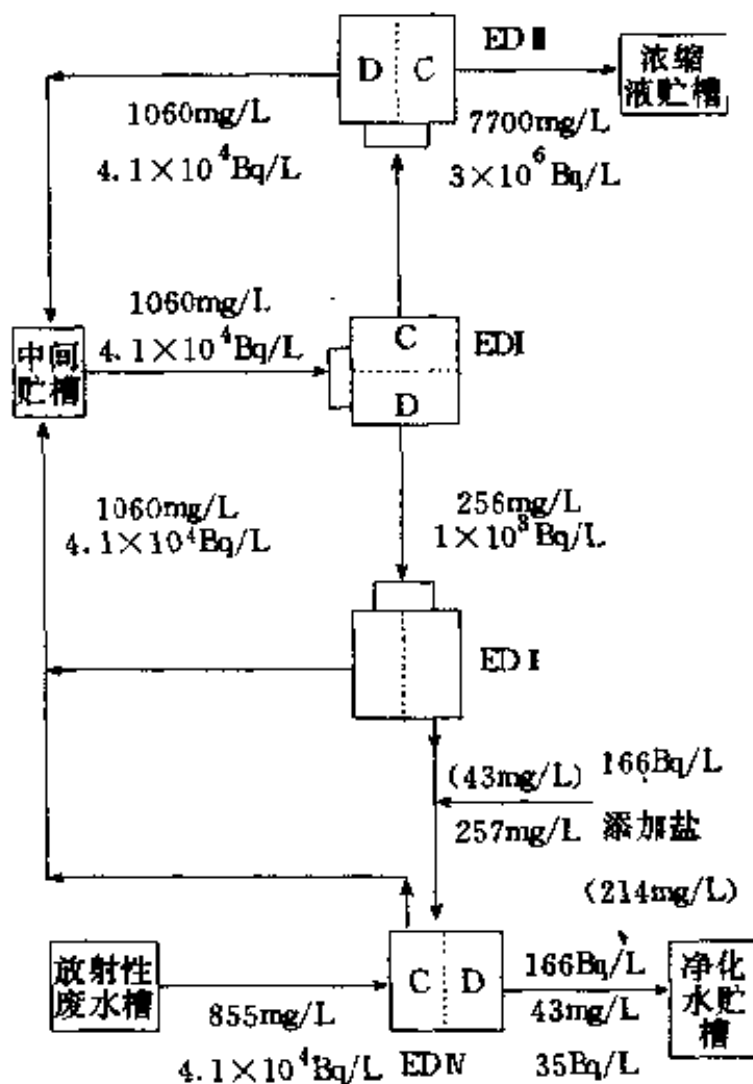


图3-40 四级电渗析处理流程

采用两步处理方式：即第一步先用电渗析部分除盐除放射性；第二步用填充床电渗析深度除盐和除放射性。电渗析器的电极材料，阳极用涂钉钛板，阴极用不锈钢板，隔板，水槽是乙烯基塑料，管道用聚乙烯塑料。填充床电渗析器中阴、阳树脂水力装填体积比为3：1。阴树脂为AV-17，阳树脂为KV-2。第一级出水进入专门的排气槽，然后以重力流方式进入第二级填充床电渗析除盐和除放射性。净化液可以达到排放标准或重复使用。浓相连续循环，不断用20% NH_3 进行酸化，使pH值控制在1.5以下，以免在膜上发生盐的沉积。电极液是独立系统，在极框中以 $3\text{m}^3/\text{h}$ 的速度流动，电极反应生成气体从排气装置排掉，并使电极液的pH值保持在2.5~3.5。通过自动控制系统可以自动调节流速、电流并排除故障。

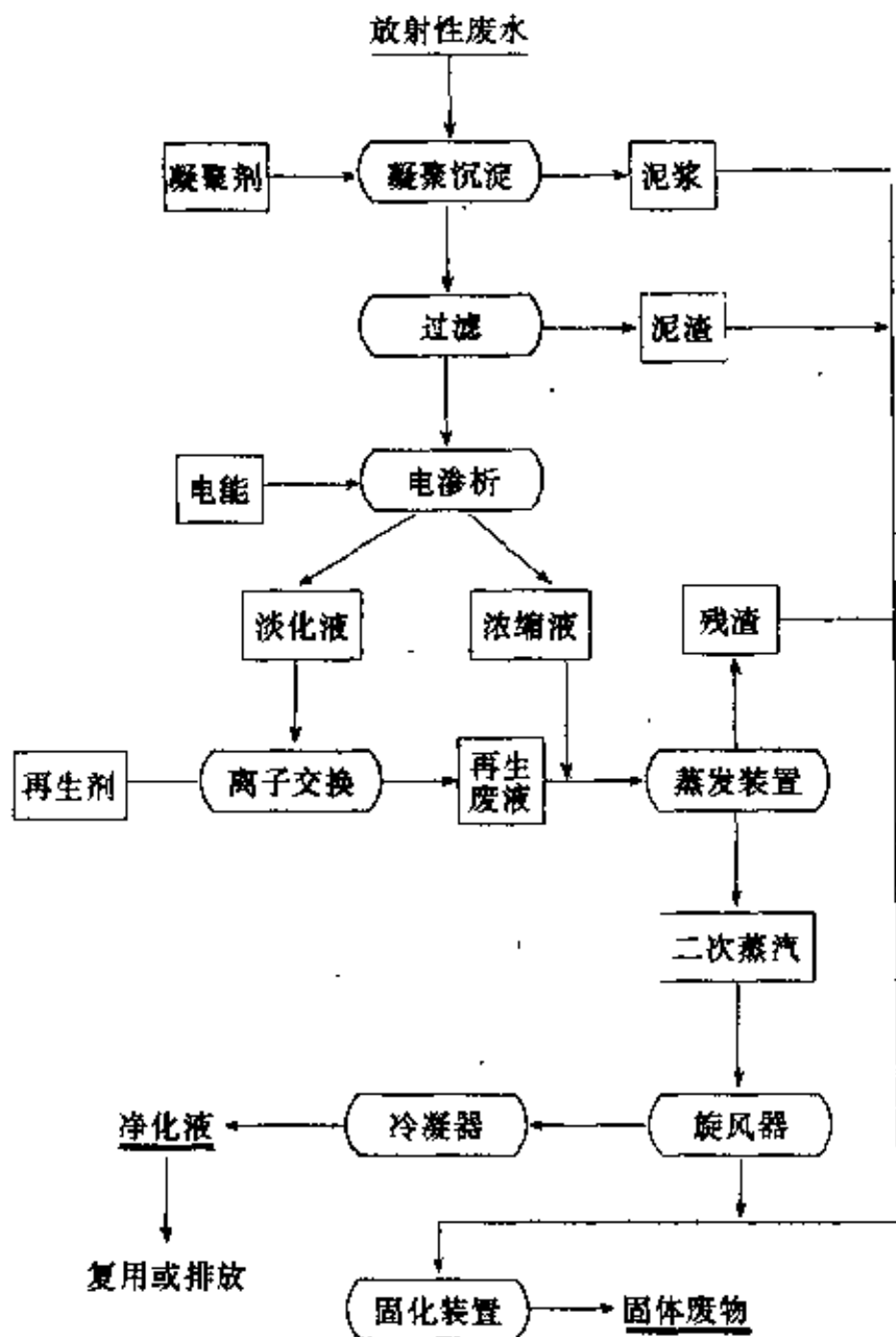


图3-41 放射性废水处理的一种典型的综合流程

试验中电流密度 $15\text{A}/\text{m}^2$ 时,以串联或并联两种形式。第一级由 120 个除盐室构成并分为三组,串联时电流效率 $70\% \sim 80\%$,并联时电流效率为 $50\% \sim 70\%$ 。这是由于串联时溶液流速高,有利于除盐和防止极化所致。试验表明,料液含盐量在 $1000 \sim 1500\text{mg}/\text{L}$ 时,设备效率高。第二级电渗析的电流密度 $10\text{A}/\text{m}^2$,电极电压为 $700 \sim 800\text{V}$,消耗电能为 $125\text{W} \cdot \text{h}/\text{mol}$,或 $2\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ (废液),电流效率 $25\% \sim 30\%$,通过两级电渗析,含盐量可降低到

25mg/L 以下,总 β 减少 50~100 倍(从 3700~18500Bq/L 降至 37Bq/L), Sr^{90} 减少 1000~5000 倍(从 555Bq/L 降至 0.37Bq/L)。浓缩至 50g/L 即送去蒸发。发现第一级渗水速度为 7~8L/h。与离子交换法相比,采用两级电渗析费用可降低 70%。电渗析设备参数见表 3-22。电渗析法处理放射性废水的工艺流程如图 3-42 所示。该系统已于 1971 年正式运转。

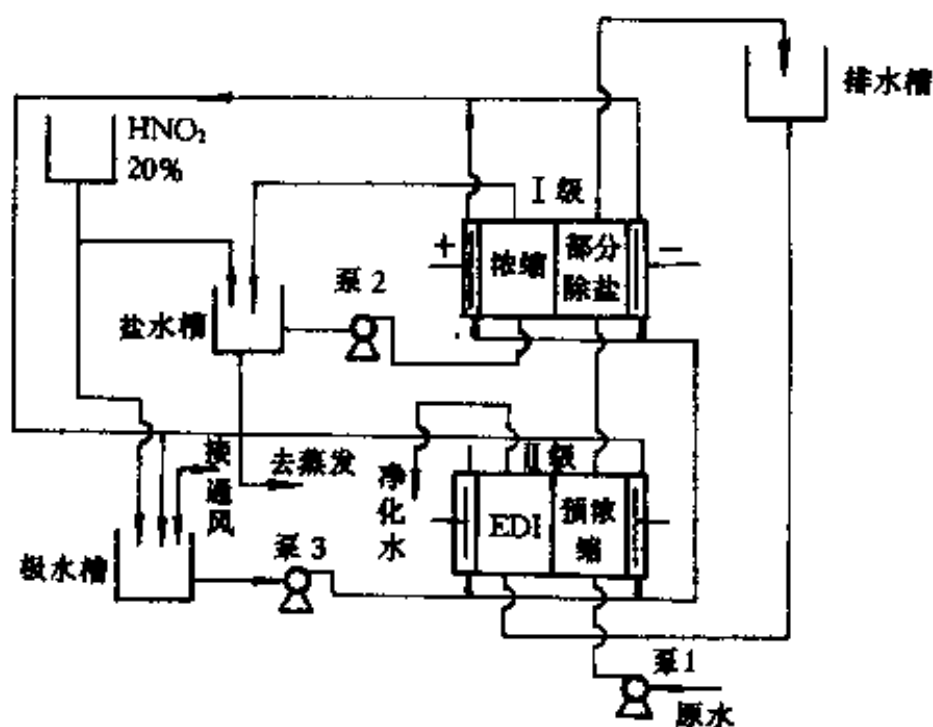


图 3-42 莫斯科废物站电渗析工厂流程

表 3-22 莫斯科放射性废物处理站电渗析装置参数

数 据	I 级	I 级
净化液流速/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	1.5~4.5	1.5~4.5
除盐室对数:		
浓室	258	258
淡室	252	252
膜型号:		
阳膜	MKK	MKK
阴膜	MAK	MAK

数 据	I 级	II 级
膜的大小/mm	1000×400	1000×400
膜的厚度/mm	0.4	0.4
淡水间距/mm	1.5	11.0
浓室间距/mm	1.5	1.5
离子交换树脂量:		
阳树脂(1)		210
阴树脂(1)		630

作者在 70 年代曾对电渗析法处理低放废水进行了试验研究。用电渗析法处理反应堆低放射性废水的生产性试验,是用国产 DD90-5 型电渗析器改装而成的。隔板尺寸 400mm×800mm,电极材料阳极为钛丝涂钉,阴极为不锈钢板。离子交换膜是上海化工厂

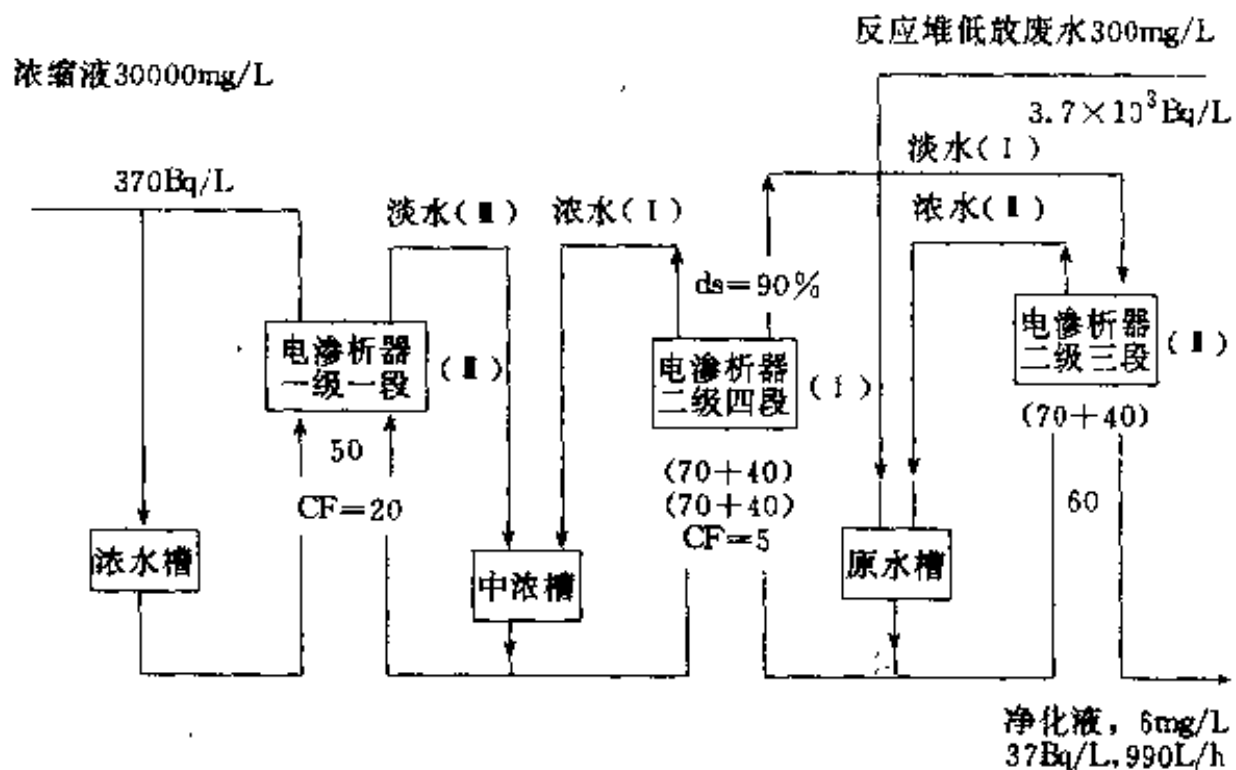


图3-43 电渗析法处理反应堆低放射性废水生产性试验流程

电渗析(I+II)总脱盐率98%
电渗析(I+II)总浓缩倍数100

生产的异相膜,除盐和除放射性效率均为 98%,两项浓缩均为 100 倍,其工艺流程如图 3-43 所示。

反应堆低放射性废水先经废树脂过滤(预处理),而后进入电渗析系统,当电渗析器淡化出水比放在 37Bq/L 以下时,直接排放或复用,而高于此值时,则进入离子交换混合床进一步净化处理后再排放或复用。电渗析器浓缩液进入蒸发器进一步浓缩后贮存。进入电渗析系统的废水比放总 β 通常在 $370\sim 3700\text{Bq/L}$,经一级电渗析净化,出水总 β 在 $37\sim 370\text{Bq/L}$,再经二级电渗析净化,出水总 β 降至 $14.8\sim 37\text{Bq/L}$,两级净化效率约在 98% 以上。其脱盐效果也大致如此。两级电渗析连续运行 600h 的放射性去污因数(DF)和总脱盐率的变化情况如图 3-44 所示。

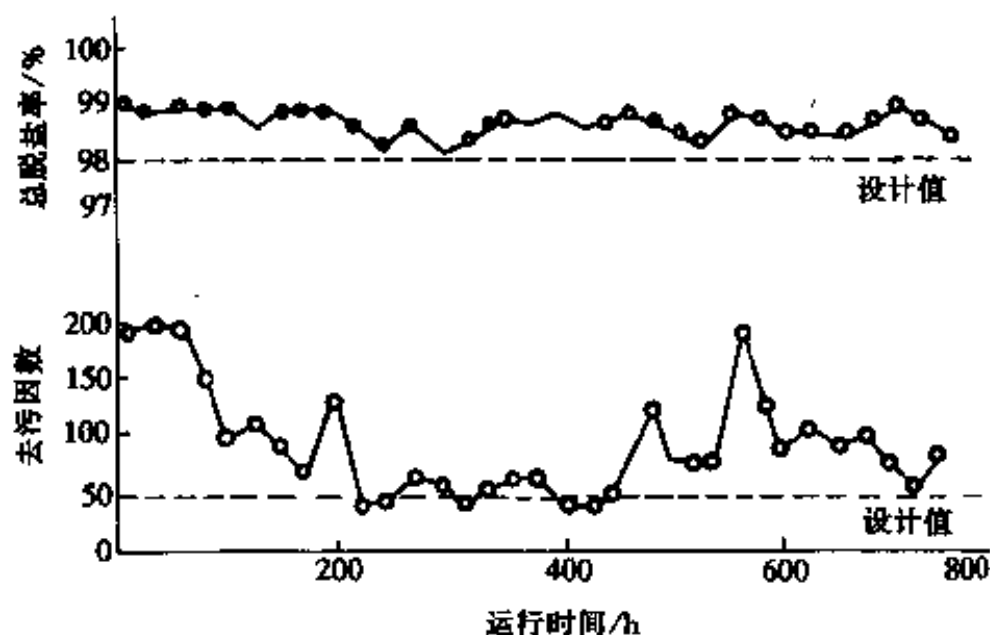


图 3-44 生产性试验期间电渗析器的
总去污因数和总脱盐率的变化

我们也曾对混合裂变产物低放射性废水和放化实验室低放射性废水进行了试验,最初建立了四台电渗析处理低放射性废水的试验流程,该系统是由三台电渗析器三级净化(淡化)(第三台加盐淡化)和两级浓缩组成,这种系统和前述的日本原子能研究所提出的流程相类似。此后又对填充床电渗析法处理低放射性废水进行

了研究。填充床电渗析器的处理能力为 500L/h,其中阴、阳树脂装填比为 2:1。试验流程如图 3-45 所示。试验结果见表 3-23。

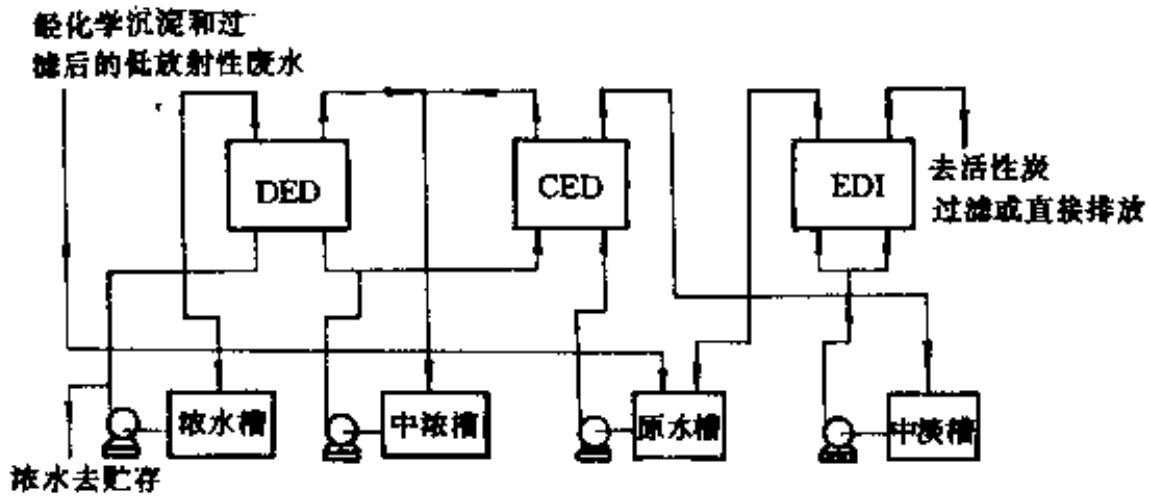


图 3-45 电渗析—填充床电渗析处理低放废水流程
CED—浓缩电渗析器;DED—淡化电渗析器;
EDI—填充床电渗析器

表 3-23 电渗析—填充床电渗析流程与四台电渗析联合流程
处理低放射性废水的试验结果对比

废水类型	电渗析—填充床电渗析去污因数				四台电渗析联合流程去污因数				
	原水比放 /Bq·L ⁻¹	DED	EDI	总	原水比放 /Bq·L ⁻¹	EDI I	EDI II	EDI III	总
含 Cs ¹³⁷ 废水	1.17×10 ⁵	2.3×10 ²	1.6×10 ²	3.8×10 ⁴	2.18×10 ⁴	23.3	6.1	5.8	1×10 ³
含 FP 废水	5.18×10 ⁴	5.6	75	4.2×10 ²	2.18×10 ⁴	15.1	1.5		22
实验室废水	1.74×10 ⁴	17.1	16.3	2.8×10 ²	4.59×10 ³	14.7	2.2	1.8	72

注:EDI 代表第一台电渗析器,其余类推;FP 代表裂变产物。

六、离子隔膜电解

在离子交换膜电解方面也有很多应用,如日本采用离子交换膜电解法代替传统的汞法制取高纯度烧碱,这种方法不仅保证烧碱的纯度,同时从根本上消除了汞对环境的污染。目前最重要的应

用是电解食盐溶液制取氢氧化钠,基本原理如图 3-46 所示。在阳极和阴极之间装一张全氟阳离子交换膜,构成两室电解槽,向阳极通入饱和 NaCl 溶液,阴极通入纯水,在直流电场作用下,Na⁺ 离子通过膜进入阴极室,电极反应的结果在阳极室产生氯气,在阴极室产生氢气和氢氧化钠溶液。离子交换膜隔膜电解可制得高纯度的氢氧化钠。1975 年第一台工业离子膜电解槽投入运行,20 多年来发展很快,1986 年估计世界上约 5% 的烧碱已由膜法生产,预计 5 年内可达 25%,有逐步取代传统的汞法制碱的趋势。我国也积极推广应用这项技术。

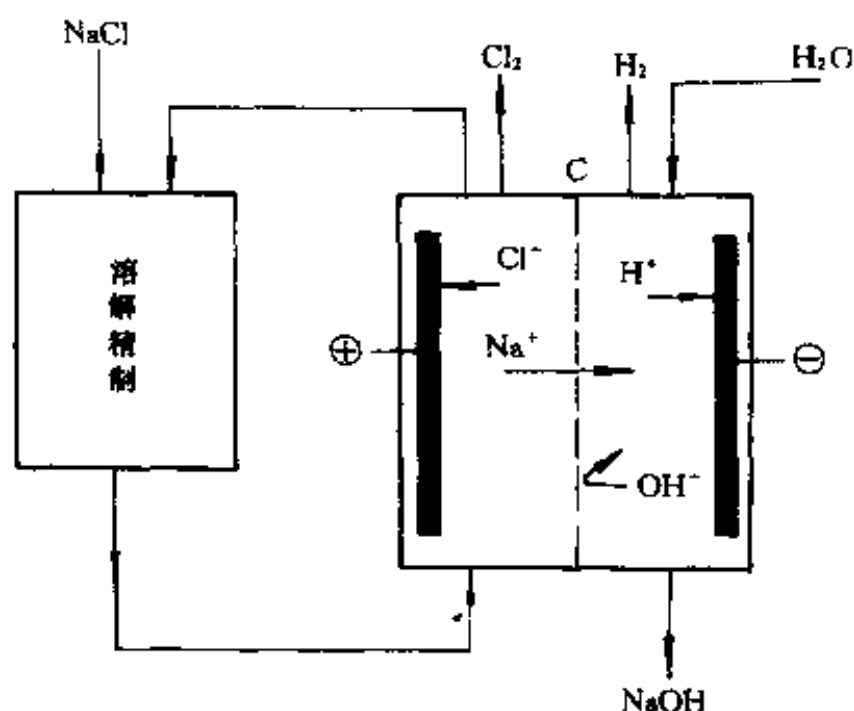


图 3-46 阳离子交换膜电解法基本原理示意

C—阳离子交换膜;⊕、⊖—正、负极

七、电渗析在其它方面的研究与应用概况

电渗析的应用涉及的面很广,不仅在水处理方面具有广阔的应用前景,而且在其他方面的应用也具有很大潜力,目前它的应用领域还在不断的发展,极据现有的资料,现整理归纳于表 3-24 中。

此外,日本 Toshio SATO 等人近年来研究利用电渗析杀灭饮用水中的细菌和大肠杆菌,他们认为电渗析的杀菌效力是由于在阴、

阳离子交换膜附近分别产生的 H^+ 和 OH^- 离子两者协同效应的结果, 试验发现只要电流密度(大于极限电流密度)和水流速度选择合理, 完全可以将饮水中的细菌全部杀死, 看来电渗析系统有可能代替氯气, 成为水处理用的一种新型实用灭菌方法。

表 3-24 电渗析的研究应用概况

类别	试验中	工业化
脱盐与纯化	蛋白质结构; 柠檬酸纯化; 海藻中提碘; 络合酮脱盐; 糖类脱盐; 人工肾	海水和苦咸水淡化; 纯水、高纯水制备; 水的软化脱硬; 工业废水处理; 放射性废水处理; 氢氧化钠(钾)纯化; 酱油脱盐; 疫苗脱盐; 血清脱硫酸; 氨基酸脱盐; 牛奶、乳清脱盐; 荧光增白剂脱盐; 氧化钛颜料脱色
浓缩与分离	同位素分离; 同价离子分离; 两性元素分离; 镱、铈、金、铂分离, 苯与环己烷分离。电镀废液回收; 造纸废水回收; 显影废液回收; 氢氟酸分离	海水浓缩制盐; 纸浆黑液处理; 电镀废水中 Ni、Cr 和硫酸的回收; 人造丝粘性废液回收; 含氟废水处理, 酸的回收
置换反应	感光乳剂处理; 磷酸纯化	果汁脱酸改性; 无机和有机药品制造
水解反应	酸、碱制备	
复分解反应	$2NaCl + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCl_2$ $2NaCl + (NH_4)_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2NH_4Cl$ $CH_3COONa + NH_4Cl \longrightarrow CH_3COONH_4 + NaCl$	
电泳、电解、氧化还原及电化合成	同价离子分离; 醋酸钠电解; 硫酸钠电解; 卤化物氧化制备其氧化物; 脂肪族氧化物生成单烷基酸和醚; 甲基丙烯聚合; 铝渣回收	电泳涂漆; 含盐电解制碱; 丙烯腈电解还原制己二腈; 铈电解还原; 碱性氧化铝的制备; 铁氧化、还原; 黄杂铜净化; 锡纯化; Zn-Ni 合金电镀

第四章 反渗透

第一节 渗透和反渗透

一、渗透压

根据渗透平衡的基本热力学理论,溶液的渗透压 π 和溶剂(水)的活度系数 a_B 的关系式为:

$$\pi V_B = -RT \ln a_B \quad (4-1)$$

而
$$a_B = \gamma_B X_B = p_B / p'_B \quad (4-2)$$

式中 T ——体系绝对温度, K;

V_B ——溶剂(水)的偏摩尔体积, m^3/mol ;

R ——气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

γ_B ——水的活度系数;

X_B ——水的摩尔分率;

p_B ——与水溶液相平衡水的蒸汽压, MPa;

p'_B ——纯溶剂水的蒸汽压, MPa。

对理想溶液来说,溶液的渗透压 π° , 可由范德荷夫(Van't Hoff)方程式表示为:

$$\pi^\circ = RT \sum c_i \quad (4-3)$$

式中 c_i 为溶质 i 的摩尔浓度, mol/cm^3 。上式表明溶液渗透压 π° 与溶质的性质无关。

对实际溶液来说,引入渗透系数 P 来校正,4-3式可表示为:

$$\pi = PRT \sum c_i \quad (4-4)$$

上式表明渗透压 π 与溶质的性质有关,渗透系数 P 表示溶质的离解状态。根据溶液的渗透压可以计算反渗透所需采用的压力,例如在实际中对于海水和苦咸水来说,反渗透系统采用的压力为平衡渗透压的 4~20 倍,即对海水的操作压力为 10MPa,对苦咸水和

废水的压力约 4MPa。

二、反渗透原理

渗透现象早在 1748 年已由阿贝·诺伦特首次得到证明,直到 20 世纪 50 年代,科学家们才开始利用反渗透或超滤作为溶液中溶质和溶剂的有效分离方法,并使其成为一种实验室技术。等温条件下的渗透和反渗透过程在两种不同浓度溶液中优先转移的一种物质,是通过一种半透膜逐渐向化学势低的方面转移,这是一种热力学的需要,假如没有一种对溶液中溶剂或溶质具有选择性迁移的半透膜,这种渗透和反渗透过程是无法实现的,也是不可能的。因此渗透和反渗透过程总是伴随着半透膜面存在的。

渗透的定义是:一种溶剂(即水)通过一种半透膜进入一种溶液或者是从一种稀溶液向一种比较浓的溶液的自然渗透。

但是在浓溶液一边加上适当的压力,即可使渗透停止。当稀溶液向浓溶液的渗透停止时的压力,称为该溶液的渗透压,此时达到渗透平衡。

反渗透的定义是:在浓液一边加上比自然渗透压更高的压力,扭转自然渗透方向,把浓溶液中的溶剂(水)压到半透膜的另一边

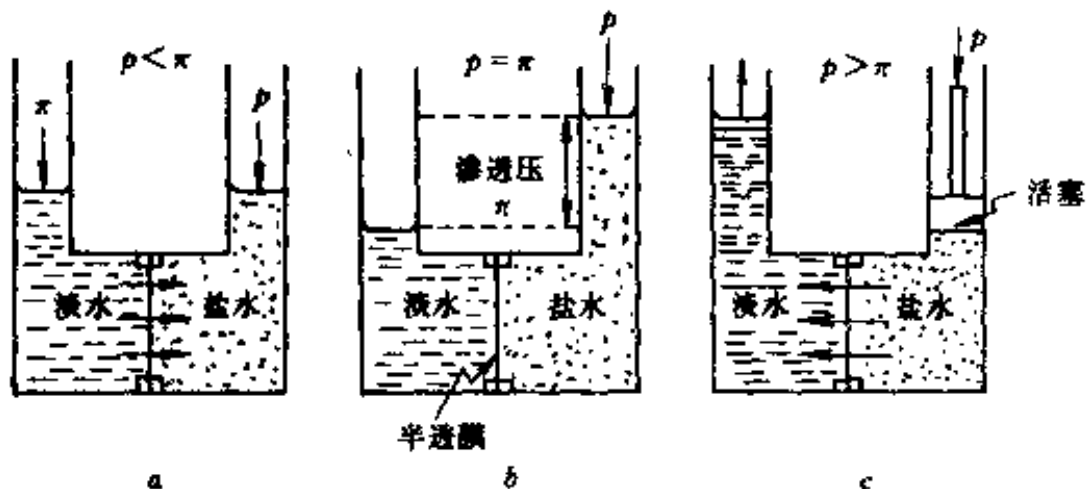


图 4-1 反渗透原理

a—正常渗透;b—渗透平衡;c—反渗透

稀溶液中,这是和自然界正常渗透过程相反的,因此称为反渗透。

这种现象表明,当对盐水一侧施加的压力超过水的渗透压时,可以利用半透膜装置从盐水中获得淡水,渗透和反渗透的原理如图 4-1 所示。

因此,反渗透过程必须具备两个条件:一是必须有一种高选择性和高渗透性(一般指透水性)的选择性半透膜;其二是操作压力必须高于溶液的渗透压。

三、反渗透膜透过机理

关于反渗透膜的透过机理,自 20 世纪 50 年代末以来,许多学者先后提出了各种不对称反渗透膜的透过机理和模型,现将目前流行的几种机理简介如下:

1. 氢键理论

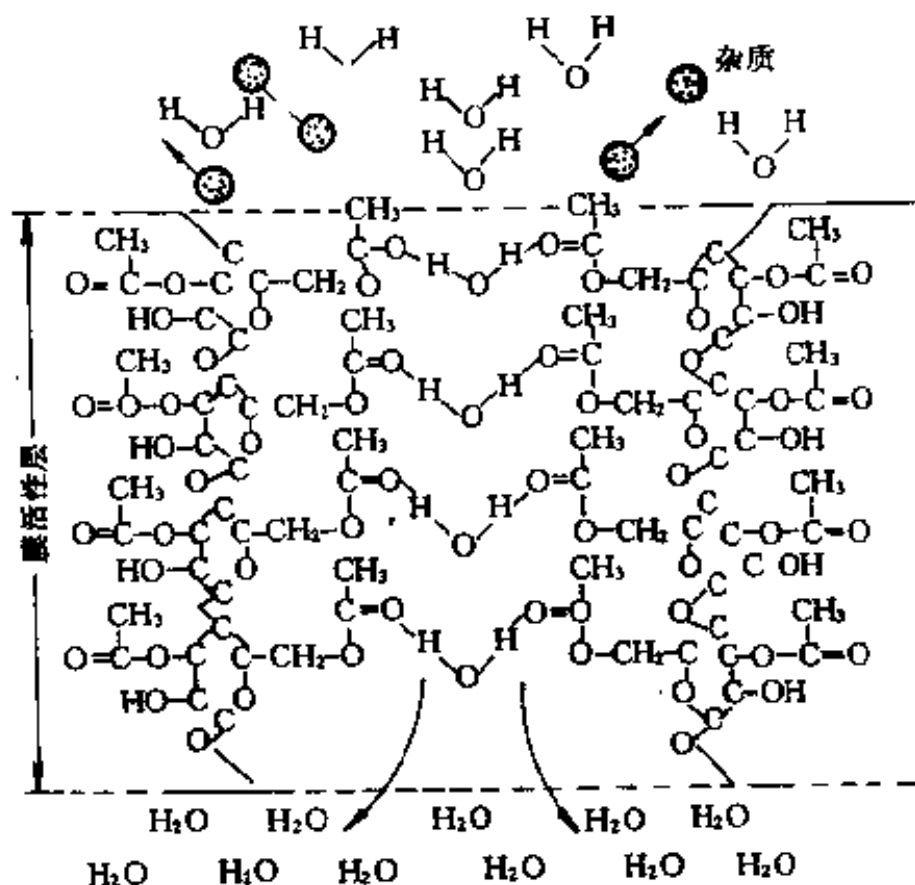


图 4-2 氢键理论扩散模型示意图

这是由里德(Reid)等人提出的,并用醋酸纤维素膜加以解释。这种理论是基于一些离子和分子能够通过膜的氢键的结合而发生

联系,从而通过这些联系发生线形排列型的扩散来进行传递。在压力作用下,溶液中的水分子和醋酸纤维素的活化点——羰基上氧原子形成氢键,而原来水分子形成的氢键被断开,水分子解离出来并随之转移到下一个活化点,并形成新的氢键,于是通过这一连串的氢键形成与断开,使水分子离开膜表面的致密活性层,而进入膜的多孔层,由于多孔层含有大量的毛细管水,水分子能畅通流出膜外。氢键理论扩散模型示意如图 4-2 所示。

2. 优先吸附—毛细孔流理论

索里拉金等人提出了优先吸附—毛细孔流理论。以氯化钠水溶液为例,溶质是氯化钠,溶剂是水,膜的表面能选择性吸水,因此

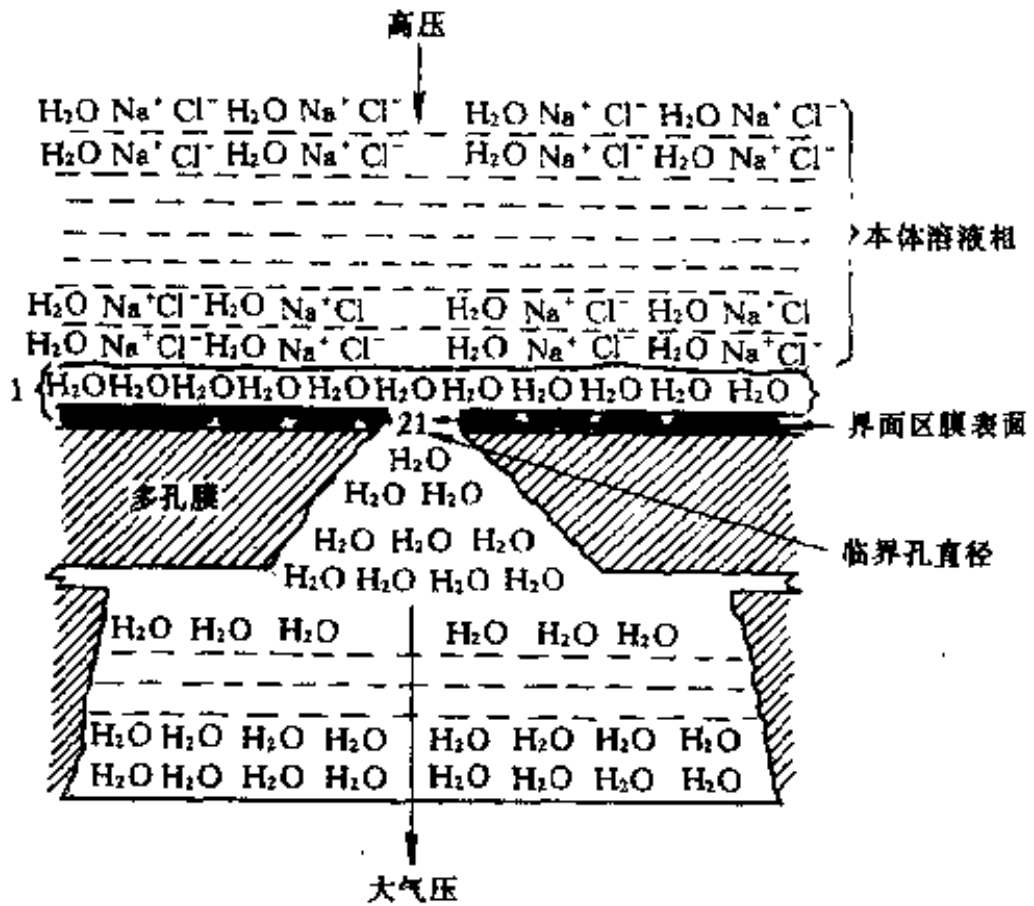


图 4-3 优先吸附—毛细孔流动机理示意图

水被优先吸附在膜表面上,而对溶质氯化钠排斥。在压力作用下,优先吸附的水通过膜,就形成了脱盐过程。这种模型同时给出了混合物分离和渗透性的一种临界孔径的概念。临界孔径显然是选择

性吸着界面水层的两倍。基于这种模型在膜的表面必须有相应大小的毛细孔,根据这种理论,索里拉金等研制出具有高脱盐率、高透水性的实用反渗透膜,奠定了实用反渗透膜的发展基础。水脱盐的优先吸附—毛细孔流动机理模型如图 4-3 所示。

3. 溶解扩散理论

朗斯代尔(Lonsdale)和赖利(Riley)等人提出溶解扩散理论。该理论假定膜是无缺陷的“完整的膜”,溶剂与溶质透过膜的机理是由于溶剂与溶质在膜中的溶解,然后在化学位差的推动力下,从膜的一侧向另一侧进行扩散,直至透过膜。溶质和溶剂在膜中的扩散服从菲克(Fick)定律,这种模型认为溶质和溶剂都可能溶于均质或非多孔型膜表面,以化学位差为推动力(常用浓度差或压力差来表示),分子扩散使它们从膜中传递到膜下部。因此,物质的渗透能力不仅取决于扩散系数,而且取决于其在膜中的溶解度。溶质的扩散系数比水分子的扩散系数小得越多,高压下水在膜内的移动速度就越快,因而透过膜的水分子数量就比通过扩散而透过去的溶质数量更多。

目前一般认为,溶解扩散理论较好地说明膜透过现象,当然氢键理论、优先吸附—毛细孔流理论也能够对反渗透膜的透过机理进行解释。此外,还有学者提出扩散—细孔流理论、结合水—空穴有序理论以及自由体积理论等。也有人根据反渗透现象是一种膜透过现象,因此把它当做是非可逆热力学现象来对待。总之,反渗透膜透过机理还在发展和继续完善中。

四、反渗透膜的基本迁移方程

反渗透过程中膜的基本迁移方程,是以优先吸附—毛细孔流机理为基础来讨论建立的。

前面已提到溶液的渗透压 π 的表达式:

$$\pi = PRT \sum c_i$$

对于任何一种溶液的渗透压 π ,可以通过它的渗透系数来计算。

在稳定条件下的反渗透过程如图 4-4 所示。

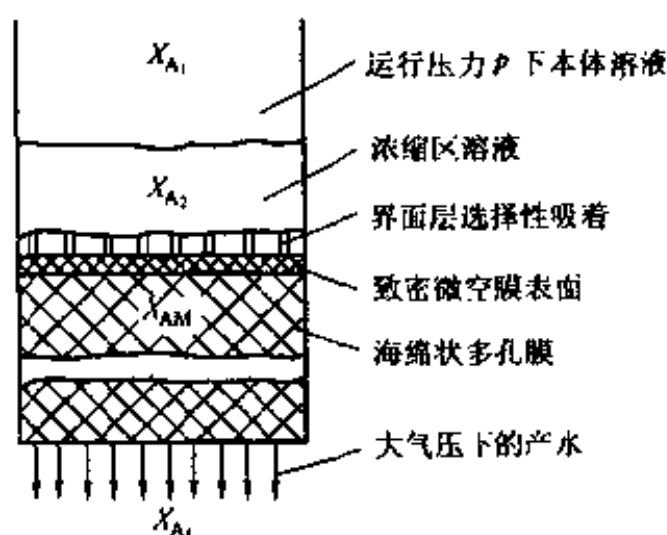


图 4-4 稳定条件下的反渗透过程

反渗透运行条件下:

$$\Delta p = p - \Delta \pi \quad (4-5)$$

$$\Delta \pi = \pi(X_{A_2}) - \pi(X_{A_3}) \quad (4-6)$$

式中 Δp ——料液和渗透液间的静压差,MPa;

$\Delta \pi$ ——料液和渗透液间的渗透压差,MPa。

极限条件下:

$\pi(X_{A_2})$ 接近于 $\pi(X_{A_1})$ 时

当 $p \leq \pi(X_{A_2})$ 时

$$\pi = p \quad \Delta p = 0 \quad (4-7)$$

$$\pi(X_{A_2}) = \pi(X_{A_1})$$

即可得到溶质的最大分离。

溶质和溶剂水通过膜的基本迁移方程为:

$$J_A = \frac{D_{AM}}{K\delta} (c_2 X_{A_2} - c_3 X_{A_3}) \quad (4-8)$$

$$J_B = A[p - \pi(X_{A_2}) + \pi(X_{A_3})] \quad (4-9)$$

式中 p ——操作压力,MPa;

X_{A_1} 、 X_{A_2} 、 X_{A_3} ——分别代表在任意时间、任意点的料液、浓相溶液和产品溶液中的溶质的摩尔分数;

A ——纯水渗透常数, $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$;

$$A = \frac{[PWP]}{M_r \times S \times 3600 \times P} \quad (4-10)$$

$[PWP]$ ——纯水渗透性, $\text{L}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$;

S ——膜有效面积, m^2 ;

M_r ——水的相对分子质量;

$\frac{D_{AM}}{K\delta}$ ——溶质渗透系数, $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}$;

K ——溶质在膜和溶液之间的分配系数;

δ ——膜厚度, cm ;

D_{AM} ——溶质在膜相的扩散系数, cm^2/s ;

c_2, c_3 ——溶液的摩尔浓度, mol/L ;

J_A, J_B ——分别为溶质和溶剂(水)透过膜的摩尔速率。

纯水渗透常数 A 是衡量膜孔度的一个物理量,表示在没有任何浓差极化情况下纯水的迁移量,其值与溶质无关。溶质渗透系数 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 与溶质的性质、膜材料性质及膜孔结构有关, A 和 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 都与料液浓度和流速无关。另一个参数是传质系数 k ,它是与溶液的性质及流动状态相联系的特性参数(该系数在讨论浓差极化时介绍)。这三个参数在膜的性能研究中是很重要的。

第二节 反渗透膜的制备及性能

一、膜材料

膜材料是制造各种优质反渗透膜的基础,膜材料包括各种有机高分子材料和无机材料。在不断发展的膜分离技术中,膜材料的研究是一个重要的课题。目前在工业中应用的膜材料,早期主要是醋酸纤维素和芳香聚酰胺系两大类,现在应用更多的是复合膜。它们是根据海水淡化和苦咸水淡化的要求,从大量高分子材料中,经过对比筛选试验后发现的。

选择膜材料时先用各种有机高分子材料制成膜进行对比试

验,测定其含水率、水的扩散系数、食盐的分配系数和食盐的扩散系数等,同时要看它的物理化学稳定性,以选择良好的膜材料、溶剂和添加剂,以便能制成结构和机械强度都符合要求的反渗透膜。

一般来说,反渗透膜要具备以下多种性能:

- (1)单位面积上透水量大,脱盐率高。
- (2)机械强度高,多孔支撑层的压实作用小。
- (3)化学稳定性好,耐酸、碱腐蚀和微生物侵蚀。
- (4)结构均匀,使用寿命长,性能衰降慢。
- (5)制膜容易,价格便宜,原料充足。

二、醋酸纤维素膜的制备(CA膜)

1. CA膜平膜和管式膜的制备

洛布(Loeb)和索里拉金所发明的醋酸纤维素膜,1960年在美国加利福尼亚大学(UCLA)发表的制膜方法,包括调制铸膜液,铸膜液的刮平,溶剂蒸发,水浸渍和热处理等工序。铸膜液的组成为含乙酰 39.8%的醋酸纤维、丙酮、高氯酸镁、水分别按 17%、69.2%、1.45%和 12.35%的比例混合并溶解。后来曼吉凯恩(Manjikian)在 1967年也在 UCLA 用甲酰胺代替高氯酸镁作添加剂,用这种含有机成分的铸膜液配方,结果在室温下也能制得膜,从而使操作变得更简单。一种典型的多孔醋酸纤维素膜铸膜液组分及铸膜条件见表 4-1,制膜程序如图 4-5 所示。

表 4-1 洛布-索里拉金多孔醋酸纤维素膜的组成及浇铸条件

铸膜液组成及浇铸条件	膜 型 号		
	CA-NRC-25	CA-NRC-47	CA-NRC-18
铸膜液组成(质量分数/%)			
醋酸纤维素(乙酰含量 39.8%)	22.2	25	17
丙 酮	66.7	45	68
高氯酸镁[Mg(ClO ₄) ₂]	1.1	—	1.5
水	10	—	13.5
甲酰胺(HCONH ₂)	—	30	—

续表 4-1

铸膜液组成及浇铸条件	膜 型 号		
	CA-NRC-25	CA-NRC-47	CA-NRC-18
浇铸条件			
浇铸温度/°C	-10	室温~24	-10
蒸发时间/min	4	<1	4
在冰中凝胶化时间/h	~1	~1	~1
热处理温度/°C	70~90	88~90	
热处理时间/min	5~10	30	
一般厚度/mm	通常为 0.076~0.152		

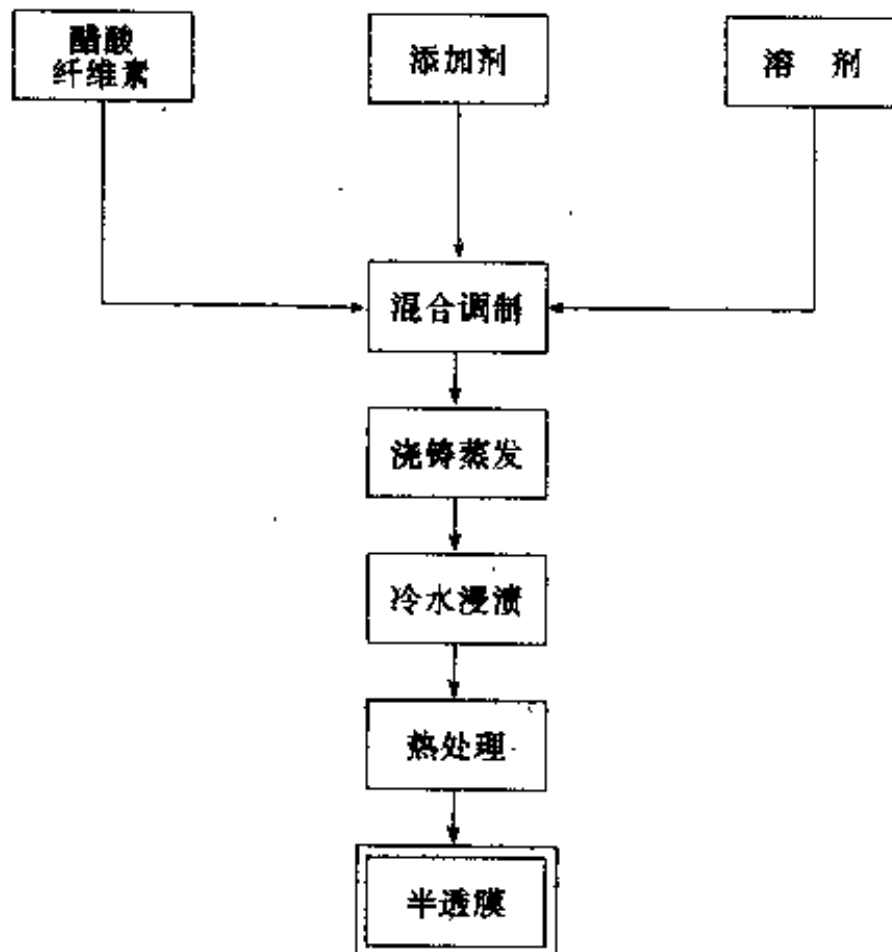


图4-5 醋酸纤维素膜制膜程序

在铸膜液中丙酮是为醋酸纤维素提供适当粘度的溶剂。如果丙酮与醋酸纤维素的比率太低,会导致铸膜液太粘,那么就很难浇

铸出均匀的膜。如果这种比率太高,铸膜液就会变得太稀,成为胶冻而浸入水中。试验发现,这种比率大约为 3 时比较令人满意。添加剂是一种高氯酸镁溶液或甲酰胺,添加剂的含量与制成的膜的产水率有直接关系。试验发现,高氯酸镁的质量浓度为 100g/L 时,可得到最高的产水率。

按表 4-1 中所示,CA-NRC-25 型膜是洛布-索里拉金最初发明的制膜条件。CA-NRC-47 型膜是曼吉凯恩 1967 年提出的全有机成分制膜条件,后者是在试验室温度下浇铸,显然比较简单便宜,所以比较流行。CA-NRC-18 型膜是以二步成膜法代替三步法制膜工艺,省掉了第三步的热处理工序,膜的透水性能得到大大提高,但脱盐率也有明显的下降。

铸膜工艺中,将铸膜液置于平板玻璃上或玻璃管内,在一定温度下控制一定厚度,用特制刮刀刮膜(用于平板式和螺旋式反渗透装置)或用铸膜锤刮膜(用于管状式反渗透装置)。铸膜后在浇铸温度下以一定时间让溶剂(丙酮)挥发,这一步称铸膜的“蒸发”阶段,蒸发时间太短,膜的除盐率会受到严重损害。当然,铸膜和浸渍之前的温度对它也是一个影响因素,实验室温度下时间短些,但制得的膜重现性差,因此多数在冰箱中进行,在 0℃ 时蒸发 3~4min 即可。接着把膜浸入冰冷水中至少 1h,在此期间膜凝固成凝胶,使添加剂和溶剂从膜上沥滤出来,留下坚硬密实的多孔膜在平板或管子表面,并易于取下,工艺上这一步称为“凝胶作用”阶段。将膜从玻璃板上或管子表面取下放在热水中加热 0.5~1.0h,其最佳温度为 75~82℃,低于 75℃ 膜除盐率则下降,高于 82℃ 时,随着温度增加膜的产水量则迅速下降,这一步称为膜的“热处理”阶段。经过热处理以后的膜即可使用。热处理温度对除盐率和产水率的影响如图 4-6 所示。

醋酸纤维素中乙酰含量与膜的透水性和除盐率有密切关系,乙酰含量对醋酸纤维素膜的透过性能影响如图 4-7 所示,乙酰含量越高,则膜的透水量和溶质透过量就越小,一般乙酰含量大致在 37.5%~40% 为宜,最佳含量取值为 39.8% 左右。

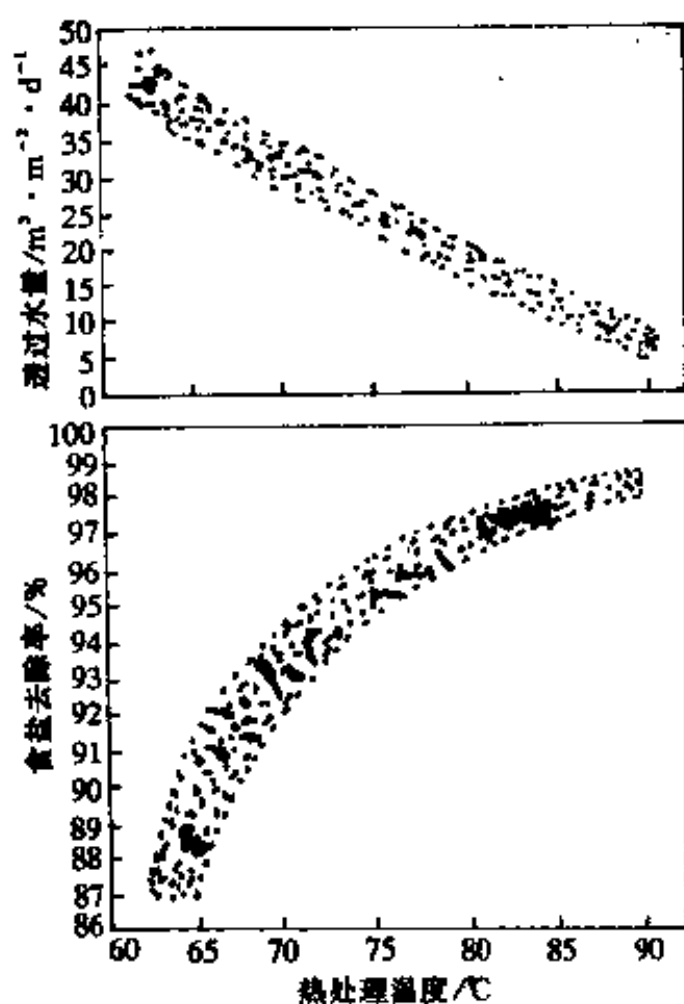


图 4-6 热处理温度对膜透过性能的影响
CA 膜; 1%NaCl 溶液; 温度 25°C; 压力 5.6MPa

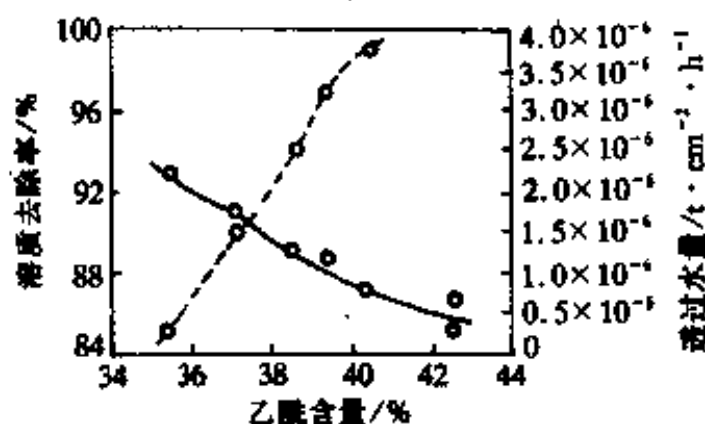


图 4-7 乙酰含量对醋酸纤维素膜的透过性能影响

2. CA 中空纤维膜的制备

中空纤维膜的主要优点是：在单位体积内膜的比表面积特别大。因此反渗透装置的体积可以缩小，透水量增大。但膜的机械强度较差，制备 CA 中空纤维膜步骤如下：

(1) 在 CA 原料中加入增塑剂(二缩三乙二醇或丙二醇及其醚类衍生物等)，然后加热熔融。

(2) 熔融纺中空纤维丝，同时进行牵伸。

(3) 将中空纤维浸入水中凝胶，溶出纤维中所含水溶性增塑剂(约需在水中浸渍 1h)。

(4) 在 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ (一般约 60°C) 的热水中加热 $1\sim 20\text{min}$ (一般为 10min)。

(5) 再在 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ (一般为 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$) 的 10% 二氯六环的水溶液中加热 1min 。

以此法制得的 CA 中空纤维膜处理海水时，其透水量为 $15\sim 20\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ，脱盐率约为 96%。

3. 膜的构造与特性

通常 CA 膜的厚度为 $100\sim 200\mu\text{m}$ ，制膜时与空气相接触的丙酮蒸发面在外观上有光泽，并具有非常致密的构造，其厚度在 $0.25\sim 1\mu\text{m}$ 。这一层称为表面层或表面致密层，即膜皮它与除盐作用有关。在它的下面紧接着有一较厚的多孔海绵层，它支持着表面层，所以称为支撑层多孔层。表面层含水率为 12%，支撑层的含水率为 60%。表面层的细孔在 10nm 以下，而支撑层的细孔多数在 100nm 以上，这一层与除盐作用无关，CA 膜的纵断面模型如图 4-8 所示。

一般的膜都具有两层构造，而且具有明显的方向性和非对称性构造。也就是说，如果将表面层置于高压盐水中进行除盐时，则可发现随着压力的上升，膜的透水量、除盐率也在增高，但是如果将膜内层(即支撑层)置于高压盐水中进行除盐时，则除盐率基本上等于零，而透过水量却剧增。

醋酸纤维素膜是初期研究和最多使用的一种半透膜，它具备

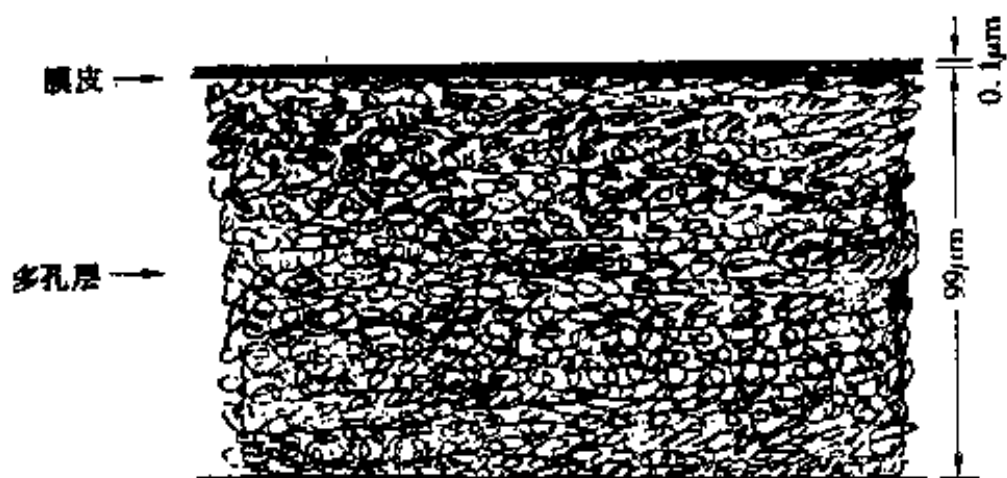
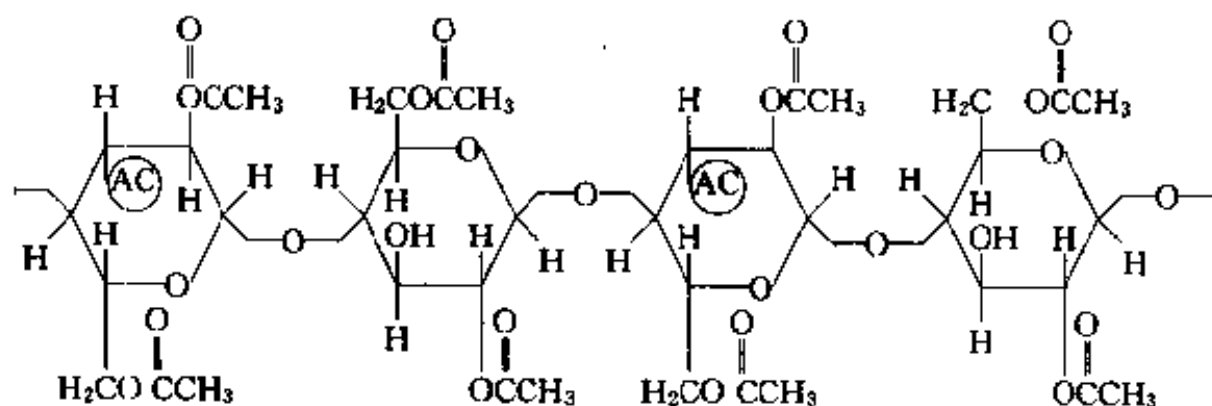


图 4-8 非对称构造 CA 膜的纵断面模型

反渗透膜所需的三个基本性质：

- (1) 高透水率。
- (2) 对大多数水溶性组分的渗透性相当低。
- (3) 具有良好的成膜性能。

醋酸纤维素的化学结构如下：

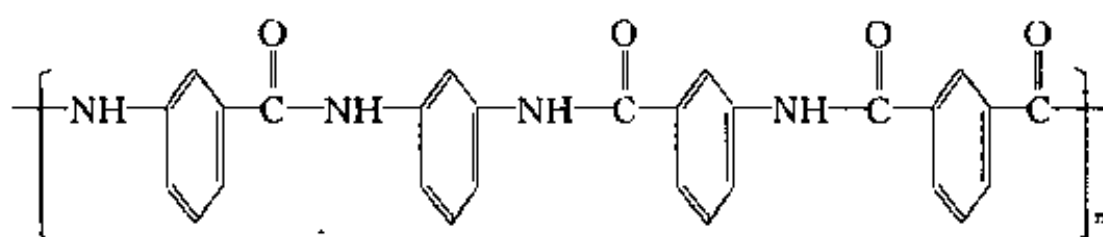


除此之外，三醋酸纤维素(CTA)、醋酸丙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素(CAB)等都可做成纤维素类膜。

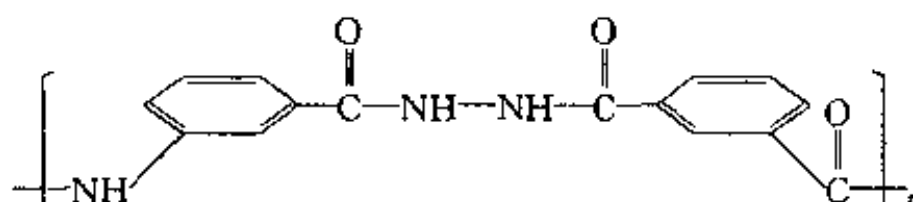
三、聚酰胺膜的制备(PA膜)

70年代以前研究的聚酰胺膜主要是脂肪族聚酰胺膜，如尼龙-66、环氧乙烷接枝尼龙以及异氰酸酯处理的尼龙等。这些膜透水性能都较差，目前使用最多的是芳香聚酰胺膜，成膜材料为芳香聚酰胺、芳香聚酰胺-酰肼以及一些含氮芳香聚合物，其化学结构

式如下：



芳香聚酰胺



芳香聚酰胺—脲肼

芳香聚酰胺膜的制备：

铸膜液一般是由芳香聚酰胺、溶剂(如 N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷等)和盐类添加剂(如 LiNO_3 和 LiCl 等)三组分组成。某些芳香聚酰胺的铸膜液组成和浇铸条件及其性能见表 4-2。这种膜的制法与 CA 膜不同,它只要溶剂蒸发和在水中凝胶成型即可,而不用热处理来改进膜的分性能。

表 4-2 某些芳香聚酰胺膜的制膜条件及其透水和脱盐性能

铸膜液组分	铸膜条件			原液	操作压力 /MPa	透水量/ NaCl $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 脱盐率	
	膜厚 / μm	蒸发温度 / $^{\circ}\text{C}$	蒸发时间 /min			$\cdot \text{d}^{-1}$	/%
芳香聚酰胺 2g 氯化锂 0.2g 二甲基亚砷 20mL	100	100	15	海水	7.0	0.5	95.1
芳香聚酰胺 15份 硝酸锂 7.5份 二甲基乙酰胺 85份	100	106	4	海水	7.0	0.5	99.2
芳香聚酰胺 15份 硝酸锂 4.5份 二甲基乙酰胺 85份	100	105	5	海水	7.0	0.64	97.5

以芳香聚酰胺为材料的中空纤维膜是美国杜邦公司 1971 年发明的,它为海水淡化和纯水制备提供了良好的水处理用膜。它适用的 pH 值范围为 4~11。

四、复合膜

复合膜是近年来开发的一种新型反渗透膜,它是由很薄的而且致密的复合层与高孔隙率的基膜复合而成的。复合层可选用不同的材质改变膜表层的亲和性,因而可以有效地提高膜的分离率和抗污染性;支撑层和过渡层可以做到孔隙率高,结构可随意调节,材质可与复合层相同或不同,因而可以有效地提高膜的通量,以及机械性能、稳定性等。它的膜通量(透水率)在相同条件下,一般比非对称膜高约 50%~100%。复合膜的结构与非对称膜的结构比较如图 4-9 所示。

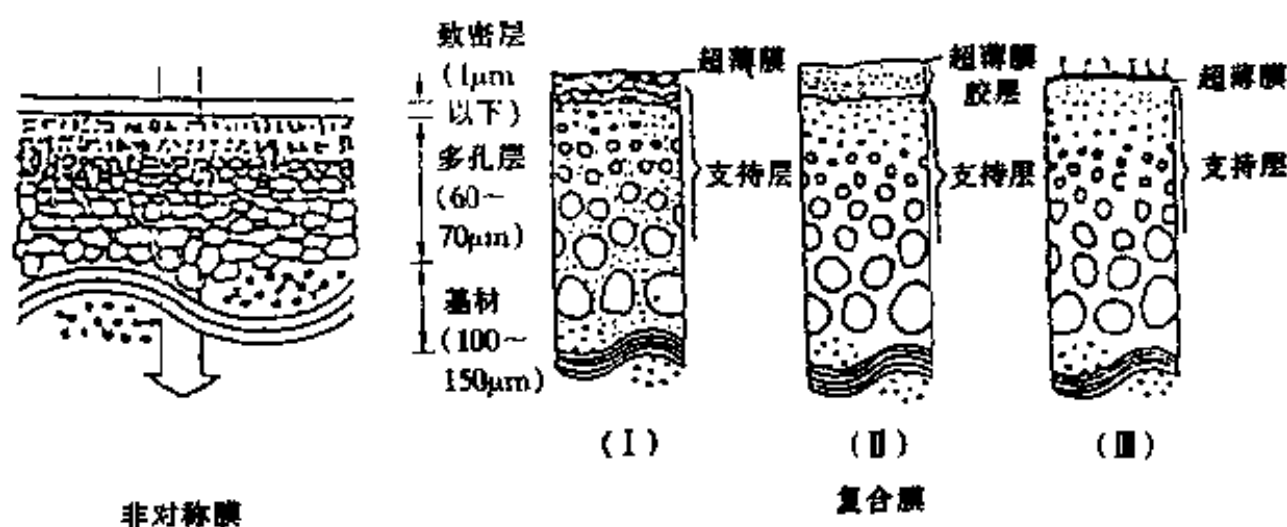


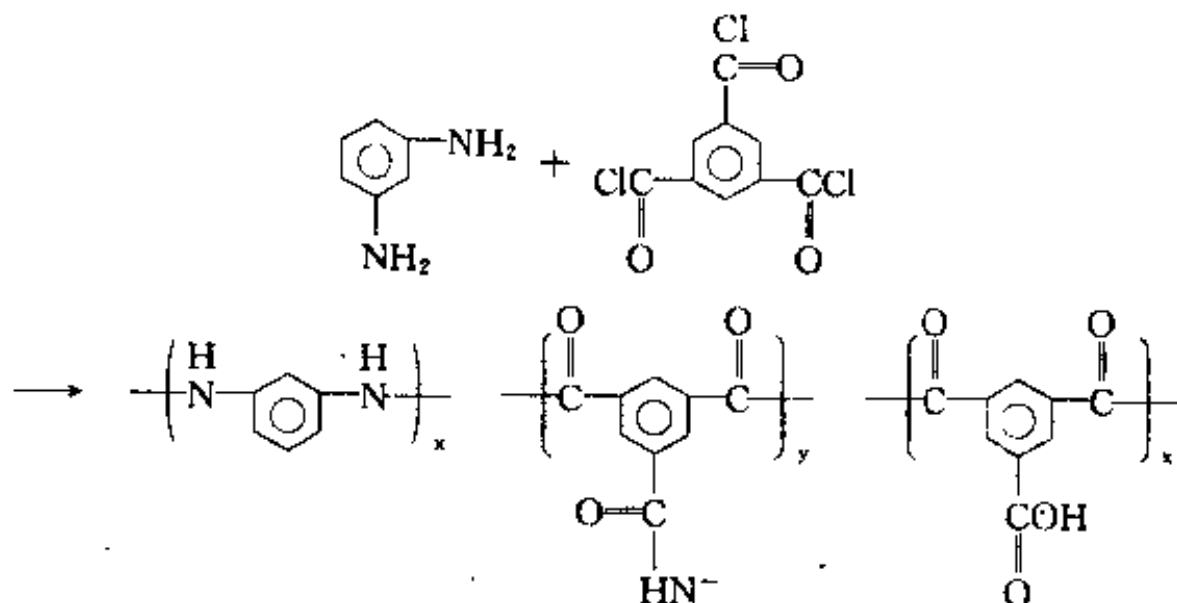
图 4-9 复合膜与非对称膜的结构比较

图中非对称膜以醋酸纤维素膜为代表,现已被广泛地实际使用。复合膜随膜制法不同分为 3 种类型, I 型是在聚砜支持层上涂布或压上超薄膜,这种超薄膜一般是线状重合体; II 型是由厚度为 10~30nm 的超薄层和凝胶层组成, UOP 公司生产的 PA-300 是代表性产品; III 型是由用交联重合体生产的超薄膜层和渗入超薄膜材的支持层组成,日本东丽公司的 PEC-1000 是代表性产品。

下面介绍几种复合膜。

1. 交联芳香族聚酰胺复合膜(PA)

美国 Film TeC 公司生产的 TW、BW、SW、HR-30 和 DDS 公司生产的膜都是 I 型复合膜,是由香芹酮酸基的交联芳香族聚酰胺组成。最近日本东丽公司生产的用于 SU-700 系列的 UTC-70 膜虽然也属于具有砒酸基的交联芳香族聚酰胺膜,但其内容完全不同。交联芳香族聚酰胺复合的超薄膜层的化学结构式如下:



例如:BW-30,NF-50,NF-70(Film Tec 公司)。

PA 复合膜具有高交联度和高产水性特点,主要表现为:高脱盐率;高产水量;高的 TOC 去除率;高的 SiO_2 去除率等。

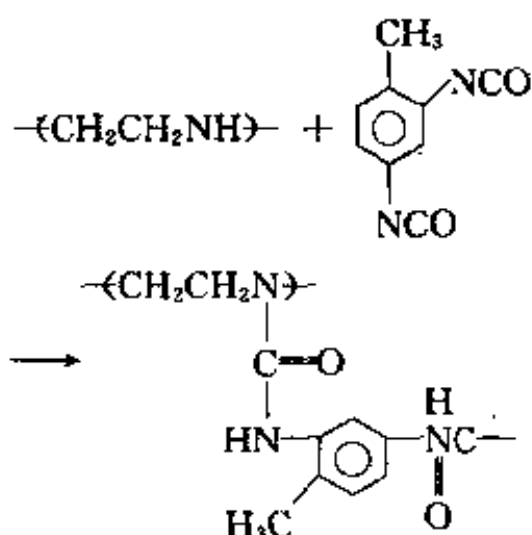
PA 复合膜还有日本东丽公司生产的 SU-700,SU-800,SU-900。美国 Fluid Systems 和 Anglian Water 公司生产的 TFCL,TFCL-HP,TFC3,TFCS,及日本日东电工和 Hydranautics 公司生产的 NTR-759。

PA 复合膜的性能也是极好的,其中 PEC-1000 复合膜脱盐率达 99.9%,透水率 $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,其耐压、耐热及耐酸碱性能也很高,同时不怕细菌,且对各种有机物(包括有机溶剂)的水溶液的溶质截留率也是其它反渗透膜无法比拟的。

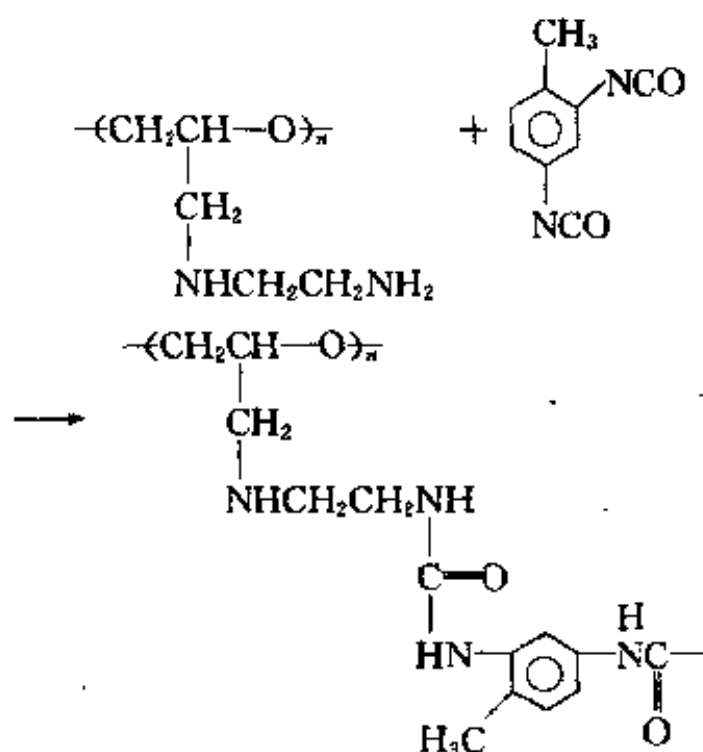
2. 丙烯——烷基聚酰胺和缩合尿素复合膜

它属于 I 型复合膜,与交联全芳香族聚酰胺膜相比,膜性能基

本上差不多。将它已制成螺旋式组件,但其耐氧化性能较差,化学结构式如下:



例如 NS-100(North Star Res), TFC 系列(UOP 公司)



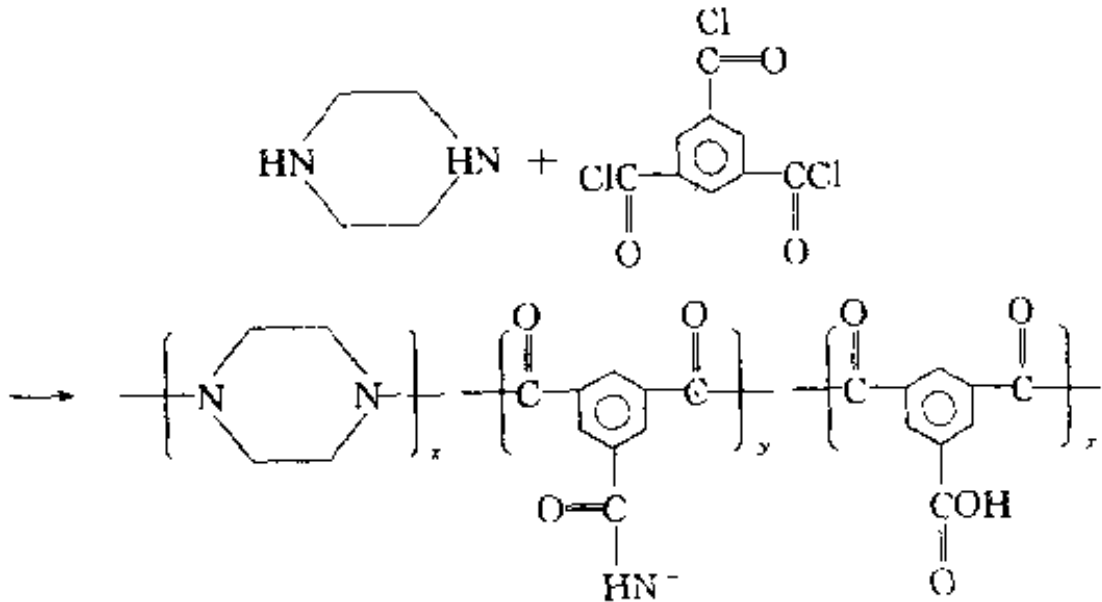
例如 RC-100(UOP 公司)

NS-100 复合膜是先把料液涂敷在由织物加固的聚砜支撑体的表面上,然后经现场聚合而制成的。这类膜的性能是很好的,例如 NS-200 复合膜,在 3.5%NaCl 溶液中,压力为 7MPa,经 1000h 运转后,其除盐率始终在 99%以上,而产水率则高达 3.06~3.4

$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

3. 聚哌嗪酰胺复合膜

聚哌嗪酰胺属Ⅲ型复合膜,这类膜属于“loose RO膜”(疏松的)。其特点是:产水量高;耐氧并具有耐 H_2O_2 性能,典型的哌嗪聚酰胺膜的化学结构式如下:



例如 NF-40, NF-40HF (Film Tec 公司)。

这类膜还有东丽公司生产的 SU-200, SU-500, SU-600; 日东电工和 Hydranautics 公司生产的 NTR-7250, NTR-729HF 等。

这类膜的性能很好,如 SU-210 和 SU-600 复合膜其带电性不同,前者为阳离子型,后者为阴离子型,由于有了这两种类型的膜与相对应的溶质配合,扩大了使用范围。预计今后在生物分离领域,带电问题将变得越来越重要。

4. 复合膜超薄层及支撑体的研究

制备复合膜超薄层的方法有:(1)溶液浸涂法;(2)就地催化聚合法;(3)界面缩聚和界面缩合交联法;(4)多孔膜表面处理形成交联超薄层;(5)动态形成膜法等。

复合膜是在非对称反渗透膜使用过程中,发现存在明显压实现象及难以平衡的透水量与脱盐率之间的矛盾而发展起来的。它的主要优点是:(1)超薄脱盐层可以做得极薄(10~100nm)而又很

致密,从而具有高透水率和高脱盐率的特点;(2)可分别根据需要,选择不同的超薄脱盐层材料和微孔支撑膜材料;(3)可分别对超薄脱盐层和微孔支撑膜的膜液组成及制膜条件进行最优化选择;(4)根据不同的应用,可制备出能重复的,不同厚度与性能的超薄脱盐层;(5)可以将不能通过溶解制成不对称膜的高分子材料形成超薄脱盐层;(6)可合成具有交联度和带离子基团的超薄脱盐层,从而大大改善其耐溶剂性,对有机物脱除性能及耐压实性;(7)制备超薄脱盐层方法较多,从而选择自由度较大;(8)复合膜大都是干膜,经多次干-湿循环后,膜性能变化很小,对组件设备的贮存和运输极为有利。

支撑体在复合膜中也是十分重要的,聚砜是最早选用的支撑材料,因为它具有良好的耐热、耐氧化、耐酸碱和耐有机溶剂,但是它也有其局限性,因此选择优良支撑体材料仍不容忽视。此外还有聚苯砜、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺等。复合膜的制备技术各国都还处于保密阶段。

五、动力形成膜的制备

克劳斯(Kraus)和约翰逊(Johnson)等人把 Zr^{4+} 和食盐的混合液在加压条件下,在多孔耐压性支撑体中不断地进行循环时发现,不仅 Zr^{4+} 本身,而且连支撑体也逐渐变得具有去除食盐的能力。这是在支撑体上形成的次生膜,故称动力形成膜。在由水合氧化锆的表面和聚丙烯酸形成的动力膜上,也能观察到此现象,且在中性条件下具有良好的脱盐性能,这种动力形成膜称为氧化锆-聚丙烯酸($Zr(N)$ -PAA)复合膜。

$Zr(N)$ -PAA 复合膜的生成分三步进行:

(1)调节 0.05mol/L 的 NaCl 水溶液 pH 值为 4,加入水合氧化锆使浓度达 50mg/L。

(2)将上述溶液引入环境系统中,在 7.0MPa 压力下,以流速 9.2m/s 的速度循环流动,使之通过多孔材料表面。在通过半小时循环流动后形成的动力膜,其透水量约 $4m^3/(m^2 \cdot d)$,但脱盐率仅 35%。此时将 pH 调到 2,并加入聚丙烯酸(PAA),使浓度达到

50mg/L。

(3)当 PAA 加入循环系统时,在 0.5~1.0h 内,缓慢加入 NaOH,调 pH 值使其在 1~2h 内升至 7,这时就形成了动力膜。

能生成膜的氧化物除 Zr(IV)外,还有 Fe(III)、Sn(IV)、Th(IV)、Si(IV)和 U(VI)等。其中以 Zr(IV)形成的膜效果最好。支撑膜的多孔介质有:玻璃纤维、烧结玻璃、多孔陶瓷以及多孔不锈钢管等。

无机膜是发展中的一种反渗透膜,氧化石墨膜(GO)是一种含碳六边形堆砌体的不完全混合物,碳堆砌体是由氧及氢氧基团等包围大量碳原子所构成。GO 显示了其内部晶体的可膨胀性。即砌体的内部间隙依赖于原子球体周围的局部水蒸汽压力。GO 是石墨盐氧化而成。如硫酸石墨或硝酸石墨用强氧化剂进行氧化,STU 使用 KClO_3 在 H_2SO_4 和 HNO_3 混合物中进行氧化,HVF 和 OFF 用 NaNO_3 和 KMnO_4 加入硫酸石墨泥浆中氧化,已经用上述两种方法生产了 GO,并且观察了在水存在下其氧化的最佳过程,但 H_2SO_4 不能太稀,以防最初所形成的石墨盐分解。氧化之后用水洗涤反应的 GO 混合物,假如样品已被反复氧化,当水流到 pH 不超过 1 时,所获得的 GO 呈纯白色,随即 pH 值增加 GO 转变为深色,干燥后最终变为深棕色。当 GO 用 5% HCl (内含 ClO_2)洗涤可分离出一种淡黄色产物,经过滤后产物在真空中干燥,淡色 GO 长时间暴露于光下可变深色,与碱接触变黑色。GO 膜的制法是:均匀分布 GO 胶质于玻璃板上,严格控制蒸发速率得到箔样物,箔厚约 0.05mm,具有良好的机械强度,由于 GO 粒子由极薄的、较大的直径组成,因而在胶质蒸发过程中,能用棒使之铺平,且使之密实。此材料对气体(如 NO_2 、 O_2 等)无渗透性,因质地密实,而对于可能渗入到晶间的所有物质(如水)具有渗透性。

除此之外还有荷电膜等,随着反渗透技术的发展,新型膜将会不断问世。国外生产的一些反渗透膜的性能见表 4-3,国内生产的一些膜的性能见表 4-4。

表 4-3 国外一些反渗透膜的性能

膜品种	组件类型	进 料	压力/ MPa	温度/ C	产水量/ $m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	脱盐率/ %	运行时 间/h
CA	平板式	3.5% NaCl	10	27	—	—	>100
CA	平板式	1.0% NaCl	14	23~30	0.54	97.7	900
CA	平板式	1.0% NaCl	10.5	23~30	0.81~0.94	98.2~98.7	48
CA	平板式	1.0% NaCl	7	23~30	0.71~0.76	96.2~98.3	48
CA(2.45 乙酰)	平板式	1.0% NaCl	4.2	23~30	0.48	98.0	310
CA(混合型)	平板式	3.5% NaCl	10.5	—	0.40	98.0	—
CA(2.63 乙酰)	平板式	3.5% NaCl	10.5	—	0.46	99.5	—
CAM	平板式	3.5% NaCl	10.5	—	0.44	99.5	—
CAM	平板式	1.0% NaCl	5.6	—	0.64	90.0	—
PA-300e	螺旋式	水	6.8	25	0.82—1.02	>99.4	500
PA-300	螺旋式	水	2.7	55	—	—	200
CA	螺旋式	海 水	5.6	25	—	95	6000
CA	螺旋式	0.2% NaCl	3.0	25	—	98	6000
CA	管 式	海 水	5	25	—	89	6300
CA	中空纤维	海 水	5.5	25	—	94	1780
CA	中空纤维	0.2% NaCl	2.2	25	—	97	1780
B-10	中空纤维	海 水	5.6	20~30	—	—	2300
PBIL (Polybenzimi- dazole)	平板式	3.5% NaCl	8.0	25	—	—	720
PAH (Polyamidehy- drazide)	平板式	3.5% NaCl	8.0	25	—	—	720

注:本表数据选自 1978 年前资料。

表 4-4 我国研制的反渗透膜的性能

膜品种	膜材料	组 件	性 能				生产者
			料 液	操作压力 /MPa	产水量/ $m^{-3} \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	脱盐率/ %	
醋酸纤维素膜	CA	平板	自来水	4	1.76	88.8	国家海洋二所
	CAB	平板	3~3.5% NaCl	10	0.36~0.43	99~99.5	国家海洋二所
	CA	管式	4.8g/L 苦咸水	2	0.45~0.50	>93	北京环保所
	CA-CTA	条束	自来水	1.8	0.4	90	上海医工院等
	CTA	中空纤维	自来水	1.3	0.75	90.5	国家海洋二所
芳香聚酰胺膜	DP-1	平板	3.0~3.5% NaCl	7	0.33~0.41	98.5~99.0	中科院大化所
	DP-1	平板	0.1%NaCl	2	0.31	>90	中科院大化所
	PSA	管式	自来水	5	1.0	98	北京工业大学等
	DP-1	中空纤维	1.5g/L 苦咸水	3	>0.081	>86	天津纺织工学院
	9021	中空纤维	1.5g/L 苦咸水	2.8	0.049	>90	中科院大化所
其它反渗透膜	磺化聚砜	平板	0.5%NaCl	4~5	0.5~0.7	90~95	国家海洋二所
	NS-200	平板	3.0~3.5% NaCl	7	0.50	>98.6	中科院大化所
	复合膜						
	HC复合膜	平板	0.5%NaCl	5	0.7~1.5	>90	甘肃膜科所
	膜		0.5NaCl	5	1.0~1.2	85~90	国家海洋二所
	Zr(N)-PAA	多孔蜂窝体	1.8g/L 苦咸水	7	0.80	90	甘肃膜科所
动力膜							

六、反渗透膜的除盐能力

醋酸纤维素膜能去除 95% 的钠离子,对钙、镁离子可去除 98% 以上,对其它高价离子几乎可以全部去除。对有机物特别是高分子化合物去除能力相当高。醋酸纤维素膜的理论除盐率达

99.8%，但受制作条件的限制往往达不到。反渗透膜对主要离子的去除能力见表 4-5。

表 4-5 反渗透膜对各种离子的去除能力

离子种类	去除率 / %
Mn^{2+}	95~99
Al^{3+}	95~99
Ca^{2+}	92~99
Mg^{2+}	92~99
Na^{+}	75~95
K^{+}	75~93
NH_4^{+}	70~90
SO_4^{2-}	90~99
CO_3^{2-}	80~95
PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^{-}$	90~99
CF^{-}	85~95
HCO_2^{-}	80~95
Cl^{-}	80~95
SiO_2^{-}	75~90
NO_3^{-}	50~75
BO_2^{-}	30~50

反渗透膜的除盐分离特性，根据许多学者的研究结果归纳如下：

(1) 有机物比无机物容易分离。

(2) 电解质比非电解质易分离。对电解质来说，电荷高的分离性好，例如去除率大小顺序为： $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+}$ ； $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$ 。

(3)无机离子的去除率受该离子的水合离子数及水合离子半径的影响,水合离子半径越大的离子(一般离子半径小的离子,其水合离子半径大),则越容易被去除。例如,某些阳离子的去除率大小顺序为: Mg^{2+} 、 $Ca^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$,而阴离子的顺序为: $F^{-} > Cl^{-} > Br^{-} > NO_3^{-}$ 。硝酸盐、高锰酸盐、氰化物、硫氢化物不象氯离子那样容易去除。铵盐的去除效果也没有钠离子好。

(4)对非电解质来说,分子愈大的愈易去除。

(5)气体容易透过膜。例如,氨、氯、碳酸气、硫化氢、氧等气体的去除率就很低。氨的分离性较差,但调pH值使之成为铵离子后,分离性就变好。

(6)对弱酸诸如硼酸、有机酸的去除率低。

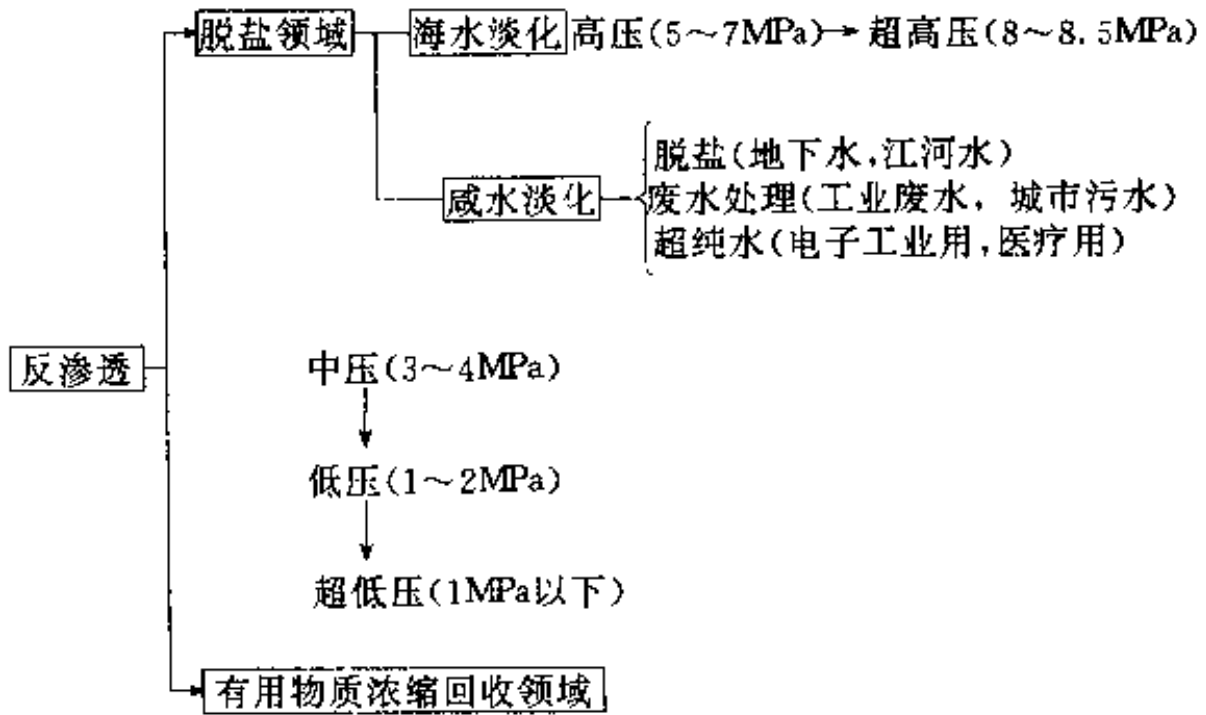
在有机化合物中,去除率大小顺序为:柠檬酸>酒石酸>乙酸,乙醛>乙醇>胺>酸。

第三节 低压、超低压反渗透

反渗透技术的发展自1960年索里拉金首先研制成功具有商业实用价值的醋酸纤维素膜(Cellulose Acetate,简称CA膜)以来,反渗透膜又经历了两次重大革新,即芳香聚酰胺膜(polyamide,简称PA膜)是由美国杜邦(Du Pont)公司开发的permasep B-9和B-10中空纤维膜组件,大大推进了反渗透技术的应用和发展,这种聚酰胺是线状结构,仍属非对称膜;为了克服非对称膜应用中一些缺陷,80年代大量出现的复合膜,属于第三代反渗透膜,这种膜的除盐率和产水量都能达到更理想化的程度。而近年来由于反渗透低压与超低压膜的陆续问世,为反渗透膜的发展提供了更广阔的应用前景。

一、反渗透膜用途的扩大和技术发展方向

最初反渗透膜是以脱盐目的开发的,对膜的要求也只是为分离无机盐和水,随着反渗透用途的扩大,目前已达到根据用途对膜的构造进行设计的阶段。目前将传统的中压膜改为低压或超低压膜的动向非常活跃,其发展趋势概括如下:



在海水淡化方面,利用复合膜成功地达到了高脱盐率。在咸水淡化方面,目前将传统的中压膜改为低压或超低压膜,并保持脱盐率不变(或提高),可以说是时代的潮流。当原水盐浓度更低时,则可采用超低压反渗透膜,膜组件的操作压力与原水浓度的关系如图 4-10 所示。

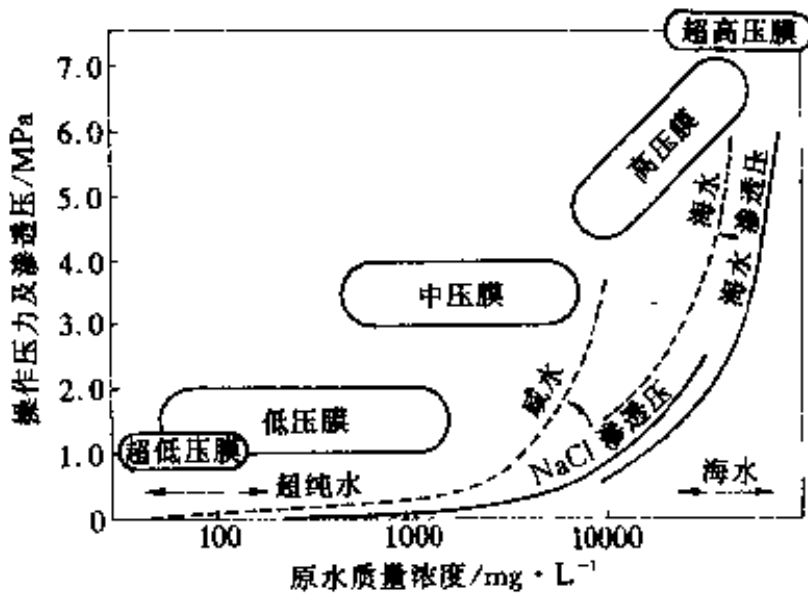


图 4-10 膜组件的操作压力与原水质量浓度的关系

表 4-6 归纳了中压膜在低压和超低压条件下使用的产水量和

渗透液的盐浓度。如果单是降低运转压力,不仅产水量将与压力成比例而下降,脱盐率也将会下降,渗透液的浓度将与压力成反比而水质下降。在低压和超低压的条件下,要求能够具有在中压条件下发挥同样性能的膜的特性见表 4-7。由表 4-7 说明,如保持 B 值不变,则膜性能以 A^3/B 表示,可见需要低压、超低压膜具有非常高的性能水准,低压时为 8 倍,超低压时为 64 倍。

表 4-6 中压膜在低压、超低压条件下使用的性能

项 目	产水量比	渗透液浓度比
中压(3MPa)	1	1
低压(1.5MPa)	0.5	2
超低压(0.75MPa)	0.25	4

表 4-7 发挥同一性能时膜性能尺度比(A^3/B)

操作压力	A 值比	B 值比	A^3/B
中压	1	1	1
低压	2	1	8
超低压	4	1	64

二、低压、超低压反渗透膜

无论是低压膜还是超低压膜,都是提高膜性能设计的一例,可以通过对膜材料和膜形态的控制而实现。从早期的醋酸纤维素膜及线性聚酰胺类非对称性膜,到今天具有各种形态的复合膜,都是通过不同制造方法控制其形态,达到可以任人预测设计的地步。低压膜目前市场上最多的是聚酰胺和聚脲素类复合膜。从分离物质的截留分子量来看,低压膜和超低压膜为 $M_w100\sim1000$,它介于反渗透和超滤之间,所以又称疏松反渗透或纳滤膜(Nanofiltration membran,简称 NF 膜)。典型的低压、超低压膜有日本日东电

工生产的 NTR-729HF, NTR-7400, 7450; 日本东丽公司生产的 SU-600, 200S; 美国 Film Tec 公司生产的 NF-50, 70, 40HF, 它们的操作压力均不大于 1.0MPa。

三、低压、超低压反渗透膜的性能

如果使用的膜材料相似, 膜的化学性质也应非常相似。但除材质因素外, 膜形态和制膜条件的不同, 会使膜性能大大改变。目前根据膜的脱盐性能可将低压膜分为高脱盐膜(脱盐率在 95% 以上)和高产水量膜(脱盐率在 95% 以下)。各种典型的低压复合膜的分性能见表 4-8, UTC-70 和 BW-30 的耐氧化性能(氯和过氧化氢)见表 4-9, 由表 4-9 看出这类低压复合膜其耐氧化性能是良好的。

表 4-8 各种低压复合膜的分性能(%)

公司	日东电工					日本东丽			美国 Film Tec			
	NTR-					SU-			BW-	NF-		
	795HR	729HF	7250	7450	7410	700	600	200	30	70	50	40HF
NaCl(58)	99.5	92.0	60.0	51	15	99.5	80	65	90	70	50	40
Na ₂ SO ₄ (142)	99.9	99	99	92	55	99.9	—	99.7	—	—	—	—
MgCl ₂ (94)	99.8	90	90	13	4	99.8	—	99.4	98	—	—	20
MgSO ₄ (120)	99.9	99	99	32	9	99.9	99	99.7	99	98	98	95
乙醇(46)	53	25	26	—	—	54 ^①	10	—	70	—	—	—
异丙醇(60)	96	70	43	—	—	96 ^①	35	17	90	—	—	—
葡萄糖(180)	99.8	97	94	—	—	—	—	—	98	98	90	90
蔗糖(342)	>99.9	99	98	36	5	99.8	99	99	99	99	98	98
评价条件	进料浓度/%	0.15	0.15	0.200	0.200	0.200	0.150	0.100	0.100	0.200	0.200	0.20
	压力/MPa	1.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.5	0.75	0.75	1.6	0.6	0.4
	温度/°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

①进料浓度为 0.01% 时的分性能。

表 4-9 低压高脱盐膜的耐氧化性能

Cl ₂ 质量 浓度/ mg · L ⁻¹	时 间 /h	UTC-70	BW-30	H ₂ O ₂ 质 量分数 ^① /%	时 间 /h	UTC-70 ^②		BW-30 ^②	
		去除率/ %	去除率/ %			去除率/ %	通量/m ³ · m ⁻² · d ⁻¹	去除率/ %	通量/m ³ · m ⁻² · d ⁻¹
0	24	99.6	99.3	0	24	99.7	1.10	99.3	0.95
10	100	99.6	99.0	2	40	99.7	1.11	99.3	0.88
10	100	99.5	98.0	2	20	99.5	1.16	99.1	0.97
50	100	72.8	30.0						
条件: 压力为 1.5MPa, NaCl 质量浓度为 1500mg/L, pH 值为 6.5, 温度为 25℃				条件: ① 压力为 0.2MPa, pH 值为 6.5, 温度为 25℃, EDTA 质量浓度为 100mg/L. ② 压力为 1.5MPa, pH 值为 6.5, 温度为 25℃, NaCl 质量浓度为 1500mg/L.					

超低压高产水量膜使用的压力在 1MPa 以下, 例如 UTC-60, 实际使用的压力为 0.35~0.50MPa, 其除盐和除有机物性能见表 4-10 和 4-11 给出了超低压高产水量膜的耐氧化性能见表 4-12。低压和超低压反渗透膜引人注目的不仅在于它的分离特性, 更重要的是它的节能效果, 以 NF 超低压膜为例, 它的制水成本仅为苦咸水淡化的 42%~65%, 为海水淡化的 14.6%。

表 4-10 超低压高产水量膜的除盐性能

溶 质	相对分子质量	UTC-60 的去除率/%	UTC-20HF 的去除率/%
NaCl(500mg/L)	58	84.6	66 ^①
Na ₂ SO ₄ (2000mg/L)	142	99.9	99.7
MgCl ₂ (1500mg/L)	94	85.0	99.4
MgSO ₄ (2000mg/L)	120	99.8	99.7
		条件: 压力 0.75MPa, pH 值 6.5, 温度 25℃	条件: 压力 1.5MPa, pH 值 6.5, 温度 25℃

① NaCl 的质量浓度为 1500mg/L。

表 4-11 超低压高产水量膜的除有机物性能

溶 质	相对分子质量	UTC-60 的去除率/%	UTC-20HF 的去除率/%
甲 醇	32.04	0.9	0.7
乙 醇	46.07	9.7	7.7
异丙醇	60.10	35.5	26.0
丙 酮	58.08	25.3	18.3
甲 醛	30.03	8.5	8.0
尿 素	60.06	10.9	2.8
醋 酸	60.05	1.9	3.4
柠檬酸	210.14	86.1	33.7
乙二胺	60.10	18.2	28.9
蔗 糖	342.30	99.7	99.2
		条件:料液质量浓度 1000mg/L,压力 0.75MPa, 温度 25 C	

表 4-12 超低压高产水量膜的耐氧化性能

Cl ₂ 质量 浓度/ mg · L ⁻¹	时 间 /h	UTC-60	NF-40	H ₂ O ₂ 质 量分数 ^① /%	时 间 /h	UTC-60 ^②		NF-40 ^②	
		去除率/ %	去除率/ %			去除率/ %	通量/m ³ · m ⁻² · d ⁻¹	去除率/ %	通量/m ³ · m ⁻² · d ⁻¹
0	24	82.0	58.0	0	24	87.7	1.85	61.8	0.38
10	100	85.0	70.0	2	17	88.5	1.89	60.6	0.40
50	115	39.5	82.0			(去除率 增 0.8 个 百分点)		(去除率 降 1.2 个 百分点)	
100	130	80.0	65.0						
条件:压力 0.75MPa, NaCl 质量浓度为 500mg/ L, pH 值为 6.5, 温度 25 C				条件:①压力 0.2MPa, pH 值为 6.5, EDTA 质量浓 度为 100mg/L ②压力 0.75MPa, pH 值为 6.5, NaCl 质量浓 度为 500mg/L, 温度 25 C					

第四节 反渗透装置的几种型式

一、板框式反渗透装置

最初设计的反渗透装置系板框式形式,它是一种简单的压力过滤容器。这种形式的装置系由艾劳杰特(Aerojet)通用公司发展起来的,对于小的和低压工厂是特别适用。膜支撑体在一种圆形平板上,这块平板称为多孔板,常见的有不锈钢多孔板和聚氯乙烯多孔板,产水通过多孔板汇集起来。在较小的装置中,产水在板的边缘混合起来,较大的装置(容量在 $3.785\text{m}^3/\text{d}$ 以上)产水由轴心开凿水道,料液和产品液由圆环密封保持分离状态。料液在设备中流动是经螺旋拆流后引导出来。板框式反渗透装置如图 4-11 所示。

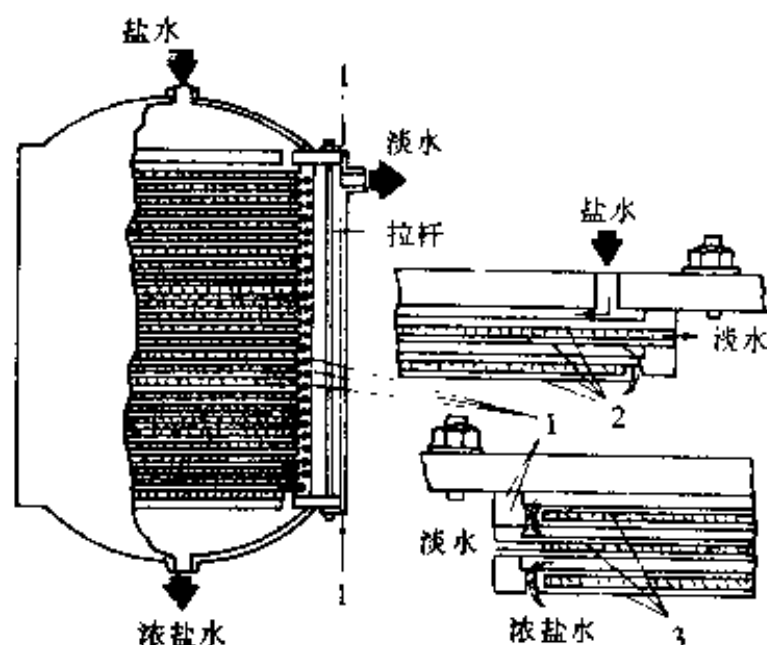


图 4-11 板框式反渗透装置

1—O型密封环;2—膜;3—多孔板

板框式反渗透装置具有下列缺点:

- (1) 安装和维护费用高(劳动力和固定安装费用高)。
- (2) 进料分布不均匀。
- (3) 流槽窄。
- (4) 多级膜装卸复杂。
- (5) 单位体积中膜的比表面积低,因此产水量小。

尽管有上述缺点,但由于它的结构简单可靠,体积比管式装置小,用于净化水的完整装置其规模已达 $151.4\text{m}^3/\text{d}$,在小规模的生产场所和研究中使用还有一定的优越性。

二、管式反渗透装置

管式反渗透装置在实际中是很有意义的。洛布-索里拉金提出了管式醋酸纤维素膜的浇铸技术。一种在科阿利卡(Coalinga)中间工厂应用的合并式管子装置,每根长 3.05m ,公称直径 $d_g = 25.4\text{mm}$,膜有效面积为 0.208m^2 。设备的管式膜周围用几层尼龙垫层(以提供低的阻力流道),与铜质支撑管上 1.59mm 的孔眼相接,以承担管子上开孔以外各处最初压力引起的膨胀。因此,这种多孔垫层是用以阻止通过孔眼对膜的剪切作用。管子末端密封是用每端按 37° 扩张的扩张管连接的。橡皮垫圈放在管式膜的扩张端本体的尖端部位,不致使扩张部分产生转矩,容易密封且不会损坏膜。在合并管上更换管式膜和尼龙垫层所需的工作时间为 1 人 1h。其制作程序介绍如下:

(1)铸膜液是醋酸纤维素、甲酰胺、丙酮的混合液,它们的重量百分比为 25 : 30 : 45。

(2)管式膜是分批铸造的,中间一个静态铸膜锤,铸膜管垂直下降进入冰水中进行胶凝,此系管式膜的初期阶段。

(3)管式膜包在三层尼龙垫层里,拉进支撑管中。

(4)膜的末端用化学增塑和水力扩散使其与扩张的支撑管相配合。

(5)装配包括密封和配件,由于除盐需要升温热处理,热处理大约在 0.15MPa 下完成的。

管式膜渗透过程是:在压力下料液通过具有内壁膜的管子,穿过半透膜的产水从支撑管上的小孔流出来,管内浓缩的盐水从管子另一端流出来,其过程如图 4-12 所示。

目前实际中多使用玻璃纤维管,这种管子本身就具有许多小孔,容易加工且成本低。管式膜可直接在玻璃纤维管上浇铸而不必垫层,这就便于成批生产。为了提高产水量,多做成管束式,市场上

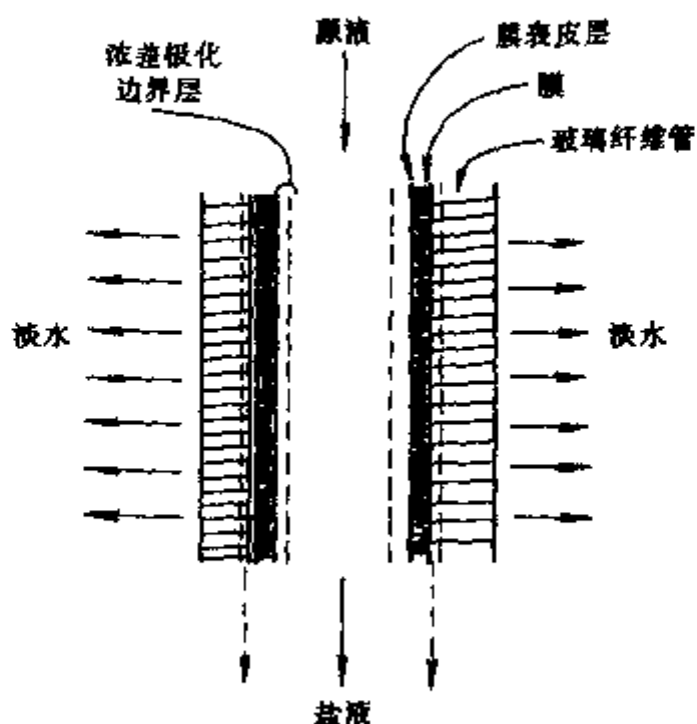


图 4-12 管式反渗透过程示意图

出现的一些管式反渗透装置如图 4-13 和图 4-14 所示。

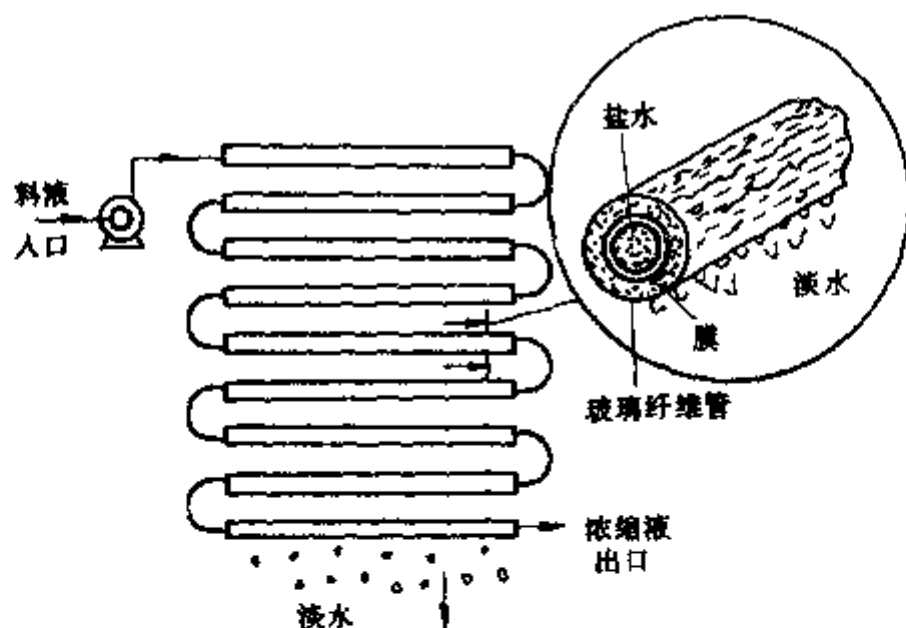


图 4-13 管式反渗透装置(串联)

管式反渗透装置除内壁膜(内压式)外,还有一种做成外壁膜(外压式),英国某反渗透工厂用两级管式反渗透装置,第一级用内壁膜,第二级用外壁膜,串联起来使用。

管式反渗透装置能够处理含悬浮颗粒和溶解性物质的液体,

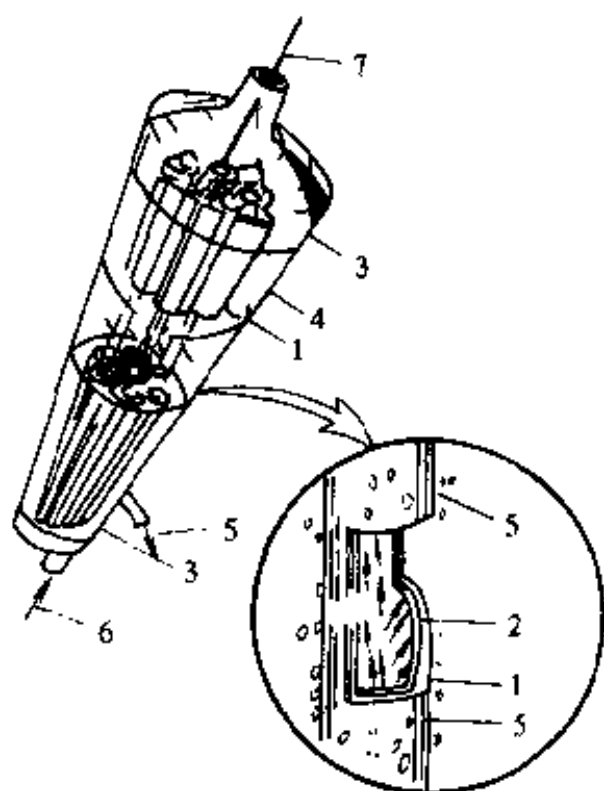


图 4-14 管式反渗透装置(并联)

1—玻璃纤维管;2—反渗透膜;3—装配端;4—聚氯乙烯外管;
5—产水;6—料液;7—浓缩液出口

像沉淀一样在管式装置中把料液进行浓缩,运行期间系统处处都可以保持良好的排水作用,适当调整水力条件,常常可以预防溶液的浓缩弄脏或堵塞膜。管子系统容易操作,而其它形式则可能难些。但是,也有一些不利之处,由于制造和装配安装时的耗损,连接管处需要的膜更大些。单位体积中膜的表面积相同时,为了防止渗漏,管外必须有覆盖和支撑材料,这些都会增加开支。

其主要优缺点可以归纳如下:

优点:

(1)能够处理含悬浮固体的溶液。

(2)合适的流动状态就可以防止浓差极化和膜污染等,并容易调整。

缺点:

- (1)设备端部用膜较多,装置制造和安装费用较昂贵。
- (2)单位体积中膜的比表面积小。
- (3)必须把管子外部包围起来。
- (4)使用支撑材料。

此外,用水力浇铸法可直接从已装置好的管式反渗透装置上浇铸膜或更换膜。此法是采用 2.5~3.2mm 直径的小孔径微孔承压管,在单位体积内的膜表面积特别大,因此反渗透装置的体积可以大大缩小。据估计,一台水力浇铸法制备的管式膜反渗透装置,每单位体积的产水量与中空纤维式反渗透装置大致相同。

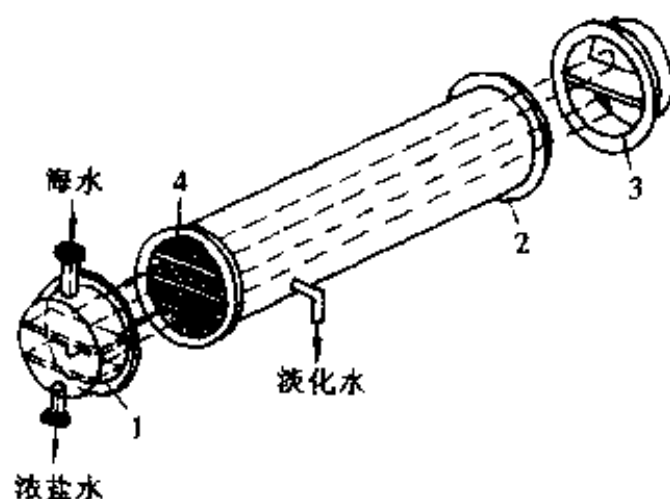


图 4-15 水力浇铸法管式膜反渗透装置

1—耐压端套;2—不受压集水管;3—耐压端套;4—醋酸纤维素管膜

水力浇铸法是把压缩空气通入含有粘性的醋酸纤维素铸膜液管的一端,迫使该液从管子另一端出来,剩下一小部分铸膜液粘附在管子内表面,然后通入冰水使膜凝胶化,于是就形成了连续的醋酸纤维素管式膜,最后用热水进行热处理,从而制得一种非对称性的管式膜。一种用水力浇铸法制造的管式膜反渗透装置如图 4-15 所示。

三、螺旋式反渗透装置

美国通用原子公司(Gulf General Atomic Co)发展了这种螺旋式反渗透装置。这种螺旋式结构的中间为多孔支撑材料,两边是

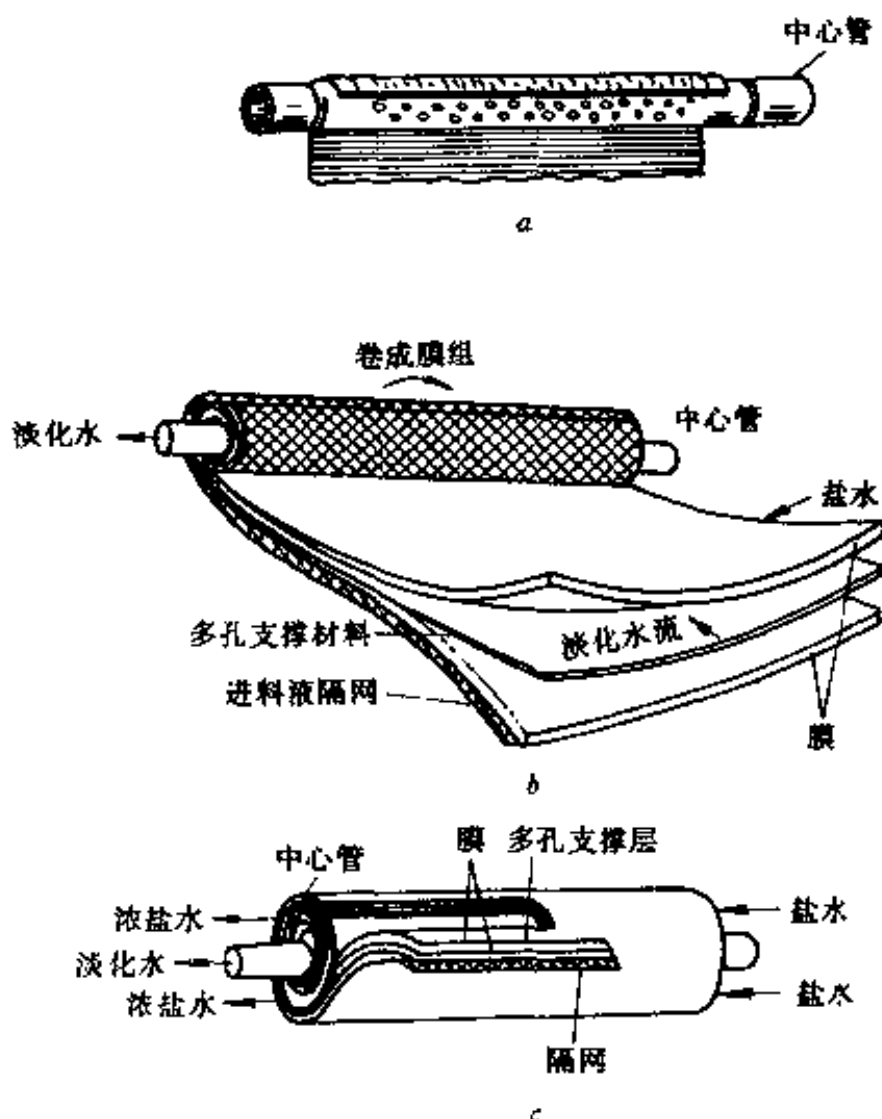


图 1-16 螺旋式反渗透组件

a—多孔中心管;b—螺旋式卷绕;c—螺旋式组件

膜的“双层结构”，它的末端是冲孔的塑料管。双层膜的边缘与多孔支撑材料密封形成一个膜袋(收集产水)，在膜袋之间再铺上一层隔网，然后沿中心管卷绕这种多层材料(膜/多孔支撑材料/膜/进料液隔网)，就形成一个螺旋式反渗透组件，如图 4-16 所示。图中 a 为多孔中心管起绕端，b 为螺旋式卷绕过程，c 为卷好的螺旋式组件。

将卷好的螺旋式组件，放入压力容器中，就成为完整的螺旋式反渗透装置。实际使用中是将几个螺旋式组件串接起来，放入一个压力筒中，其中料液与中心管平行流动，浓缩后从另一端排出，而通过膜的渗水(产水)则穿过多孔支撑材料收集起来，由中心管排

出,完整的螺旋式反渗透装置如图 4-17 所示。

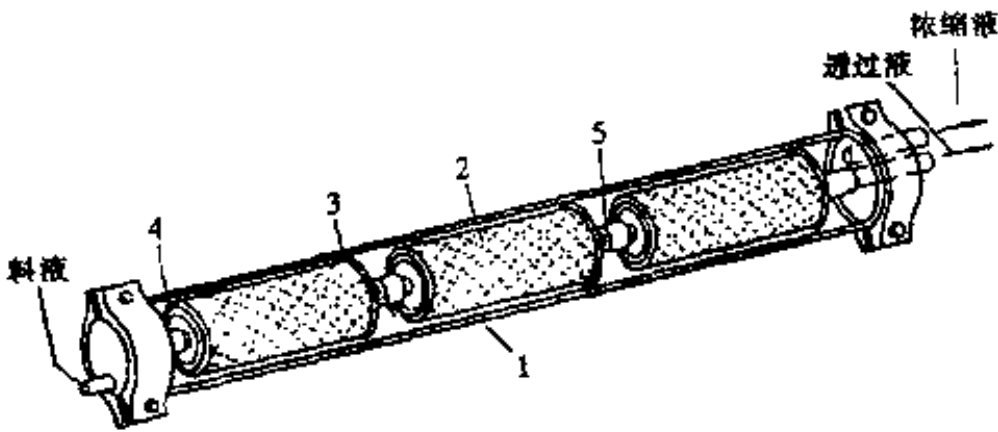


图 4-17 螺旋式反渗透装置

1—管式压力容器;2—螺旋卷膜组件;3—密封圈;
4—密封端帽;5—密封连接

螺旋式反渗透装置使用中应注意以下问题:

- (1)中心管主要折褶处的泄漏。
- (2)膜及支撑材料在粘结线上发生皱纹。
- (3)胶线太厚可能会产生张力或压力的不均匀。
- (4)支撑材料的移动会使膜的支撑不合适,导致平衡线移动。
- (5)膜上有小孔洞,这是由于膜的质量不合格所致。

以上几点都会导致膜组件破裂而发生泄漏。

由此可见,螺旋式结构反渗透装置主要是选择合适的支撑材料及膜的边缘与多孔支撑材料的粘结密封。

支撑材料的主要作用有两点:

- (1)支撑膜。
- (2)为产水提供多孔及少许压力降时的流通道路。

这两点要求实际上是相互对立的,第一点要求一个平滑的、连续的、坚固的基质;第二点则要求一个粗糙的、不连续的、松散的基质。为了发展一种在高的运行压力下既能支撑膜而且又能为产水提供多孔流通道路的满意结构,因而考虑了这种因素后而产生出

一些新的折衷方案。

运行时高压操作不仅会使产水量增大,而产水水质又好。但随着压力升高,会压实膜和它的多孔支撑材料,导致支撑材料变形,严重时会影响产水的流通。因此,必须确定一个压力上限,同时选择理想的多孔支撑材料。据国外介绍,用玻璃球和加强的涤纶织品组合的涤纶 601(Dacron 601),是一种较好的支撑材料。

粘结密封是螺旋式组件成败的关键。目前发现,用聚酰胺凝固环氧树脂是有效的。粘结密封可能出现的问题是:

(1)胶不充分。膜与支撑材料边缘必须有足够的胶渗入,否则在装配时支撑材料或膜发生折痕或皱纹,就可能在密封端头或边缘发生漏洞。组件使用时,动水压力使膜与粘结剂压实,称为“压力密封”,它可以在一定时间内阻止泄漏,但经过一段运行时间后,支撑材料会发生移动或较小的重排列,即会出现漏洞。

(2)胶涂刷不完全。在制造螺旋式组件时,醋酸纤维素膜放在支撑材料之间,即支撑材料两边密封,会使支撑材料处于完全受压状态,胶涂刷不完全,通过密封处就会引起漏洞。

(3)胶线没有同膜连接牢固。这可能是由于胶的老化,胶的混合不够,胶的不充分等。精确选择使用的材料,可以减少这方面的问题。

(4)胶和膜之间产生有害反应。由于使用的材料和膜之间产生有害反应,会使膜的柔性和强度降低,也会产生漏洞。总之螺旋式组件的密封问题必须认真考虑,严加注意。

美国制作螺旋式组件已实现机械化,采用一种 0.91m 滚压机,连续喷胶将膜与支撑材料粘结密封在一起,并滚卷成螺旋式组件,牢固后不必打开即可使用,这就避免了人工制造时的许多缺点,大大提高了卷筒的质量。

螺旋式组件的主要优缺点是:

优点:

(1)单位体积中膜的表面积比率大。

(2)压力导管的设计简单,具有挠性,安装和更换容易,结构可

以紧密放在一起。

缺点：

- (1)料液含悬浮固体时不适宜。
- (2)料液流动路线短。
- (3)压力消耗高。
- (4)再循环浓缩困难。

四、中空纤维式反渗透装置

美国杜邦公司和道斯化学公司提出用纯中空纤维素作为反渗透膜,制造出一种中空纤维式反渗透装置。这种装置类似于一端封死的热交换器,其中含有外径 $50\mu\text{m}$ 、内径 $25\mu\text{m}$;装成一种圆柱形中空纤维管束,一端敞开,另一端用环氧树脂封死,放入一种圆筒形耐压容器中,或者将中空纤维弯曲成U形装入耐压容器中,由于这种中空纤维极细,通常可以装填几百万根。高压溶液从容器旁打进去,经过中空纤维膜的外壁,从中空纤维管束的另一端把渗透液收集起来,浓缩后的料液从另一端连续排掉。

一种用于工业废水处理的中空纤维式反渗透装置(Perma-sep)的规格为:

中空纤维外径	$45\mu\text{m}$
中空纤维内径	$24\mu\text{m}$
中空纤维空隙部分	26.5%
中空纤维装填密度	50%
中空纤维的数目	2800 万根
渗透面积	7850.3m^2
外部导管体积	0.198m^3
生产能力	$22.7\text{L}/\text{min}$
选择性	15%溶质通过
质量	680kg

使用 0.15%的硫酸钠和硫酸镁的水溶液,在 4.2MPa 和 30C 下料液被浓缩 50%。

一种中空纤维式膜组件如图 4-18 所示。

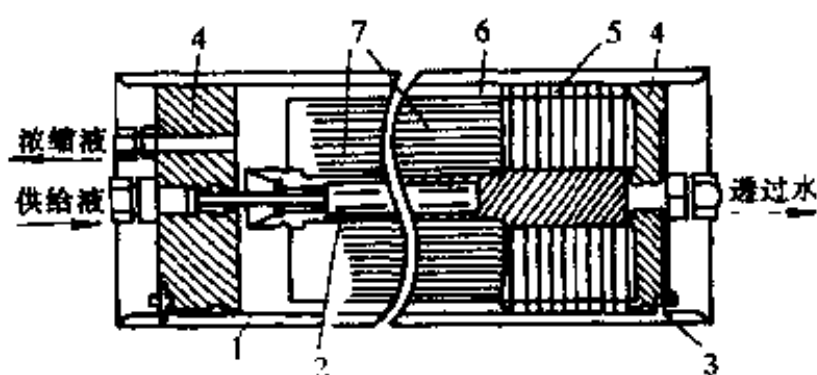


图 4-18 中空纤维型膜组件 DOWEX RU-4K(D.C 公司)

- 1—套管(玻璃丝环氧树脂);2—供给液分散管;3—定位环;
4—端板;5—管板;6—聚酯保护网;7—中空纤维

杜邦公司发明的芳香聚酰胺中空纤维膜反渗透装置,其产水率和脱盐率都有很大的提高,大规模生产的 Permasep B-9 和 B-10 已得到普遍采用。B-9 装置的规格已有外筒直径为 10、20 和 30cm,在 2.8MPa 压力下,脱盐率为 90%时,产水量分别达 15.9、52.99 和 200m³/d,B-9 反渗透装置如图 4-19 所示。一种 B-9 装置的规格和特性。见表 4-13。

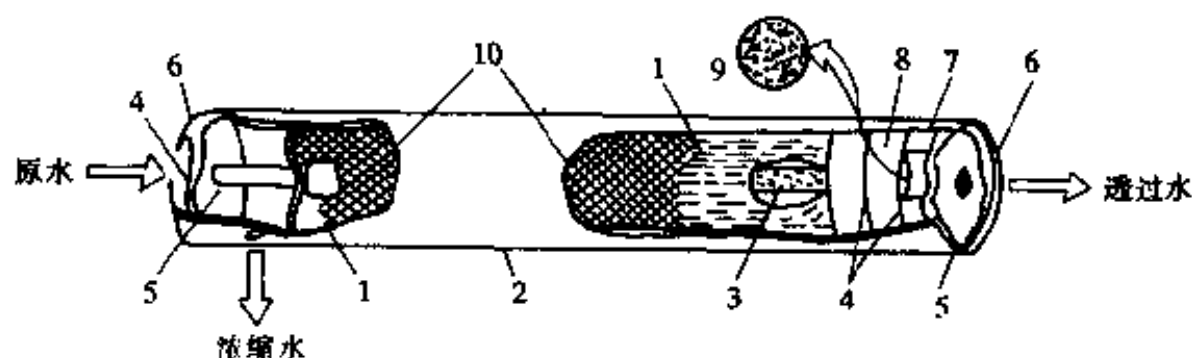


图 4-19 “Permasep B-9”中空纤维型反渗透装置(杜邦公司)

- 1—中空纤维;2—外壳;3—原水分散布水管;4—环形垫圈;
5—端板;6—开口环;7—多孔支撑板;8—环氧树脂管板;
9—中空纤维始端开口部;10—流动滤网

另一种 Permasep B-9 组件也以芳香聚酰胺为膜材料,在 5.0MPa 下,脱盐率可达 98.5%,已普遍用于海水淡化工厂。

表 4-13 一种“Permasep B-9”反渗透装置的规格和特性

项 目 名 称	规 格 特 性
组件类型	B-9 中空纤维
膜材质	芳香聚酰胺
外筒尺寸	$d_{外} \times d_{内} \times L = 241\text{mm} \times 216\text{mm} \times 1220\text{mm}$
外筒材质	环氧含浸玻璃纤维制品
端板材质	环氧树脂板
制品重量(充满水时)	约 65kg
最初产水量	1980L/h(47.5m ³ /d)
除盐率	90%以上
水回收率	75%~90%
运行压力	2.8MPa 以下
压力脉动	0.35MPa 以下
温度范围	0~35℃
原水 pH 值	4~11
原水余氯	
pH≤8 时	0.1mg/L 以下
pH>8 时	0.25mg/L 以下
原水浊度	小于 1.5 度
膜的寿命	5a

我国国家海洋局二所,也于 1984 年研制出与 B-9 相类似的组件。

中空纤维式反渗透装置的主要优缺点如下:

优点:

(1)单位体积中膜的表面积比率高,一般可达 16000~30000m²/m³,因此组件可以小型化。

(2)膜不需支撑材料,中空纤维本身可以受压而不破裂。

缺点:

(1)膜面去污困难,料液需经严格预处理。

(2)中空纤维膜一旦损坏是无法更换的。

此外,最近又发展了一种条槽条式反渗透装置,如图 4-20 所示。它是用聚丙烯材料在挤压机上挤压成直径 3.2mm 的长条,在

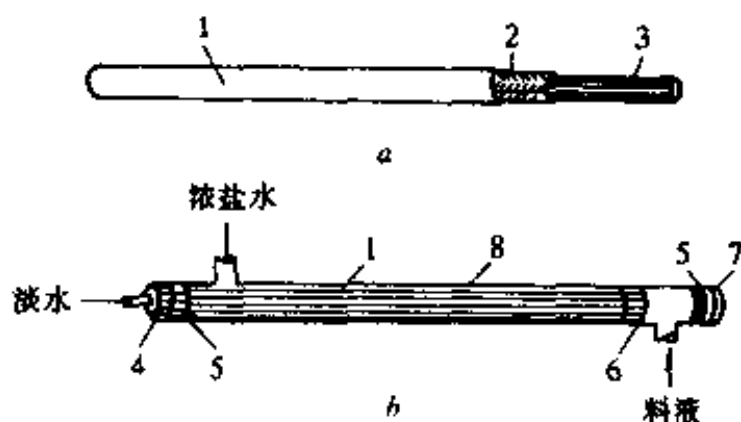


图 4-20 槽条式反渗透装置

a—膜支撑结构,b—膜组件图

- 1—膜;2—涤纶编织层;3—直径 3.2mm 的聚丙烯条;
4—多孔支撑体;5—橡胶密封;6—套衬;7—端板;8—耐压管

其表面纵向开 3~4 条沟槽,沟槽深和宽为 0.5mm,长条表面再编织上涤纶长丝或其它材料(如玻璃纤维、尼龙等),然后再在涤纶丝上涂刮上铸膜液,形成膜层,然后可以加工成一定长度,用几十或几百根组成束,装入耐压容器,装配成槽条式反渗透装置。这种装置在单位体积内有效膜表面积也很大,能与螺旋式反渗透装置相比拟。

综上所述,对优质反渗透装置可提出下列要求:

- (1)对膜能提供合适的支撑;
- (2)处理溶液在整个膜面上必须均匀分布;
- (3)在最小能耗情况下,对处理溶液提供良好的流动状态;
- (4)单位体积中膜的有效面积比率高;
- (5)组件容易拆卸和更换;
- (6)便于膜的拆卸和组装;
- (7)在运行压力下,有效地工作时安全与可靠性高;
- (8)外部泄漏能尽可能从压力的变化上发现;

(9)建造、维护和修理都是方便的。

目前流行的这四种反渗透装置的一些主要特性比较见表 4-14。

表 4-14 四种反渗透装置的主要特性比较

种 类	膜装填密度/ $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	操作压力/ MPa	透水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	单位体积产水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$
板框式	493	5.6	1.02	500
管 式	330	5.6	1.02	336
螺旋式	660	5.6	1.02	673
中空纤维式	9200	2.8	0.073	673

注：原料液为 500mg/L NaCl, 脱盐率为 92%~96%。

五、主要附属设备——高压泵

反渗透膜分离推动力是压力差,而这种压力是由高压泵来提供的,因此选择泵时首先要考虑它的扬程,其次才是它的流量。目前主要使用的泵有以下几种:

(1)活塞泵(往复泵)。活塞泵是依靠活塞的往复运动,将机械能以静压力的形式直接传给液体,由于活塞连杆按简谐运动方式变化,故液体的体积流量会随时间作周期性起伏变化,为了使这种起伏变化小,柱塞泵往往做成双柱塞或三柱塞式的。柱塞泵一般流量较小且不均匀,扬程很高且与流量无关。效率高 80%,最高可达 87%,而且扬程流量变化时,仍能保持高效。这种泵构造复杂,零件多,检修麻烦,一般在泵出口加缓冲器,以减少流量的波动,目前广泛地用于实验室。

(2)离心泵。离心泵结构简单,安装方便,体积小,质量轻,易于维修操作,效率在 70%左右,流量连续均匀,而且可用阀门连续调节。

这类泵属于大流量,低扬程泵,对反渗透来说,国外目前多采用不锈钢多级离心泵,流量在几个至几十个 m^3/h ,扬程约 3MPa 左右。

(3)单螺杆泵(莫诺泵)。单螺杆泵主要工作机构是一个用弹性衬套构成的定子和一个由金属螺杆构成的转子,由于定子内螺旋表面与转子外螺旋表面间形成一个密封腔,随着转子的行星运动,密封腔逐渐沿轴向移动,从而实现抽吸和排送。

它的特点是流量连续均匀,脉动小,工作平稳,自吸能力强,效率一般为50%~60%,缺点是制造工艺复杂,加工精度要求高。

(4)高速泵。高速泵是近十几年来出现的一种高扬程、小流量、高转速的新型泵,扬程可达1800m,转速最高可达3万r/min。

该泵具有体积小,质量轻,结构紧凑,占地面积小,流量连续均匀,维修方便等特点。缺点是制造工艺复杂,精度要求高,效率一般为40%,流量低时效率更低(当流量 Q 为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 时,效率仅为15%~25%)。我国目前尚未生产这种泵,已有进口配套产品。

此外还有回收能量装置,如涡轮机,各种旋转泵及流动功装置等。试验证明用流动功装置,可降低泵的能耗60%,其功效是很显著的。

第五节 反渗透工艺参数

一、料液状态参数

1. 溶液的浓度

溶液的浓度与溶质分离因数有关,溶质分离因数 f 定义为:

$$f = \frac{c_i - c_o}{c_i} \quad (4-11)$$

式中 c_i ——料液浓度, mol/L;

c_o ——产品液浓度, mol/L。

2. 溶液的渗透压

溶液的渗透压参见本章第一节第一部分。

3. 悬浮固体

悬浮固体的颗粒大小及含量直接影响反渗透过程的正常进行。

4. 化学反应性

化学反应性主要指料液对膜是否会产生有害化学反应,如果会产生有害化学反应将会使膜损坏。

5. 微生物作用

在料液中含有细菌或微生物时,会对膜起退化作用。

6. pH 值

各种膜都有一定的 pH 适宜范围,如醋酸纤维素膜的 pH 适应范围为 3~8;杜邦型尼龙中空纤维膜 pH 值适应范围为 1.5~12;芳香聚酰胺膜 pH 范围为 4~10,料液的 pH 值超过这种范围时,会对膜产生有害作用或使膜发生水解。

7. 温度

反渗透过程中是有升温的,而温度上升对反渗透过程是有利的,但温度过高对膜产生有害作用。

8. 粘滞性

随着溶液的组分不同,粘滞性也不同,对反渗透过程有明显影响。

9. 物理和化学的预处理

料液在进入反渗透装置前是否经过过滤、pH 调节、消毒等预处理,这都会直接影响反渗透的效果。

二、化学工程参数

1. 设备的产率

设备的产率即产水量(Q_p),它与水的渗透系数及介于膜的有效压力成正比,表示如下:

$$Q_p = A \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \cdot S \quad (4-12)$$

式中 Q_p ——产水量, m^3/d ;

A ——水渗透系数, $mol/m^2 \cdot S \cdot MPa$;

Δp ——介于膜的压力差, MPa ;

$\Delta \pi$ ——渗透压差, MPa ;

S ——膜面积, m^2 。

2. 溶剂的流速

溶剂的流速即膜的产水率,常以 $m^3/(m^2 \cdot d)$ 表示。

3. 分离程度

它与料液中各种组分的去除百分率有关。对溶质的去除百分率 η 可用下式表示:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{c_i - c_o}{c_i} 100\% \\ &= \left(1 - \frac{c_o}{c_i}\right) 100\%\end{aligned}\quad (4-13)$$

式中 c_i ——料液中溶质的浓度, mg/L;

c_o ——渗透液中溶质的浓度, mg/L。

4. 使用的压力

压力是反渗透过程的重要参数,通常高压操作才会有高的产水率和高的脱盐率。但是压力过高会使膜很快压实,产水率下降。一般反渗透膜在正常使用前都应先进行预压力处理,它是用蒸馏水在比预期压力高 15% 的压力下运行 1h。这种处理会使膜整个结构趋于稳定。所采用的压力大小也与膜的性质有关,压力常以 Pa 或 MPa 来表示。

5. 高压边的流速

高压边进水流速应使水流达到紊流状态,常以雷诺数 Re (Reynold) 表示,一般 Re 应在 5000 以上,最好 Re 能达到 10000。

6. 费用

反渗透费用主要包括设备折旧费,更换膜费用及能量消耗费用等。

三、浓差极化

在反渗透运行过程中,膜表面由于水分不断渗透,溶液浓度升高,与大部分料液之间产生浓度差,严重时会产生很高的浓度梯度,造成“浓差极化”现象。浓差极化会使膜的表面渗透压增加,导致产水量和脱盐率下降,如图 4-21 所示。

根据稳态时的物料衡算:

$$J_V X_A - D_{ABC1} \frac{dX_1}{dz} - J_V X_{A_3} = 0 \quad (4-14)$$

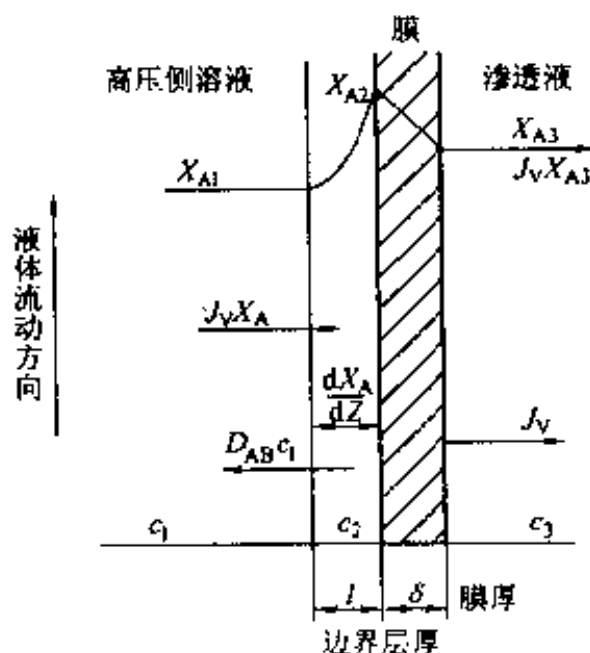


图 4-21 浓差极化现象示意图

将 4-14 在下列边界条件下积分：

$$\text{当 } Z=0 \text{ 时 } \quad X_A = X_{A_1}$$

$$Z=l \text{ 时 } \quad X_A = X_{A_2}$$

得

$$\ln \frac{X_{A_2} - X_{A_3}}{X_{A_1} - X_{A_3}} = \frac{J_V l}{c_1 D_{AB}} \quad (4-15)$$

定义传质系数 $k = D_{AB}/l$ ，则得到浓差极化公式：

$$\ln \frac{X_{A_2} - X_{A_3}}{X_{A_1} - X_{A_3}} = \frac{J_V}{c_1 k} \quad (4-16)$$

当 $X_{A_3} \ll X_{A_1} \ll X_{A_2}$ 时，4-16 式可简化为：

$$\frac{X_{A_2}}{X_{A_1}} = \exp \frac{J_V}{c_1 k} \quad (4-17)$$

$\frac{X_{A_2}}{X_{A_1}}$ 称为浓差极化比，其值越大，浓差极化现象越严重。

为了克服浓度极化，提高料液流速（或加强循环），保持料液处于紊流状态，或者尽可能采用一种薄层流动，以防止膜表面的浓度上升都是有效的。

四、膜的清洗与保存

由于料液中常含有无机物、有机物、微生物、粒状物和胶体等杂质,对膜产生不利影响,因此在进入反渗透装置前必须对料液进行预处理。通常需进行砂滤和精密过滤处理,有时还需先进行消毒和调节 pH 等以防止膜的受污、水解和结垢(后面将详细讨论)。

尽管料液经过各种预处理,长期使用后膜表面还可能产生沉积和结垢,使膜孔堵塞,产水量下降。因此必须定期清洗膜面,通常用稀盐酸(pH2~3,对 CA 膜)冲洗,或者用各种络合剂如柠檬酸、过硼酸钠、亚硫酸氢钠、六偏磷酸钠等防止铁、锰、碳酸盐结垢物的形成。对芳香聚酰胺中空纤维膜,可加氨使料液 pH 达 8~9,以防止铁和碳酸盐引起的结垢。

对板框式和螺旋式装置,可采用高流速水冲洗的办法消除结垢,而对管式膜装置,一般用塑料海绵球进行清洗,这些都是行之有效的方法。

膜的保存过程中,应注意膜的干燥、水解、微生物危害及冰冻等。目前研制的反渗透膜大都属于非干燥性膜,保存时需有 100% 的湿度,必须浸渍于水中。为了防止水解将保存液的 pH 值调至 4.5~5.0 即可。为了防止微生物的危害,用硫酸铜溶液、5% 的食盐水与醋酸混合液、甲醛、亚甲基二硫代氰酸盐都是有效的。

第六节 反渗透的设计计算及工艺流程

一、反渗透过程基本方程式

1. 反渗透速率方程

前面已经提到,根据优先吸附模型,溶质和溶剂水通过膜的基本迁移方程为:式 4-18 和式 4-19,即:

$$J_A = \frac{D_{AM}}{K\delta} (c_2 X_{A_2} - c_3 X_{A_3})$$

$$J_B = A[\rho - \pi(X_{A_2}) + \pi(X_{A_3})]$$

通过膜的总透过速率 J 为:

$$J = J_A + J_B \quad (4-18)$$

因为 $J_A \ll J_B$

所以 $J \doteq J_B$

式 4-8、4-9 和 4-15 为根据优先吸附模型计算反渗透的基本方程式,方程式中含有三个基本参数,即:纯水渗透系数 A ,溶质透过系数 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 和传质系数 k 。

纯水渗透系数 A 是衡量膜孔的,其值与溶质无关。溶质迁移(渗透)系数 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 是三个具有重要意义的物理量(溶质在膜中的扩散系数 D_{AM} ;膜的有效厚度 δ 及溶质在液相和膜相的平衡常数 K)的组合。在反渗透设计中,不必求每个值,只需知道总值,故把它当作一个参数处理。 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 决定于溶质性质、膜材料性质和膜孔结构。 A 和 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 都与料液浓度和流速无关。 k 值决定于溶质性质、浓度及料液流速和流动状态。

2. 参数 A 、 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 和 k 的测定和推算

这三个参数可以通过方程式 4-8、4-9 和 4-15 求出。

松浦等人用下式计算各种无机电解质的膜迁移数为:

$$\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_{\text{溶质}} = C^* \exp\{\Sigma(-\Delta\Delta G/RT)i\} \quad (4-19)$$

式中 $\Delta\Delta G$ ——离子 i 的自由能,见表 4-15;

C^* ——常数,只与膜有关;

$\Sigma(-\Delta\Delta G/RT)i$ ——料液中每个离子的表面自由能参数之和。

醋酸纤维素(E398-3)材料制造的 3 种非对称膜及市场出售的膜组件,用于 NaCl 水溶液时的 A 及 $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_{\text{NaCl}}$ 值如图 4-22 所示。

对于一定的膜, A 值大体上可看作常数。NaCl 以外的溶质,其 $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_{\text{溶质}}$ 与 $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_{\text{NaCl}}$ 的关系如图 4-23 所示。各种多元醇的 $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)$ 与 $\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_{\text{NaCl}}$ 的关系如图 4-24 所示。

表 4-15 一价、二价离子的自由能参数

离 子	离子半径/nm	$\Delta\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(-\frac{\Delta\Delta G}{RT})_i$
一价离子			
Li ⁺	0.06	-14.3 ^①	5.77 ^②
Na ⁺	0.095	-14.4	5.79
K ⁺	0.133	-14.6	5.91
Rb ⁺	0.148	-14.5	5.86
Cs ⁺	0.169	-14.2	5.72
NH ₄ ⁺		-14.8	5.97
二价离子			
Mg ²⁺	0.065	-11.7	4.73
Ca ²⁺	0.099	-12.9	5.22
Sr ²⁺	0.113	-13.0	5.25
Ba ²⁺	0.135	-13.0	5.23
一价阴离子			
F ⁻	0.136	12.2	-4.91
IO ₃ ⁻		14.1	-5.69
H ₂ PO ₄ ⁻		15.3	-6.16
BrO ₃ ⁻		12.1	-4.89
Cl ⁻	0.181	11.0	-4.42
NO ₂ ⁻		9.54	-3.85
ClO ₃ ⁻		10.2	-4.10
Br ⁻	0.195	10.5	-4.25
NO ₃ ⁻		9.08	-3.66
ClO ₂ ⁻		8.92	-3.60
I ⁻	0.216	9.38	-3.98
CH ₃ CO ₂ ⁻		12.1	-4.89

①由 $(-\Delta\Delta G/RT)_i$ 求得;

②用 $\ln(D_{AM}/K\delta)\text{LiCl}$ 、 $\ln c^*$ 及 $(-\Delta\Delta G/RT)_{\text{Cl}^-}$ 求得。

关于传质系数 k 的计算,可利用舍伍德(Sherwood)数,三好等人提出的关系式求得:

$$sh_s = 1.017 \left(\frac{l_3}{l_2} \right)^{1/3} \left(\frac{a^2}{a-1} \right)^{1/3} \left\{ \left[\epsilon + \beta \left(\frac{t-d}{l_3} \right)^m Re_b S_c \right]^2 Re_b S_c \right\}^{1/3} \quad (4-20)$$

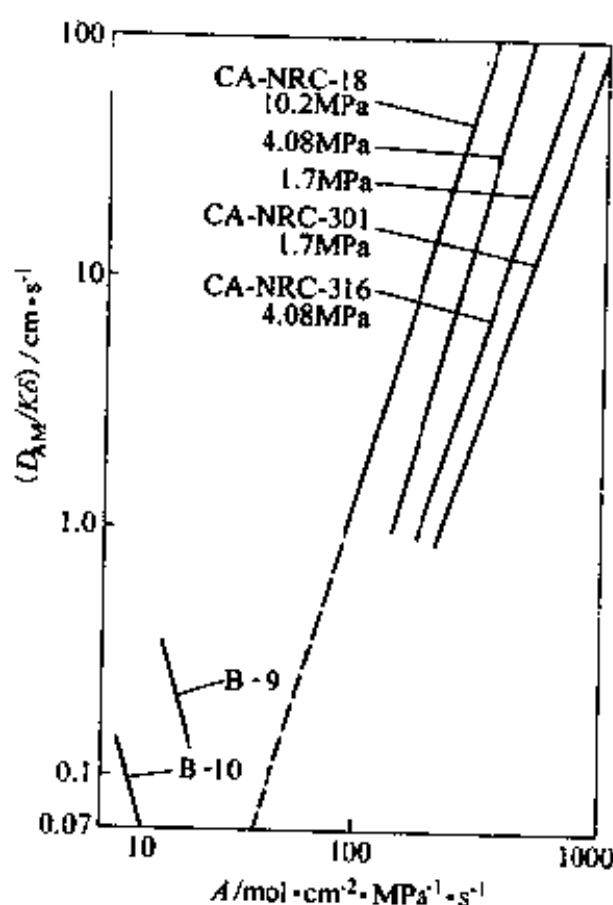


图 4-22 各种膜的反渗透特性值 A 、 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$

式中

$$a = \frac{nt}{2} \left[\frac{24(t-d)-1}{2(t-d)} \right]^{1/2} \left[\frac{(1-\epsilon)^2 S_v^2}{\epsilon^3} \right]^{1/2} \quad (4-21)$$

$$Re_h = \bar{U}_x de / \nu, de = 2 \frac{l_1 l_3}{l_1 + l_3};$$

$$m = 0.5;$$

$$\beta = 0.007;$$

n ——隔板数;

l_1, l_2, l_3 ——分别为流道长、宽、厚度, mm;

d ——纤维直径, mm;

t ——隔板厚度, mm;

ϵ ——空隙率;

S_v ——比表面积。

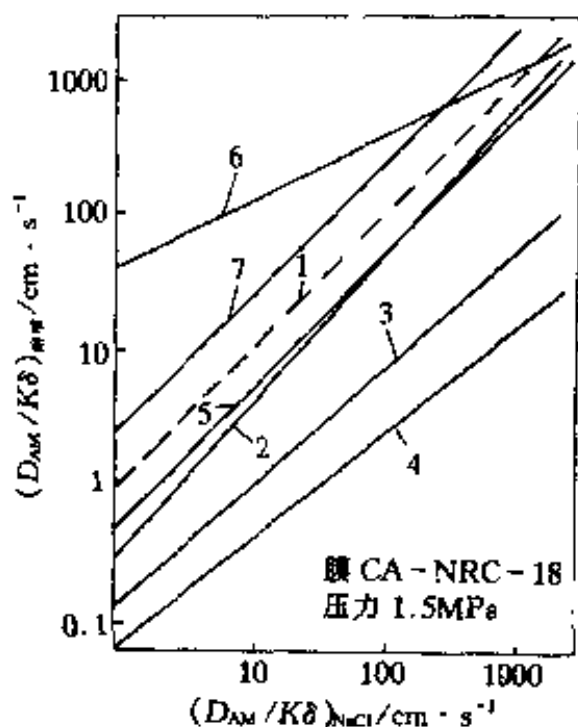


图 4-23 各种溶质的
 $(\frac{D_{AM}}{K\delta})_{膜}$ 与 $(\frac{D_{AM}}{K\delta})_{NaCl}$ 的关系

1—NaCl; 2—BaCl₂; 3—KCl; 4—MgCl₂;
 5—CaCl₂; 6—LiCl; 7—NH₄Cl

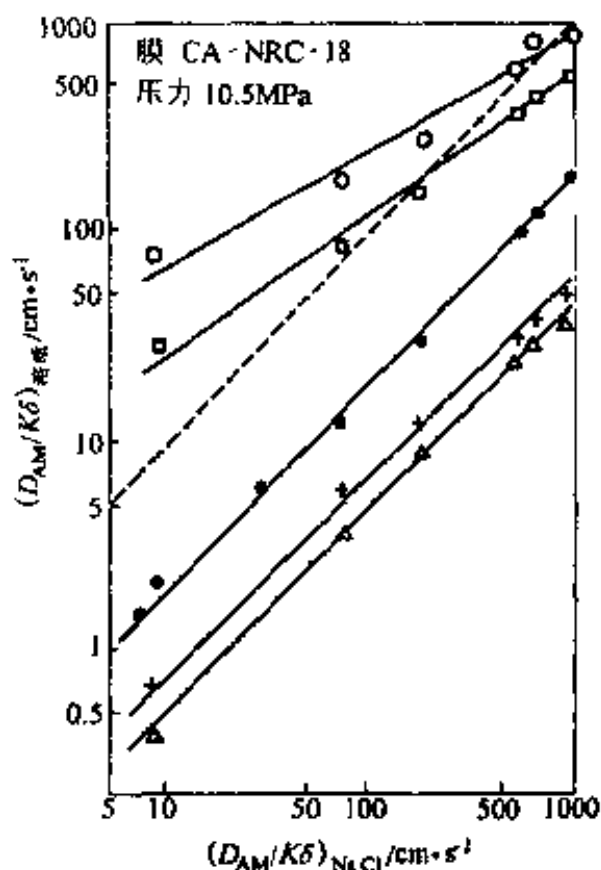


图 4-24 各种多元醇的
 $(\frac{D_{AM}}{K\delta})_{蔗糖}$ 与 $(\frac{D_{AM}}{K\delta})_{NaCl}$ 的关系

○—乙二醇; □—丙二醇; ●—葡萄糖;
 +—麦芽糖; △—乳糖

各研究者提出的传质系数 k 计算式见表 4-16。

表 4-16 一些研究者提出的传质系数计算式

层流时的舍伍德数 ($Sh = 4K\gamma_b/D_{AB}, Kd/D_{AB}$)	
入口段	$Sh = \frac{4/a_c}{\ln(1 + 1.536\xi^{1/3})}, \xi \leq 0.02$ $= \frac{4/a_0}{\ln[\xi + 6 - 5\exp(-\sqrt{\xi/3})]}, \xi \geq 0.02$
式中	$a_0 = \frac{2D_{AB}}{V_w^0 b}, \xi = \frac{V_w^0}{u_0} \cdot \frac{x}{b} \cdot \frac{2}{3a_0^2}, \text{平膜}$ $a_0 = \frac{2D_{AB}}{V_w^0 \gamma}, \xi = \frac{V_w^0}{u_0} \cdot \frac{x}{\gamma} \cdot \frac{1}{4a_0^2}, \text{管状膜}$ $v_w^0 = (AP/c)(1-Y)$

层流时的舍伍德数 ($Sh = 4K\gamma_b/D_{AB}, Kd/D_{AB}$)	
入口段	Leveque 式 $Sh = a_2 \left(Re Sc \frac{4\gamma_b}{x} \right)^{1/3}$ $100 < Re Sc \frac{4\gamma_b}{x} < 5000$
	Graetz 式 $Sh = a_3 \left(Re Sc \frac{4\gamma_b}{x} \right)^{1/3}$ $200 < Re Sc \frac{4\gamma_b}{x} < 5000$
式中	$Re = \frac{4\bar{u}_0\gamma_b}{\nu}, \quad Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$ $\gamma_b = b/2, a_2 = 1.23, a_3 = 1.85$; 平膜 $\gamma_b = \gamma/2, a_2 = 1.077, a_3 = 1.62$; 管式膜
下游	Kimura-Sourirajan 修正值 $a_2 = 1.49, a_3 = 2.24$; 平膜 $a_2 = 1.30, a_3 = 1.94$; 管式膜
	Dresner 式 $Sh = \frac{4/a_0}{\ln(1 + a_1/a_0)}$ $a_1 = \frac{1}{3}, \quad a_0 = \frac{2D_{AB}}{\nu_0^0 b}$; 平膜 $a_1 = 1, \quad a_0 = \frac{2D_{AB}}{\nu_0^0 \gamma}$; 管状膜
湍流时的舍伍德数	
短流道	Linton-Sherwood $\bar{Sh} = 0.276 Re^{0.58} \left(Sc \frac{2\gamma}{l_2} \right)^{1/3}$; 管式膜
	Kimura-Sourirajan $Sh = 0.44 Re^{7/12} \left(Sc \frac{b}{2l_2} \right)^{1/3}$; 平膜
长流道	Chilton-Colburn $\bar{Sh} = 0.04 Re^{3/4} Sc^{1/3}$
	Gill-Scher $\bar{Sh} = 0.18 n Re^{7/8} Sc^{1/4}$ $n = 0.127 \left(1 - \frac{60}{Re^{0.075}} \right)^{1/2}$
	Dittus-Boelter $\bar{Sh} = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3}$ $\frac{l_2}{2\gamma} > 60$

二、反渗透设备的设计

1. 基本方程式

由上面方程式 4-8、4-9 和 4-15 联立求解,可得下列溶液透过膜的通量:

$$V_w = V_w^* [1 - \gamma(c_2 - c_3)] \quad (4-22)$$

$$= K \ln \left(\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} \right) \quad (4-23)$$

$$= \left(\frac{D_{AM}}{K\delta} \right) \left(\frac{c_2 - c_3}{c_3} \right) \quad (4-24)$$

式中

$$V_w = J_v/c, V_w^* = AP/c$$

$$\gamma = \frac{\pi(x_{s1}^0)}{P} = \frac{B}{P} x_{s1}^0$$

$$c_1 = x_{s1}/x_{s1}^0, c_2 = x_{s2}/x_{s1}^0$$

$$c_3 = x_{s3}/x_{s1}^0$$

式 4-22~4-24 用 V_w^* 相除得到:

$$\frac{V_w}{V_w^*} = 1 - \gamma(c_2 - c_3) \quad (4-25)$$

$$= \lambda \theta \ln \left(\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} \right) \quad (4-26)$$

$$= \theta \left(\frac{c_2 - c_3}{c_3} \right) \quad (4-27)$$

上述三个方程式,基本上是由两个独立方程式构成的。当已知反渗透操作中的无因次渗透压 $\gamma [= \pi(x_{s1}^0)/P]$, 无因次传质系数 $\lambda\theta [= K/V_w^*]$ 及无因次渗透系数 $\theta \left[= \frac{D_{AM}}{K\delta} \frac{1}{V_w^*} \right]$ 等三个基本常数时,由主体浓度 c_1 即可求得膜面浓度及透过液浓度 c_2 及 c_3 。

γ 、 $\lambda\theta$ 及 θ 除了分别取下列特殊情况下的数值之外,必须用试差法求解。

特解 1: 当 $\gamma=0$ 时

$$\left. \begin{aligned} c_2 &= \frac{1 + (1/\theta)}{1 + (1/\theta)\exp(-1/\lambda\theta)} c_1 \\ c_3 &= \frac{1}{1 + (1/\theta)\exp(-1/\lambda\theta)} c_1 \end{aligned} \right\} \quad (4-28)$$

特解 2: 当 $\lambda\theta \rightarrow \infty$ 时

$$\left. \begin{aligned} c_2 &= c_1 \\ c_3 &= \frac{\sqrt{(1 - \gamma c_1 + \theta)^2 + 4\gamma\theta c_1} - (1 - \gamma c_1 + \theta)}{2\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (4-29)$$

2. 流动体系基本方程式

流体在流道内流动时的反渗透过程,如图 4-25 所示,不考虑流道的构造,设 $1/h$ 为流道单位体积的膜面积, \bar{u}_0 及 \bar{u} 分别为流道进口及距离进口 x 处的平均流速。

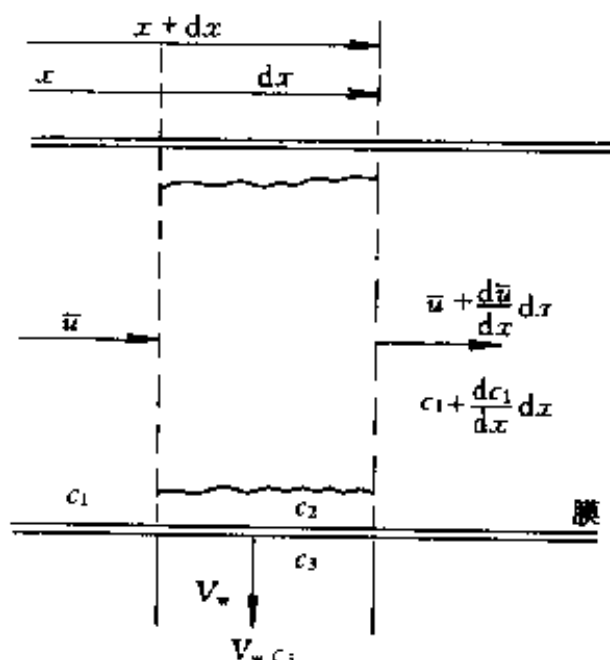


图 4-25 流动体系反渗透装置水流示意图

在 x 及 $x+dx$ 处垂直于流动方向的两个面所包围的区域内,作溶液及溶质的物料衡算。垂直于流动方向的流道单位截面积上。溶液的物料衡算:

$$\bar{u} = \bar{u} + \frac{d\bar{u}}{dx} dx + \left(\frac{V_w}{h} \right) dx \quad (4-30)$$

整理后得到：

$$-\frac{d\bar{u}}{dx} = \frac{V_w}{h} \quad (4-31)$$

溶质的物料衡算：

$$\bar{u}c_1 = \bar{u}c_1 + \frac{d}{dx}(\bar{u}c_1)dx + c_3\left(\frac{V_w}{h}\right)dx \quad (4-32)$$

整理后得到：

$$-\frac{d}{dx}(\bar{u}c_1) = c_3\left(\frac{V_w}{h}\right) = -c_3 \frac{d\bar{u}}{dx} \quad (4-33)$$

将上式左边微分整理后得出：

$$-\frac{dc_1}{dx} = -(c_1 - c_3) \frac{d\bar{u}}{dx} \quad (4-34)$$

这里定义 X 为装置的非因次长度，即：

$$X = \frac{V_w^*}{u_0} \frac{x}{h} \quad (4-35)$$

将 4-22 式代入 4-31 式右边的 V_w 中，并考虑 4-35 式，可得到回收率 Δ 的方程式为：

$$\frac{d\Delta}{dX} = 1 - \gamma(c_2 - c_3) \quad (4-36)$$

$$\text{式中} \quad \Delta = 1 - \bar{u}/\bar{u}_0 \quad (4-37)$$

式 4-34 用 4-37 变换得：

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{c_1 - c_3}{1 - \Delta} \frac{d\Delta}{dx} \quad (4-38)$$

式 4-36 与式 4-38 为流动体系反渗透过程的基本联立微分方程式。该联立方程式为非线性的，所以用解析法得不到一般解，因此用电子计算机进行数值计算，可以求得反渗透的三个常数 γ 、 $\lambda\theta$ 及 θ ，在几乎所有数值情况下的解，已作成数据见表 4-17 中。

当三个常数 γ 、 $\lambda\theta$ 及 θ 取特定值时，联立微分方程式可以求解。

特解 1: $\theta=0$ $\lambda\theta \longrightarrow \infty$ 时

$\theta=0$ 即 $\frac{D_{AM}}{K\delta} = 0$ ，这表示 100% 分离，是理想膜。可作下列物料

表 4-17 溶液主体、膜面及透过液浓度随回收率的变化

$\gamma=0.050$ $\theta=0.0090$ $M=1.000$ $PEB=\infty$					$\gamma=0.100$ $\theta=0.0090$ $M=1.000$ $PEB=\infty$						
Δ	c_1	c_2	c_3	\bar{c}_3	X	Δ	c_1	c_2	c_3	\bar{c}_3	X
0.0	1.000	2.382	0.02406	0.02406	0.0	0.0	1.000	2.165	0.02451	0.02451	0.0
0.0500	1.051	2.491	0.02531	0.02478	0.05685	0.0500	1.051	2.256	0.02583	0.02522	0.06398
0.1000	1.108	2.610	0.02570	0.02540	0.1141	0.1000	1.108	2.365	0.02731	0.02590	0.1287
0.1500	1.172	2.742	0.02826	0.02610	0.1717	0.1500	1.172	2.464	0.02897	0.02665	0.1944
0.2000	1.243	2.889	0.03002	0.02686	0.2298	0.2000	1.243	2.584	0.03085	0.02748	0.2610
0.2500	1.324	3.052	0.03201	0.02769	0.2884	0.2500	1.324	2.716	0.03300	0.02835	0.3287
0.3000	1.416	3.235	0.03430	0.02860	0.3476	0.3000	1.416	2.864	0.03549	0.02933	0.3977
0.3500	1.523	3.443	0.03694	0.02960	0.4675	0.3500	1.522	3.029	0.03040	0.03841	0.4682
0.4000	1.648	3.680	0.04004	0.03070	0.4682	0.4000	1.648	3.216	0.04185	0.03162	0.5405
0.4500	1.792	3.952	0.04372	0.03194	0.5298	0.4500	1.791	3.428	0.04600	0.03298	0.6148
0.5000	1.967	4.271	0.04817	0.03333	0.5925	0.5000	1.965	3.674	0.05112	0.03453	0.6918
0.5500	2.180	4.647	0.05366	0.03492	0.6567	0.5500	2.178	3.959	0.05758	0.03632	0.7719
0.6000	2.445	5.098	0.06061	0.03676	0.7225	0.6000	2.442	4.297	0.06601	0.03842	0.8561
0.6500	2.785	5.653	0.06970	0.03893	0.7905	0.6500	2.781	4.704	0.07750	0.04096	0.9458
0.7000	3.236	6.350	0.08215	0.04154	0.8615	0.7000	3.230	5.207	0.09415	0.04412	1.043
0.7500	3.866	7.257	0.1003	0.04480	0.9369	0.7500	3.855	5.847	0.01206	0.04826	1.152
0.8000	4.804	8.493	0.1294	0.04909	1.016	0.8000	4.783	6.693	0.1693	0.05412	1.281
0.8500	6.354	10.30	0.1842	0.05522	1.111	0.8500	6.305	7.916	0.2893	0.06379	1.452
0.9000	9.410	13.26	0.3292	0.06559	1.228						

衡算:

$$\bar{u}_n c_1^0 = \bar{u} c_1 \quad (4-39)$$

因为 $c_1^0 = c_{s1}^0 / c_{a1}^0 = 1$, 所以由式 3-37 和式 3-39 得:

$$1 = (1 - \Delta) c_1 \quad (4-40)$$

而 $c_3 = 0 \quad (4-41)$

$\lambda\theta \longrightarrow \infty$ 是假设传质系数为无穷大, 即膜附近与流体主体的溶质浓度相同, 即:

$$c_2 = c_1 \quad (4-42)$$

将式 4-41 和式 4-42 代入式 4-36, 式 4-40 代入式 4-38, 整理后可得下式:

$$dx = \frac{dc_1}{c_1^2(1 - \gamma c_1)} \quad (4-43)$$

在 $0 \sim x$ 范围内积分, 得:

$$x = 1 - \frac{1}{c_1} + \gamma \left[\ln \left(\frac{c_1}{1 - \gamma c_1} \right) - \ln \left(\frac{1}{1 - \gamma} \right) \right] \quad (4-44)$$

或

$$x = 1 - (1 - \Delta) + \gamma \left[\ln \left\{ \frac{1/(1 - \Delta)}{1 - \gamma/(1 - \Delta)} \right\} - \ln \left(\frac{1}{1 - \gamma} \right) \right] \quad (4-45)$$

特解 2: $\gamma = 0$

无因次渗透压 $\gamma = 0$, 相当于渗透压与操作压相比非常小的情况。在制造超纯水或超滤时可以这样处理。

由式 4-36 得到

$$\Delta = x \quad (4-46)$$

利用这种关系, 式 4-38 可写成:

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{c_1 - c_3}{1 - \Delta} \quad (4-47)$$

将式 4-28 代入式 4-47, 积分得:

$$x = 1 - \frac{1}{c_1^{1 + \lambda \exp(1/\lambda \theta)}} \quad (4-48)$$

3. 径向流动体系基本方程

中空纤维膜组件, 通常是把中空纤维束装在管壳中, 其流动模

型如图 4-26 所示。

计算时采用下列四个假定：

- (1) 同一圆周上沿半径方向的流速相等；
- (2) 分布器能使半径方向的流动均匀，没有轴向流动；
- (3) 中空纤维内的流速缓慢，其中的压力降可以忽略不计；
- (4) 解析时可用平均操作压力和传质系数。

图 4-26 中 r_1 为分布器半径， l 为中空纤维管束长度， r_0 为中空纤维管束外径。管束内部每单位空容积中中空纤维膜面积的装填量为 $1/h$ 。设 \bar{u}_3 和 \bar{u} 分别为分布器及半径 r 处沿半径方向的流速，则由半径 $r \sim r + \Delta r$ 处的物料衡算如下：

溶液的物料衡算：

$$-\frac{1}{r} \frac{d(r\bar{u})}{dr} = \frac{V_w}{h} \quad (4-49)$$

溶质的物料衡算：

$$-\frac{1}{r} \frac{d(r\bar{u}c_1)}{dr} = c_3 \frac{V_w}{h} \quad (4-50)$$

$$= -c_3 \frac{1}{r} \frac{d(r\bar{u})}{dr} \quad (4-51)$$

上式左边微分整理后得：

$$r\bar{u} \frac{dc_1}{dr} = -(c_1 - c_3) \frac{d(r\bar{u})}{dr} \quad (4-52)$$

这里定义装置的无因次半径 R 及 a 如下：

$$R = r/r_1 \quad (4-53)$$

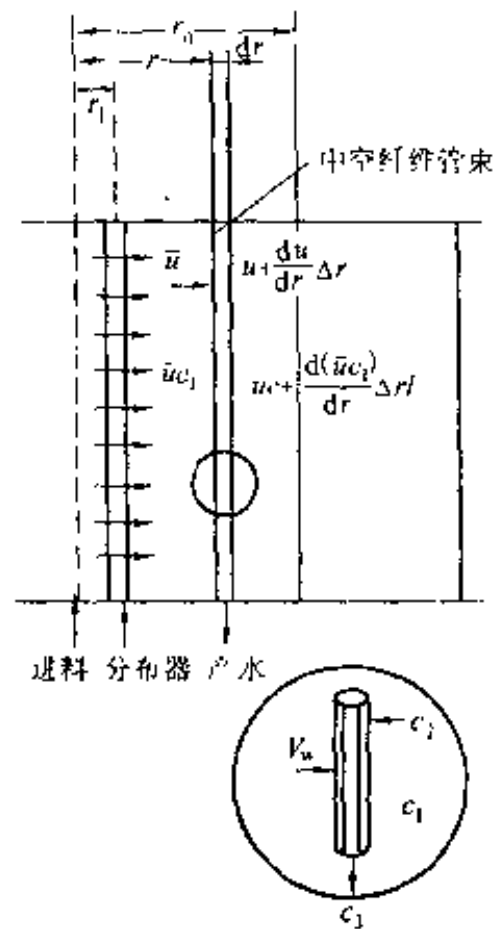


图 4-26 径向流动体系反渗透装置水流示意图

$$a = \frac{\bar{u}_0 h}{r_1 V_w^*} \quad (4-54)$$

式 4-22 代入式 4-49 右边的 V_w 中,并考虑式 4-53 和式 4-54,得到下面回收率 Δ 的方程式

$$\frac{a}{R} \frac{d\Delta}{dR} = 1 - \gamma(c_2 - c_3) \quad (4-55)$$

式中
$$\Delta = 1 - \frac{\bar{ru}}{r_1 u_0} \quad (4-56)$$

利用式 4-56 使式 4-52 改写为:

$$\frac{dc_1}{dr} = \frac{c_1 - c_3}{1 - \Delta} \frac{d\Delta}{dR} \quad (4-57)$$

式 4-55 与式 4-57 为径向流动体系反渗透过程基本联立微分方程式。

这个联立微分方程式是非线性的,所以用解析法得不到一般解,可以根据不同情况采用电子计算机求得数值解。但在下列简单情况下可得特解。

特解 1: $\theta = 0 \quad \lambda \theta \rightarrow \infty$

这和流动体系的情况相同,接近于 100% 分离,而且是没有浓差极化的理想情况,其解如下:

$$c_1 = \frac{1}{1 - \Delta} \quad (4-58)$$

$$\begin{aligned} \gamma \ln c_1 + 1 - \frac{1}{c_1} + \gamma \ln \frac{1 - \gamma}{1 - \gamma c_1} \\ = (R^2 - 1) / 2a \end{aligned} \quad (4-59)$$

特解 2: $\gamma = 0$

无因次渗透压 $\gamma = 0$ 相当于渗透压与操作压相比非常小的情况。如前所述,制造超纯水和超滤时可以这样处理。

由式 4-55 得:

$$\frac{d\Delta}{dR} = \frac{R}{a}$$

积分,采用 $R=1$ 时, $\Delta=0$ 的边界条件,回收率 Δ 以下式表示:

$$\Delta = \frac{R^2 - 1}{2a} \quad (4-60)$$

无因次浓度 c 如下:

$$\frac{\ln c_1}{1 + \theta \exp(1/\lambda\theta)} = \lg 2a - \lg \{R^2 - (1 + 2a)\} \quad (4-61)$$

三、反渗透工艺设计中常见的几种形式

1. 一级一段法^①

一级一段连续式工艺如图 4-27 所示,这种方式是料液进入膜组件后,浓缩液和产水被连续引出,这种方式水的回收率不高,工业应用较少。

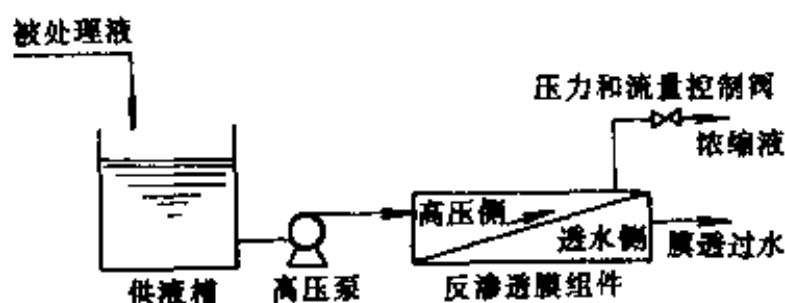


图 4-27 一级一段连续式反渗透流程

另一种形式是一级一段循环式工艺,它是将浓水一部分返回料液槽,这样浓缩液的浓度不断提高,因此产水量大,但产水水质下降,这种方式如图 4-28 所示。

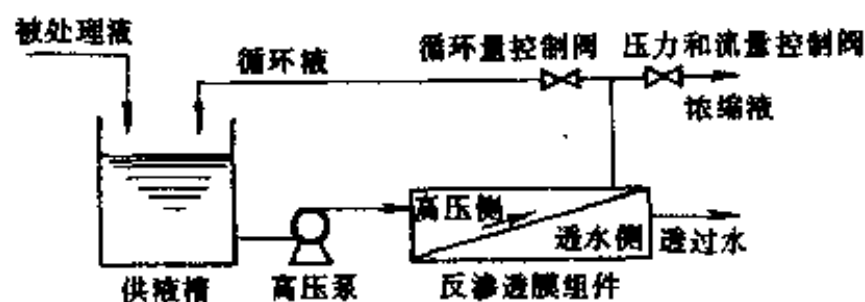


图 4-28 循环式反渗透流程

2. 一级多段法

^① 在 RO 和 UF 中所谓一级是指进料液经过一次加压,二级则是经过二次加压,其它依次类推。在同一级中排列方式相同的组件组成一个段。

一级多段法反渗透流程如图 4-29 所示。用反渗透作为浓缩过程时，一次浓缩达不到要求，可以采用这种多步浓缩方式，这种方式浓缩液体体积可减少而浓度提高，产水量相应加大。

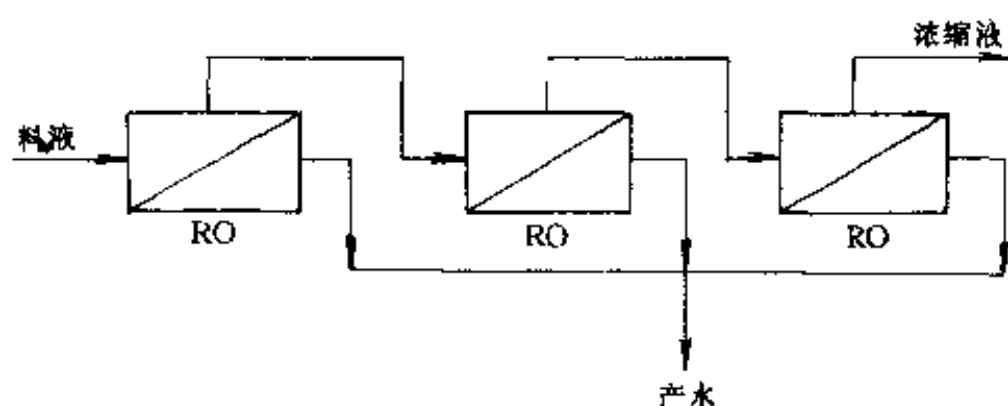


图 4-29 一级多段法反渗透流程

3. 两级一段法

两级一段法反渗透流程如图 4-30 所示。当海水除盐要求把

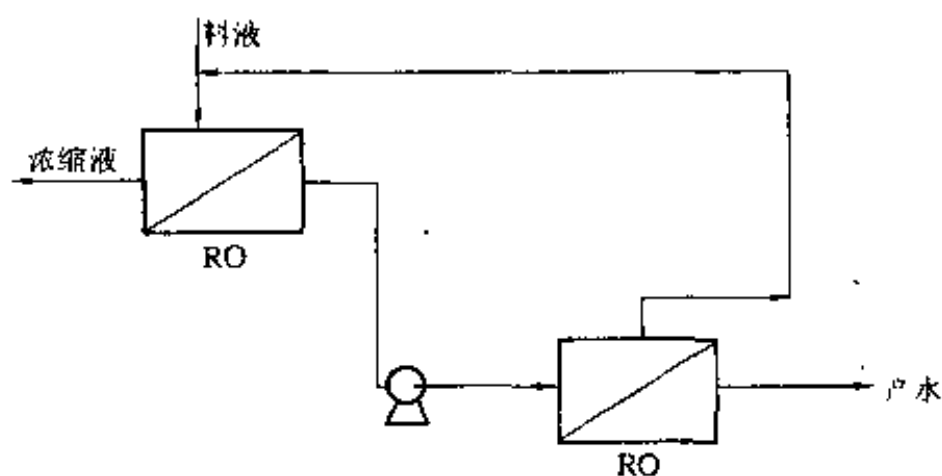
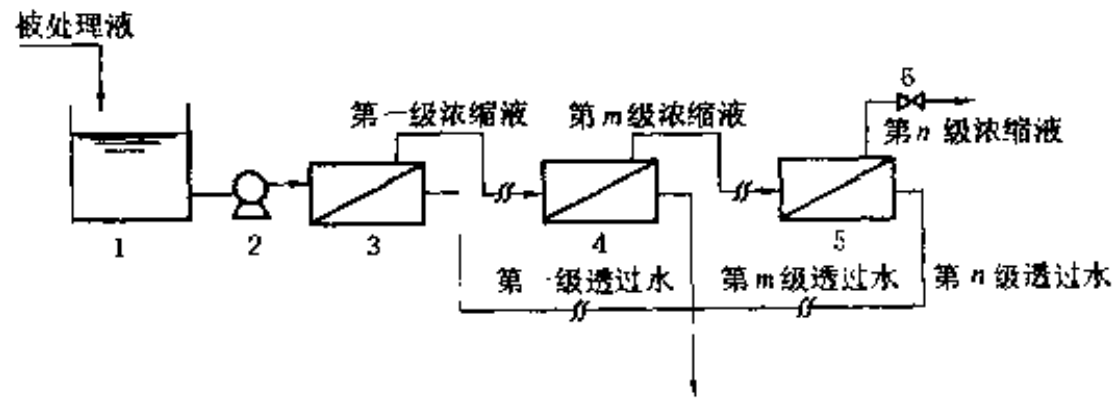
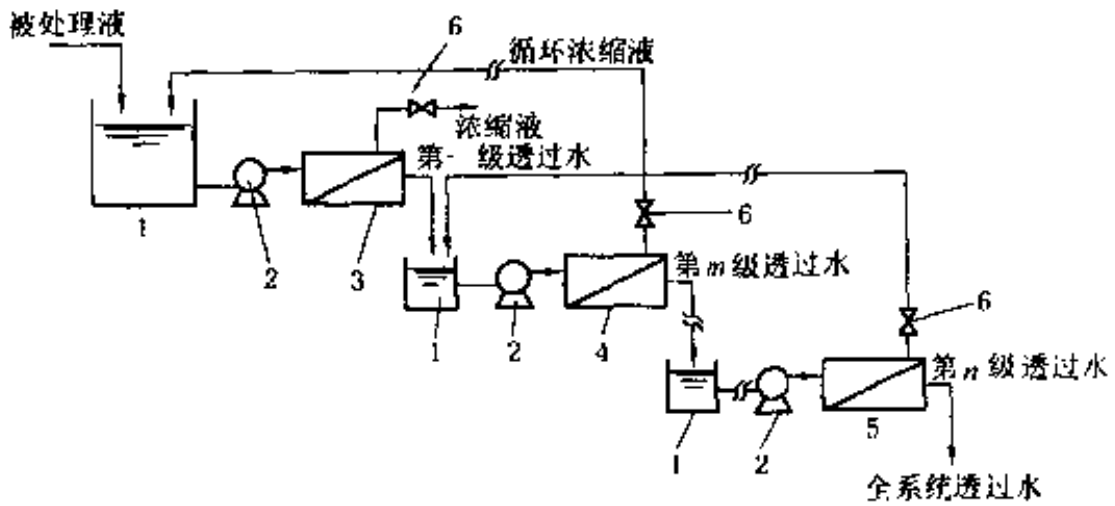


图 4-30 两级一段法反渗透流程

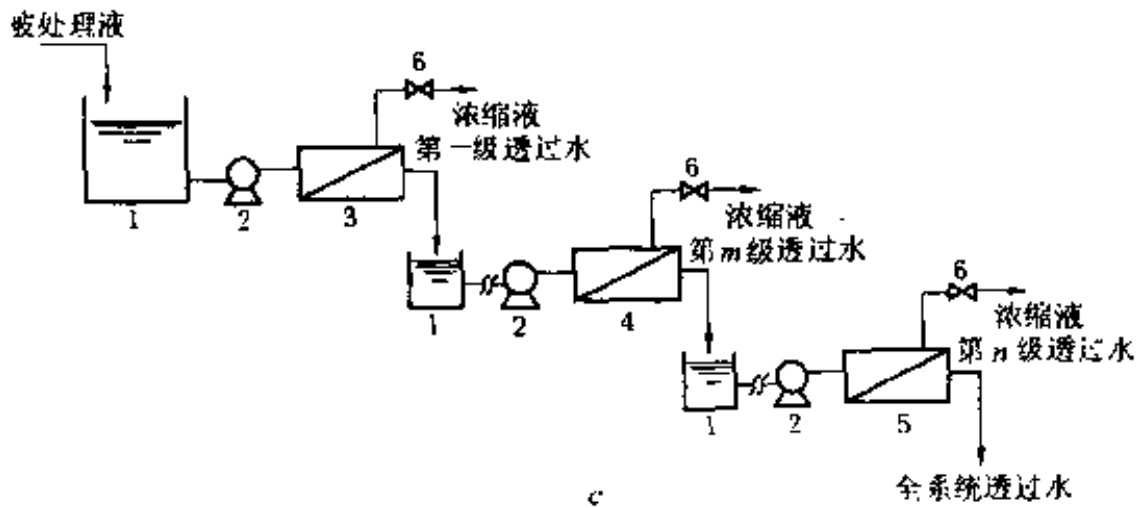
NaCl 从 35000mg/L 降至 500mg/L 时，则要求除盐率高达 98.6%，如一级达不到时，可分为两步进行。即第一步先除去 NaCl 90%，而第二步再从第一步出水中去除 NaCl 89%，即可达到要求。如果膜的除盐率低，而水的渗透性又高时，采用两步法比较经济，同时在低压低浓度下运行时，可提高膜的使用寿命。



a



b



c

图 4-31 多级反渗透系统

a—多级浓缩反渗透系统；b—多级淡化与浓缩反渗透系统；c—多级淡化反渗透系统

1—供料槽；2—高压泵；3—第一级膜组件；4—第 m 级膜组件；

5—第 n 级膜组件；6—压力和流量控制阀

4. 多级反渗透流程

多级反渗透流程系统如图 4-31 所示。其中图 4-31a 是多级浓缩系统,在此流程中,将第一级浓缩液作为第二级的供料液,而第二级的浓缩液再作为下一级的供料液,此时由于各级透过水都向体外直接排出,所以随着级数增加水的回收率上升,浓缩液体积减少浓度上升。为了保证液体的一定流速,同时控制浓差极化,膜组件数目应逐级减少。图 4-31b 表示有精制段与浓缩段的多级流程,浓缩段的透过水并不作为生产水,而是作为精制段的供料液使用,浓缩液循环逐级浓缩。图 4-31c 是以回收高纯水为目的的淡化系统,第一级透过液(淡水)作为第二级料液,第二级渗透液再作为下一级料液,这样经几级淡化制出高纯度的淡水。当然,在选择流程时,对装置的整体寿命、设备费、维护管理、技术可靠性也必须考虑。例如,需将高压的一级流程改成两级时,那么就有可能在低压下运行,因而对膜、装置、密封、水泵等方面均有益处。

四、反渗透系统的预处理过程

反渗透系统是由预处理过程和膜分离过程组成的。典型的反渗透系统处理流程如图 4-32 所示。膜分离过程在本节上部分已作了介绍。下面讨论预处理过程。

预处理过程是指被处理的料液在进入膜分离过程前需采取的预先处理措施。预处理过程包括物理处理、化学处理和光化学处理。在预处理过程中可使用各种单元操作,也可以将几种方法组合使用,预处理过程的好坏是反渗透膜分离过程成败的关键,因此必须严格认真地做好预处理工作。目前流行的方法主要有以下几种。

1. 物理法

物理方法包括以下几种:

- (1) 沉淀法或气浮分离法。
- (2) 砂过滤、预涂层(助滤剂)过滤、滤筒过滤、精过滤等。
- (3) 活性炭吸附法。
- (4) 冷却或加热。

2. 化学法

化学预处理方法主要有以下几种:

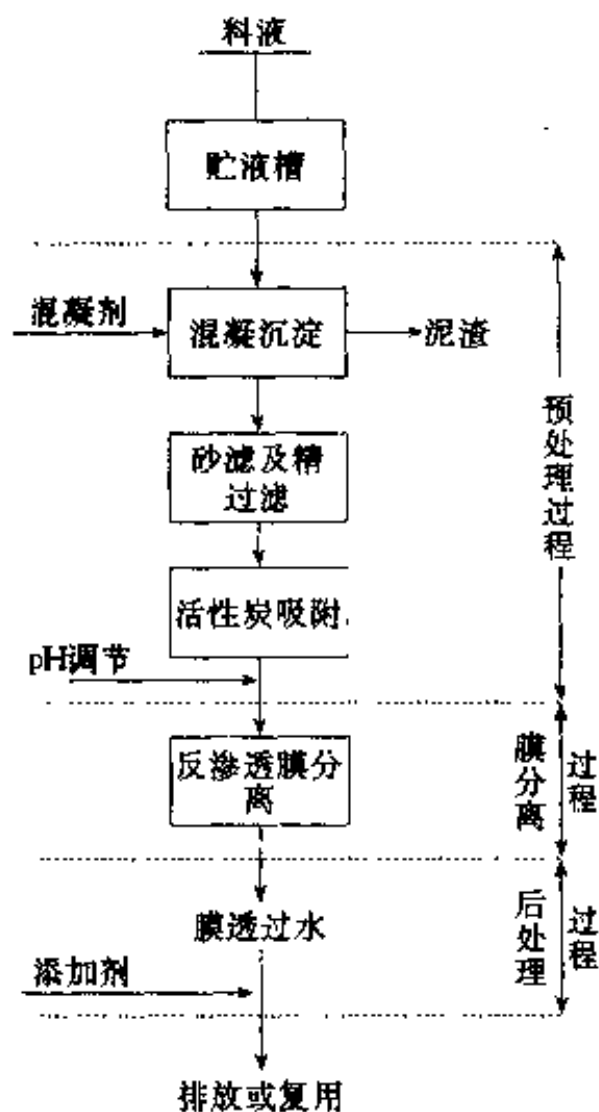


图4-32 反渗透法的典型工艺流程

- (1)氧化法：利用臭氧、空气、氧、氯等氧化剂进行氧化。
- (2)还原法。
- (3)pH 值调节法。

3. 光化学法

光化学预处理方法主要指紫外线照射。

究竟采用哪一种预处理方法，这不仅取决于料液的物理、化学和生物学性质，而且还要根据在膜分离过程中所用组件的类型构造作出判断。实际运行中的故障，一是来源于膜面上的分离所带来的直接污染；另一个是与膜组件本身的构造有关。料液流道构造越复杂的膜组件，其预处理深度一般要求愈高些。例如中空纤维膜组件，螺旋式膜组件就要求有更严格的预处理。这类膜组件的膜间距较小，或在膜之间加入了隔网，因此料液中的污染物很容易附着在

上面。或者在其中含有微生物的料液通过时,就可在此繁殖起来。上述污染物将阻碍料液的流动:增大其压力损失,降低料液的流速,结果导致膜面处发生浓差极化现象,加重膜面污染程度。严重时会使正常反渗透过程无法进行。

根据不同的膜材料,要求调节料液的温度与 pH 值。用醋酸纤维素膜时,温度为 $0\sim 40\text{C}$, pH 为 $2\sim 8$ 较为适宜,游离氯浓度在几个 mg/L 以下;而用芳香聚酰胺膜系时,温度为 $0\sim 35\text{C}$, pH 为 $4\sim 11$,游离氯允许浓度在 $\text{pH}<8$ 时以 0.1mg/L 为上限,在 $\text{pH}\geq 8$ 时以 0.25mg/L 为上限。因此,在用醋酸纤维素膜时,为了防止膜污染可以利用氯作为一种预处理手段。但用芳香聚酰胺膜时,就不能使用氯,而必须首先除氯。

透过水量与料液温度具有正比关系,所以最好先对料液进行预热处理,然后再送往膜分离过程。反之,如液温过高,从膜的耐温性考虑,还需要先进行冷却降温处理。

在反渗透膜分离之前,设有孔径为 $5\sim 100\mu\text{m}$ 的筒式过滤器,其目的是为了确保持反渗透的安全正常使用,因此有称为保安过滤器。对于不同情况,采用的预处理方法见表 4-18。

预处理所需达到的标准,根据所用膜组件的不同也不尽一致。如对螺旋式和中空纤维式组件则要求高,而对板框式和管式组件来说则要求低。进入反渗透的料液目前常用 *JTU* 值(杰克逊浊度单位)和 *FI* 值(污染指数)作为控制指标。

用水中悬浮物含量作为控制指标时,可用 *JTU* 值来表示,如卷式组件要求 *JTU* 值在 0.5 以下,中空纤维式组件则要求在 0.3 以下。

有些工厂用 *FI* 值作为控制指标,如杜邦公司制造的 B-9 和 B-10 组件在进行控制时就是以 *FI* 值来控制的。所谓 *FI* 值是用直径 47mm 的 Millipore 公司的 HAWPO47HA 型膜过滤器测定的,该过滤器有效直径为 42.7mm,在 0.21MPa 压力下首先测量最初 500mL 水的滤过时间(t_1),然后测量加压 15min 后的 500mL 滤过水的时间(t_2),按下式计算 PI 值(阻塞指数):

表 4-18 反渗透预处理方法概要

问 题	初级(二级)预处理	作 用	表 现
(1)Ca-Mg 重碳酸盐	a 碱交换软化 (多价螯合剂)	由 Na^+ 置换 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成可溶性重碳 酸盐溶液 (延缓出现沉淀)	引起 TDS 上升 最高达 2300mg/L, 对产量 150m ³ /d 以上 的工厂来说太浪费
	b 石灰软化 (多价螯合剂或加 酸)	以碳酸钙和氢氧化 镁形式除去 (预防后沉淀)	石灰法对生产量小 于 2000m ³ /d 的工厂不 合适
	c 加酸 (多价螯合剂)	用大量溶解性氯化 物或硫酸盐置换重碳 酸盐 (如果酸投量下降时 作补充)	酸的来源困难,并且 浪费
	d 加多价螯合剂	调节延缓形成和改 变沉淀特性	
(2)硫酸钙垢	a 碱交换软化	参见(1)a	
	b 加多价螯合剂	参见(1)d	
(3)硅垢	a 升温	稳定、增加溶解度去 除,硅与 CaCO_3 和 Mg $(\text{OH})_2$ 一起下沉	浪费热量 对生产量小于 2000m ³ /d 的工厂不适 宜
	b 石灰软化		
(4)铁沉淀	a 氧化(充气)过滤 (加酸)	去除,以氢氧化铁形 式沉淀的铁,用过滤容 易除去 (防止进一步沉淀)	用其他可氧化材料 如 H_2S
	b 排除用空气和 Cl_2 作氧化剂 (加酸)	稳定,保持铁在溶液 中的二价状态 (增加溶解度)	
	c 加酸	保持铁在溶液中的 稳定性	耗酸量大

问 题	初级(二级)预处理	作 用	表 现
(5)胶体	a 混凝和过滤 (一些混凝要求加酸) b 碱交换软化	去除,使胶体形成大颗粒而滤出, (防止大颗粒沉淀) 稳定,阻止混凝使溶液浓缩,而胶体进入RO的浓缩液	不适于高 TDS 的水,由于软化剂引起软化水中总硬度增加 5mg/L 以上
(6)细菌	消毒(加 Cl ₂ 和过滤) a 加入亚硫酸钠 b 活性炭过滤	除去 Cl ₂ 以免对膜的损伤	
(7)H ₂ S	a 除气和加 Cl ₂ (参见(6)a 和 b) b 排除用空气和 Cl ₂ 作氧化剂 (渗透必须脱气)	去除,大部分 H ₂ S 以气体形式去除,剩余氧化成硫酸盐 稳定,保持溶液形式	硬水在脱气塔前需加酸以防脱气塔填料结垢 操作管理人员少
(8)Cl ₂	a 加入 NaHSO ₄ (维持到第二次投加) b 活性炭过滤	去除,化学破坏 Cl ₂ 去除	如投加量少会引起事故 过滤常常会引起细菌繁殖增长

$$PI(15\text{min}, 0.21\text{MPa}) = (1 - t_1/t_2)100\% \quad (4-62)$$

FI 值为:

$$FI(15\text{min}, 0.21\text{MPa}) = PI/15 \quad (4-63)$$

通常 FI 值为 0~6.67。

各种螺旋式(卷式)和中空纤维式组件对进水水质的要求见表 4-19。

表 4-19 各种螺旋式和中空纤维式组件对进水水质的要求

指 标	CTA	PA	CA/CTA	CA
	中空纤维式	中空纤维式	螺旋式	螺旋式
SS(悬浮物)				
(1)浊度 <i>JTU</i> 值	<0.5	无规定	1.0	<0.5
(2)污染指数 <i>FI</i>	<4	<3	<4	无规定
(3)阻塞指数 <i>PI</i>	<60	<60	<60	<85
离子含量(盐水中)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				
(1) Fe^{2+}	<0.7	最高 0.1	<0.5	无规定
(2) Mn^{2+}	<1.3	最高 0.1	<0.5	无规定
(3) Sr^{2+}	无规定	15	无规定	取决于 SHMP
(4) Ba^{2+}	无规定	0.1	无规定	无规定
(5) Si^{2+}	<100	<150	<150	135
余氯/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	0	0.1~0.5 1.0(25 C)	最大 2
六偏磷酸钠(SHMP)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				
(1)未软化水	10~20	10~15	5~10	2~5
(2)软化水	无	0~5	无规定	
pH 值				3~7
(1)未软化水	4~7.5	4~11	11+0.2	
(2)软化水		4~11	7.5	
进水最高温度/ $^{\circ}\text{C}$	30	35	35	30

注:Langlier 饱和指数(CaCO_3)小于 0;
 溶度积(CaSO_4)小于 1.9×10^{-4} ;
 小于 10^{-3} (SHMP);
 ξ (ZETA)电位(mV) 0~30
 有机物 无规定

五、反渗透的运行操作

为了保证反渗透系统的正常运行,预处理是非常重要的。在反渗透运行中膜承担着分离溶质的作用,所以保护膜不受污染是维持反渗透正常运行的关键。但要想完全保证膜不受污染是很难做

到的。

引起膜污染的原因大致可分为：

(1)料液中原有的以亲水状态存在的悬浮污染物,在水透过膜面时,被吸附在膜面上。

(2)料液中本来处于非饱和状态的溶质,随着水透过膜后浓度提高变成饱和状态,而吸附在膜面上。

(3)在膜分离过程中,在接近膜面处可形成一定厚度的液相界面层,该层中溶质的浓度与原料液中溶质浓度不同,前者浓度要比后者高,随着浓度梯度的增加,会产生浓差极化现象,使溶质在膜面上析出,造成膜的污染,严重时会使反渗透过程无法进行。

因此清洗膜面上的污染物,是反渗透运行操作的重要内容,现介绍一般常用的清洗方法。

1. 物理清洗方法

这是用淡水冲洗膜面的方法,也可以原水来冲洗,在低压下以高速流冲洗膜面 30min,也有用空气与水混合的高速气、液流喷射清洗,这样可以清除膜面上的污垢,产水量得到恢复。

在管式膜组件中,有用海绵球清洗膜面的,这种海绵球经过高速循环冲刷膜面,可将膜面上污垢机械去除。

也有人建议采用超声波清洗膜面,虽然这种方法目前尚未被大规模应用,但将来很可能成为一种有效的清洗方法。

2. 化学清洗法

化学清洗有如下几种方法：

(1)加酸清洗(如 HNO_3 、 H_3PO_4 、柠檬酸等)。例如用 1%~2% 的柠檬酸溶液,在高压或低压下采用一次通水或循环方式对膜面进行冲洗,这种方法对去除氢氧化铁沉淀很有效。也有用柠檬酸铵与盐酸混合,将 pH 值调至 2~2.5,通过循环清洗约 5h,也可使膜的透水量复原。

(2)加碱清洗(NaOH)。加碱和络合剂(EDTA)清洗及用 NaOCl 和 H_2O_2 的消毒等。

(3)水溶性乳液清洗。这种洗液对去除油及氧化铁所生成的污

染物有效,洗液是由质量分数为 1.5% 的无臭稀释剂(Thinner)和 0.45% 的表面活性剂氨基氰-OT-B(85% 的二辛基硫代丁二酸钠和 15% 的苯甲酸钠)组成的水溶液,冲洗 1h 就非常有效,即使冲洗 15min 效果也不错。

(4)酶洗涤剂。含有酶的洗涤剂对去除有机物,特别是蛋白质、多糖类、油脂等污染物是有效的。酶洗涤剂在 50~60 C 下有很好的洗涤效果,但醋酸纤维素系和芳香族聚酰胺系膜的耐热性较差,所以实际上是在 30~35 C 下冲洗的,浓度低时冲洗时间长,浓度高时冲洗时间短,清洗时要注意对膜的有害作用。

3. 其它清洗方法

利用正渗透作用也是一种冲洗方法。用渗透压高的高浓度溶液浸泡受污染的膜面,使其另一侧表面与除盐水相接触,就能使除盐水开始透过膜向高浓度溶液一侧移动。由于水的移动而使侵入膜内细孔或吸附在膜表面的污染物变成容易去除的状态,所以能改善紧接着采用的物理或化学清洗的效果。

此外,膜分离过程还需进行后处理,它是根据生产水的使用要求而进行的,有时需加氯处理、活性炭过滤等。

六、反渗透设计计算示例

用一级反渗透过程进行海水淡化时,海水中含 NaCl 3.5% (即 35000mg/L),欲制备含盐量为 500mg/L NaCl 的淡水,计算反渗透膜分离系统。

1. 基本参数的计算

$$\begin{aligned} 3.5\% \text{ NaCl} & \quad x_1^0 = 11.045 \times 10^{-3} \text{ 摩尔分率} \\ 500\text{mg/L NaCl} & \quad \bar{x}_2 = 0.15403 \times 10^{-3} \text{ 摩尔分率} \\ & \quad (\bar{c}_3 = 0.0139) \end{aligned}$$

所用 3 号膜性能为: $A = 1.295 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$, $\frac{D_{AM}}{K\delta} = 0.891 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 并假定在工作压力 p 范围内 $\frac{D_{AM}}{K\delta}$ 为常数

含 35000mg/L NaCl 的水溶液渗透压为 0.28MPa, 对不同工作压力该体系的 γ 和 θ 值见表 4-20。

表 4-20 不同 p 下的 γ 和 θ 值

p / MPa	5	7	10.2	15	20	30
γ	0.565	0.402	0.276	0.188	0.141	0.094
θ	0.0062	0.0049	0.00376	0.00298	0.00264	0.00244

有关 γ 、 θ 、 $\lambda\theta$ 和 Δ 的相关数据可从手册中查到(也可参见表 4-17),也可从有关曲线图表中查到。

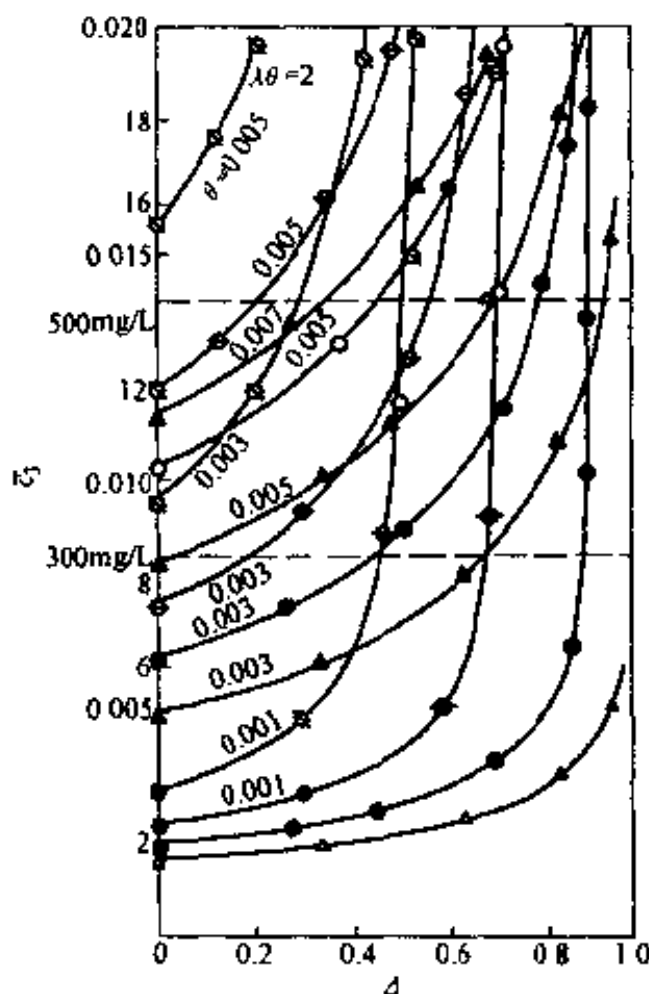


图 4-33 \bar{c}_3 与 Δ 的关系

▲、●、○、□ —— γ 分别为 0、0.1、0.3、0.5 时的曲线

图 4-33 表示出 \bar{c}_3 与 Δ 的关系,给出 $\lambda\theta=2$, γ 为 0~0.5, θ 为 0.001~0.007 时,以 γ 、 θ 为参数时的 Δ 与 \bar{c}_3 关系。从图中可以得到 $\bar{c}_3=0.0139$ 时所对应的 Δ 与 γ 、 θ 关系。再以 γ 为参数,作 $\theta-\Delta$ 图,如图 4-34 所示。图 4-34 是为了得到 500mg/L 的淡水,在 $\lambda\theta=2$ 的情况下作出的图。在 $\gamma=0.03$ 的操作压力(约为 10MPa)下,用

$\theta=0$ 的膜,回收率为 0.7;若用比 $\theta=0.006$ 更差的膜,则得不到淡水。并且可以知道用 $\theta=0.004$ 左右的膜时,回收率约为 50%。

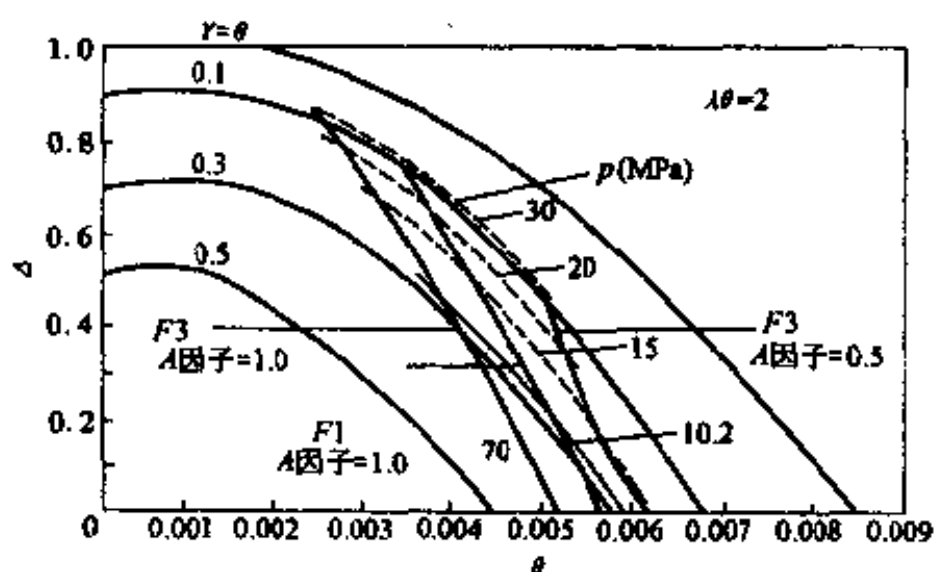


图 4-34 从 3.5% NaCl 的海水中得到
500mg/L 淡水时 θ 与 Δ 关系 ($\lambda\theta=2$)

已知可使用的膜常数范围为 $\theta=0\sim 0.01$ 。下面以 γ 与 θ 为参数,在 $\lambda\theta=2$ 的情况下,用 Δ 对 L 值作图,如图 4-35 所示。由图可知 θ 没有什么影响, γ 影响较大。用求图 4-34 相同的方法,可以从图 4-35 中求出为了得到含 500mg/L NaCl 的淡水装置的无因次距离。即读取某个 γ 、 θ 值下的 Δ 与 L 对应值,用这个 L 以 γ 为参数对 θ 作图,如图 4-36 所示。

表 4-21 反渗透脱盐用醋酸纤维素膜特性

$p/$ MPa	5.0	7.0	10.2	15.0	20.0	30.0	
γ	0.565	0.402	0.276	0.188	0.141	0.094	
θ	膜 1	0.0087	0.00644	0.00505	0.00402	0.00356	0.00330
	膜 F3	0.0062	0.00490	0.00376	0.00298	0.00264	0.00244

注:1. CA-NRC-18, 10.2MPa 下的膜性能。

2. 料液: 3.5% NaCl-H₂O, $\pi(X^0_1)=2.82$ MPa。

3. 膜 1: $A=0.97\times 10^{-7}$, $\frac{D_{AM}}{K\delta}=0.9\times 10^{-5}$, $a=0.033$, $\beta_p=0$ 。

膜 F3: $A=1.295\times 10^{-7}$, $D_{AM}/K\delta=0.891\times 10^{-5}$, $a=0.033$, $\beta_p=0$ 。

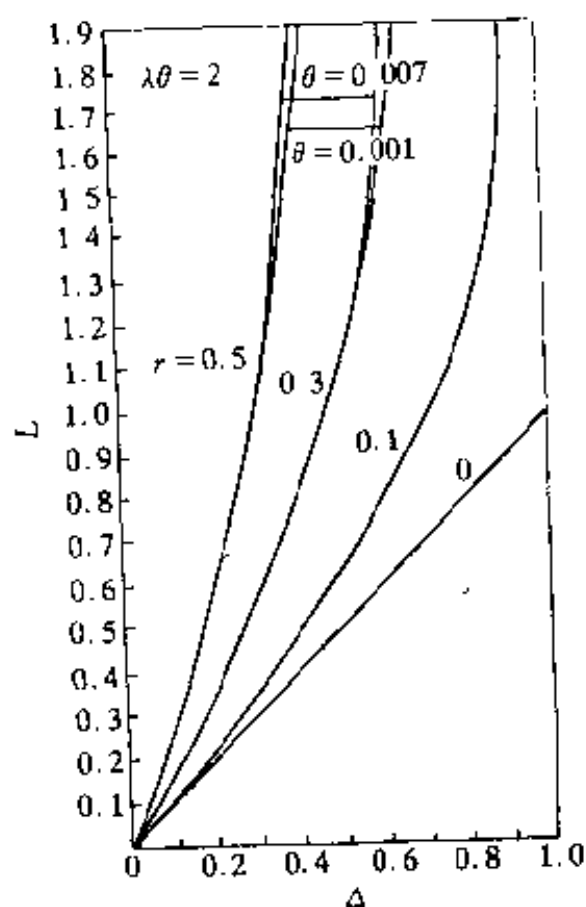


图 4-35 L 与 Δ 的关系

$\gamma=0\sim 0.5; \theta=0.001\sim 0.007;$

$\lambda\theta=2$

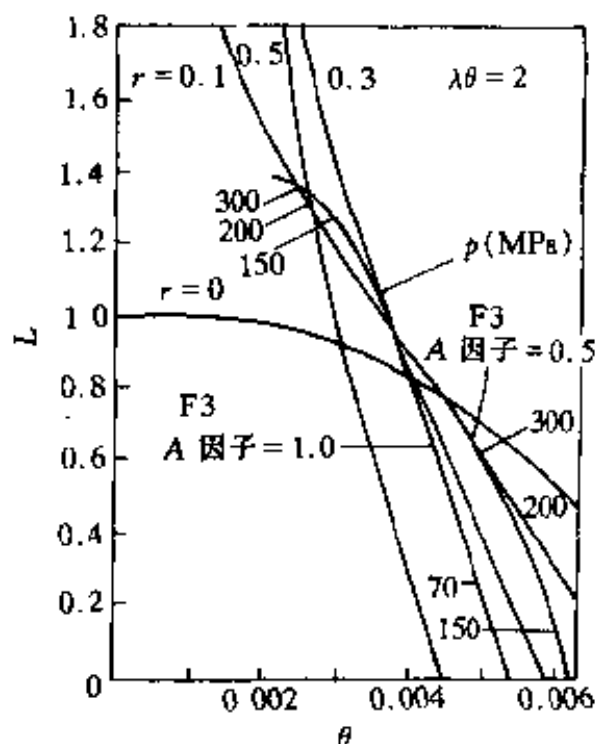


图 4-36 从 3.5% NaCl 的海水中

得到 500mg/L 的淡水时的 L 与 θ 关系

$\gamma=0\sim 0.5; \lambda\theta=2$

作了上述准备工作后,可以试着对实际膜进行评价。对表 4-21 所示的 CA-NRC-18 型膜,膜名称为膜 1 与膜 F3 的膜评价。根据这两种膜的特性与操作压力,可以求出 γ 与 θ ,计算在不同的 $\lambda\theta$ 条件下,能有多大的回收率及无因次距离 L 。

膜 F₃ 在制取含 500mg/L NaCl 的淡水时的计算结果见表 4-22。例如,可求出在操作压力为 10.2MPa 下,与传质系数对应的回收率为 0.68~0.14。假若没有浓差极化,操作压力为 5.0MPa, A 因子为 1.0 的情况下,能得到含有 500mg/L NaCl 的淡水。

其次操作压力提高到 15MPa 时,在 $\lambda\theta=2$, A 因子=0.5 时,也能得到含 NaCl 500mg/L 以下的淡水。

表 4-22 回收率 Δ 随操作条件的变化(膜 F3)进料浓度

3.5%NaCl, 淡水浓度 500mg/L NaCl

A 因子 ^①		1.0				0.5			
$\lambda\theta$		∞	5	2	1	∞	5	2	1
Δ 值	p/MPa	0.032	—	—	—	—	—	—	—
	5.0	0.032	—	—	—	—	—	—	—
	7.0	0.418	0.310	0.098	—	—	—	—	—
	10.2	0.688	0.622	0.462	0.197	0.340	0.135	—	—
	15.0	0.800	0.775	0.702	0.533	0.625	0.486	0.075	—
	20.0	0.860	0.845	0.792	0.660	0.740	0.640	0.335	—
	30.0	0.910	0.895	0.858	0.755	0.825	0.755	0.495	0.065
L 值	p/MPa	0.080	—	—	—	—	—	—	—
	5.0	0.080	—	—	—	—	—	—	—
	7.0	0.800	0.730	0.280	—	—	—	—	—
	10.2	1.377	1.200	0.955	0.435	0.500	0.220	—	—
	15.0	1.420	1.385	1.260	0.945	0.905	0.727	0.135	—
	20.0	1.415	1.405	1.320	1.100	1.010	0.890	0.485	—
	30.0	1.410	1.410	1.360	1.180	1.065	0.965	0.640	0.100

①A 因子系纯水渗透系数 A 与初始的 A 值之比。

2. 所需要功的计算

在操作压力 p (MPa)下,处理单位体积进料时的回收率为 Δ ,而且假设这个反渗透装置附设的能量回收装置效率为 η 时,则制取单位体积透过水所需要的能量,可用下式求出:

$$\frac{p\Delta + (1-\eta)p(1-\Delta)}{\Delta} \quad (4-64)$$

由于在 1MPa 下制取 1m^3 水所需能量为 $4.264\text{kW}\cdot\text{h}$,所以用上式可计算出各种膜在各种操作条件下所需要的能量。

膜 F3 在 A 因子=1.0、 $\eta=0.5$,或 A 因子=0.5、 $\eta=0$ 的条件下,用表 4-22 中的数值计算出所需能量,表示在图 4-37 中。

由图 4-37 可知,在所需能量与操作压力的关系中有最小值。

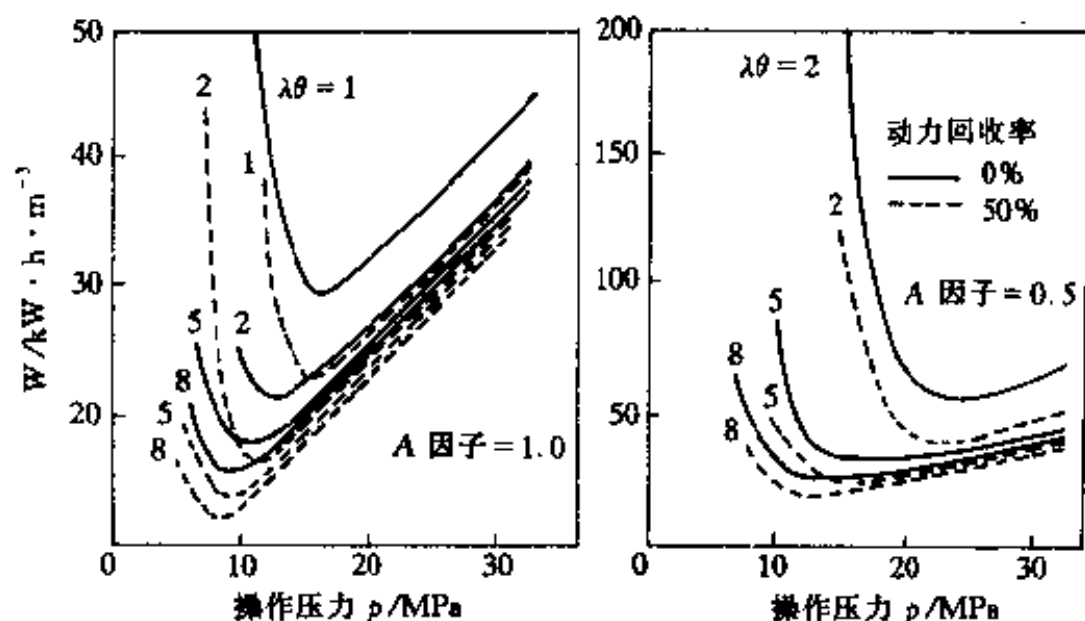


图 4-37 用膜 F3 从 3.5% NaCl 水溶液中得到 500mg/L 淡水时所需动力与操作压力的关系

例如, A 因子 = 1.0 的膜在 $\lambda\theta = 2, \eta = 0.5$ 时, 最佳操作压力为 11MPa, 所需能量为 $4.1kW \cdot h/m^3$; 而 A 因子 = 0.5 的膜, 最佳操作压力为 22MPa 时, 所需能量为 $10kW \cdot h/m^3$ 。这里求得的能量不包括由于摩擦等损失的能量。

3. 所需膜面积的计算

所需膜面积可由下式求得:

$$S = \frac{L}{V_w} Q \quad (4-65)$$

式中, Q 为生产量/ Δ ; L 可由图 4-36 中求得。若生产量为 $4000m^3/d$, 用膜 F3 时所需膜面积在图 4-38 上分为 A 因子 = 1.0 与 0.5 两种情况表示。

4. 成本估计

有关成本的估算可参阅约翰逊(Johnson)等人的研究。其中包括设备投资、设备折旧、膜的成本及寿命、动力费用、操作压力、人工费等因素。这样就可以计算出生产单位体积淡水所需的成本。

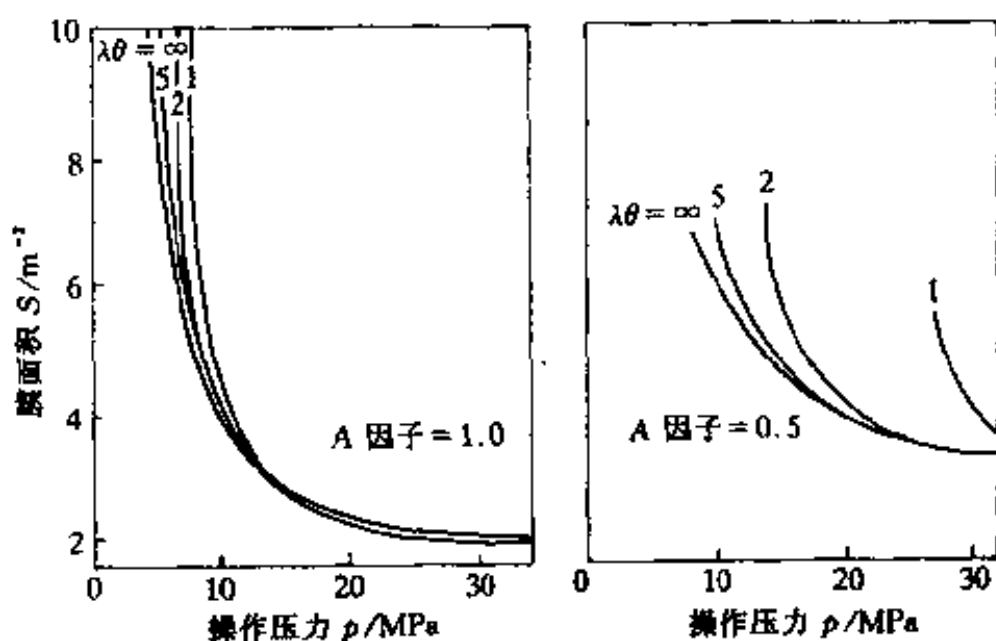


图 4-38 用膜 F3 从 3.5% NaCl 水溶液中得到 500mg/L 淡水时所需膜面积与操作压力的关系

第七节 反渗透在水处理方面的应用

一、海水淡化

海水中含盐量达 3.5% NaCl (35000mg/L), 其渗透压很高, 约为 2.4MPa。为了克服此渗透压而产生反渗透, 需要相当高的运行压力, 约为 7.0~10.0MPa。所以需要研制出耐高压的膜支撑体和高强度而压密实性小的反渗透膜。海水淡化目前大致有两种方式, 即一级除盐法和两级除盐法。

所谓一级除盐法就是利用脱盐率为 99% 的膜, 在 7~10MPa 压力下, 从含盐量 3.5% NaCl 的海水中, 只经一次反渗透脱盐即可制得含盐量在 500mg/L 以下的淡水。考虑到透过水的水质和浓缩盐水渗透压的升高, 其浓缩倍数不宜太高, 大约为 1.2~2.0 倍。目前研究的海水淡化用膜有三乙酰纤维素和非醋酸纤维素系的中空纤维素膜及螺旋式反渗透装置。海水淡化不仅需要耐高压膜, 而且对水泵、配管的材料要求也很高。

所谓二级除盐法, 就是先通过第一级膜过程, 从含盐量为 3.5% NaCl 的海水中制取含盐量为 3000~4500mg/L 的除盐水,

然后把这种除盐水作为第二级膜过程的料液,最后制得含盐量在500mg/L以下的淡水。两级淡化中,无论是第一级还是第二级,膜的除盐率只要在90%~95%左右即可,而运行压力在5~7MPa就已足够了。两级除盐法的运行可靠性很高,即使第一级或第二级脱盐率下降1%,生产水的水质也不过下降20%,二级除盐法对膜及其附属设备要求则要大大低于一级除盐法。

海水淡化实验最早是在1967年用板框式装置进行的,主要研究了海水的预处理系统,膜过程的一级和二级膜组件的性能等。对海水淡化用反渗透膜已进行了大量研究,可用于海水一级除盐法的反渗透膜性能见表4-23。

表4-23 可用于海水一级除盐的反渗透膜性能

膜型号	料液浓度/ mg·L ⁻¹	操作压力/ MPa	脱盐率/ %	透水速度/ m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹
CTA	海水	6.8~10.2	99.2~99.8	0.4~0.8
CAB	28000	10	99.5	0.67
PAP	35000	10	99.5	0.30
Permasep B-10	35000	10.2	99.5	0.24~0.28
XPA	35000	8.0	99~99.7	0.36~0.55
PBIU	35000	5.4	99.3	0.80
PEC-1000	35000	10.2	99.5	0.67
NS-100	35000	10.2	99.7	0.80
NS-200	35000	6.8	99.4	0.81~1.02
PA-300	35000	6.3	99.2~99.4	0.54
RC-100	35000	10.2	99.4	1.14
PA-100(NS-101)	35000	7.2	99.6	1.2
PT-30	35000	5.6	99.5	0.95

目前世界上海水淡化用反渗透组件主要品种有:

(1)“Permasep B-10”组件,用芳香聚酰胺中空纤维膜,直径为20cm 组件,对含盐量28000mg/L的海水除盐,在5.4MPa、25℃下,当水回收率为20%~30%时,脱盐率大于99%,产水量38m³/d。

(2)PA-300 螺旋式组件,在 OWRT 的 Wrightsvills Beach 海水脱盐厂进行了 13000h 试验,脱盐率为 98.8%,透水速度为 $0.54\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。但膜不稳定。

(3)PEC-1000 螺旋式组件,在沙特阿拉伯的 Tanajib、日本冲绳等地进行了试验,对含盐量为 $42000\sim 50000\text{mg/L}$ 的高浓度海水,在 $5.6\sim 7.0\text{MPa}$ 、 $35\sim 40\text{C}$ 下,脱盐率为 99.5%,水回收率为 $35\%\sim 40\%$ 。

1981 年 7 月具有世界最高脱盐率水平的复合膜 PEC-1000 的示范处理站开始运转。1983 年世界上最大的一级海水淡化装置在马尔他岛伽尔拉夫基地投入运行,产水能力为 $20\text{m}^3/\text{d}$ 。日本每天产淡水 800m^3 的海水淡化反渗透流程如图 4-39 所示。

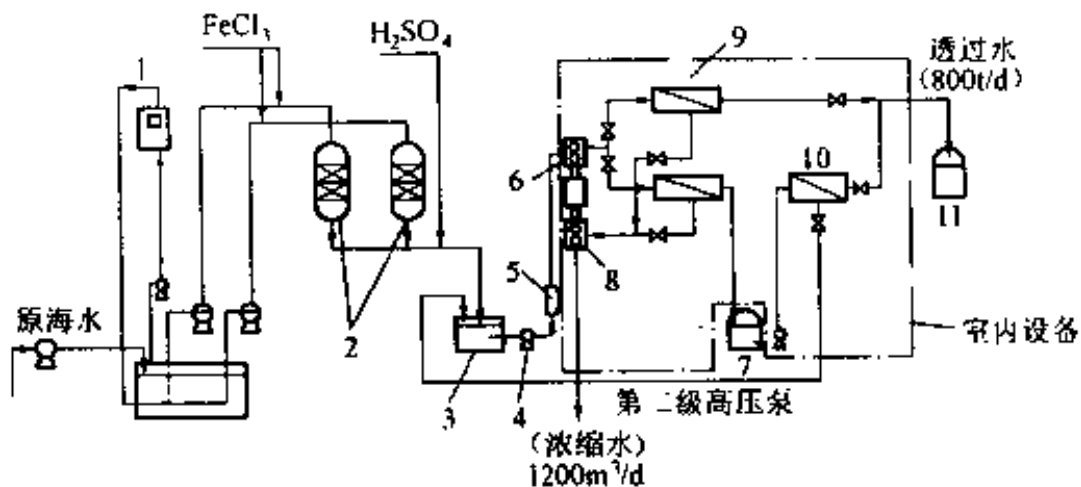


图 4-39 反渗透海水淡化流程

- 1 电解氯发生器;2- 双层过滤器;3-过滤水槽;4-增压泵;
- 5-内涂层过滤器;6-第一级高压泵电机;7-中间槽;
- 8 能量回收透平机;9 中空纤维式组件;
- 10-螺旋式组件;11-透过液水槽

在海水淡化各种方法中,反渗透法的能耗,在水回收率为 $30\%\sim 40\%$ 时,计算值为 $4\sim 5\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,而实际耗能一般为 $8\sim 9\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。如考虑高压反渗透浓水进行能量回收 ($20\%\sim 25\%$),实际耗能可降至 $6\sim 7\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。与蒸发法(MFS)相比,前者耗能仅为后者的四分之一,因此用反渗透淡化海水是大有前途

的。

用于海水淡化的反渗透系统排列方法如图 4-40 所示。图中 *a* 系统是利用高性能膜一级脱盐方式,为了提高水的回收率采用三组形式;图中 *b* 系统是使用传统的反渗透膜,由于膜性能稍差一级脱盐达不到用水水质要求时,则采用二级脱盐方式。

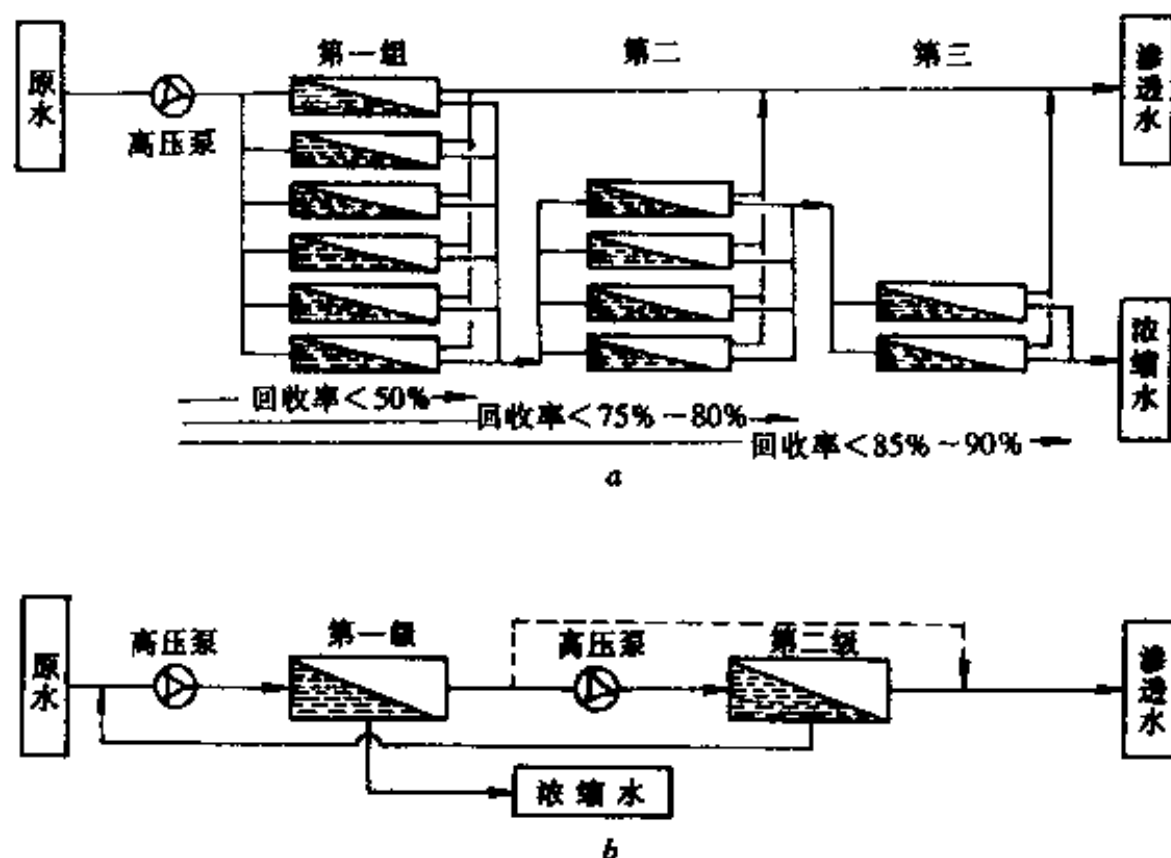


图 4-40 海水淡化 RO 系统排列方法
a—一级脱盐;b—二级脱盐

二、苦咸水淡化

苦咸水一般是指含盐量在 1000~5000mg/L 的湖水、河水及地下水。对于这种水可用一级淡化工艺制取含盐量在 500mg/L 以下的脱盐水。由于原水含盐量低,它的渗透压也比较低,因此操作压力可在 2~3MPa 下运行。若对脱盐率要求不高(一般为 90%~95%)时,水透过速度可达 $0.5\sim 0.8\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。用反渗透法淡化苦咸水的工厂已很普遍。

日本鹿岛钢厂建成了产水量为 $13900\text{m}^3/\text{d}$ 的反渗透脱盐装

置。用于离子交换装置的预脱盐。由于原水系地表水,水的含盐量高,其中有机物、微生物、藻类繁多,同时受海水倒灌的影响,水中 Cl^- 浓度高达 800mg/L ,因此对原水进行了一系列的预处理,整个系统流程如图4-41所示。

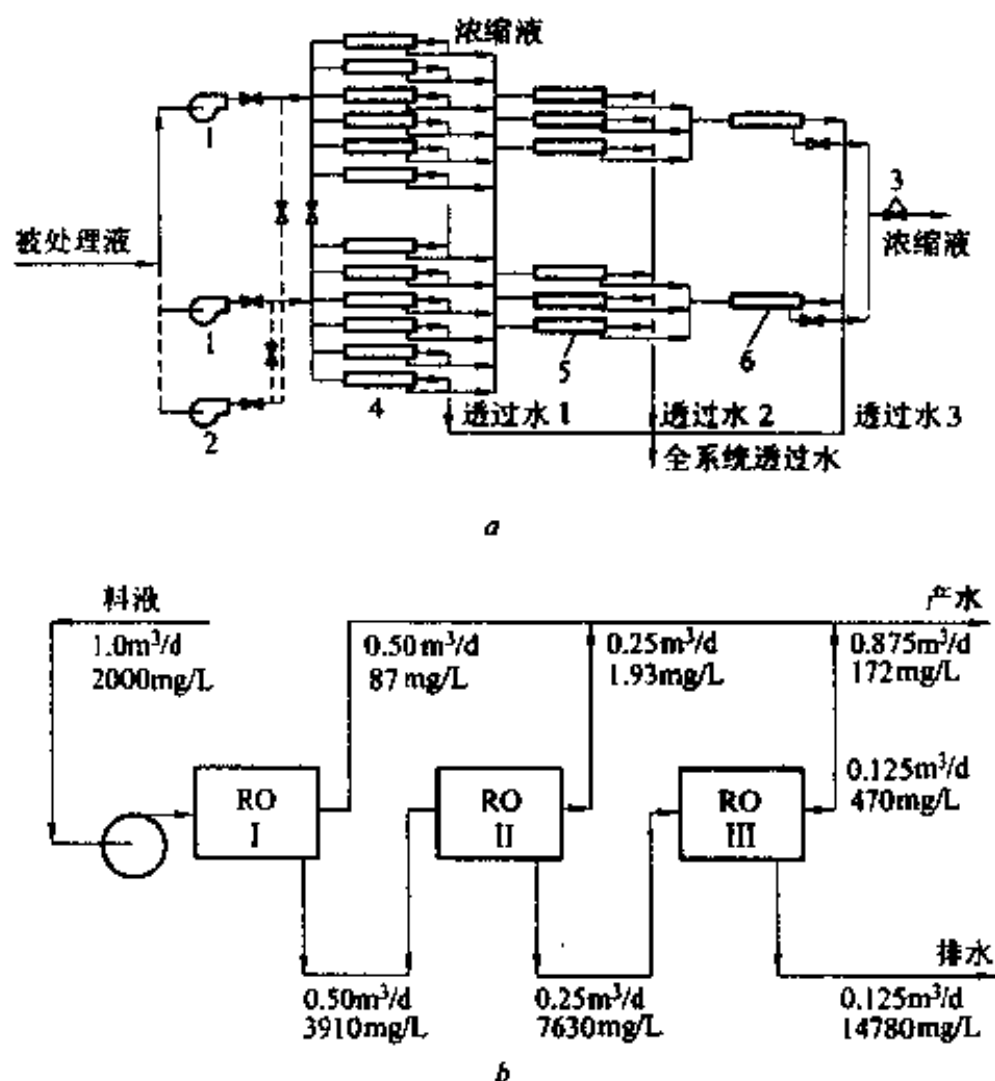


图 4-41 一级三组苦咸水淡化反渗透流程及物料衡算示意

a—流程图; b—物料衡算

1—高压泵; 2—备用高压泵; 3—压力和流量控制阀;

4—第一级 RO 组件; 5—第二级 RO 组件; 6—第三级 RO 组件

该流程可分为三个部分:

(1) 前处理系统。它包括用次氯酸钠杀菌, 聚合氯化铝(PAC)混凝沉淀分离, 双层过滤器和精密过滤器, 用 H_2SO_4 调节 pH 值, 最后经保安过滤器过滤, 为了防止瞬时水质恶化, 还设置了粉状活

性炭注入装置,必要时加入到混凝沉降槽中以降低 COD 值,经前处理的原水 FI 小于 2(要求 FI 小于 4)。

(2)反渗透系统。采用三级串联排列方式,每级又并联不同数量的组件,膜组件均为醋酸纤维素膜的螺旋式装置,操作压力为 3MPa,水的平均回收率大于 84%,脱盐率为 95%,各个反渗透装置的高压泵和给水配管进行网络共用,以提高泵的运转效率。

(3)后处理系统。包括将反渗透的酸性脱盐水在脱气塔内除 CO_2 气体,以及用活性炭除去残余氯。

为了维持系统的稳定性,特别需要注意:

(1)严格控制反渗透供水的 pH 值,以防止膜的水解。

(2)定期用六偏磷酸钠和表面活性剂清洗膜组件,以防止膜组件的老化,同时定期更换已老化的膜组件,年更换率为 3%。

(3)严格进行预处理,以防止产水量下降。预处理如不当,例如 $FI=5\sim 6$ 时,产水量下降约 28%,同时由于组件进水流道堵塞,使组件两端压力降上升,组件结构可能破坏,因此造成脱盐率下降,此时可用 0.45MPa 的低压水冲洗膜面。膜面污染物是大量的微生物及少量的 CaCO_3 沉淀物。

世界上最大的咸水淡化工厂于 80 年代中期在美国亚利桑那州的尤马附近建成,目的在于淡化韦尔顿-英哈克的含盐排水,盐的质量浓度约为 3000mg/L,严重污染科罗拉多河,使墨西哥的科罗拉多三角洲地区的农业灌溉受到威胁。该装置建成后生产能力达 $3785000\text{m}^3/\text{d}$ 。它采用直径 0.2032m、长 1.524m 的卷式组件,单机产水量为 $264.95\text{m}^3/\text{d}$ 。

我国宝山钢铁总厂自备电厂使用的原水是长江水,由于受海水倒灌影响,原水通常含盐量为 3500mg/L (Cl^- 1700mg/L),最高达 6500mg/L (Cl^- 3500mg/L),电厂用水采用了反渗透-离子交换的联合处理流程。当原水 Cl^- 为 1700mg/L 时,反渗透采用两组并联运行,产水量为 $60\text{m}^3/\text{h}$,当原水 Cl^- 为 3500mg/L 时,两组串联运行,产水量为 $30\text{m}^3/\text{h}$,多数情况属于并联运行。

该系统预处理采用砂过滤器(石英砂粒 0.2~0.45mm,层高

1200mm)进行精过滤,并设有给水加热器(将水温升至30~35℃),保安过滤器(自动洗净器卡盘过滤器),可去除20 μm 颗粒90%,经预处理的水进入反渗透系统前水质达到:pH4~6,进水污染指数FI小于4,进水温度25℃,余氯含量浓水出口0.2mg/L,反渗透装置采用东丽(TORAY SC 3200 56只)螺旋式组件,醋酸纤维素膜,外壳FRP-8B,联接件SUS-304,出水脱盐率97%,水回收率:并联时大于75%,串联时56%。反渗透装置采用二个系列,每个系列由18根大压力容器组成,共分三级,第一级5根、第二级3根、第三级2根,第一、二级压力容器中装6根膜组件,第三级压力容器中装4根膜组件。反渗透出水再进行离子交换处理。

运行结果表明,该系统有以下优点:

- (1)离子交换设备再生剂用量可降低90%~95%;
- (2)由于反渗透可将原水含盐量降低到原来的1/10~1/20,因此离子交换运行周期大大延长;
- (3)除盐系统可以大大简化,有时水源的水质(长江丰水期)经反渗透处理后,再经混床处理即可满足锅炉用水水质要求;
- (4)原水中通常用一般方法不易除去的物质,如胶体、有机物、铁离子及二氧化硅等都可除去;
- (5)提高了对原水水质变化的适应性和出水水质的可靠性;
- (6)制水总价格较单独用离子交换系统时便宜,且有利于环境保护。

目前设在美国Yuma市脱盐工厂的反渗透装置生产能力达370000 m^3/d ,用螺旋式反渗透组件,原水含盐量为3200mg/L,脱盐率为91%,水回收率70%。

日本东丽“ROMEMBRA”大型反渗透装置的使用情况见表4-24。

我国苦咸水淡化从70年代开始,首先始于西北地区,1975年甘肃苦咸水研究所研制的登攀-I型反渗透淡化器,采用醋酸纤维素膜管式组件,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 有较高的去除率,对 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等一价离子的去除率可达到要求,能量消耗较低,当压力

为 4MPa 时,进水量为 0.8m³/h 时,水的回收率为 84%。几年的运行实践表明,这套装置对西北地区 3~4g/L 的苦咸水,具有良好的适应性。

表 4-24 日本东丽“ROMEMBRA”大型装置使用经验

SC-系列(醋酸纤维素膜 CA)				
用途	原水	生产能力/m ³ ·d ⁻¹	建成时间/a	地点
锅炉水	苦咸水	14000	1971	远东
超纯水	井水	23000	1984	远东
饮用水	高盐水	10000	1984	北非
超纯水	井水	10000	1985	远东
锅炉水	高盐水	11000	1985	中东
饮用水	高盐水	10000	1985	中东
锅炉水	高盐水	10500	1986	中东
工业用水	高盐水	10000	1986	中东
工业用水	高盐水	10000	1987	中东
工业用水	高盐水	16000	1993	欧州
SU-系列(全芳香族聚酰胺复合膜)				
锅炉水	高盐水	10000	1988	中东
饮用水	高盐水	36000	1988	中东
饮用水	高盐水	36000	1988	中东
超纯水	井水	12000	1990	远东
工艺用水	苦咸水	25000	1990	远东
工艺用水	苦咸水	70000	1990	远东
工艺用水	海水	8000	1991	远东
饮用水	海水	9000	1991	欧州
工艺用水	苦咸水	10000	1991	欧州
饮用水	苦咸水	9000	1992	中东
工艺用水	苦咸水	8000	1993	欧州
工艺用水	苦咸水	8000	1994	欧州
饮用水	苦咸水	26000	1994	非洲
饮用水	海水	10000	1995	远东

截至 1995 年 6 月

三、纯水和超纯水制备

锅炉用纯水、软水制备的传统方法是采用离子交换法,但原水含盐量高(超过离子交换法的允许负荷)时,会导致再生周期缩短,再生次数频繁,不仅操作复杂,再生剂耗量大,而且难以保证出水水质,且制水成本大大提高。特别是随着电子工业、半导体工业及原子能工业的发展,对水质的要求更加严格,对于这类超纯水的制备,目前看来用膜法与离子交换组成联合处理流程是适宜的,特别是用反渗透法作为离子交换的预处理更为有利,传统方法和新方法超纯水制备的工艺流程如图 4-42 和图 4-43 所示。

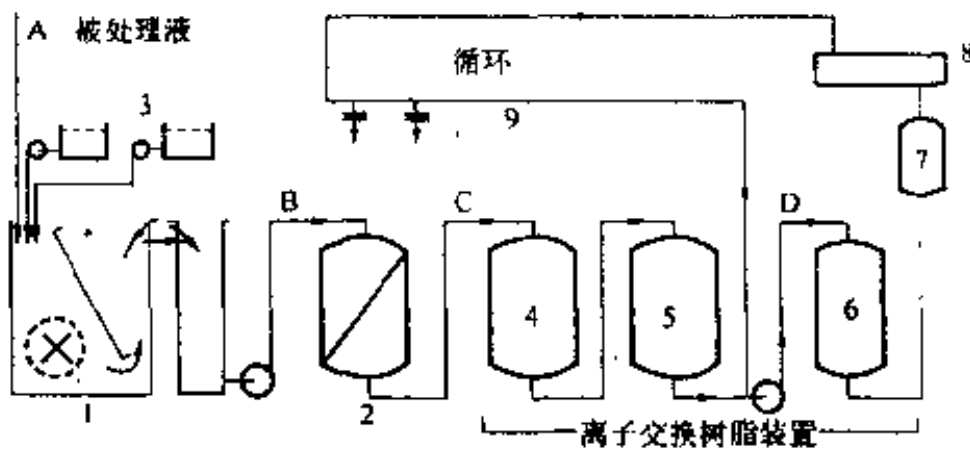


图 4-42 传统方法超纯水制备工艺流程

- 1—混凝槽;2—过滤器;3—投药槽;4—阳离子交换柱;
5—阴离子交换柱;6—混合床;7— $1\mu\text{m}$ 过滤器;
8—紫外线照射;9— $0.45\mu\text{m}$ 过滤器

超纯水制备中采用反渗透法的新工艺具有以下优点:

(1) 由于反渗透法脱盐率一般可稳定在 90% 以上,因而可使离子交换负荷减少 1/10,从而可延长再生周期,减少再生次数,使制水成本下降;

(2) 对原水的水质变化的适应能力强,从而有利于保证供给生产使用的稳定水质;

(3) 由于反渗透能有效地除去有机物、细菌、微生物及铁、锰、

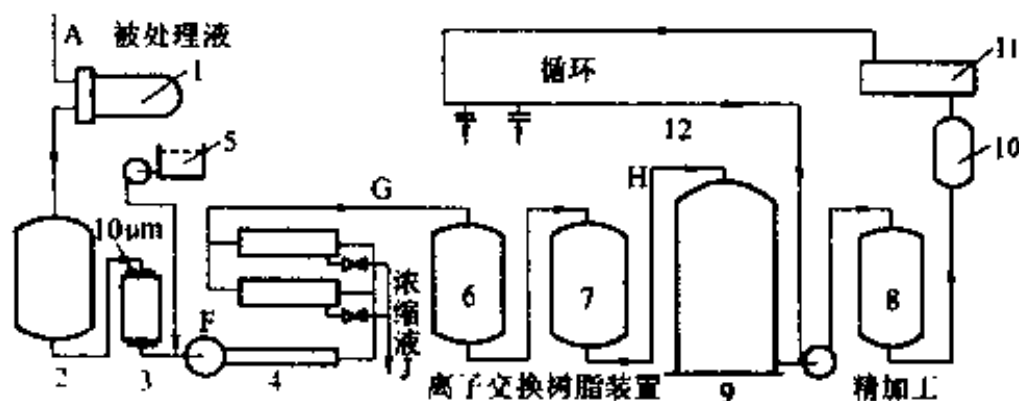


图 4-43 新方法超纯水制备的工艺流程

- 1—加热器;2—精制塔;3—10 μm 过滤器;4—RO 装置;5—投药槽;
6—阳离子交换柱;7—阴离子交换柱;8—混合床;9—贮水槽;
10—1 μm 过滤器;11—紫外线照射;12—0.45 μm 过滤器

硅等无机物,从而可减轻因有机物或无机物引起的树脂污染,延长离子交换树脂的使用寿命;

(4)由于反渗透膜对高价离子比对低价离子有更高的去除能力,例如对钙、镁去除率比钠高 5 倍,因而不必进行软化处理,可以减少设备,使流程简化;

(5)设置反渗透装置后,可使终端微孔过滤的负担大大减轻,节省开支。

当然反渗透系统本身也需要预处理,需采用高压系统,水的回收率只有 75%~80%左右,这些都是不利因素。尽管如此,综合考虑采用反渗透法还是经济合算的。纯水制备中采用反渗透与未采用反渗透处理的两种方法的经济效果比较见表 4-25。

超纯水用膜近年来出现的低压和超低压膜性能很好,如日本东丽的 SU-700, SU-900, 日本日东电工、美国的 Film Tec 和 Dow 及 Fluid Systems 和 Anglian Water 生产的膜都处于世界一流水平。随着工业发展,对超纯水的要求也不断提高,日本近年来对超纯水水质要求的变化见表 4-26。

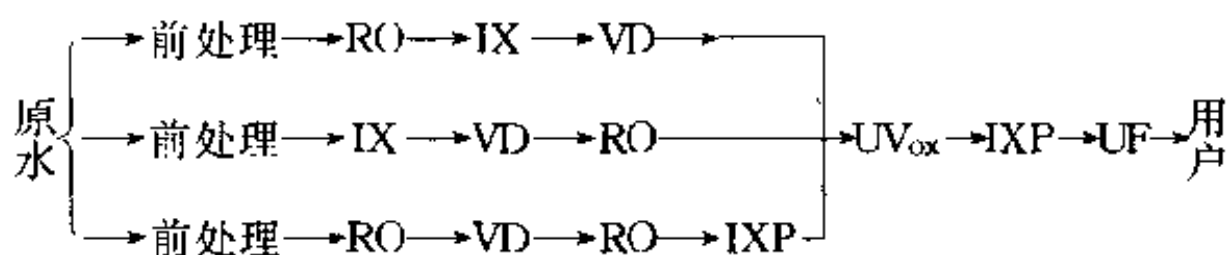
表 4-25 设置反渗透装置的新方法与旧方法的费用比较(日元)

开 支 项 目	前段设 RO	未设 RO
一次性纯水		
电 费	36.70	9.20
预过滤	6.00	64.80
中间过滤	10.80	40.50
树脂再生	21.50	200.00
原水加热	67.50	
药品费	5.40	
RO 组件(寿命 3a)	60.60	
废水处理	18.00	156.00
活性炭处理		12.60
小 计	226.50	487.00
超纯水		
电 费	6.25	6.25
精交换树脂	17.00	25.50
紫外线	2.20	2.20
RO 组件	170.20	
终端过滤	75.00	450.00
其 它	127.60	327.00
小 计	398.25	811.05
水质举例微粒数/mL	<100~200	<200~300

表 4-26 日本对超纯水水质要求的变化

项 目	80 年代后期	90 年代前期	90 年代后期
集成度	1M bit	4M bit	16M bit
比电阻/ $M\Omega \cdot cm$	>17.8~18	>18	>18
粒子大小/ μm	0.1	0.05	0.03
粒子个数/ $个 \cdot mL^{-1}$	<10~12	<10~12	<10
总有机碳(TOC)/ $\mu g \cdot L^{-1}$	<50	<30	<10
二氧化硅(SiO_2)/ $\mu g \cdot L^{-1}$	<5	<3	<3
溶解氧/ $\mu g \cdot L^{-1}$	<100	<50	<10

超纯水的制备工艺,90年代已发展为:



四、城市给水处理

1968年11月在培西埃(Bessie)、俄克拉荷马(Oklahoma)由美国通用原子公司安装了一个 $37.85\text{m}^3/\text{d}$ 的反渗透装置,这是居民在饮用水缺乏情况下,与培西埃城订立协议建立的,当地没有地表水源,市政供水含盐量达 $3200\text{mg}/\text{L}$,在未安装反渗透装置时,居民用水是靠汽车运输提供的,水价 $1.45\text{\$/m}^3$ 。采用反渗透装置处理后,在 4.2MPa 操作压力下,产水含盐量可降至 $100\text{mg}/\text{L}$ 以下,保证了居民的饮用水。

1971年美国杜邦公司发明了芳香聚酰胺中空纤维组件“Per-masep B-9”,从此反渗透技术在饮用水处理方面得到普遍应用,当时各类反渗透制水厂在美国迅速发展到了500多家,日产 4000m^3 级的反渗透工厂也陆续建成。目前不仅有各类大型的反渗透工厂,也有家用小型反渗透装置供应市场。反渗透在水处理方面很大的优越性是对钙、镁离子的去除十分完全,因此产水硬度是比较低的。而且它又能除去水中有机物、微生物、胶体等杂质,反渗透法产水的水质是较为理想的。在工业给水处理方面的应用也已很普遍,目前主要是如何提高水的回收率和降低成本的问题。反渗透在水的除盐方面的一些典型结果见表4-27。

表4-27 反渗透在水的除盐方面的一些典型结果

膜类型	构造	料液/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	压力/ MPa	产水/ $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^{-2} \cdot \text{d})^{-1}$	除盐 率/%
CA膜(二醋酸纤维素)	Loeb型	50000	10	0.45~0.50	96~98
CA膜(二醋酸纤维素)	Loeb型	5000	4	0.01~0.02	85~95
乙基纤维素	Loeb型	5000	4	0.002~0.003	90~92

续表 4-27

膜类型	构造	料液/ mg · L ⁻¹	压力/ MPa	产水/ m ³ · (m ² · d ⁻¹)	除盐 率/%
聚丙烯酰胺	接枝	500	17	0.049~0.2	80
	接枝	26000	17	0.049~0.2	80
PVC(聚乙烯撑碳酸脂)	胶凝	35000	10.6	0.001	60
PA膜(聚丙烯腈)	胶凝	35000	10.6	0.0034	30
乙二醇共聚物和乙二醇共聚	共聚作用	40000	12	0.005~0.01	60~80
高分子电解质络合物	共聚作用	30000~50000	10	0.002~0.004	50
Nalfilm(离子交换)	通用	58000	8	0.43 × 10 ⁻⁵	90
AMF(离子交换)	通用	58000	0.8	0.0007	73
聚合物(乙烯异丁脂)	铸造	104000		0.002	98.7
聚合物(丙烯酸乙脂)	铸造	104000		0.002	98.7
聚四氢呋喃	铸造	104000		0.0013	98.6
聚合物(三烷基磷酸盐)	接枝	104000		0.009	77
聚合物(乙烯甲基丙酮)	接枝	104000		0.01	99
Vycor 多孔玻璃		600~1800	50~100	0.004~0.025	30~50

注:此表摘自 1966 年美国《化学工程》,147~148。

日本东丽公司的 RO 组件特性及用途见表 4-28。

五、城市污水处理及利用

在美国,反渗透法曾作为生活污水的一种深度处理方法而进行过研究。过去深度处理一般是将污水的二级处理的排水(活性污泥生化处理后的出水)再进行混凝、过滤、活性炭吸附处理等。但对除盐过程却一直未予考虑。目前由于全球性水源紧张,各国都在大力推行节约用水,在大型工业城市,将城市污水处理后再回用于工业是今后的发展方向。或将城市污水深度处理后作为大型建筑物、家庭洗刷的用水、灌溉及绿化用水,即所谓的“中水”来源。以往的除盐方法主要有离子交换法和电渗析法等,但这些方法不能去除水中的有机物及不溶性杂质,把反渗透法作为弥补这一不足的一

表 4-28 日本东丽公司 RO 组件特性及用途

项 目	CA 膜								PA 复合膜					
	SC-1100 1200	SC-2100 2200	SC-3100 3200	SC-4100 4200	SC-6100 6200	SC-8100 8200	SU-210S 220S	SU-510 520	SU-610 620	SU-710 720	SU-710L 720L	SU-710P 720P	SU-810 820	SU-910S 920S
除盐率/%	95	95	97	97	98	96	60	97	55	99.4	99		99.4	电阻 5MΩ
通量/ $m^3 \cdot d^{-1}$	5.8 23.2	8.8 35.2	4.4 17.6	6.8 27.2	5.3 22.0	2.2 8.8	11.0 44.0	5.0 20.0	4.5 18.0	6.5 26.0	5.5 22.0	7.0 28.0	4.0 16.0	8.0 32.0
进水压力/ MPa	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.6	7.5	1.5	3.5	1.5	1.0	15	5.6	1.0
温度/°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
进水浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	1500	1500	1500	1500	1500	3500	500	500	500	500	500	纯水	3500	1mg/L Na ₂ CO ₃
直径/mm	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201	101 201
长度/mm	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016	1016

项目	CA膜						PA复合膜								
	SC-1100 1200	SC-2100 2200	SC-3100 3200	SC-4100 4200	SC-6100 6200	SC-8100 8200	SU 210S 220S	SU-510 520	SU-610 620	SU-710 720	SU-710L 720L	SU-710P 720P	SU-810 820	SU-910S 920S	
设计条件	压力/MPa 残余Cl ⁻ / mg·L ⁻¹ pH运行范围 pH清洗范围 最大流量/ L·min ⁻¹ 最小流量/ L·min ⁻¹ 压力降/MPa	<3 0.1~0.70 4~6.5 3~8.5 45 >10 <0.2	<3 0.1~0.70 4~6.5 3~8.5 45 >10 <0.2	<3 0.1~0.70 4~6.5 3~8.5 180 >40 <0.2	<3 0.1~0.70 4~6.5 3~8.5 180 >40 <0.2	5.6 0.1~0.70 4~6.5 3~8.5 35~140 8~32 <0.2	<1.0 — 6~8 3~9 50 >10 <0.1	<2.0 <1 3~8 2~9 50 >10 <0.1	<1.0 <1 3~8 2~9 50 >10 <0.1	<2.0 — 3~9 2~10 50 >10 <0.1	<1.5 — 3~9 2~10 200 >40 <0.1	<2.0 — 3~9 2~10 200 >40 <0.1	<6.5 — 3~9 2~10 200 >40 <0.1	<1.5 — 3~9 2~10 200 >40 <0.1	
应用	苦咸水制取饮用水和工艺水 软化 应用于电子工业和锅炉给水 海水制取饮用水和工艺水 废水处理 有用物质浓缩	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎

注：表中设计条件温度 CA<30℃；PA<35℃

种方法,并进行了研究,其中加里福尼亚的波莫纳(Pomona)的试验是与联邦污水管理局(FWPCA)进行协作,主要是确定反渗透的脱盐效果、对有机物及富营养化成分的去除程度,还对运行中防止污染的方法及经济性作出评价,波莫纳的试验流程如图 4-44 所示。试验结果见表 4-29。

表 4-29 反渗透试验水质分析结果

组别	项目	料液/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	透过水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	浓缩液 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率/ %
1	COD	10.8	1.7	43.8	93.8
	$\text{NH}_3\text{-N}$	9.2	1.7	49.0	94.2
	$\text{NO}_3\text{-N}$	2.4	0.8	7.5	84.0
	$\text{PO}_4\text{-P}$	10.1	0.2	57.7	99.4
	TDS	623	73	3402	96.4
1*	COD	12.2	1.9	37.2	92.3
	$\text{NH}_3\text{-N}$	5.3	1.5	26.1	90.1
	$\text{NO}_3\text{-N}$	12.2	6.0	34.9	74.6
	$\text{PO}_4\text{-P}$	9.0	1.4	43.2	94.6
	TDS	543	145	2738	91.2
2	COD	11.4	0.7	37.4	97.1
	$\text{NH}_3\text{-N}$	17.1	2.9	59.9	92.5
	$\text{NO}_3\text{-N}$	2.1	0.8	8.9	85.5
	$\text{PO}_4\text{-P}$	9.7	0.07	39.8	99.7
	TDS	552	51	2576	96.7

注:1组运行时间 0~1600h;

1*、2组运行时间 1600~2500h。

试验分两组进行,第一组用 85 个膜组件,第二组用 68 个膜组件,第一组水的回收率初期为 80%,后期降为 78%,第二组水的回收率初期为 80%,后期降为 64%。

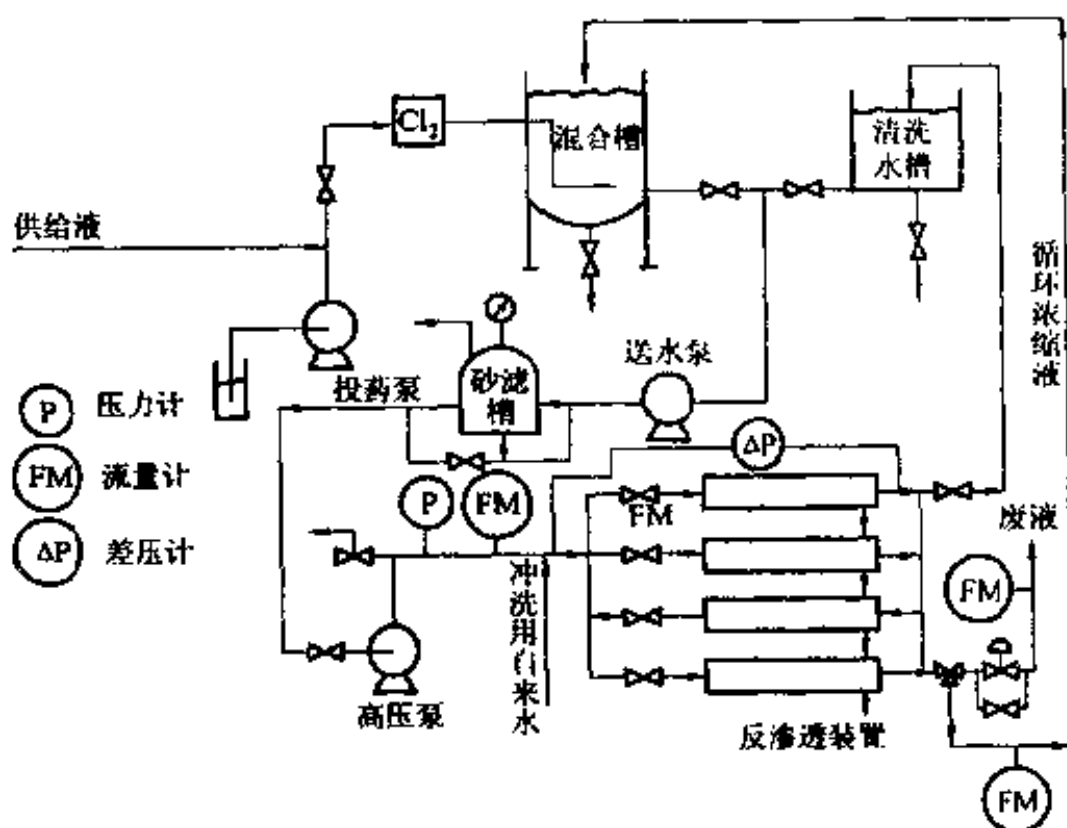


图 4-41 波莫纳现场试验流程

在日本东京,建筑面积在 3 万 m^2 以上的高层建筑,其循环用水量在 $100^3/\text{d}$ 的场所,如不建设中水道就拿不到建筑许可证。大楼杂排水分为:比较干净的排水,如洗手、洗脸、空调排水、洗衣排水等;比较脏的排污水,如厨房排水等。对这类生活污水的处理要求处理设备效率高,对负荷的变动适应性强,运转容易,水的回收率大,设备体积小,不发出恶臭等。而反渗透能够满足这些要求。

在北九州地区及大阪地区,用反渗透(中压及低压)进行 $200\text{m}^3/\text{d}$ 的下水再生利用试验,采用的流程如下:

北九州地区:

经二级处理的下水—细滤网—斜板沉淀池—精过滤—反渗透(中空纤维 $2.0\sim 2.5\text{MPa}$)—再生水($200\text{m}^3/\text{d}$)。

大阪地区:

经二级处理后的下水—斜板沉淀池—无烟煤过滤—反渗透(螺旋式组件 $2.0\sim 3.0\text{MPa}$)—再生水($200\text{m}^3/\text{d}$)。

上两个地区试验原水及再生水水质见表 4-30。

表 4-30 原水和再生水水质

项 目	北 九 州		大 阪	
	原 水	再生水	原 水	再生水
TDS/mg · L ⁻¹	700	60	372	23
BOD/mg · L ⁻¹	7	<0.7	4	<1
硬度/mg · L ⁻¹	163	<7	98	<1
Cl ⁻ /mg · L ⁻¹	232	27	108	11.3
色 度	17	<3	24.2	<1

美国加利福尼亚州丰泰恩流域奥林奇县水区设有一个水厂，它综合了美国内务部水研究技术局和美国环保局有关水处理技术的研究成果，所拥有的设备可称得上是利用先进技术的典范。这些设备采用目前最适用、最先进、最完整的处理技术，组成了世界上最大的水再生系统，可作为 21 世纪补充水生产装置的样板，因此称做 21 世纪水厂。

该套装置主要包括化学净化、除氮、再碳酸化、过滤、活性炭吸附、消毒和脱矿质以及活性炭再生和石灰再生等。反渗透是作为最后的处理装置而设置的，生产能力为 18925m³/d，目的是除去 TDS。在加利福尼亚南部许多地区，废水中总溶解固体平均浓度 1000~1400mg/L，因为该地区很大一部分供水来自科罗拉多河，河水 TDS 浓度约为 750mg/L。

该水厂选用的反渗透装置除盐率为 90%，水的回收率为 85%。它分为三个部分：即前处理、反渗透和后处理。前处理时加入化学添加剂，并经筒式过滤器过滤，以便为反渗透提供良好的水质。在反渗透中加入 1~2mg/L 六偏磷酸钠，并加酸调 pH 为 4.5~5.0，以防沉淀结垢，加氯 0.5mg/L 以减少膜的生物污染。反渗透采用直径 0.2032m 的 CA 膜卷式组件，每个组件产水能力为 15.14m³/d，每个压力容器放 6 个组件，系统是按 9462.5m³/d 两条平行生产线设计的。后处理主要是进行脱气，在两个竖式填充床脱气塔中脱除溶解的二氧化碳。反渗透脱矿后的产水与深度污水处理厂的出水混合，而后经注入井注入地下，作为供水水源。

这套装置于 1977 年 9 月建成,是当时世界上从城市污水中生产高质量的饮用水最大的除盐设备。运行结果表明,其除盐率在 95% 以上,与其它方法相结合,可使 COD 从 130mg/L 降至 1.5mg/L,去除率达 98.8%。

在医院污水处理中,对于小型的可移动式污水处理也采用了反渗透处理装置,这种装置很紧凑,体积小,也能装在卡车、军用飞机上。亚利桑那(Ari-Zona)的威廉斯(Williams)空军基地内安装了这种小型装置用以处理厨房、洗衣间的排水。该装置由以筛滤和浮选为主的预处理和反渗透装置组成,膜装置部分使用了 60 个管式膜组件,6 个串联成一排,平行有 10 列,并在 2.8~6.3MPa 压力下运行,膜组件供给液的 pH 值调至 5.0 左右,而反渗透的产水再经活性炭柱后处理,然后将 pH 调至 7.0,投加次氯酸钙,使氯浓度达到 5mg/L,水质完全满足饮用水的标准。水的回收率为 90%,溶解固体去除率达 99%。处理效果见表 4-31。

表 4-31 亚利桑那威廉斯空军基地厨房、洗衣间废水处理结果

项 目	浓度/mg · L ⁻¹			项 目	浓度/mg · L ⁻¹		
	料液	浓缩液	透过水		料液	浓缩液	透过水
Ca ²⁺	41	984	0.1	CO ₃ ²⁻	0	0	0
Mg ²⁺	8	203	0.1	CO ₂			193
Na ⁺	171	7150	20	总 PO ₄ ³⁻	28	588	0.1
K ⁺	10	230	0.9	正 PO ₄ ³⁻	25	163	
B ⁺		0.2	0.1	油及脂肪	878	15	
溶解 Fe ²⁺	1.3	140	0.1	TDS 计算值	730	27567	67
NH ₃ -N	4	67	4	TDS 试验值	1071	37420	45
SiO ₂	50	60	11	SS	2498	490 ^①	
NO ₃ ⁻		1.0	0.1	TS	3552	37912	45
F ⁻		0.1	0.1	COD	2800	10900	20
SO ₄ ⁻	66	10450	3	pH	6.0	4.6	3.6
Cl ⁻	170	4340	28	电导率/μs · cm ⁻¹ ①	0.50	25500	221
HCO ₃ ⁻	181	3350	0				

①原表此项数据恐系有误。

六、工业废水处理

1. 电镀废水处理

70年代初期开始用反渗透法处理镀镍漂洗水,此后又用于镀铬、镀铜、镀锌、镀镉、镀金、镀银以及混合电镀废水的处理。由于这项技术比较成熟,且具有较好的经济效益,因此得到普遍应用。仅美国就有106套反渗透装置用于镀镍漂洗水的处理,目前最大的装置已达 $2300\text{m}^3/\text{d}$ 的规模,据我国北京、上海、沈阳及苏州等地的经验,1~3年内即可回收全部投资,是一项很有发展前途的处理方法。

用反渗透法处理电镀漂洗水,可以按镀槽电镀液成分进行浓缩,浓缩液可以返回镀槽重复使用,而产水可以重新用作漂洗水,这样可以实现电镀工艺的密闭循环,减少环境污染。在电镀废水中,由于电镀水质相当复杂,有强酸、强碱、强氧化性物质,也有有机和无机络合剂、光亮剂甚至还有少量胶体,因此正确地选择处理工艺也是反渗透法处理电镀废水成败的关键。用反渗透法处理电镀废水的工艺流程如图4-45所示。

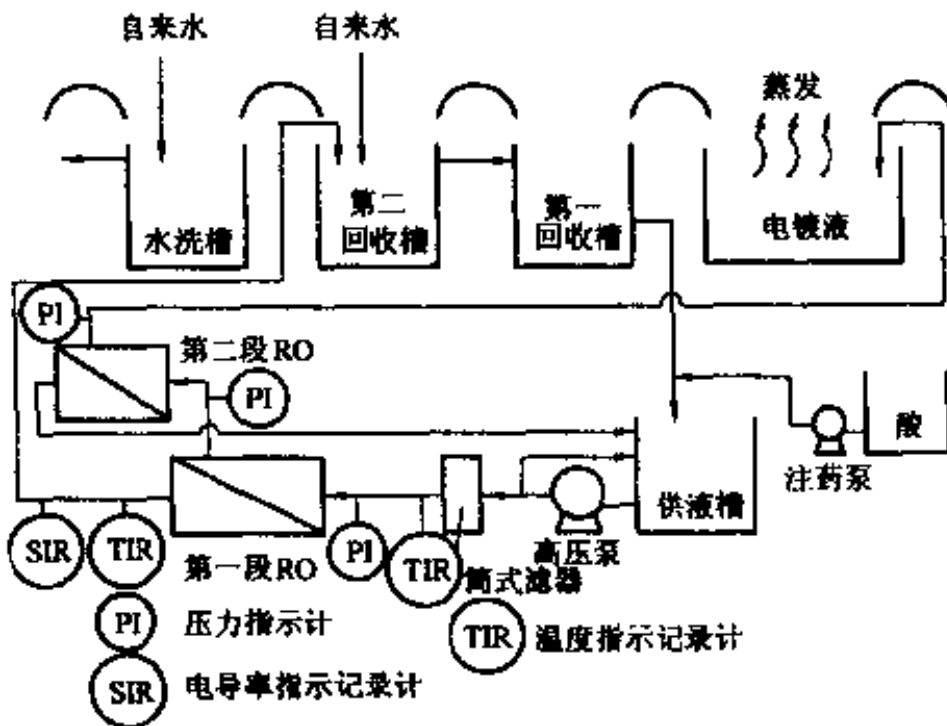


图 4-45 反渗透法处理电镀废水工艺流程

(1) 镀镍漂洗水处理。索里拉金等人对镍离子的膜分离性能进

行了研究。确认该法对镍离子具有很高的去除率和透水量。并指出用反渗透法比较经济。他们研究后得出,在低压下(2.1MPa)具有良好性能的 Batch318 膜,可用于镍的分离上。他们研究试验的镍盐中含有氯化物、硫酸盐和硫酸铵盐,而且用去除 NaCl 为 96.6% 的膜,在压力 1.4MPa,水回收率为 90% 时,镍的去除率在 99% 以上。特别是对硫酸盐和硫酸铵盐的去除率更高些。同时还证明光亮剂的存在对膜的特性并没有什么影响。

日本并出哲夫用对 NaCl 脱盐率为 75%~76% 的 CA 膜去除镍离子,去除率可达 94%~95%;用脱盐率(NaCl)为 87%~88% 的 CA 膜去除镍离子,去除率可达 99.5%,而且对其中的光亮剂也能以同样的去除率除掉。

(2) 镀铬废水处理。镀铬废水占电镀废水总量的 70%,由于废水中的 pH 低,并具有氧化性,因此用反渗透法处理时,要求膜必须具有耐酸和耐氧化性。如果用 CA 膜,必须将 pH 调至 4~7,此时对 Cr^{6+} 分离率大于 98%,透水性能良好。但投加碱使铬酸变成铬酸盐,不能直接返回镀槽使用。在此情况下,有必要先通过一般的还原法使之变成铬离子,并进行水解,使氢氧化物沉淀下来,这种情况比镀镍废水处理复杂得多。我国北京工业大学用聚砜酰胺(PSA)膜处理镀铬废水,在 4MPa 下, Cr^{6+} 分离率达 95%,透水速度为 $0.125\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,目前 PSA 管式膜装置处理镀铬废水已在国内 16 省市百余家工厂推广使用。初步估计,在一班制运行时,不到 3 年时间即可回收全部反渗透装置的投资费用。

(3) 镀铜废水处理。CA 膜对硫酸铜溶液具有很高的分离效果,去除率可达 99%。但是对于焦磷酸铜体系,却存在着焦磷酸向正磷酸转变的问题,用反渗透法有一定困难。对氰化镀铜漂洗水,美国正用“Permasep B-9”进行试验。对碱性 HEDP 镀铜废水,我国邮电部北京通信设备厂采用 PSA 管式组件进行封闭循环处理, Cu^{2+} 的分离率大于 95%,透水速度大于 $0.2\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (3MPa, 25 C),运行稳定,对镀件质量无影响。

(4) 镀金、镀银废水处理。反渗透法处理镀金、镀银废水,无论

用 CA 膜,还是其它膜(如 PBTL、NS-100 等),对各种含柠檬酸漂洗水、金的分离率都不高,甚至出现负分离。处理酸性镀金废水(柠檬酸缓冲液),金被浓缩在透过水中,利用这种负分离效果,也可以巧妙地回收金。对氰化镀银漂洗水,利用“B-10”组件,分离率为 80%,用 PBTL 膜分离率大于 97%,未出现负分离现象,这是由于过量 CN^- 共存引起的。

中根等人对锌、铜、锰等重金属离子的反渗透法分离特性进行了研究。并得出结论,认为在分离这些离子方面,反渗透膜具有优异性能,而且各种阴离子对分离性能的影响比各种金属离子影响大得多。部分重金属、硫酸盐用反渗透膜分离的试验结果见表 4-32。

表 4-32 重金属、硫酸盐的反渗透分离效果

盐的种类	料液/ $mg \cdot L^{-1}$	透 过 液		
		浓 度/ $mg \cdot L^{-1}$	透水量/ $m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	分离率/ %
NaCl	4800	430	0.70	91.0
NaCl	640	48	0.77	92.5
ZnSO ₄	1560	4.3	0.77	99.7
MnSO ₄	1510	4.8	0.78	99.7
CdSO ₄	2180	6.3	0.78	99.7
CuSO ₄	1740	5.1	0.75	99.7
Cr ₂ (SO ₄) ₃	4780	6.8	0.77	99.9
ZnSO ₄	824	2.4	0.77	99.7
ZnSO ₄	8400	2.7	0.69	99.9

注:膜为 CA 膜(热处理温度 80℃),压力为 4MPa。

此外,用反渗透法处理矿坑排水也已在实际中应用,不同反渗透组件处理矿坑排水中的各种金属离子的去除效率的一些典型结果见表 4-33。

2. 纸浆和造纸工业废水处理

纸浆废水作为 COD 的污染源而引人注目,而且对各国而言,确立这类废水的处理方法都是燃眉之急的事。美国对新建造纸厂已开始限制,同时要求现有工厂的废水必须进行深度处理。日本目前也正致力于开发新的无污染纸浆和造纸技术。

表 4-33 反渗透法处理矿坑排水的一些典型结果

系 统	pH	电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	酸度	Ca^{2+}	Mg^{2+}	总 Fe	Fe^{2+}	Al^{3+}	SO_4^{2-}	Mn^{2+}
螺旋式										
料液/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.1	2070	460	260	170	77	64	12	1340	43
产水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.4	17	38	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2	0.9	0.5
去除率/%		99.2	91.7	99.8	99.8	99.8	99.8	99.2	99.9	98.8
管式										
料液/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.4	1050	250	125	92	78	61	12	660	14
产水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.2	46	46	2.2	1.4	0.9	1.0	1.0	4.4	0.3
去除率/%		95.6	81.6	98.2	98.5	98.8	98.4	91.7	99.3	97.8
中空纤维式										
料液/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.4	1020	210	150	115	110	71	15	940	14
产水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.3	32	32	1.2	1.4	1.2	0.8	0.8	4.6	0.1
去除率/%		96.9	84.8	99.2	98.8	98.9	98.9	94.7	99.5	99.1

纸浆工业中每生产 1t 纸浆约用水 $100 \sim 400\text{m}^3$,其中高浓度废水含固体物浓度为 $8\% \sim 15\%$ 的纸浆废水及漂白排水约占 80% 。前者可用蒸发浓缩加以回收,而后者浓度稀但水量大,因此它的处理是个大问题。目前这类废水多用生物处理或混凝沉淀法处理。以纸浆洗涤水为例,废水中固体物占造纸过程中必须去除杂质的 $15\% \sim 20\%$,所以无论用生物法还是混凝沉淀法,处理如此大量的废物,负荷都是很大的。用反渗透法处理这类废水,一方面

可回收有用物质；另一方面从大量废水中回收清水，技术上是可行的，它可以使 75% 以上的水重复利用。用超滤法和反渗透法处理亚硫酸纸浆废水的工艺流程如图 4-46 所示。

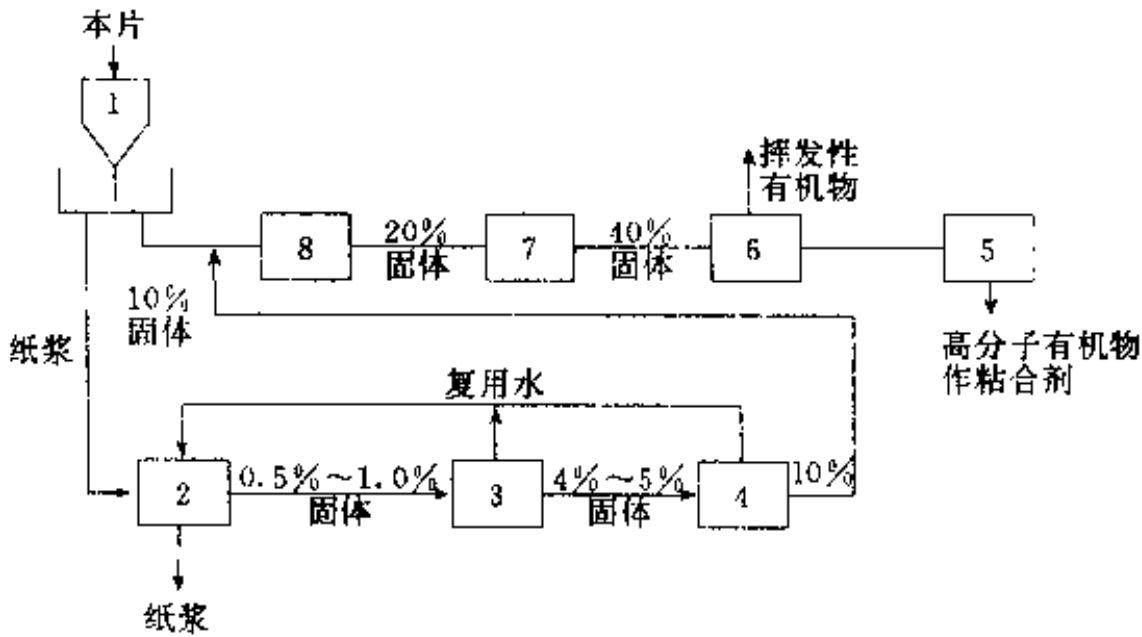


图4-46 用超滤和反渗透法处理亚硫酸纸浆废水

1—蒸发器；2—纸浆洗涤；3—低压RO；4—高压RO；

5—喷雾干燥器；6—蒸发器；7—UF I；8—UF I

亚硫酸纸浆废液中 50% 左右的固体成分是有用物质，其中半数以上是木质素，它以木素磺酸盐形式存在于废液中，其次是木质中的糖类，用反渗透法将 0.5%~1.0% 的固体物浓缩至 10%，送至超滤再浓缩，其浓度可增至 40%，再蒸发、干燥即可作粘合剂使用，渗透水可以复用。

美国威斯康星州造纸化学研究所利用日处理量 190m^3 的移动式反渗透装置对各种造纸废液进行了处理实验，目的在于证明用反渗透处理大型造纸厂废水的可行性。该装置对 NSSCP 白水 600h 连续处理实验表明，对固体浓度为 0.8% 的废水，可浓缩到 10%，在温度为 35°C ，压力为 4.2MPa ，水的平均透过量可维持在 $0.28\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，渗透水的固体含量为 0.03~0.07%，COD370~730mg/L，色度 5~50(Pt-Co 法)，可以直接回用。改进的组件其产水量可达到 $0.4\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

3. 化工废水处理

在尼龙制造工序中,尼龙纤维提取液(5%)进行蒸发处理时,产生的二次冷凝液中含 0.1%的己内酰胺,可用反渗透法将其浓缩至 5%~6%,进行回收再利用。

试验采用的膜为 PEC-1000 型 20cm 微型组件(4 根),操作压力为 4.0~4.5MPa,温度为 35℃,5%的溶液透水量为 $0.38\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,己内酰胺脱除率为 99.9%以上。己内酰胺浓缩回收系统如图 4-47 所示。前处理部分,一级过滤($10\mu\text{m}$)和二级过滤($5\mu\text{m}$),将 SS 及纤维除去,浓缩用反渗透一级 11 个组件,二级 3 个组件,三级 1 个组件。处理量为 $300\text{m}^3/\text{d}$ 。添加 NaHSO_3 使处理液的溶解氧在 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下,每周清洗膜 1 次,在 2~4 周内用 0.2%DDS(十二烷基硫酸钠)清洗一次,透水量可恢复到 89%。PEC-1000 膜对有机物的去除性能见表 4-34。

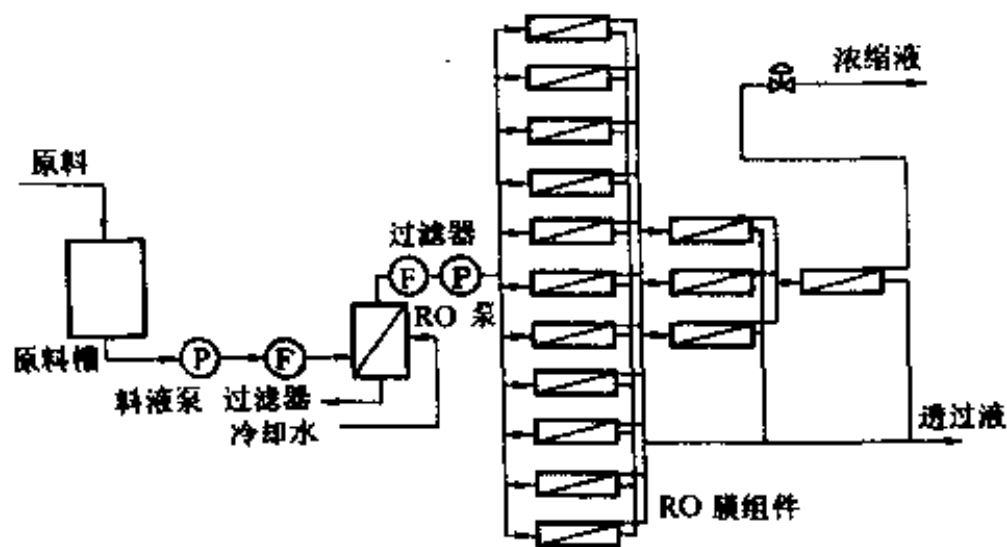


图 4-47 用 RO 进行 ϵ -己内酰胺的浓缩过程

石油化学工业是化学工业的最大部分,它以石油、天然气、煤加工厂副产物为原料,生产各种有机原料、合成纤维、橡胶、塑料、合成氨等,主要的反应是有机反应,转化率一般是 70%~80%,反应中副产物也比较多,所以废水中的污染物主要是酸、碱和有机物。由于生产过程中使用种类繁多的催化剂,废水中也含有溶解的金属化合物。

表 4-34 PEC-1000 膜对有机物的去除性能

官能团	化合物名称(相对分子质量)	运转条件		结 果	
		质量分 数/%	pH	去除 率/%	水通量/ $m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$
醇 类	甲 醇 (32)	5	6.9	41	0.38
	乙 醇 (46)	6	6.9	92	0.30
	异丙醇 (60)	5	6.5	99.5	0.32
	正丙醇 (74)	4	7.0	99.4	0.26
	苯甲醇 (108)	4	7.0	82	0.10
	乙二醇 (62)	5	6.8	94	0.36
	丙二醇 (76)	10	7.0	99.4	0.12
	丙三醇 (92)	5	7.0	99.8	0.38
	酚 (94)	1	5.2	99	0.24
羧酸类	醋 酸 (60)	6	2.6	86	0.387
	丙 酸 (74)	10	3.4	98	0.31
	蔴 酸 (90)	0.5	1.8	99.1	0.69
醛 类	甲 醛 (30)	6	5.3	66	0.12
酮 类	丙 酮 (58)	4	6.7	97	0.29
	甲乙酮 (72)	4	6.6	98	0.21
酯 类	乙 酯 (88)	4	6.8	99.2	0.18
	正丙酯 (116)	1	6.9	99.6	0.38
醚 类	四氢呋喃 (72)	5	6.7	99.8	0.28
	1,4-二噁烷 (88)	5	6.6	>99.9	0.40
胺 类	乙二胺 (60)	5	12.1	99.5	0.08
	苯 胺 (93)	1	8.3	95	0.11
	正丁胺盐酸盐 (109)	1	7.0	>99.9	0.13
酰胺类	尿素 (60)	1	6.9	85	0.56
	N,N'-二甲基甲酰胺 (73)	5	6.5	98	0.32
	N,N'-二甲基乙酰胺 (87)	5	6.5	99.6	0.30
	ϵ -己内酰胺 (113)	5	6.5	>99.9	0.38
亚 砷	二甲基亚砷 (78)	5	6.4	99.6	0.34

用反渗透处理这种废水,可同时除去有机物和无机物,并可回收甘醇、丙三醇等。日本东燃石油化学公司建立了用反渗透法处理这种废水的生产性装置。以活性污泥法处理过的二次处理水为原水,进行砂滤、活性炭过滤、脱盐预处理、深度脱盐处理。活性炭过滤可除去部分有机物,溶解的无机盐类要进行脱盐,脱盐预处理采用絮凝沉淀的方法,高分子絮凝剂比无机系和有机系絮凝剂效果都好。深度脱盐采用两种反渗透组件,一种是醋酸纤维膜卷式组件,操作压力 2.8~3.5MPa,日处理是 11.36m³,另一种是芳香聚酰胺中空纤维组件,操作压力 2.8MPa,日处理量 7.57m³。反渗透处理的结果见表 4-35。得到了高于工业用水水质的 RO 渗透水,可用于生产系统。

表 4-35 各工程处理水的水质和工业用水水质

项 目	原 水 (活性污泥 处理水)	砂 滤 处理水	活性炭 过滤水	脱盐前 处理水	反渗透 脱盐水	工 业 用 水
pH	8.3	8.3	8.3	6.0	5.8	6.8
浊度/mg · L ⁻¹	30	15	5	0.1	0.1	1
SS/mg · L ⁻¹	20	10	1	1	1	1
电导率/μS · cm ⁻¹	4000	4000	4000	4300	100	200
TDS/mg · L ⁻¹	3000	3000	3000	3200	60	174
COD/mg · L ⁻¹	60	50	15	10	2	2.3
总硬度/mg · L ⁻¹	60	60	60	60	1	77

反渗透用来处理化工综合废水也是一种有效的方法,日本 1974 年建成了处理能力 100m³/d 的试验厂。处理的原水是活性污泥处理过的工业排水和生活排水的混合水。废水水质见表 4-36。原水经絮凝沉淀除去大部分悬浮物质,再通过砂滤和微滤后,总共可除去 96% 以上。COD 成分经絮凝沉淀除去约 1/3,经过微滤减少到 1/2。但溶解的盐类必须靠反渗透脱除,采用醋酸纤维素膜的

卷式组件,日处理量 4m^3 ,操作压力 3MPa ,操作温度 25°C 。对单价离子的脱除率是 $95\%\sim 96\%$,两价和多价离子的脱除率是 99% ,对硅酸盐、氮化物($\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)的脱除率分别是 91% 、 87% 、 91% ,COD可以降低到 1mg/L 以下,低于工业用水的水质。水的回收率是 $40\%\sim 80\%$ 。处理后的水质见表 4-37。

表 4-36 化工厂综合废水水质

分析项目	分析值
SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20~30
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10~40
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	1000~3000
TDS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	700~2000

表 4-37 反渗透产水与工业用水水质比较

分析项目	RO 产水	工业用水
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1	2.9
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	135	200
TDS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	84	174
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.1	47
Na^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	11	11
Ca^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.1	9.4
Mg^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2	5.6
Cl^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	32	16.4
SO_4^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<2	39
SiO_2 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.5	—
Fe/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.03	0.04

4. 冶金焦化废水处理

煤炭的直接燃烧会产生严重的污染,煤的气化和液化是把煤转化成清洁燃料的重要手段,并且在转化过程中回收大量化工产

品,实现煤的综合利用。但在气化和液化过程中会产生大量的废水,冶金焦化废水是煤气化过程中产生的,其典型成分见表 4-38。

目前冶金焦化废水多以生化处理为主,结合溶剂萃取酚,酸性气体洗提除氨等,这种方法对某些多环芳烃化合物去除能力很低,一般为 10%~30%。

膜分离法可同时除去废水中的有机物和溶解的无机盐类,CA膜除酚能力较差,而复合膜在较低的压力下对有机物、无机物(重金属、 SCN^- 、 CN^- 等)都有较高的去除率和相当高的水通量,pH和温度的适用范围都比较宽。

表 4-38 煤气化废水的成分

成 分	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吨煤废水产生率/kg
pH	7.8~9.3	—
COD	4050~43000	56~184
TOC	4190~9090	9.2~109
酚	710~6600	2.6~40.2
沥青	1150~1180(鲁奇法)	很小~234
油	840~910(鲁奇法)	中等~130
氨	4480~11200	2.5~4.5
硫酸盐	138~400	0.2~15.2
硫氰酸盐	22~200	0~14.2
氰化物	0.07~0.6	0~0.12

美国肯塔基大学的 D. 贝哈特阿凯赖亚(D. Bhattacharyya)等人利用复合膜 UOP TFC-202(低压、聚酰胺)、UOP TFC-801(高压、聚醚或脲)对煤气化废水进行了反渗透试验,这两种膜的特性见表 4-39。

无论是高压膜还是低压膜,对酚、2-萘酚、邻位甲酚的去除率与 pH 的关系,计算值与实验值都有很好的一致性。低压膜去除

率:酚 68%,2-萘酚 84%;高压膜去除率:酚 96%,邻位甲酚 98%,2-萘酚 97.5%。

5. 食品工业废水处理

在制糖厂中,水洗过滤机、骨碳塔、离子交换塔时,产生大量的低浓度含糖废水,从 40°BX 到 1°~2°BX 的含糖液可以作为工艺水使用,低于该浓度时,多用活性污泥法处理后排放。用反渗透法处理低浓度的含糖废水,COD 的去除率在 95%以上,渗透水可以再用。

表 4-39 两种复合膜的特性

参 数	UOP TFC-202	UOP TFC-801
类 型	低压复合膜	高压复合膜
聚合物 { 阻挡层 多孔层	聚酰胺 聚 砜	聚醚/脲 聚 砜
组件型号	卷式组件	卷式组件
阻挡层近似厚度/nm	40~100	40~100
标准操作压力/MPa	1.7	5.4
中等流量和脱除率时的压力/MPa	2.3	2.7
中等透过流量/cm ³ ·cm ⁻² ·s ⁻¹	285×10 ⁻³	7.31×10 ⁻⁴
中等脱除率(NaCl)	98.9%(5000mg/L)	99.5%(36000mg/L)
pH 值范围	3~13	3~13
操作温度范围/°C	0~55	0~55
透过流量稳定性	优 良	优 良
湿-干稳定性	优 良	优 良
耐氯性	差	差

在冰糖制造厂中,有的工厂用切割机把冰糖切成小块,切割时用水润滑切割机,然后把水排掉,这种排水也是高 BOD 废水,含糖分 2%~3%。英国一家工厂用反渗透法处理这种废水,其 BOD 去除率为 99%,浓缩液可再制成冰糖。

在对农畜水产品加工过程中,排出大量的含有碳水化合物、蛋白质、脂肪、有机酸等各种有机物,属于含 COD 和 BOD 的高浓度有机废水,以往多采用生化法处理,但只能改善水的污染程度,最近已开始用反渗透和超滤进行处理,不仅减少水的污染,而且可使水回用,并且回收有用物质,在日本、美国已有不少的应用实例。

6. 制药废水处理

目前国内外对新诺明生产废水的处理还没有彻底解决,新诺明生产废水是一种高浓度有机废水,生产过程中使用甲醇、丙酮、硫酸、草酯、液氨、次氯酸钠、氯仿、盐酸等原料,生产过程中还会形成一些中间产物,废水中主要污染物为:异噁唑类化合物、氯仿、水合肼及新诺明半成品等,水中 COD_{Cr} 达数万 mg/L ,有时甚至高达 10 万 mg/L 。而精制工序中产生的废水约占总水量的 40%,其中所含有机的 COD_{Cr} 约 2 万 mg/L (大部分为新诺明)。这种废水不经处理而排入环境水体,不仅会造成严重污染而且是极大的浪费。作者曾用反渗透法回收处理这种废水,在实验室条件下,利用 CA 膜(脱盐率为 80%,厂方提供),使用压力为 2~3MPa,室温 25℃ 左右条件下,原水 COD_{Cr} 在 2 万~2.8 万 mg/L 时,反渗透法对 COD_{Cr} 的去除率达 80% 左右,由于试验水量有限其浓缩液未能达到析出结晶的浓度,因此回收新诺明的组分尚难断定,就仅从处理效果来看,与现行的生化方法相比,反渗透法还是一种很有希望的方法。

我国刘国信等人还利用反渗透技术从抗生素厂废水中回收金霉素,取得了较好的效果,从而为抗生素厂金霉素废水处理,提供了一种新途径。

7. 照相工业废水处理

照相的底片需浸泡在药液中处理,而后用水冲洗,此时排出大量的冲洗水。从这种废水中回收药剂和回收水以供再使用,这与处理电镀漂洗水相似。底片自定影液中取出,用水冲洗产生的废水用反渗透法处理结果为:冲洗水中硫代硫酸钠含量约 5000 mg/L ,渗透液中 24 mg/L ,浓缩液中 33200 mg/L ,使用的是醋酸纤维素膜,

操作压力为 2.8MPa,水回收率为 90%时,总盐类去除率为 94%。

据日本资料介绍,近年来对用反渗透法回收工厂排水进行了大量的研究和应用。如半导体工业中排水的处理和再利用;彩色显像管制造厂、照相及电影洗印厂、钢铁厂都在推广应用反渗透法回收利用本厂的排水,形成密闭循环系统,这样既节约用水,又减少资源的流失和浪费,且有利于环境保护。

七、放射性废水处理

1. 低水平放射性废水处理

随着核工业的发展,特别是核能的和平利用,核电站在全世界范围内异军突起,愈来愈受到人们的关注。随之而来放射性废水的数量也与日剧增,放射性废水的处理问题也日益迫切。反渗透技术为浓缩低水平放射性废水提供了一种新方法。从核反应堆运行、放射性同位素的生产及其它放射性物质的利用中,产生的大量的低水平放射性废水,常常需要浓缩以减少最终处置体积。浓缩过程通常采用蒸发或各种混凝、吸附等。而用反渗透浓缩低水平放射性废水与其它方法相比有其独特的优点,这些优点主要是:

(1) 反渗透消耗能量比蒸发法低,因为它没有相变过程;

(2) 反渗透的总投资比蒸发低,因为它不用热传导设备;

(3) 反渗透与蒸发法相比,在被处理的废水中挥发性有机物不会带入产水中;

(4) 反渗透与离子交换法相比,处理废水中的总溶解性固体含量对反渗透过程的费用影响不大,而用离子交换法除盐时,非放射性离子浓度高时,则要消耗大量的树脂交换容量;

(5) 反渗透膜不会受长链有机高分子的堵塞,而这种长链有机高分子常常会使离子交换树脂的效率降低。

美国已把反渗透法作为处理低水平放射性废水的一种典型方法加以推荐,低水平放射性废水的一般处理工艺方法如图 4-48 所示。

另外约翰逊等用 $Zr(IV)$ -PAA 制成的多层动态膜对具有 Sr^{90} β 射线、 γ 射线的放射性废水分离,得到很高的去除率。他们在前段

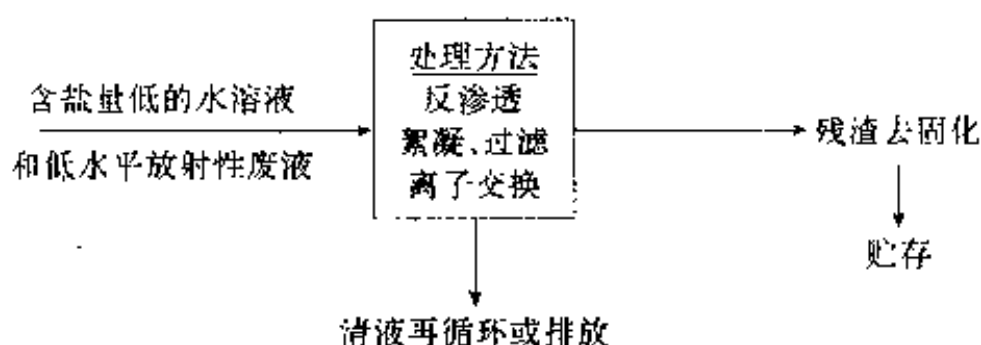


图4-48 低水平放射性废水处理工艺

采用交叉过滤,后段用动态膜的反渗透法,通过前段 Sr^{90} 的去除率为 82%, β 射线 78%, γ 射线 43%,再通过后处理,最终总去污率 Sr^{90} 为 99.96%, β 射线 99.8%。

哥夫(D. L. Goff)等人研究了放射性 Co^{60} 和 Fe^{59} 溶液的浓缩。低水平 Co^{60} 和 Fe^{59} 废水是来自反应堆冷却系统的腐蚀产物, Co^{60} 具有相当长的半衰期,所以是特别讨厌的,试验是用玻璃纤维管式反渗透装置和醋酸纤维素膜。试验主要是确定除盐率,浓缩因数和去污因数等。试验流程如图 4-49 所示。试验结果见表 4-40 和表 4-41。

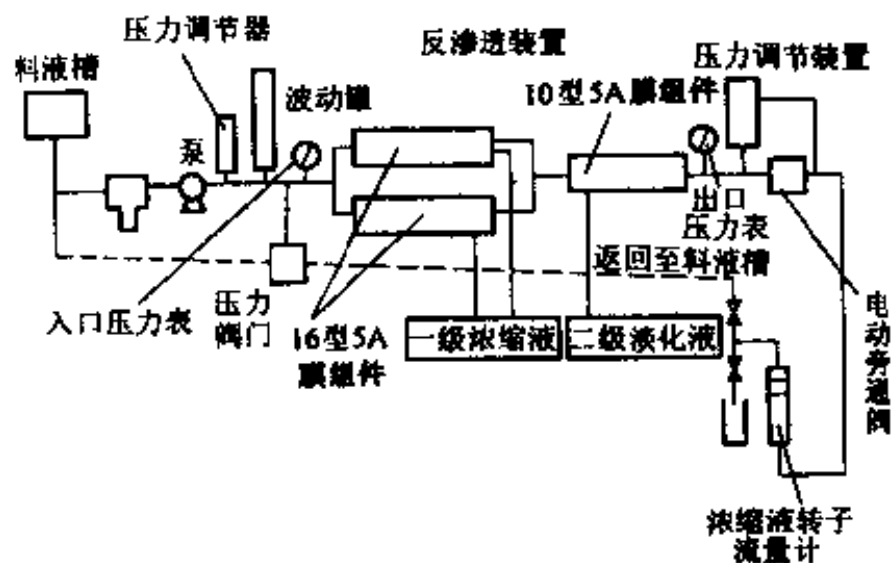


图 4-49 低水平放射性废水处理的试验流程

低水平裂变产物废液中含有许多种裂变产物,这种废液称混合裂变产物废液(MFP),其中一些裂变产物元素如 Sr^{90} , Cs^{137} , Ce^{144} 和 Pm^{147} 等核素可以回收利用。浓缩后的废液埋入地下比较容

易处置,与大量低水平废水的直接处置相比是廉价的。

表 4-40 放射性 Co⁶⁰废液的试验结果

程 序	使用的压力/ MPa		料 液		浓 缩 液	
	入 口	出 口	流 速/ L · min ⁻¹	Co ⁶⁰ 活性/ Bq · mL ⁻¹	流 速/ L · min ⁻¹	Co ⁶⁰ 活性/ Bq · mL ⁻¹
1	4.24	3.71	9.6	7.03	3.76	17.76
2	4.24	3.71	9.6	37	4.08	88.8
3	4.20	3.68	9.6	37	3.72	92.5

程 序	产 水		去污 因数 (DF)	浓缩 因数 (CF)	物料平衡/Bq · min ⁻¹		
	流 速/ L · min ⁻¹	Co ⁶⁰ 活性/ Bq · mL ⁻¹			料液	浓缩液	产水
1	5.92	0.4	17	2.6	6.29 × 10 ⁴	6.29 × 10 ⁴	2.2 × 10 ³
2	5.60	1.33	29	2.4	3.52 × 10 ⁵	3.44 × 10 ⁵	7.3 × 10 ³
3	6.08	0.67	55	2.6	3.37 × 10 ⁵	3.26 × 10 ⁵	3.7 × 10 ³

注:去污因数 $DF = \frac{100}{100 - \eta}$ (η 为去除百分率);

浓缩因数 $CF = \frac{\text{料液体积}}{\text{料液体积} - \text{渗透液体积}}$ 。

表 4-41 放射性 Fe⁵⁹废液试验结果

程 序	使用的压 力/MPa		料 液		浓缩液 流速/ L · min ⁻¹	产 水		去污 因数 (DF)	浓缩 因数 (CF)
	入 口	出 口	流 速/ L · min ⁻¹	Fe ⁵⁹ 活性/ Bq · mL ⁻¹		流 速/ L · min ⁻¹	Fe ⁵⁹ 活性/ Bq · mL ⁻¹		
1	4.20	3.64	9.6	34	4.40	5.32	1.8	19	2.2
2	4.24	3.68	9.6	45	4.24	5.56	2.2	20	2.3

据美国麦拉帕乌(Meran Pau)处理 Cr⁵¹废水的研究表明,反渗透法可以去除废水中 Cr⁵¹97.6%~98.9%,而对非放射性 Cr 离子的去除率为 99.6%。

英国原子能管理局(UKAEA)于 1969 年建立了一个 23m³/d 的反渗透中间工厂,经过 19000h 运行,情况良好,运行期间泵出故

障及更换膜等共耗费 552h。

前苏联用醋酸纤维素平板式反渗透装置,处理低水平放射性废水。试验原始废水体积为 100L,可浓缩 40 倍。而废水中盐浓度由 0.5g/L 至 21g/L(约浓缩 40 倍)。单级反渗透装置处理放射性废水时,盐含量可从 0.46g/L 降至 0.08g/L, β 放射性从 2.37Bq/mL 降至 0.89Bq/mL。其净化效率盐分为 80%,对 β 放射性为 96%。必要时根据半透膜的性质和技术经济比较,也可用两级或多级处理方式。反渗透法处理放射性废水时,对各种同位素的选择性去除效果见表 4-42。

表 4-42 处理模拟放射性废水中各种放射性同位素的试验结果

同位素	料液		滤出液		选择性		渗透能力/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
	$NaNO_3 /$ $g \cdot L^{-1}$	放射性/ $Bq \cdot L^{-1}$	$NaNO_3 /$ $g \cdot L^{-1}$	放射性/ $Bq \cdot L^{-1}$	$NaNO_3 /$ %	放射性/ %	
I^{131}	0.56	13.2×10^3	0.058	0.16×10^5	89.7	98.9	11.7
	24.91	9.36×10^3	2.55	0.46×10^5	90.2	95.4	
Cs^{137}	0.67	19.2×10^4	0.067	1.23×10^5	90.2	99.5	11.2
	21.4	12.6×10^5	2.19	4.3×10^4	90.0	97.0	
Ce^{144}	0.70	24.0×10^4	0.098	1.25×10^3	86.0	99.5	10.9
	25.2	20.9×10^5	3.13	1.22×10^4	87.5	99.2	
Zr^{95}	0.67	3.96×10^5	0.109	3.5×10^3	84.2	99.2	10.7
	29.5	28.4×10^5	3.72	7.6×10^3	87.4	99.7	
Sr^{90}	0.63	15.1×10^4	0.064	2.74×10^3	90.0	98.6	10.9
	32.5	28.9×10^5	3.97	6.8×10^4	88.0	97.7	
Co^{60}	0.66	14.2×10^5	0.087	8.4×10^3	87.0	99.5	11.0
	25.00	28.5×10^6	2.79	4.8×10^4	89	99.8	

2. 核电站低放废水处理

人们把反渗透法作为处理核电站低放射性废水的一种方法进行了研究,首先对含有表面活性剂的洗涤水进行试验,以往处理这

类废水是用蒸发浓缩,由于其中含有表面活性剂而产生泡沫,因此造成二次冷凝水中的放射性物质污染,而用反渗透法则完全排除了这种麻烦,且对表面活性剂有很高的去除率(高达99%~100%),同时用RO预浓缩可大大节省能耗。

用去除NaCl为50%的管式组件处理含表面活性剂的洗涤废水,在2.1MPa压力下,能去除磷酸98%,总固体97%。放射性物质99%,并且可浓缩30~50倍。试验结果见表4-43。日本提出的处理工艺流程如图4-50所示。

表 4-43 放射性洗涤废水处理结果

流 体	洗涤废水	澄清液	浓缩液	透过水	活性炭处理水
处理量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	6.0	5.94	0.6	5.34	0.6
流 量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	1.0	1.0	0.1	0.89	0.1
DBS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	10	95	0.6	1
POE/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	50	475	2.7	1
EDTA/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20	20	180	1.1	18
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	80	40	380	2.2	80
SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5	1	10	0	5
NH_4^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10	10	90	1.1	90
其它/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100	220	1980	24.4	1980
$^{60}\text{Co}/\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$	7.4	1.48	14.8	1.4×10^{-2}	7.4
$^{131}\text{I}/\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.37	0.37	5.92	7.4×10^{-3}	0.59

注:DBS:十二烷基苯磺酸钠;POE:聚氧化乙烯乙醚;EDTA:乙二胺四醋酸。

核电站排水中含有极强腐蚀作用的阴离子铬酸盐和氯化钠,它们以 CrO_4^{2-} 和 Cl^- 离子出现,日本佐藤和男提出膜法处理流程如图4-51所示。

用该套装置处理3000L含NaCl 490mg/L, Na_2CrO_4 920mg/L,放射性29.6Bq/mL的废液,调pH值到7.5,处理结果见表4-44。废水浓缩了100倍。

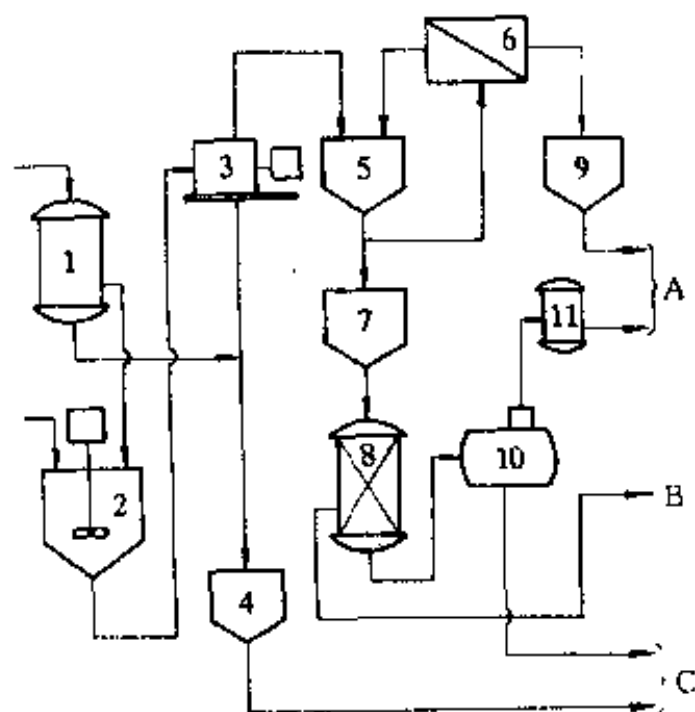


图 4-50 放射性洗涤废水处理流程

- 1—微滤器；2—凝聚槽；3—床式分离装置；4—淤泥贮槽；5—反渗透料液槽；
6—反渗透装置；7—吸收塔料液槽；8—活性炭吸收塔；9—反渗透透过
水贮槽；10—蒸发浓缩装置；11—冷凝器；A—处理水再用或排放；
B—转鼓装箱系统；C—水泥或沥青固化系统

表 4-44 反渗透和电渗析处理结果

成 分	反渗透产水(回用)	电渗析浓缩液(废弃处理)
NaCl/mg · L ⁻¹	17	35000
Na ₂ CrO ₄ /mg · L ⁻¹	35	67000
放射性/Bq · mL ⁻¹	0.74	2.2 × 10 ³
体积/L	2970	30

3. 含镭废水处理

镭-226(Ra²²⁶)是铀-238(U²³⁸)衰变系列中主要的产物之一，它能放出高能α射线，美国环保局规定的最高容许浓度为 $1.85 \times 10^{-4} \text{Bq/mL}$ ，因此要求对其进行严格处理。

K. S. 萨布阿曼伊恩(K. S. Subramanian)等人利用 osmonics

Pu^{239} 、 Am^{241} 、 Np^{237} (全部 α 射线) 进行了试验, 其去除率为 99.95%。

我国利用反渗透法处理放射性废水的研究也相继展开, 作者在 1971 年曾在实验室利用自制 CA 膜和螺旋式组件对模拟裂变产物废液进行试验, 结果发现除盐和除放射性差不多具有同样的效果, 后中科院原子能研究所和上海原子能研究所都相继开展试验, 取得了许多可喜的成果, 相信不久将来反渗透法在放射性废水处理中定会推广应用。

八、其它方面的应用

反渗透法除在水处理方面有着广泛的用途外, 在化学工业、食品工业、医药工业以及气体分离等许多学科和领域都有着极其广泛的应用, 特别是随着膜技术的发展, 其潜在应用领域将会不断扩大, 这门新兴的反渗透科学将会在今后的科学技术发展中大显身手, 发挥更大的作用。反渗透和超滤的研究应用概况见表 4-45。

表 4-45 反渗透和超滤的应用概况

类别	应用范围	膜过程
水处理	海水及苦咸水淡化	反渗透
	纯水制备及超纯水预处理	反渗透、UF、MF
	纤维加工及纺织工业水处理	RO、UF
	汽车制造业电泳涂漆废水	UF
	汽车制造业漂洗水	RO
	金属精加工地面冲洗水	UF
	电镀废水处理	RO、UF
	放射性废水处理	RO、UF
化学工业	塑料生产	MF、UF、RO
	从洗毛废水中回收羊毛脂	UF
	染料加工废水处理	RO、UF
	聚乙烯工业废水处理	UF
	石油化工产品分离	RO

续表 4-45

类别	应用范围	膜过程
食品工业	大豆乳浆排水处理	RO、UF
	果汁和野菜汁浓缩	RO
	糖液浓缩	RO
	从酪乳浆中回收乳糖	RO
	马铃薯淀粉加工废水处理	UF
	牛奶、咖啡、茶叶的浓缩	RO
医药工业	发酵肉汤的产品生产	MF
	血浆蛋白生产	UF
	菌苗、酶、病毒等浓缩	UF
	人工血液的制造	UF
	生药浓缩	RO
气体分离	从天然气中分离氮气	RO
	从天然甲烷中去除 CO ₂	RO
	放射性氦、氙分离	RO
	氧的富集	RO
	同位素 U ²³⁵ F ₆ 和 U ²³⁸ F ₆ 的分离	UF

第五章 超 滤

第一节 概 述

近年来超滤在很多领域中迅速得到应用,广泛地用于某些含有各种小分子量可溶性溶质和高分子物质(如蛋白质、酶、病毒等)溶液的浓缩、分离、提纯和净化,在水处理技术领域中也得到广泛应用。超滤和反渗透相类似,超滤(UF)和反渗透(RO)、微孔过滤(MF)都是在静压差推动力作用下进行溶质分离的膜过程,三者组成了一个可分离从离子到微粒的膜分离过程,这几种膜分离过程与常规过滤过程去除的粒子大小范围如图 5-1 所示。

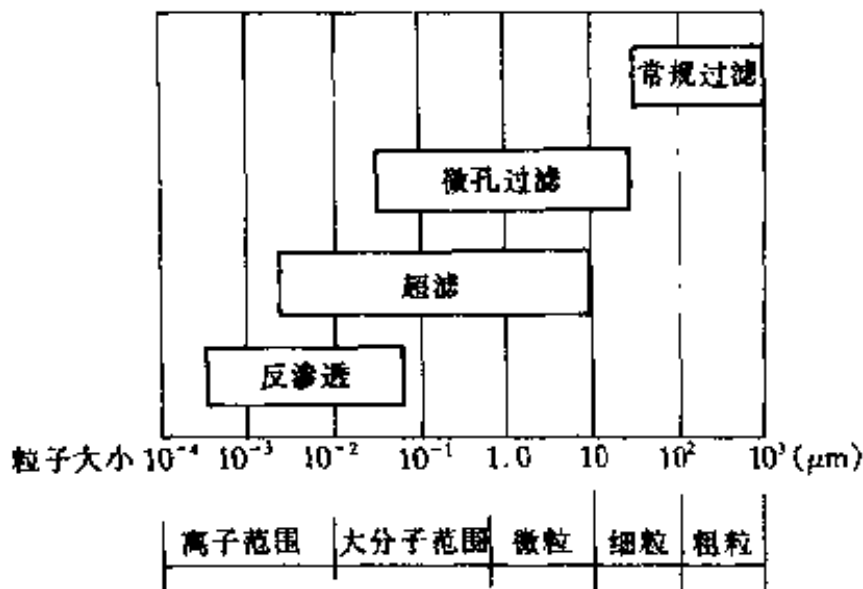


图 5-1 几种过滤过程去除粒子大小的范围

反渗透所分离的溶质,一般为相对分子质量在 500 以下的糖、盐类等低分子,此时溶液的渗透压较高,为了克服渗透压,因而必须采用较高的压力,一般操作压力为 2~10MPa,所用膜为非对称膜或复合膜,水透过率为 0.1~2.5m³/(m²·d)。

超滤所分离的组分直径为 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ ，一般相对分子质量大于 500 的大分子和胶体，这种液体的渗透压很小，可以忽略。因而采用的操作压力较小，一般为 $0.1 \sim 0.5 \text{MPa}$ ，所用膜常为非对称膜，膜的水透过率为 $0.5 \sim 5.0 \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

微孔过滤所分离的组分直径为 $0.03 \sim 15 \mu\text{m}$ ，主要去除微粒和细粒物质，所用膜一般为对称膜，操作压力为 $0.01 \sim 0.2 \text{MPa}$ 。

超滤在小孔径范围与反渗透相重叠。在大孔径范围内与微孔过滤相重叠。因此它可以分离溶液中的大分子、胶体、蛋白质、微粒等。由于它使用的压力低、产水量大，因此更便于操作，应用范围十分广泛，发展速度很快，前景是美好的。

第二节 超滤的基本理论

一、超滤原理

超滤膜对溶质的分离过程主要有：

- (1) 在膜表面及微孔内吸附(一次吸附)；
- (2) 在孔中停留而被去除(阻塞)；
- (3) 在膜面的机械截留(筛分)。

面一般认为超滤是一种筛分过程。超滤过程的原理如图 5-2 所示。

在压力作用下，原料液中的溶剂和小的溶质粒子从高压料液侧透过膜到低压侧，一般称滤液，而大分子及微粒组分被膜阻挡，料液逐渐被浓缩而后以浓缩液排出。按照这种分离机理，超滤膜具有选择性表面层的主要作用是形成具有一定大小和形状的孔，它的分离机理主要是靠物理的筛分作用。聚合物膜的化学性质对膜的分离特性影响不大，通常认为可以用微孔模型表示超滤的传递过程。但是有时膜孔径既比溶剂分子大，又比溶质分子大，本不应具有截留功能，而令人意外的是，它却仍有明显的分离效果。因此更全面的解释应该是膜的孔径大小和膜表面的化学特性等，将分别起着不同的截留作用。索里拉金博士认为“不能简单地分析超滤现象。孔结构是重要因素，但不是惟一因素，另一重要因素是膜表

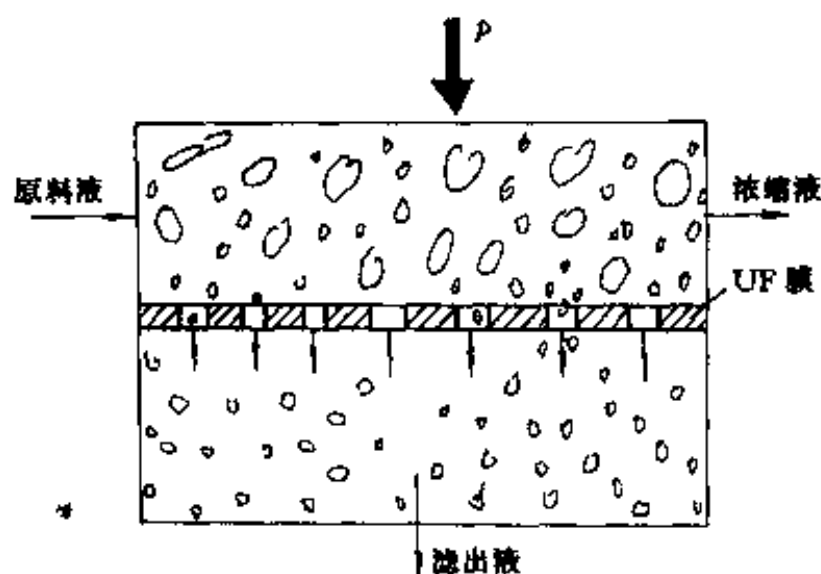


图 5-2 超滤原理示意图

面的化学性质”。

二、超滤的基本传质理论

1. 浓差极化

超滤的特性一般可用两个基本量表示,即:膜的透过通量(J_v),它表示单位时间内单位面积膜上透过的溶液量,通常它是容易测定的;溶质的截留率,可通过溶液的浓度变化测出,即由原液浓度和透过液浓度可求出表观截留率(R_{obs}),定义如下:

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_b} \quad (5-1)$$

式中 c_b ——原液浓度,mg/L;

c_p ——透过液浓度,mg/L。

超滤法分离中,主体溶液带到膜表面的溶质,被膜截留而累积增多,所以在膜表面处的溶质浓度变得比原主体溶液浓度高得多,这种现象称为浓差极化,是对膜透过现象产生很大影响的因素之一。当膜面上溶质浓度增加到一定值时,在膜面上会形成一层称为凝胶层的非动层,这个凝胶层对膜的透过通量有很大阻力,因而膜的透过通量急剧下降,这是超滤过程中一个很大的问题。浓差极化现象如图 5-3 所示。

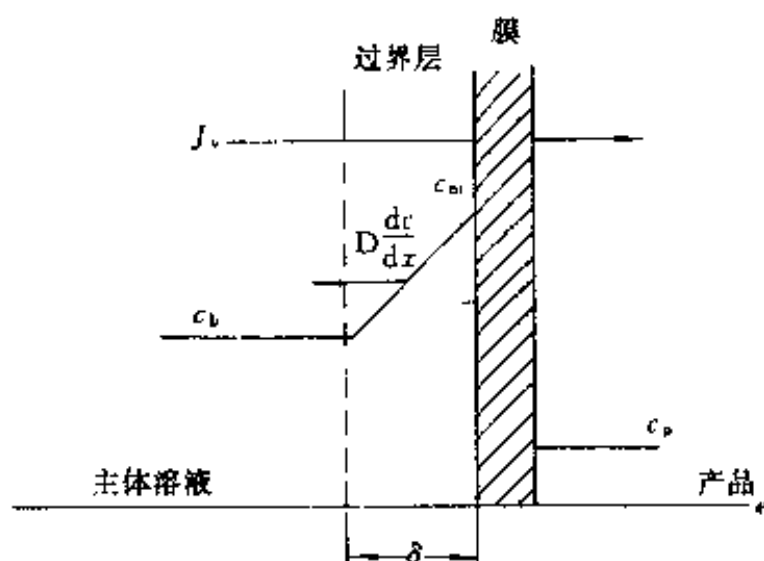


图 5-3 浓差极化现象示意图

由于浓差极化,实际上膜是截留膜面上溶质浓度为 c_m 的溶液,所以膜的真实截留率 R 应为:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (5-2)$$

这个截留率虽然能真实地表示超滤的特性,但由于膜面浓度无法测定,所以可按图 5-3 所示的浓差极化模型计算。

被截留的物质,沿浓度梯度向主体溶液方向扩散,在稳定状态下,可进行下列物料衡算:

$$J_v c = D \left(\frac{dc}{dx} \right) + J_s \quad (5-3)$$

式中 c ——溶质质量浓度, mg/L ;

J_v ——透过膜的体积通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D ——扩散系数, m^2/s ;

J_s ——溶质透过膜的通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,可表示为:

$$J_s = J_v c_p \quad (5-4)$$

当边界条件

$$x=0 \text{ 时} \quad c=c_b$$

$$x=\delta \text{ 时} \quad c=c_m \quad (5-5)$$

将式 5-4 和边界条件式 5-5 代入式 5-3 积分,可得到下列浓差极化

方程式：

$$(c_m - c_p) / (c_b - c_p) = \exp(J_V / K) \quad (5-6)$$

式中 K ——浓差极化层内的溶质传质系数，可用下式表示：

$$K = D / \delta \quad (5-7)$$

δ ——边界层厚度，mm。

当已知传质系数 K 时，用测得的 J_V 、 c_b 及 c_p 值代入式 5-6 中，即可求出 c_m ，将 c_m 代入式 5-2，进而可求出真实截留率 R 。

2. 传质系数

浓差极化层内的传质系数 K ，可以用传质准数并联式计算，当膜组件内的流动为层流时，可用莱维科(Léveque)式计算：

$$sh = 1.62(Re, Sc, d_h/L)^{1/3} \quad (5-8)$$

此式适应范围为：

$$100 < Re, Sc, d_h/L < 5000$$

由式 5-8 求得的传质系数是沿膜长 L 的平均值。

式中 sh ——舍伍德数($=Kd_h/D$)；

Re ——雷诺数($=Ud_h/\gamma$)；

Sc ——施密特数($=\gamma/D$)；

d_h ——当量直径，m；

L ——膜的长度，m。

湍流时(即紊流状态)，可按德斯来尔(Deissler)提出用下列方程式计算：

$$Sh = 0.023Re^{0.875}Sc^{0.25} \quad (5-9)$$

由式 5-9 可知，湍流时膜的长度对传质系数没有影响。

计算式 5-8 与式 5-9 所需的当量直径 d_h ，对高为 h ，宽为 a 平行平板型流道为：

$$d_h = 4ah / 2(a+h) \quad (5-10)$$

当 $h \ll a$ 时(通常平膜型及螺旋型组件能满足这个条件)，则：

$$d_h \doteq 2h \quad (5-11)$$

管式膜的 d_h 即为其内径。

实际使用的膜组件，除了管式和中空纤维式外，一般常在流道

中加入湍流促进材料,以增加湍流程度,提高传质系数 K ,此时式 5-8 和式 5-9 即不适用。当流道比较复杂时,式 5-8 和式 5-9 也不适用,此时应通过试验测定传质系数。

3. 速率方程

膜透过速率方程式,可以从不可逆过程热力学现象论方程式推导如下:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (5-12)$$

$$J_s = P(c_m - c_p) + (1 - \sigma)\bar{c}J_v \quad (5-13)$$

式中 L_p ——纯水渗透系数, $m^3/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$;

P ——溶质渗透系数, m/s ;

σ ——反射系数,通常 σ 为 $0 \sim 1$;

\bar{c} ——膜两侧溶质平均浓度, mg/L 。

当膜两侧浓度差大时,不用式 5-13,而用下式代替:

$$R = (1 - F)\sigma / (1 - \sigma F) \quad (5-14)$$

式中 F 为:

$$F = \exp\{-J_v(1 - \sigma)/P\} \quad (5-15)$$

式 5-14 和式 5-15 表明随着压力的增加,而透过膜的通量 J_v 增大时,真实截留率 R 也增大,式 5-12、式 5-14 和式 5-15 可以作为表示截留率的速率方程式使用,也包括高截留率的情况在内。

4. 微孔模型

超滤膜的渗透机理基本上是“筛分机理”,所以通常用微孔模型来评价膜的性能。纯水渗透系数是膜的固有值,而溶质渗透系数及反射系数是由溶质决定的数值。在微孔模型中,假定膜中半径 r_p 、长 Δx 的圆筒形微孔从表到里是相通的。溶质为半径 r_s 的刚体球,溶液在微孔内的流动为泊谟叶(Poiseuille)流动,用这个微孔模型时,溶质的反射系数及渗透系数可分别表示如下:

$$\sigma = 1 - S_F \{1 + (16/9)q^2\} \quad (5-16)$$

$$P = DS_D(A_k/\Delta x) \quad (5-17)$$

式中

$$q = r_s/r_p \quad (5-18)$$

$$S_F = 2(1-q)^2 - (1-q)^4 \quad (5-19)$$

$$S_D = (1-q)^2 \quad (5-20)$$

A_k ——单位膜面积上所有微孔的截面积(即孔隙率);

r_s ——可根据溶质为刚性球的假设,用斯托克斯(Stocks)半径公式来表示为:

$$r_s = \frac{\kappa T}{6\pi\mu D} \quad (5-21)$$

式中 κ ——波尔茨曼常数($=1.38 \times 10^{-23}$);

T ——绝对温度, K;

π ——渗透压, MPa;

μ ——粘度, g/cm·s;

D ——扩散系数, m²/s。

另外根据泊谔叶定律,纯水渗透系数可用下式表示:

$$L_p = (r_p^2/8\mu)(A_k/\Delta x) \quad (5-22)$$

式中 r_p ——膜的微孔半径, mm;

A_k ——单位膜面积的全部微孔截面积;

μ ——粘度, g/cm·s。

对于膜特性 r_p 及 $A_k/\Delta x$ 为已知的膜,任何溶质都可以用式 5-16、式 5-17 和式 5-22 计算截留率,溶质的特性可以用其扩散系数表示。

5. 渗透压模型

超滤的溶质是高分子,因此低浓度时其渗透压与操作压力相比可以忽略不计,随着溶液浓度升高,渗透压成指数关系急剧上升,因此用超滤浓缩时必须考虑渗透压的影响。

高分子溶液的渗透压,通常可用下式表示:

$$\pi(c) = A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 \quad (5-23)$$

在浓缩过程中应用时,溶质截留率一般为 100%,所以式 5-12 中的 $\sigma=1$,渗透压差($\Delta\pi$)变为与膜面浓度相对应的渗透压,即式 5-12 可改写为:

$$J_V = L_p[\Delta P - (A_1c_m^2 + A_2c_m^2 + A_3c_m^2)] \quad (5-24)$$

使浓差极化式 5-6 中的 $c_p = 0$, 可以得到下列膜面浓度计算式:

$$c_m = c_b \exp(J_v/K) \quad (5-25)$$

当操作压力、原料液浓度及料液流量已知时, 可用式 5-21 和式 5-25 联立求解透过膜的通量, 式 5-25 中的传质系数 K 可通过式 5-8 或式 5-9 求得。

用纯水测定透过膜的通量时, 其值与操作压力成比例增加, 但用高分子溶液进行超滤时透过膜的通量与压力不成比例, 在达到某一定值后, 就不随压力变化了。并且这个值与膜的渗透阻力(纯水渗透系数的倒数)也无关。此时膜的透过通量, 称为极限通量。它随着料液浓度增高而变小, 随着膜表面的传质条件改变而变大。极限通量与压力关系如图 5-4 所示, 极限通量与原料液浓度的关系如图 5-5 所示。

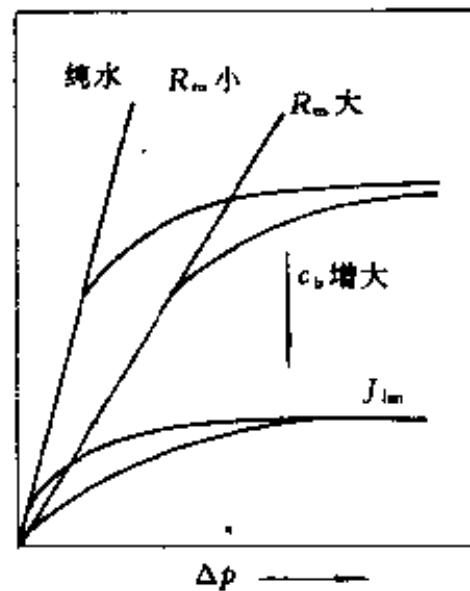


图 5-4 极限通量与压力的关系及极限通量

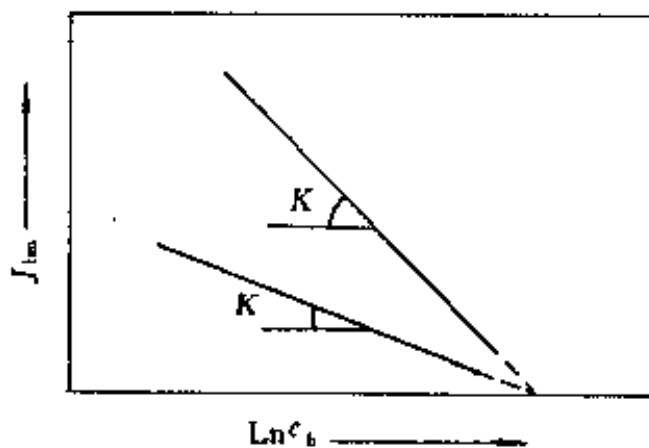


图 5-5 极限通量与原料液浓度的关系

用渗透压模型计算所得结果如图 5-6 所示。

6. 凝胶极化模型

当膜面溶质浓度 c_m 达到溶质的凝胶浓度时 (c_g), 浓差极化公式 5-6 可表示为:

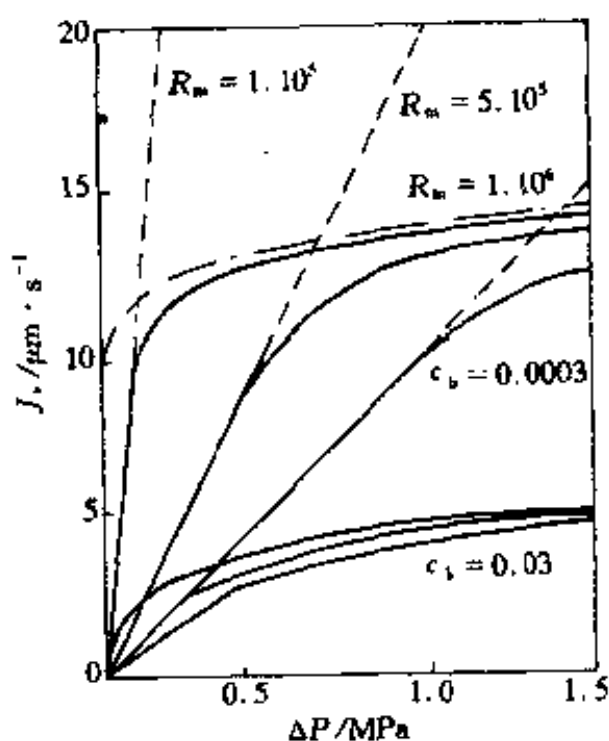


图 5-6 用渗透压模型计算的极限通量
 -----纯溶剂; ————实验值; - · - 计算值

$$J_v = K \ln \left[\frac{c_g - c_p}{c_b - c_p} \right] \quad (5-26)$$

形成凝胶层时,溶质截留率极高,即 $c_p = 0$,上式简化为:

$$J_v = K \ln(c_g/c_b) \quad (5-27)$$

上式称为凝胶极化方程式,凝胶浓度 c_g 决定于溶质的性质,在一定压力下极限通量 J_{lim} 与主体料液浓度 c_b 的关系如图 5-5 所示,是一条斜率为 K 的直线。

第三节 超滤膜的特性及制备方法

一、超滤膜的特性

超滤和反渗透都是以压力为驱动力,有相同的膜材料和相仿的膜制备方法,有相似的机制和功能,有相近的应用。因此,很难有一条明确的界线绝然将两者分开。索里拉金认为,可以把超滤膜看作具有较大平均孔径的反渗透膜。

超滤膜的物理结构具有不对称性,实际上可分为两层,一层是超薄活化层,约 $0.25\mu\text{m}$ 厚,孔径为 $5.0 \sim 20.0\text{nm}$,对溶液的分离

起主要作用；另一层是多孔层，约 $75 \sim 125 \mu\text{m}$ 厚，孔径约 $0.4 \mu\text{m}$ ，具有很高的透水性，它只起支撑作用。超滤膜的结构如图 5-7 所示。

超滤膜的分离特性是指膜的透水通量和截留率，这与膜的孔结构有关。膜的孔结构的测试方法和所用仪器不同，所得结果差异很大，因此应该在提出数据时说明测试条件，当然最好应有标准化测试方法，这样才便于对比。关于透过通量的测定，应包括纯水透过通量和溶液透过通

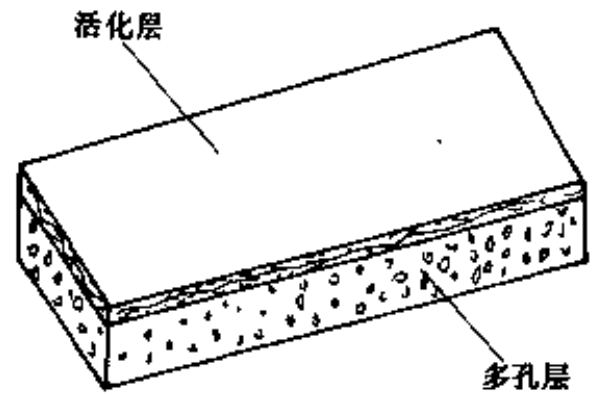


图 5-7 超滤膜的结构

量两个值。纯水透过通量应通过计算和试验求得。膜的截留能力以切割分子量 M_w ($M, w, \text{cut-off}$) 来表示，但切割分子量的定义和测定条件目前还不够严格。一般用分子量差异不大的溶质在不易产生浓差极化的条件下测定截留率，将表观截留率 R_{obs} 为 $90\% \sim 95\%$ 的溶质分子量定为切割分子量。

表 5-1 膜切割分子量与平均孔径的关系

切割分子量	近似平均孔径/nm	纯水透过通量/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
500	2.1	9
2000	2.4	15
5000	3.0	68
10000	3.8	60
30000	4.7	920
50000	6.6	305
100000	11.0	1000
300000	48.0	600

用切割分子量方法表示超滤膜的特性，对于像球蛋白这一类分子的同系物，是一种比较满意的方法。但是事实上截留率不仅与分子量有关，还与分子的形状、分子的可变性及分子与膜的相互作

用等因素有关。当分子量一定时,膜对球形分子的截留率远大于线形分子。因此,用¹切割分子量(M_w)来表征膜的截留溶质特性并不十分准确。

临界截留率是指膜对某一最小分子量的标准物质的截留率,该分子量为膜的切割分子量。有人综合国外资料,给出切割分子量与平均孔径的对应值,见表 5-1。

二、超滤膜的种类和制备方法

超滤膜的制备和反渗透膜的制备相似,但与反渗透膜相比较,超滤膜的制备容易些,可以说凡能形成薄膜的材料,以 Loeb-Sourirajan 型制膜法,都可以很快制出具有一定分离特性的超滤膜。具体来说可以用浇铸法制备非对称性平板膜和管式膜,用纺织法制备中空纤维膜,通过改变铸膜液的配方,控制凝固条件及后处理方法,可以制得各种透过通量和切割分子量的超滤膜。为了提高超滤膜的透过通量和截留率,还可以在成膜材料中加入一些添加剂。下面介绍目前流行的几种超滤膜及其制备方法。

1. 醋酸纤维素超滤膜(CA 膜)

醋酸纤维素超滤膜是最常见的超滤膜之一,它的制备方法基本上与前面介绍的醋酸纤维素反渗透膜相似,由于超滤膜的孔径要求比反渗透膜大,因此铸膜后蒸发时间极短,一般为几秒钟,两种典型的铸膜液配方为:

配方 1:

醋酸纤维素(Eastman 400-25)	14.8%
丙 酮	63.0%
水	19.9%
高氯酸镁	2.3%

配方 2:

醋酸纤维素	.25%
-------	------

丙酮 45%

甲酰胺 30%

用这种方法可以制得切割分子量为 1000~50000 的非对称 CA 超滤膜。

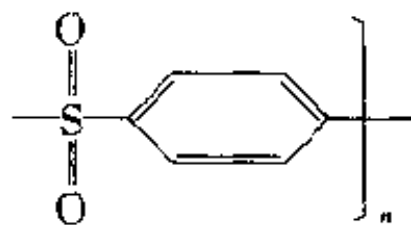
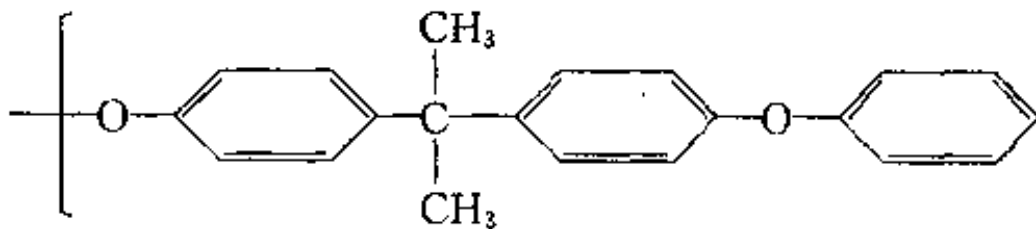
CA 超滤膜的孔径分布和孔隙率大小,可以通过改变铸膜液的组成,在空气中的蒸发时间,凝固浴的条件及膜的后处理加以控制。增加铸膜液中添加剂可制得较粗孔的膜,增加溶剂比例可制得较致密的膜。相反,溶剂含量低时,由于相分离发生得快而形成较粗孔的膜。

和反渗透一样首先在超过滤中使用的也是醋酸纤维素膜,这是由于它可以制得切割分子量变化范围较大的各种醋酸纤维素超滤膜,虽然它有其局限性,但由于它的用途广,且价格低廉,至今仍在广泛地使用着。

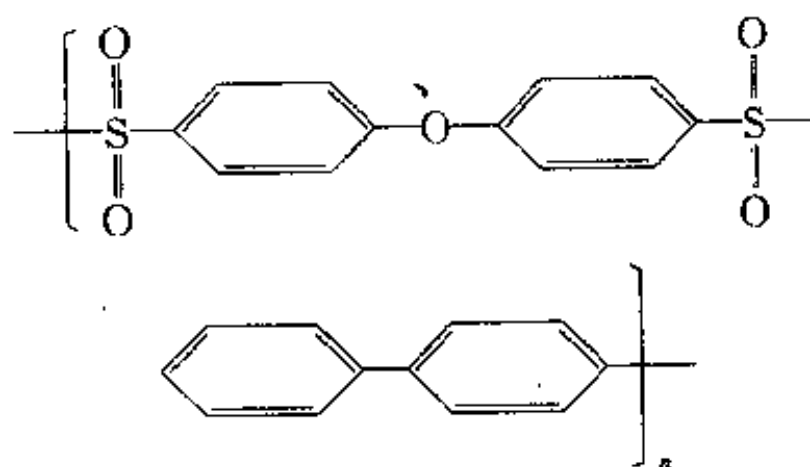
2. 聚砜超滤膜(PS 膜)

聚砜是继 CA 膜之后主要发展的一种超滤膜材料,聚砜分子中的砜基团使聚合物膜具有优良的抗氧化性和稳定性,醚键改善了聚砜的韧性,苯环提高了聚合物的机械强度,分子中所有键都不易水解,使聚合物能耐酸、碱水溶液的腐蚀。有代表性的芳香族聚砜包括:

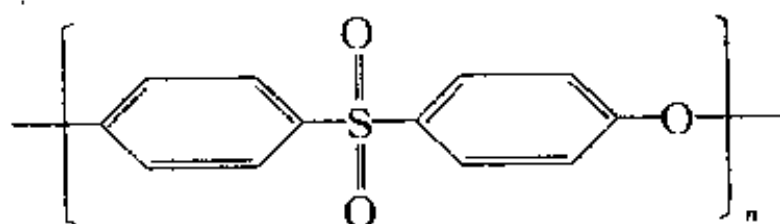
聚砜:



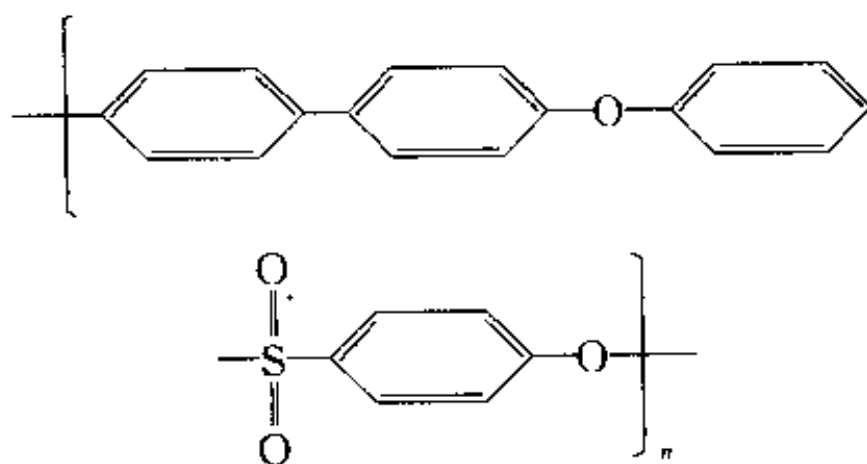
聚芳砜:



聚醚砒：



聚苯砒：



$$n = 50 \sim 80$$

用浇铸法制膜时，一种典型的配方(质量分数)如下：

聚砒	15%
二甲基甲酰胺(DMF)	77%
添加剂(如聚乙烯醇)	8%

用纺丝法制中空纤维超滤膜时，纺丝液的配方与其相似，纺丝的主要条件为：

纺丝温度	10~30 C
纺丝液流速	0.8~0.6mL/min

凝固浴组成

水加溶剂或添加剂

空气段长度

5~50cm

绕丝速度

8~15m/min

但是由于聚砜具有疏水特性,因此不能制得像 CA 膜那样宽广的孔径范围,因此它的切割分子量特性就稍差些。

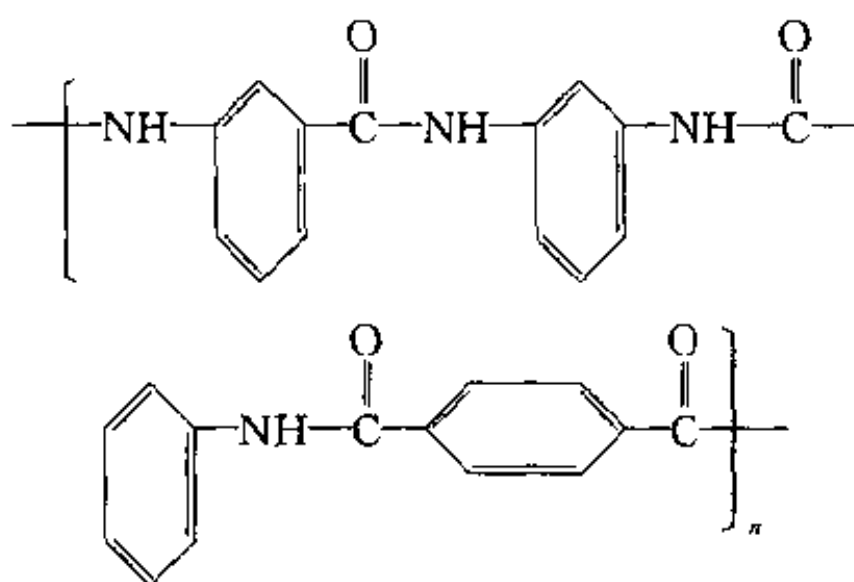
3. 聚砜酰胺超滤膜(PSA 膜)

PSA 膜也是一种具有良好性能的膜,它具有耐温和耐有机溶剂特性,并可用于水和非水溶剂。

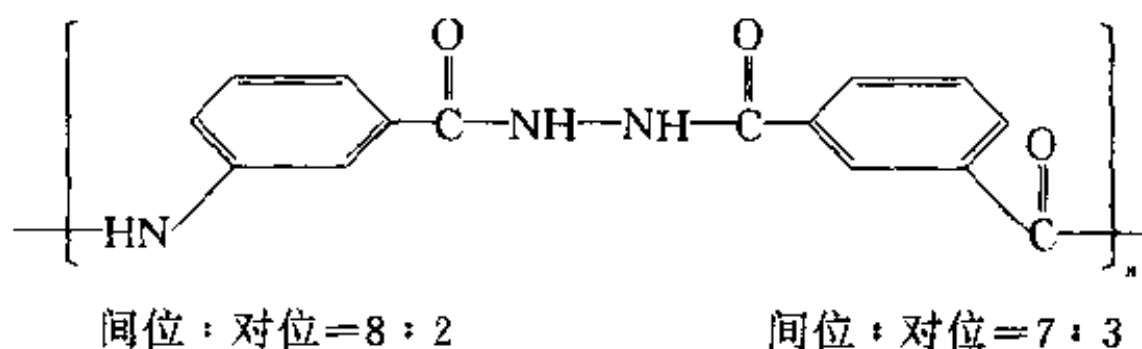
4. 芳香聚酰胺膜

芳香聚酰胺超滤膜也是广泛应用的一种超滤膜,这种膜的膜材料主要是芳香聚酰胺、芳香聚酰胺-酰肼以及其它一些含氮芳香聚合物,其中以芳香聚酰胺和芳香聚酰胺-酰肼为主,具有代表性的聚合物结构式为:

芳香聚酰胺:



芳香聚酰胺-酰肼:



这类聚合物制得的微孔膜特性与聚砜膜相似,由于它具有高的吸水性(质量分数约 12%~15%),聚砜的吸水性为 4%~5%,因此聚酰胺膜具有高的水通量和低的切割分子量。芳香聚酰胺膜具有良好的机械强度和热稳定性,它的缺点是对氯离子的抵抗能力差(低于 5~10mg/L)。这种膜在 pH 大于 12 时也水解,特别是高温下。聚酰胺膜表面吸附一些物质时,会生成污垢,结果使过滤速度下降。

5. 聚丙烯腈膜

聚丙烯腈广泛地用于含氯乙烯的聚合物制备的超滤膜中。这种膜的特点是可以完全干燥,不弄湿贮存也不会改变其过滤特性。它不像 CA 膜、聚砜或聚酰胺那样,必须湿存或用甘油、氯化聚乙烯等处理。用于制造超滤膜的几种聚合物见表 5-2。

表 5-2 用于制造超滤膜的聚合物

聚合物	典型的切割分子量	pH 值范围	最高操作温度	抗氯性能	抗有机溶剂性能	膜型式
醋酸纤维素	1000~50000	3.5~7.0	35	良好	差	平板、管式
聚砜	5000~50000	0~14	100	良好	中等	平板、管式、 毛细管式
芳香聚酰胺	1000~50000	2~12	80	差	中等	平板、管式、 毛细管
聚丙烯腈、氯乙烯共聚物	30000~100000	2~12	50	中等	中等	平板、管式、 毛细管

此外,还研究使用无机陶瓷、氧化铝、多孔玻璃等各种无机材料制成的无机超滤膜。

三、复合超滤膜

超滤膜的断面结构如图 5-7 所示,一般是由致密层和多孔支撑层构成。用一种材料制成的膜,致密层和多孔支撑层的形成都受到一定的限制。复合膜则分别用不同材料制成致密层和多孔支撑

层,使二者都达到最优化。制备复合超滤膜的目的是为了截留分子量小的物质,或改善膜表面亲水性,以增加水通量和提高膜的耐污染性。

在制备复合膜的所有方法中,聚合物涂敷法是最简单的一种。萨斯艾基(Sasaki)等人用聚合物涂敷法制成了复合超滤膜,把磺化聚砜(每个重复单元含 0.6 个 $-\text{SO}_3\text{H}$)溶解在 50%的乙醇中制取 0.1%的溶液,涂敷在非对称聚砜多孔膜上,经 80°C 热处理,制得复合膜。作为超滤膜,在 25°C 、0.3MPa 条件下,对 250mg/L PEG(平均分子量 9000)的截留率为 77.6%,水通量为 $0.63\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$;而聚砜膜的截留率为 11%,水通量为 $1.2\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。

李凭力等人采用聚合物涂敷与水力铸膜相结合的方法,制备了以二醋酸纤维素(CA)为超薄复合层、聚砜(PS)为基膜的低截留分子量内壁涂敷中空纤维超滤膜。制膜步骤为:先用配好的铸膜液充满中空纤维,然后以一定速度吹气,使铸膜液在中空纤维内壁形成均匀的环状薄层、蒸发一定时间后通入冷浸水,使其形成具有分离性能的超薄复合层。复合层厚度约为 900nm,包括致密层(几十 nm)和亚密层。所制备的复合膜在 0.3MPa 压力下,对聚乙二醇($M_w 1000$)水溶液的截留率高达 96%,透水率为 $0.42\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

在聚合物涂敷法基础上,经过改进和发展,产生了一种新的制备复合中空纤维膜的方法,即分别让两种组成材料不同的铸膜液同时通过双环形孔喷丝头,一次纺织成中空纤维复合膜。

ETNA 膜是一种商品化的耐污染平板复合膜,支撑层为偏氟乙烯(PVDF),超薄层为纤维素。制膜方法为:将改性基膜(PVDF膜)浸入含有亲水性聚合物(纤维素类聚合物),具有反应活性基团的单体和催化剂的水溶液中,取出基膜,排去过量的涂敷液,然后在高温下进行催化聚合反应,再经适当的后处理,从而得到具有亲水性超薄分离层的复合超滤膜。

此外还有用界面缩聚法制得复合超滤膜。迄今为止,可以说对

复合超滤膜的研究尚十分有限,复合超滤膜的潜力远未得到发挥,需要进一步开展广泛、深入的研究。

我国在70年代开始进行超滤膜的研制,80年代出现了超滤技术的研究高潮,目前生产的超滤膜主要是醋酸纤维素膜(CA膜)、聚砜膜(PS)和聚砜酰胺膜(PSA)。正在研究中的超滤膜有:氢氧化铁动力形成膜、聚砜、聚芳砜、聚醚酰胺、聚砜酰胺、聚偏氟乙烯、磺化聚砜以及甲基丙烯酸甲脂与丙烯腈共聚物等。但是能形成规模生产的品种至今还缺乏,与国外发达国家相比,还存在较大的差距。

第四节 超滤装置

超滤装置和反渗透装置相类似,主要膜组件有:板框式、管式、螺旋式、毛细管式、棒条式及中空纤维式等,现分别简介如下。

一、板框式组件

板框式组件是首先应用的大规模超滤和反渗透系统,这种设

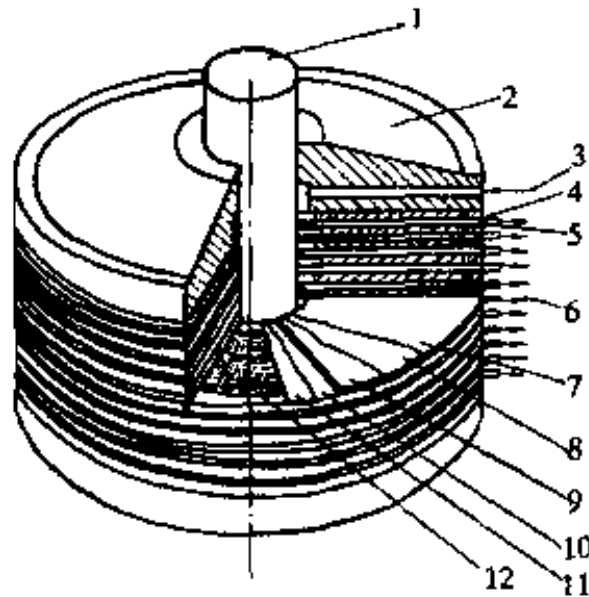


图 5-8 板框式超滤组件

- 1—中心轴;2—盖板;3—料液;4—垫片;5—膜支撑板;6—过滤液;
7—膜;8—滤纸;9—膜支撑板;10—滤纸;11—膜;12—垫片

计起源于常规的过滤概念。膜、多孔膜支撑材料以及形成料液流道的空间和两个端重叠压紧在一起,料液是由料液边空间引入膜面,

这种膜组件概念如图 5-8 所示。所有板框式组件应在单位体积中提供大的膜面积,通常这种组件与管式组件相比控制浓差极化比较困难。特别是溶液中含大量悬浮固体时,可能会使料液流道堵塞。在板框式组件中通常要拆开或机械清洗膜,而且比管式组件需要更多的次数。但是,板框式组件的投资费用和运行费用都比管式组件低。

二、管式膜组件

管式膜组件首先用于反渗透系统。这种组件明显的优点是可以控制浓差极化和结垢。而在反渗透系统中,管式膜已在很大程度上被中空纤维式和螺旋式组件所代替,这是因它的投资和运行费用都高。但是在超滤系统,管式组件一直在使用着,这主要是由于管式系统对料液中的悬浮物具有一定承受能力,它很容易用海绵球清洗而无需拆开设备。管式膜组件如图 5-9 所示。管式膜组件的主要优点是能有效地控制浓差极化,大范围地调节料液的流速,膜生成污垢后容易清洗。其缺点是投资和运行费用都高,单位体积内膜的比表面积较低。

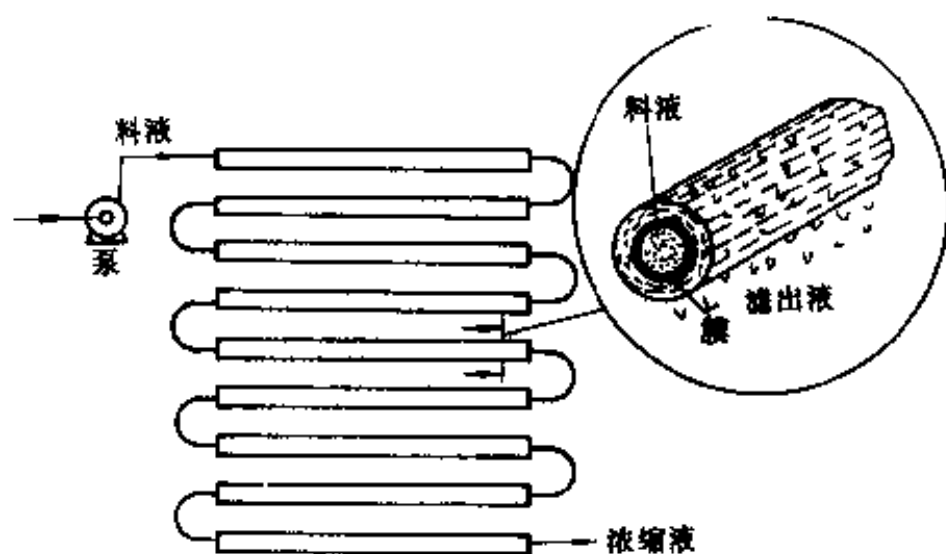


图 5-9 管式膜超滤组件示意图

三、螺旋式组件

螺旋式(又称卷式)组件已广泛地用于反渗透系统。大体上它也是一种卷起的板式系统,基本结构如图 5-10 所示。

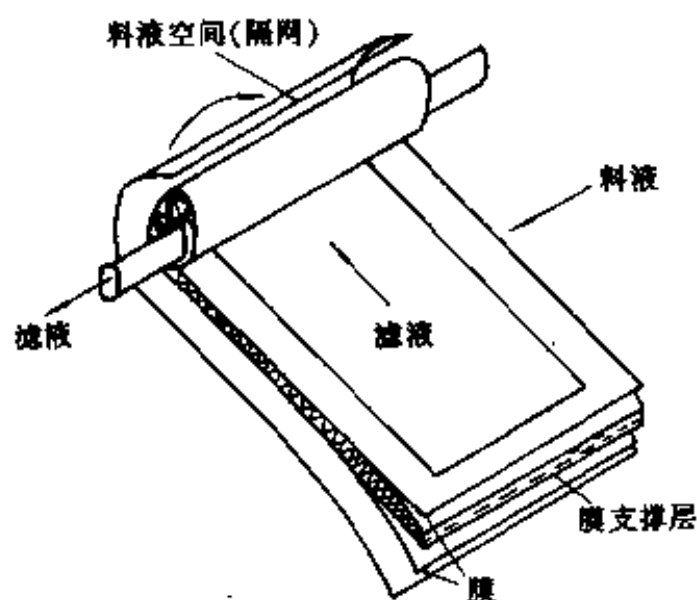


图 5-10 螺旋式超滤组件示意图

料液流道在膜和多孔膜支撑材料之间卷起来放入外部压力管中,过滤液汇集到卷的中心管。根据料液和滤出液的流道,可设计成几个螺旋式组件连接起来。这样单位体积中膜的比表面积高,而且投资和运行费用低。但这种装置难以有效地控制浓差极化,甚至在溶液中只含有中等浓度的悬浮固体时,也会发生严重的结垢。因此,超滤系统中螺旋式组件的使用受到了限制。近年来根据不同的物料来选择膜组件的隔网,控制流道间距,使问题得已解决。

四、毛细管式组件

毛细管式膜组件系统由具有直径 $0.5 \sim 1.5\text{mm}$ 的大量毛细管膜组成。料液通过毛细管中心而滤出液沿毛细管壁下降。由于这种膜是用纤维纺纱工艺,毛细管没有支撑材料,因此其投资费用较低。该系统也提供了良好的供料控制条件,且单位体积中膜的比表面积较大。但是操作压力受到限制,而且系统对操作出现的错误比较敏感。当毛细管的内径非常小时,毛细管的堵塞可能也是个问题。总之,料液必须进行有效的预过滤处理,这是很重要的。毛细管膜组件示意如图 5-11 所示。

五、条槽式膜组件

这种条槽式膜组件与反渗透系统中的中空纤维式组件相类

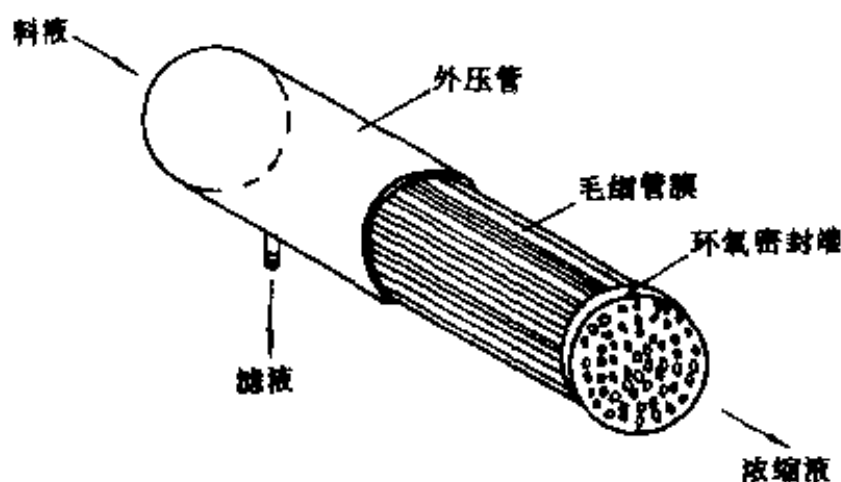


图 5-11 毛细管 UF 膜组件示意图

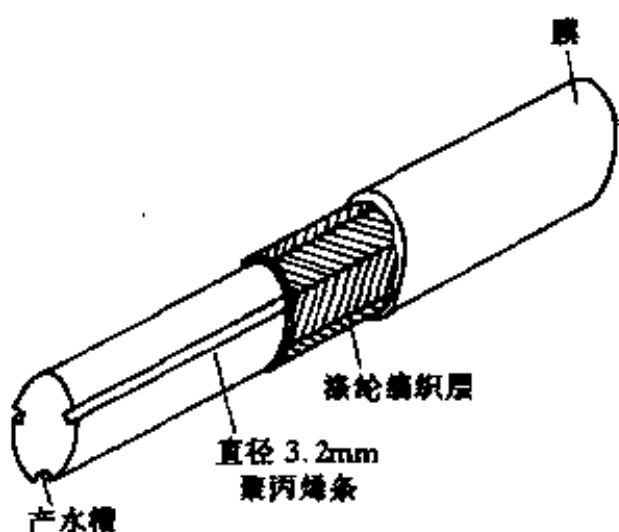


图 5-12 条槽式 UF 膜组件示意图

似,但这种膜不是由一种薄的中空纤维组成,而且由棒上开槽用非对称膜浇铸在外表。将这种棒束装入一个承压外管中,料液在棒外边流动。这种膜组件的概念如图 5-12 所示。这种系统也提供了单位体积中膜的比表面积较高的一种组件,但是料液流速控制不像管式或毛细管式那样好。

六、中空纤维式组件

中空纤维式超滤组件与中空纤维式反渗透组件相似,只是孔径大小不同而已。中空纤维式超滤组件如图 5-13 所示。

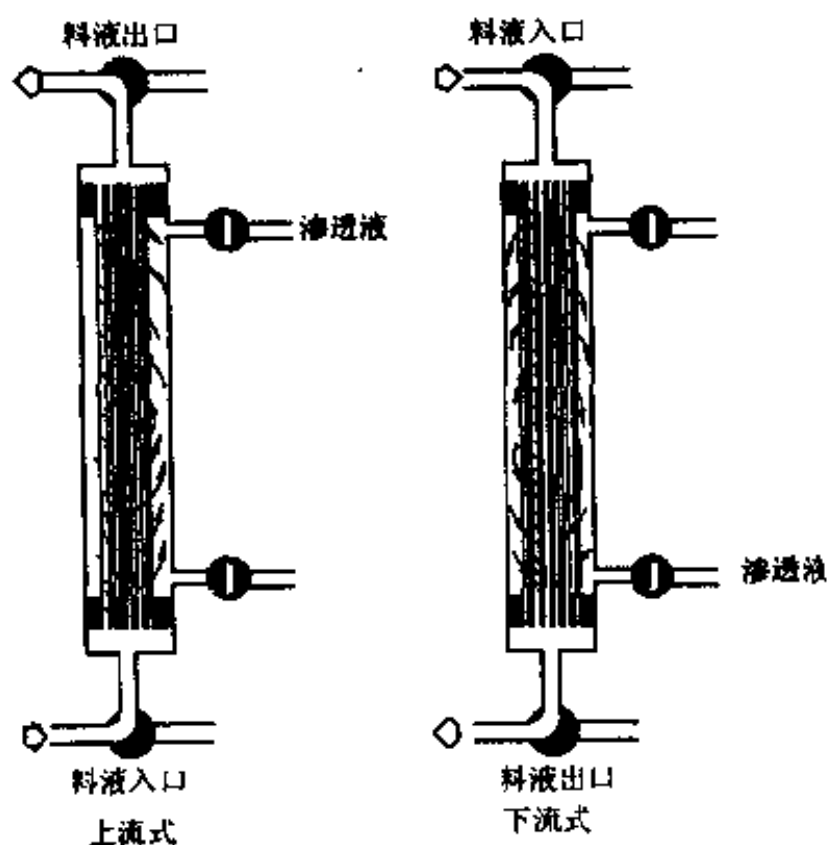


图 5-13 中空纤维式超滤组件示意图

几种超滤组件的综合比较见表 5-3。应用中要根据料液的情况加以选择,各种超滤膜组件都有其成功的应用领域。国外一些商品超滤膜和组件及其性能见表 5-4,我国研制的部分超滤膜和组件见表 5-5。

表 5-3 几种超滤膜组件比较

组件型式	膜比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	投资费用	运行费用	流速控制	就地清洗情况
管式	25~50	高	高	好	好
板框式	400~600	高	低	中等	差
螺旋式	800~1000	最低	低	差	差
毛细管式	600~1200	低	低	好	中等
条槽式	200~300	低	低	差	中等

表 5-4 国外一些商品超滤膜和组件的特性

膜材料	膜组件	制造者	切割分子量	通 量/ $L \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	试验条件
2-醋酸纤维 (HFA)	螺旋式	Abcor	15000	6000	0.035MPa 50°C, pH3~7.5 Cl ⁻ 1mg/L
	管式			10000	
聚偏三氯乙 烯 (HFM)	螺旋式	Abcor	10000	7500	0.035MPa 90°C, pH2~9 Cl ⁻ 10mg/L
	管式			30000	
聚四氟乙烯 共聚丙烯腈 (HC-1, HC-5,H1-1)	板框式	AquAChem	50000	4000	0.056MPa 100°C,pH 2~10
	毛细管式	Asabi kasei	6000~13000	1000~4000	
		Asabi chemical Cal Ind			
磺化聚苯并 咪唑酮	板框式	Bayer	300	2000	0.04MPa 50°C pH2~12
聚酰胺-聚 烯亚胺(BM)	毛细管式	Berghof 和 Nu- clepore	2000~5000	100~6000	0.15MPa 80°C pH2~12
共聚丙烯腈 -乙烯基吡咯 烷酮	板框式	Daical	30000	2000	0.3MPa
醋酸纤维 (800~500)	板框式	DDS	6000~65000	2000~7000	0.3MPa 50°C pH2~8 0.002% NaCl
聚砜(Gr8, 6,5P,磺化的 G,81PP)	板框式	DDS	800~20000 65000	1000~7000	0.3MPa 80°C pH0~14 2%NaCl

续表 5-4

膜材料	膜组件	制造者	切割分子量	通量/ $L \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	试验条件
改性丙烯酸 聚合物	板框式	Dorr-oliver	18000~24000	3000~12000	0.2MPa 50℃ pH2~11.5
聚砜	板框式	Dorr-oliver	10000	10000	0.2MPa 70℃ pH2~12
醋酸纤维 (Nadir)	板框式 管式	Kalle 仅有膜	2000~100000	2000~10000	0.3MPa 65℃ pH2~12
聚酰胺 (Nadir)	板框式 管式		10000~60000	1000~12000	0.3MPa 35℃ pH2~8
聚砜 (Nadir)	板框式 管式				0.002% NaCl
聚砜 (PTUF)	螺旋式		Millipore	80000	2000
亲水聚烯烃	管式	Nitto Electric	20000~100000		0.4MPa 40℃ pH2~10
醋酸纤维素	板式 螺旋式	Osmonics	1000/20000	1000/6000	0.035MPa 27℃ pH2~8
聚砜	板式 螺旋式	Osmonics	1000/20000	4000/12000	0.03MPa 93℃ pH0.5~13
醋酸纤维 (T2-5A)	管式	Paterson-Can- dy	1000~20000		pH3~6 30~50℃

续表 5-4

膜材料	膜组件	制造者	切割分子量	通 量/ $L \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	试验条件
聚砜(PM)	毛细管式	Romicon-Ami- con	2000~50000	1000~14000	0.01MPa 75 C pH5~13
改性丙烯酸 聚合物(XM- GM)	毛细管式	Romicon-Ami- con	50000~80000	12000~15000	0.01MPa 75 C pH5~13
共聚丙烯酸 -甲基烯丙基 磺酸脂	板框式	Rhone-Poulenc	20000	7000	0.02MPa 40 C pH1~10
磺化聚砜	板框式	Rhone-Poulenc	20000	15000	0.02MPa 80 C pH1~13
碳-ZrO ₂	管式	SFEC	50000		100 C, pH1~14
聚苯并咪唑 酮	管式	Teijin			60 C, pH1~12
聚砜	管式	Wafilin	5000	8000	0.03MPa 95 C pH1~12
聚丙烯腈	管式	Wafilin	10000	7000	0.03MPa 60 C pH4~10
纤维素 (CUF)		Western Dynetics	20000	2500	0.1MPa 70 C
聚砜 (PSUF)		Western Dynetics	20000	2500	0.01MPa 80 C

表 5-5 我国研制的部分超滤膜

膜材料	膜组件	研制及生产者	切割分子量	截留率/ %	通量/ $L \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	试验条件 ^①
聚砜	中空纤维 (内压)	上海医工院	7000	99	5000	0.08MPa
		中科院环化所	10000~60000	>90	1000~2000	0.2~0.3MPa
	中空纤维 (外压)	天津纺织工学院	20000	90	720~1200	
		上海纺织大学				
		平板式	中科院环化所	20000	90	2400~24000
管式	国家海洋二所					
		北京工业大学	67000			
磺化聚砜	板式	中科院环化所	10000	>90	800~1000	0.3MPa
		上海原子核所	10000	>90		0.3~0.4MPa
聚偏氟乙烯	板式	中科院环化所	67000	90	7200~12000	0.3MPa
丙烯腈共聚物	板式	上海轻工所	10000	95	5760	0.35MPa
		国家海洋二所	20000~67000	90	2400~12000	0.3MPa
聚(苯)砜酰胺	板式	大连化物所		>90	2400	
		北京工业大学	20000~67000	>90	96000	0.3MPa
		国家海洋二所		>90		
醋酸纤维素	板式	上海医工院				0.3MPa
		国家海洋二所	20000~67000	>90	2400~12000	
	管式	上海医工院				0.3MPa
		国家海洋二所	67000	72.7	20000~720	0.4MPa

①均用蒸馏水试验。

第五节 影响超滤过程的因素

一、超滤透过通量

超滤在操作压力为 $0.1 \sim 0.6 \text{MPa}$ 、温度为 60°C 以下时,其透过通量应在 $100 \sim 500 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 为宜,实际中比它要小得多,一般为 $1 \sim 100 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。当超滤透过通量低于 $1 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,过程缺乏经济效益,其原因是浓差极化在膜面上形成的边界层(或凝胶层),使流体阻力增加,因此必须相应采取一些措施来解决。

1. 料液流速

提高料液流速对防止浓差极化、提高设备处理能力有利。但增大压力使工艺过程耗能增加,结果导致费用增大。一般湍流体系中流速为 $1 \sim 3 \text{m/s}$,在层流体系中通常流速小于 1m/s 。

在螺旋式组件体系中,常在层流区操作,可在液流通道上设湍流促进材料,或采用振动的膜支撑物,在流道上产生压力波等方法,以改善流动状态,控制浓差极化,从而保证超滤组件的正常运行。

2. 操作压力

超滤膜透过通量与操作压力的关系决定于膜和边界层的性质。在实际超滤过程中往往后者控制着超滤透过通量。在用渗透压模型时,膜透过通量与压力成正比,而用凝胶化模型时,膜透过通量与压力无关。此时的透过通量称为临界透过通量。实际中超滤操作应在临界透过通量附近进行,此时操作压力约为 $0.5 \sim 0.6 \text{MPa}$,除了克服透过膜的阻力外,还要克服通过膜表面的流体压力损失。

3. 温度

操作温度主要决定于所处理料液的化学、物理性质和生物稳定性,应在膜设备和处理物质允许的最高温度下进行操作,因为高温可以减少料液的粘度,从而增加传质效率,提高透过通量。温度与扩散系数的关系,可以用下式表示:

$$\mu D/T = \text{常数} \quad (5-28)$$

由上式可见,温度 T 愈高,粘度 μ 变小,而扩散系数 D 则变大。例如,酶最高温度为 25°C ,电涂料为 30°C ,蛋白质为 55°C ,制奶工业为 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$,纺织工业脱浆废水中回收 PVA 时为 85°C 。

4. 操作时间

随着超滤过程的进行,浓度极化在膜表面上形成了浓缩的凝胶层,使超滤透过通量下降。其透过通量随时间的衰减情况,与膜组件的水力特性、料液的性质和膜的特性有关。当超滤运行一段时间后,就需要进行清洗,这段时间称为一个运行周期,当然运行周期的变化还与清洗情况有关。

5. 进料浓度

随着超滤过程的进行,料液(主体液流)的浓度在增高,此时粘度变小,边界层厚度扩大,这对超滤来说无论从技术上还是经济上都是不利的,因此对超滤过程主体液流的浓度应有一个限制,即最高允许浓度。不同料液时超滤的最高允许浓度见表 5-6。

表 5-6 不同超滤应用中允许达到的最高浓度

应用类别	允许最高 质量分数/ %	应用类别	允许最高 质量分数/ %
颜料和分散染料	30~50	植物、动物、细胞	5~10
油水乳状液	50~70	蛋白和缩多氨酸	10~20
聚合物乳胶和分散体	30~60	多糖和低聚糖	1~10
胶体、非金属、氧化物、盐	不定	多元酚类	5~10
尘泥、固体、泥土	10~50	合成的水溶性聚合物	5~15
低分子有机物	1~5		

6. 料液的预处理

为了提高膜的透过通量,保证超滤膜的正常稳定运行,在超滤前需对料液进行预处理,虽然超滤的预处理过程不像反渗透过程

那样严格,但这种预处理也是保证实现超滤过程正常运行的关键。通常采用的预处理方法有:

- (1)过滤;
- (2)化学絮凝;
- (3)pH 调节;
- (4)消毒;
- (5)活性炭吸附。

上述预处理方法可以根据料液的性质和需要进行选用。

此外,经超滤回收的水,在使用前还需进行再处理(称为后处理,如电子工业用水)如脱除 CO_2 、pH 调节、过滤、消毒等。

二、膜的寿命

膜的寿命是根据生产厂提出的膜在正常使用条件下可以保证使用的最短时间,一般在规定的料液和压力下,在 pH 允许的范围内,温度不超过 60°C 时,超滤膜可使用 12~18 个月。当然超过规定的条件时,会使膜的寿命缩短。

三、膜的清洗和消毒

膜必须进行定期清洗,以保持一定的膜透过通量,并延长膜的寿命。清洗方法一般根据膜的性质和处理料液的性质来确定。通常和反渗透膜相类似,即先以水力清洗,而后根据情况采用不同的化学洗涤剂进行清洗,例如对电涂材料可以选用含离子的增溶剂,对水溶性有机涂料可以用“桥键”型溶剂。食品工业中蛋白质沉淀可以用胰酶溶剂或磷酸盐、硅酸盐为基础的碱性去垢剂。膜表面由无机盐形成的沉淀可用 EDTA 之类的螯合剂或酸、碱加以溶解。对于不同的膜组件,可以选用不同的清洗方法,如管式组件可以用海绵球进行机械清洗,中空纤维式组件可以用反向冲洗等。对于食品工业用膜还需进行消毒处理(用 NaOCl 和 H_2O_2 等)。

许多学者对膜的结垢现象和污垢的来源进行了试验研究,提出了一些看法,一些学者对膜的结垢现象和污垢物的描述见表 5-7。

表 5-7 膜的结垢现象和污垢物描述

结垢物	来 源	研 究 者
重金属氧化物		Leiseron(1973)
细菌渣, CaSO ₄		
CaCO ₃		
有机物和胶体		
铁	水、废水处理, 包括铁的絮凝	Kuiper et al(1973) Cruver and Nusbaum(1974) Mccutchan and Johnson(1970)
腐蚀产物	不锈钢试验环	Carter et al(1974) Agrawal et al(1972)
微生物	木材硫酸盐纸浆废水处理	Wiley et al(1972)
	明矾处理, 砂滤的最初出水	Feuerstein et al(1971)
CaSO ₄	H ₂ SO ₄ , pH 调节最初排水	Feuerstein(1971)
	污染的地面水	Beckman et al. (1973)
酪 素	乳 清	Lim et al(1971)
芳香聚烃	废 水	Cruver and Nusbaum(1974)
有机酸和聚糖	污染的地表水	Beckman et al(1973)
蛋白质	牛 奶	Glover and Brooke(1974)
有机物	苦咸水	Minturn(1973)
有机物	电镀废水	Bevegef(1973)
磷酸钙络合物	乳 清	Hages et al(1974)
Ca、P、有机物	桔 子	Bashow et al(1972)
果胶和不溶性	糖 汁	Watanabe et al(1974)
纤维物		
溶解性有机物	废水二级处理排水	Winfield(1979)
油	油舱水	Jackson et al(1973) Bhattacharyya et al(1979)
钙盐和腐殖酸	地表水和污水	Sammon and stringer(1973)

第六节 超滤工艺流程及设计计算

一、超滤的基本工艺流程

超滤的基本操作有两种,一种是间歇式操作,另一种是连续式操作。此外,还有重过滤操作。

1. 间歇式操作

常用于小规模生产,从保证膜透过通量来看,这种方式效率最高,因为膜始终可保证在最佳浓度范围内进行操作。在低浓度时,可得到很高的膜透过通量。间歇式超滤操作示意如图 5-14 所示。

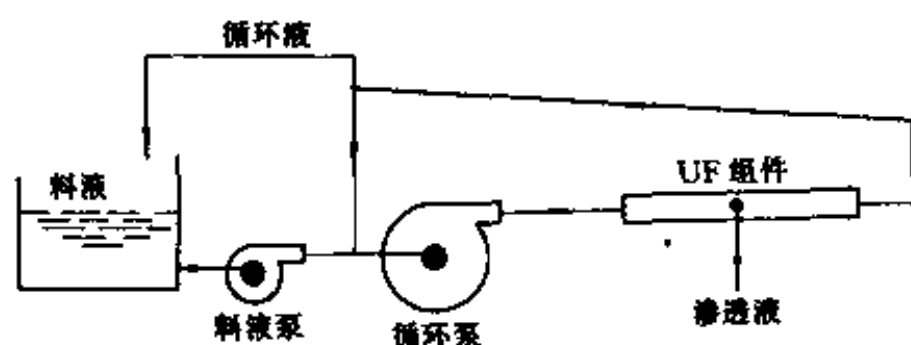


图 5-14 间歇式超滤过程

2. 连续式操作

这种连续式超滤操作常用于大规模生产。由于需要分离物料的生产量常比控制浓差极化所需的最小流量还小,因此运行时采用部分循环方式,而且循环量常比料液量大得多。这种系统实际上是由密闭式循环操作串联起来的,这种操作形式如图 5-15 所示。

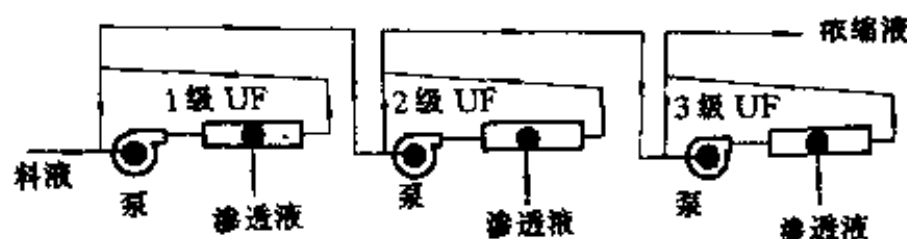


图 5-15 多级连续式超滤过程

3. 重过滤

重过滤用于大分子和小分子的分离,在料液中含各种大小分子溶质的混合物,如果不断加入纯溶剂(水)以补充滤出液的体积,这样低分子组分就逐渐被清洗出去,从而实现大小分子的分离。重分离超滤过程如图 5-16。

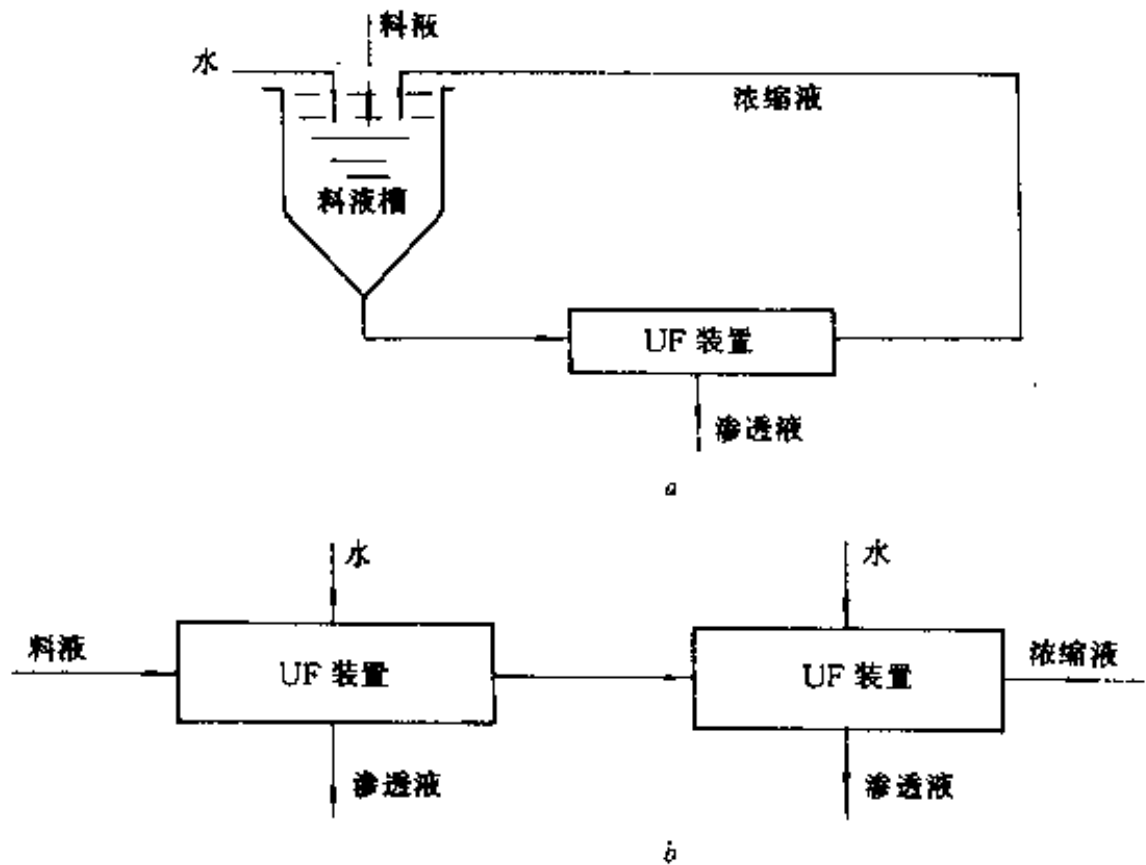


图 5-16 重分离超滤过程示意图
a—固定体积间歇式重分离;b—连续式重分离

二、超滤的设计计算

1. 间歇式浓缩

超滤法用于浓缩时,除了处理量特别大外,一般都是用间歇式操作,下面简单介绍间歇式浓缩装置的设计方法。

间歇式浓缩中,液体量的物料衡算为:

$$-\frac{dV}{dt} = S \cdot J_v \quad (5-29)$$

对溶质,当截留率为 100%时,溶质的物料衡算为:

$$V \left(\frac{dc}{dt} \right) + c \left(\frac{dV}{dt} \right) = 0 \quad (5-30)$$

式中 V ——料液体积, m^3 ;
 S ——膜面积, m^2 ;
 J_v ——透过液的体积通量, $m^3/(m^2 \cdot s)$;
 c ——料液中溶质浓度, mg/L ;
 t ——操作时间, h 。

将式 5-29 代入式 5-30, 得出浓度随时间的变化式:

$$V \left(\frac{dc}{dt} \right) = cSJ_v \quad (5-31)$$

设初始液体量为 V_0 , 浓度为 c_0 , 定义下列无因次数。

$$\tau = SJ_v t / V_0 \quad (5-32)$$

$$f = J_v / J_w \quad (5-33)$$

$$X = c / c_0 \quad (5-34)$$

式中 J_w 为纯水透过膜的通量, $m^3/(m^2 \cdot s)$ 。

用式 5-32~式 5-34 的无因次数, 代入式 5-31 可得

$$\frac{dX}{d\tau} = fX^2 \quad (5-35)$$

在浓缩进行过程中, 透过膜的通量逐渐减少, 所以式 5-35 本身不能积分。

当渗透压控制膜透过通量时, 式 5-35 要与式 5-24 和式 5-25 联立求解, 因用解析法不能求解, 故用计算机求出数值解。

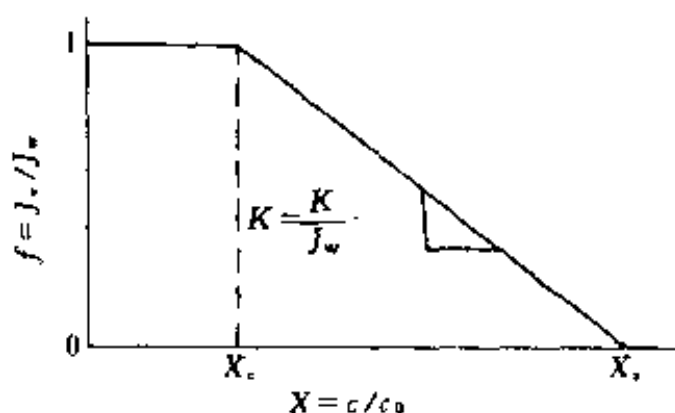


图 5-17 凝胶化模型中膜的透过通量与原液浓度的关系

当凝胶层控制时, 透过膜的通量与原液浓度的关系, 可用图

5-17 所示的模型化方法求解式 5-35。凝胶化方程式 5-27 可用无因次数改写为下式：

$$f = K \ln(X_g/X) \quad (5-36)$$

式中 $K = k/J_w$ ；

X_g ——无因次凝胶层浓度。

将式 5-36 代入式 5-35 积分，得到：

当 $1 < X \leq X_c$ 时

$$\tau = 1 - 1/X \quad (5-37)$$

$X_c < X < X_g$ 时

$$\tau = 1 - 1/X_c + \frac{l(X_c/X_g) - l(X/X_g)}{KX_g} \quad (5-38)$$

式中 l_x ——为对数积分函数，用下式定义：

$$l_x X = \ln |\ln X| + \sum_{n=1}^{\infty} [(-\ln X)^n / n \cdot n!] \quad (5-39)$$

用式 5-37 或式 5-38 可计算出达到所要求浓度所需的时间，用式 5-32 可求出所需的膜面积 S 或浓缩时间 t 。此外， X_c 可由式 5-36 在 $f=1$ 时得到的下式求出。

$$X_c = X_g \exp(-1/K) \quad (5-40)$$

2. 重过滤

如假定大分子有用成分截留率为 100%，小分子无用成分的截留率 R_{obs} 为一定，且与原液浓度无关。如原液浓度较低，渗透压可忽略不计，也不会形成凝胶层，在料液体积 V 一定时，膜的面积为 S ，溶质的物料衡算为：

$$-V(dc_b/dt) = (1 - R_{obs})c_{bs}J_v \quad (5-41)$$

初始浓度为 c_b^0 时，式 4-41 可积分为下列形式

$$\begin{aligned} c_b/c_b^0 &= \exp\{- (1 - R_{obs})(SJ_v/V)t\} \\ &= \exp\{- (1 - R_{obs})(SL_p\Delta p/V)t\} \end{aligned} \quad (5-42)$$

式 5-42 为定容间歇式重过滤方程式，其中 R_{obs} 可用下式求出：

$$R_{obs} = \frac{1}{1 + [(1-R)/R]\exp(J_v/K)} \quad (5-43)$$

当 J 随料液中无用成分浓度减少而增加时,式 5-42 不适用。必须由式 5-41 与式 5-42 联立求解。

第七节 超滤在水处理方面的应用

一、与反渗透联合制备高纯水

在制备高纯水时,前段用反渗透,其目的是对进入离子交换柱的水进行预脱盐,终端主要是用超滤和微孔过滤,其目的主要是进一步脱除水中的微粒和微生物。

利用超滤和微孔过滤制备超纯水的流程大体有以下几种形式:

(1) 原水 → 预处理 → RO 法 → 离子交换 → UV^① → 离子交换 → MF → 用户。

(2) 原水 → 预处理 → 离子交换 → RO → UV → 离子交换 → MF → 用户。

(3) 原水 → 预处理 → RO → 离子交换 → UV → 离子交换 → UF (RO) → 用户。

(4) 原水 → 预处理 → 离子交换 → UV → RO/UF → 离子交换 → MF → 用户。

(5) 原水 → 预处理 → RO → 离子交换 → 离子交换 → UV → RO/UF → 用户。

(6) 原水 → 预处理 → RO → 脱气
 → 离子交换 → UV → RO/UF
 → 用户 → 离子交换 → UV
 → 活性炭 → 用户。

① UV 代表紫外线消毒。

这些流程的特点是：在用户之前均设有膜分离装置作为终端处理设施，而大多数流程都以 RO 作为离子交换的预脱盐手段。

超滤的主要作用是去除水中胶体、细菌等杂质，而对大部分离子没有(或有轻微的)去除作用。

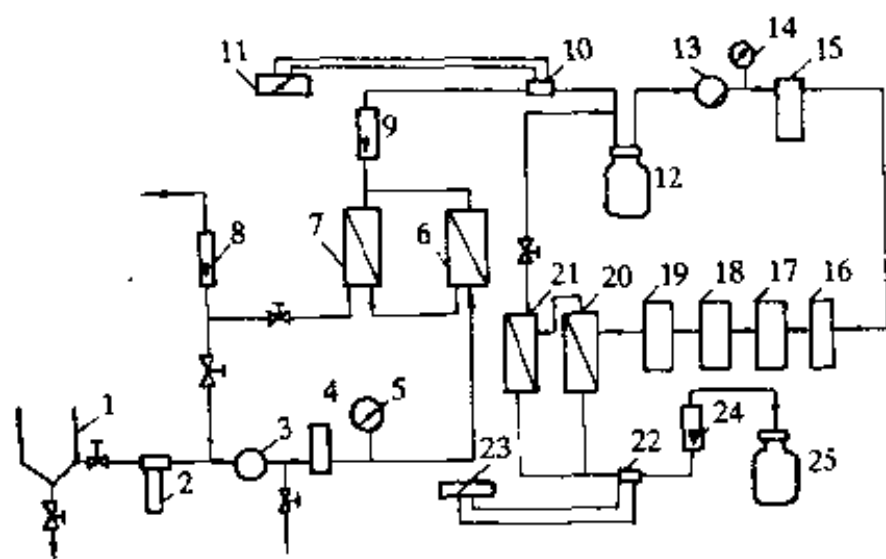


图 5-18 生产注射用水的膜法处理流程

1—原水加药桶；2—精密过滤器(5 μ m)；3、13—水泵；4—缓冲罐；
5、14—压力表；6、7—反渗透器；8、9、24—流量计；10、22—电导
池；11、23—电导仪；12—RO 贮水桶；15—活性炭滤器；16~19—
离子交换器；20、21—超滤器；25—注射用水贮桶

医疗针剂用水也采用了反渗透与超滤联合处理流程。我国军事医学科学院卫生装备研究所研制的制水工艺如图 5-18 所示，它是用反渗透——活性炭吸附——离子交换——超滤组合式制备注射用水的方法。反渗透采用醋酸纤维素膜组件，由该系统组装的成套设备已商品化供应市场。

二、生活污水处理

日本竹桥合同大厦内设置超滤处理中水的设备，1979 年开始运转，日处理杂排水 300m³，水回收率 50%，膜透过水可作厕所用水和冷却塔补充水，超过滤装置为管式聚丙烯系的 MRE 膜，组件共设置二段，每段 28 个组件，每段膜面积 72m²，进料原水 BOD75mg/L，SS 100mg/L，ABS 1mg/L，pH6~8。膜每日用海绵

球清洗一次,使透水速度保持不变,每3个月用水清洗一次。

某公司的大型建筑物排水处理工艺流程如图5-19所示,排水

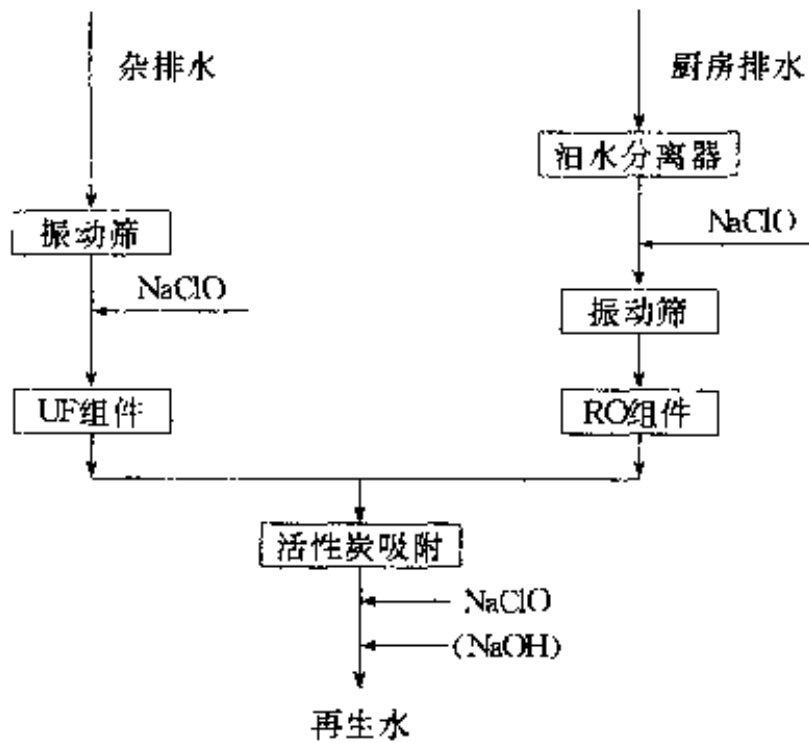


图5-19 大型建筑排水膜法处理流程

分为两个系列,即杂排水和厨房排水,杂排水包括雨水和冷却用水,它的水质较好,将杂排水用振动筛除去机械杂质后流入原水槽鼓气,排出的气体用脱臭塔处理。超滤的进料加入次氯酸钠后,用旋涡泵在0.4MPa的平均压力下,以1.5~1.0m/s的流速通过膜面进行超滤分离,膜装置为聚丙烯腈系列的管式膜,水的回收率为20%,浓缩水的30%送入反渗透装置原水槽再处理。超滤膜的分离效率BOD为50%~90%,COD_{Mn}为40%~80%,阴离子表面活性剂为5%~50%,含盐量为5%~30%。在实际运行中,由于污染物在膜面上形成一层动态膜,所以脱盐率还有所升高。对厨房排水,则采用反渗透装置进行处理。

大楼排水使用管式超滤膜可按下列工艺步骤进行处理利用:

排水→一次过滤网→水箱→二次过滤网→接触氧化→UF水箱→UF→中间槽→活性炭吸附→灭菌→中水再用。

膜用直径为2.5cm,长度为3m的聚丙烯腈管式膜,排水是

60%杂排水加上40%厨房排水的混合污水,原水和超滤出水的再生水水质见表5-8。

表 5-8 原水和超滤出水水质

项 目	原 水	超 滤 出 水
BOD/mg · L ⁻¹	117	6.8
COD/mg · L ⁻¹	50	9.0
SS/mg · L ⁻¹	32	1.0
n-Hex/mg · L ⁻¹	7.2	1.4
ABS/mg · L ⁻¹	2.47	0.44
色 度/度		4

注:ABS—烷基苯磺酸钠;n-Hex—n-己烷萃取物。

对生活污水处理,目前还在研究用膜型生物反应器(MB),它是膜分离工程与生物工程组合成的一个新系统。这种处理方式如图5-20所示,它是高浓度活性污泥法与UF系统的组合,在高浓度活性污泥处理中,在MLSS为6000~10000mg/L,停留时间为

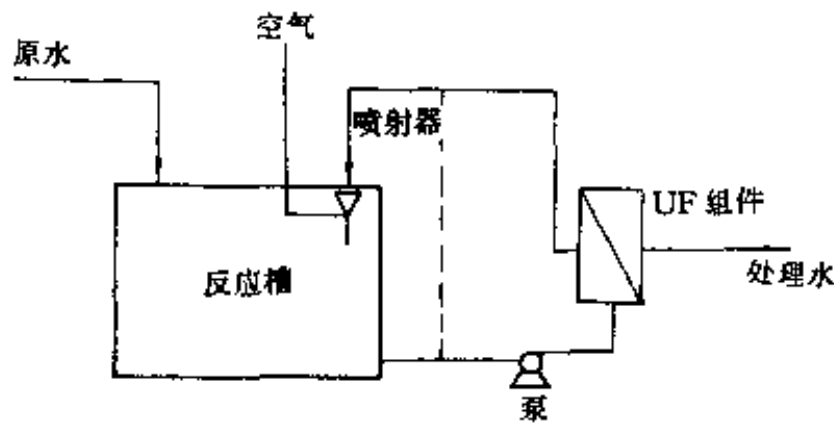
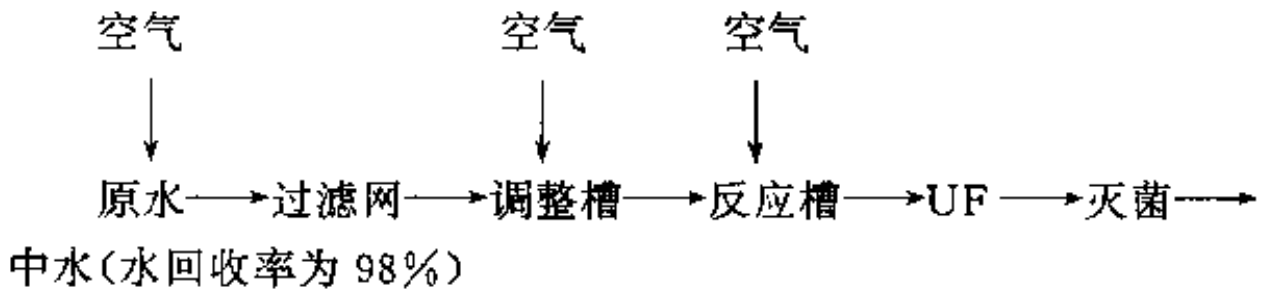


图 5-20 膜型生物反应器系统

15~20h 下进行运转, BOD 负荷为 0.79~1.42kg/(m² · d)。膜是聚丙烯腈膜,微孔径为 10nm,切割分子量 Mw20000,其流程大致如下:



去除率(%): BOD 98~99
 COD 85~95
 SS 99

出水水质(mg/L): BOD < 5
 COD < 1.5
 SS < 1

这种系统具有以下特点:

(1) 固液分离效果高,用超滤设备代替了以往的沉淀池,不但设备小而且分离效率高,所得超滤渗透水可直接再用;

(2) 在生物反应器中能保持高浓度微生物,因此有利于生长速度较慢的厌氧微生物的生长,使在通常系统中难以代谢的物质也有可能进行分解;

(3) 使分解速度慢的有机物的停留时间变长,利于难生物降解的有机物分解。

它的主要优点是:处理设备紧凑;有机物的分解率高,污泥发生量减少;维护管理容易;处理的水质稳定且品质优良。

中水道系统开发利用的主要目的是将厨房排水、洗脸及洗澡后排水作为主体的楼房排水进行处理,然后作为冲洗厕所用水。1980年前后,已有应用实例,如日本第36/37森楼和都饭店等。最近日本北干住终点站大楼,东京都港区厅宿舍等,也采用同样方法作为中水处理的一种手段。

三、工业废水处理

超滤在工业废水处理方面的应用是十分广泛的,特别是在汽车、仪表工业的涂漆废水、金属加工业的漂洗水以及食品工业废水中回收蛋白质、淀粉等方面是十分有效的,而且具有很高的经济效

益,国外早已大规模用于生产实际中。超滤在工业废水处理方面的主要应用见表 5-9。

表 5-9 超滤法处理工业废水摘要

工业	废液	废液组成	浓度/%	回收物质	去除物质	工艺阶段
汽车仪表	涂漆过程 漂洗水	电泳涂漆	0.5~2.0	电泳涂 漆、水	·	大规模工 厂化
金属加工	加工金属 漂洗水	乳化油	0.2~1.0	乳 化 油、水		大规模工 厂化
金属加工	金属清洗 槽漂洗水	洗涤剂、 油等	1.0	水	洗 涤 剂、油	大规模工 厂化
纺织工业	脱浆过程 漂洗水	聚乙烯醇	0.2~2.0	聚乙 烯 醇	· 水	中间工厂
牛奶	清洗水	蛋白质、 乳糖等	0.5~1.0	蛋白质	水	大规模工 厂化
饮料	清洗水	蛋白质	0.5~1.0	蛋白质	水	中间工厂
淀粉	加工水	淀粉	0.5~5.0	淀粉	水	中间工厂
酵母	加工水	酵母	0.5~2.0	酵母	水	中间工厂
羊毛加工	洗涤水	羊毛脂	0.5~1.0	羊毛脂	水、洗 涤剂	中间工厂
纸浆工业	漂白过程 的洗涤水	磺化木质素	0.5~1.0	磺化木 质素	水	中间工厂

1. 电泳涂漆废水处理

在汽车、仪表、家具等行业中,电泳涂漆过程中,涂料的胶体液带正电荷,以涂件为负极,涂料以电泳方式在涂件表面移动,使电荷中和形成不溶的均匀涂漆膜。然后在清洗过程中将粘附在涂件上的漆料洗掉,形成电泳涂漆废水。这种清洗液用超滤法处理后,可将涂料回收利用,膜透过液可返回再作喷淋水加以利用。为了避免清洗水中盐分或其它杂质升高,滤液必须有一部分得到更新。国

外汽车制造厂大都使用超滤法处理电泳涂漆废水,所用超滤组件大都是醋酸纤维素管式组件,膜寿命可超过两年。对任何电泳涂漆废水,都必须采用 $50\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤。我国汽车行业也已采用超滤法处理电泳涂漆废水。这是超滤技术大规模应用的范例之一。电泳涂漆废水超滤法处理流程如图 5-21 所示。

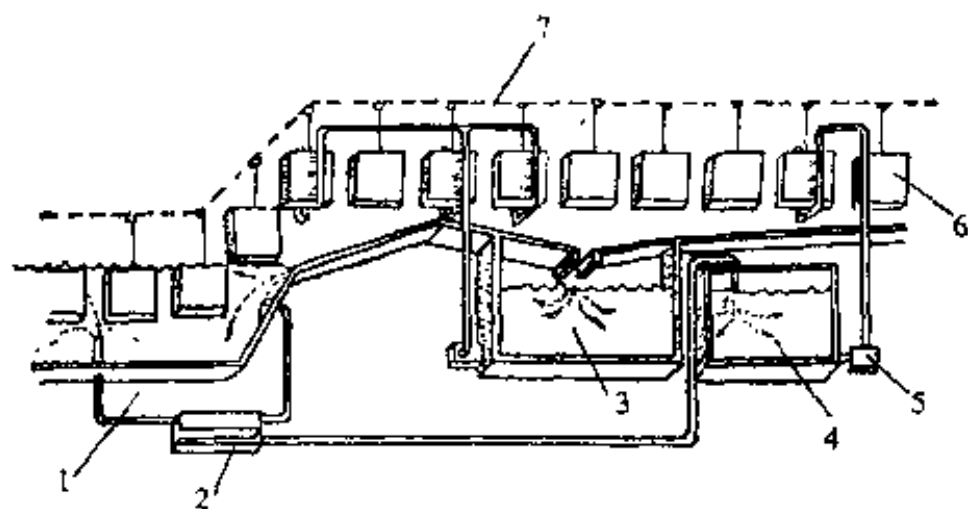


图 5-21 电泳涂漆废水超滤处理流程

- 1—电泳涂漆槽;2—超滤装置;3—循环洗涤槽;4—渗透液槽;
5—泵;6—涂料;7—生产流水线

上海汽车制造厂 2t 货车驾驶室电泳涂漆一次冲洗废水,原来废水处理系统是采用混凝沉淀及生物转盘生化处理。虽然能够达到排放标准,但又带来了处理污泥、废渣的新问题。后来在生产线上增加了超滤设备,从电泳槽抽出一部分槽液,经超滤后分为两部分:浓水含有树脂、颜料粒子及较高分子量的树脂溶液,再返回电泳槽;透过超滤膜的清液含有低分子量的无机盐离子、有机溶剂和水,可用于冲洗电泳涂漆后的工件表面的浮漆,同时起到稀释循环冲洗水的作用。循环冲洗水一部分供冲洗工件表面浮漆用,另一小部分供工件的预冲洗使用,预冲洗区落下的冲洗水,流回电泳槽,这样就形成了一个以超滤器为核心的利用槽液来冲洗的“内循环系统”。结果既节省了原料,又大大减少了环境污染。

上海汽车厂 2t 卡车驾驶室电泳漆线采用的超滤器规格性能如下:

超滤元件规格	$\phi 12 \times 1000\text{mm}$ (CA 膜)
实际使用根数	144 根
组装方式	4 根串联, 12 根并联三组 $3(4 \times 12)$
膜面积	5.5m^2
总入口压力	0.3MPa
透过液压力	0.16MPa
漆液循环量	60t/h
膜面流速	4~4.5m/s
透过液量	120L/h (即约 $25\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)
漆液中固体含量	15%~17%
透过液中固体含量	0.3%~0.4%
固体截留率	98%
漆液及透过液 pH 值	8.3~9.0
漆槽容量	15t
泵规格	4BA-8, 28kW, $Q70 \sim 120\text{m}^3/\text{h}$, H0.34~0.59MPa

采用超滤设备后产生的经济效益和环境效益如下:

(1) 原来该厂排放含漆废水约 $20\text{m}^3/\text{d}$, 现在在保证漆液质量的情况下排放清洁的超滤渗透水 $50\text{L}/\text{d}$, 因而基本上消除了污水的排放问题。

(2) 可使漆料全部回收。以年产 5000 辆轿车计算, 每年可节约 2 万余元, 每年节约自来水 2500m^3 , 并节省了槽液管理费用和废水处理费用。

(3) 漆液质量较原来有所提高, 保证了产品的质量。

2. 含油废水处理

含油废水来自钢铁、机械、石油精制和油的使用过程中。含油废水存在状态分三种：浮油、分散油和乳化油。前两种比较容易处理，机械分离、凝聚沉淀、活性炭吸附等处理后，油分可降至 1L 几 mg 以下。而乳化油含有表面活性剂和起同样作用的有机物，油分以微米级大小的粒子存在于水中，重力分离和粗粒化法都比较困难。超滤膜的孔径是几纳米，它可以使油分浓缩，使水和低分子有机物透过膜，从而实现油水分离。膜法进行油水分离的特征是：

(1) 纯粹的物理分离，不需要加入沉淀剂。

(2) 不产生含油污泥，浓缩液可烧却处理。

(3) 虽然废水中油分浓度变化幅度大，但透过流量和水质基本不变，便于操作。

(4) 膜法只需要压力循环废水，设备费用和运行费用低，特别适合于油分质量浓度为 1L 几千 mg 以上的废水处理。

(5) 乳化油废水中混有易于凝固的油分粒子时，应先进行预处理以除去固态油粒子。

(6) 长期运行膜面会产生污染，需要定期杀菌清洗，通常 1~6 个月一次。乳化油含有表面活性剂，膜面污染较少，有利于长期运行。

具有代表性的水溶性切削油的性状见表 5-10。使用的油分质量分数约为 1%~5%，乳化油粒子大小在 1~10 μm ，多数为 2~3 μm ，pH 值为 9~11，外观呈乳白色。用超滤法和反渗透法联合处理含油废水的工艺流程如图 5-22 所示。

表 5-10 水溶性切削油的性状

水溶性切削油	外观	pH	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	油分/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
FC-1 的 25 倍稀释液	乳白色	9.8	12300	4604	27500
GC 的 35 倍稀释液	乳白色	9.0	10500	3123	23500
EE-56 的 20 倍稀释液	乳白色	9.6	14500	2863	40500

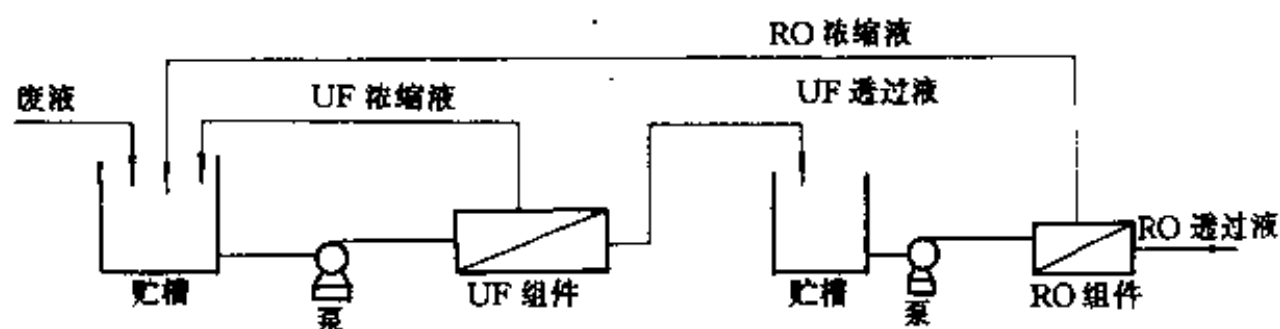


图 5-22 超滤法和反渗透法联合处理含油废水流程

超滤法可将含乳化油 0.8%~1.0% 的废水浓缩至 10%，必要时超滤法还可将乳化油浓缩至 50%~60%，大规模使用的膜组件有：管式、毛细管式和板框式。使用的膜有：CA 膜、聚酰胺膜、聚砜膜或其它膜。

从钢铁轧制工序排出的轧轨研磨排水、烧结输送机含油废水、压缩机冷凝废水等含油废水，是动物性油脂和矿物性油脂的混合物，其排水组成是：pH 8~12，COD 1000~5000mg/L，SS 10000~50000mg/L，*n*-己烷萃取物 5000~30000mg/L，温度 20~45℃，这类含油废水可以采用图 5-23 所示的超滤过程有效地加以处理。目前我国宝山钢铁总厂已采用超滤法处理含乳化油废水。超滤设备是由德国提供的。

3. 含聚乙烯醇(PVA)废水的处理

纺织工业废水量大，BOD 含量高，生物化学法处理难度大。膜法处理包括从退浆废水中回收聚乙烯醇(PVA)，从染色废水中除去染料并加以利用，从洗毛废水中回收羊毛脂等。

随着纺织工业的发展，PVA 浆料的需要量与日俱增，为了减少原材料的浪费和对环境的污染，从退浆废水中回收 PVA 是很有意义的。用超滤法回收 PVA 设备简单操作方便，国外已开始用于工业生产，我国也开展了这方面的研究。用超滤法回收 PVA 的工艺流程如图 5-24 所示。使用螺旋式组件的三级连续超滤过程使 PVA 的回收率可达 96%~98%。所用超滤膜为聚砜膜。

用 UF 法处理 PVA 退浆废水，美国和日本都已建成实用工

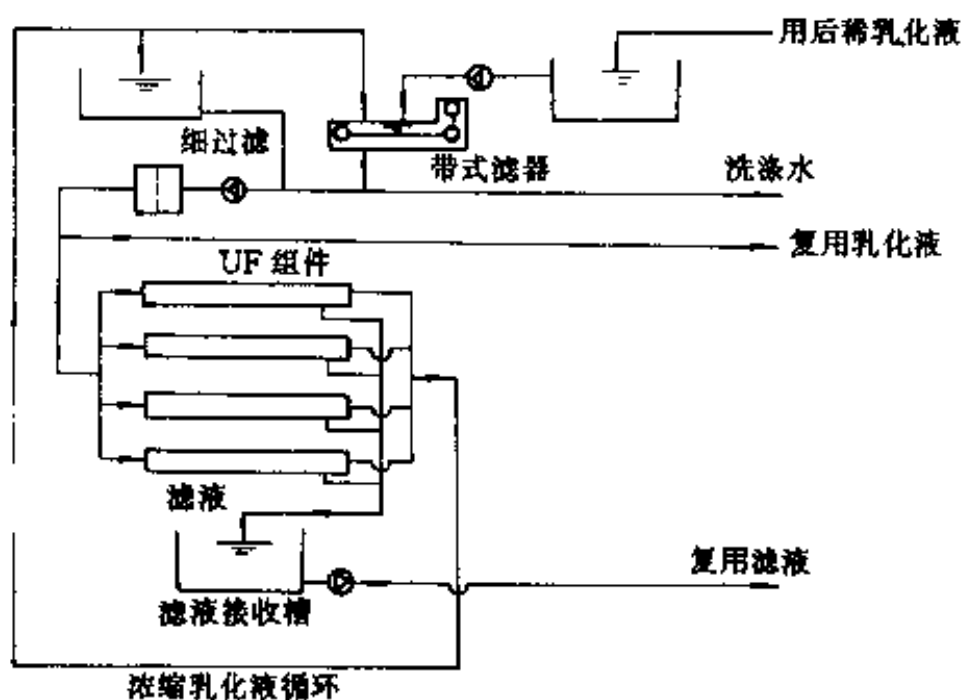


图 5-23 用超滤法回收乳化油的工艺流程

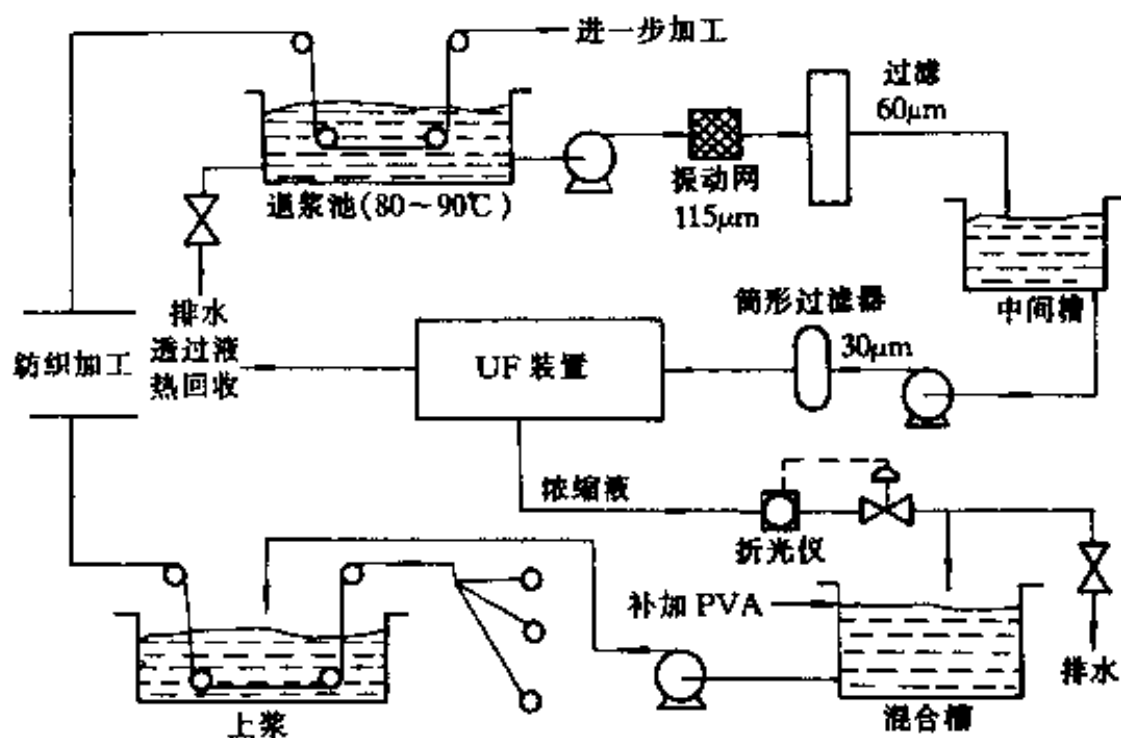


图 5-24 用超滤法从退浆废水中回收 PVA 的流程

厂, $0.19\text{m}^3/\text{min}$ 的超滤装置见表 5-11, 对 100%PVA 上浆剂进行回收与不回收的费用比较, 表中 PVA 回收率是按 96% 计算的, 实际上目前已提高到 98%, 其投资费用偿还期低于两年。

4. 从羊毛精制废水中回收羊毛脂

表 5-11 超滤处理退浆废水回收 PVA 节省的费用^①

项 目	PVA-淀粉 (不回收)	100%PVA (UF 回收 96%)
上浆剂价格/美元·kg ⁻¹	0.20	0.315
1 年的消费/万美元	106.88	31.59
UF1 年的运行费用/万美元	--	38.48
总的费用/万美元	106.88	70.06
用 UF 回收 PVA 节省的费用 ^② /万美元	—	36.81

①按 1 年使用 107.7 万 kg 计,并假定退浆损失 15%,UF 回收 96%;

②未计废水处理费用。

通常羊毛上附着大量的污物,主要是羊毛脂和羊汗腺的分泌物及大量的泥砂。羊毛精制时,用洗涤剂清洗,羊毛脂成乳状液,分泌物溶于水中,泥砂使 SS 下沉很容易除去,废水中羊毛脂是比较难除去的。羊毛精制废水的成分见表 5-12。

表 5-12 羊毛精制废水的组成

组 分	质量浓度/mg·L ⁻¹	组 分	质量浓度/mg·L ⁻¹
羊毛脂	5000~25000	TDS	3000~20000
洗涤剂	100~1000	BOD	3000~25000
SS	400~20000	COD	5000~150000
总固形物	10000~80000	pH	7~10

存在于废水中的羊毛脂一方面会污染环境,另一方面羊毛脂又是宝贵的工业原料,具有较高的经济价值,所以应加以回收利用。以往回收羊毛脂多采用离心法,但这种方法回收率低。用超滤法处理,它的截留分子量为 24000,试验温度 30~35℃,压力 0.15~0.35MPa,流量 3~5L/s,pH4.5~10,进料中羊毛脂浓度

0.5%~15%，采用间歇式浓缩回收方式，可取得很好的效果和很高的经济效益。

北京市环保所用聚砜酰胺超滤膜外压管式组件，对洗毛废水进行处理，进水 COD 在 20000~50000mg/L，废水中除羊毛脂外，还含有烷基苯磺酸钠(ABS)，废水中羊毛脂和 TDS 含量是影响透水通量的主要因素，当 TDS 从 20g/L 增至 200g/L 时，透水通量下降 39%，但对 COD 和 ABS 去除率无明显影响，而 TDS 去除率提高近 1 倍，透水通量随温度的升高而增加，截留率略有下降，压力变化对截留率影响不大，但透水通量随压力上升而增加，由于废水中含有 ABS，能起到洗涤剂的作用，因而能使膜的性能在较长时间内保持稳定。这项试验研究已成功地用于北京毛纺厂实际生产废水处理中。

5. 纤维加工油剂废水处理

在纤维加工的纺织工序中，为了使纤维具有光泽及防止纤维带电，常常对纤维用油剂进行处理。通常纤维在油剂乳化槽浸渍时，要进行水洗，它带有 20%~30% 的水分，由于水分的带入使油剂浓度下降，以往采用排放含有一定量水的油剂，然后再补充油剂使其浓度保持不变，这样既浪费了油剂，又会造成环境污染，而用超滤法进行浓缩处理，既可回收油剂，又减轻环境污染。日本钟渊化学公司用切割分子量为 60000 的聚砜超滤膜，在温度 0.5℃ 以下，透水量为 300~500L/(m²·h) 时，对油剂废水进行约 1 年的运转试验，油剂截留率在 98% 以上，平均透水量在 60L/(m²·h)，膜每 5 天用温水清洗一次，每月用醇清洗一次，这样基本维持透水量不变。UF 回收纤维油剂流程如图 5-25 所示。

我国上海第十纤维厂和秦皇岛玻璃纤维厂也采用超滤法处理纤维油剂废水，具有很高的经济效益。

6. 颜料和染色废水处理

染料废水中含有有机合成染料，色度极高，排入水体会引起水体严重污染。用超滤法处理可以将染料回收，返回染缸再用。国外在这方面进行了许多试验。我国近年来对染色废水采用超滤法处

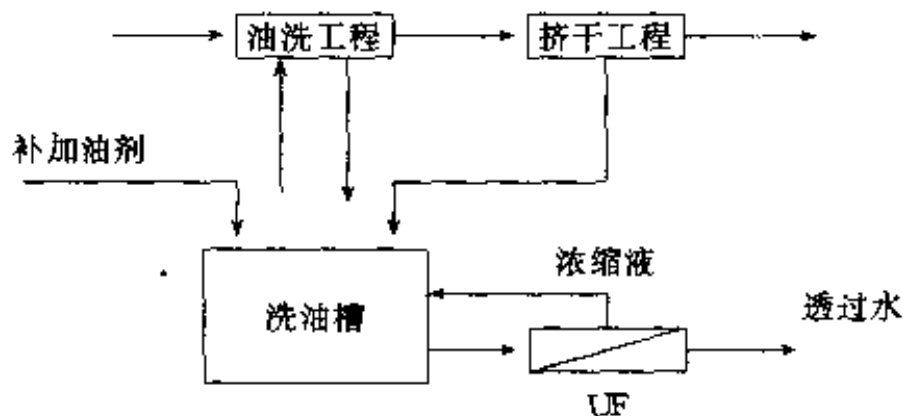


图5-25 超滤回收纤维油剂流程

理,从还原性染料和分散性染料废水中回收染料,取得较好的效果。中科院环化所与北京光华染织品厂合作用三台并联的 3.6m^2 聚砜外压管式超滤器,对还原染料废水进行处理,超滤器进口压力为 $0.22\sim 0.24\text{MPa}$,出口压力为 $0.20\sim 0.22\text{MPa}$,经 2000 多小时间歇运转,累计处理染色废水 6173m^3 ,回收染料 1036kg ,透水速度一般为 $20\sim 30\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,脱色率为 $90\%\sim 95\%$;COD 去除率为 $60\%\sim 90\%$,染料回收率大于 95% ,回收染料返回再用时对布的色泽及牢固程度均无明显影响,具有较高的经济效益和环境效益。

光华染织厂处理染色废水,回收染料的工艺流程如图 5-26 所示。料液由 1 号轧染机排出的深色还原染料,其中含染料 $1\sim 3\text{g}/\text{L}$,

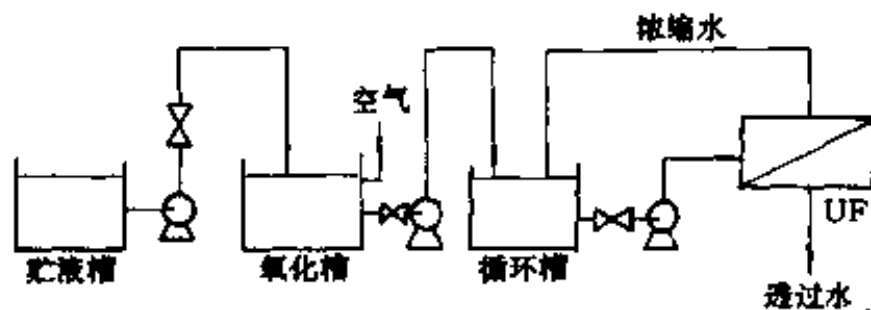


图 5-26 聚砜超滤装置处理染料废水流程

烧碱 $3\sim 6\text{g}/\text{L}$,温度 90°C 以上,废液中每天大约有 6kg 还原染料。由于聚砜膜耐酸、碱性能好,废液不必中和,每处理 1t 染色废水,可节省 HCl 17kg 。1981 年节省 HCl 近 7.5t ,到 1982 年运行 1 年

回收染料 1039kg, 价值人民币 4.66 万元。COD 的去除率为 60%~90%, 大大减轻了环境污染。

上海染料一厂过去曾用明矾作混凝剂处理印染废水, 但处理后不能回用, 染色性差。后来又改用牛皮胶沉淀, 需调节 pH 为 1~2, 处理时有大量 HS 产生, 操作条件较差。最后用超滤方法处理, 采用装配式的多管超滤装置(19 根管), 用 1g/L 的染缸脚水作进料液, 进口压力为 0.3MPa, 膜面流速为 3~4m/s, 1m 长压力降为 0.02~0.03MPa, 水透过率为 40L/(m²·h)。试验表明, 除了染料中的助剂, 如扩散剂之类分子量较小的物质可以透过超滤膜外, 染料均被截留, 经反复浓缩可达 5g/L 的浓度, 达到回收再用的目的。以每天处理 10m³ 印染废水计, 1 年可回收价值数万元的染料。

7. 纸浆废水处理

在造纸工业中, 每生产 1t 纸浆约需 100~400m³ 的水, 其中 80% 是用作洗净和漂白过程, 由于造纸原料和工艺的不同, 造纸废水的成分也相差较大。因此造纸废水的处理, 至今尚属一大难题。用膜法处理造纸废水, 主要是对某些成分进行浓缩并回收, 而透过水又重新返回工艺中使用。主要回收的物质是磺化木质素, 它可以再返回纸浆中被再利用, 这是具有很大的环境效益和经济效益的。为了防止废水中胶体粒子、大分子量的木质纤维、悬浮物以及钙盐在膜面的附着析出, 造成浓差极化, 要求水在膜表面具有较高的流速, 一般要求在 1m/s 以上。当膜表面被污染时, 可用间歇降压运行, 海绵球冲洗、酶洗涤剂及 EDTA 络合剂清洗。用超滤法从亚硫酸纸浆废水中分离磺化木质素的工艺流程如图 5-27 所示。

利用超滤法处理牛皮纸浆漂白工序产生的碱性废水, 排水量 4000m³/d, 超滤装置采用管式膜 NTU-3508-P18LP 系列, 内径 11mm, 切割分子量 8000, 单元组成 1~4 级为 56 根/单元, 5~6 级为 49 根/单元的双系列, 组件总数为 644 根, 管式膜 SS 的允许浓度为 3000mg/L。处理系统如图 5-28 所示。

该系统的特点是: (1) 不产生污泥; (2) 浓缩液中固体物为 3%~5%; (3) 不产生恶臭; (4) 维修方便; (5) COD 去除率为

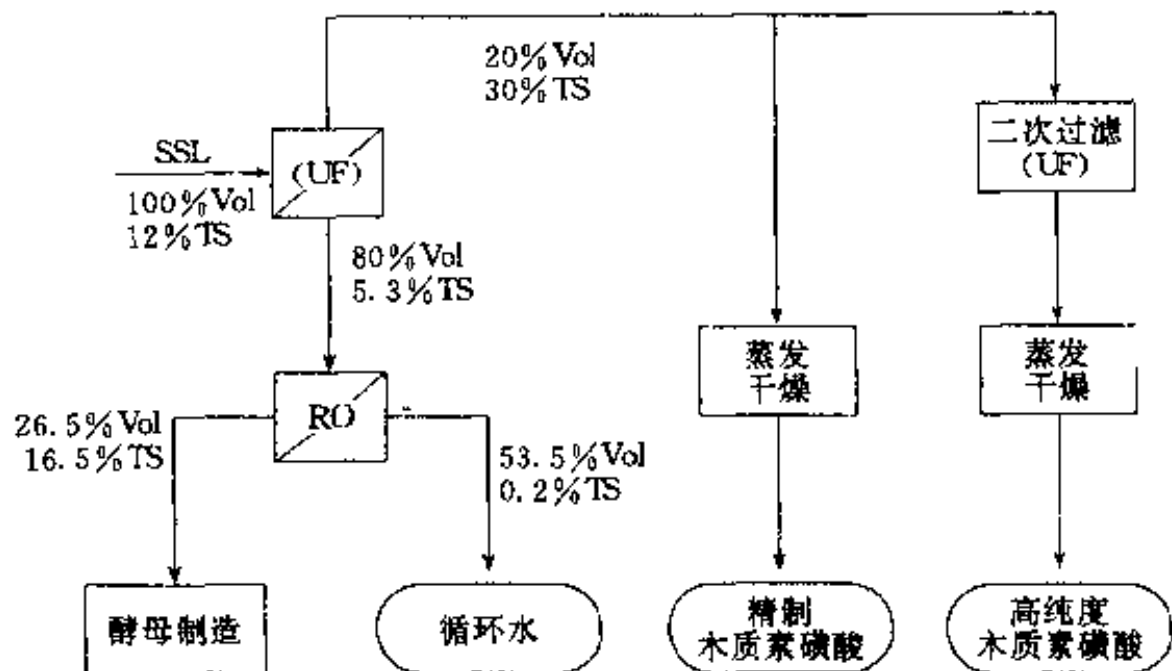


图5-27 超滤法处理亚硫酸纸浆废水工艺流程

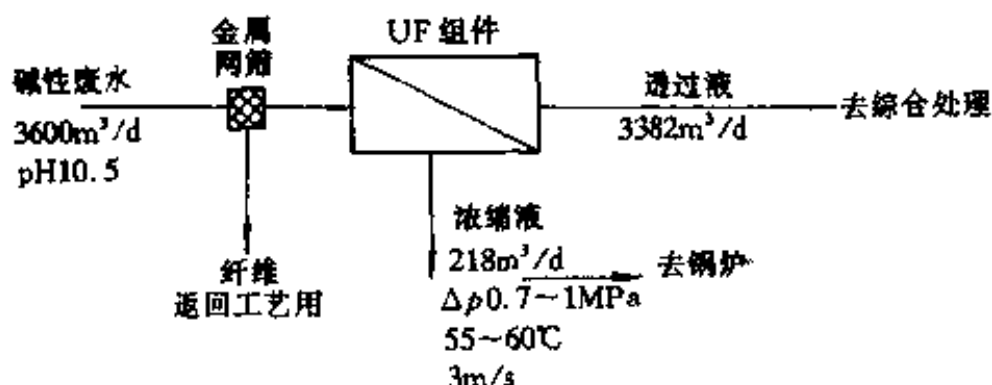


图 5-28 牛皮纸浆漂白工序排水处理系统

80%；(6)色度去除率为 95%；(7)运行费用低(比以往方法省 1/2)；(8)装置小型化；设备费用少。

8. 皮革废水处理

超滤在制革工业中的应用主要有：

- (1)从废脱毛槽液中回收硫化物。
- (2)从废液中回收植鞣。
- (3)从皮脱脂废水中回收天然和化学药品。
- (4)富集废铬液使之重新回用。

这里着重介绍前两项应用。

(1) 硫化物的回收。脱毛废液槽污染严重,是一个极为复杂的废水处理难题。准备车间废水占总制革厂 BOD 和 COD 负荷量的 40%~70%,硫化物占 100%,在与其它废水混合前,超滤可以减少污染物负荷,并使脱毛液中相当部分的化学药品回收再利用。意大利和美国已从 70 年代末期采用工业规模的超滤装置处理脱毛槽废液并使之再循环。

脱毛槽液进入超滤装置前,先用 20~30 目的粗筛除去粗大固体物,为维持膜的透过流量,膜组件应每天用清水洗净一次,每周用洗涤剂洗净一次,UF 处理数据见表 5-13。

从表 5-13 中可以看出,被膜截留的硫化物仅 5%,但蛋白质几乎可截留 80%,渗透液中含大量硫化物可重复使用,浓缩液中含大量蛋白质,可作肥料和动物饲料。

表 5-13 脱毛槽废液经 UF 处理后的数据

参 数	进 水	浓 缩 液	渗 透 液
硫化物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3000	4120	2870
蛋白质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4960	10300	1070
pH	12	12	11

(2) 植鞣的回收。植鞣工序的废液可用 UF 法使其增加鞣与非鞣比,从而得到可回收的鞣液。用 UF 法回收废植鞣是采用间歇式操作,废液分批注入处理槽,经 UF 后透过液排掉,浓缩液再返回处理槽继续浓缩,达到一定的鞣与非鞣比时,再转移到贮槽供回用。废植鞣液的 UF 数据见表 5-14,虽然仅浓缩了两倍(50%转换率),鞣料与总溶解固体比从 51.6%增至 58.7%,鞣料浓度从 2.67%增至 4.10%,这表明鞣料的回收率为 84%,继续富集浓缩,可使之达到市售鞣料的纯度。系统日运行费为 163.26 美元/d,回收植鞣和回收水的收益为 342.73 美元/d,每天可节约 179.47 美元,1 年可节约 6.15 万美元,偿还期为 1.6 年。

表 5-14 废植鞣液的 UF 数据(中试)

参 数	原 废 液	浓 缩 液(转换率 50%)	透 过 液
总固体量/%	5.34	7.3	2.46
溶解固体/%	5.17	6.99	2.48
鞣料/%	2.67	4.10	0.63
非鞣/%	2.5	2.89	1.85
纯度/%	51.6	58.7	25.4

9. 光学玻璃研磨排水的处理

光学玻璃研磨排水中含有玻璃切割粉、研磨剂、表面活性剂、硅系物质、油分、冷却剂等物质以及微量的溶剂,采用如图 5-29 所示的处理流程,用超滤法能将物质除去,将水回收利用。

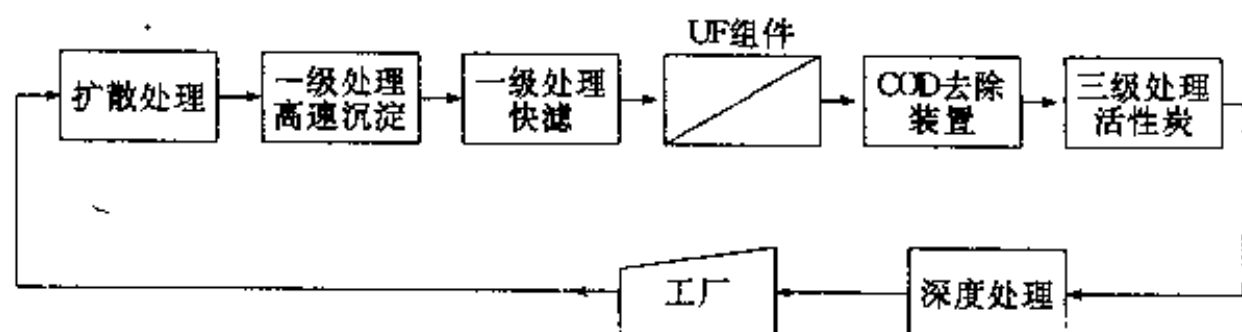


图5-29 光学玻璃研磨排水闭合系统流程

10. 照相行业排水的再利用

照相行业排水中水的污染物质是由含显影液、定影液、终止剂液、漂白液等各种组分构成的,主要含有醋酸、凝胶等有机物,硫代硫酸钠及贵金属银等无机物,照像行业排水的水质(母液和淋洗水)见表 5-15。

由表 5-15 看出,照像行业排水中有机物和无机物含量都很高,排入环境会造成严重污染,而且原料的流失也是严重的浪费,用反渗透和超滤法可以有效地处理这种废水。

11. 食品工业废水处理

食品工业中牛奶、饮料、淀粉、酵母、豆腐、肉类等加工过程中形成的废水,其中含有蛋白质、淀粉、酵母、乳糖及脂肪等,都有一

表 5-15 照像行业排水的水质

项 目	母液(酸碱废水)	淋洗排水
pH	8.9	5~11
COD _{Mn} /mg · L ⁻¹	14020	30~300
BOD/mg · L ⁻¹	12970	30~200
SS/mg · L ⁻¹	—	<50
TDS/mg · L ⁻¹	55800	—

定的回收价值,而这类废水中的 BOD 和 COD 又较高,会对环境造成污染。用一般生化法较难处理,且无法回收其中有用物质。用膜法处理可以实现回收利用又达到净化废水目的,是很有发展前途的。

美国北卡罗莱纳州立大学 C·C·亚历恩(C. C. Aleen)等人进行了用超滤处理水产加工废水的试验,采用 Romicon 公司生产的中空纤维和管式装置,入口和出口压力 0.18MPa 和 0.12MPa。实验处理的废水包括普通青蟹加工废水、碎鱼地板排水、鱼淋洗槽排水、手工采摘扇贝排水和机械采摘扇贝排水,实验结果见表 5-16,其浓缩倍数可达 10 倍,上述五种废水浓缩液固体含量分别是 61000、680、2150、1920 和 13300mg/L。20L 的蟹加工废水浓缩液经离心干燥可获得 180g 的干燥固体、含 40%的蛋白质和 23%~45%的脂肪。实验表明,超滤具有相当高的透过流量,浓缩液富有营养物质,用超滤处理水产加工废水是一个可供选择的方法。

表 5-16 超滤处理水产加工废水的效率(%)

废水来源	COD	BOD ₅	TOC	TKN	TS	TSS
普通青蟹加工厂	50	50			30	85
碎鱼地板排水	80	90	80	70	30	80
碎鱼淋洗槽排水	85	80	75	65	15	90
手工采摘扇贝排水	60	55	50	45	15	
机械采摘扇贝排水	70	45	50		15	90

12. 医药工业

用超滤技术对四环素酸废液进行提纯时,可以除去抗菌素中的蛋白质杂质。经超滤提纯的四环素酸废液,一次结晶就可以得到合格的产品,有利于缩短工艺流程,节约原料,提高产量。

此外,超滤还可用于酶的分离浓缩,血液中转移因子的分离,各种蛋白质的分级,血液冻干前的连续脱水等。

四、放射性废水处理

1. 核电站放射性废水处理

超滤和反渗透相似,即废水在压力下通过膜,但是超滤膜比反渗透膜有更大更多的孔隙,因此所有可溶性物质可以通过膜,而那些高分子量的物质、胶体、SS 则不能透过膜。因为超滤膜是多孔的,可以在较低压力下以高通量产水,而反渗透则需较高压力。这一优点是因为高分子有机物的渗透压很低。蒙德实验室用 120L/min 的中间装置评价了超滤法,并且计划建立一个超滤、反渗透和吸附剂的放射性废水处理系统,以取得生产性规模的设计数据。

日本敦贺核电站已经安装了管式超滤组件用以代替以往的压力预涂层过滤器,这种设施在液体流通、反洗操作方面都比较容易,新改建的废水处理系统如图 5-30 所示。

为了使设备排水经过滤、离子交换脱盐处理后能作为反应堆装置一回路补充水,必须对废水中的悬浮物及离子成分进行一定程度的去除。悬浮物主要是放射性的 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和少量的 FeOOH 。这些放射性腐蚀产物的生成物粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下,采用一般过滤技术是很难截留住的,采用助滤剂虽然有效,但废物最终体积增大,有二次污染问题。因而近年来提出用超滤法来处理,这样既可减少二次污染,又可得到很高的浓缩比,为了减轻超滤膜的负担,在超滤之前先经电磁过滤器,这样可先除去具有磁性的氧化铁。超滤组件采用了易清洗的内压管式,为了便于了解敦贺电站新系统的特点,将现图 5-30 的虚线部分示于图 5-31 中。

该系统在 0.27MPa, 30℃ 操作条件下,试运转了 2000h,废水

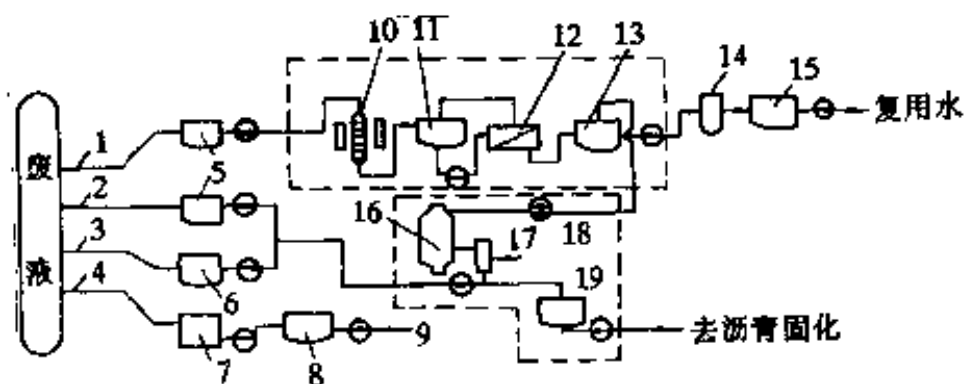


图 5-30 日本敦贺核电站放射性废水处理系统
 (虚线内表示新改造部分)1—设备排水,2—地面排水,3—化学排水;
 4—洗涤排水,5—收集槽,6—中间槽,7—活性炭过滤器,8—洗涤
 排水槽,9—稀释排放,10—电磁过滤器,11—UF 料槽,12—UF
 组件,13—处理水,14—脱盐器,15—样品槽,16—蒸发器;
 17—加热蒸汽,18—冷却水,19—浓缩液贮槽

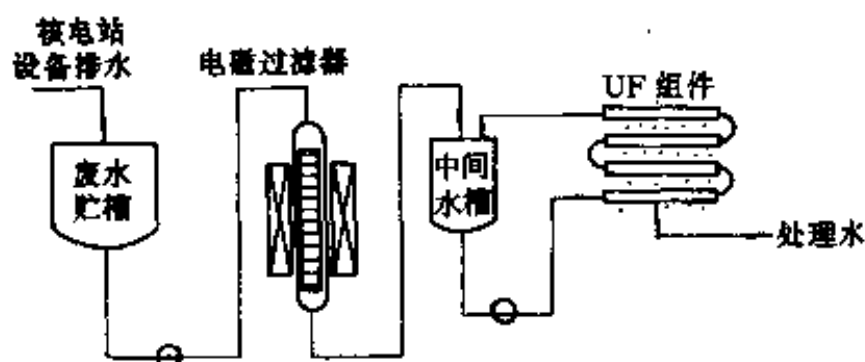


图 5-31 敦贺核电站超滤处理系统

水质在以下范围内波动:

原废水浊度	约 50mg/L
原废水电导率	1~10 μ S/cm
原废水 pH	6~7
原废水铁离子	2~20mg/L
处理水量	100~300L/(m ² ·h)

表 5-17 RO 和 UF 处理核电站放射性废水实例

名称	堆型	废水类型	生产能力/ $m^3 \cdot h^{-1}$	装置类型	主要技术指标	运行 时间 /a
西尾公司	PWR	洗衣房,淋浴水	$1m^3/(m^2 \cdot d)$	管式 RO	B 去除率 90% 核素 99% 浓缩 50 倍	1972
蒙特实验室	LWR	洗衣房,淋浴水,实验室,铜系元素废水	6.8	中空纤维 UF	总 α 去除 93.8%~99.9% 浓缩 100~200 倍	1977
			9.1	UF-RO 联合系统	核素去除率 98%~99.9% 浓缩 100 倍	1980
鲁宾逊 ^{2#}	LWR	洗衣房、淋浴、堆冷却水、设备冲洗、核燃料后处理排水	0.5	管式 RO	总 β 去除率 90%~98% 浓缩 2 倍	1972
洛基佛拉茨	LWR	低放废水、化学污水	4.0	卷式 RO	核素去除率 99% 浓缩 50 倍	1978
哈利斯	LWR	洗衣房、地面冲洗水	6.8	卷式 RO	水回收率 90%	1980
包因特, 毕契	LWR	洗衣房、淋浴水	0.4	管式 RO	核素去除率 99% 浓缩 100~200 倍	1972
包因特, 毕契	LWR	洗衣房、淋浴水	0.5	中空纤维 RO	核素去除率 90%~99% 浓缩 2 倍	1973
奇纳	LWR	洗衣房、淋浴水	0.3	管式 RO	核素去除率 95%~99.3% 浓缩 400 倍	1972
奇纳	LWR	洗衣房、淋浴水	0.5	管式 UF		1978
巴尔斯特克	KWR	反应堆冷却水	0.5	管式 RO	核素去除率 94%~98% 浓缩 30~300 倍	1973
爱塔荷	LWR	核燃料贮存池	5.7	RO		
TERA	PWR	堆冷却水		UF/RO	硼酸回收	

试验结果表明,超滤是完全适用的。对透过水的分析结果表明 Co^{60} 、 Mn^{54} 有很高的分离效率,每运行 50h 后用海绵球清洗膜一次,透水量基本得到恢复。试验用海绵球清洗上千次,未发现膜面有擦伤。试验还表明废水在管内流速与透水量存在着 1 个临界值,在临界值以下,透水量急剧下降,使用了两个类型组件,它的流速均保持在 $2\sim 2.5\text{m/s}$ 。目前核电站放射性废水处理,已有不少应用超滤和反渗透法的,RO 和 UF 处理核电站放射性废水实例见表 5-17。

2. 超滤分离低浓度的铯和锶

在原子能研究中,非活性和微活性操作都会产生低水平的 Cs^{137} 和 Sr^{90} 放射性废水,用超滤可以进行分离。

英国 J. S. 米切艾尔(J. S. Micheal)等人用 CA 膜对含 Cs^{137} 和 Sr^{90} 的废水进行分离实验,操作压力 0.28MPa ,膜面流速 2m/s ,透过水量 $1.6\sim 2.0\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。一定量的放射性废水引入料液槽后,加入化学试剂,生成亚铁氰酸盐或氢氧化铁胶体以吸附放射性物质,用超滤装置进行浓缩后进入分离槽,浓缩的胶体靠重力自然下沉,定期排出去固化或作其它处理。上清液返回料槽循环处理,达到排放标准时与超滤透过水合并排放或回用。

这种处理体系中,选择化学试剂是很重要的。例如对含 Cs^{137} 的放射性废水,不加任何化学试剂,超滤对 β -射线的去除率仅 8%,如果加入 0.5mg/L 的 Cu^{2+} 和 0.8mg/L 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$,去除率则提高到 98%。可浓缩 50 倍,有利于以后的处理。

对于含 Cs^{137} 和 Sr^{90} 的混合放射性废水,除加 Cu^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 外,还需加入藻酸钠,这时超滤对 β -射线的去除率是 90%,对 Cs^{137} 的去除率是 99%。

我国上海原子核所用磺化聚砜膜 UF 组件与离子交换联合流程处理放射性废水。试验发现联合流程要比单纯离子交换法对放射性核素去除率高,截留率随阳离子电荷和半径的增大而增加,对放射性核素的去除顺序为

$$\text{Zr}^{95} > \text{Nb}^{95} > \text{F} \cdot \text{P} > \text{Cs}^{137}$$

五、超滤的其它应用

超滤除了在水处理方面的应用外,其它方面还有着更广泛的应用。例如:在食品工业中从干酪乳清中回收乳清蛋白,脱脂乳的浓缩,从大豆蒸煮汁中回收蛋白质,酶制剂的生产和提纯,马铃薯淀粉加工中回收淀粉,酒和酒精饮料的精制,酱油脱色,果汁浓缩等。在医药工业中血清蛋白的浓缩,人生长激素的提纯浓缩,人工血液的制造,菌苗、病毒的浓缩,以及中草药的精制与浓缩等。

超滤在我国的应用领域十分广泛,特别是在工业废水处理方面虽已显示出它的优越性,而潜在优势仍十分巨大。随着生物工程、食品工业、医药工业及环境保护等方面的应用要求,超滤膜将朝着如下方向发展:

(1)截留分子量范围从数百、数千、数万乃至几百万 $\sim 0.1\mu\text{m}$ 的超滤膜的研制,即与反渗透和微滤膜交界部分超滤膜的研制,主要用于小分子有机物分离浓缩和细菌病毒的去除。

(2)耐高温的合成聚合物膜和无机超滤膜的开发和研制,这类膜的主要优点是可用于高压蒸汽消毒,这对生物工程及医药工业来说是极为重要的。

(3)耐污染超滤膜的研制,膜污染是超滤应用中经常遇到的难题,若对不同应用对象,选择不同耐污染的膜,无疑可大大延长膜的使用寿命,增大处理能力,减少清洗时间和次数,从而可节省投资和运行费用,这对超滤技术的扩大应用具有十分重要意义。在生物工程和医药工业中,还可提高有效成分的回收率。

(4)广泛开展超滤的应用研究,认真解决不同应用领域的工程技术问题,扩大其应用领域。

总之,随着超滤技术的发展,超滤膜新品种的不断出现,超滤技术的应用将会不断地扩大和发展,前景是十分广阔的。

第六章 微孔过滤

第一节 概 述

微孔过滤(Microporous Filtration 缩写为 MF,简称微滤)与反渗透、超滤均属压力驱动型膜分离技术,所分离的组分直径为 $0.03\sim 15\mu\text{m}$,主要除去微粒、亚微粒和细粒物质。微孔过滤多用于半导体工业超纯水的终端处理;反渗透的首端预处理;在啤酒与其它酒类的酿造中,用以除去微生物与异味杂质等。其过滤对象还有细菌、酵母、血球等微粒。

目前在反渗透、超滤和微滤三种膜分离技术中,以微滤的应用最广,据1993年世界膜分离市场统计,RO占9.0%,UF占8.0%,而MF占35.0%。由此可见MF在膜分离技术中的地位是绝对不容忽视的。MF、UF和RO三种方法的过滤范围如图6-1所示。

第二节 微孔过滤

一、微孔过滤原理

微孔过滤是以静压差为推动力,利用筛网状过滤介质膜的“筛分”作用进行分离的膜过程,其原理与普通过滤相类似,但过滤的微粒在 $0.03\sim 15\mu\text{m}$,因此又称其为精密过滤,是过滤技术的最新发展。以血清分离为例,其原理如图6-2所示。

微孔滤膜具有比较整齐、均匀的多孔结构,它是深层过滤技术的发展,使过滤从一般只有比较粗糙的相对性质过渡到精密的绝对性质。在静压差作用下,小于膜孔的粒子通过滤膜,比膜孔大的粒子则被截留在膜面上,使大小不同的组分得以分离,操作压力为 $0.7\sim 7\text{kPa}$ 。

二、微孔滤膜的截留机理

叶凌碧等通过电镜观察认为,微孔滤膜的截留作用大体可分

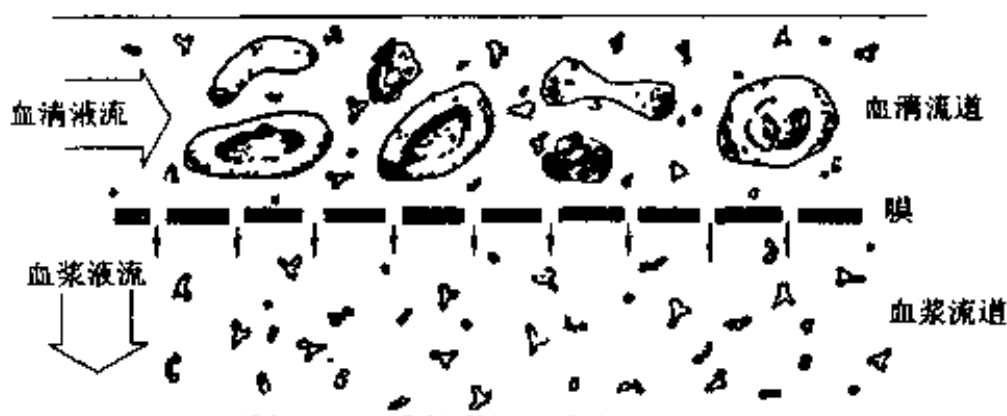


图 6-2 微孔过滤原理(血清分离)

为以下几种：

(1)机械截留作用。指膜具有截留比它孔径大或与孔径相当的微粒等杂质的作用，即筛分作用。

(2)物理作用或吸附截留作用。如果过分强调筛分作用就会得出不符合实际的结论，普什(Pusch)等人认为，除了要考虑孔径因素外，还要考虑其它因素的影响，其中包括吸附和电性能的影响。

(3)架桥作用。通过电镜可以观察到，在孔的入口处，微粒因为架桥作用也同样可以被截留。

(4)网络型膜的网络内部截留作用。这种截留是将微粒截留在膜的内部而不是在膜的表面。

微孔膜各种截留作用如图 6-3 所示。

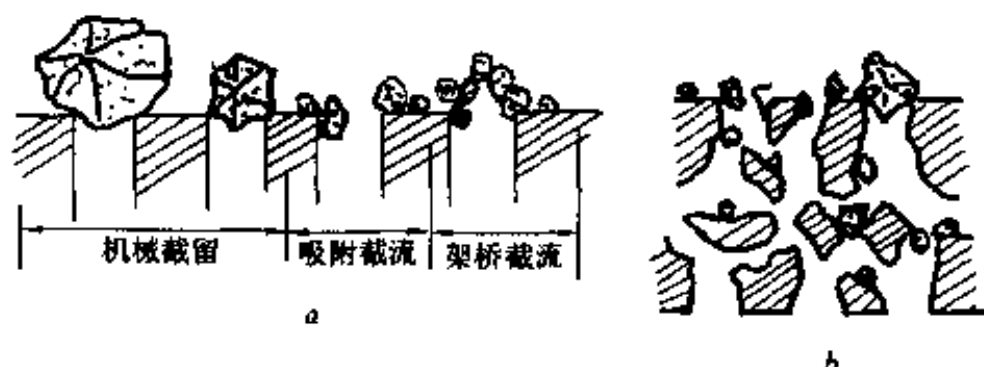


图 6-3 微孔膜各种截留作用示意图

a—在膜的表面层截留；b—在膜内部的网络中截留

由此可见,对滤膜的截留作用来说,机械作用固然重要,但微粒等杂质与孔壁之间的相互作用有时较其孔径大小显得也很重要。

第三节 微孔滤膜

一、微孔滤膜的特性

过滤介质一般可分为深层过滤介质和筛网状过滤介质两种。在常规过滤介质中,如滤纸、布、毡、砂石等,它们呈不规则交错堆置的多孔体,孔形极不整齐,无所谓孔径大小。而筛网状过滤介质,具有形态整齐的多孔结构,过滤时近似于过筛机理,使所有比网孔大的粒子全部拦截在膜表面上,其特点如下:

(1)微孔过滤膜常用纤维素酯或工程塑料制成,膜内孔径是比较均匀的贯穿孔,孔隙率占总体积的70%~80%,能将液体中大于额定孔径的微粒全部阻拦,过滤速度较快。孔隙率 ϵ 可由下式求得:

$$\epsilon = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_i}\right) 100\% \quad (6-1)$$

式中 ρ_0 ——微孔滤膜的表观密度, g/cm^3 ;

ρ_i ——制膜材料的真密度, g/cm^3 ;

ϵ ——孔隙率,即滤膜中的微孔总体积与微孔滤膜体积的百分比。

过滤速度 J_w 可由下式求得:

$$J_w = \frac{V}{S_m t} \quad (6-2)$$

式中 J_w ——过滤速度, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

V ——液体透过总量, cm^3 ;

S_m ——膜的有效面积, cm^2 ;

t ——过滤时间, s 。

(2)微孔滤膜是均匀的连续的高分子多孔体,过滤中不会遇到滤材污染滤液的问题,也不会因压力升高,导致大于孔径的微粒穿

过滤膜,即使压力波动,也不会影响过滤效率。由于膜的质地薄,吸附滤液或滤液中有效成分少,故可减少滤液中贵重物质的损失。

(3)微孔滤膜近似于一种多层叠置筛网,阻留作用限制在膜的表面,极易被少量与孔径大小相仿的微粒或胶体粒子堵塞。因此,在许多场合中,必须以深层过滤为预过滤,才能充分发挥其作用,并延长膜的使用寿命。

(4)微孔膜的形态结构可分为三种:1)通孔型如核孔膜;2)网络型,这种膜的微观结构与开孔型的泡沫海绵相类似,膜结构属于对称的;3)非对称型,可分为海绵型与指孔型两种,这是应用较多的膜品种之一。

二、微孔滤膜的制备方法

微孔滤膜可由硝化纤维素(CN)、醋酸纤维素(CA)及CN-CA混合物制得。多孔CN微孔滤膜的典型浇铸液配方是:将CN(5%)溶于甲基醋酸酯(54.2%)、乙醇(23.7%)、丁醇(12.3%)、H₂O(3.3%)和甘油(1.5%)(以上均为质量分数)混合制得铸膜液。

另一种醋酸纤维素微孔滤膜(CA膜)的典型配方是:二醋酸纤维素(6%~8%),丙酮(82%~94%),其它添加剂(占溶剂的3%~30%)混合制得铸膜液。

如将硝酸纤维素与醋酸纤维素(以8:2的比例混合)混合物(5%~20%),丙酮(30%~50%),添加剂(30%~50%)及沉淀剂(1%~5%)混合则可制得铸膜液。

微孔滤膜的制备方法有以下几种。

1. 自然蒸发凝冻法

它是一种相转化法,目前使用最广的纤维素酯微孔膜主要是用此法制造。其基本原理是将纤维素酯溶于特定的混合溶剂中,经过滤、除气后在金属或塑料带上流延成薄层,在一定温度、湿度下,让溶剂蒸发而成膜。其工艺流程如下:

混合纤维素铸膜液→搅拌溶解→过滤脱泡→流延液层→蒸发

干燥→微孔膜→测试剪裁→成品膜

2. 急骤凝胶法

急骤凝胶法也是利用相转化方法成型的,它是将膜液在玻璃板上流延成薄层,而后放入冰水中或其它凝固浴中,使溶剂与水立即相互扩散,急骤地造成相分离,形成凝胶。待凝胶层中剩余溶剂和添加剂进一步被凝固的液体取代后而形成多孔膜。

3. 溶出法

溶出法是在制膜基材中混入某些可互溶的水溶性(或其它溶剂可溶的)高分子材料,或与水溶性固体细粉混炼,成膜后用水或其它溶剂将水溶性物质溶出,从而形成多孔膜。

4. 热压延流法

它是将工程塑料同能互溶的致孔聚合物或增塑剂之类物质,加热熔融成液体,进行热压流延成薄膜层,继而冷却形成凝胶结构,再浸入萃取液中,除去致孔物质或增塑剂即成多孔膜。

5. 核径迹微孔滤膜

由放射性同位素裂变而产生的碎片在撞击和穿透某些固体物质时,在一定条件下,形成细小径迹。如将射线以平行束射向一些高分子薄膜,使膜形成均匀和密度适当的径迹,然后用侵蚀剂将此径迹扩大,形成一定孔径的小孔,即成微孔滤膜。这种膜对微粒的吸附或阻留较普通微孔膜孔径小得多,因此对于胶体、粗金溶胶等贵重物质的处理有一定价值。

三、微孔滤膜的种类和应用范围

由于微孔滤膜的材质不同,微孔滤膜的品种较多,膜体孔径各异,现简介如下。

1. 硝酸纤维滤膜(CN 膜)

这种膜成本低,亲水性好、耐热温度为 75℃,可以热压灭菌(120℃, 30min),但由于易燃,使生产运输不安全。主要用于纯水制备,药品针剂水过滤,临床输液,果汁、酒类饮料过滤,还用于环境尘粒、饮料、油类的检验分析等。

2. 醋酸纤维素膜(CA 膜)

这种膜强度高,成本较低,亲水性好,生产安全,耐低级醇类,热稳定性较好,使用温度为 75℃,耐热压灭菌(180℃,30min),主要用于除去微粒,无菌过滤及检验分析等。适用于烃类过滤,酒类和低级醇类过滤,医疗临床及无菌分析等。

3. 混合纤维膜(CN-CA 膜)

膜性能较好,成本低、亲水性好,正常使用温度为 75℃,可热压灭菌(120℃,30min)。适用于烃类过滤,能够代替硝酸纤维素应用于制药工业及电子工业液体过滤,也用于生物化学、微生物学、临床医疗诊断、水质、酒类、油料的检验分析等。

4. 聚酰胺滤膜

膜性能好,成本较高。可在一般室温下使用。能耐碱,在酮、酯、醚及高分子量醇类中不易被侵蚀。但不耐酸,可用于过滤弱酸、碱和一般有机溶剂。也可用于电子工业抗蚀剂的过滤。

5. 聚氯乙烯疏水性滤膜

这种膜原材料较便宜,但制膜溶剂较贵,故生产成本较高。适用于强酸和碱性液体的过滤。可用于化学工业的一般溶剂过滤。但不耐温,不便消毒。

6. 再生纤维滤膜

这种膜强度高,耐溶剂性好,适用于非水溶剂的澄清或除菌过滤,主要用于过滤各种有机溶剂。可用蒸汽热压法或干热消毒。

7. 聚四氟乙烯强憎水性滤膜

这种膜热稳定性高(-180~250℃),化学稳定性高,耐强酸强碱和各种有机溶剂。能用于蒸汽、各种有机溶剂、强酸、强碱及各种腐蚀性液体的过滤,适用面很广,但价格昂贵。

国外一些厂商生产的微孔滤膜的规格及性能见表 6-1。我国生产和研制的部分微孔滤膜性质见表 6-2。

常见的 MF 滤芯为长 245mm,外径 70mm,内径 25mm,滤膜呈折叠状。这种形式的滤器与其它滤材的滤器(如滤纸、滤布、砂棒及烧结的多孔材料滤器)相比,具有体积小、孔隙率大、过滤面积

大、滤速快、强度高、滤孔分布均匀、使用寿命长等特点。过滤时介质不会脱落、没有杂质溶出、无毒、使用和更换方便,适合用于过滤悬浮的微粒和微生物。MF 滤除微粒及微生物的效率见表 6-3。

表 6-1 国外一些微孔滤膜产品的规格和性能

(由 Millipore 公司生产的商品膜)

型号	材质	平均孔径/ μm	水流速/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	空气流速/ $\text{L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	孔隙率/ %	气泡点/ MPa	可被水 萃取物 /%
MF-millipore							
SC	混合纤维	8.0	630	65	74	0.028	6.0
SM	同上	5.0	400	32	84	0.042	6.0
SS	同上	3.0	296	30	83	0.070	6.0
RA	同上	1.2	222	20	82	0.084	5.0
AA	同上	0.80	157	16	82	0.112	4.0
DA	同上	0.65	111	9	81	0.134	3.0
HA	同上	0.46	38.5	4	79	0.232	2.5
PH	同上	0.30	29.6	3	77	0.281	2.0
GS	同上	0.22	15.6	2	75	0.387	2.0
VC	同上	0.10	1.5	0.6	74	1.76	1.5
VM	同上	0.05	0.74	0.5	72	2.64	1.5
VS	同上	0.025	0.15	0.2	70	2.52	1.5
Fluoropore							
FA	聚四氟乙烯	1.0	90	16	85	0.021	—
FH	同上	0.5	40	8	85	0.049	—
FG	聚四氟乙烯	0.2	15	3	70	0.91	—
Mitex							
LC	聚四氟乙烯	10.0	126	14	68	0.004	—
LS	同上	5.0	51.9	9	60	0.006	—
Polyvic							

续表 6-1

型号	材质	平均孔径/ μm	水流速/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	空气流速/ $\text{L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	孔隙率/ %	气泡点/ MPa	可被水 萃取物 /%
BS	聚氯乙烯	2.0	23.1	19	79	0.028	3.2
BD	同上	0.6	33.3	3	73	0.070	3.2
Celotrate							
FA	醋酸纤维	1.0	178	7	74	0.098	—
EH	同上	0.5	49.6	4.5	72	0.197	—
EG	同上	0.2	15.6	2.2	71	0.387	—

表 6-2 我国生产和研制的部分微孔滤膜的性质

膜材料	生产和研制单位	平均孔径/ μm	通量/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	孔隙率/ %	厚度/ μm	备注
混合纤维 素(CN-CA)	上海医工院	0.1	2		110~115	通量在 20℃, 0.026 MPa 下测 得, (国家海 洋二所提供)
	江西庆江化工厂	0.15	6		110~115	
	国家海洋二所	0.20	12	72	110~115	
	上海第十制药厂	0.30	24	73	110~115	
	上海集成制药厂	0.40	36		110~115	
	北京化工学校	0.45	43	76	110~115	
	苏州净化设备厂	0.65	71	78	110~115	
		0.80	108	81	120~160	
		1.2	120	82.6	120~160	
	3.0	136		120~160		
聚 网	北京工业大学	1.00	0.22			实验室研 究阶段
		1.20	7.94			
		1.50	14.0			
		1.90	30.0			
		2.20	58.0			
		3.00	77.5			

膜材料	生产和研制单位	平均孔径/ μm	通量/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	孔隙率/ %	厚度/ μm	备注
聚苯砜酰胺	大连化物所	0.2	4.5	68	150±30	
		0.3	7.5	68		
		0.45	10.3	70.8		
		0.65	20.0	72		
		0.80	38.7	74		
		1.20	46.5	76		
醋酸纤维素和三醋酸纤维素混合物	无锡化工研究所	0.45	6.1			
		0.65	15.6			
		0.80	20.7			
		1.20	31.1			
		3.0	41.5			
		5.0	62.5			
增强 CN-CA CN-CA CN-CA	核工业八所	0.22	12.5			0.5MPa 75℃
		0.45	22.5			
		1.0	28.3			
CN-CA CN-CA	无锡超滤设备厂	0.22	8.3			0.5MPa 75℃
		0.45	9.3			

表 6-3 MF 滤除微粒及微生物的效率

测试微粒	球形 SiO_2	球形聚苯乙烯		细菌	热源
直径/ μm	0.21	0.038	0.085	0.1~0.4	0.001
去除率/%	>99.99	>99.99	100	100	>99.997

第四节 微孔过滤装置及操作要求

一、小型吸滤器

最简单的微孔过滤装置和实验室普通吸滤装置相同,如图 6-4 所示,滤筒上、下两部分用夹子夹紧,或藉螺纹旋紧,滤膜夹在中间。这是处理液与滤液同方向流动,由于被截留物不断向膜表面沉降,而且越积越厚,很快将膜孔堵住使滤速下降,所以这种装置只

能在小规模间歇使用。

二、板框式过滤装置

和反渗透、超滤一样，微孔过滤的组件也有板框式、管式、螺旋式和中空纤维式等多种结构形式。

在进行微孔过滤时，如果处理量比较大，微滤装置必须采用具有错流设计的形式。所谓错流是指处理液的流动方向与滤液的流动方向成交叉状态(成直角)。

工业上应用的微孔膜过滤设备主要有筒式和板框式两种，一种多层板框式微孔滤器如图 6-5 所示，一种筒式大容量微孔滤器如图 6-6 所示，它们大都是仿效普通过滤器的概念设计的。板框式滤器常使用多层板式，大型筒式过滤器常用几十根管子组成，在使用一定时间后，滤膜被堵塞就要把整个内芯换掉。

三、微孔 PE 管过滤机

PE 微孔管是由上海医工院研制，已由温州东瓯水处理器厂生产，它是由烧结陶瓷、塑料及不锈钢等材质制成的，其孔径可根据需要而制成系列产品，用于不同的分离场合，这也是一种精密过滤装置，已得广泛应用。其缺点是微孔易堵塞，使用中须定期水洗或空气反吹，或用酸、碱或其它溶液进行再生。这类产品也有用于反渗透和超滤的前端预处理。

四、过滤操作要求

1. 料液的预处理

微孔滤器属于筛网型结构，对固体粒子容纳量较少，特别是大小与膜孔径相仿的粒子或胶体最易堵塞膜孔，除了过滤量少或料液中固体含量极少的情况外，一般料液应先经预过滤处理，如用超细玻璃纤维作预过滤或作预滤层使用。

2. 过滤速度

微孔滤膜的孔隙率很高，可占膜面积的 80%，过滤阻力小，因

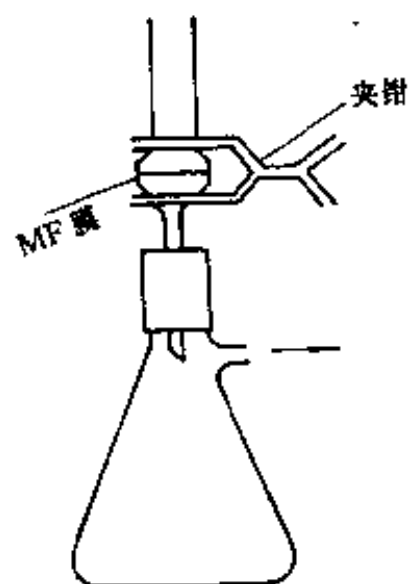


图 6-4 实验室
用小型微孔过滤器

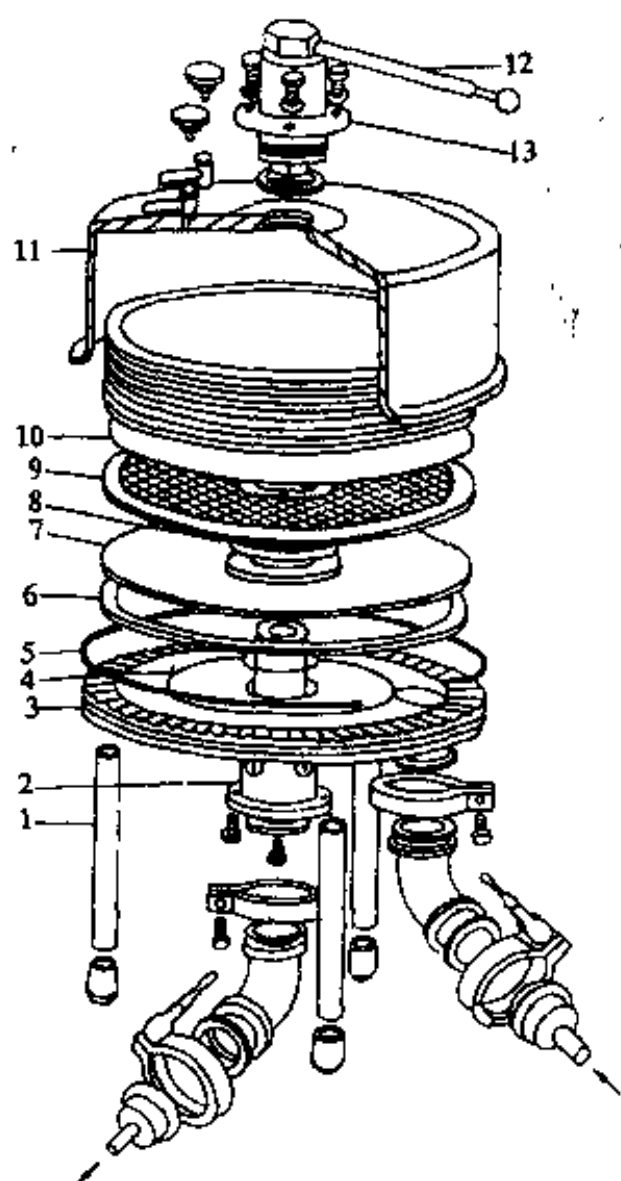


图 6.5 多层板框式微孔膜滤器

- 1—支座, 2—中心轴, 3—底座, 4—中心轴 O 型密封圈;
 5—底座 O 型密封圈, 6—大垫圈, 7—支撑板, 8—小垫圈,
 9—支撑网, 10—过滤膜, 11—外壳, 12—手柄, 13—制动圈

此过滤速度较快。影响滤速的因素有：滤膜的有效面积、膜两侧压力差、孔径大小、孔的均匀性、孔隙率、粘度、温度等。各种膜对纯水的透过速度可由产品说明中查到，过滤时采用正压或负压均可。

3. 过滤系统的清洗和消毒

过滤系统在使用过程中，被截留物往往沉淀在膜面甚至到结构内部，使阻力增大透水量下降，当下降到一定值后，应当进行清洗，如果严重时需要更换新膜。同时由于使用过程中的细菌污染，

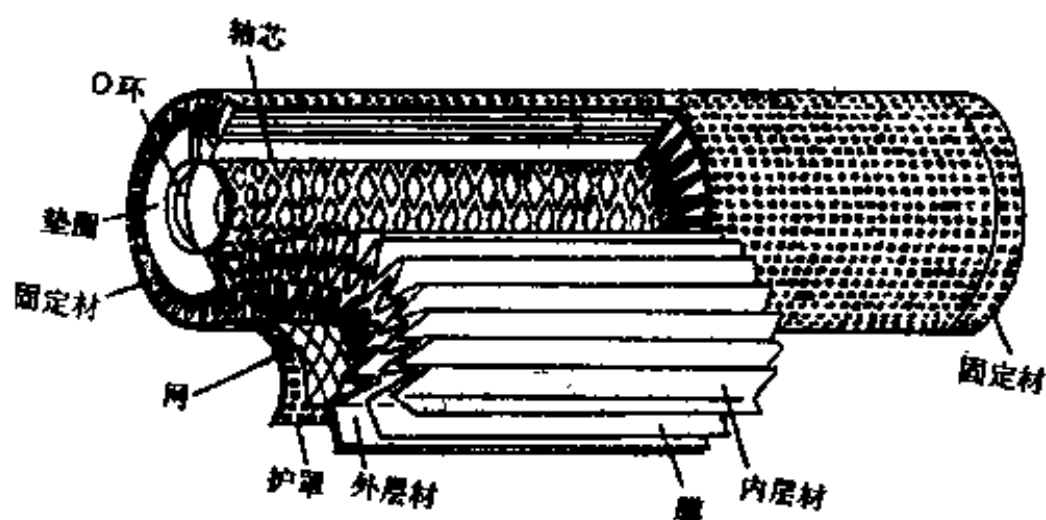


图 6-6 筒式大容量微孔膜滤器

还必须进行消毒处理,这种消毒往往是在高压釜中进行的蒸汽消毒。

第五节 微孔过滤在水处理方面的应用

一、电子工业、半导体及医药工业中制取高纯水

微孔滤膜作为绝对过滤在电子工业、半导体和医药工业中制备高纯水通常采用的流程是:

原水→絮凝沉淀→砂、无烟煤过滤→加氯消毒杀菌
→深层过滤→活性炭吸附→阳离子交换→阴离子交换
→阳、阴混合床→微孔过滤→用户。

原水→絮凝沉淀→砂、无烟煤过滤→加氯杀菌消毒
→预过滤→反渗透(或超滤)→阳、阴离子交换混合床→
微孔过滤→用户。

在高纯水制备中微孔过滤的主要作用是:

(1)阻止中心造水系统中各单元释放的活性炭粉、树脂粉、微生物污染物进入分配系统;

(2)减少用户的微粒污染程度;

(3)在中心造水系统中除去大量微粒,可以大大延长使用点微滤膜的使用寿命。

在医药工业中,注射液中微粒物质的去除,也采用深层过滤和微孔过滤的联合处理方法。

纯水或高纯水系统一般是在预处理、水质除盐基础上,增加后处理工序。后处理工序的任务是深度除盐,并配以杀菌,微细过滤等手段,使水质符合要求。

常用后处理系统可分为两种类型:

(1)采用终端装置的系统。终端装置系指在纯水使用前的最终处理装置,根据出水水质不同,分为两种组合形式。

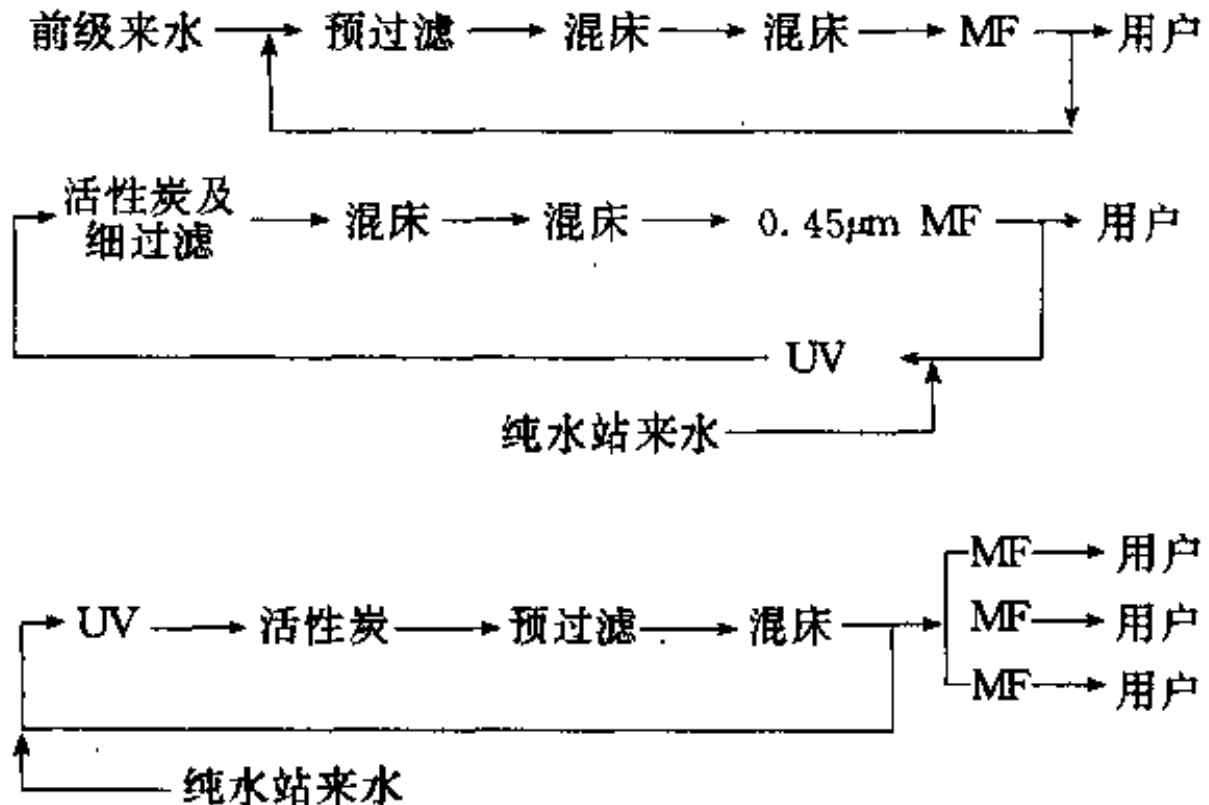
1)常用纯水的场合。组合形式如下:

前级来水 → 1 μ m MF → 0.4 μ m MF → 纯水

前级来水 → 终端混床 → 1 μ m MF → 纯水

前级来水 → 1 μ m MF → 终端混床 → 0.45 μ m MF → 纯水。

2)混床与微滤为主的小循环系统。组合形式如下:



该系统出水水质可达 14~15M Ω ·cm,达到高纯水水质要求。

微滤主要是分离病毒、细菌、胶体及悬浮微粒,以分离溶液中

大于 $0.05\mu\text{m}$ 的微细粒子为特征,切割分子量值大于 100 万。在水的精制、药物中细菌和微粒的去除、生物和微生物的检测、化验以及医学的诊断等方面,微滤都显示出其独特的功效,因此它的应用范围十分广泛。

(2) 封闭循环后处理系统。经处理符合水质指标的纯水,一部分由供水管网直接供给各使用点,另一部分经供水管网循环回至后处理系统前水箱,形成封闭的循环供水系统。这种系统的优点是:

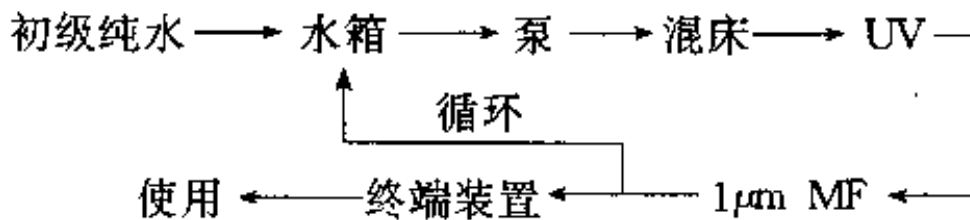
1) 水质较高的纯水在封闭管路中不受外界影响,易于保证用水点的水质。

2) 减少管网死角与管网材料对水质的污染。

3) 可以使系统启用初期不合格纯水回入水箱。

封闭循环后处理系统按其循环水质可分为用终端装置的循环系统与不用终端装置的循环系统两种。

1) 用终端装置的循环系统。其流程如下:



2) 不用终端装置的循环后处理系统。由初级纯水经混床、杀菌、微滤等处理,符合高纯水水质指标后可直接使用或在管网中循环。

二、矿泉水生产

南京化工大学徐南平介绍,他们生产的陶瓷微滤膜是一种品质优良的无机膜,其工业化设备用于矿泉水的生产试验取得了令人满意的效果。他们具体做法是:将深井水经砂滤泵后直接进陶瓷微滤装置,过滤出水卫生指标符合国家标准,透明度有明显提高,在工厂应用半年其性能稳定, 1m^3 装置产水量 $1\text{m}^3/\text{h}$ 以上,每周清洗一次,操作十分简便,对提高矿泉水质量起到了重要作用。在纯净水生产中微滤也是十分关键的一环。

三、油田采出水处理

浙江大学徐又一等人介绍,利用他们研制的聚丙烯微孔膜中空纤维装置,对胜利油田采出水进行处理获得成功。国内大部分油井采出的表层原油大都是油水共存的(有的油水比为3:7),经油水分离后,采出水要回灌到地层深处,以防地壳下沉。对回灌水的要求是除去 $0.5\mu\text{m}$ 以上的悬浮物及细菌。SS小于 1mg/L ,含油量小于 2mg/L 。而采出水本身水质差,其中矿化度高,SS含量高,含黑色原油,水温又高,很难处理,因此采出水回灌问题一直未能解决。采用聚丙烯中空纤维微滤装置作为终端滤器,其出口水完全达到回灌要求,为胜利油田建设解决了一大难题。同时也为全国各大油田提供了可供选择的油田采出水处理的新途径。

四、城市污水深度处理

目前由于水源紧缺,许多国家都在积极将城市污水处理后回用,日本对中水道系统就有法定要求,否则不能开工建设。日本中水道水处理的计划与目标如图6-7所示。在经过二级处理后微孔过滤作为深度处理手段,使处理水达到中水标准回用。

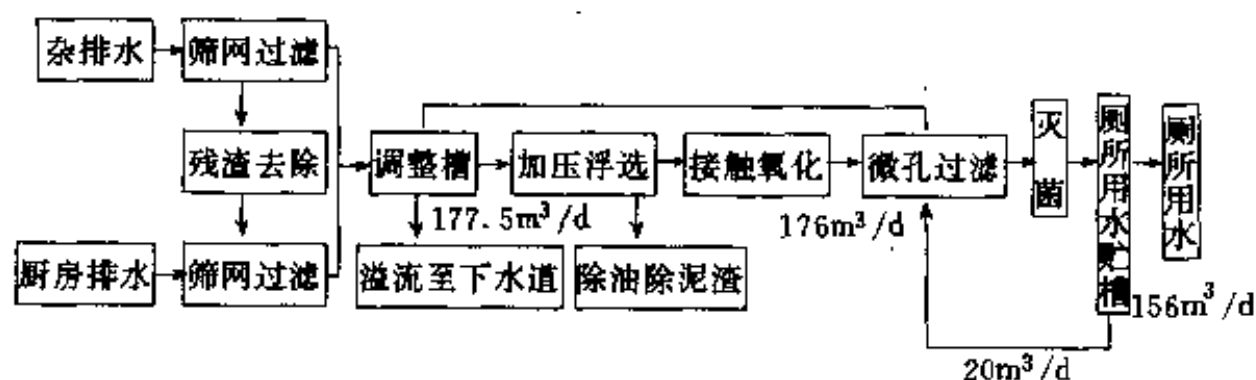


图6-7 中水道的计划与目标

五、其它方面的应用

医院、制药和微生物实验室用的药剂和溶液必须是灭菌的,用微滤膜可以方便而经济地制备这类无菌液体。

用孔径小于 $0.5\mu\text{m}$ 的微孔滤膜对啤酒进行过滤后,可脱除其中的酵母、霉菌和其它微生物,这样处理后啤酒清澈透明,存放期长且成本低。对于生啤酒用微滤处理代替以往的高温灭菌,可以保

表 6-4 微孔滤膜适用范围举例

孔径/ μm	用 途
12	微生物学研究中分离细菌液中的悬浮物
3~8	食糖精制,澄清过滤,工业尘埃重量测定,内燃机和油泵中颗粒杂质的测定,有机液体中分离水滴(憎水膜),细胞学研究,脑脊髓液诊断,药液灌装前过滤,啤酒生产中麦芽沉淀量测定,寄生虫及虫卵浓缩
1~2	组织移植,细胞学研究,脑脊髓液诊断,酵母及霉菌显微镜监测,粉尘重量分析
0.6~0.8	气体除菌过滤,大剂量注射液澄清过滤,放射性气溶胶定量分析,细胞学研究,饮料冷法稳定消毒,油类澄清过滤,贵金属槽液质量控制,光致抗蚀剂及喷漆溶剂的澄清过滤(用耐溶剂滤膜),油及燃料油中杂质的重量分析,牛奶中大肠杆菌的检测,液体中的残渣测定
0.45	抗菌素及其它注射液的无菌试验,水、饮料、食品中大肠杆菌检测,饮用水中磷酸根的测定,培养基除菌过滤,航空用油及其它油料的质量控制,血球计数用电解质溶液的净化,白糖的色泽检定,去离子水的超净化,胰岛素放射免疫测定,液体闪烁测定,液体中微生物的部分滤除,锅炉用水中氢氧化铁含量测定,反渗透进水水质控制,鉴别微生物
0.2	药液,生物制剂和热敏性液体的除菌过滤,液体中细菌计数,泌尿液镜检用水的除菌,空气中病毒的定量测定,电子工业中用于超净化
0.1	超净试剂及其它液体的生产,胶悬体分析,沉淀物的分离,生理膜模型
0.01~0.03	噬菌体及较大病毒(100~250nm)的分离,较粗金溶胶的分离

表 6-5 微滤、超滤与反渗透的比较

项 目	微 滤	超 滤	反 渗 透
使用的膜	微孔膜 核孔膜	非对称性膜,表层有微孔	表层致密的非对称性膜
操作压力/MPa	0.01~0.2	0.1~0.5	2~10
分离的物质	粒微大于 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子	$M_r > 500$ 的大分子和细小胶体微粒	$M_r < 500$ 的小分子物质
分离机理	筛分,膜的物理结构起决定作用	筛分,膜表面的物化性质有一定影响	非简单的筛分,膜物化性能起主要作用
水的渗透通量/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	10~20	0.5~5	0.1~2.5

持啤酒的原味,大大提高了生啤酒的质量。根据微孔滤膜孔径的大小不同,其适用范围见表 6-4,微滤与超滤、反渗透的原理与操作性能的比较见表 6-5。

第六节 微孔滤膜的发展趋势

微孔滤膜的发展趋势有以下几点:

(1)不对称微孔滤膜的研制。以前发展的微孔滤膜多为均匀结构膜,在使用中膜深层(内部)的吸留堵塞现象严重,很难清洗。由于不对称膜具有分离皮层孔小,支撑层孔大的特点,因此粒子或胶体仅在膜的皮面被截留,透过分离层的粒子不会在膜里面被吸留或堵塞,这一研制成果受到人们极大的注视。

(2)由气体扩散凝胶相转换向浸入凝胶介质相转换发展,气相扩散凝胶速度慢,所以生产效率低,且由于湿膜暴露于潮湿空气中时间较长,易产生缺陷,环境条件要求高,形成的膜是均匀结构膜,用洛布-索里拉金的方法制备不对称膜效率高,局部环境容易控制,关键是膜材料配方及制膜条件的选择。

(3)随着生物工程、医药和食品等工业的需要,无机不对称微孔膜受到人们重视,它的特点是耐高温,可用高压蒸汽消毒;耐压,可在较高压力下使用;耐酸、碱和耐化学试剂。因此可在苛刻条件下清洗,近几年来发展较快,取得了可喜的成果。

(4)在应用研究中,错流微滤是近年来研究较活跃的领域,它可以减轻膜的堵塞,延长使用寿命,提高处理量。目前有关组件设计,设备组装研制也较活跃。

(5)毛细管式膜具有膜表面积装填密度大,流体流动状态好(内压)和可以反冲洗等优点,在超滤膜过滤器中已得到广泛地应用;但在微孔膜研制中,尚处于开始研究阶段,关键是纺织出具有较好强度和可控孔径的不对称毛细管微滤膜,这包括膜材料的选择,制膜条件的研究等。

国内 RO、UF、MF 膜研究及生产单位见附录 2。

第七章 液 膜

第一节 概 述

液膜是 20 世纪 60 年代问世的一种新型膜分离技术。具有选择性分离作用的人造液膜是马亨(Martin)在 60 年代初研究反渗透脱盐时发现的。他把几个 mg/L 的聚乙烯甲醚加入盐水进料液中,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。这张液膜的存在使盐水的渗透量稍微下降一点,而选择透过性却显著增大。由于这张液膜是覆盖在固膜之上的,所以称其为带支撑体的液膜。

60 年代中期,美籍华人黎念之博士研究了液膜的形成法及渗透现象等,并于 1968 年发明了具有实用价值的乳化液膜。这种液膜具有很高的透过速度,而且选择性和分离效果都很高,从此为乳化液膜分离技术的工业应用奠定了基础。

到 70 年代初期,卡斯勒尔(E. L. Cussler)又研究成功了含流动载体的乳化液膜,使液膜的应用范围又进一步扩大。所谓流动载体,就是加入到液膜中的一种可溶性化合物,它能够在液膜内往返传递被分离的物质。由于流动载体的作用,液膜具有更高的选择性,因而它可以承担固体膜所不能胜任的分离要求。

液膜经历了带支撑体液膜、乳化液膜和含流动载体乳化液膜的三个不同发展阶段,以适应不同的待分离体系对分离操作的要求,随之也扩大了应用范围。液膜可以代替固膜分离气体,用液膜法去除载人宇宙飞船密封舱中 CO_2 的技术,已成功地用于宇宙空间技术中。在石油化工中,液膜可以用于分离那些物理、化学性质相似而不能用常规的蒸馏、萃取方法分离的烃类混合物。液膜在医学上可以用来捕获许多有毒物质,然后安全地排出体外。在仿生学方面,国外正在研究液膜人工肺和人工肾。液膜作为提取元素的新

工艺更是鼓舞人心。通过所谓“离子泵”效应,可以浓缩 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 U^{6+} 等金属阳离子,以及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等阴离子。随着液膜分离技术的开发研究,发现其应用前景十分广阔,遍及冶金、化工、医药、生化、环保、仿生、原子能等诸多领域。

目前美、英、日、法、苏、西德、加拿大等国都在进行液膜分离技术的研究,虽然它现尚处于早期发展阶段,但随着液膜技术的发展,以及新型流动载体的不断出现,液膜分离技术可能成为一种高效、快速的新型分离技术而受到重视。

我国液膜技术的研究始于 70 年代后期,首先从高等院校开始,如华南工学院、东北师范大学等,之后又在一些科研单位展开,如中科院大连化物所、上海市环保所等,近年来研究队伍在不断扩大,已取得了不少可喜的成果。液膜分离这一新兴技术将会在我国“四化”建设中发挥巨大作用。

第二节 液膜及其分类

一、液膜的定义

液膜就是悬浮在液体中的很薄一层乳液微粒。乳液通常是由溶剂(水或有机溶剂)、表面活性剂(作乳化剂)和添加剂制成的。溶剂构成膜的基体,表面活性剂含有亲水基和疏水基,可以定向排列以固定油水分界面而稳定膜形。通常膜的内相试剂与液膜是互不相溶的,而膜的内相(分散相)与膜外相(连续相)是互溶的,将乳液分散在第三相(连续相),就形成了液膜。

二、液膜的分类

按形状分液膜有三种,即液滴型、乳化型和隔膜型。液滴型液膜寿命短、不稳定易破裂,主要做研究用。乳化型液膜是液滴直径小到呈乳化状的液膜,这种液膜是目前研究和使用较多的一种。这种乳化液膜的液滴直径范围为 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$,乳化试剂滴直径范围为 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{cm}$,膜的有效厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。隔膜型液膜有支撑型和含浸型两种,前者是用赛璐玢膜从两侧以夹层状把液膜溶

液包围起来,后者是使液膜溶液含浸在聚四氟乙烯膜内而形成的,这也是一种颇有发展前途的液膜构型。三种类型的液膜如图 7-1 所示。

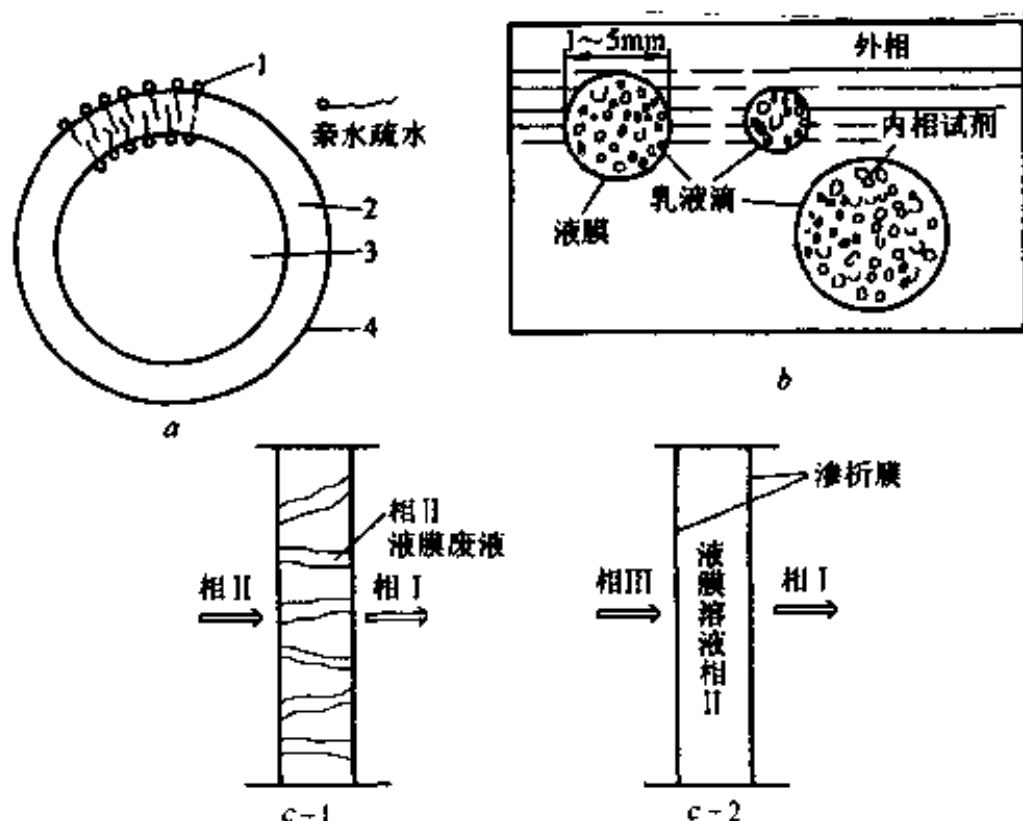


图 7-1 三种不同类型的液膜示意图

a—液滴型; b—乳化型; c—隔膜型(c-1 隔膜含浸型; c-2 隔膜支撑型)

1—表面活性剂; 2—液膜相 I; 3—试剂相 I; 4—连续相 II

按液膜的组成不同,可将其分为油包水型(W/O)和水包油型(O/W)两种。所谓油包水型(又称油膜),就是内相和外相是水溶液,而膜是油质的;所谓水包油型(又称水膜)就是外相和内相都是油质的,而膜是水质的,这两种膜的示意如图 7-2 所示。

按传质机理的不同可分为无载体输送的液膜和有载体输送的液膜两种。

无载体输送的液膜即是把表面活性剂加到有机溶剂或水中所形成的膜。这种液膜是利用溶质或溶剂的渗透速度差进行物质分离,渗透速度差愈大,则分离效果愈好。它可以用来分离物理、化学性质相似的碳氢化合物,从水溶液中分离无机盐以及从废水中去

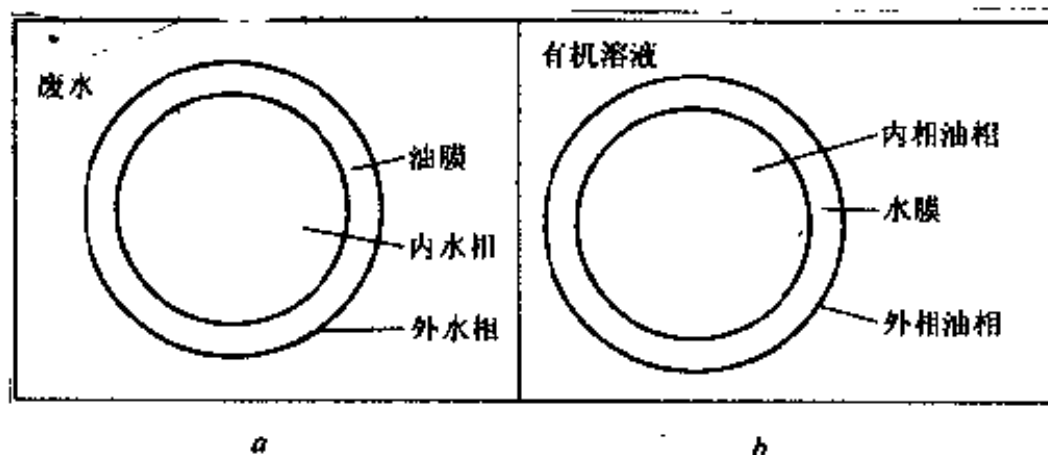
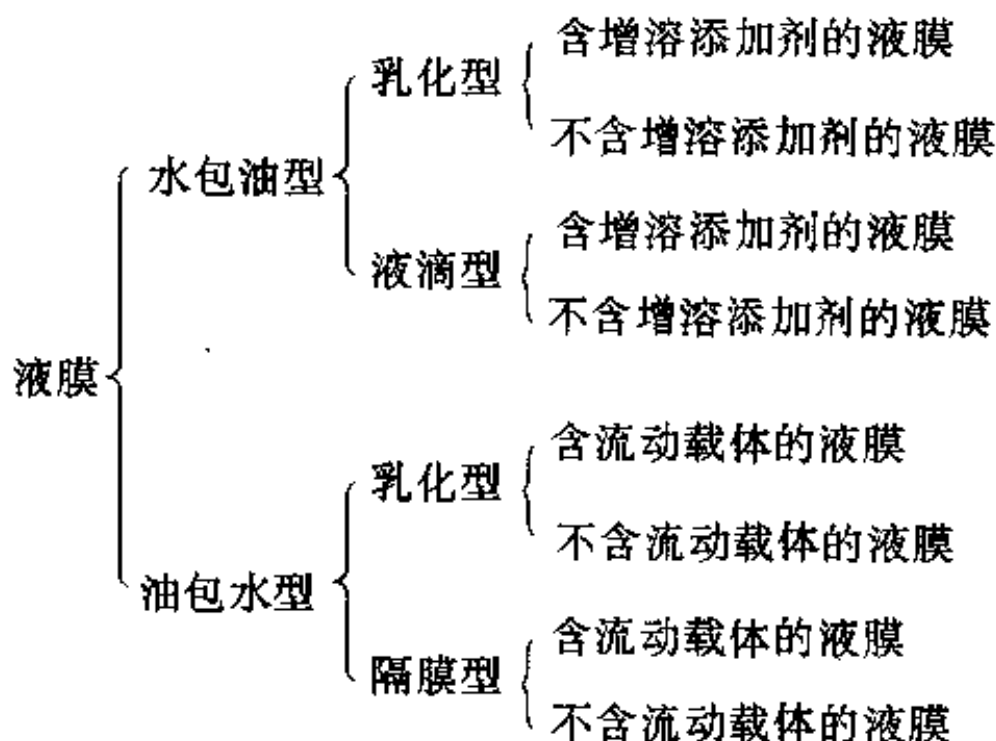


图 7-2 油膜(W/O)和水膜(O/W)示意图
 a—油膜(W/O), W/O/W 体系; b—水膜(O/W), O/W/O 体系

除有机物等。

有载体输送的液膜是由表面活性剂、溶剂和载体而形成的。其选择性分离效果主要取决于所加入的载体。载体在液膜的两个界面之间来回穿梭传递迁移物质,通过载体和被迁移物质之间的选择性反应,极大地提高了被迁移物质在液膜中的有效溶解度,特别是通过不断地给载体输送能量,可以实现从低浓区向高浓区连续地迁移物质。目前这种类型的液膜研究较多,发展较快,是一种更有成效的液膜。液膜的分类可以归纳如下:



表面活性剂由亲水基和疏水基两部分构成,两部分活性基团存在着所谓亲水亲油平衡——HLB(Hydrophile Lipophile Balance)值。如欲形成油包水型(W/O)液膜,可选用HLB值为3~6的表面活性剂,如欲形成水包油型(O/W)液膜,可选用HLB值为8~18的表面活性剂。

第三节 液膜分离机理

一、无载体液膜分离机理

液膜分离技术是目前正处于研究发展的新技术,其分离机理比较复杂。根据国内外的研究结果,提出了三种分离机理,即选择性渗透、化学反应(含滴内化学反应和膜中化学反应)及萃取和吸附等。液膜分离机理示意如图7-3所示。

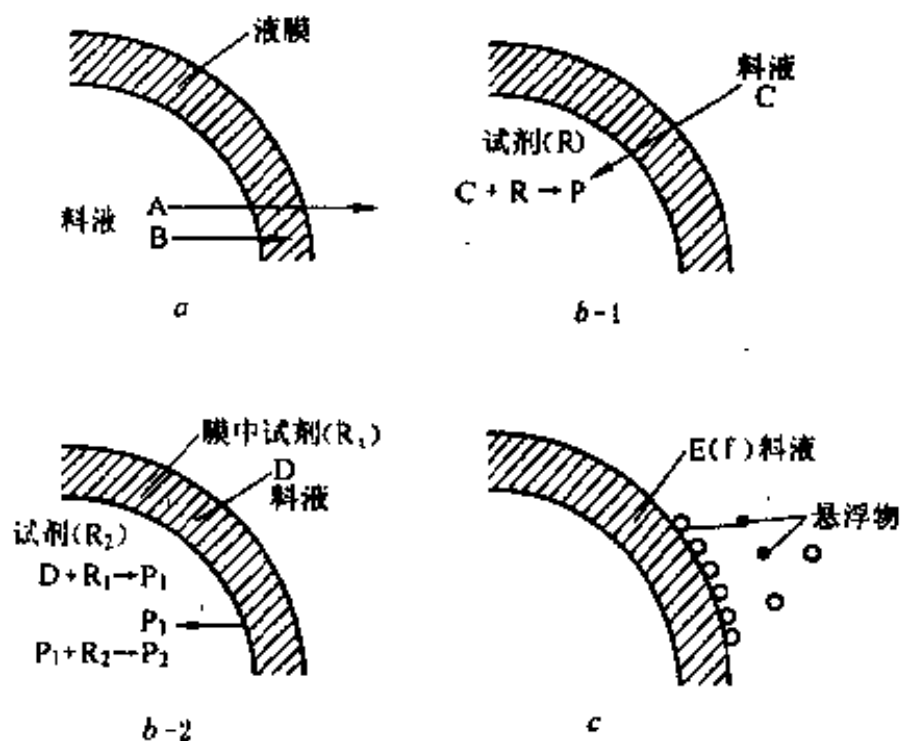


图 7-3 液膜分离机理

a·选择性渗透;b-1—滴内化学反应;b-2--膜中化学反应;c—萃取和吸附

1. 选择性渗透

图7-3a中表示两种不同碳氢化合物的混合液(A和B),由于它们在液膜中的渗透速度不同,经过一定时间,A透过膜面B透

不过从而达到分离的目的。在石油化工中分离烃类混合物属于这一类型。

2. 化学反应

(1) 滴内化学反应

图 7-3b-1 表示料液中被分离物 C, 通过膜进入滴内, 与滴内试剂 R 产生化学反应生成 P, 生成物 P 不能透过液膜。被分离物 C 在滴内浓度几乎为零, 维持着迁移过程很大的推动力, 使连续相中 C 物质不断地迁移到滴内, 直到滴内反应试剂消耗完为止。如处理水中的酚、氰、有机碱等均属于这种类型。

(2) 膜中化学反应

图 7-3b-2 表示料液中被分离物 D, 与膜内载体 R_1 产生化学反应, 生成络合物 P_1 , P_1 进入滴内又与试剂 R_2 反应生成 P_2 , 分离物即从膜中转移到膜内。其中 R_1 类似于萃取剂, R_2 类似于解脱剂。如重金属废水中离子的去除过程等属于这种类型。

3. 萃取和吸附

图 7-3c 表示的液膜分离过程, 具有萃取和吸附的性质, 它能把有机化合物萃取和吸附到碳氢化合物的薄膜, 也能吸附各种悬浮的油滴及悬浮固体等。

二、有载体液膜分离机理

含有流动载体的液膜分离过程主要决定于载体的性质, 由于载体主要有离子型和非离子型两类, 其分离机理有如下两种。

1. 逆向迁移

它是指膜中含有离子型载体时, 溶质的迁移过程, 载体在膜内的一侧与欲分离的溶质离子结合, 生成络合物在膜中扩散, 而扩散到膜的另一侧与同性离子(供能溶质)进行交换。由于膜两侧要求电中性, 在某一方向一种阳离子移动穿过膜, 必须由相反方向另一种阳离子来平衡。所以待分离溶质与供能溶质的迁移方向相反, 这种迁移称为逆向迁移。它与生物膜的逆向迁移过程类似, 这种迁移机理可由图 7-4 来说明。

在逆向迁移过程中, 溶质 1 和溶质 2 与载体分别发生如下反

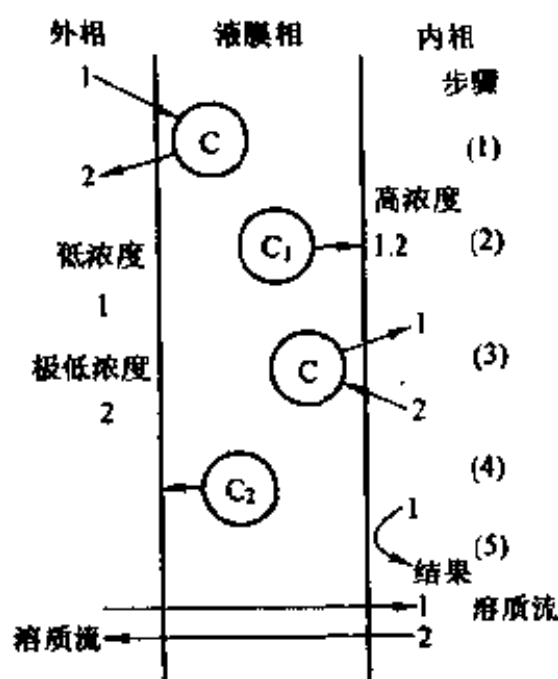
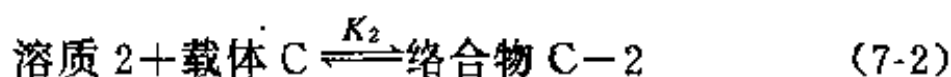


图 7-4 逆向迁移机理

(1)—载体 C 与溶质 1 反应,同时放出供能溶质 2;(2)—载体络合物 C_1 在膜内扩散;(3)—溶质 2 与载体络合物反应,供入能量释放出溶质 1;(4)—载体络合物 C_2 在膜内逆向扩散;(5)—未络合的溶质 1 在膜内溶解度很低,故不能返回去结果:溶质 2 的迁移引起溶质 1 逆浓度梯度的迁移

应:



式中 K_1, K_2 为平衡常数。

溶质 1 的迁移速率可用下式来表示:

$$J_1 = \frac{Dk_1}{L} \Delta c_1 + \frac{Dk_1}{L} [R(1 + k_2 K_2 \langle c_1 \rangle)] \Delta c_1 - \frac{Dk_1}{L} [Rk_2 K_2 \langle c_2 \rangle] \Delta c_2 \quad (7-3)$$

式中 D ——扩散系数, m^2/s ;

L ——液膜厚度, mm ;

k_1, k_2 ——分别代表溶质 1 和 2 的分配系数;

$\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle$ ——分别代表溶质 1 和 2 与载体生成络合物的平均浓

度, mol/L;

$\Delta c_1, \Delta c_2$ ——分别代表溶质 1 和 2 在液膜两侧的浓度差, mol/L;

R ——平衡常数和浓度的校正系数。

上式中右边第一项代表没有载体时, 通常的扩散引起的传质速率; 第二项代表载体与溶质 1 反应对其传质的影响, 第三项代表载体与溶质 2 反应时对溶质 1 传质的影响, 因为溶质 1 与 2 是逆向迁移, 所以是负值。

现以念珠菌素络合物作载体处理 NaCl 溶液为例, 这种渗透过程机理如图 7-5 所示。图 7-5 说明: 首先, 念珠菌素在膜左侧把

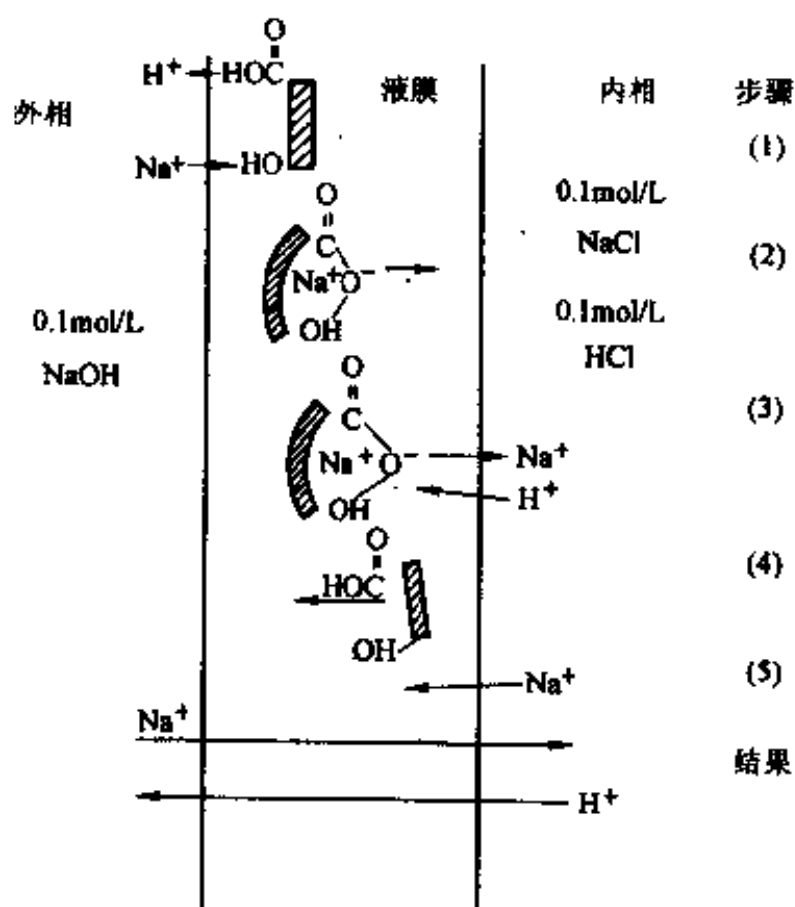


图 7-5 念珠菌素作载体时液膜的渗透迁移机理

(1)一念珠菌素与 Na⁺ 络合放出 H⁺; (2)一络合物在膜内扩散; (3)一络合物与 H⁺ 反应释放出 Na⁺; (4)一念珠菌素在膜内反向扩散;

(5)一Na⁺ 缓慢地逆向扩散

结果: 由于 H⁺ 作用, 使 Na⁺ 在 NaCl 一侧得到浓缩

Na⁺ 包接起来形成络合物; 第二步是该络合物从膜内扩散到膜的

右侧;第三步是在右侧它和 H^+ 反应,而把 Na^+ 投放到高浓度的混合液中;最后,反应过的念珠菌素反向扩散回左端,在与低浓区 OH^- 反应的同时,包裹入 Na^+ 再形成包接络合物,只要 H^+ 继续存在,这种循环就一直进行, Na^+ 就一直向高浓度侧提升。当然与此同时由于浓度差 Na^+ 会反向迁移,即从高浓度侧通过膜向低浓度侧移动,其速度差即为净的浓度提升现象。

当膜的左侧为 0.1mol/L NaCl 溶液时,膜的右侧为 0.1mol/L NaCl 和 0.1mol/L HCl 时,开始时膜两侧 Na^+ 浓度差为零,但在 H^+ 的作用下,念珠菌素不断载带 Na^+ ,使 Na^+ 逆浓度梯度方向迁移,经过 20h 之后,膜两侧浓度差达到 0.1mol/L ,如图 7-6 所示。

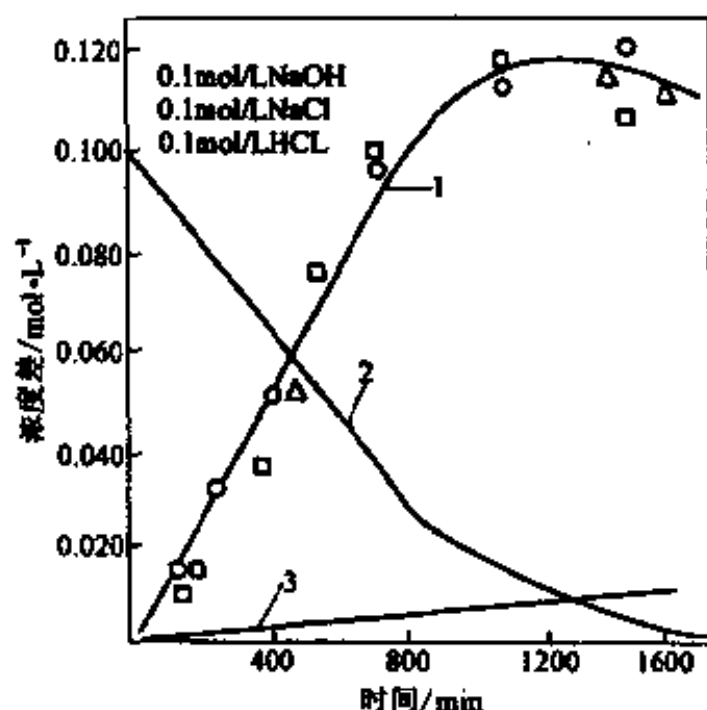


图 7-6 Na^+ 的选择性迁移

1,2—有念珠菌素时, Na^+ 和 H^+ 的变化;3—没有念珠菌素时 Na^+ 的变化

2. 同向迁移

液膜中含有非离子型载体时,它所载带的溶质是中性盐。例如用冠醚化合物作载体,它与阳离子选择性络合的同时,又与阴离子络合形成离子对而一起迁移,这就是离子对迁移,这种迁移称为同向迁移。它与生物膜的同向迁移相类似,这种迁移过程机理如图

7-7 所示。

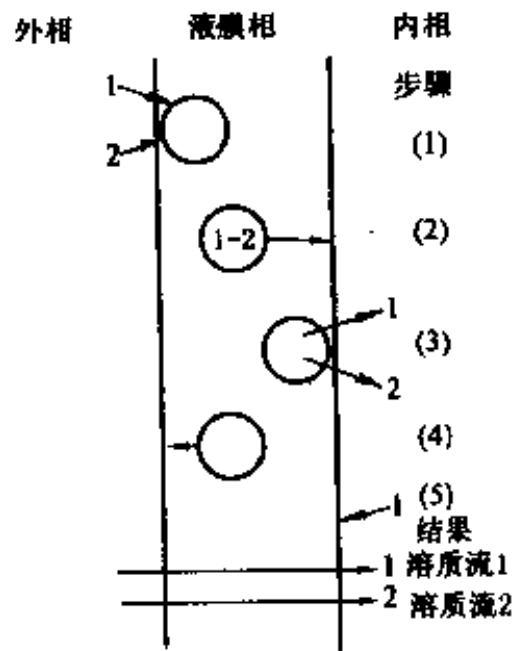
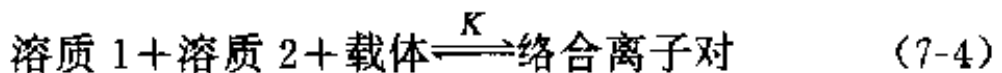


图 7-7 同向迁移机理

- (1)一载体与溶质 1、2 反应,溶质 1 为欲浓集离子,而溶质 2 供应能量;(2)一载体络合物在膜内扩散;(3)一溶质 2 释放出来,并为溶质 1 的释放提供能量;
 (4)一解络载体在膜内反向扩散;(5)一溶质 1 缓慢地反向扩散;
 结果:溶质 2 顺其浓度梯度迁移,导致
 溶质 1 逆其浓度梯度迁移

在同向迁移过程中,溶质 1 和 2 与载体反应生成络合离子对:



这一反应可能是通过下述两个途径进行的。即阳离子在膜内与载体络合,接着溶于膜内的阴离子又与络合物反应,形成络合离子对;或者是溶于膜内的阴、阳离子首先形成离子对,然后再与载体进行络合反应,形成络合离子对。由于这些反应远比扩散过程进行得快,所以它并不影响总传质过程。

现以冠醚二苯并-18-冠-6 作载体时为例,液膜分离 K^+ 的过程来说明这种迁移过程的机理。如图 7-8 所示,膜左侧为 1mol/L KCl 和 1mol/L $LiCl$ 溶液,膜右侧为 1mol/L KCl 溶液。开始时膜两侧的 K^+ 离子浓度相等,由于二苯并-18-冠-6 选择性络合 K^+ 离

子,同时 Cl^- 离子迅速与络合物缔合成离子对,所以膜两侧 Cl^- 离子的浓度差推动了络合离子对的迁移,从而使 K^+ 离子逆浓度梯度迁移。经 60h 之后,膜两侧 K^+ 离子浓度差达到 0.7mol/L。

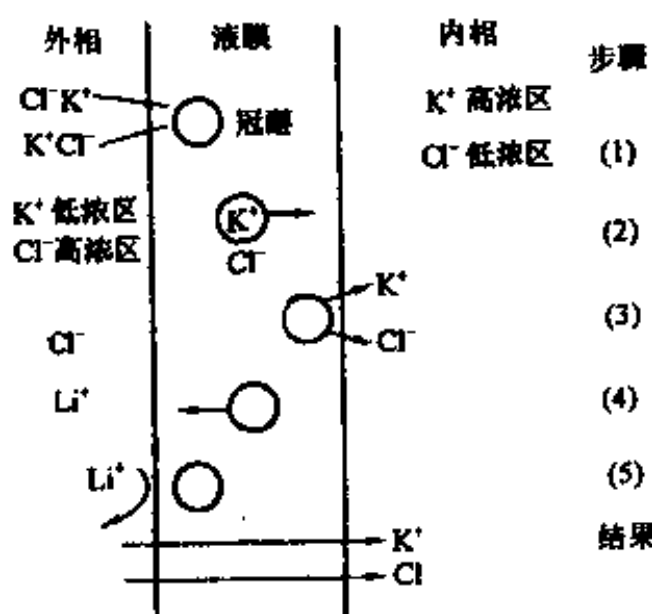


图 7-8 冠醚二苯并-18-冠-6 为载体时液膜迁移机理

- (1) 冠醚与 K^+ 选择性络合,并与 Cl^- 生成络合离子对;(2) 络合离子对在膜内扩散;(3) Cl^- 在低浓区释放,导致 K^+ 在高浓区释放;(4) 解络后冠醚又重新返回;(5) Li^+ 很难与冠醚络合
- 结果:由于 Cl^- 顺浓度梯度迁移而使 K^+ 逆其浓度梯度迁移

卡斯勒尔等人推导了 K^+ 离子的传质速率 J_{K^+} ,其简化方程式为:

$$-J_{\text{K}^+} = -\frac{Dk_{\text{K}^+}k_{\text{Cl}^-}K}{L} \{ [\text{K}^+]_{\text{B}}[\text{Cl}^-]_{\text{B}} - [\text{K}^+]_{\text{A}}[\text{Cl}^-]_{\text{A}} \} \quad (7-5)$$

式中 D ——扩散系数(膜内各离子均相同),cm/s;

K ——缔合常数(膜内各离子均相同);

k_{K^+} 、 k_{Cl^-} ——分别为 K^+ 和 Cl^- 的分配系数;

L ——液膜厚度,mm;

$[\text{K}^+]_{\text{A}}$ 、 $[\text{K}^+]_{\text{B}}$ ——分别为 K^+ 在液膜两侧的浓度,mol/L;

$[\text{Cl}^-]_{\text{A}}$ 、 $[\text{Cl}^-]_{\text{B}}$ ——分别为 Cl^- 在液膜两侧的浓度,mol/L。

由上式可以看出:

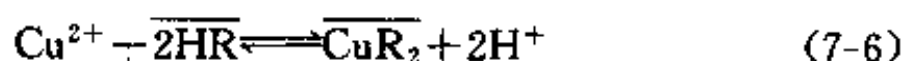
(1) 当在膜一侧无 K^+ 离子时, 即 $[K^+]_A = 0$ 时, 离子迁移量一定与 $[K^+]_B [Cl^-]_B$ 成正比。

(2) 提高膜中的载体浓度时, 会使 kK^+ 增加, 从而使 K^+ 离子的迁移量 J_{K^+} 增加。

(3) 当 $[K^+]_A = [K^+]_B$ 时, 仍有 K^+ 离子迁移, 即 K^+ 的迁移与其在膜两侧浓度差不成正比, 而与 K^+ 及 Cl^- 的浓度积 $[K^+] \cdot [Cl^-]$ 之差成正比。

三、含浸型液膜透过机理

含浸型液膜是指在 PTEE(聚四氟乙烯)、PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)等疏水性微孔膜(液膜支撑体)的细孔内, 让有机相膜(煤油等有机溶剂中溶解载体后的溶液)含浸进去而制得的一类膜, 也称含浸隔膜型液膜。现以铜为例来说明其透过机理, 铜与载体及络合物形成的反应表示如下:



反应的平衡由下式表示:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{CuR_2}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{HR}]^2} = D_{Cu} \frac{[H^+]^2}{[\overline{HR}]^2} \quad (7-7)$$

式中 K_{ex} ——萃取常数;

D_{Cu} ——铜的分配比($= [\overline{CuR_2}]/[Cu^{2+}]$);

\overline{HR} 、 $\overline{CuR_2}$ ——代表有机相(膜相)的化学物质种类。

如图 7-9 所示, 原液相 I 的氢离子浓度 $[H^+]_I$ 低, 反萃相 II 的氢离子浓度 $[H^+]_{II}$ 高, 因此在界面 F 由于萃取反应生成铜的络合物, 它在膜内扩散达到界面 S, 因为 $[H^+]_{II}$ 高, 在界面 S 引起反萃反应(即 7-6 式的逆反应), 使 Cu^{2+} 被反萃进入相 II, 载体同界面 F 扩散。像这样的过程反复进行使铜从水相 I 往相 II 迁移, 氢离子从相 II 向相 I 迁移(反向迁移)。当迁移停止时, 这种膜系即达到平衡。膜内络合物 $[\overline{CuR_2}]$ 和载体 $[\overline{HR}]$ 的浓度达到均匀。因此, 假定膜两侧达到化学平衡, 则下式成立。

$$K_{ex} = \frac{[\overline{CuR_2}][H^+]_I^2}{[Cu^{2+}]_I [\overline{HR}]^2} = \frac{[\overline{CuR_2}][H^+]_{II}^2}{[Cu^{2+}]_{II} [\overline{HR}]^2} \quad (7-8)$$

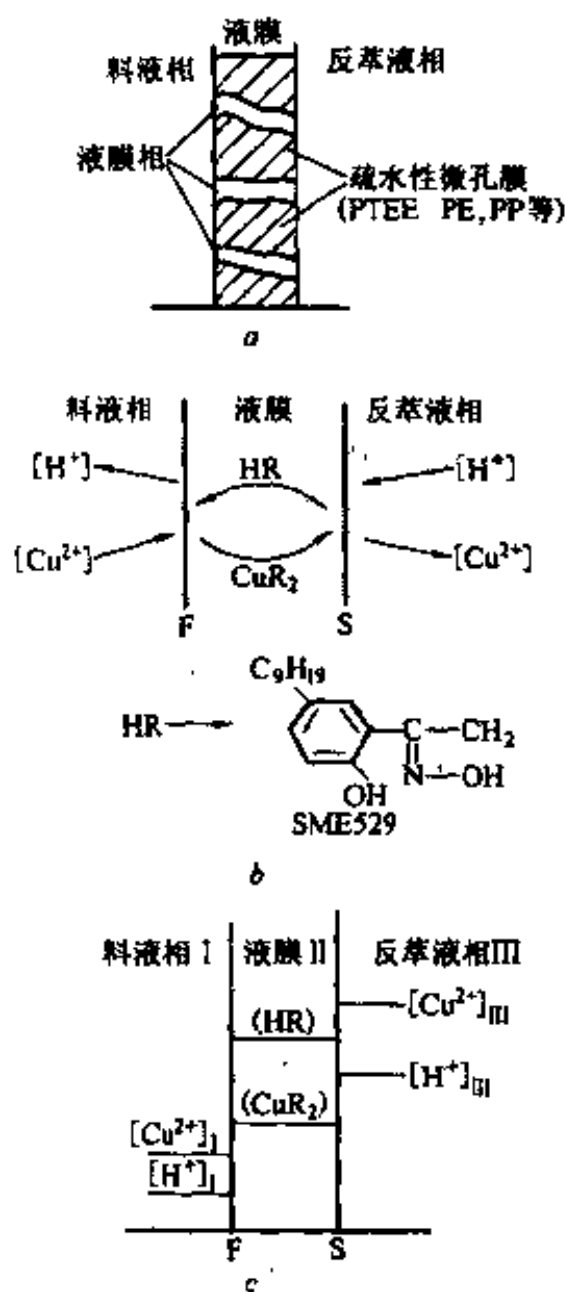


图 7-9 含浸液膜的透过机理

a—含浸液膜, b—铜的透过机理, c—平衡状态的浓度分布

两种水相的铜浓度比为:

$$[Cu^{2+}]_{III} / [Cu^{2+}]_I = ([H^+]_{III} / [H^+]_I)^2 \quad (7-9)$$

按照 $[H^+]_I < [H^+]_{III}$ 时, $[Cu^{2+}]_I < [Cu^{2+}]_{III}$, 即式 7-10 成立条件下, 从相 I 往相 III 被迁移铜达到平衡状态实现浓缩。实现铜离子迁移的能量是由内外相的氢离子的化学势差引起的(氢离子驱动力)。

$$[Cu^{2+}]_{III} / [Cu^{2+}]_I < ([H^+]_{III} / [H^+]_I)^2 \quad (7-10)$$

例如,当 $(\text{H}^+)_{\text{I}} = 10^{-4}$, $(\text{H}^+)_{\text{II}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ 时,两相铜浓度的比理论上可达 10^8 ,而实际上由于膜的泄漏及速度的限制等非理想条件,浓度比要比该值小。但是浓度比达到数万(大于 10^4)则是容易得到的。另外膜相中难溶性透过溶质,由于变成易溶性的络合物溶解,向膜相透过物质的分配比明显增加,可大大促进膜的透过速度。

第四节 液膜的制备及分离操作程序

一、乳化液膜的制备

1. 选择液膜组分

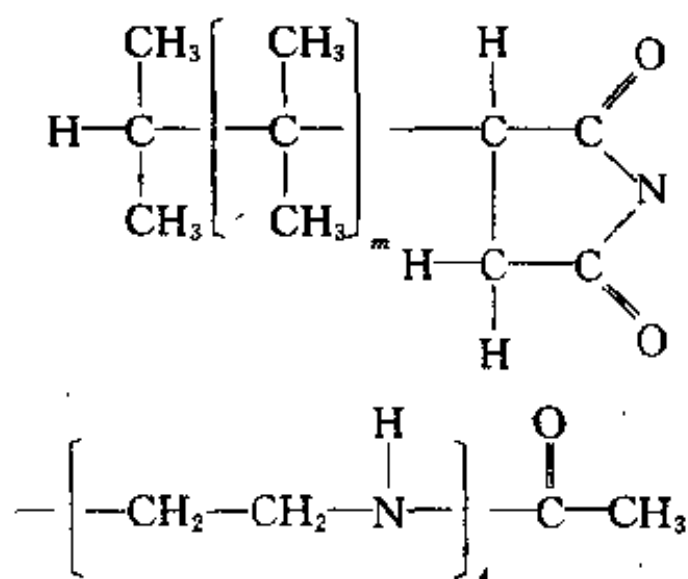
(1)表面活性剂。表面活性剂是液膜的主要成分之一,它可以控制液膜的稳定性,根据不同体系的要求,可以选择适当的表面活性剂,做成油膜或水膜。不同表面活性剂对物质的渗透速度有明显的影响,一些表面活性剂的渗透速度见表 7-1。

表 7-1 不同表面活性剂的渗透速度

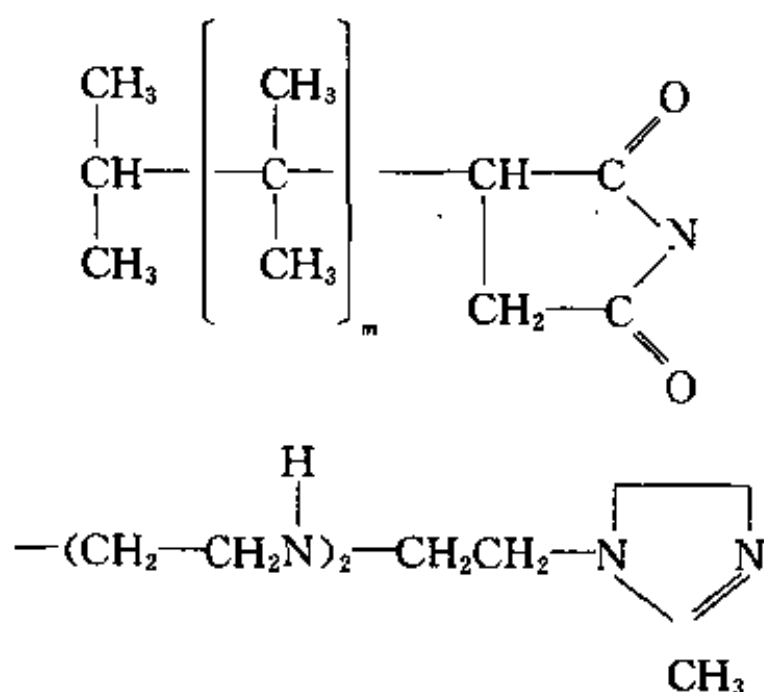
表 面 活 性 剂	渗透速度/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
非离子型表面活性剂(聚氧乙烯、山梨醇月桂酸单脂) (Tween)	0.102
夷加腓(壬基苯氧基聚氧基乙醇)(Igepal)	0.103
皂角甙(Saponin)	0.121
聚乙烯醇	0.166
氯化十二烷基三甲铵	0.265
十二烷基硫酸钠	0.302

以往常用的油膜表面活性剂是 Span80(单油酸山梨糖醇酐),水膜表面活性剂是 Saponin(皂角甙)。由 Span 80 表面活性剂制成的油膜容易破裂,原因是外水相不断扩散到内相,造成压力增大。当温度上升时,会使破裂程度加剧。目前一种较好的表面活性剂是

由美国艾克森(EXXON)工程公司制造的,其商品代号为 ENJ-3029,结构式为:



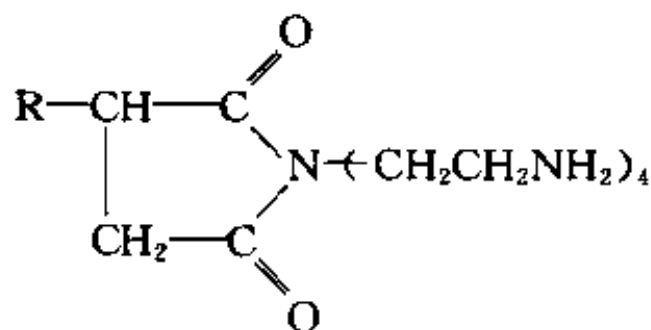
和



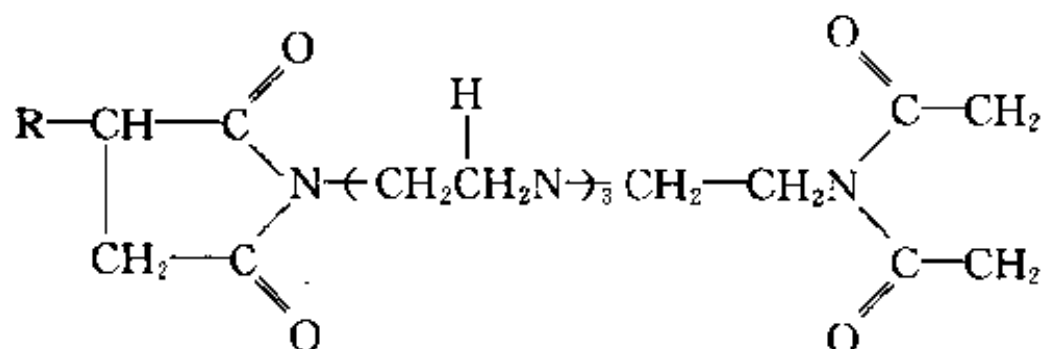
聚胺衍生物的混合物, m 约为 40, 其相对分子质量为 2000。聚胺也是一种增强剂。

我国兰州炼油厂生产的兰 113A(单丁二酰亚胺)和兰 113B(双丁二酰亚胺)和中胺 185(多丁二酰亚胺)及华南理工大学生产的 LMS-2 也是较好的表面活性剂, 其化学结构如下:

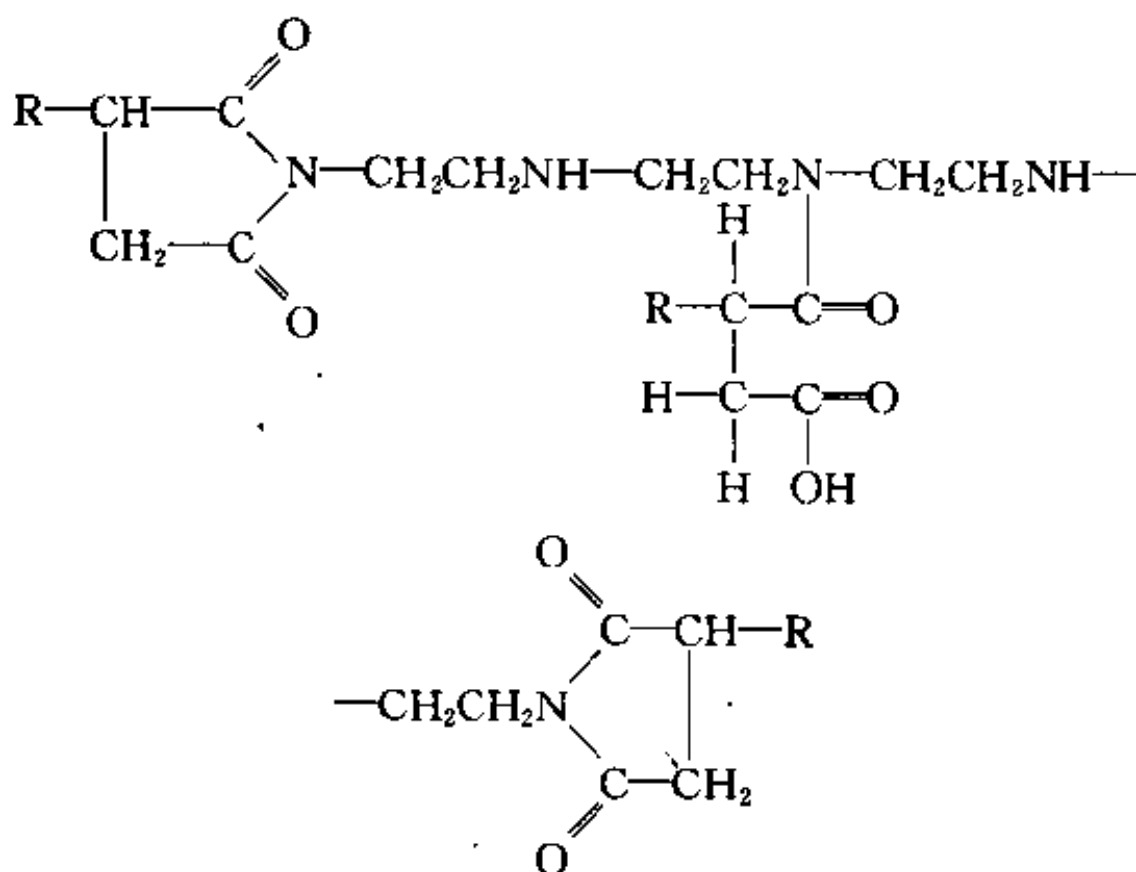
兰 113A:



R 为聚异丁烯, 聚合度为 20, 相对分子质量为 1000。
 兰 113B:



R 为聚异丁烯, 聚合度小于 20, 相对分子质量为 730~790。
 中胺 185:



表面活性剂亦称界面活性剂, 它具有能显著地改变(通常降低)液体表面张力或二相间界面张力的作用。表面活性剂是亲油基

和亲水基两部分组成的化合物。因此,在化学结构上,具有双亲结构。通常用 HLB 值,即亲水亲油平衡值,来表示表面活性剂的亲水性。如对油包水型乳化剂的 HLB 值范围为 3~6;水包油型乳化剂的 HLB 值范围为 8~18。表面活性剂的分类见表 7-2。

表 7-2 表面活性剂分类(按离子类型分)

按能否生成离子分类	按离子种类分类
离子型表面活性剂	阳离子表面活性剂 如伯胺、仲胺、叔胺、季胺盐等 阴离子表面活性剂 如羧酸盐、硫酸酯盐、磷酸盐、磷酸酯盐 等两性表面活性剂 如氨基酸、甜菜碱型等
非离子型表面活性剂	
如聚氧乙烯型及多元醇型等	

(2)膜溶剂。膜溶剂是构成膜的基体,选择膜溶剂时,主要考虑液膜的稳定性和对溶质的溶解度。为了保持液膜适当的稳定性,就要求溶剂具有一定的粘度。溶剂对溶质的溶解度,对于无载体液膜来说,希望其对欲分离的溶质能优先溶解,而对其它溶质的溶解度应很小,以便得到很高的分离效果;而对有载体的液膜,溶剂应能溶解载体,而不溶解溶质,以便提高液膜的选择性。此外,溶剂应不溶于膜内相和外相,以减少溶剂的损失。在油膜中,国外采用 S100N(中性油)和 ISOPARM(异链烷烃)作溶剂,它们的物理性质见表 7-3。

另外,还常用煤油并附加中性油、石蜡油作油膜溶剂的增稠剂以提高膜的稳定性。

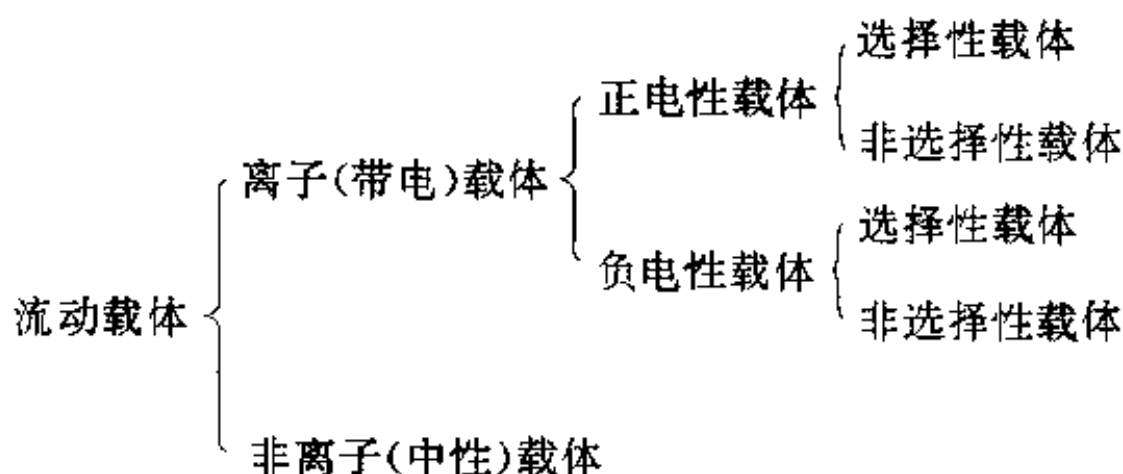
(3)添加剂。液膜的稳定性是它能否被应用的关键,在分离操作阶段要求它具有一定的稳定性,乳液破碎率要控制在一定范围内,而到破乳阶段又希望它容易破乳。这两者之间是矛盾的,为了将二者统一起来,既要保证液膜在萃取过程的稳定性,又要考虑到

在破乳阶段容易破乳,所以往膜组分中加入添加剂(稳定剂),以达到在整个液膜分离操作中稳定性适宜。我们在试验中曾用聚丁二烯作添加剂,使制得的乳液具有较好的稳定性。

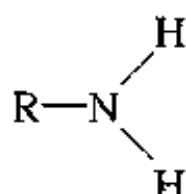
表 7-3 S100N 和 ISOPARM 的物理性质

溶 剂	C 原子数	芳香剂/%	密度/ $g \cdot mL^{-1}$ (15.5 C)	闪点/C	运动粘度/ $m^2 \cdot s^{-1}$
S100N	约 35	9	0.865	193.3	0.082 (37.8°C)
ISOPARM	约 20	0.2	0.784	76.7	0.011 (25 C)

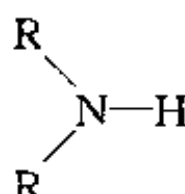
(4)流动载体。在有载体的液膜分离中,流动载体是实现分离传质的关键,所以选择好流动载体是极重要的环节。流动载体主要有离子型和非离子型两大类,而离子型载体又分为正电性载体和负电性载体,为了便于选择现归纳如下:



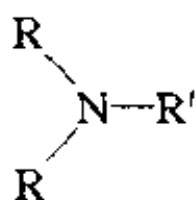
一般来说,非离子型载体比离子型载体要好。如用胺类作油膜的载体,它具有较高的相对分子质量(一般在 200~600),难溶于水但易溶于某些有机溶剂,其作用类似于液态离子交换剂,胺类萃取剂一般可分为伯胺、仲胺、叔胺和季胺盐四种,其结构通式如下:



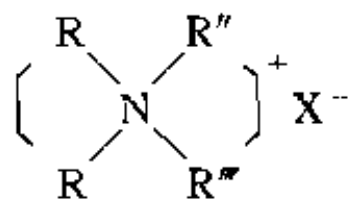
伯胺



仲胺



叔胺



季胺盐

式中 R、R'、R''和 R'''分别代表不同的或相同的烷基, X⁻ 代表简单的阴离子,其中烷基又有直链胺、支链胺和芳香胺。常用的一些胺类萃取剂见表 7-4,它们都有充当流动载体的可能性。

具有王冠结构的冠醚化合物是另一种非离子型载体,它包括金属离子形成的络合物,并与阴离子形成络合离子对结构,所以它是以中性盐形式迁移。王冠化合物的选择性强烈地依赖于溶剂化的阳离子半径与王冠化合物的中心空腔半径之比,比值愈接近于 1 选择性愈高。对于同一种王冠醚来说,一般阳离子半径变化 0.02nm 时,不同阳离子穿过膜的迁移速率相差大约 500 倍之多,用王冠醚作载体时离子半径与迁移速率的关系(王冠醚的孔穴半径为 0.13nm)如图 7-10 所示,据报道目前已合成的王冠醚达 500

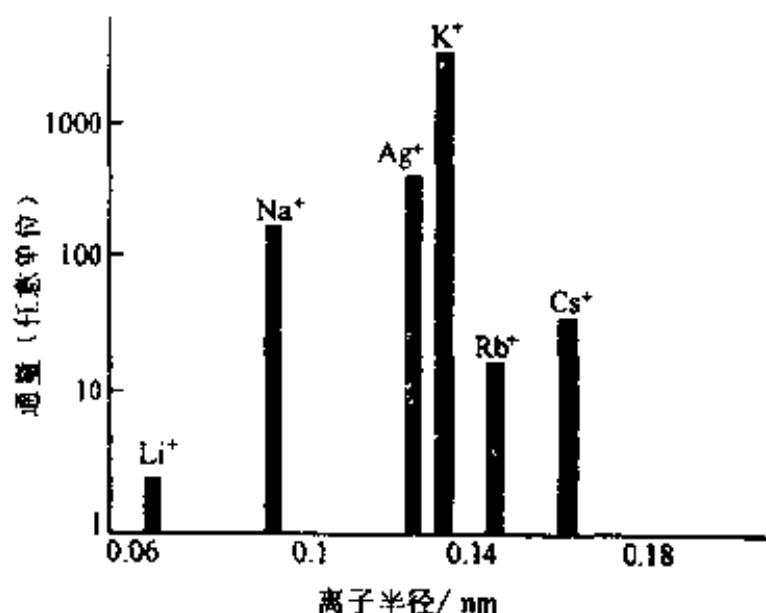


图 7-10 王冠醚作载体的传质速率与离子半径的关系

多种,其应用范围已涉及环境保护、资源综合利用、同位素分离、仿生学、医药等许多领域,已形成了专门的新学科——冠醚化学。

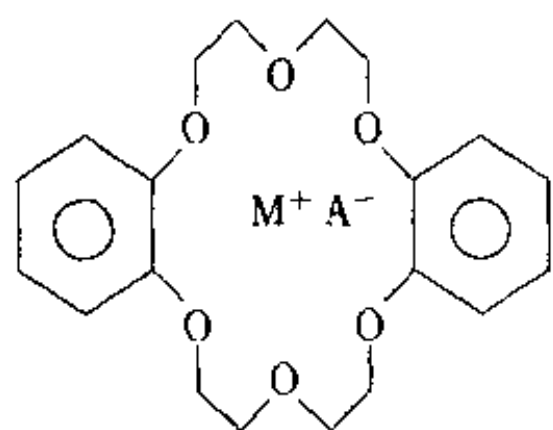
表 7-4 常用胺类萃取剂

名称	缩写与代号	结构式	分子量及形状
三烷基甲 胺	伯胺 Primene JM-J	$H_2N-C(R)(R')R'', R+R'+R''=17\sim 23$ 个 C 原子	311, 黄色 液体
N-十一 烯 (三烷基 甲基)胺	仲胺 Amberlite LA-1	$ \begin{array}{c} C(R)(R')R'' \\ \diagup \quad \diagdown \\ HN \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2CH=CH \cdot CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2 \cdot CH_3 \end{array} $	372, 黄色 液体, 粘性, 含有 22~27 个 C 原子的 不饱和胺
N-月桂 (三烷基 甲基)胺	仲胺 Amberlite LA-2	$ \begin{array}{c} C(R)(R')R'' \\ \diagup \quad \diagdown \\ HN \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2(CH_2)_{10}CH_3 \end{array} $	374, 黄色 液体, 是一种 饱和仲胺
二-正癸 胺	仲胺	$HN(CH_2(CH_2)_9)_2$	297
三正辛胺	叔胺 TNOA	$N(CH_2(CH_2)_6CH_3)_3$	353, 无色 液体
三异辛胺	叔胺 TiOA	$ N(CH_2CH_2 \cdot \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} \cdot CH_2 \cdot \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} \cdot CH_3)_3 $	353, 近无 色液体
三烷基胺	叔胺 N-235	R_3N	浅黄色液 体, 与三辛胺 相类似, 烷基 主要是辛基
三辛胺	叔胺 TBA	$ N \left(CH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_3 $	287, 白色 固体结晶
甲基二正 辛胺	叔胺 MDOA	$CH_3-N-[(CH_2(CH_2)_6CH_3)_2]$	255
三烷基胺	叔胺 TCA Alamien336	$N(CH_2(CH_2)_{6\sim 10}CH_3)_3$	392, 浅黄 色液体, 烷基 主要是辛基、 癸基

续表 7-4

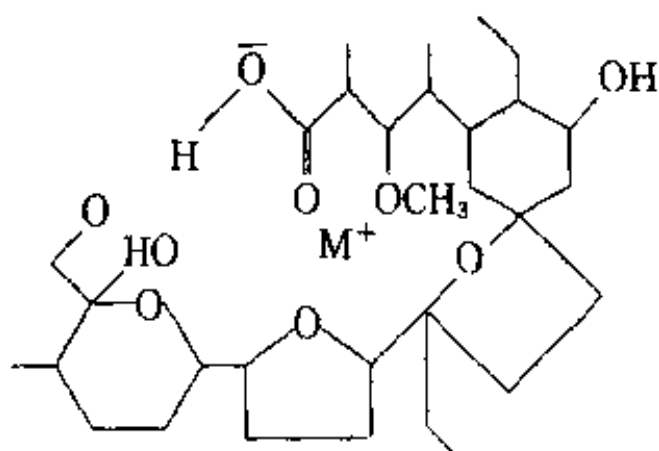
名称	缩写与代号	结构式	分子量及形状
二(十二烯基)正丁胺	叔胺 Amberlite XE204	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 - \text{N} - [\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}]_2$	406, 黄色液体, 粘
三烷基胺	叔胺 Adogen364	60%辛基, 33%癸基	380, 黄色胶体
三烷基胺	叔胺 Adogen368	40%辛基, 25%癸基, 30%十二烷基	430, 灰黄色液体
氯化甲基三烷基胺	季胺 Aliquat336	$[(\text{CH}_3)_2\text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_2]^+ \text{Cl}^-$	
氯化甲基三烷基胺	季胺 N-263		性能与 Aliquat336 相似
氯化甲基三烷基胺	季胺 Adogen 464	含季胺盐 92%以上	431, 黄棕色液体

对于阳离子的分离, 可选用带负电的念珠菌素络合物, 它能够通过阳离子醚氧基之间的离子——偶极作用而将阳离子包接起来。念珠菌素分子中亲水性空穴大小固定不变, 因此只能络合一定大小的离子, 具有很强的选择性。胆烷酸也是一种带负电的载体, 它具有一种刚性结构, 只是通过库仑力与阳离子发生作用, 因此选择性很低。王冠醚、念珠菌素、胆烷酸三种载体的化学结构如下:



王冠醚(合成的)

环内包接金属盐

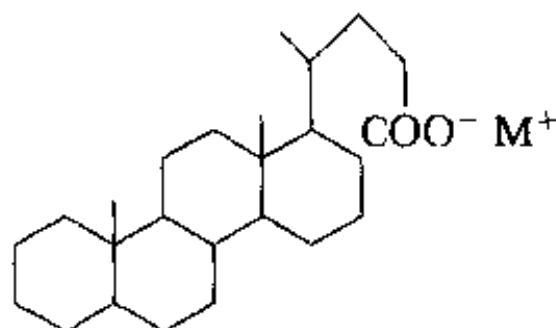


念珠菌素

(Monensin)

络合物(天然的)

形成包接络合物



胆烷酸

(Cholanic acid)

络合物(天然的)

形成金属离子对

通常在液膜萃取中选用的载体及其分离传质各种离子的实例见表 7-5。

流动载体必须具备以下条件：

1) 载体及其溶质形成的络合物必须溶于膜相，而不溶于膜的内相及外相，并且不产生沉淀。因为载体溶于膜的内相和外相或产生沉淀时，都会造成载体的损失，从而大大降低其分离效果。

2) 载体与欲分离溶质形成的络合物的稳定性必须适宜，希望在膜一侧形成络合物能在膜中扩散，而到膜的另一侧则容易解络。

3)载体不与膜相的表面活性剂反应,以免降低膜的稳定性。

表 7-5 用载体输送分离各种离子

溶 质	料 液	液 膜		接受液	移动方向
		载 体	溶 剂		
Na ⁺ 、K ⁺ 、Li ⁺ 、Cs ⁺	NaOH	念珠菌素	辛 醇	HCl	相互
Na ⁺ 、K ⁺ 、Li ⁺ 、Cs ⁺	NaOH	胆烷酸	辛 醇	HCl	相互
Cu ²⁺	NH ₄ OH	RCOCH ₂ COCH ₃	氯仿, CCl ₄	HCl	相互
	pH8.5	RCOCH ₂ COCT ₃	二甲苯	HCl	相互
		RCOCH ₂ CT	氯 仿	HCl	相互
Zn ²⁺ 、Pb ²⁺	柠檬酸盐	双硫脲	CCl ₄	HCl	相互
Hg ²⁺	HCl	三辛胺	二甲苯	NaOH	一方
SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻	HCl、H ₂ SO ₄	三辛胺	二甲苯	NaOH	一方
Cr ₂ O ₇ ²⁻	H ₂ Cr ₂ O ₇	三辛胺	二甲苯	NaOH	一方
		1%十二烷基胺	75%聚丁二烯 19%己基氯丁二烯 2%Span80		
HAC、HCl、HNO ₃	酸 水	TBP	CCl ₄	H ₂ O	
K ⁺	LiCl+KCl	二苯并-18冠-6	CCl ₄ +氯仿	H ₂ O	
Co ²⁺ 、Cu ²⁺	KNO ₃ +Co(NO ₃) ₂ 或 Cu(NO ₃) ₂	双 2-乙基己基磷酸	环己烷 聚丁二烯	HNO ₃	
Ni ²⁺	弱酸性含 Ni 液	脲	聚丁二烯	HNO ₃	
己 烯	庚烷+己烯	乙酸亚铜胺水	水-皂角甙	正辛烷	

选择载体的方法如下:

因为液膜分离实质上是一个二级萃取过程,第一步把溶质从外侧的溶液中萃取到膜中,然后从膜中又被反萃到膜内相试剂中,所以我们可按一般液-液萃取的成功经验选择流动载体。

(5)膜内相体系。内相反应试剂必须能够把已渗入内相的溶解性物质转变为一种非渗透形式,从而捕集该溶解化合物,并维持该化合物在内相的低浓度。同时反应试剂本身也必须收集在内相中而不渗出。

目前还没有指导膜组分中表面活性剂、溶剂、流动载体及内相体系四者进行良好配方的一般规律。只能根据具体条件,通过大量试验去摸索得出最佳的组合配方。

2. 乳化液膜制备方法

(1)实验室制乳方法。一种典型的无载体液膜配方如下: 0.1% Span 80(作乳化剂)、3%非离子型聚胺(作增强剂)、96%异链烷烃(作溶剂)。

液膜乳液制备的一般程序如下:在一个带挡板的 2L 塑料桶中,先加入表面活性剂、添加剂及溶剂,其总量为 100g,然后在搅拌情况下一滴滴地加入捕集剂(内相试剂)的水溶液,其总量为 50g,再以 1000~2000r/min 的转速在室温下搅拌 10~20min,以保证生成包裹完好的乳液。一般实验室制乳程序如图 7-11 所示。

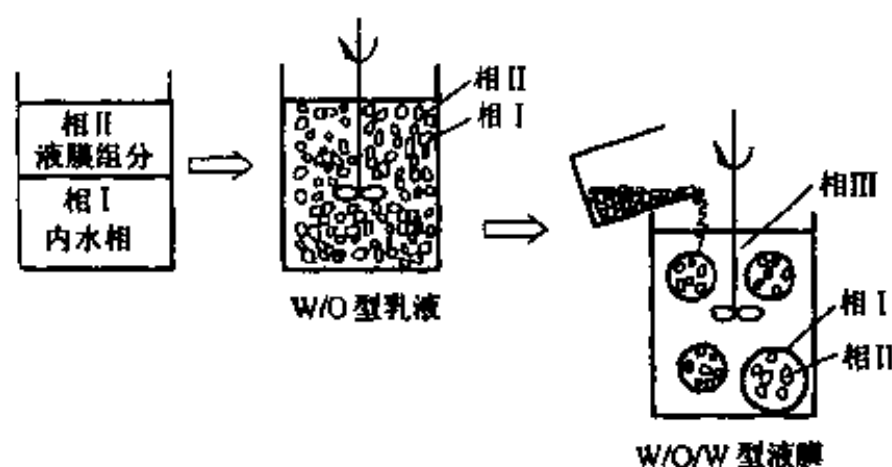


图 7-11 实验室制备乳化液膜的一种方法

(2)制乳设备。目前最常见的混合制乳设备有以下几种:

1)简单的混合器。这种设备是在带有搅拌设备的混合圆桶中,装上螺旋桨、或叶片、挡板等,以保证搅拌均匀,有时还带有保温套。实验室常用的就是这种设备。

2)胶体磨。普通胶体磨的主要部分由定子和转子组成。转子的转速可为 $1000\sim 20000\text{r}/\text{min}$ 。它所产生的剪力,即是造成液体乳化的原因。通过调整定子和转子的间隙和转子的转速,可以制得所需求的乳液。

3)超声波乳化器。它是利用高频振荡使液体乳化。目前上海生产的超声波簧片乳化器,是国内生产的一种制乳设备,其生产能力为每小时 1t 乳液。另外,用超声波清洗器也可制乳,超声波制得的乳液颗粒小又均匀,稳定性很好,但到最后破乳时比较困难。

此外,还有三级齿轮泵、多级泵、特制的固定混合器及搅拌器等设备,都可用于制备乳液。

为了去除料液中无机离子,在油相中加入流动载体,即形成有载体的液膜。

影响液膜稳定性的主要因素是:膜的粘度、乳液滴大小、接触时间、表面活性剂浓度及离子强度等,所以制膜时必须严格控制操作条件。对于不同体系,要像配中药那样仔细地选择配方,进行大量的试验,以确定最佳配方。

二、液膜分离操作程序

液膜分离操作与溶剂萃取相似,其具体步骤如下。

1. 制备乳液

见本章第四节乳化液膜的制备。

2. 液膜萃取

将制得的乳液与待处理溶液在混合槽中搅拌混合,使乳液分散在料液相(连续相)中,形成 $W/O/W$ 型液膜体系。外水相中溶质通过液膜进入内水相,然后再将乳液与被处理料液分离,这一步称之为液膜萃取。液膜萃取与溶剂萃取机理不同,由于它不受分配系数的限制,其萃取效率显然比溶剂萃取要高,因此液膜萃取所要求的级数要比溶剂萃取少。

3. 液膜萃取设备

液膜萃取所用设备与溶剂萃取设备类似,主要有混合澄清槽、转盘塔和搅拌柱等。

混合澄清槽:这是萃取过程常用的一种装置,将乳液和被处理的水相混合接触,进行液膜萃取,之后利用乳液与水相的密度差进行澄清分离。一种简单的混合澄清槽设备如图 7-12 所示。

搅拌柱:是实现连续逆流萃取的一种装置,料液从上部进入,乳液从下部进入,逆流混合萃取,然后被处理液从下部排掉,用过的废乳液从上部分离段分离后排出。我们曾使用一种搅拌柱,进行了含锌废水液膜萃取的连续性试验,通过控制塔板间距、塔板孔径及搅拌速度,即可取得良好的分离效果。所用搅拌柱的结构如图 7-13 所示。

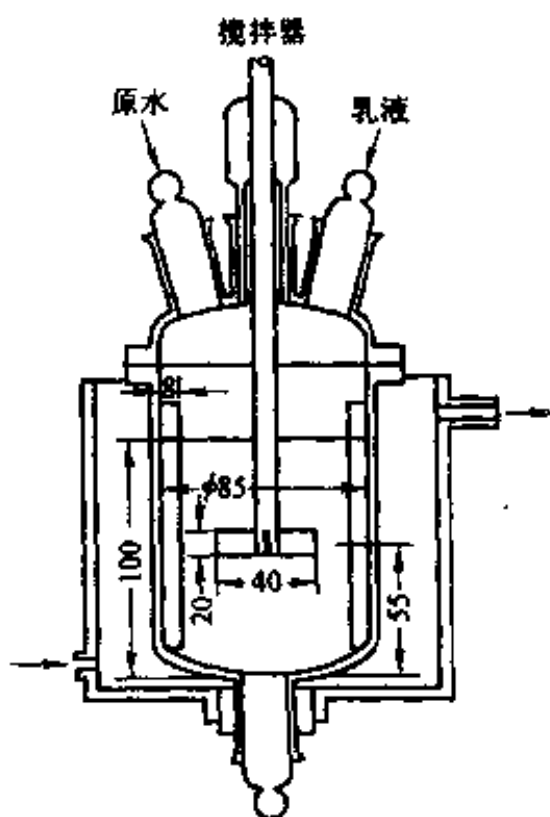


图 7-12 一种混合澄清槽示意图

4. 破乳

为了回收使用过的乳液的内相和有机相,需要将乳液破碎,分离出膜相(有机相)和内水相,将膜相重新返回制乳,内水相进行回收或处理。乳化液膜的制乳、萃取和破乳是液膜法的三个主要环节。破乳的好坏直接影响到液膜工艺的经济价值,所以这也是十分重要的环节。破乳的方法有两种:一种是化学破乳法;另一种是物理破乳法。

(1)化学破乳法。加入某种化学破乳剂或调节 pH 值使乳液破碎的方法称为化学破乳法。这种破乳剂可以用与制乳过程使用性能相反的表面活性剂或溶剂,两种性质相反的物质,通过界面吸附而引起乳化剂脱吸,使膜张开达到破乳的目的,化学破乳法在石油

化工中是普遍采用的一种方法。在液膜的乳液破乳中,不仅要考虑能将乳液破碎,而且还要考虑破乳后回收的有机相能够再用于制乳,因此必须精心选择慎重考虑。

(2)物理破乳法。物理破乳法是通过物理方法使乳液破碎常见的方法有:

1)加热破乳法。把乳液加热,随着温度升高,乳液粘度下降,同时乳液聚结加剧,使液膜破裂。但温度不得过高,以防有机物挥发分解。

2)离心分离法。使乳液经过高速离心机分离,借助于乳液的膜相和内相比重差而迅速分层,从而可以回收膜相重复使用。

3)静电破乳法。把乳液置于常压或高压电场(直流或交流均可),使乳化液膜破裂。高压电场破乳的原理是:在外加高压电场作用下,油包水(W/O)型乳液颗粒极化变形,其主要表现是乳液颗粒膨胀,使乳液颗粒强度削弱而导致破裂。

电场力对乳液颗粒的吸引与排斥作用,使其在运动中相互碰撞,膨胀后的乳化液膜在碰撞时破裂。而使水滴聚结下沉与油相分离。

交流电场的破乳作用是在整个电场范围内进行的,有颗粒和极性键的碰撞、聚结,它与电极区域无关。由于交流电场方向随电源频率周期性地变化,故对较大乳液颗粒破乳效果显著,而且破乳后内相水溶液中含油极少。

直流电场的破乳聚结,主要是在电极附近的有限区域内进行的,这是电极对乳液颗粒的强烈吸附和排斥作用而形成的相互碰撞和堆积所致。由于直流电场方向始终不变,强电场一直作用在乳

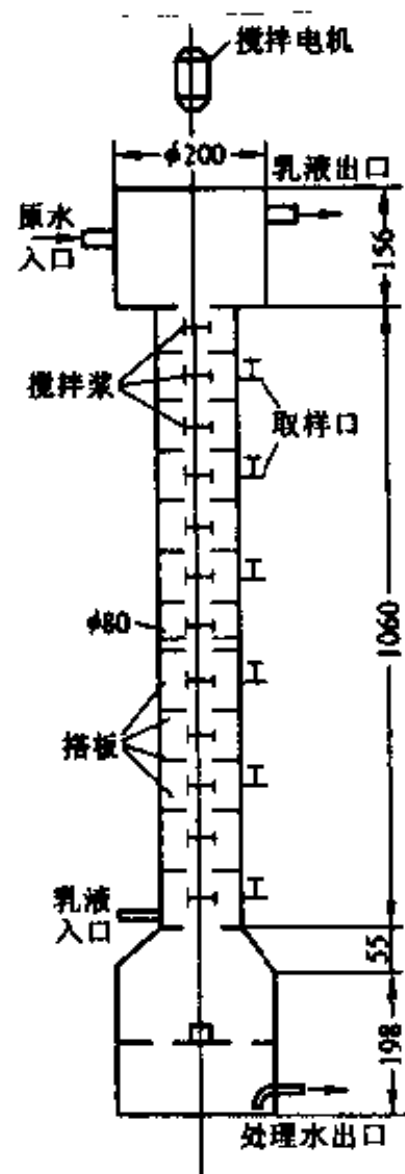


图 7-13 液膜萃取装置
(逆流式搅拌柱)

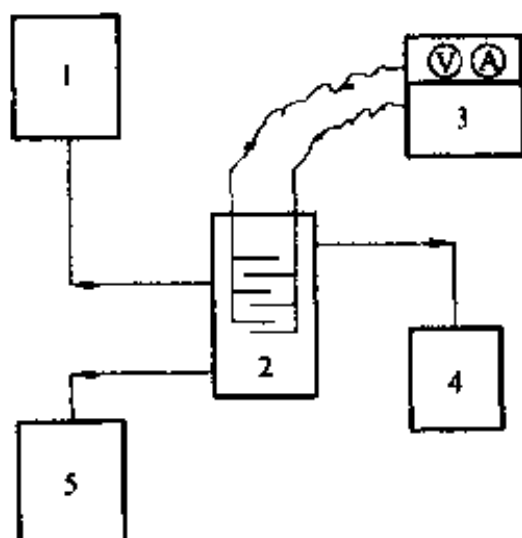


图 7-14 连续式高压电破乳流程

1—废乳液槽；2—破乳器；3—高压电源；4—有机相(油膜)槽；5—内水相槽

液颗粒上,而且对较小乳液颗粒的破坏作用显著,所以可使破乳后的油相中含水量很少。

目前在乳化液膜的破乳中,研究和应用高压电破乳的较多,其效果较好,我们在试验中采用绝缘电极的连续破乳装置,破乳后的内水相中含油小于 10mg/L ,油相中含水量很少,可用作重新制乳。我们把破乳后的油相重新制乳反复 25 次,未发现乳液质量下降。其破乳流程如图 7-14 所示。

一种制乳、液膜萃取和破乳的连续化典型处理流程如图 7-15 所示。

三、隔膜含浸型液膜的制备及操作程序

隔膜含浸型液膜是将有机相(煤油等有机溶剂中溶解载体后的溶液)浸入固体微孔膜中而制得,有机相的组分与乳化液膜的膜相基本相同,作为支撑体的微孔膜有 PTEE(聚四氟乙烯)、PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)等疏水性微孔膜。

1. 含浸液膜的特点

这种含浸液膜具有如下特点:

(1)不需要作为相分离那样的澄清器(需小型油水分离器),有

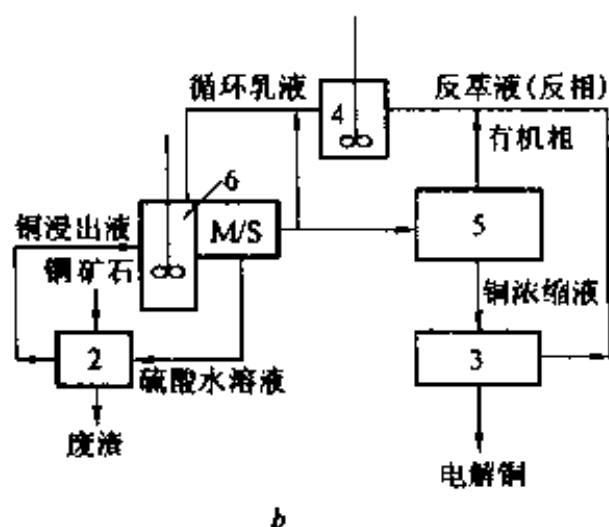
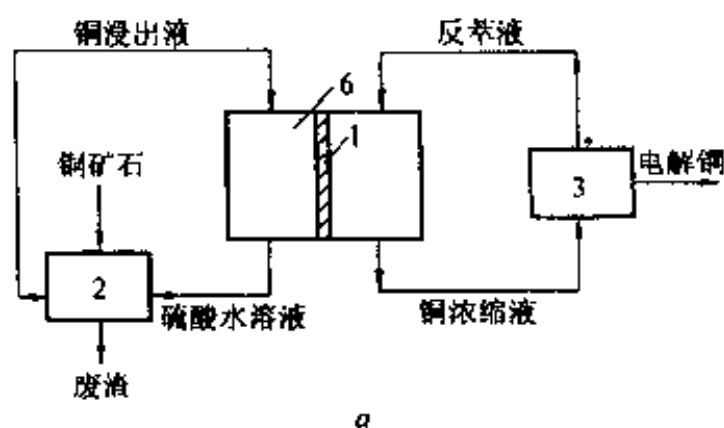


图 7-15 液膜法处理废水的一种典型流程

a—含浸液膜法；b—乳化液膜法

1—含浸液膜；2—浸出槽；3—电解槽；4—制乳器；

5—破乳器；6—液膜萃取装置

机相损失少，而且工艺简单。

(2) 有机相需要量非常少。

(3) 因为膜配制只是单一的含浸操作，与载体固定膜（把载体与化学的膜支撑体相结合的膜——隔膜支撑型液膜）相比是容易的，故可以使用广泛的溶剂萃取试剂作载体。

(4) 多孔支撑体价格高。

(5) 在中空纤维及螺旋型组件体内，原液排出时是近似流动状态，因此去除率高。

(6) 设计简单，按比例放大容易。

(7) 微细孔内的有机相，或者溶于水相，或者与水相发生置换，

就会引起膜的劣化,把膜作成数 $10\mu\text{m}$ 以下的厚度是有困难的,因此膜的阻抗大而流速小。

(8)把有机相含浸在液膜支撑体内,就有必要再生液膜。

2. 含浸液膜的组件型式

含浸液膜组件目前开发的有以下几种:

(1)板框式组件。板框式结构单位面积成本较高,所以对大型工厂来说,应用是不适宜的,只是作为研究使用的一种构型。

(2)螺旋式组件。日本寺本正明曾试制出如图 7-16 所示的螺旋式组件。膜支撑体是杜拉垫层 2502(聚合塑料公司制造),将宽 30.5cm ,细孔径为 $0.04\mu\text{m}\times 0.4\mu\text{m}$,膜厚 $25\mu\text{m}$,孔隙率为 45% 的 PP 膜 2 张重叠,该组件是膜以空间(原料液)—膜—空间(反萃液)的顺序各自约 2m 长的原料液供给管,反萃液供给管的周围重叠卷绕,膜两端用环氧树脂密封住。组件的外径约 8cm ,总面积约 1m^2 ,膜比表面积约 $500\text{m}^2/\text{m}^3$,该组件使用前述的双-2-乙基己基磷酸和单-2-乙基脂(PC-88A,简称(HR)₂)作载体,进行除 Co 的连续试验用。这种膜组件制作简单,膜支撑体是平膜,因此与中空纤维膜相比制膜容易。

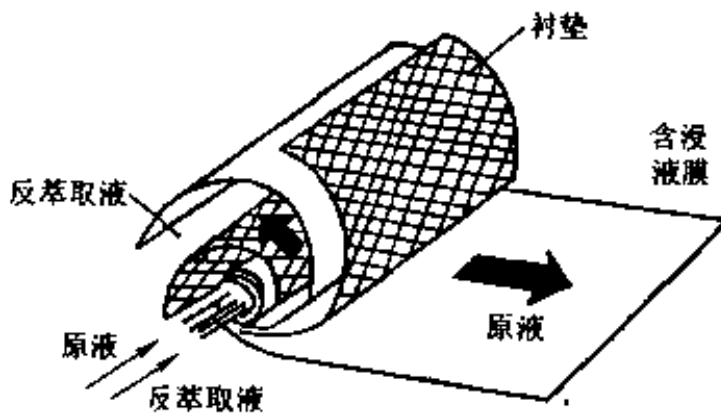


图 7-16 螺旋式含浸液膜组件

(3)中空纤维含浸液膜组件。这是美国贝德(Bend)研究所的一些人,在研究回收铀时使用的组件,这种组件的构造如图 7-17 所示。膜面积为 0.023m^2 ,膜支撑体外径为 0.7mm ,该支撑膜为厚度约 $50\mu\text{m}$ 的聚砜多孔质膜。后将膜面积扩大为 9.3m^2 的组件进

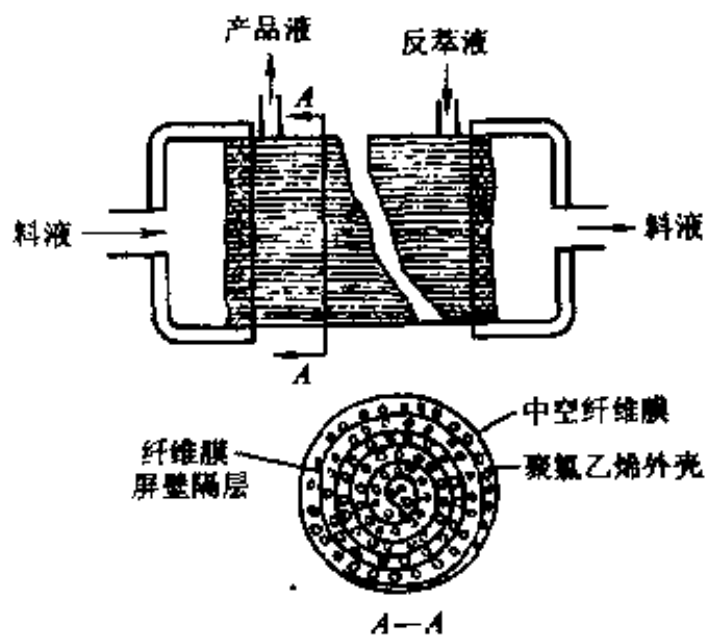


图 7-17 中空纤维式液膜组件示意图

行试验。

3. 含浸液膜操作程序

含浸液膜的操作是把待处理的溶液加入组件内部,把含有载体的有机相加在中空纤维的外部,被去除离子可以萃取到有机相中,与固体膜(反渗透和超滤)相类似,而不必采用压力,是相当方便的。主要问题是这种含浸液膜的细孔内有机相被水置换会引起膜劣化,由于去除这种水相当困难,因此膜再生就不容易。为了克服这个缺点,目前正在开发液膜新工艺,就是把萃取和反萃放在两个组件中进行,这种工艺流程如图 7-18 所示。

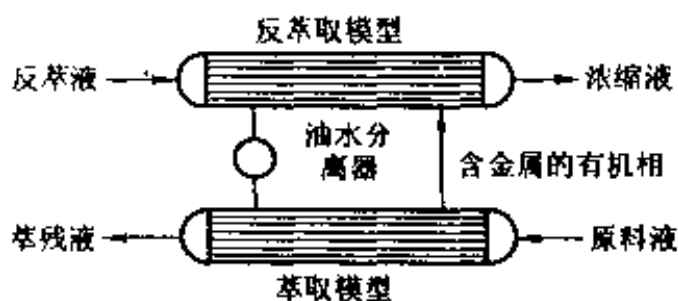


图 7-18 萃取和反萃在不同膜组件中进行的流程示意图

第五节 影响液膜分离的因素

一、液膜乳液成分的影响

根据处理体系的不同,选择适宜的液膜配方很麻烦。表面活性剂的种类和浓度,对液膜的稳定性、渗透速度、分离效果都有明显的影响,在分离和浓缩金属离子时,选择流动载体是能否取得满意效果的关键。

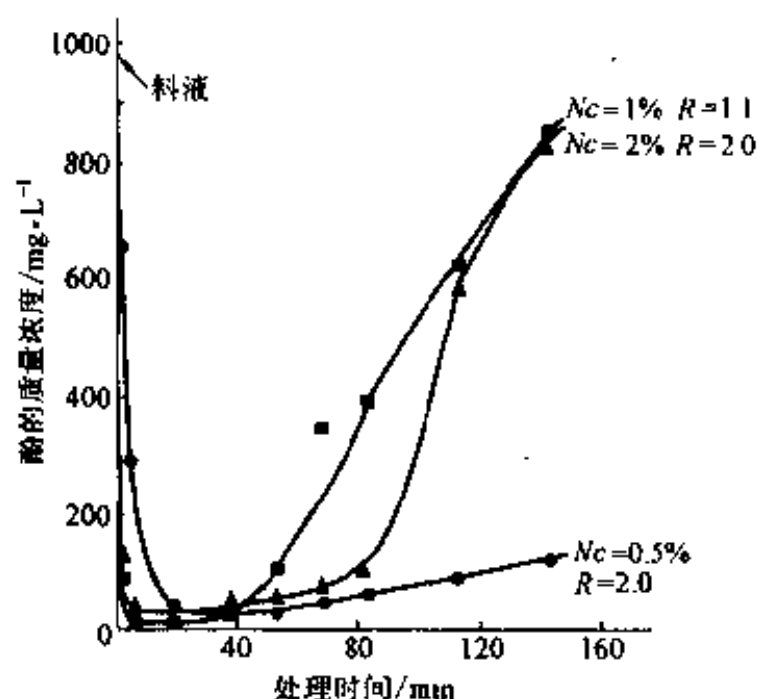


图 7-19 乳液成分对去除酚的影响

试验温度 25 C, N_c 表示 NaOH 浓度, R 表示表面活性剂溶液对内相试剂溶液的重量比,料液与试剂之比等于 5.0,搅拌速度为 100r/min

液膜乳液中含表面活性剂的油膜体积(V_o)与内相试剂体积(V_i)之比称为油内比(R_{oi}),即 $R_{oi} = V_o/V_i$,对液膜的稳定性有明显的影响。当 R_{oi} 从 1 增至 2 时,可以推测膜变厚,从而使膜稳定性增加,但渗透速度降低。图 7-19 和图 7-20 分别表示不同的 R_{oi} 和内相试剂 NaOH 的不同浓度对去除废水中酚的影响,及不同表面活性剂浓度对去除酚的效果影响。

二、混合强度的影响

料液与乳液在一定搅拌强度下良好地混合,会促使很小乳液

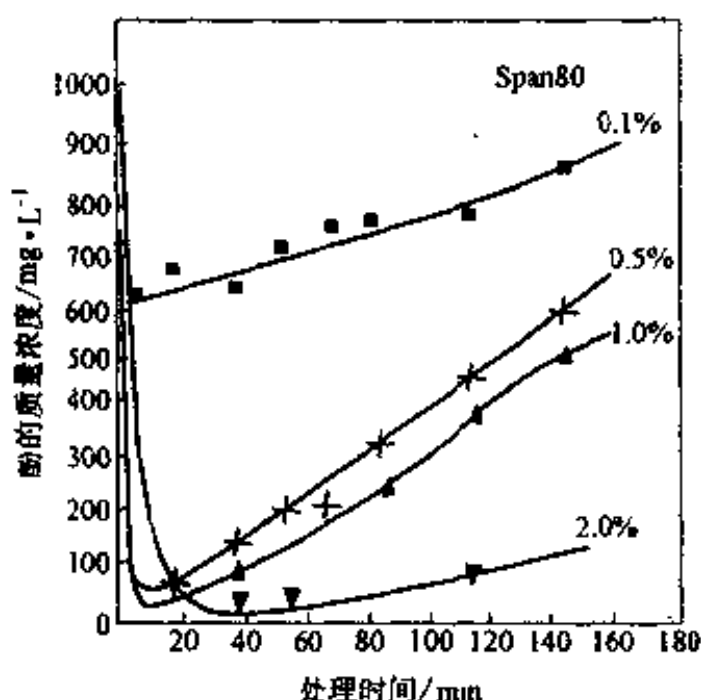


图 7-20 不同表面活性剂浓度的除酚效果

试验温度 25℃, 油膜体系为 Span80+S100N, 内相的 NaOH 溶液的质量分数为 0.5%, 油内比 $R_{oi}=2.0$, 乳水比 $R_{ew}=2.5$

滴的生成, 为溶质的迁移提供了很大的膜表面。搅拌强度过低时, 会使料液与乳液不能充分地混合, 而搅拌强度过高时, 又会使液膜破裂, 二者都会使分离效果降低。不同搅拌强度下的除酚效率如图 7-21 所示。由图 7-21 可以看出, 当搅拌强度从 100r/min 增至 200r/min 时, 除酚效率急剧增加, 而搅拌强度从 200r/min 增至 300r/min 时除酚效率无明显增加。相反, 还会由于剧烈搅拌而使膜破裂, 除酚效率随之下降。

三、接触时间的影响

在料液与液膜乳液最初接触的一段时间内, 溶质迅速地渗透过膜进入内相, 由于液膜表面积极大, 所以渗透速度是很快的, 如果再延长接触时间, 连续相(料液)中除酚的浓度又有回升, 这是由于乳液滴破裂造成的, 由图 7-19 和图 7-20 都可以看出这种影响。

四、连续相 pH 值的影响

连续相 pH 值决定渗透物质的存在状态, 若在一定的 pH 值下, 渗透物质能与膜中载体形成络合物而进入液膜相, 则分离效果好, 反之, 分离效果则差。用液膜法处理含铬废水时, 水中 pH 值对

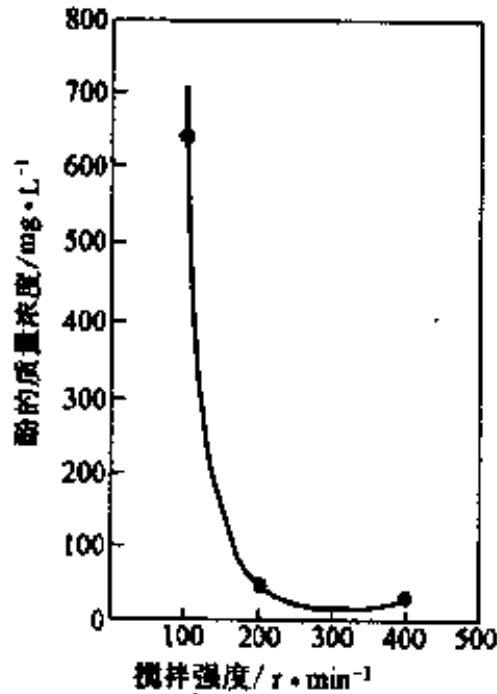


图 7-21 不同搅拌强度对除酚效果的影响

温度 25℃, 时间 2min, 料液中酚的质量浓度为 1000mg/L;

液膜体系: 2% Span80 + 98% S100N, 内相 NaOH

的质量分数 0.5%, 料液与试剂之比 = 25

除铬有很大的影响, 不同 pH 值时的除铬效果见表 7-6。

表 7-6 料液中不同 pH 值对除铬效果的影响

外相废水 pH 值	接 触 时 间 /min					
	0	5	10	15	20	30
3.5	(Cr ⁶⁺)390mg/L	250	80	12	3	2
7.0	(Cr ⁶⁺)390mg/L	390	390	390	390	390

条件: 试剂 2% NaOH; 料液 0.1% K₂Cr₂O₇; R_{oi} = 1.2; R_{ew} = 3; 温度: 25℃

五、乳水比的影响

液膜乳液体积 (V_e) 与料液体积 (V_w) 之比称为乳水比 (R_{ew}), 即: $R_{ew} = V_e / V_w$ 。对液膜分离过程来说, 乳水比愈大, 渗透过程的

接触面积愈大,则分离效果愈高。但乳液消耗多不经济。所以希望高效分离情况下,乳水比愈低愈经济有利。

六、试剂比的影响

在处理含酚废水时,膜内相 NaOH 的含量对脱酚速率有很大的影响,它与酚进行化学反应,生成酚钠不溶于膜中,从而给连续相中酚不断地进入膜内提供了能源。内相试剂物质的量(n_r)与外相中酚的物质的量(n_w)之比,称为试剂比(γ),即: $\gamma = n_r/n_w$ 。试验表明,当 γ 在 6 以上时,脱酚效率是最高的。我们在试验发现,当 $\gamma = 1.19$ 时,脱酚效率为 88.15%;当 $\gamma = 5.29$ 时,脱酚效率为 99.74%。

七、液膜稳定性的影响

液膜的稳定性通常用破碎率来表示,其做法是将乳液倒入中性水中,并以一定速度搅拌后停止搅拌,待静置分层后测量水中的酸碱度,按下式可求出膜破碎率:

$$\text{膜破碎率} = \frac{\text{膜外相中酸(碱)总量}}{\text{膜内相中原始酸(碱)的总量}} \times 100\%$$

对实际体系来说,膜外相水溶液开始试验时就有一定的酸度,最终检查膜的破碎率可由下式进行计算:

$$\text{破碎率}(t_1) = \frac{([\text{H}^+]_{t_1} - [\text{H}^+]_{t_0})V_{R(t_1)}}{V_B[\text{H}^+]_B} \quad (7-11)$$

式中 $[\text{H}^+]_{t_0}$ 、 $[\text{H}^+]_{t_1}$ —— 分别代表 t_0 和 t_1 时外相中 H^+ 浓度, mol/L;

$V_{R(t_1)}$ —— 在 t_1 时外相料液体积, L;

$[\text{H}^+]_B$ —— 乳液内相中 H^+ 初始浓度, mol/L;

V_B —— 乳液内相酸的原体积, L。

液膜的稳定性主要包括:破裂、膨胀、包藏、水的渗透和油膜分裂等情况,如图 7-22 所示。

影响液膜稳定性的主要因素有:

(1)液膜组分及其用量。

(2)制膜方法,如超声制乳比搅拌制乳更稳定。

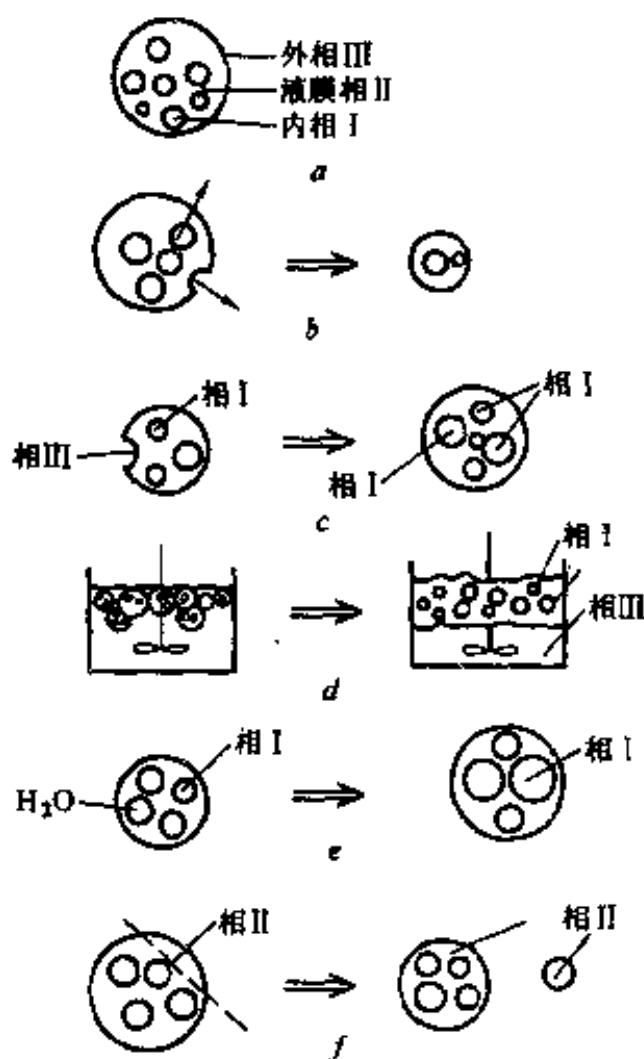


图 7-22 液膜稳定性变化示意图

a —正常,	$\frac{dV_2}{dt} = 0$	$\frac{dV_1}{dt} = 0$	$\frac{dV_3}{dt} = 0$;
b —破裂,	+(增加)	0	-(减少)
c —膨胀,	-	0	+
d —包藏,	-	0	+
e —渗透,	--	0	+
f —膜分裂,	+	-	0

(3) 外水相的 pH 值。

(4) 操作温度, 温度升高膜则易破裂。

根据上述各种影响液膜分离的因素, 最后综合考虑归纳出设计液膜体系时各种因素的相互关系如图 7-23 所示。

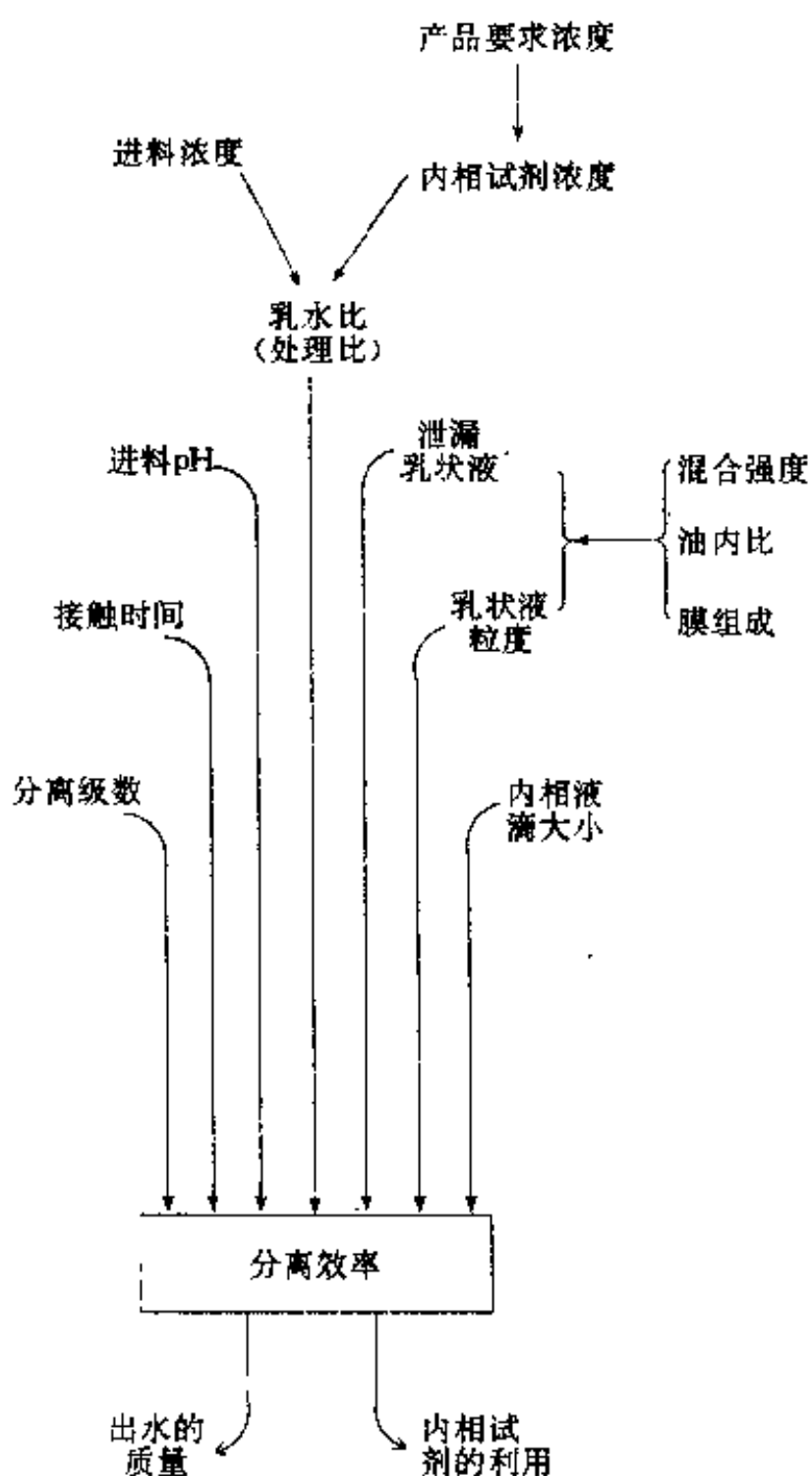


图7.23 设计液膜体系时各种因素的相互关系

第六节 液膜渗透速率方程及分离模型

一、液膜分离效率

液膜分离效率(η),是通过测定料液中被分离溶质的初始浓度(c_1)及其经液膜处理后萃残液中被分离物质的剩余浓度(c_2)来计

算求出的,其计算公式为:

$$\eta = \frac{c_1 - c_0}{c} 100\% \quad (7-12)$$

二、液膜渗透速率方程

溶质在液膜中的渗透速率,可用下列方程式表示:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{A}{L} \Delta c \quad (7-13)$$

式中 $\frac{dN}{dt}$ ——单位时间内通过已知膜面积的物质质量, $g/(cm^2 \cdot s)$;

A ——液膜总表面积, m^2 ;

L ——液膜厚度, mm ;

Δc ——膜两侧溶质的浓度差(即渗透过程的推动力), mol/L ;

D ——液膜渗透速率常数(传质系数), cm/s 。

在液膜体系中,其渗透总面积 A 和膜的厚度是很难测定的,因此也就难以测定液膜的传质系数 D 。但是,假定液膜的面积 A 与乳液的体积 V 成正比,液膜的厚度 L 与乳液的油内比 R_o 成正比,处理含酚废水时,在膜外相酚钠的浓度很低,可以忽略不计,而在膜内相由于试剂浓度足够大,使酚钠盐在内相完全解离而不会再穿过膜。

对于间歇式操作过程,液膜渗透速率方程可由方程式(7-13)积分得到:

$$\ln \frac{c_1}{c_0} = D' \frac{R_{ow}}{R_{oi}} t \quad (7-14)$$

式中 c_1 和 c_0 ——分别为时间间隔 t 内,在水相开始和终止时酚的质量浓度, mg/L ;

D' ——液膜渗透总传质系数,它受混合方式、混合强度、温度、液膜组成等因素影响, cm/s 。

内相试剂浓度对分离过程起重要作用,因此应予以考虑,对方程式 7-14 作校正后得出:

$$\ln \frac{c_i}{c_o} = D' \frac{R_{ew}}{R_{oi}} t \ln \gamma \quad (7-15)$$

式中 γ ——试剂比；其它符号意义同前。

黎念之博士和切安(Chan)根据除酚的研究,通过计算从理论上说明了借助于滴内化学反应的促进迁移机理从废水中除酚所能达到的浓缩效果和净化程度。

25℃时,酚在水中的电离常数是 1.28×10^{-10} ,即:

$$\frac{[\text{PhO}^-][\text{H}^+]}{[\text{PhOH}]} = 1.28 \times 10^{-10} \quad (7-16)$$

25℃时,水的离子积接近于 10^{-14} ,即:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (7-17)$$

利用这些数据,在给定 pH 条件下, pH=7 的废水,和乳液内相 NaOH 溶液为 10%(重量)时,按未电离酚在液膜两侧必须相等,在 10% NaOH=2.773 mol/L,由电中性要求:

$$[\text{Na}^+]_c = [\text{OH}^-]_c + [\text{PhO}^-]_c \quad (7-18)$$

则 $[\text{OH}^-]_c = 2.773 - [\text{PhO}^-]_c$ (7-19)

将其代入水的平衡方程式(7-17),得出:

$$[\text{H}^+]_c = \frac{10^{-14}}{2.773 - [\text{PhO}^-]_c} \quad (7-20)$$

将式 7-20 代入式 7-16 中代替 $[\text{H}^+]$,对苛性钠相中的酚可得到下列方程式:

$$[\text{PhOH}]_c = \frac{[\text{PhO}^-]_c \times 10^{-4}}{1.28(2.773 - [\text{PhO}^-]_c)} \quad (7-21)$$

该方程式表明,在苛性钠相实质上是完全电离的,事实上总酚的浓度和离解酚的浓度相等,即:

$$[\text{总 PhOH}]_c = [\text{PhO}^-]_c + [\text{PhOH}]_c = [\text{PhO}^-]_c \quad (7-22)$$

现在再看废水相,假定它是处于 pH=7,即: $[\text{H}^+]_w = 10^{-7}$,利用酚电离方程式 7-16,对酚盐离子得到下列关系式:

$$[\text{PhO}^-]_w = \frac{1.28 \times 10^{-10} [\text{PhOH}]_w}{[\text{H}^+]_w} = 1.28 \times 10^{-3} [\text{PhOH}]_w \quad (7-23)$$

与苛性钠相比较,废水中所有的酚实际上都是以未电离的形式存在,或

$$[\text{总 PhOH}]_w = [\text{PhOH}]_w \quad (7-24)$$

处于平衡状态时,由于未电离酚是以扩散形式通过油膜,在苛性钠和废水相中浓度必须相等,即:

$$[\text{PhOH}]_w = [\text{PhOH}]_c \quad (7-25)$$

因此可将方程式 7-25、7-21 和 7-22 代入方程式 7-24 中,得到酚的平衡分布曲线方程式:

$$[\text{总 PhOH}]_w = \frac{[\text{总 PhOH}]_c \times 10^{-4}}{1.28 \{2.773 - [\text{总 PhOH}]_c\}} \quad (7-26)$$

方程式 7-26 是内相苛性钠的浓度与 $\text{pH}=7$ 的外相废水,建立的酚的浓度平衡曲线方程式,由该方程式绘制平衡曲线如图 7-24 所示。

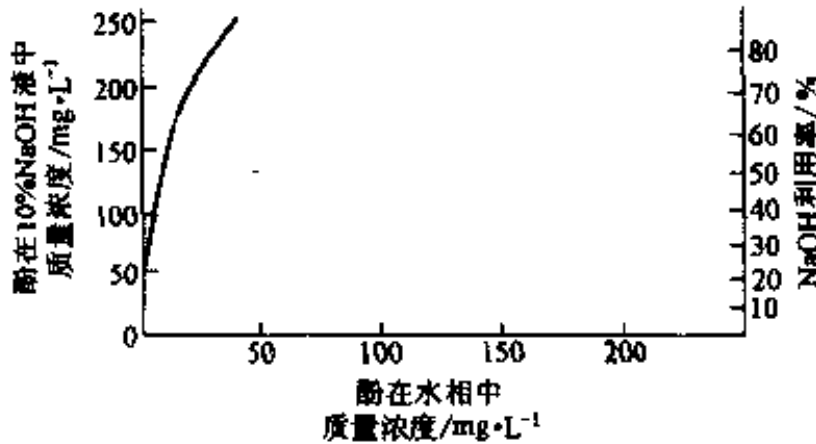


图 7-24 酚在苛性钠相和废水相的平衡曲线

由图 7-24 可以看出,苛性钠中与废水中酚处于平衡时,苛性钠中酚的质量浓度是废水中酚的质量浓度的 10000 倍。这种浓集效果对废水处理来说是十分理想和重要的。

下面讨论液膜除酚所能达到的净化程度,借助于平衡曲线便容易做到这一点。假定废水中苯酚的初始质量浓度为 200mg/L ,在单级处理中,如耗碱量为 50% ,则达到平衡时,废水出口的苯酚质量浓度不会超过 7.4mg/L 。如欲维持一定的传质推动力,则废

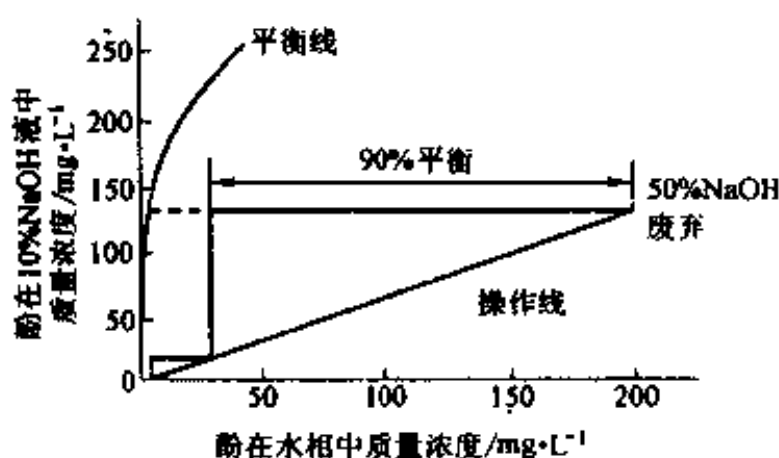


图 7-25 酚的逆流萃取级数选择

水出口中苯酚浓度为 $15 \sim 25 \text{ mg/L}$ ，经二级处理后则可降至 $0.25 \sim 2.5 \text{ mg/L}$ 。

采用逆流萃取，典型的逆流萃取净化系统的设计用阶梯式图解法如图 7-25 所示，根据操作单元的物料平衡，求出操作曲线。在估计所需分离级数时，假定每级分离操作达到平衡值的 90%，并假定废水出口中苯酚浓度低于 0.5 mg/L 。同时，碱的最大耗量的理想值取 50%。

在上面的公式推导过程中， $[\text{PhOH}]$ 表示酚的质量浓度， $[\text{PhO}^-]$ 表示电离酚的质量浓度，右下角注 c 和 w 分别代表苛性钠相和水相。

三、液膜传质数学模型

液膜的传质机理和传质过程的数学模型已引起人们的关注，许多学者已经和正在进行研究，并提出了不同形式的数学模型，现简要介绍一种渐进模型。

哈顿(Hatton)和霍(HO)等人提出的渐进模型基于如下假设：

(1) 乳液内微小反应试剂液滴在液膜内均匀分布。

(2) 外相渗透物透过液膜后，立即和内相发生瞬间不可逆反应。内相微粒由外层的中心逐渐饱和，以后传递进来的渗透物需要通过这一饱和区才能与新鲜内相试剂接触、反应。

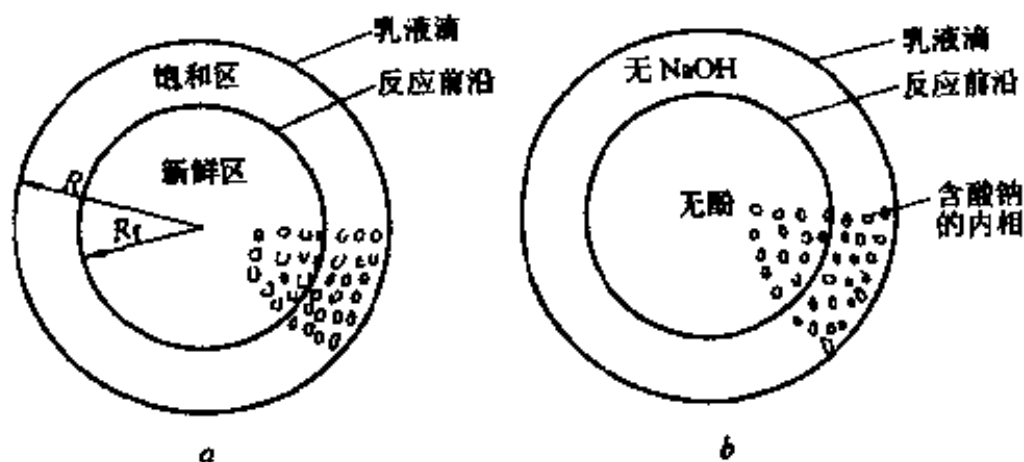


图 7-26 渐近模型示意图

a—一般情况；b—脱酚

(3) 饱和区和新鲜区之间有一个明显的界面，这一界面称为反应前沿，如图 7-26 所示。

(4) 忽略膜外相传质阻力，不考虑膜的破裂。

根据上述假设，可得在液滴中和外部连续相中溶质浓度的方程式为：

液滴内

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (7-27)$$

$$R_f(t) \leq r \leq R$$

当

$$t=0 \quad c=0 (r < R)$$

$$r=R \quad c=aca (t > 0)$$

$$r=R_f(t) \quad c=0 (t < 0)$$

外相

$$\begin{aligned} -V_d \frac{dc_e}{dt} &= N(4\pi R^2) D_e \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ &= \frac{3}{R} (V_m + V_d) D_e \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \end{aligned} \quad (7-28)$$

$$t=0 \text{ 时} \quad c_a = c_e$$

反应前沿得物料平衡式：

$$-\left(\frac{V_1}{V_m+V_1}\right)c_{i0}\frac{dR_f}{dt}=D_e\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{r=R_f(t)} \quad (7-29)$$

式中 c_a, c_e ——分别为饱和区内及膜外相的渗透物浓度, mg/L;

c_{i0} ——内相反应试剂的初始浓度, mg/L;

D_e ——有效扩散系数, m^2/s ;

V_e, V_m, V_i ——分别为膜外相、膜相和膜内相体积, L;

R, R_f ——分别为乳状液滴和反应前沿的半径, mm;

N ——乳液滴总数;

r ——乳液滴半径坐标, mm。

本模型曾以不同搅拌速度下的液膜脱酚和脱氮数据作了检验, 实验值和模型计算值吻合较好, 证明本模型具有实用性。

第七节 液膜电渗析

电渗析作为一种新型的化工分离技术, 正在受到各方面的重视。如果能将电渗析装置中的固态离子交换膜用液态膜来代替, 就可以做成液膜电渗析, 它对于浓缩和提纯贵金属、重金属、稀有金属等, 可能是一种高效分离方法。因为提高电渗析的分离效率, 直接与膜的选择性有关, 而液膜可以承担特殊的选择性功能。因此将电渗析与液膜结合起来是很有发展前途的。

固体离子交换膜对铂族金属(钌、钨等)的盐溶液进行电渗析时, 会在膜上形成金属氧化物沉淀, 这将引起膜的过早损耗。并破坏整个工艺过程。应用液膜则无此弊端。由于钌的硫酸盐溶液在分析实验中的重要性, 因此进行了使用液态离子交换膜的多室电渗析器来处理钌的硫酸溶液的研究。

提取钌的操作是在一个五间室电渗析器中进行的, 如图 7-27 所示。用电化学方法将金属钌溶于 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中制成溶液, 溶液中的钌以 Os^{3+} 和 Os^{4+} 的硫酸盐络合物形式存在。电渗析装有四块 2mm 厚的液态离子交换膜, 膜液被包封固定在两张玻璃纸中间。液态阴离子交换膜使用 5% 正三辛胺的异戊醇溶液, 液态阳离子交换膜使用 3% 二壬基萘磺酸钠的辛酸溶液。极室 1 和 5 充

满 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液,中间室 3 放置硫酸钼络合物的水溶液。实验所用的电流密度为 15mA/cm^2 ,温度为 20°C 。为了从硫酸盐介质中完全提取钼,同时将其与有色金属和重金属的阳离子分离,必须在酸性足够高的介质中进行电渗析操作。决定电渗析过程的主要因素是电流密度,膜内离子交换萃取液的浓度,膜厚度及隔室内的水相组成等。

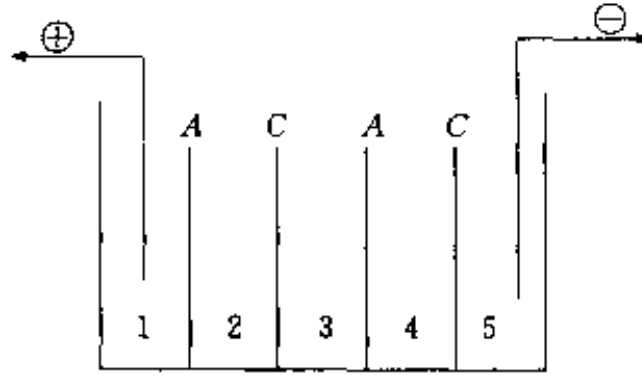


图7-27 液膜电渗析器

A—阴离子交换膜;C—阳离子交换膜

采用液膜电渗析,还可从分别含有 ReO_4^- 和 NH_4^+ 离子的两种溶液中进一步合成高纯高铼酸铵。所用电渗析槽包括三个独立分区,阴极区水溶液中含 ReO_4^- 离子,阳极区水溶液中含 NH_4^+ 离子,中间为液态隔膜区,它是由含 $0.03\% \sim 1.0\%$ 8-缩硫醛喹啉的戊醇、己醇或庚醇所组成,若使用含正三辛胺的液膜, ReO_4^- 离子的迁移速度最大,且随电流密度的增大而增大。

第八节 液膜技术在水处理方面的应用

一、有机废水处理

1. 含酚废水处理

含酚废水主要来自冶金焦化、石油炼制、合成树脂生产等过程。国内外对含酚废水的处理进行了大量的研究,其处理方法较多,目前对于低浓度的含酚废水($100 \sim 200\text{mg/L}$),多采用生化法处理,而对高浓度含酚废水(几百~数千 mg/L)多采用溶剂萃取法。

用液膜法处理含酚废水,最早是由黎念之、切安和师芮尔

(Shrier)等人提出的,现已完成了实验室、中间工厂和扩大规模的试验,结果表明这种方法具有大规模应用的前景。无论是低浓度或高浓度的酚都能用液膜法处理,它可以代替溶剂萃取和生化法,而经液膜法进一步处理,可使废水中的酚降至几个 mg/L,甚至 0.5mg/L。

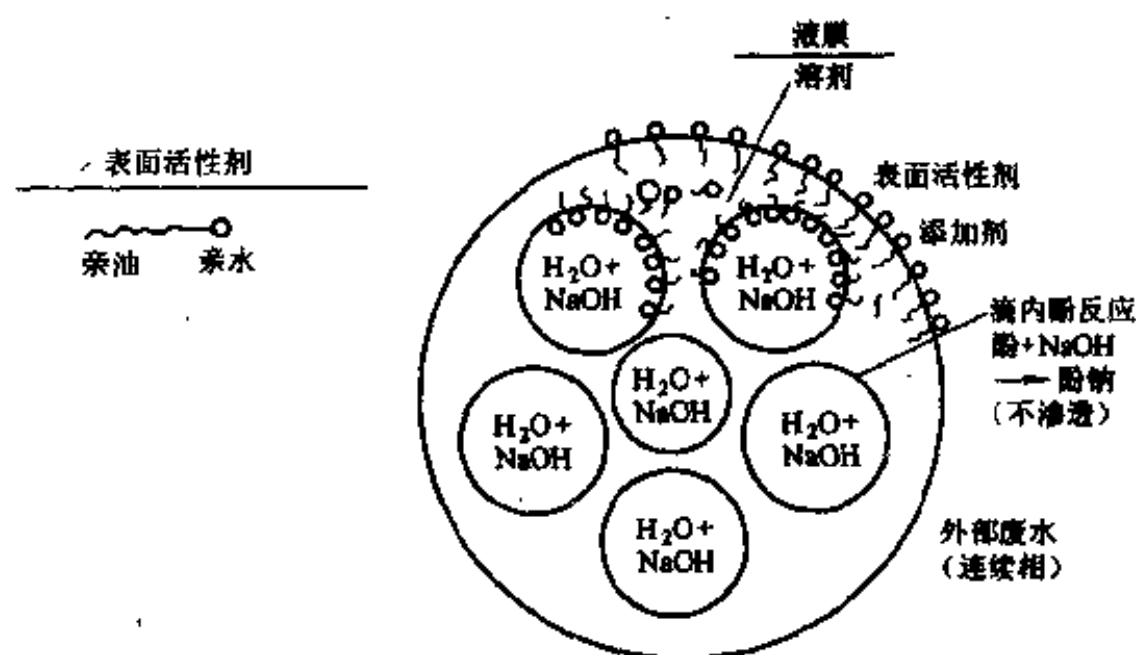
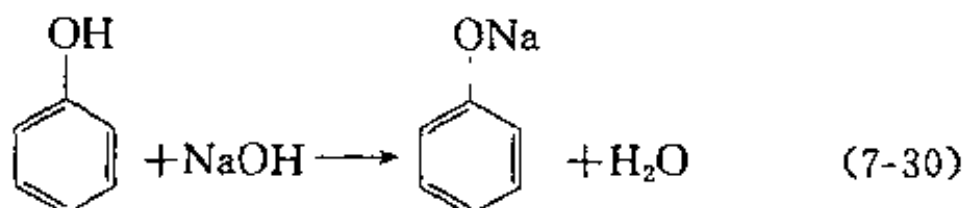


图 7-28 液膜法处理含酚废水的原理

液膜法处理含酚废水的原理如图 7-28 所示。所用液膜为油包水型,内相试剂为氢氧化钠溶液,酚在油膜中有较大溶解度,选择性透过膜,渗透到膜内相与氢氧化钠反应生成酚钠,它不溶于膜相所以不能再返回到废水相去,从而使酚在液膜内富集起来。其化学反应为:



处理含酚废水的液膜组成如下:表面活性剂 Span 80(单油酸山梨糖醇酐);溶剂 S100N(Solvent 100 Neutral)(异链烷烃,平均相对分子质量为 386.5,在 25℃时密度为 0.836g/mL,是一种有机馏分);内相试剂为氢氧化钠溶液(化学纯,0.5%~2.0%);油内

比 $R_{oi}=2$ 。有机试剂由阿特拉斯(Atlas)化学公司制造。

液膜法处理含酚废水的工艺流程如图 7-29 所示,现场试验设计了一种轻便式两级装置,其处理能力为 1 L/min,它可以采用间歇式、半连续式、连续式、顺流式、逆流式等不同操作方式。所用设备与溶剂萃取设备相仿,图 7-30 表示出所用多级逆流式接触器如图 7-30 所示。

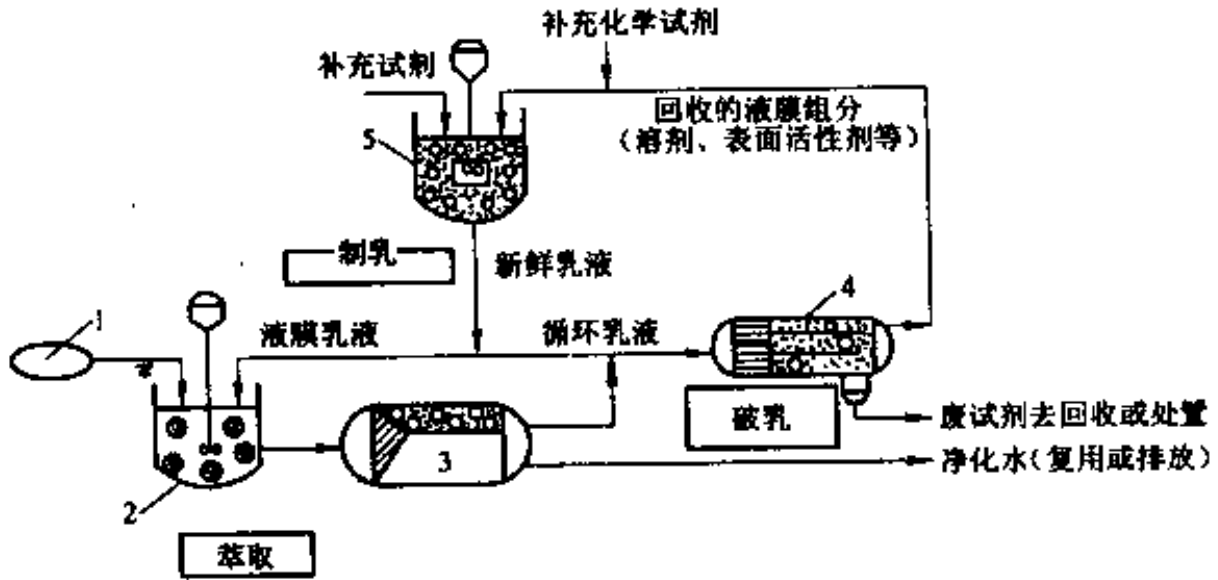


图 7-29 液膜法处理含酚废水流程
1—废水槽;2—混合槽;3—澄清器;4—破乳器;5—制乳器

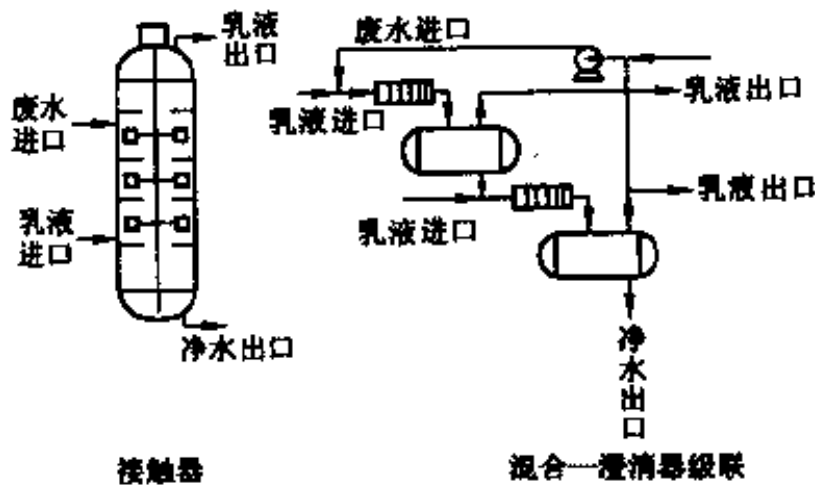


图 7-30 多级逆流式接触器示意图

用液膜法处理石油精炼厂产生的含酚废水,国外研究结果如

图 7-31 所示。图中曲线 A 和 B 表示起始浓度分别为 1740mg/L 和 200mg/L, 在 5min 搅拌时间内, 使含酚浓度降至 10mg/L 以下, A 和 B 使用了同一种高效膜组分, 使用恒定的搅拌速度 250r/min。图中曲线 C 表示起始含酚浓度为 320mg/L, 在 10min 搅拌时间内, 含酚浓度降至约 3mg/L, 它使用了一种低效膜组分。由图 7-30 还看出, 大约 20min 后, 酚质量浓度开始上升, 显然这是由于膜破裂所引起的, 但是整个试验 40min 以后, 酚质量浓度仅为 8mg/L。看来无论是高浓度或低浓度的含酚废水, 都能用液膜法处理。

图 7-31 所示的试验条件是: 温度 25℃; 试剂 1%NaOH; 料液 A、B、C 是精炼三个废水样。

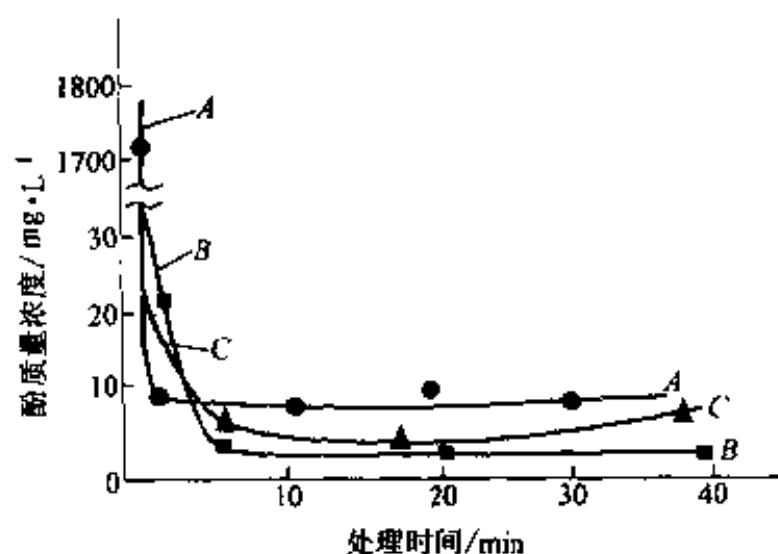


图 7-31 液膜法处理石油精炼厂含酚废水的结果

一般含酚废水中还含有溶解性油及其它污染物, 试验表明用液膜法可将悬浮油含量几万 mg/L 的废水净化至 10mg/L 以下。对含有磷酸盐和溶解油的废水净化效果见表 7-7。由表 7-7 看出, 液膜法处理含酚废水时, 其中悬浮油、溶解油或其它杂质都不会严重影响除酚效果, 而用生化法处理含酚废水时, 含油量高时就会严重影响除酚效果, 甚至使生化过程无法进行。

表 7-7 液膜法处理含酚废水时,对水中磷酸盐和溶解油的去除效果

取样时间/min	污染物质量浓度/mg·L ⁻¹	
	磷酸盐	溶解油
0	273	320
2	133	0
5	103	0
18	75	0

国内含酚废水处理的研究也取得了不少成效,中科院大连化物所、上海市环保所、华南理工大学等单位都相继进行了试验研究,并开始在生产中部分应用。作者曾用液膜法处理焦化含酚废水,原废水中含酚 1244mg/L,经一次液膜萃取处理后,出水可降至 51mg/L,净化效率达 96%。经二级液膜萃取,可达到生化处理的水平(1~0.5mg/L),由此看出,液膜法可以代替现行的溶剂萃取和生化处理的两段流程。

2. 含氨废水处理

化肥工业、石油工业及焦化生产都会产生含氨废水,另外粪便污水中也含有 NH₃,排入水体后,会造成水体富营养化。在废水中 NH₃ 与 NH₄⁺ 处于动平衡状态,即: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, 当 pH > 9 时,绝大多数为 NH₃,NH₃ 溶于油,因此很容易从水溶液中穿过油膜,被油膜内包的酸液所捕捉,并转化为不溶于油的铵离子(NH₄⁺),NH₄⁺ 不能穿过油膜出来,就被富集于膜内相中。

用于处理含氨废水的液膜乳液典型配方是:0.1% Span80; 3%非离子型聚胺;96%S100N。试验发现水中 NH₄⁺ 经 20min 处理后,由 50mg/L 降至 0.37mg/L。用 3 种不同液膜得到的三条曲线如图 7-32 所示。结果表明,随着膜的粘度减少,则分离速度增加。相反,处理比则从 1:3.1 变到 1:5.1。在低的萃取速率下,通常有比较高的处理比(即乳水比)。

在许多工业部门中 NH₃ 和 H₂S 结合使用,产生含硫化铵的酸

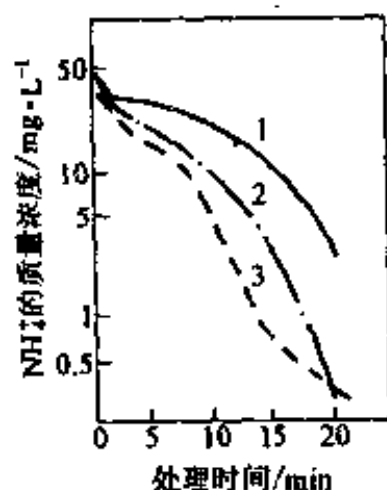


图 7-32 液膜法处理含氨废水的试验结果

曲线	1	2	3
试剂	HCl	HCl	HCl
R_{oi}	2/1	2/1	2/1
R_{ow}	1/3.1	1/4.1	1/5.1

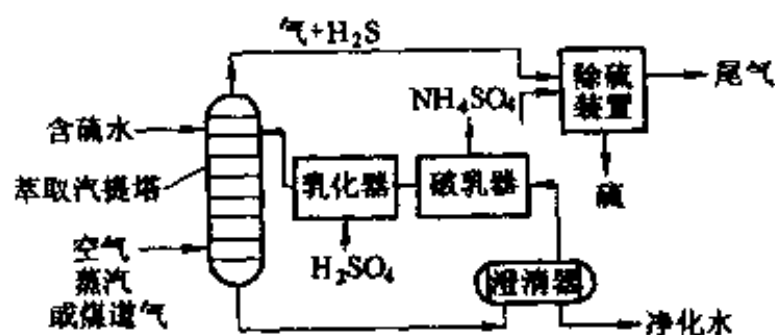


图 7-33 “Extripping”塔处理 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 废水的工艺流程

性废水,用液膜法处理这种废水,既能达到净化目的,又可从中回收氨。但是将液膜法与汽提法相结合使用时,则效果更好。这种综合方法称之为“Extripping”法。该法从废水中去除 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 是很有效的。原则上这种工艺可用于从任何弱酸和弱碱水溶液中除盐。该法可由图 7-33 来说明,“Extripping”塔在 80°C 下操作,由上部进入精炼厂酸性废水和乳液,这种液膜是由新鲜的乳液中含 20% H_2SO_4 水溶液的油质膜。汽提气体可以是空气或蒸汽,由塔的底部进入,塔顶气体充满 H_2S 和少量的 NH_3 ,通过冷凝器去除并将全

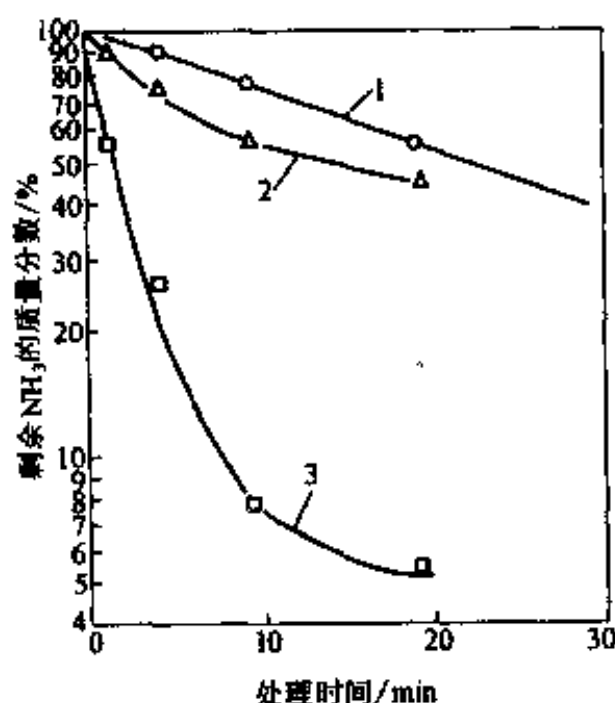


图 7-34 从酸性废水中去除 NH_3 的结果
1—汽提法；2—液膜渗透法；3—萃取汽提法

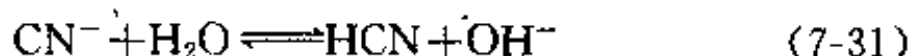
部含氨水回流,进入回收硫设备以回收硫,在塔的底部将混合物排入澄清器,乳液与处理水分离并回收氨。

处理硫化铵废水使用的液膜配方是:12%(质量)Lubrizol(这是一种苯乙烯顺丁烯二酸酐聚合物,95%用 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$ 乙醇酯化的基团),88%(质量)S100N。

从酸性废水中去除 NH_3 和 H_2S 时,单独采用汽提法或液膜法中的哪一种,效果都不太理想。但采用这两种方法相结合“Extripping”(萃取汽提)法时,去除 NH_3 和 H_2S 的效果都会大大提高,该法去除 NH_3 和 H_2S 的结果分别如图 7-34 和 7-35 所示。

3. 含氰废水处理

来自冶金、电镀、化工等行业的含氰废水具有很大的毒性,此废水也可用液膜法处理,废水中的氰绝大部分以 HCN 形式存在,水中 CN^- 与 HCN 之间存在如下平衡关系:



用 NaOH 作内相, HCN 进入液膜内相发生如下反应:



刘振芳等人曾研究用液膜法处理含 CN^- 20~75mg/L 的废水,经一次液膜萃取可降至 0.06~0.4mg/L,除 CN^- 率达 99.6%。

二、重金属废水处理

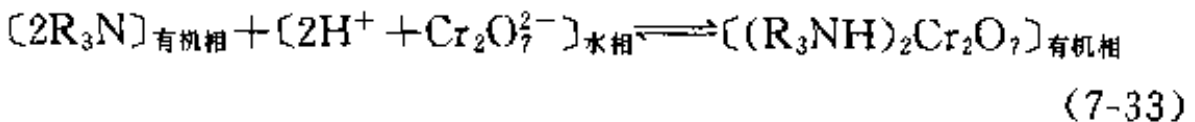
重金属废水中所含的重金属离子,许多是毒性大而危害人类环境的,但又是贵重的工业原料,所以必须很好地处理和回收。重金属离子一般不能穿过油膜,因此要使用有载体输送的液膜,载体与金属离子生成络合物,以增加其在油膜中的溶解度和渗透率。

对用液膜法处理含重金属的废水,目前研究较多,如美、日、德等国都报道了这方面的研究情况,下面仅就含 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等的废水作简要介绍。

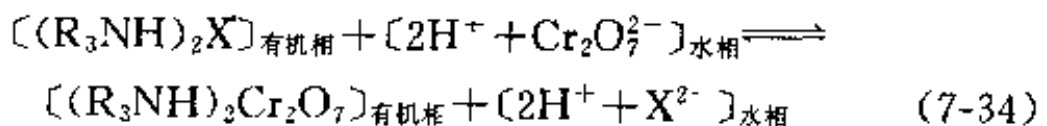
1. 含铬废水处理

在电镀工业中产生的含铬废水,其中 Cr^{6+} 离子在废水中以阴离子 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 形式存在,故选用非离子型载体,如中性胺(叔胺、季胺盐等),常用 Alamine 336(三辛胺)作载体,用 2% Span80 作表面活性剂,选用六氯代 1,3-丁二烯(19%)和聚丁二烯(74%)的混合物作溶剂,内相包裹酸或碱制成液膜,铬的迁移化学动力学过程分以下几步:

(1) 萃取。利用 Alamine 336 中和萃取:



或利用盐的形式萃取:



式中 X 代表 SO_4^{2-} 或 Cl_2 。

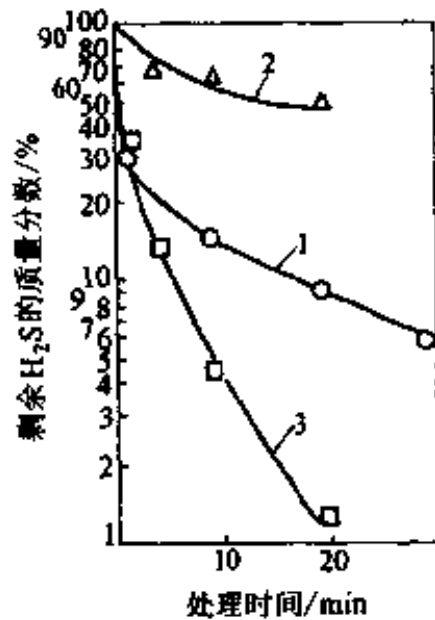
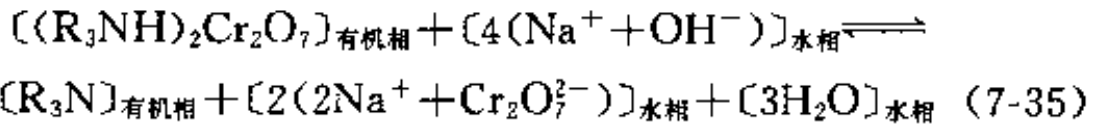


图 7-35 从酸性废水中去除 H_2S 的结果
1—汽提法; 2—液膜渗透法; 3—萃取汽提法

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的萃取无论是按方程式 7-33 还是 7-34, 都发生在膜的外表面与连续相的界面上。

(2) 反萃(或解吸)。液膜内相中加入 H_2SO_4 或 NaOH 时, 其反萃过程如下:

碱反萃



酸反萃

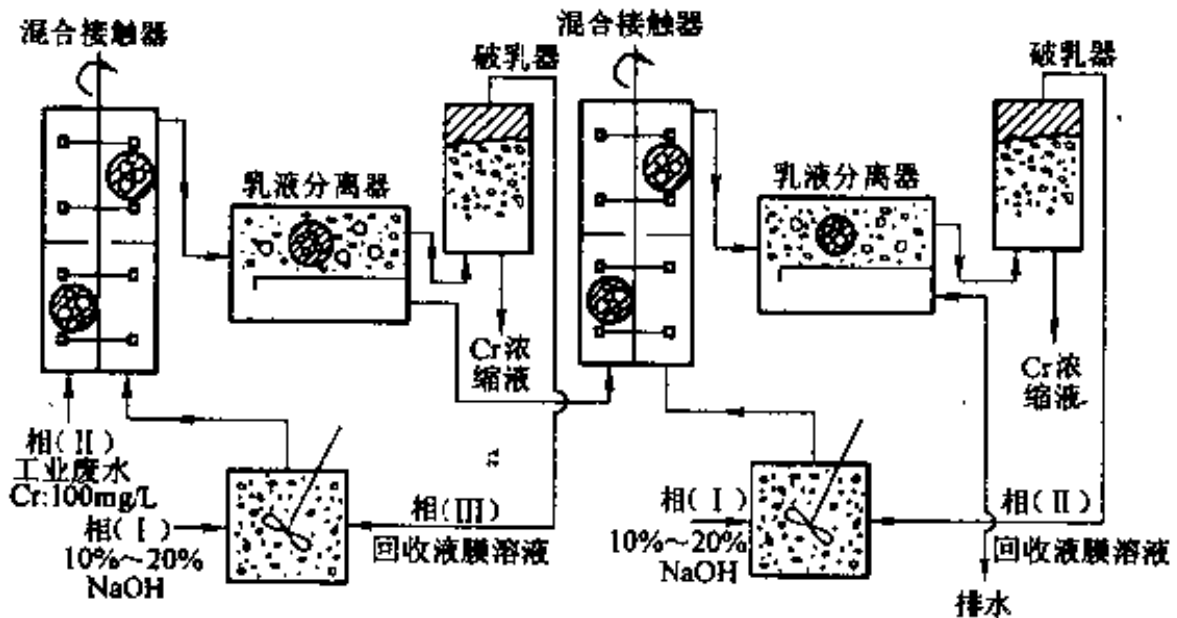
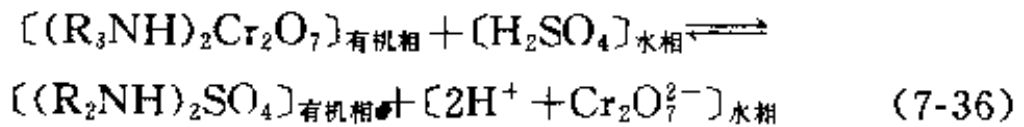


图 7-36 液膜法处理重金属废水的两级连续逆流萃取流程

反萃过程发生在膜内表面与膜内相界面上, 利用叔胺作载体时, 内相试剂用碱, 反萃后在膜中产生游离胺, 可按方程式 7-33 再萃取 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。利用季胺盐作载体时, 内相试剂用酸, 反萃后在膜内产生胺盐, 可按方程式 7-34 再萃取 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。这两种方法在使用中都是成功的。

日本采用了两级逆流式中间工厂处理含铬废水, 其工艺流程如图 7-36 所示。这套设备可以采用间歇式、半连续式、连续式、顺

流式和逆流式各种操作方式。废水用计量泵打入混合柱,并与液膜乳液相混合,其混合液向上流过转动的搅拌混合柱时,重金属离子(Cr^{6+})或其它有毒物质在乳液中浓集起来,从混合柱上方溢流出的液体被引入一级澄清器。在重力作用下,废水与乳液相分离,废水从一级澄清器流入第二级混合柱,与新鲜乳液槽来的乳液相混合,进行第二级萃取处理。由第一级排出的废乳液进入废乳液槽进行回收处置。二级混合柱排出的溢流液进入二级澄清器进行重力分离。因为二级混合柱来的乳液只是部分地饱和,所以返回到第一级再使用。净化后的废水排入净化的废水槽,可以排放或进一步处理。该流程的处理能力为 $30\text{L}/\text{min}$ 。液膜的典型配方为: 0.1% Span80, 3% 非离子型聚胺, 96% S100N。

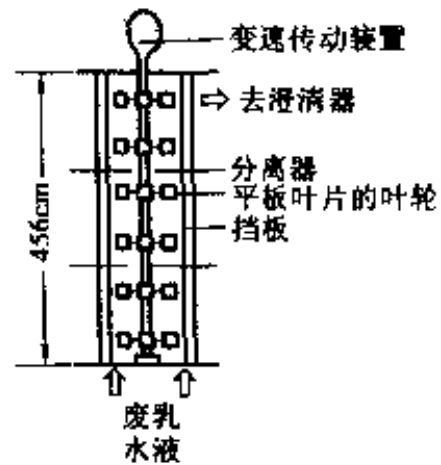


图 7-37 混合柱详图

混合柱详图如图 7-37 所示,它是由三个各自直径为 7.6cm 和长 15.2cm 的硼酸盐耐热玻璃(Pyrex)圆柱组成,用一个中心 20mm 孔口的玻璃板隔开,每个隔室安设两个平板叶片的叶轮,由垂直挡板来保证最佳混合条件。

日本在中间工厂的试验中,对含铬废水处理取得了良好的效果。在试验中,废水中 Cr^{6+} 的浓度可以稳定地连续从 $100\text{mg}/\text{L}$ 降至 $1\text{mg}/\text{L}$ 以下。二级中间工厂对 Cr^{6+} 的去除效果见表 7-8。

国内 70 年代末也开始研究用液膜法处理电镀含 Cr^{6+} 废水,东北师范大学严忠等曾用三正辛胺(TOA)和三异辛胺(TNA)做 Cr^{6+} 的流动载体,以 Span80 为表面活性剂,中性油作膜溶剂,NaOH 溶液作内相,制得的油膜乳状液进行了除 Cr^{6+} 试验,在连续试验中能将 $20\text{mg}/\text{L}$ 以下的含 Cr^{6+} 废水,处理后降至含 Cr^{6+} $0.5\text{mg}/\text{L}$ 以下。

2. 含镉、汞和镍的废水处理

表 7-8 二级逆流中间工厂除 Cr^{6+} 结果

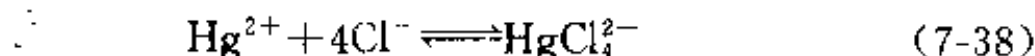
试验流程	1	2	3
膜乳液油相 A			
内相试剂 B	10%NaOH	20%NaOH	20%NaOH
B/A	1/2	1/2	1/2
废水流速/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	300	300	300
乳液流速/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	280	105	64
处理比(R_{ew})	1/4.85	1/4.85	1/3.40
搅拌速度/ $(\text{rpm})_r \cdot \text{min}^{-1}$	200	200	200
原水含 $\text{Cr}^{6+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100	100	100
处理水含 $\text{Cr}^{6+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1	1	1
乳液内相中 $\text{Cr}^{6+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	358000	108000	182000

来自电镀槽的含 Cd、Hg、Ni 等废水,也可用液膜法处理。含 Cd 废水中,通常 Cd 与氰化物紧密结合在一起,生成 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 的络合物,这种络合物生成反应是:



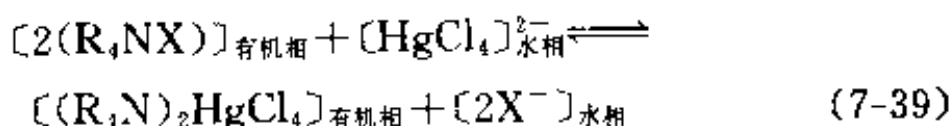
除去这种络合物是用液态离子交换剂 Aliquat 336(氯化甲基三辛胺)作载体,很容易被萃取到膜内。但是反萃却十分困难,因为 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 络合物在碱性条件下是十分稳定的($K_{ST}=19$)。通常用盐和无机酸作反萃剂,即使在高浓度下也是无效的。乙二胺四醋酸(EDTA)与镉的络合物发生很强的结合,所以只有用 EDTA 的水溶液作内相,并且保持内相 pH 值在 4~6 范围内,才能有效地反萃。

含 Hg 废水中 Hg^{2+} 常与 Cl^- 形成 HgCl_4^{2-} , 即:

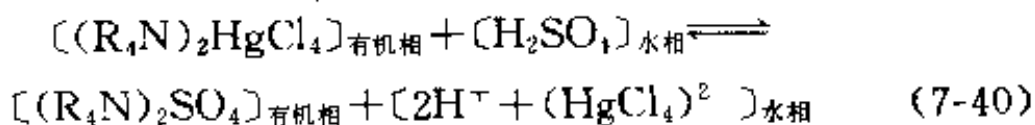


除去 HgCl_4^{2-} 使用的载体仍是胺或季胺盐,如 Alamine 336(三辛胺),但它必须在 pH 值高的情况下使用,乳液的内相是强酸、无机酸或有机碱(如乙二胺、丙二胺盐)。其萃取和反萃过程与铬相似,即:

萃取



酸反萃



日本对镉、汞、铜和铬的去除试验,在实验室间歇式试验中得出的结果如图 7-38 所示。对含铬浓度为 400mg/L 的料液,10min 内几乎可以全部除去(曲线 1)。图中曲线 2、3、4 分别表示汞、铜、镉的去除效果。结果表明,对这几种金属离子都可以从几百 mg/L 降至 1mg/L 以下。

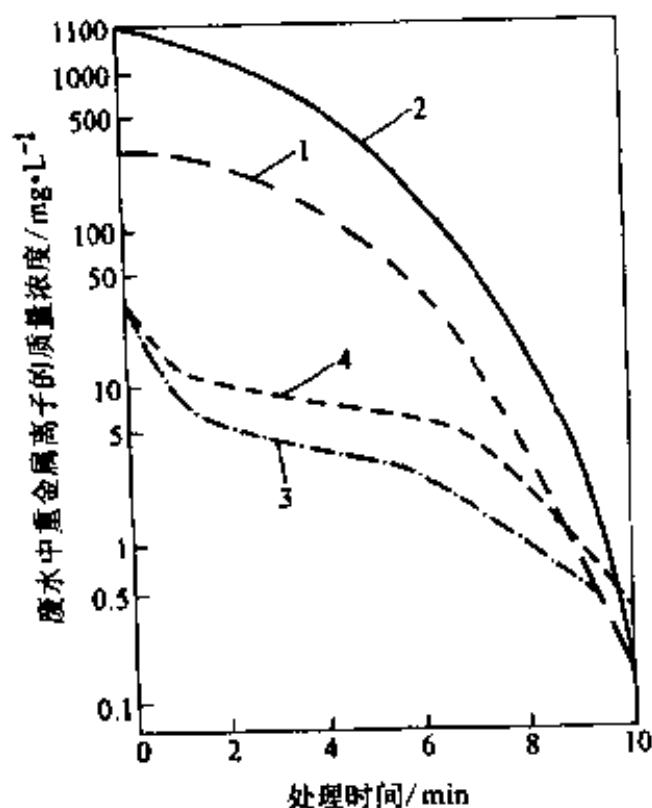
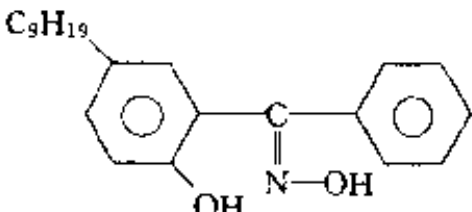
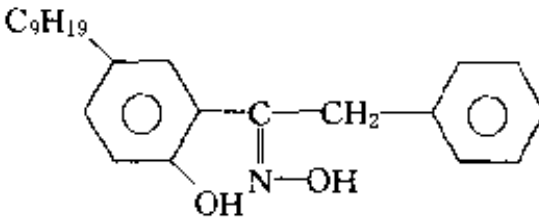
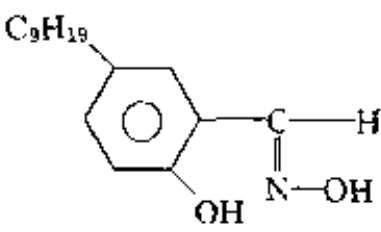
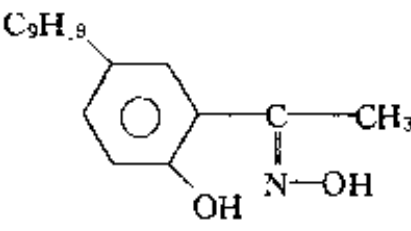
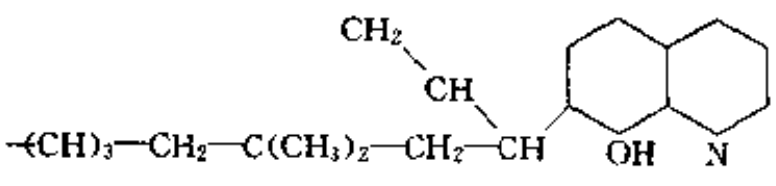


图 7-38 液膜法去除重金属离子的效果(实验室间歇式试验)

1—含 Cr⁶⁺ 废水; 2—含 Hg²⁺ 废水; 3—含 Cd²⁺ 废水; 4 含 Cu²⁺ 废水

对于含镍废水采用的乳化液膜体系是:用煤油作溶剂,加表面活性剂 Span80,载体用 P204,内相试剂为 H₂SO₄ 水溶液。用这种液膜处理含 Ni²⁺ 100mg/L 的废水,经一次液膜萃取出水可降至

表 7-9 商用的 Cu²⁺ 萃取剂(作载体用)

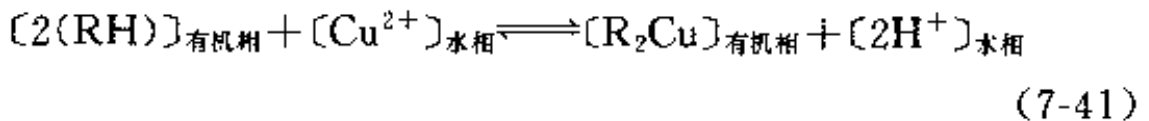
整合剂	结构
Lix-63 (一般工厂制)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\underset{\text{N}-\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Lix 64N/63 和 65N 混合物 (一般工厂制) Lix-65N(反式) (一般工厂制)	
P17 (Acorga)	
P15 (Acorga)	
SME 529 (Shell)	
Kelex 100 (Asheand)	

4. 4mg/L, 去除率达 95.6%。对工厂电镀废液含 Ni²⁺ 60mg/L, 一次液膜萃取也可降至 2mg/L, 萃取效率达 97%, 效果是较好的。

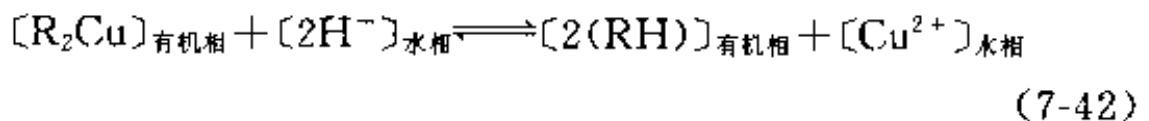
3. 含铜废水处理

含铜废水处理已取得较大的进展,美国埃克森研究与工程公司已取得专利,英国曼彻斯特大学的 Gtraham、A. D. 等发现液膜系统能从大型铜萃取工厂产生的废水中浓集 Cu^{2+} ,内相试剂用酸能使 Cu^{2+} 的浓度降至 1.5mg/L ,这样不仅处理了废水,而且回收了有用资源。日本和西德都报道了这方面的研究进展。目前液膜法除铜的体系都是酸性的,有 H_2SO_4 、 HNO_3 和 HCl ,液膜除 Cu^{2+} 使用的流动载体也较多,一些商用的除 Cu^{2+} 萃取剂(作流动载体)见表 7-9。其中以液态离子交换剂 Lix-64N(肟类化合物)使用居多数,其萃取和反萃过程如下:

萃取



反萃



各种物质之间的平衡可用下式表示:

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{Cu}]_{\text{有机相}} [\text{H}^+]_{\text{水相}}^2}{[\text{RH}]_{\text{有机相}}^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{水相}}} \quad (7-43)$$

平衡常数 K 不仅是液态离子交换剂(螯合剂)的函数,而且与选用的有机溶剂性质有关。

Cu^{2+} 的迁移过程如图 7-39 所示。

我们用国产煤油和中性油(北京燕山石化公司炼油厂生产的一种中间馏分)作溶剂,用 N-510 和 P204 作载体,用 H_2SO_4 作内相,制成乳化液膜处理含铜废水。原水用北京某钟表零件厂镀铜漂洗水(含 Cu^{2+} 约 300mg/L),经一次萃取其处理效率达 94%,当 Cu^{2+} 的质量浓度为 200mg/L 以下时,经一次液膜萃取后出水中 Cu^{2+} 可降至 1mg/L 以下,达到国家排放标准。破乳后内相 Cu^{2+} 的质量浓度为 9100mg/L 。

对于两种不同的载体 N510 和 P204 的液膜体系,利用液膜萃取速率方程(间歇式操作)

$$\ln \frac{c_1}{c_0} = D' R_{\text{ew}} t \quad (7-44)$$

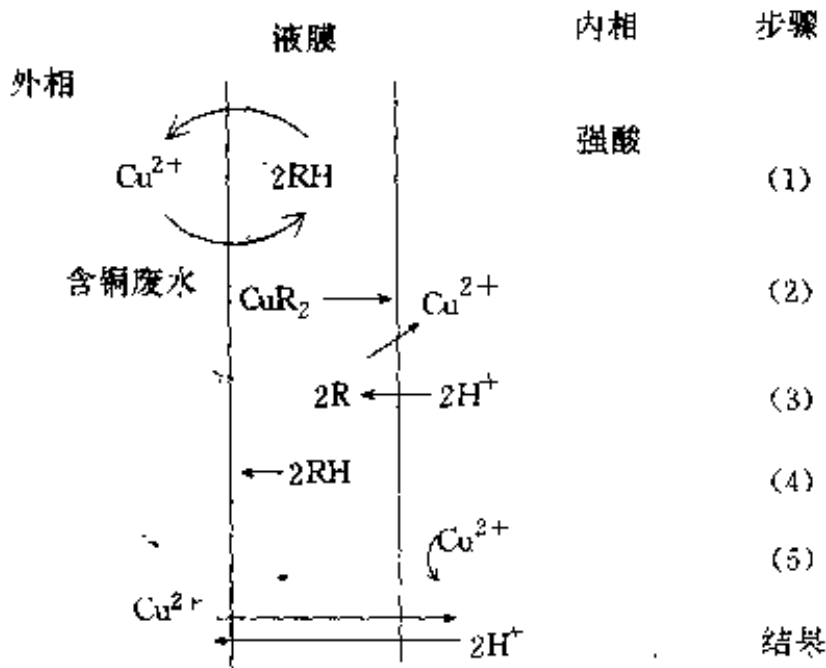


图7-39 Cu^{2+} 的迁移过程机理

- (1) Cu^{2+} 与载体反应并放出 H^+ ;
 - (2) 络合物 CuR_2 在膜内扩散;
 - (3) 在内相 H^+ 与 Cu^{2+} 置换;
 - (4) 游离载体 HR 反向通过膜扩散;
 - (5) 未络合的 Cu^{2+} 不能通过膜反向扩散;
- 结果, Cu^{2+} 在 H^+ 的作用下逆向迁移

计算求出总传质系数 D' , 结果发现用 P204 时的体系比 N510 体系的 D' 要大(相差 1 倍), 因此用 P204 作载体更适宜。但是废水中如果含有几种离子时, N510 对 Cu^{2+} 的选择性则比 P204 要高, 因此在多种离子共存体系去除 Cu^{2+} 时选用 N510 较合适。

此外, 最近美国通用电气公司利用含浸中空纤维液膜组件回收铜也取得了很好的效果, 含 Cu^{2+} 640mg/L 的溶液, 经处理后对 Cu^{2+} 去除率为 97%, 铜的浓缩倍数(浓缩液浓度/原液浓度)约为 40。

4. 含锌废水处理

1983 年奥地利的格拉兹(Graz)工业大学的马尔(Marr)教授等人与企业合作, 研究用乳化液膜法处理粘胶丝含锌废水, 原水含

Zn^{2+} 为 400~600mg/L, pH 值为 2, 经液膜萃取后可将 Zn^{2+} 降至 3~5mg/L, 乳液内相含 Zn^{2+} 为 45~60g/L, 可被再利用。 Zn^{2+} 的载体是 DEHPA (4%), 萃取器用搅拌塔。曾做过直径为 5cm, 塔高 1.4m, 处理能力为 30L/h 的逆流萃取塔。后来又进一步放大, 塔径 15cm, 塔高 7m, 处理能力为 1m³/h。1985 年建成了塔径 250cm, 塔高 10m, 处理能力为 70m³/h 的工业装置。其基建投资约 100 万美元。它作为乳化液膜在世界上的最新设计并投入实际应用而大为引人注目。其工艺流程如图 7-40 所示。

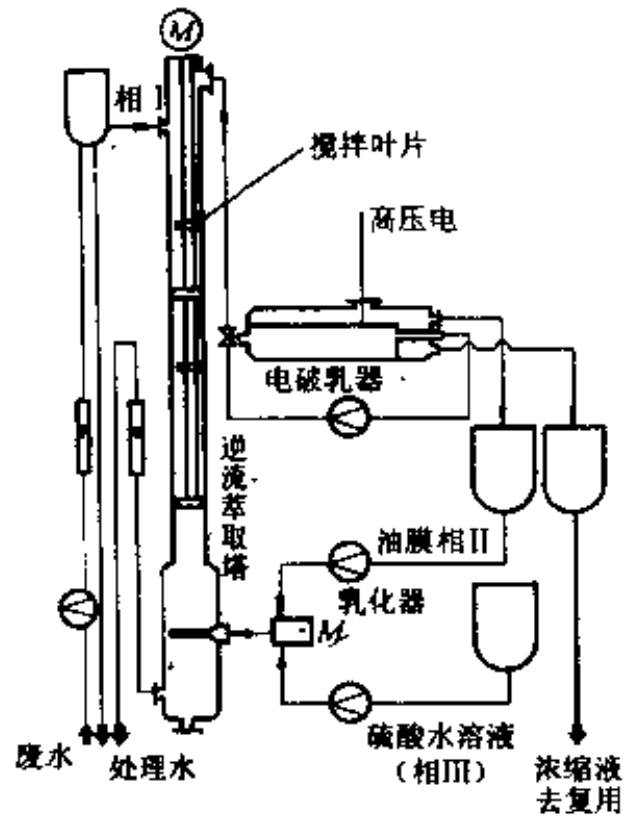


图 7-40 奥地利用乳化液膜法处理含锌废水的工艺流程

作者在 1983 年曾研究用液膜法处理某电池厂含锌废水, 选用的液膜体系是: 用国产煤油和中性油作溶剂 (9 : 1), 91.5%~90.5%; 丁二酰亚胺(上-205)作表面活性剂, 2.5%~3.5%; 双-2-乙基己基磷酸(即 DEHPA, 国产品为 P204)作载体, 6%; 内相用 HCl, 化学纯 2~2.5mol/L。废水含 Zn^{2+} 的质量浓度 1000mg/L 左右(最高达 1914mg/L)。

处理设备采用逆流萃取搅拌柱, 其工艺流程如图 7-41 所示。原始含 Zn^{2+} 废水由高位槽 1 经管道过滤器 2 和流量计 3 进入液膜萃取柱 4, 废水由柱上部进入与乳液逆流混合接触, 处理后的废水由底部流出放入贮槽 5, 经调 pH 值后, 送至高位槽 6 进行二级液膜萃取。经两级处理后的废水再调 pH 后即可排放或复用, 配好的油膜相和内水相分别放入计量容器 7 和 8, 用搅拌式制乳器 9 制乳, 再由乳液高位槽 10 经管道过滤器 11 和流量计 12 进入液膜

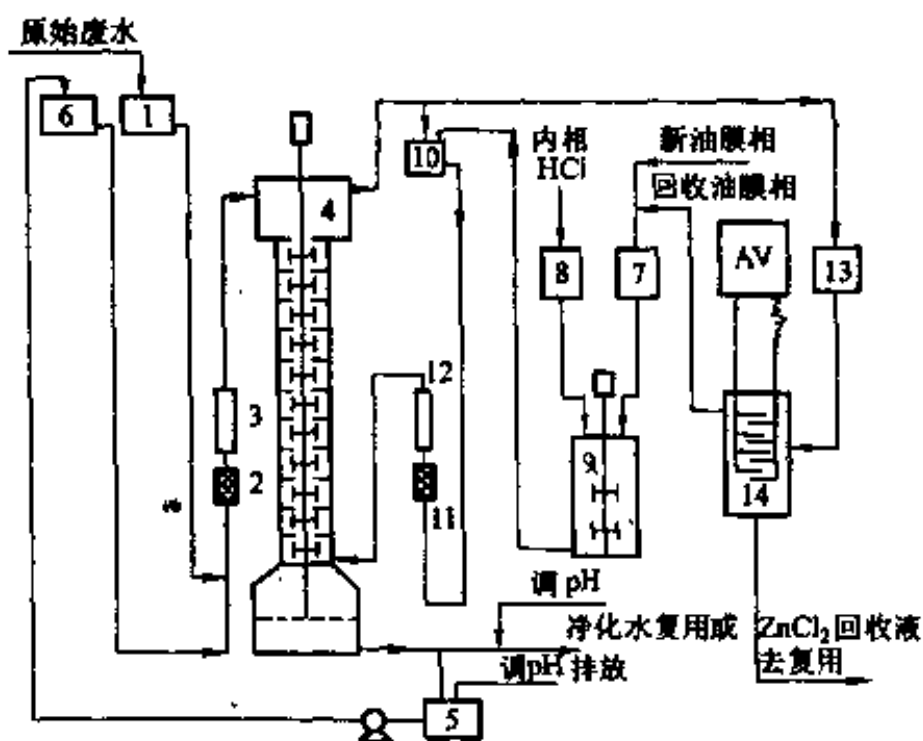


图 7-41 液膜处理含锌废水中试流程

- 1、6—高位槽；2、11—过滤器；3、12—流量计；4—液膜萃取搅拌柱；
5—贮水槽；7、8—计量容器；9—制乳器；10—乳液高位槽；
13—废乳液槽；14—连续式电破乳器

萃取柱 4，乳液自下而上到澄清段与水分离后排出再进入乳液高位槽 10 复用。当乳液内相浓度相当高而不宜再用时，即放入废乳液槽 13，然后将废液放入高压电破乳器 14，接通高压电源进行电破乳，破乳后分出的膜相再用于制乳，内相 $ZnCl_2$ 溶液可返回生产工段复用。

搅拌柱用有机玻璃做成，总高 1496mm，塔内径 80mm，总容积 12.7L，有效萃取段高度 1060mm，容积 5L，整个有效萃取段被开孔的有机玻璃隔板等分成 12 段，隔板之间用三根不锈钢套管连接起来，柱体中心设一根搅拌轴，在各段中心位置上装上搅拌叶片，在有效萃取段不同高度设置 6 个取样口(如图 7-13 所示)。

中试系统设备处理能力为：处理废水，25~30L/h；乳液 2~3L/h，乳水比 R_{ew} 为 1/10~1/20。萃取柱搅拌速度为 210~340r/min。处理后出水中 Zn^{2+} 小于 5mg/L，油分小于 10mg/L。回收内

相 Zn^{2+} 30g/L 左右, Fe^{3+} 小于 5mg/L, SO_4^{2-} 小于 100mg/L, 不溶物小于 100mg/L。

本试验研究了逆流萃取情况下, 搅拌柱的搅拌速度、乳水比及柱高与除锌效率的关系, 塔板孔径与处理能力之间的关系等。试验所取得的工艺参数, 为生产设备的模拟放大和工程设计提供了依据。

三、铀的分离与回收

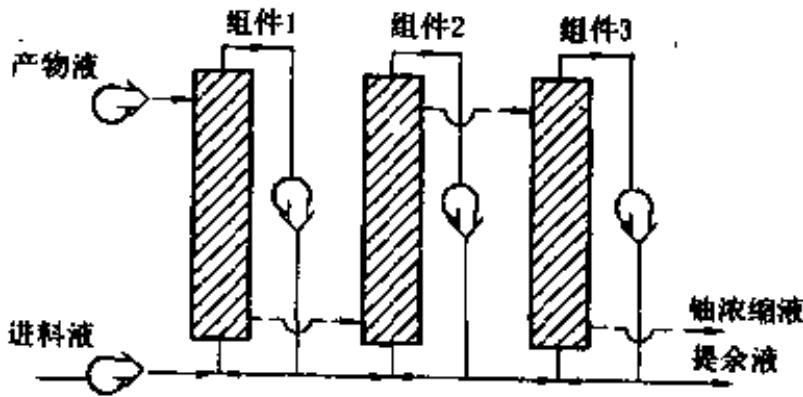


图 7-42 液膜法浓缩铀的三段流程

在原子能工业中铀是重要的核燃料。但地球上铀的贮量有限, 因此从湿法制磷酸工艺过程中的酸浸废液中回收铀是很有意义的, 其中铀含量小于 200mg/L, 经液膜萃取浓缩后, 再破乳把内相铀提取出来。磷矿现场用液膜回收铀的流程如图 7-42 所示。试验结果见表 7-10, 由表 7-10 看出, 一次处理 10min, 就可以回收 90% 的铀, 其浓缩倍数可达 30。

表 7-10 液膜法从磷矿浸出液中回收铀的实验结果

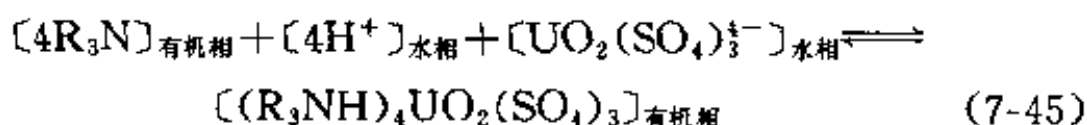
接触时间/min	铀含量/g · L ⁻¹	提取率/%
0	0.130	0
10	0.012	90
20	0.008	94

使用的液膜体系是: 油膜中以 ENJ3029 作表面活性剂, DEH-

PA(双-2-乙基己基磷酸)+TOPO(三辛基氧磷)的比例为 4 : 1 的混合物作载体,使用 $H_3PO_4 + FeCl_2$ 溶液作膜的内相。

另一种分离铀的液膜组件是含浸隔膜型,该膜是借助于毛细管力把液体叔胺络合剂浸渍到微孔聚合物支撑膜上而形成的。将该种液膜置于不同离子浓度的两种水溶液之间时,络合剂从膜的一侧获得阴离子,并且以中性络合物形式通过膜扩散。电荷相反的一些离子可向同一方向迁移,也可向相反方向迁移,前者称同向迁移,后者称逆向迁移。在分离铀时,两种迁移过程都有可能发生。试验表明,铀可以以相当大的速率进行高浓度梯度的逆向迁移。

当被处理料液为铀酰离子的稀硫酸溶液时,它以硫酸铀酰阴离子的形式存在,液膜载体使用叔胺(R_3H),此时进行的同向迁移,反应方程式为:



液膜反应过程如图 7-43 所示。在膜的料液侧,水溶液为酸性,有利于叔胺萃取硫酸铀酰和氢离子。形成的铀-胺络合物穿过膜扩散至产品溶液一侧,由于该侧酸度低而发生解络反应,释放出硫酸铀酰阴离子和 4 个氢离子并浓缩。分离铀的液膜体系使用 Alamine 336 (甲基三辛基氯化胺)的芳香族烃溶液。

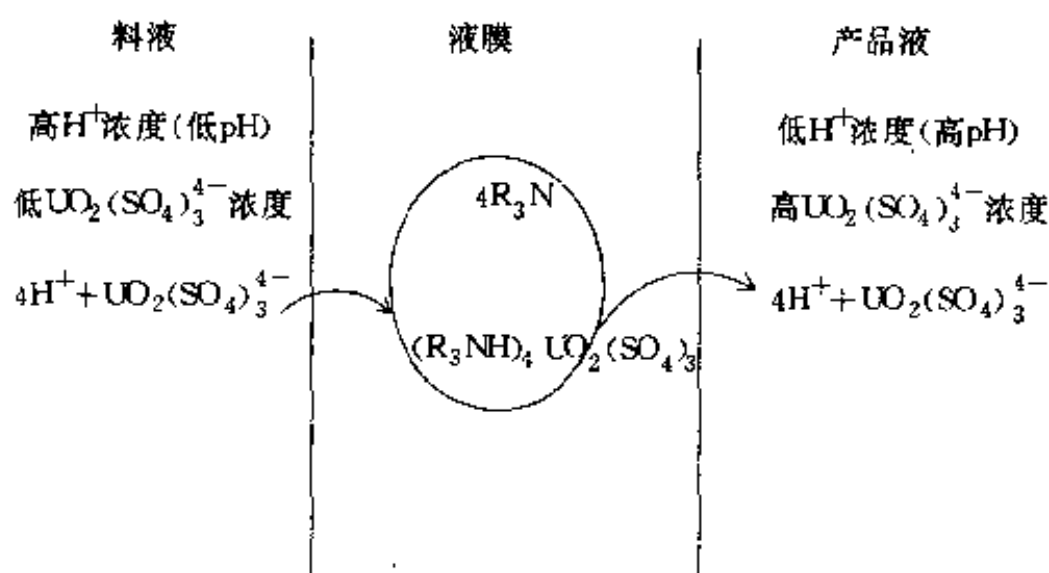


图7-43 铀穿过含叔胺液膜的迁移过程

用液膜法回收铀比溶剂萃取便宜,从年产 40 万 t P_2O_5 的工厂回收铀的费用,对溶剂萃取来说约 46.3 美元/kg U_3O_8 ,而乳化液膜法为 33.1 美元/kg U_3O_8 ,原因是后者有机溶剂用量仅为前者的 1/18,且损失量少。

四、稀土元素的分离与回收

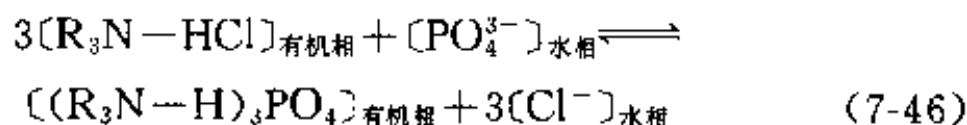
我国目前采用食盐水浸取矿砂的办法,从中置换稀土,再经过滤可获得含 500~1000mg/L 的稀土氯化钠水溶液,再用草酸沉淀,灼烧转化成氧化稀土。这种工艺的稀土收率低、产品纯度不高,操作步骤麻烦,且价格昂贵。清华大学郁建涵等研究用液膜法直接从浸出液中提混合稀土的新工艺。他们采用的液膜体系是:用 P204 作流动载体,煤油作溶剂,加入 5% 聚丁二烯作添加剂,膜中加入的表面活性剂和载体量是根据试验确定的,膜内相采用 HCl 或 HNO_3 。试验结果为:稀土回收率可达 99% 以上,内相稀土浓度达 30g/L,分离稀土后的氯化钠母液可返回生产工艺再用。此外,对贵金属、金、银的回收也取得了可贵的进展。

五、含阴离子(PO_4^{3-} 、 NO_3^-)的废水处理

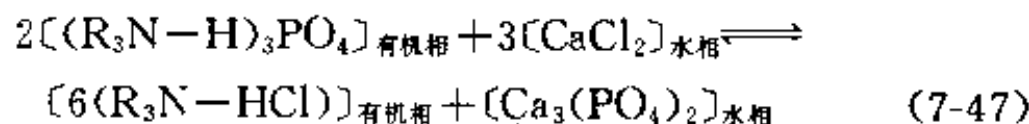
1. 磷酸根(PO_4^{3-})离子的去除

废水中许多阴离子用其它方法很难除去,而用液膜法则能除去, PO_4^{3-} 便是典型一例,由胺和季胺盐作载体,乳液内相为 $CaCl_2$ 水溶液及其它有机试剂构成油膜,其萃取和反萃过程如下:

萃取



反萃



磷酸根最后在内相转化为不溶性的 $Ca_3(PO_4)_2$,易从废水中除去。用液膜法从废水中去除 PO_4^{3-} 的间歇式试验结果见表 7-11 中。

表 7-11 用液膜法从废水中萃取磷酸盐

接触时间/min	废水中 PO_4^{3-} 的含量/%	
	$\text{NO}_1^{①}$	$\text{NO}_2^{②}$
0	0.565	0.273
2	0.265	0.123
5	0.200	0.073
18	0.050	0.014
44		0.004

①膜内相为 CaCl_2 和 NH_4OH ; ②膜内相为 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2. 硝酸根(NO_3^-)的去除

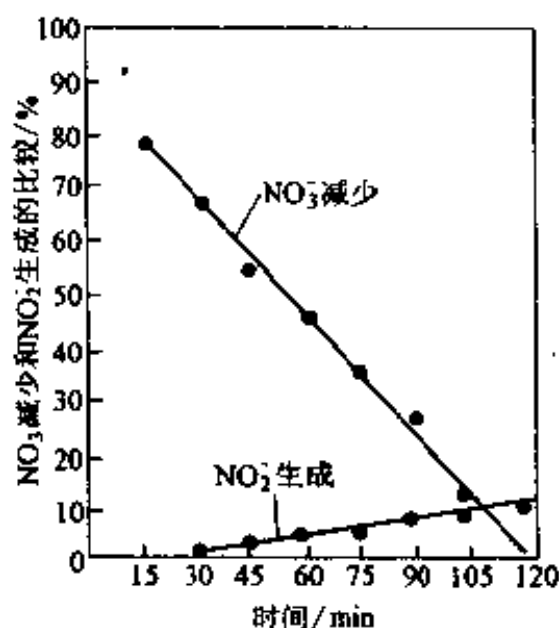


图 7-44 液膜处理含 NO_3^- 废水时 NO_3^- 的减少和 NO_2^- 的生成

莫汉(Mohan)和黎念之报导了用液膜法处理含 NO_3^- 和 NO_2^- 的废水,它是用胺作载体,特别有效的是 Amberlite LA-2,这是由美国罗姆-哈斯公司制造的一种溶于油的仲胺,它从弱酸溶液中萃取 NO_3^- 进入膜相,乳液内相是纯净的酶或者从脱硝球菌中提取的游离细胞的缓冲盐溶液。它可以使 NO_3^- 或 NO_2^- 迅速催化还原为不能被液膜中离子载体再萃取的产物,因而被有效地富集在液膜内,首先 NO_3^- 催化还原为 NO_2^- 。他们认为此过程有可能大规模

地应用于废水的二级处理和三级处理中去。用液膜法处理含 NO_3^- 废水时其中的 NO_3^- 和 NO_2^- 的变化见表 7-12, 废水中 NO_3^- 和 NO_2^- 的变化关系如图 7-44 所示。

表 7-12 液膜法处理含 NO_3^- 废水时其中 NO_3^- 和 NO_2^- 的量

时间/min	NO_3^- 的去除率/%	废水中 NO_3^- /%	扣除 NO_2^- 外 NO_3^- 的去除率/%
0	0	0	0
15	20	0	20
30	32	1.6	30
45	45	3.2	42
60	54	4.8	49
75	63	5.8	57
90	73	8.3	65
105	88	9.2	79
120	100	10.0	90

此外,对 F^- 离子也可用液膜法处理,用 Aliquat 336 作载体,内相用 CaCl_2 即可将废水中的 F^- 离子浓集于液膜内相。

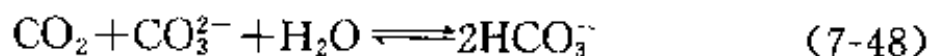
六、海水及苦咸水淡化

液膜法用于海水及苦咸水的淡化的试验已取得成功。含盐量 40g/L 的海水,除盐率可达 98%,水的回收率可达 80%,目前试验的生产性设备制水能力从几个~几十个 m^3/d ,而制水成本只有 0.10~0.20 $\$/\text{m}^3$ 淡水,这就为工业用水及生活用水开辟了新的水源途径。该研究成果已在美国、德国取得专利。

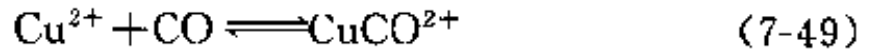
七、其它方面的应用

1. 分离和净化气体

沃德(Ward)和罗布(Robb)发现利用液膜分离气体较固态膜效率高,利用 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 液膜和溶液中进行的



平衡反应,促进 CO_2 的输送,在 25°C 下 CO_2/O_2 分离系数达 4100,而最好的硅橡胶固体膜 CO_2/O_2 的分离系数仅为 5。此法已成功地用于去除载人宇宙飞船座舱中的 CO_2 。用 Cu^{2+} 作载体,从 CO_2 和 O_2 混合气体中分离 CO ,首先 Cu^{2+} 与 CO 反应,即:



CuCO^{2+} 进入膜内相后解络, CO 被富集在膜内。此外,还研究了用液膜法分离丁烷-异丁烷、苯-甲烷、氢-甲烷及二氧化碳-氢等。

2. 碳氢化合物的分离

一些物理、化学性质相似的碳氢化合物,用一般的物理、化学方法很难分离,而用液膜可以达到分离目的。这在石油化工产品分离中很有用,其原理主要是利用欲分离物质在膜中的渗透速度不同而实现分离的。用液膜分离碳氢化合物扩散柱的示意如图 7-45 所示。欲分离的料液(A/B)进入表面活性剂水溶液中,分散成乳液小滴,接着由表面活性剂和水组成水包油型(O/W)液膜立刻在碳氢化合物的小滴周围形成,小滴然后上升到有机溶剂相中去(两相密度不同),在这里发生选择性渗透的物质被富集在小滴内,小滴逐渐上升到溶剂相顶部。分离碳氢化合物的流程如图 7-46 所示。

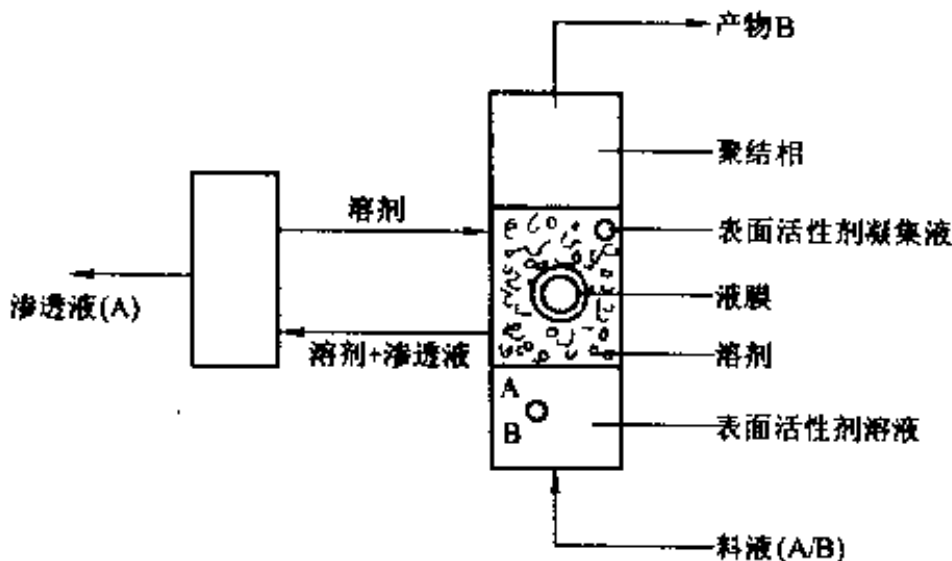


图 7-45 用液膜法分离碳氢化合物的扩散柱示意图

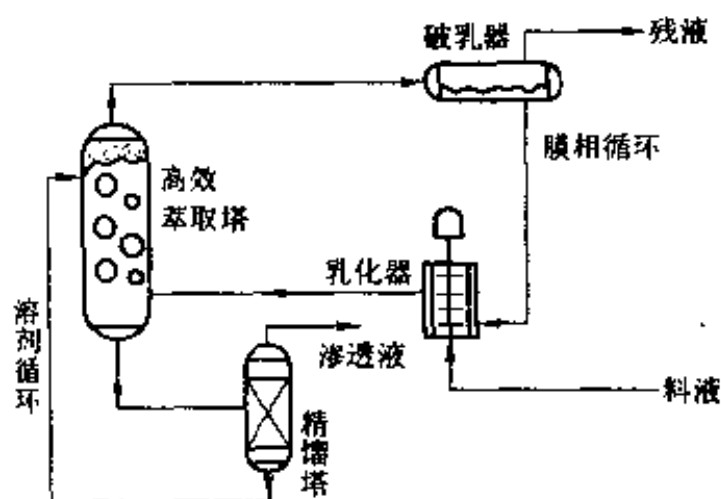


图 7-46 液膜法分离碳氢化合物的工艺流程

3. 医药学仿生学方面的应用

液膜在医学上用作给血液输氧、从肠胃中去除尿素以及药物中毒以后的紧急解毒处理,预防牙病等。

仿生学方面用作人工肺的液膜是一种用氟碳化合物制成的膜,这种膜包结着氧不断地渗透出来,而 CO_2 不断地渗透进去,就起到人肺的功能。人工肾的液膜包结药物制成一种形似冰淇淋的饮料,患者服用后可以把血液中尿素富集到液膜中,而后液膜随大便排出体外,起到人工肾的作用。

液膜的应用前景十分广阔,随着不断地深入研究,新的应用领域将令不断地出现,根据目前的报导,现将液膜的研究应用概况见表 7-13。

第九节 液膜技术的评价

一、液膜技术的优缺点

液膜技术是一种新型的膜技术,其作用与固体膜相类似而操作方式又和溶剂萃取相类似,因此可与这两种方法相比较。

1. 液膜与固态膜的比较

液膜与固态膜相比,其优势表现在:

表 7-13 液膜的应用研究概况

类别	应用范围	发展水平
工业及生活用水处理	海水及苦咸水淡化	美、德已取得专利
工业及生活污水处理	含酚、氰废水处理 含氨废水处理 含镉、汞、镍等重金属废水处理 含铜废水处理 含锌废水处理 含阴离子废水处理	已开始应用 试验中 试验中 试验中 工业应用 试验中
湿法冶金	从铜矿酸浸液中回收铜 从铀矿酸浸液中回收铀 对稀土、金、钨、铼、银提取钪 同位素分离与提取	美国已取得专利 美国已取得专利 试验中 试验中
化学与石油化工	利用“离子泵”效应分离和提纯各种元素 各种烃类混合物分离 氨基酸的分离 利用“液膜反应器”制备有机化合物 利用液膜包结膨胀剂防止石油井喷 利用液膜包酸扩展石油井底裂缝	试验中 试验中 试验中 试验中 工业应用 工业应用
医药、仿生学和农业	药物解毒 血液输氧 对酶的固定 人工肺和人工肾 利用液膜包结化肥和农药进行施肥和洒药	试验中 试验中 试验中 试验中 试验中
气体分离	用液膜去除宇宙飞船座舱中CO ₂ CO ₂ 和CO的分离 苯-甲烷及丁烷-异丁烷分离	已应用 试验中 试验中

(1)特殊的选择性。如用王冠醚二苯并-18-冠-6作流动载体, K^+/Li^+ 分离系数可达4000。

(2)高度的定向性。从低浓区向高浓区的定向迁移,以处理含酚废水为例,酚的质量浓度从几十~2万 mg/L的废水,都可进行分离浓缩。

(3)极大的渗透性。例如根据计算,内相 NaOH 的油膜,可使酚浓缩 10^4 倍。

(4)膜表面积极大,据估计每 15mL 乳液,可具有 $1m^2$ 的膜表面积,加之厚度极薄(约 $10\mu m$),因此传质速度极快。

(5)它具有固膜的特点,但成膜容易,制造简单,灵活性强,加入不同载体,可制成各种用途的液膜体系。

2. 液膜与溶剂萃取法比较

液膜与溶剂萃取法相比具有下列特点:

(1)溶剂萃取一般需萃取和反萃取两步操作,而乳化液膜将这两步合二为一。

(2)溶剂萃取靠溶质在有机相和水相的不同分配系数实现分离,需要萃取平衡过程,而液膜是靠渗透或载体的迁移,在内相进行化学反应,可以实现定向迁移,不受平衡和分配系数的限制。

(3)液膜所用有机试剂比溶剂萃取少,而且萃取过程有机相损失少。

(4)对于相同体系来说,用液膜萃取时比溶剂萃取所需的级数少,且对低浓物质液膜萃取效率更高。

当然液膜需要有制乳、萃取和破乳三个过程,而乳液的稳定性和破乳技术都要求比较严格,这是其主要缺点。随着科学技术的发展,这些问题必将逐步得到解决。

二、液膜技术的经济性

液膜法处理工业废水与一般方法比较,具有技术先进,而且较经济的优点。现以处理含酚废水为例来说明,通常生化法处理低浓度含酚废水时, $100\sim 200mg/L$,其平均处理费用是 $0.075\sim 0.12$ $\$/m^3$,而对高浓度含酚废水(几百~ $1000mg/L$),用溶剂萃取法

时,其平均处理费用为 $0.25 \text{ \$}/\text{m}^3$ 。而用液膜法处理含酚废水时,浓度为 $50\sim 1000\text{mg/L}$,其平均处理费用为 $0.075 \text{ \$}/\text{m}^3$ 。上述费用比较都是按 $4000\text{m}^3/\text{d}$ 处理能力的工厂计算的。而液膜法是根据中间工厂试验及许多小型试验装置所得的数据,推算到 $4000\text{m}^3/\text{d}$ 处理工厂所需的费用做出的。

用液膜法处理含 Cr^{6+} 废水时,其费用为 $0.15 \text{ \$}/\text{m}^3$,其中包括成本、安装、试剂及其它费用。这是由处理能力为 $100\text{m}^3/\text{h}$ 的工厂(乳液循环使用)做出的。这种费用与其它工业废水处理方法相比较是较便宜的,十分有吸引力。

用液膜法从矿渣中回收铜时,其初步费用与常规溶剂萃取法相比见表 7-14。由表 7-14 看出,液膜法最大优点在于步骤少,有机试剂消耗少,并且矿渣可以利用,有机试剂消耗少,并且矿渣可以利用,同时减少环境污染,带来的综合效益是十分明显的。

表 7-14 液膜法回收铜的费用估计

项 目	液 膜 法	萃 取 法
产量/ $\text{kt} \cdot \text{a}^{-1}$	36	36
操作步骤	1	5
工厂投资/万美元	800	1300
有机试剂/万美元	100	200
直接操作费用/万美元	170	180

近年来国内外对液膜技术已进行了大量的研究,一些机理和技术关键已逐渐弄清并得到解决,目前的发展趋势是向实用化阶段推进。由于液膜技术是一种高技术,相对复杂且要求严格,因此选择合适的应用体系就很重要。对于一些难以用其它方法处理而又具有较高经济价值的体系,如稀贵金属的低浓溶液,用液膜法处理是较合适的,这样才更能突出液膜法的优越性。相信不久的将来液膜技术会在我国得到推广和应用。

第八章 渗透汽化

第一节 概 述

渗透汽化(Per Vaporation, 简称 PV)是具有相变化的膜分离法。早在 17 世纪中期,人们就发现了酒精与水以不同速度透过猪膀胱壁的渗透汽化现象,但是作为一种分离技术,则直到 20 世纪 50 年代以后以坎默迈尔(Kammermyer),宾宁(Binning),朗(Long)和尼尔(Neel)等为代表的学者才开始了对渗透汽化的系统研究。而该技术得到广泛重视是在 70 年代末至 80 年代初,随着制膜技术的发展,渗透汽化技术才得以发展。

渗透汽化过程的主要特点是选用适当的膜材料制成合适的膜,它可以对不同组分具有很高的分离系数,其分离系数可达几十、几百甚至上千,混合物经一次渗透汽化就可达到很高的分离程度,因此它具有过程简单、操作方便、能耗低及污染小等优点,可分离用精馏和萃取等技术难以分离的混合物。近 20 年来 PV 膜分离技术受到各国学者的重视,在世界上的发展较快,其应用领域不断拓宽。从 1986 年以来连续召开了五次化学工业领域中渗透汽化过程的国际会议,使其成为一项日趋成熟和前景广阔的膜分离技术。

第二节 渗透汽化的基本原理及传递模型

一、基本原理

渗透汽化过程中的传质推动力为膜两侧的浓度差或表现为膜两侧被渗透组分的分压差。任何能产生这种推动力的技术都可用来实现渗透汽化过程。

在渗透汽化过程中,膜的上游侧压力一般维持常压,而膜的下游侧有三种方式维持组分的分压差:

(1)油体混合物的渗透汽化是最常见的一种。它可以靠渗透侧

的高真空来维持渗透组分的分压差。

(2)液体混合物渗透汽化也可以靠惰性气体吹扫透过侧,将被渗透组分带走,以维持渗透组分的分压差。

(3)采用渗透侧以冷凝器连续冷却方式,靠温度差造成分压差。

其中真空渗透汽化的方法比较简单,一般实验室常采用,而工业上大都采用热渗透汽化法,三种不同形式的渗透汽化可适用于不同的场合。

渗透汽化(又称渗透蒸发)的基本原理可用溶解扩散理论来解释,该理论认为渗透汽化由以下三个步骤组成:

(1)原料混合物中各组分溶解于混合物接触的膜表层中。

(2)溶解于膜表层的渗透组分以分子扩散的方式通过膜而到达膜的另一面。

(3)在膜的另一面,膜中的渗透组分蒸发(汽化)而脱离膜。

渗透汽化过程如图 8-1 所示。由图 8-1 说明,料液混合中有

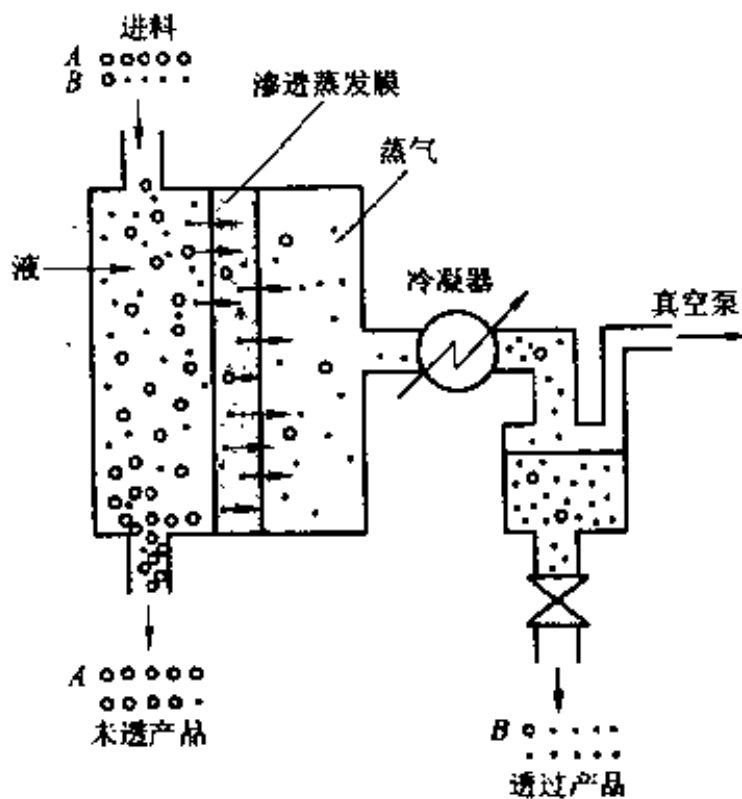


图 8-1 渗透汽化原理示意图

A、B 两种组分,采用可选择渗透 B 组分的膜进行渗透汽化分离过程,经上述(1)~(3)步分离机制而达到膜另一侧变为蒸气 B 的组分,冷凝后将浓缩成 90%纯度的 B 产品。第(1)步溶解和第(3)步解吸的速度比第(2)步膜中扩散快得多,因此可以认为组分在膜两侧基本处于平衡状态。

二、传递模型

对于渗透汽化的概念,正如宾宁等人指出的那样,即膜内存在着两相,靠近进口的上游侧是“液相”,而在另一边下游侧是“汽相”。若以通常的分子扩散过程来描述,在传递的一维空间,扩散系数随浓度而改变的过程中,可以表达为:

$$J = -D(c) \frac{dc}{dx} \quad (8-1)$$

式中 J ——渗透通量, $g/(m^2 \cdot h)$;

c ——渗透组分在膜中的质量浓度, g/L ;

x ——沿膜厚度方向至膜边的距离, m ;

$D(c)$ ——扩散系数, cm^2/s 。

$D(c)$ 与膜和渗透物质的物理化学性质有关,也与膜内渗透物的质量浓度有关,可表示为:

$$D(c) = D_0 \exp(ac) \quad (8-2)$$

式中 a ——系数,与膜的性状及膜与渗透组分相互吸引力参数等因素有关;

D_0 ——浓度为 0 时组分的扩散系数。

渗透汽化过程如图 8-2 所示,若边界条件为:

当 $x=0$ 时 $c=c_1$

当 $x=l$ 时 $c=c_2$

则渗透通量 J 可用下式表示:

$$J = \frac{D_0}{rl} [\exp(rc_1) - \exp(rc_2)] \quad (8-3)$$

式中 r ——塑化系数,与膜的结晶度塑化程度以及膜与组分相互作用等因素有关;

c_1 ——膜的液相侧表面处组分的质量浓度, g/L;

c_2 ——膜的汽相侧表面处组分的质量浓度, g/L;

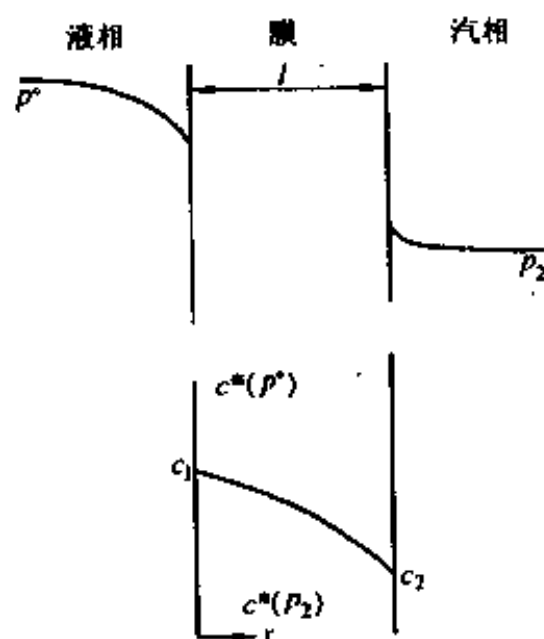


图 8-2 渗透汽化过程

假设在两边界面上都达到了热力学平衡, 即:

$$c_1 = C^*(p^0) \quad (8-4)$$

$$c_2 = C^*(p_2) \quad (8-5)$$

式中 p^0 ——操作温度下, 纯液体的饱和蒸汽压, MPa;

p_2 ——下游汽相的总压力, MPa。

则可得渗透率 Q 表达式为:

$$Q = \frac{Jl}{\Delta p} = \frac{D_0}{r(p^0 - p_2)} [\exp(rc_1) - \exp(rc_2)] \quad (8-6)$$

式中 r 和 D_0 与上式相同, 其数值可以从实验数据回归求得。

由上式可以看出, 汽相侧的压力 p_2 对渗透汽化影响很大。压力低时, 组分在膜的低压侧平均浓度低, 推动力大, 渗透率则大。

第三节 渗透汽化的特点及其影响因素

一、渗透汽化的特点

渗透汽化的特点有以下几点:

(1) 渗透汽化最显著的优点是有很高的单级分离度,一级分离系数可高达 1000;渗透汽化最大的缺点是渗透通量小,一般不超过 $1000\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有时仅为 $100 \sim 200\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(2) 渗透汽化操作过程中,蒸发耗能可忽略不计,由低温冷凝所消耗的能量也很小,和通常的分离手段相比,是一个很经济的分离过程,一般比精馏法节能 $1/2 \sim 2/3$ 。

(3) 渗透汽化工艺适应性强,易于调节;对产品质量控制手段简单可靠;开工和停车的程序简单易行。

(4) 渗透汽化是发生相变的一种膜分离过程,它具有污染少甚至无污染的优点。

二、影响渗透汽化的主要因素

影响渗透汽化的主要因素有以下几点:

(1) 膜材料、结构以及被分离组分的物理化学性质。膜材料的选择是一个关键问题,膜材料中的官能团和渗透组分之间应存在着相互的亲合力,使二者达到某种平衡状态,才会使渗透汽化处于最佳分离水平。

(2) 温度的影响。研究表明渗透汽化速度 and 操作温度 T 之间的关系,可用 Arrhenius 方程式表示:

$$J = J_0 \exp(E_p/RT) \quad (8-7)$$

式中 J ——渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

J_0 ——常数,表示在原始温度下的渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

E_p ——渗透活化能, J/mol ;

T ——操作温度, $^\circ\text{C}$;

R ——气体常数。

由 8-7 式可以看出,操作温度 T 高时,渗透汽化速度降低。

(3) 料液浓度的影响。PV 膜的选择性随原料液浓度变化,在渗透汽化的设计中起重要作用,一些学者试图用各种方法建立两者之间的关系,但由于影响因素非常复杂,未能得到令人满意的结果,用一种经验方程式可以表示它们的关系即:

$$y = \frac{x}{x + K(1-x)} \quad (8-8)$$

式中 y ——优先渗透组分在汽相中的质量浓度, g/L;
 x ——优先渗透组分在原料混合物中的质量浓度, g/L;
 K ——待定常数。

(4)分压差的影响。对渗透汽化分离特性影响甚大的操作因素是膜的渗透侧压力,即汽相边渗透组分的分压。汽相边渗透组分分压的降低,总是引起渗透通量的增加,这是由传质推动力的增加而引起的。而上游(即液相)侧的压力对分离影响则不大。

(5)膜厚度的影响。随着膜厚度的增加传质阻力则加大,因此渗透率下降。但并不成比例,原因是膜的一部分处于“干区”,对传质无影响,只有“膨润区”的厚度才会增加传质阻力。所谓的“干区”是指膜的蒸发表面,而“膨润区”则是指膜的溶解表面。分离系数与膜的厚度无关,这是由于起分离作用的极薄活性致密层不变的缘故。

第四节 渗透汽化膜的分类、性能及制备

一、渗透汽化膜的分类

按渗透汽化膜材料来分,一般可分为无机膜和有机高分子膜两大类。

根据膜结构形态分则有以下几种:

(1)对称膜(或称均质膜)。这种膜的膜孔径在 1nm 以下,膜结构呈致密无孔状,成膜方法多采用自然蒸发凝胶法。这类膜选择性好、耐压,但其结构致密,流动阻力大,通量往往偏小。

(2)非对称膜。这种膜由同一种材料的活性皮层(约 0.1~1 μ m 厚)及多孔支撑层构成。其中活性层保证膜的分离效果,而多孔支撑层减少膜的传质阻力。这种膜成膜方法是用索里拉金的流延法。

(3)复合膜。复合膜是将超薄的致密活性层附在一层多孔、惰性但结构稳定的支撑层上,最下面再附以一层增强纤维布,这样既

由于致密层的变薄增加了渗透速率,又有足够的机械强度。由于复合膜使用不同的材料,可以满足不同方面的要求,因此它是开发渗透汽化膜的主要方向。

膜材料的选择关键在要有良好的分离性能,指导膜材料选择的理论主要是溶解度参数法。有人提出用组分与高分子膜之间的溶解度参数差 $\Delta\delta_{im}$ 作为选择膜材料的一种依据,并把渗透组分与膜之间的作用因素归为四种,即色散力、偶极力、氢键和空间位阻。可表示如下:

$$\Delta\delta_{im} = [(\delta_{di} - \delta_{dm})^2 + (\delta_{pi} - \delta_{pm})^2 + (\delta_{hi} - \delta_{hm})^2]^{1/2} \quad (8-9)$$

式中 δ_{im} ——组分 i 与膜 m 之间的溶解度参数差值;

δ_d, δ_p ——分别表示分子间色散引力和偶极引力的溶解度参数分量;

δ_h ——表示分子间氢键引力的溶解度参数分量。

$\Delta\delta_{im}$ 越小,表明膜与组分 i 的亲合力越大,互溶性也就越大。两组分 A 和 B 与膜的溶解度参数差的差值,则表示膜对两组分的溶解度的差别。

部分聚合物的 δ 值见表 8-1,几种溶剂与高分子材料的 δ 参数对照如图 8-3 所示。采用溶解度参数法选择膜材料是一种基本方法,但也有很多例外情况,在实际中还应结合实验选择膜材料。

表 8-1 部分聚合物的 δ 值

聚合物	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})^{1/2}$	聚合物	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})^{1/2}$
聚乙烯	17.6	乙酸纤维素	25.8~26.8
聚丙烯	16.4	三乙酸纤维素	24.5
聚苯乙烯	21.7	乙基纤维素	21.5~23.5
聚氯乙烯	22.5	纤维素	49.3
聚乙二醇	19.2	芳香聚酰胺	32.5
聚丙二醇	17.8	尼龙-6	25.4
磺化聚砜	28.8	芳香聚酰亚胺	38.9
聚丙烯腈	29.4	聚砜	25.8

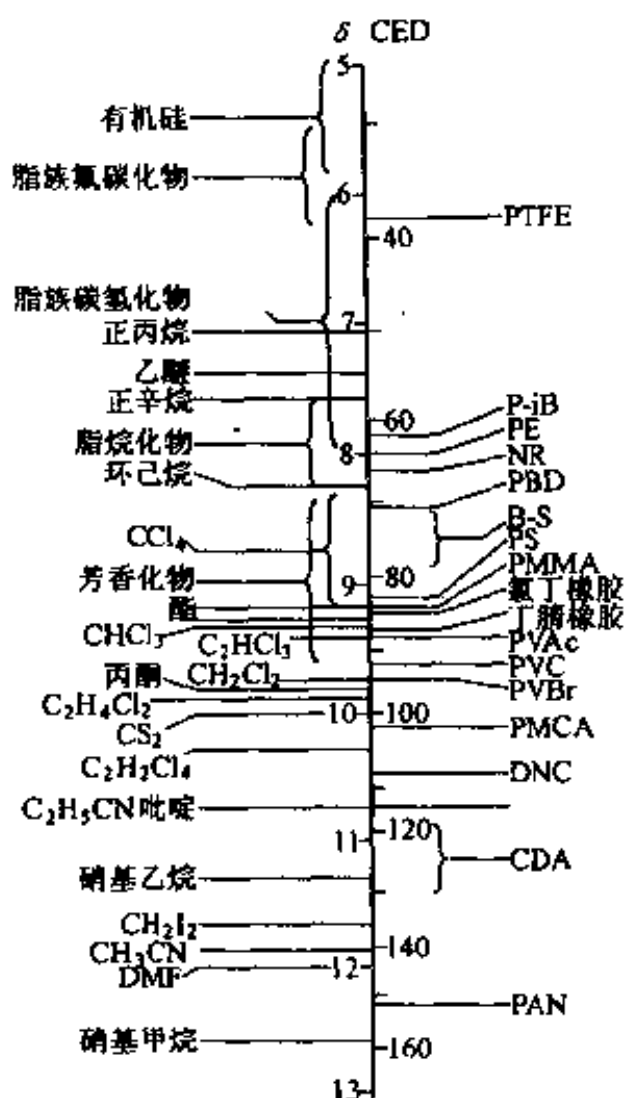


图 8-3 几种溶剂与高分子材料的 δ 参数对照图
CED - 为内聚能密度

二、渗透汽化膜的制备及性能

1. 渗透汽化膜的制备

渗透汽化膜的制备方法与 RO 和 UF 膜的制法相类似, 现以常用的聚乙烯醇(PVA)膜为例, 简介如下:

(1)PVA 均质膜制法。先配制一定浓度的 PVA 水溶液, 经脱泡后在水浴上加热 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$, 然后在洁净的玻璃板上刮膜, 并在室温或高于室温的无尘箱中干燥, 最后将该膜置于一定温度下的交联浴中处理一定时间, 再用蒸馏水洗涤残余的交联液, 即制得均质膜。

(2)PVA 复合膜制法。首先制得聚砜底膜(溶剂为 DMF, 添加

剂为 PEG),再配制 PVA 稀水溶液,用砂滤器过滤后,采用浸渍法或涂布法在聚砜底膜上形成皮层(由 PVA 浓度控制其厚度)。然后在一定温度下干燥,再二次涂敷、干燥,即制得复合膜。

2. 渗透汽化膜的特性

表 8-2 GFT 公司的商品膜性能

型 号	1000 (一般用)	1001 (耐水膜)	1510 (异丙醇用)	1005 (有机酸用)
主要用途	有机溶液脱水	有机溶液脱水 (高水分浓度)	异丙醇脱水	有机酸脱水
主要膜材料	PVA	PVA	PVA	PVA
可处理水分 质量分数范围/%	≤15	≤50	≤20	≤80
最高操作温度/℃	100	100	100	100
进料浓度/%	95 乙醇 5 水	90 乙醇 10 水	90 乙醇 10 水	80 醋酸 20 水
进料液温度/℃	80	80	80	80
透过流速/ kg · m ⁻² · h ⁻¹	0.225	0.350	0.700	0.500
透过液浓度/%	<5(乙醇)	<3(乙醇)	<5(异丙醇)	≤1(醋酸)
备 注	需除去酸碱	需除去酸碱	需除去酸碱	需除去无 机酸碱

评价渗透汽化膜的基本标准是它的选择性和渗透性。其渗透性通常由渗透率 Q 来表示,选择性由分离系数 a 来表示,选择性和渗透性是一对矛盾因素,正确的选择方法应以系统耗能为标准,全面平衡后确定。渗透率 Q 在 8-6 式中已做了介绍,而分离系数 a 表示用膜分离两种物质效率的高低,可用下式表示:

$$a = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (8-10)$$

式中 y_A, y_B ——分别表示在渗透物中 A 与 B 二种组分的摩尔分数；

x_A, x_B ——分别表示在原料液中 A 与 B 二种组分的摩尔分数；

a ——表示 A、B 二组分在渗透物中的摩尔比与原料液中的摩尔比之比。

如果组分 A 比 B 更容易透过膜, y_A/y_B 大于 x_A/x_B , $a > 1$; 组分 A 比 B 的透过能力愈大, 则 a 愈大; 如果 B 基本不能透过膜, 则 a 趋于无穷大。显然, 膜的分离系数愈大, 可使二组分分离得愈完全。由于渗透汽化的分离系数一般为几百、甚至上千, 所以通常只需要一级就可以分离得比较完全。

GFT 公司于 80 年代初开发了以 PVA 为分离层, PAN 多孔膜为支撑层的 PVA-PAN 复合膜, 分离层厚度为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 用马来酸酐交联。以后又相继开发了一系列亲水膜, GFT 公司的商品膜性能见表 8-2。

各种交联壳聚糖膜对乙醇水溶液的渗透汽化性能见表 8-3。

表 8-3 各种交联聚糖膜对乙醇水溶液的渗透汽化数据

膜	料液中乙醇 质量分数/%	料液温度/ ℃	分离系数 a	通量 $J/\text{kg} \cdot$ $\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
脱乙酸度 99%	90	40	31	0.123
	95.6	40	17	0.065
戊二醛交联	50~90	40	72000	—
戊二醛交联	>55	50	>670	0.1~0.7
离子化的壳聚糖				
CH ₂ COOH	90	60	123.4	0.40
HCl	90	60	593.1	0.21
H ₂ SO ₄	90	60	1040	0.16
非离子化	90	60	35.5	0.35

第五节 渗透汽化的应用

一、无水乙醇的生产

乙醇用传统的发酵法制备时,只能获得 10%~15%的乙醇溶液,进一步蒸馏可得到含乙醇 95%的共沸液。为了获得无水乙醇采用渗透汽化法是非常有利的。与恒沸精馏制取无水乙醇工艺相比较,运行费用可节省三分之一。这是渗透汽化工业应用的范例,80年代初德国 GFT 公司首先制成用 GFT 膜(即由交联聚乙烯醇活性层、聚丙烯腈基膜和聚酯增强材料制成的复合膜)日产 1500L 无水乙醇的渗透汽化装置。1983 年巴西建成了用渗透汽化与蒸发相结合的乙醇水分离示范厂,将含 6%乙醇的发酵液用蒸馏法浓缩至 80%~92%,然后用渗透汽化浓缩成无水乙醇,其无水乙醇生产能力为 1.3m³/d,荷兰也用此法生产乙醇,其工艺流程如图 8-4 所示。1988 年法国的 Betheniville 地区建成了一座采用 PV 法生产无水乙醇的工厂,主要技术来自德国 GFT 公司。建厂费约为 1200 万法郎,生产能力为 150m³/d。采用板框式组件,GFT 膜,总面积 2100m²,高度为 6.6m 的高真空容器三座,分别装有 6、7、8 级组件。运行情况:原料为乙醇的质量分数为 93%,产品为乙醇的质量分数大于 99.8%。操作温度为 84~98℃,料液侧压力 0.4MPa(表压),真空侧绝对压力 1kPa。这是目前 PV 法生产无水乙醇的大型工厂。

二、近沸混合物的分离

如苯和环己烷,其沸点分别为 80.1℃和 80.7℃,难以用一般精馏方法分离,cheng、H. 李(H. Lee)1981 年采用甲基丙基羟基纤维素膜,用渗透汽化方法实现它们的分离,分离系数达 200 左右。

三、工业废水处理

渗透汽化还可用于工业废水处理,例如对含 NH₃ 或 H₂S 等挥发气体的废水,用渗透汽化法让挥发性气体透过膜而回收是最适宜的。另外还可回收尿中的水,用渗透汽化膜和固定尿素分解酶的

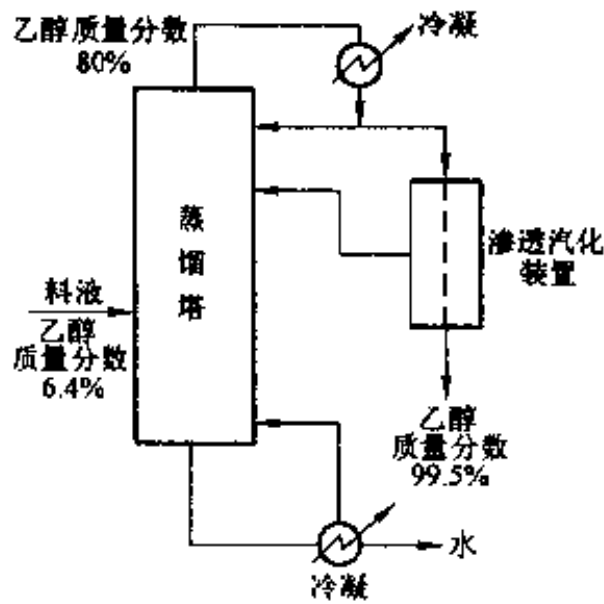


图 8-4 制备无水乙醇的蒸馏-PV 法工艺流程

复合膜对尿分离,分解的 NH_3 很容易用渗透汽化法除去。

1985 年前后,日本建立了丙酮、含氯碳氢化物和异丙烯基乙炔等有机溶剂脱水的小型装置,美国建立了用 GFT 膜进行石油气脱水的渗透汽化装置。渗透汽化用于混合物中少量水和废水中少量有毒有机物(如含氯化合物、酚等)的分离。

从废水中除去少量有机物,目的是解决环境污染问题。常见的有机污染物有苯、甲苯、酚、氯仿、三氯乙烷、丙酮等。用优选有机物渗透膜使少量有机物透过,可使水中有机含量降至排放标准,且整个过程能耗低。与传统的萃取、精馏方法相比较,其设备投资和运行费用均节省很多。

四、渗透汽化应用实例

渗透汽化技术在处理有机溶液和含水溶液的工艺中具有多方面的应用前景,表 8-4 列出了一些应用实例,虽然这些举例还未实现工业化应用,但随着新型膜的开发,其应用前景就会呈现出来。

表 8-4 渗透汽化技术的应用前景

分离问题	应用实例	
有机—含水体系	水的分离	1. 溶剂和溶剂混合物(醇、有机酸、酮醚、酯等)的脱水; 2. 提高化学反应的转化率(例如在乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲氨基甲酰化合物的生产中)
	有机物的分离	1. 啤酒脱醇; 2. 从发酵液中脱除乙醇; 3. 处理含有机物(如含芳烃和卤代烃)的废水; 4. 在宇宙飞行中处理实验室废水; 5. 在食品工业中回收香精
有机混合物的分离	甲醇的分离	从碳氢化合物中分离甲醇(MTBE 合成, 甲醇/二甲基碳酸酯)
	其它的分离问题	1. 从碳氢化合物中分离乙醇(ETBE 合成); 2. 芳烃/链烷烃分离; 3. 芳烃/脂肪族化合物分离; 4. 异构物分离

第九章 其它膜分离过程

第一节 膜 蒸 馏

一、基本原理与特点

膜蒸馏(Membrane Distillation, 简称 MD)是近年来发展的一种新的膜分离技术。它是利用高分子膜的某些结构上的功能,来达到蒸馏的目的。它和渗透汽化有其相似之处,膜蒸馏实际上就是一种非选择性渗透膜的热渗透蒸发。

1. 膜蒸馏的基本原理

膜蒸馏的基本原理如图 9-1 所示。利用一张具有微孔(孔径 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$)疏水膜,将不同温度的水溶液隔开时,由于膜的疏水性,膜不会被水溶液所润湿,因而膜两侧的水溶液不会通过膜孔进入另一侧,膜孔中充满气体,由于膜两侧水溶液的温度不同,导致膜两侧的水蒸气压力不同,在这一蒸汽压差的作用下,水蒸气会通过膜孔从暖侧进入冷侧冷凝下来,这样水便从热的水溶液中分离出来,热水溶液得到浓缩。这与常规蒸馏中的蒸发、冷凝过程十分相似,所以称其为“膜蒸馏”。

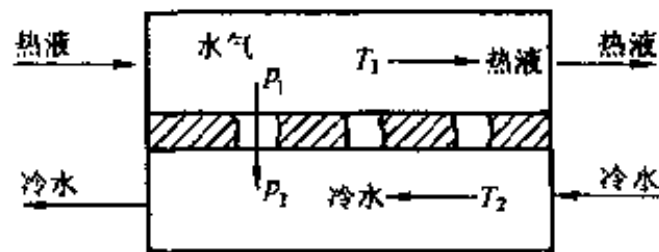


图 9-1 膜蒸馏原理示意图

2. 膜蒸馏的特点

(1)与 RO 相比膜蒸馏几乎是在常压下进行的,对设备要求低,操作简单。

(2)膜蒸馏无需把溶液加热到沸点,热侧溶液可以在较低温度(40~50℃)下操作,因而可以利用低温热源或废热。

(3)在非挥发性溶质水溶液的膜蒸馏过程中,因为只有水蒸气能透过膜孔,所以蒸馏液十分纯净,可望成为大规模、低成本制取高纯水的有效手段。

(4)该过程可以用来处理极高浓度的水溶液,如果溶质是易结晶的,可以把溶液浓缩至过饱和状态,产生膜蒸馏——结晶现象,借此可制得高纯度结晶产品。

二、膜蒸馏用膜及性能

1. 膜材料及制膜方法

目前应用最广的是以聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)为材料制备的疏水性微孔膜。1982年戈尔(Gore)报道了采用一种称为 Gore-Tex 膜的聚四氟乙烯膜进行膜蒸馏的潜热回收的情况,并论述了采用这种技术进行大规模海水脱盐的可能性,引起了人们的重视。

目前复合膜的制备方法已商业化的有:浇铸法、浸涂法、等离子聚合法及表面聚合法等四种。处于实验室研究使用的制膜方法有:水面浇铸法(将高分子溶液分布在水表面)、动态成膜法及涂布法三种。MD膜的制法与微孔膜类似。

2. 膜的性质

(1)高分子膜必须具有良好的疏水性和微孔性,这是决定膜的蒸馏通量和溶质截留系数的重要因素。

(2)厚度。厚度对膜的机械强度和渗透通量(即原料中挥发性物质透过膜的速率)都有很大影响。一般膜厚度(δ)在十几~几百 μm 。

(3)孔隙率。膜的孔隙率是指膜孔体积与膜总体积的比值,通常用百分率 η 表示。它是影响通量的关键参数。

(4)液体进入压力。在膜蒸馏过程中,要求液体不能进入膜孔,即操作压力要小于液体进入膜孔的压力。

膜蒸馏通量 N 和分离系数 α 可用下式表示:

$$N = K_p \frac{M_r}{\eta} \frac{p_1^2 - p_0^2}{RT} \quad (9-1)$$

$$a = \frac{c_F - c_P}{c_F} 100\% \quad (9-2)$$

式中 K_p ——与几何形状有关的常数；

M_r ——蒸汽相对分子质量；

η ——蒸汽的粘度, $\text{kg} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ ；

p_1, p_0 ——分别为蒸发表面和冷凝表面的蒸汽压, MPa ；

R ——摩尔气体常数; $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

T ——温度, K ；

c_F ——进料液浓度, mol/L ；

c_P ——透过液浓度, mol/L 。

三、膜蒸馏装置及应用

1. 膜蒸馏装置。目前开发的组件有三种,即平板式膜蒸馏组件、螺旋式膜蒸馏组件及中空纤维式膜蒸馏组件。而进一步的开发及实用化的研究尚在进行中。

2. 膜蒸馏的应用

(1) 盐水的淡化——制备高纯水

中泽等人分别采用孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 和 $0.2\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯多孔膜,对不同浓度的食盐水进行了淡化试验,结果表明脱盐率可达 99.99% 以上,膜蒸馏法,可浓缩到质量分数为 10%,而用反渗透法浓缩其极限质量分数大约是 6%,再高也就不经济了,由此可见膜蒸馏制取高纯水是一种十分经济有效的方法。

(2) 从强酸、强碱溶液中分离水

以硫酸和氢氧化钠水溶液为高温料液进行膜蒸馏试验。结果表明,透过液的水质和通量保持恒定,与原料水溶液的 pH 无关。例如:对处理溶液温度为 80°C 的纸浆黑液(pH 值为 12, COD 为 $9 \times 10^4 \text{mg}/\text{L}$)而言,采用反渗透法时,其水通量和脱盐率分别为 $0.1 \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 80% (在 25°C , 4.2MPa 下),而膜蒸馏可高达 $0.24 \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 99.99% 以上(热侧 50°C)。

(3) 甘蔗液及人参露的浓缩

对甘蔗榨汁液通常采用反渗透或超滤等方法浓缩,但是当浓度太高时会由于渗透压的增高或膜面劣化而受影响,而膜蒸馏则显示其独特的优越性,例如对蔗糖水的浓缩而言,当采用反渗透法时,因其渗透压受浓度的影响,它的原料液浓度极限为 20~30Brix^①,而膜蒸馏法即使超过 50Brix 也无妨。

人参加工过程中会产生大量的洗渗水和人参露,其中含有人参皂甙、微量元素和氨基酸等多种有效成分,由于浓度极稀难以有效利用。采用膜蒸馏则可以实现其回收利用目的。

(4) 渗透膜蒸馏是又一种形式的膜蒸馏,其膜的下游侧不是冷水而是盐的浓缩液,渗透膜蒸馏过程的推动力是由浓盐溶液的较低水蒸气压所形成的膜两侧的蒸汽压差,因此它的优点是料液侧的温度可以更低(如室温),更适合于热敏性物质的水溶液浓缩。

膜蒸馏是膜技术与蒸发过程相结合的新型膜分离过程。其特点是膜蒸馏过程在常压和低于溶液沸点下进行,热侧溶液可以在较低温度下操作,因而可以使用低温热源和废热。今后应加强实用化的研究,使这项技术早日得到应用。

膜蒸馏和渗透蒸发的推动力都是膜两边的蒸汽压,在膜蒸馏中,这种蒸汽压差是由于加热被浓缩的溶液产生的,而在渗透蒸发中,蒸汽压差则取决于浓、稀溶液两边不同的渗透压。

第二节 气体分离膜技术

一、气体分离膜

气体分离膜可分为多孔质和非多孔质两种,按材料分有无机材料和有机高分子材料,选择性气体分离膜材料见表 9-1。

二、气体分离膜的分离机制

用膜分离气体,主要是根据混合原料气体中各组分在压力的作用下,通过半透膜的相对传递速率不同而实现分离的。

① Brix——白利糖度。

表 9-1 选择性气体分离膜材料

膜类别	无机材料	有机高分子材料
多孔质	多孔质玻璃、烧结陶瓷和烧结金属	微孔聚乙烯，多孔醋酸纤维
非多孔质(均质)	离子导电性固体，如 ZrO_2 、 β -氧化铝、钽合金等	均质醋酸纤维，合成高分子(硅氧烷橡胶、聚碳酸酯等)

气体分离膜一般是非多孔质的均质膜，过程的推动力是压力差，组分通过膜的机理比较复杂，有多种机理模型。按照通常采用的溶解-扩散模型，组分通过膜的过程可分为三步：

(1) 在膜的高压侧、气体混合物中易渗透组分溶解在膜表面。

(2) 溶解于膜表面的组分从膜高压侧通过分子扩散传递到膜低压侧。

(3) 在膜的低压侧表面，渗透组分解吸到气相。

按以上模型，气体组分的渗透通量 J 可以写为下式：

$$J = \frac{DH}{\delta} (p_1 - p_2) \quad (9-3)$$

式中 D ——气体组分在固膜中的扩散系数， cm^2/s ；

H ——气体组分在固膜中溶解度系数；

δ ——膜厚度， cm ；

p_1, p_2 ——分别为膜的高压侧与低压侧气体压强， MPa 。

当膜低压侧压强比高压侧压强小得多时，即 $p_2/p_1 \approx 0$ 时，其分离系数 $\alpha_{A/B}$ 可表述为：

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{w_A/w_B} = \frac{y_A w_B}{y_B w_A} \quad (9-4)$$

式中 w_A, w_B ——膜供料侧的混合气体组分 A、B 的浓度， mol/L ；

y_A, y_B ——膜透过侧组分 A、B 的浓度， mol/L

渗透系数 P 是评价气体分离膜性能的主要参数，可用下式计算：

$$P = \frac{q\delta}{S_m t \Delta p} \quad (9-5)$$

式中 P ——标准状况下的渗透系数, $\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$;

δ ——膜厚度, cm ;

q ——气体透过量, cm^3 ;

S_m ——膜面积, cm^2 ;

p ——压力, Pa 。

一些高分子膜的气体渗透系数和分离系数见表 9-2。

表 9-2 一些高分子膜的气体渗透系数和分离系数

膜	温度/ C	标准状况下的渗透系数 $P/$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$				分离系数 α		
		He	CO_2	O_2	N_2	$P_{\text{O}_2}/$ P_{N_2}	$P_{\text{CO}_2}/$ P_{N_2}	$P_{\text{He}}/$ P_{N_2}
聚二甲基硅氧烷	20	16.2	84.2	26.4	13.6	1.94	6.19	1.19
天然橡胶	25	—	11.6	1.75	0.71	2.46	16.2	—
聚丁二烯	25	—	10.4	1.43	0.84	2.95	21.4	—
乙基纤维素	25	4.01	8.48	1.1	0.33	3.31	25.6	12.0
乙烯乙酸	25	1.24	4.28	0.6	0.22	2.76	19.7	5.69
聚乙烯(低密度)	25	0.37	0.95	0.22	0.073	2.98	13.0	5.08
聚苯乙烯	20	1.26	0.76	0.15	0.023	6.38	31.7	53.0
丁基橡胶	25	0.63	0.39	0.098	0.024	4.0	15.9	25.9
聚碳酸酯	25	0.52	0.16	0.15	0.0087	15.8	18.3	59.5
聚乙烯(高密度)	25	0.084	0.27	0.031	0.011	2.87	25.3	7.97
乙烯~乙烯醇	25	0.17	0.10	0.025	0.006	4.13	17.3	28.5
聚乙酸乙烯	20	0.7	0.051	0.017	0.0021	7.03	21.1	291.3
聚氯乙烯	25	0.16	0.011	0.0033	0.0009	3.83	13.0	1.91
乙酸纤维	22	1.02	—	0.032	0.01	3.0	—	97.1
尼龙 6	30	—	0.012	0.0028	0.0008	3.8	16.0	—
聚丙烯腈	20	0.033	0.0009	0.0001	6.7×10^{-5}	2.0	13.3	488
聚乙烯醇叉二氯	20	0.0002	3.6×10^{-5}	3.9×10^{-5}	3.4×10^{-5}	1.1	1.16	7.3
聚乙烯叉二氯	20	0.0082	0.0001	3.4×10^{-5}	9×10^{-5}	3.8	11.7	908

由于 w_A, w_B, y_A 及 y_B 可根据渗透前后的气体分析结果而得

知,所以 $a_{A/B}$ 实际上可由 9-4 式得出。

三、气体分离膜装置及应用

1. 装置

• 利用膜分离气体时,气体膜的渗透系数和分离系数都不高,为了提高气体的浓缩率,一般需采用多级分离的连续膜,例如核工业浓缩 U^{235} 时,通常采用这类装置。

为了增加膜面积,开发使用了中空纤维装置。用于气体分离的中空纤维装置最早是由美国道氏化学(Dow chemical)公司和杜邦(Du pont)公司开发研制的,主要用于石油精炼中的氢化脱硫工程。

美国新墨西哥州所产天然气中的氦(含量 5.8%)进行膜法浓缩,他们用聚四氟乙烯 FEP,在 30℃ 下,He、 N_2 的渗透系数各为 4.7 和 0.2 $cm^2/(s \cdot Pa)$,渗透系数比为 25,装置为平板式,采用的压力为 6MPa。

还有把钯合金做成像波纹管或波纹板形式的分离装置,制取超纯氢即用这种装置。

2. 应用

(1) H_2 分离膜的研究应用。用于回收合成氨厂和石油炼制厂尾气中 H_2 ,或用来调整合成气中 H_2 和 CO 的比例。

(2) O_2 和 N_2 分离制取 O_2 或 N_2 。富氧空气用于工业窑炉助燃,可以达到节能与提高燃烧效率的目的,或用于医疗保健作用。富氮气可用于水果、蔬菜保鲜,或作为工业惰性气体使用。

(3) 轻质碳氢化合物中脱除酸性气体。在采油过程中往往伴有大量 CO_2 、 H_2S 等气体混合物在甲烷气体中,通过膜可将 CO_2 回收利用。

(4) 医用富氧装置。近年来美国富氧(OE)公司采用 GE 公司开发的膜研制成一种医用富氧器,形状与大小如床头柜,它可以连续不断地提供 40% 氧浓度的空气,患者只需将此富氧细管置于鼻孔即可,常用产品型号为 OE-3A 型,主要规格如下:流量 2~6L/min;功率 225W;噪音小于 45dB;质量 47.7kg;体积

762mm×356mm×406mm。

在宇宙飞船和潜艇中,为了维持生命循环,必须将 CO_2 和 O_2 分离,为此研究了促进输送膜,它可以将宇宙飞船中 CO_2 由 1% 浓缩到 95% 而排出飞船。

膜法分离气体虽然只有十几年的应用,但从气体分离膜的工业应用(见表 9-3)及销售市场看,呈快速增长趋势,因此可以预料,今后的发展潜力是很大的。

表 9-3 气体分离膜的工业应用

气体分离	工业应用
$\text{O}_2\text{-N}_2$	氧的富集,惰性气体 N_2 的发生
H_2 -碳氢化物	炼气中 H_2 的回收
$\text{H}_2\text{-CO}$	合成气中 H_2 、 CO 比例的调节
$\text{H}_2\text{-N}_2$	氨气厂中 H_2 的回收
CO_2 -碳氢化物	酸性气体的处理
H_2S -碳氢化物	酸性气体的处理
H_2O -碳氢化物	天然气中脱水
He -碳氢化物	氦气分离
$\text{He}\text{-N}_2$	氦气回收
碳氢化物-空气	碳氢化物回收,废气控制
H_2O -空气	空气去湿

第三节 膜 萃 取

膜萃取是膜技术与萃取过程相结合的新型膜分离技术,又称固定膜介面萃取。与通常的液-液萃取中一液相以细小液滴形式分散在另一液相中,而进行两相接触传质的情况不同。膜萃取过程中,萃取剂与料液分别在膜两侧流动,传质过程是在分隔两液相的

微孔膜表面进行的,没有相分散行为发生。

如果将萃取组件与反萃取组件同时进行操作,有机相在两个组件内循环,这就与支撑体液膜相类似。乳化液膜也是萃取和反萃取过程同步实现的。

膜萃取与溶剂萃取相比其主要特点如下:

(1)由于膜萃取过程没有相的分散和聚结,所以可减少因液滴分散在另一液滴中而引起夹带现象和随之产生的溶剂损失。

(2)由于膜萃取过程没有直接接触的液-液两相流动,因此在选择萃取剂时,对其粘度、密度、表面张力等物理性质要求则可以大大放宽。

(3)由于膜萃取过程中两相分开流动,可以避免在一般逆流萃取柱中严重影响传质效果的轴向返混现象。

(4)由于膜萃取过程可实现同级萃取和反萃过程,并采用络合物载体促进迁移,因此可以提高萃取过程的传质推动力。

(5)与一般萃取比较,膜萃取的缺点是增加了一层膜的阻力,被萃组分需经下述三个步骤:1)由料液水相主体到膜表面;2)在膜中扩散;3)由膜的另一面到萃取有机相主体才能完成全部传质过程。膜会使过程阻力增大,总传质系数下降。这一点可以通过适当选择膜材料加以克服。

(6)在膜萃取过程中可能发生相互渗透、膜的溶胀等问题,因此会影响膜装置的使用寿命,这也是影响其工业化的问题所在。

清华大学戴猷元等人对同级萃取和反萃膜过程进行了研究。他们利用聚砜中空纤维膜装置,其中装两组中空纤维束,它们互相交错排列后封于玻璃管内。两组中空纤维管束的管内分别流过料液水相和反萃液,逆向流动并且分别与各自的贮槽相连形成循环流动。玻璃管与中空纤维管束之间充满有机萃取相。试验结果表明,和一般膜萃取相比较,同级萃取反萃膜过程的总传质系数并不会增大(因膜阻增加),它的优势在于同时完成了膜萃取和反萃过程。结果使传质推动力增加,使整个传质过程得以强化,工艺步骤大大减化。这项技术在国外也尚属研究阶段,实现商业化应用还需

要做许多工作。

第四节 膜分相

膜分相技术是最近十几年发展起来的一种新型膜分离技术，其分离对象为液-液分散体系。膜分相是利用多孔固体膜表面与乳浊液中两相的物化作用不同，其中一相优先吸附在膜表面上，形成纯的液相层，在膜两侧极小压差作用下，此相优先通过分相膜的孔，从而达到两相分离目的。膜分相原理示意如图 9-2 所示。

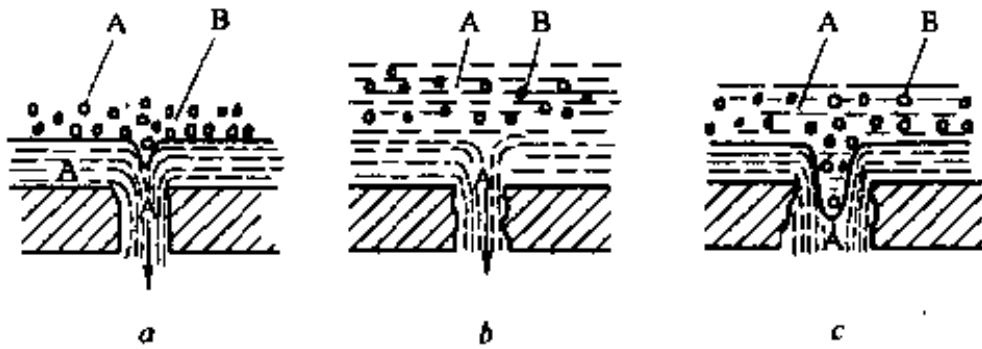


图 9-2 膜分相原理示意图

a—亲膜液为分散相；*b*—亲膜液为连续相；*c*—疏膜液进入膜孔

当膜表面与一乳浊液接触时，与膜有较大吸引力的液相称为 A 液；另一与膜吸附较小的液体称为 B 液。图 9-2*a* 代表亲膜的 A 液为分散相的情况，此时亲膜的分散相 A 液在膜表面凝聚成一薄薄的液层，其厚度 t 取决于固液界面张力差、液体粘度差、密度差、液-液界面张力、水力学条件及 A 液在乳浊液中的浓度等。这时 A 液层在一定压差的作用下穿过膜，而疏膜的连续相 B 液则不靠近膜，外层的分散相 A 液不断向膜面的 A 液层补充，从而实现分相。图 9-2*b* 代表的是亲膜的 A 液为连续相的情况，这时疏膜的分散相 B 液始终与膜保持一定的距离。这样可以利用一对分相膜（各与乳浊液中的一种液体亲和）就可以使乳浊液分成两相。值得注意的是，有研究者指出，膜孔径和两侧压差是分相能否完全的重要控制因素。图 9-2*c* 表明当膜孔径 (d_m) 过大 (大于 A 液层厚度 (t) 的两倍，即 $d_m > 2t$) 时，疏膜的 B 液在力的作用下就可能进入孔内，这

时膜孔中的 B 液被 A 液包围,并不与膜直接接触,其前锋呈半球形,这时如果压力差所产生的力 F_p 小于 A、B 液-液界面张力 δ_{AB} 所产生的力 F_s 时,B 液可能不深入到膜孔内部而穿过膜,分相尚可完全,但当 $F_p > F_s$ 时,B 液就能穿过膜孔,使分相失败。该研究者指出,最大分压差可近似为:

$$\Delta p_{\max} = \frac{4}{d_{m \cdot \max}} \delta_{A,B} \quad (9-6)$$

式中 $d_{m \cdot \max}$ ——最大表观膜孔直径, μm ;

$\delta_{A,B}$ ——A、B 液-液界面张力。

由于膜孔径不同,膜分相可分为静压超滤膜和混合过滤膜两类。静压超滤分相膜的孔径一般在 $0.1\mu\text{m}$ 以下,超滤压差为 $200\sim 400\text{kPa}$;混合过滤分相膜的孔径往往在 $1\mu\text{m}$ 以上甚至达几十 μm ,过滤压差只有几个到几十 Pa 不等。

膜分相处理含油污水是它的发展重点,所有含油污水都可以看成是油/水分散体系。由于分相膜的固相表面与两液相的物化作用不同,其中一相优先吸附在膜表面上。形成纯的液相层,在膜两侧压差作用下,此相优先通过多孔薄膜,从而达到两相分离的目的。也可用于从萃取乳浊液中分离出部分有机相,还可用一对亲水、疏水膜使萃取乳浊液超滤分相。膜分相尤其对那些分散相液滴很小或两相密度差很小,单靠重力或离心力难以分相的体系更能显出其威力。与其它常用含油污水处理方法相比,膜分相具有处理量大,操作简便,经济可靠等优点。但是由于最大分相压差 Δp_{\max} 与乳浊液中两液相的界面张力 $\delta_{A,B}$ 成正比,所以当 $\delta_{A,B}$ 很小时, Δp_{\max} 也很小,这样在流量所需的压差下就难以分相,例如对表面活性剂稳定的体系,膜分相就难以实现。此外膜堵塞、膜寿命等也都是膜分相的局限性所在。

吴秋林等人对膜分相处理含油污水进行了试验研究,探讨了膜分相除油的各种影响因素,找出了提高除油率的措施。指出在通量低于 0.015cm/s 时,除油率一般可达 90% 左右。通过进一步的深入研究,如能解决实际使用中一些具体问题,膜分相处理含油污

水将会成为一种可供选择的重要方法。

第五节 膜反应器

膜技术除用于分离外,还用于反应。膜反应器一般分为膜催化反应器和膜生物反应器两种,现简介如下。

一、膜催化反应器

在膜反应器中,利用膜的选择透过性,可连续脱除某些组分(最好是反应产物),保留其它组分(最好是反应物或中间产物),使化学平衡发生移动,以提高可逆反应的转化率,减少未反应物的循环量。由于分离是直接反应区进行的,所以热效率高,而且还简化了分离回收的操作过程。由于转化率高,膜反应器可在较低温度下进行反应,这对保持催化剂的活性是有利的,而且能有效地抑制副反应。因此膜反应器对许多气相催化反应过程极有吸引力,例如脱氢反应、加氢反应、酯化反应、分解反应、氧化反应等体系都进行了研究。 H_2S 分解、环己烷脱氢、乙醇、醋酸的酯化反应,水煤气的转化反应等,使用膜催化反应器后,都在很大程度上提高了反应转化率。

需要注意的是催化反应大多在高温高压下进行,因此膜反应器中的膜必须在高温高压下仍具有良好的选择透过性、化学稳定性和机械强度。目前大多采用无机膜,如多孔玻璃膜,多孔金属膜和氧化铝、二氧化硅等陶瓷膜。

二、膜生物反应器

生物反应器是以酶、微生物或动植物细胞为催化剂,进行生化反应或生物转化的装置。这种反应通常在常温、常压下进行,既节省能源,又无污染。但它的最主要缺点是:(1)发酵过程中由于营养物质不能及时补给,发酵产品不能及时移出,使细胞生长受到抑制;(2)间歇式操作,工作效率低,产品质量不稳定。

膜生物反应器利用高分子膜固定或回收以上生物催化剂,使反应连续进行。它除了能克服常规间歇发酵的缺点以外,还可对反应液进行初步分离,减轻了后处理工段的负荷。膜生物反应器按生

物催化剂类型可分为酶膜生物反应器、膜发酵器(微生物)和膜组织培养器三种。按反应器形式分,主要有膜循环生物反应器和中空纤维膜生物反应器。

现以膜循环生物反应器用酶反应为例来说明操作过程。膜循环生物反应器如图 9-3 所示,选用的膜应是能截留酶而让反应物透过的超滤膜,可将酶与反应产物分开。如果酶反应的原料是不溶的(如纤维素),或者是大分子(如蛋白质),而反应产物是小分子(如葡萄糖或氨基酸),就只有反应物透过膜。酶和原料被截留后,再循环返回反应器继续反应。这样就可以得到很高的转化率,酶几乎没有损失,又可得到纯度很高的产品,此法已用于蛋白质水解、糖类水解及纤维素水解等酶反应的研究。

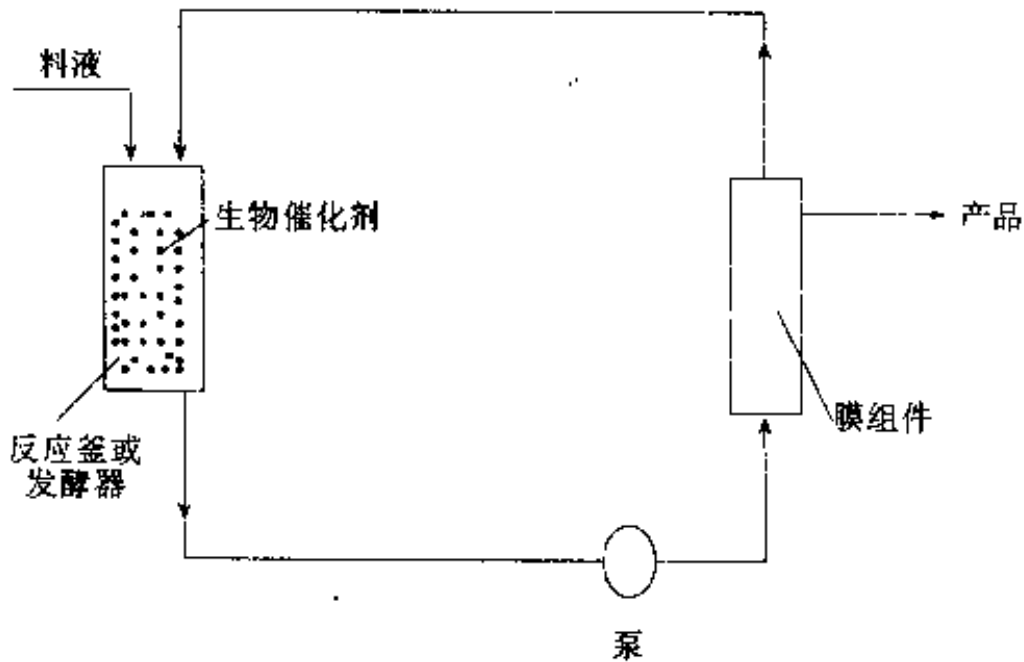


图9-3 膜循环生物反应器

另外,膜循环生物反应器还可用于任何发酵过程,例如用膜循环发酵制乙醇,细胞浓度可高达 $10^{11} \sim 10^{12}$ 细胞/mL,乙醇生产率可比间歇发酵高 20~30 倍。

膜循环生物反应器的操作比较简单,反应器的温度、pH 和溶氧量基本上可以用常规方法控制,因此这种方法很容易结合到生产中。城市污水生化处理也采用了这种操作工艺,其出水水质大大提高,省去了后处理工序。

第六节 控制释放膜

控制释放(Controlled release)膜技术是近十余年发展起来的新技术,所用高分子合成膜是关键。在医学上药物控制释放和农业上农药化肥的控制释放的研究和应用具有极其重要的意义。

一、控制释放的机理

扩散控制体系是迄今研究最多,在生物活性物质的释放中应用最多的。以高分子膜包裹的圆柱式或球形药物系统释放过程如图 9-4 所示。其释放速度服从菲克定律:即

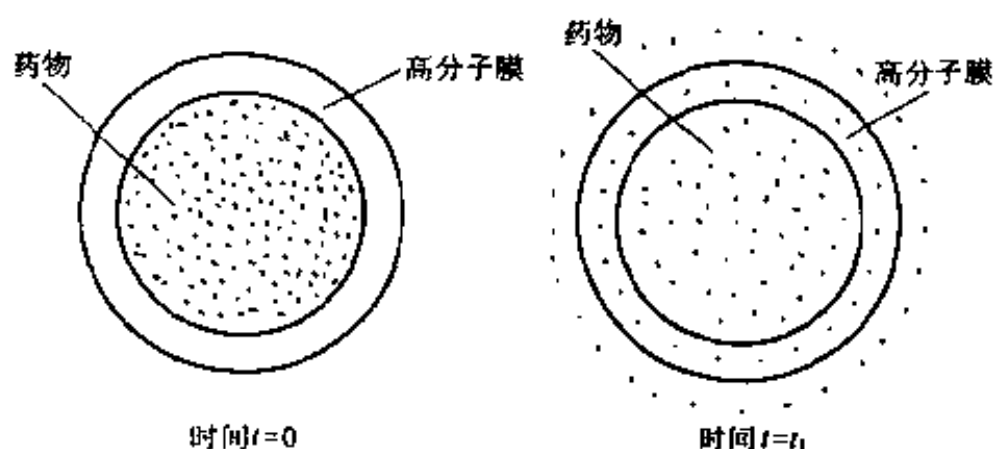


图 9-4 高分子膜包裹的柱状或球形药物释放过程

$$J = D \frac{dc_m}{dx} \quad (9-7)$$

式中 J ——释放速度 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$;

D ——药物扩散系数, cm^2/s ;

$\frac{dc_m}{dx}$ ——浓度梯度;

c_m ——膜中药物浓度, mol/cm^3 。

当药物浓度梯度在膜中呈直线时,9-7 式可改写成:

$$J = D \frac{\Delta c_m}{L} \quad (9-8)$$

式中 L ——膜厚度, mm ;

Δc_m ——膜内外的药物浓度差, mol/cm^3 。

由上式看出,改变膜厚度就可以控制膜的释放速度。

控制释放药物的有效率可达 80%~90%,与常规体系相比有以下优点:

(1)控制释放药物在体内浓度可以控制在有效浓度范围内,因而副作用则大大降低,甚至可以完全排除。两种不同给药方式的比较如图 9-5 所示。

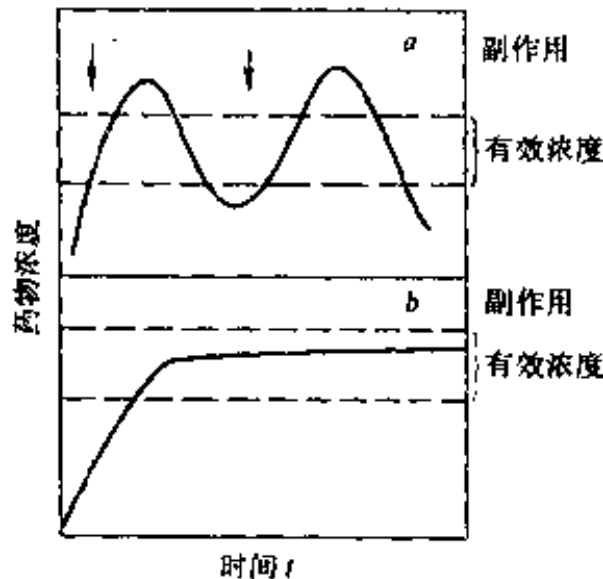


图 9-5 两种不同给药方式的对比
a—普通给药方式;b—膜控制释放给药

(2)能最有效地利用药剂。由于能较长时间控制在有效浓度范围内,所以大大减少了用药期内的服用量。

(3)减少了用药次数,极大地方便了患者。在农业上减少农药和化肥的使用次数,具有很高的经济价值。

(4)可控制药物的释放部位,使其尽量接近病灶,提高了药效,减少可能的副作用。在农业上可定点投放杀虫剂和除草剂,避免因风雨流失而影响其它作物。

二、控制释放膜的应用

控制释放膜的应用主要有两方面:首先是在医学上用控制释放药物,通常有口服、皮肤渗透、粘膜植入及皮下植入四种。口服缓释药物在市场上已有售,粘膜植入通常用于眼睛、口腔、子宫及阴道等,这类药物有效释放期有达半年甚至 1 年。其次控制释放膜还

广泛用于农药、化肥、除草剂及防锈剂等的释放。

第七节 膜传感器

膜传感器(membrane sencer),顾名思义,是一种借助薄膜的特异功能来传递或转换各种信息并以一定信号显示的器件。人们熟知的测 pH 用的玻璃电极就是最早开发的一种膜传感器。

根据功能膜的特性,可将膜传感器分为两类:(1)直接转换型。在识别物质的同时,膜的物性发生了变化,从而直接发出信号。(2)间接转换型传感器。在识别物质的同时,膜的物性虽然也发生了变化,但不能直接发出信号,需要外加一个信号发生装置来发出信号。

一、膜传感器的原理

已开发的膜传感器种类不断增加,其中有无机膜、有机膜、生物膜、固体膜及液体膜等构成的传感器,它们的工作原理不尽相同,现介绍无机膜和生物膜两种传感器的工作原理。

1. 无机膜——玻璃电极

它是在玻璃管的一端沾上适量的敏感玻璃,然后吹制成厚度约 0.1~0.5mm 的球泡,泡内充入内参比溶液并插有内参比电极,使用时可将电极置于被测溶液中,根据产生的膜电位高低,即可识别和读取溶液的离子和浓度。这里的敏感玻璃膜是选择性电极的核心材料。

2. 生物膜传感器:

生物膜一般具有信息传递、物质输送和能量转换等多种功能。生物膜传感器的原理如图 9-6 所示。由图可见,生物膜传感器是由生物功能膜与物理化学器件构成的,最普通的器件就是电极。当电极型生物膜传感器工作时,在生物功能膜上发生的化学反应将有化学物质的消耗或生成,这种化学物质就可以以电信号的形式用电极测量出来。

二、酶膜传感器

酶膜传感器是由酶固定化膜和电极构成。它是将葡萄糖氧化

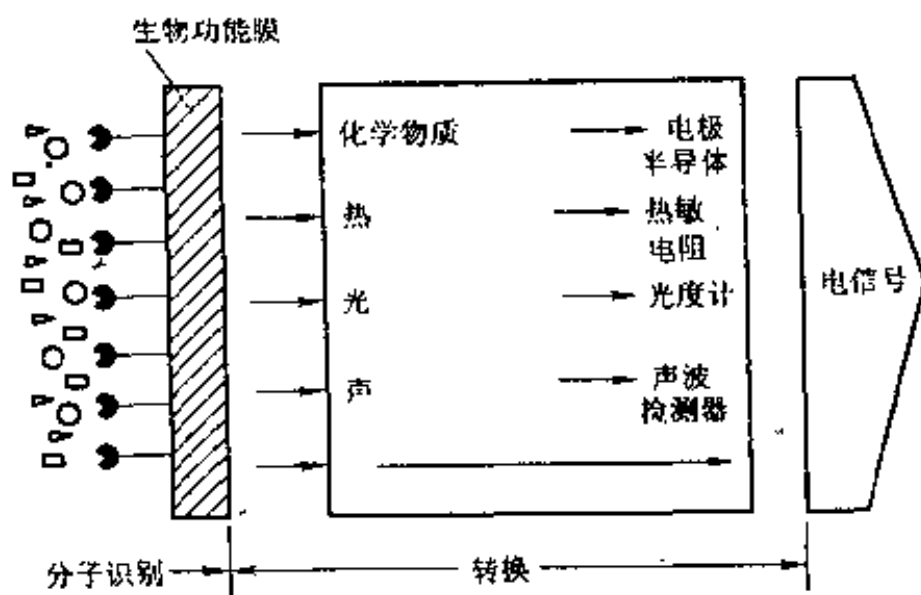
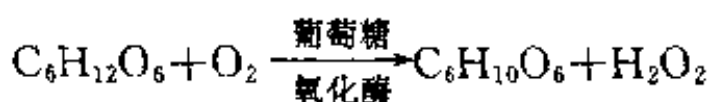


图 9-6 生物膜传感器的原理示意图

酶包埋固定在聚丙烯酰胺凝胶膜中, 然后将其安装在薄膜氧电极上制成传感器。如将这种传感器插入含葡萄糖的试样中, 葡萄糖便扩散到酶膜上, 借葡萄糖化酶的作用而被氧化。这时氧被消耗, 生成葡糖酸内酯和过氧化氢。氧的消耗可用粘附着酶膜的氧电极测定。葡萄糖浓度越高, 消耗氧气量也越多, 电极的电流值便减少。因此, 电流减少值依存于葡萄糖浓度。所以只要测出电流值, 就可以求出葡萄糖浓度:



葡萄糖

葡糖酸内酯

在此反应中还有过氧化氢生成, 也可以很容易地用电极测定, 因此也可以用过氧化氢为指标计测葡萄糖。

第八节 气 态 膜

通常膜分离技术分两类: 即固态膜和液态膜。气态膜是近年来发展起来的第三种膜分离技术。中科院青海盐湖研究所仇琦对气态膜进行了系统的研究, 并在水处理和卤素提取方面取得了一定进展。

一、气态膜原理

气态膜是用于分隔两种水溶液的,它是由厚度为 0.03mm 的微孔、疏水性聚合物膜所支撑的气体薄层。水及各种非挥发性溶质不能浸润并进入疏水膜,只有挥发性溶质,可以气态形式扩散并通过膜。物质在气相中的扩散速度、气态膜对挥发性溶质的阻力,远远小于液态膜和固态膜。

气态膜的迁移机理如图 9-7 所示。以处理含 H_2S 的水溶液为例,原料液经膜的左侧,含 $NaOH$ 的提取液经右侧。 H_2S 的水溶液扩散至膜表面,挥发并扩散通过膜,在右侧与 $NaOH$ 反应,生成挥发性硫化物。在这一连续迁移过程中。在始终保持 $NaOH$ 过量的条件下, $NaOH$ 与 H_2S 反应速度很快,来自膜右方的阻力可以忽略不计。如前所述,膜对传质的阻力亦不大。因此这一操作中,控制传质的主要步骤是物质向膜表面的迁移。

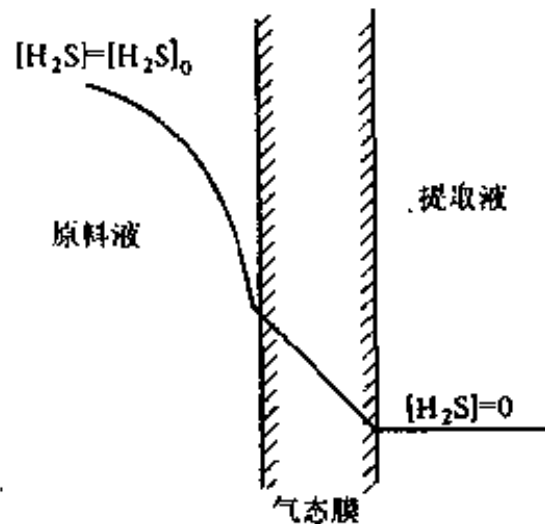


图 9-7 H_2S 通过气态膜的扩散

H_2S 扩散通过膜的动力学可以看作是准一级过程,即

$$\frac{dc}{dt} = Kc \quad (9-9)$$

则
$$\ln \frac{c_0}{c_t} = Kt \quad (9-10)$$

$$K = \frac{2kA}{V} \quad (9-11)$$

式中 k ——传质系数, m/s ;

V ——原料液体积, cm^3 ;

A ——膜的有效面积, cm^2 ;

t ——实验时间, min ;

c_0 ——为挥发性溶质在原料液中起始质量浓度, mg/L ;

c_t ——为时间 t 时,挥发性溶质在原料液中的质量浓度, mg/L。

式 9-11 表明, $\ln \frac{c_0}{c_t}$ 与 t 呈线性关系, 图 9-8 的数据证实了这一点。从该图的小图中还可看到, H_2S 分离一半所需的时间约 10min, 与在相同实验条件下液体扩散所需的时间相比约快 50 倍。

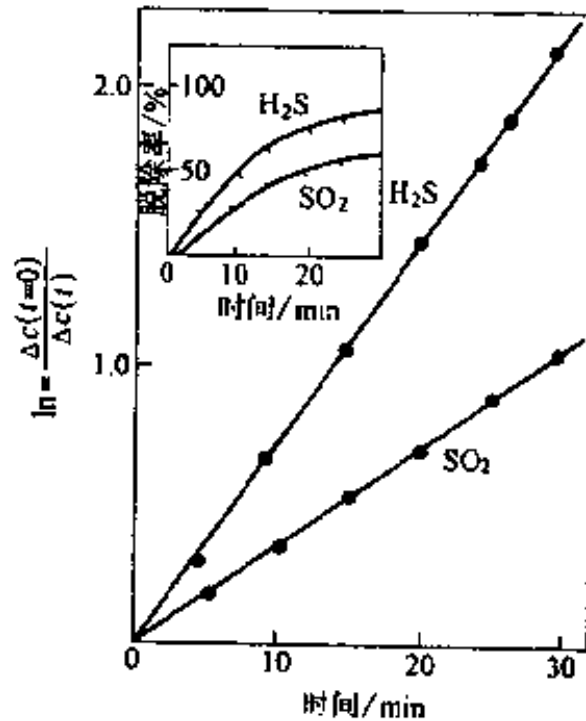


图 9-8 原料液中溶质浓度随时间的变化曲线

二、气态膜的应用

气态膜对于处理含有挥发性溶质的水溶液是有效的。它不仅用于从水中去除诸如 H_2S 、 SO_2 、 NH_3 等气体, 这些物质在工业废水中(如炼焦厂、炼油厂、合成氨厂、造纸厂、化工厂等)是常见的, 而且从水溶液中分离 HCN 、 CO_2 、 Cl_2 等气体, 以及直接从卤水中提取 Br_2 、 I_2 等, 从而可以实现化工生产的工艺革新, 简化设备, 节省能耗。因此它不仅是一种新的水处理技术, 而且也是一种新的化工单元操作。

气态膜目前正处于研究开发阶段, 随着继续深入的研究, 预计将会有良好的应用前景。

第十章 集成膜技术及工程设计

第一节 概 述

膜分离技术是一门迅速发展中的综合边缘学科,作为一种崭新的水处理技术将会受到人们的关注。但是任何水处理技术都有它的适用范围,往往使用某一种膜技术并不一定能够解决各种水处理问题,因此在实际应用中通常将不同的膜技术进行组合使用,如 ED 与 RO 的结合,RO 与 UF 的结合,及 RO 与 MF 的结合使用等,这样往往可以发挥各自的特点,取得更大的技术和经济效果。同时膜技术与常规的水处理技术联合使用也是不可忽视的,如高纯水制备中将膜技术与离子交换及常规过滤技术相结合,则可发挥它们各自的优势,使处理效果大大提高,而处理成本则大大下降。在废水深度处理方面,膜与常规的生化处理相结合(膜生物反应器),则可实现水的回用。如在酒精稀端的浓缩、恒沸体系(浓端)的脱水,若采用膜分离方法,与中间段常规精馏法相结合,就可降低能耗、改进设备并提高经济效益。因此,在研究水处理工艺时,将各种膜分离技术的相互配合使用,以及膜技术与常规水处理技术的联合使用是十分重要的,是今后开发新型水处理工艺的一个重要方向。这就是膜技术的各种膜过程之间或膜技术与其它方法相结合的集成过程。膜组件、成套装置及辅助设备(泵及监控设备等)是硬件,在膜法水处理中起着关键作用;而集成方法、工程设计及特殊应用技术等则属于软件,其作用也是不可低估的。相信膜技术在水处理技术中的作用和地位会日益突出,其应用范围也会日益广阔。

第二节 集成膜技术

在解决某一具体分离目标时,往往需要综合几个膜过程(或与

其它处理方法相结合),使之各尽所长,这样能获得最佳的分离效果,取得最佳的经济效益。这种过程称之为集成膜过程(Integrated membrane process),它是近年来在膜分离技术的发展中出现的又一项新技术。

在水处理技术应用中,各种方法的集成是显而易见的。如电子工业和半导体工业制备超纯水时不仅要用膜技术中 MF、UF、和 RO 的集成,而且还要和离子交换、紫外线消毒等方法集成;从造纸黑液中回收木质素磺酸钠要用絮凝、UF 和 RO;采用生物发酵制取无水乙醇要用膜反应器、蒸馏和渗透汽化;去除废水中有毒物质需采用膜萃取及反萃取将毒物浓缩,再放入膜生物反应器中净化等。

一、膜法与化学反应集成

膜与反应器结合,可以一边进行化学反应,一边进行分离,这种过程由于生成物的停留时间短,减少了副反应,因此提高了产品的回收率。对于平衡转化率低的可逆化学反应,由于生成物不断被送走,不断打破平衡,有利于所需生成物的形成。

二、膜法与蒸发单元集成

对 CuSO_4 水溶液的处理而言,若想将浓度从 2% 提高到 80%,一种经济的方法是先经反渗透从 2% 浓缩至 20%,再经蒸发浓缩到 80%。也就是说先用反渗透法除去大量水,然后再用蒸发法除去少量水。实践表明,采用反渗透与蒸发相结合的方法进行脱水时,处理 1m^3 CuSO_4 水溶液费用为 52.8 美元,而全部采用蒸发法脱水时,处理 1m^3 CuSO_4 水溶液成本高达 620.9 美元,对能耗来说,单独用蒸发法要比集成工艺高十多倍。

三、膜法与离子交换单元集成

美国 Ionics, Inc 公司在美国南部地区有一个发电厂,为了革新工艺,他们在原有的澄清-过滤与离子交换树脂装置之间加了一个倒极电渗析装置(EDR),用于预脱盐,结果大大延长了离子交换装置的运转周期,其再生频率下降 5~10 倍,酸、碱再生液的消耗、再生废液的排出都大大减少,同时节省了劳动力,并增大了生

产能力。我国也有很多电厂在离子交换前采用了EDR或RO预脱盐装置,根据作者设计的工程运行经验,其再生频率下降10倍以上。

这种集成方法在炼油厂、天然气加工厂、炼铜厂、石油化工厂、水泥厂、钢厂、电子及半导体厂、食品加工厂、制药厂及矿厂等生产单位获得广泛的应用。

四、超滤、错流微滤和蒸发的集成

汽车零件如活塞、轴的生产中,最后一步漂洗过程,除了所用洗涤剂外,废水中还含有油污和悬浮物,必须处理后排出或再用。用超滤法分离废水中的油污和悬浮物,其渗透液中实际上已不含油,而洗涤剂浓度很高,需进一步处理,如先用错流微滤更好,因它具有较高的平均流速,更重要的是可得到较高的洗涤剂回收率。再与蒸发过程相结合,可以使洗涤剂的平均回收率达85%,其流程如图10-1所示。

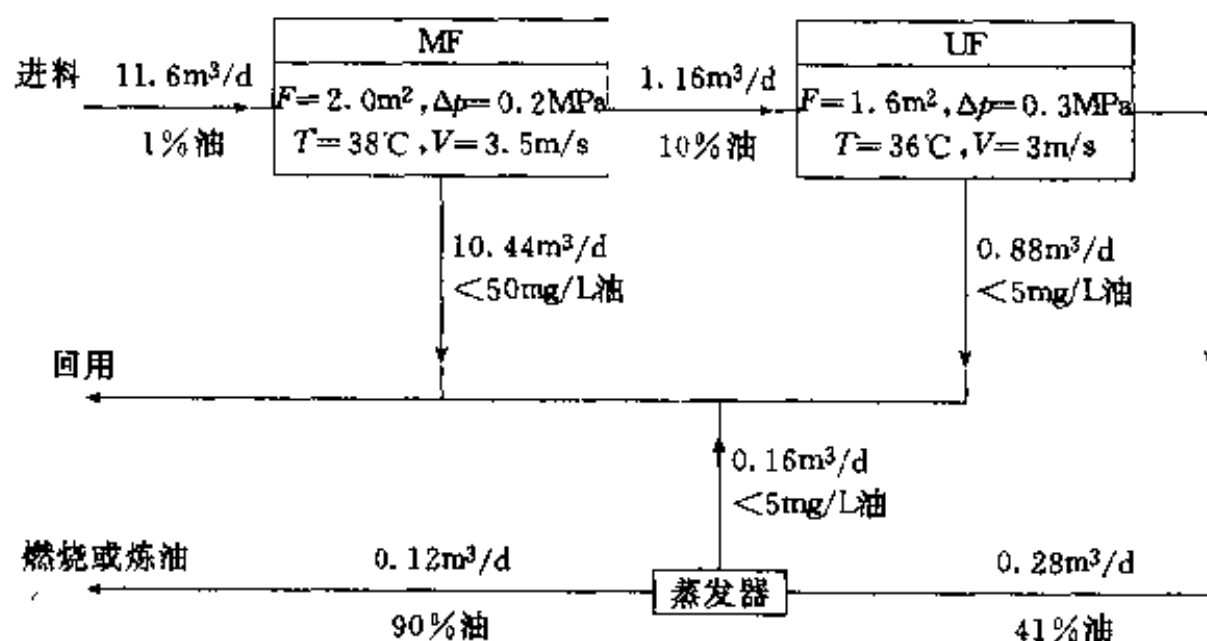


图10-1 MF-UF与蒸发结合的流程

第三节 工程设计

一、设计的重要性

膜的种类繁多,它涉及的应用面很广,因此膜工业也同样具有多样性。而膜技术又是属于高科技,又是新兴的发展中新技术,因

此它必然要由许多部门联合组成膜工业体系,首先膜研究与开发,其次膜的生产、膜分离设备的设计制造,工艺设计等步骤,才能生产出具有优良性能的膜装置,这是硬件。而生产出这种产品,目的是用于生产,能否用好这种产品,解决生产问题,这个任务就得由工程设计来实现,这是软件。没有先进的软件,再好硬件也发挥不了作用,反之亦然,二者是相互依赖共存的。

但是目前有重视硬件而忽视软件的倾向,我们国家膜工业刚起步,膜及设备生产正在发展壮大,而从事膜技术推广应用的工程设计力量还很薄弱。以水处理为例,有许多用户直接买来设备,不经计算和全面系统的工程设计,就由制造设备的厂家直接安装使用。因此有不少工程就是开工后接着停工,有的虽然勉强开工生产,但由于技术上不合理造成很大浪费和隐患。前些年有人统计我国电渗析的应用情况时指出:能正常使用的、不能正常使用的(停停开开)和根本不能使用的各占三分之一。这种情况很多都是由于工程设计不合理或不经工程设计,而违犯科学规律造成的。我国加强和重视发展膜法应用的工程设计力量已迫在眉睫刻不容缓。

二、工程设计的基本程序

首先要明确用户对水质的要求,然后对原水的水质要调查取证,在此基础上选择处理方法。

1. 原水水质资料

对水质分析项目主要有:色度、温度、pH值、透明度、总固体(含悬浮固体和溶解固体)、含盐量(阴、阳离子总和)、电导率(与含盐量有关)、总硬度、碳酸盐硬度、非碳酸硬度、负硬度、钙硬度、镁硬度、酸度、碱度、溶解氧、游离 CO_2 、余氯 Cl_2 、阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、总 Fe 、 Mn^{2+} 等)、阴离子(Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 等)、磷酸盐、硫化物 S 、耗氧量、有机物、总有机碳(TOC)、油和脂、二氧化硅等。

调查选用水质资料时应注意以下几点:

(1)应收集原水(或预处理后的水)的历年水质资料及其年变化情况,选择有代表性的年平均水质作为处理系统的设计依据,年

最差的水质作为选用设备时校核用。

(2) 采用地表水时,要有不少于 1 年的水质资料,每月 1 份,全年 12 份;应尽量收集历年洪水期的悬浮物含量和枯水年的水质,以掌握其变化规律;应了解上游各种排水污染水质的可能性。

(3) 采用地下水时,要有全年的资料,每季 1 份,共 4 份;对石灰岩地区的泉水,应了解其水质的稳定性;深井水水质每年不少于 2 份,对地下水补给源的污染情况要有所了解,这对取浅层地下水作为水源时尤为重要。

2. 用水水质要求

用水单位多种多样,对水质的要求各不相同。就是同一行业由于工艺不同,对用水的要求也不相同,用户必须根据自己的生产要求,提出适合于自己的用水水质要求。例如常用的锅炉供水,由于锅炉的型式、燃料和压力的不同,要求的供水水质也不同,各种锅炉的水质标准见表 10-1 至表 10-3。

3. 水质预处理

各种膜法对进水的水质要求各不同,水质预处理的要求,相当于把城市自来水再经过去除机械杂质、胶体、微生物、有机物及活性氯等,而后再进入膜法水处理系统。这种预处理的好坏直接影响到电渗析、反渗透、离子交换等主要处理工艺的技术经济效果和长期安全运行。是纯水、高纯水生产中非常重要的一环。膜法及离

表 10-1 热水锅炉水质标准

项 目	供水温度			
	≤95℃		>95℃	
	采用锅内加药处理		采用锅外加药处理	
	补给水	循环水	补给水	循环水
悬浮物/mg·L ⁻¹	≤20		≤50	
总硬度/mg·L ⁻¹	≤3.5		≤0.6	
pH 值	>7	10~12	>7	8.5~10
溶解氧/mg·L ⁻¹			≤0.1	≤0.1
含油量/mg·L ⁻¹			≤2	≤2

表 10-2 燃用固体燃料的锅壳锅炉的水质标准

项 目	给 水		锅 水	
	锅内加药处理	锅外化学处理	锅内加药处理	锅外化学处理
悬浮物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 2	≤ 5		
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 3.5	≤ 0.03		
总碱度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			10~22	22
pH 值	> 7	≥ 7	10~12	10~12
溶解性固体/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			< 5000	< 5000
相对碱度			< 0.2	< 0.2
(游离 NaOH) 溶解性固体				

表 10-3 燃用固体燃料的水管锅炉、水火管组合锅炉及燃油燃气锅炉的水质标准

项 目	给 水			锅 水		
工作压力/MPa	≤ 1	> 1 ≤ 1.57	> 1.57 ≤ 2.54	≤ 1	> 1 ≤ 1.57	> 1.57 ≤ 2.54
悬浮物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 5	≤ 5	≤ 5			
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03			
总碱度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无过热器			≤ 22	≤ 20	≤ 14
	有过热器			≤ 22	≤ 14	≤ 12
pH(25°C)	≥ 7	≥ 7	≥ 7	10~12	10~12	10~12
含油量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 2	≤ 2	≤ 2			
溶解氧/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.05			
溶解性固体 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无过热器			< 4000	< 3500	< 3000
	有过热器			< 4000	< 3000	< 2500
SO_4^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				10~40	10~40	10~40
PO_4^{3-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				10~40	10~30	10~30
相对碱度 (游离 NaOH) 溶解性固体				< 0.2	< 0.2	< 0.2

子交换装置允许的进水水质指标见表 10-4。

由表 10-4 看出反渗透对进水水质要求很高,其中污染指数(FI)和朗格利尔指数两项要求比较严格。污染指数在第四章第六节的预处理中已做介绍。朗格利尔(Langlier)指数(饱和指数)法,简介如下:

朗格利尔指数 I_L :它是水的实测 pH 值减去同一种水的碳酸钙饱和平衡时的 pH 值之差数。即:

$$I_L = \text{pH}_0 - \text{pH}_s \quad (10-1)$$

式中 I_L ——朗格利尔指数(饱和指数);

pH_0 ——水的实测 pH 值;

pH_s ——水在碳酸钙饱和平衡时的 pH 值。

当 $I_L > 0$ 时,结垢;

当 $I_L = 0$ 时,不腐蚀不结垢;

当 $I_L < 0$ 时,腐蚀。

pH_s 可根据下列公式计算:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_s + \text{pCa} + \text{p}[A^-] \quad (10-2)$$

式中 $\text{p}K_2$ ——碳酸钙第二解离常数的负对数;

$\text{p}K_s$ ——碳酸钙溶度积的负对数;

pCa ——水中钙离子含量的负对数, g/L;

$\text{p}[A^-]$ ——水的碱度值的负对数, mol/L;

式 10-2 可写成:

$$\text{pH}_s = (\text{p}K_2 - \text{p}K_s) - \lg[\text{Ca}^{2+}] - \lg[A] \quad (10-3)$$

式中 $\text{p}K_2 - \text{p}K_s$ 反映了含盐量和温度对 pH 值的影响,可以从图 10-2 中附表查得。上式适用于 $\text{pH} = 6.5 \sim 9.5$ 之间。

以上公式用起来较麻烦,为简便起见,将上式绘成图 10-2 进行查算。

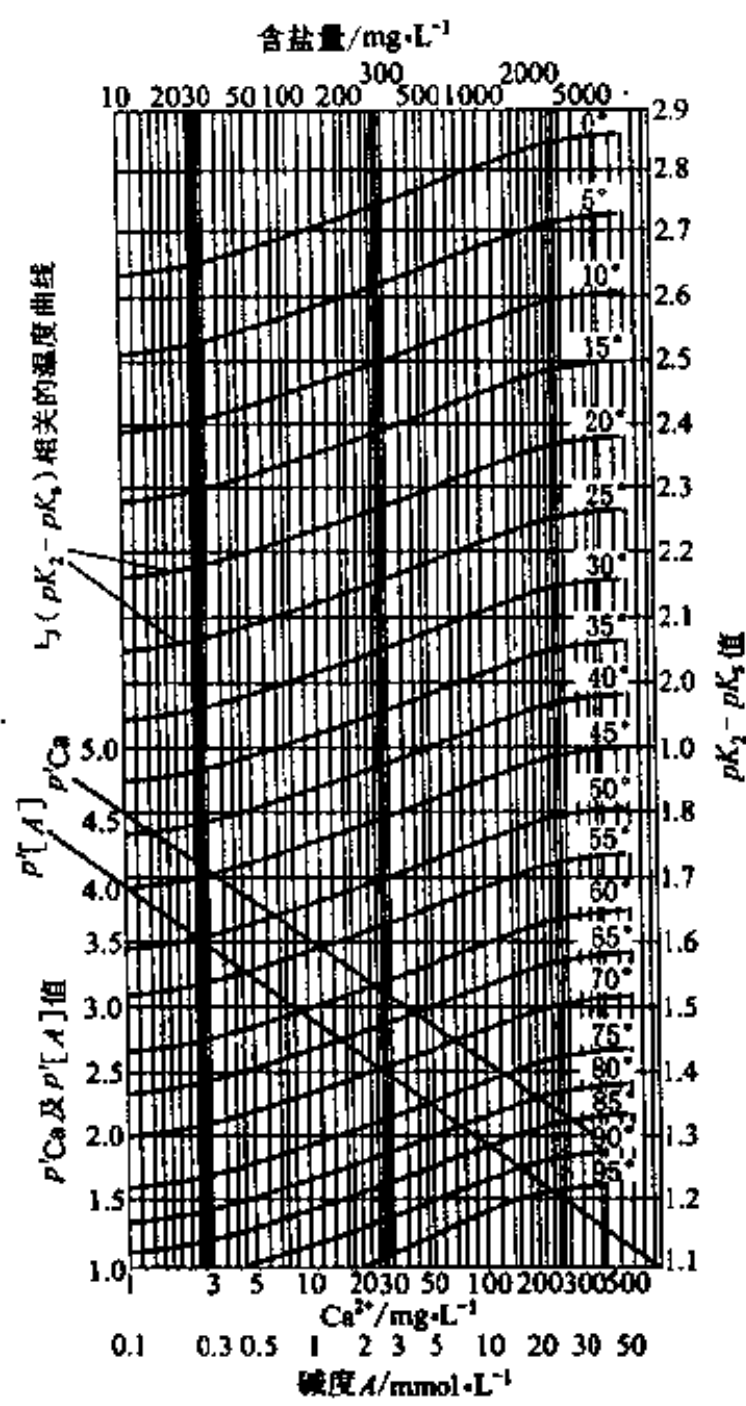
也可以根据水的总碱度、钙硬度、总溶解固体的分析值和温度由表 10-5 查得相应的常数代入下式,即可计算出 pH_s 。

表 10-4 膜分离、离子交换装置允许的进水水质指标

项 目	电 渗 析	离 子 交 换	反 渗 透	
			螺旋式(C.A系)	中空纤维(PA系)
1 浊度/度	1~3 一般<2	道流再生<2 顺流再生<5	<0.5	<0.3
2 色度/度	—	<5	清	清
3 污染指数	—	—	3~5	<3
4 pH值	—	—	4~7	4~11
5 水温/°C	5~40	<40	15~35	15~35(降压后40)
6 化学耗氧量(以O ₂ 计)/mg·L ⁻¹	<3	<2~3	<1.5	<1.5
7 游离氯/mg·L ⁻¹	<0.1	宜0.1	0.2~1.0	0
8 铁(总Fe)/mg·L ⁻¹	<0.3	<0.3	<0.05	<0.05
9 锰/mg·L ⁻¹	<0.1	—	—	—
10 铝/mg·L ⁻¹	—	—	<0.05	<0.05
11 表面活性剂/mg·L ⁻¹	—	<0.5	检不出	检不出
12 洗涤剂、油分、H ₂ S等	—	—	检不出	检不出
13 硫酸钙溶度积	—	—	浓水<19×10 ⁻⁵	浓水<19×10 ⁻⁵
14 沉淀离子(SiO ₂ 、Ba等)	—	—	浓水无沉淀	浓水无沉淀
15 朗格利尔指数	—	—	浓水<0.5	浓水<0.5

表 10-5 计算 pH_t 的常数

总溶解 固体/ mg · L ⁻¹	N _s	温度/ °C	N _t	钙硬度 以 CaCO ₃ 计/ mg · L ⁻¹	N _H	钙硬度 以 CaCO ₃ 计/ mg · L ⁻¹	N _H	总碱度 以 CaCO ₃ 计/ mg · L ⁻¹	N _A	总碱度 以 CaCO ₃ 计/ mg · L ⁻¹	N _A
50	0.07	9~14	2.3	10~11	0.6	175~220	1.9	10~11	1.0	175~220	2.3
75	0.08	14~17	2.2	12~13	0.7	230~270	2.0	12~13	1.1	230~270	2.4
100	0.10	17~22	2.1	14~17	0.8	280~340	2.1	14~17	1.2	280~340	2.5
200	0.13	22~27	2.0	18~22	0.9	350~430	2.2	18~22	1.3	350~430	2.6
300	0.14	27~32	1.9	23~27	1.0	440~550	2.3	23~27	1.4	440~550	2.7
400	0.16	32~37	1.8	28~34	1.1	560~690	2.4	28~34	1.5	560~690	2.8
600	0.18	37~44	1.7	35~43	1.2	700~870	2.5	35~43	1.6	700~870	2.9
800	0.19	44~51	1.6	44~55	1.3	870~1000	2.6	44~55	1.7	880~1000	3.0
1000	0.20	51~55	1.5	56~69	1.4			56~69	1.8		
温度°C	N _t	56~64	1.4	70~87	1.5			70~87	1.9		
0~2	2.6	64~72	1.3	88~110	1.6			88~110	2.0		
2~6	2.5	72~82	1.2	111~138	1.7			111~138	2.1		
6~9	2.4			139~174	1.8			139~174	2.2		



含盐量 mg·L ⁻¹	PK ₂ -PK ₃ 值				
	在下列水温时的 PK ₂ -PK ₃ 值				
	0℃	10℃	20℃	50℃	80℃
0	2.60	2.34	2.10	1.55	1.13
40	2.68	2.42	2.18	1.63	1.22
200	2.76	2.50	2.27	1.72	1.32
400	2.82	2.56	2.33	1.79	1.39
600	2.86	2.60	2.37	1.84	1.44
800	2.89	2.64	2.40	1.87	1.48

图 10-2 pH_s 计算图

$$pH_s = (9.3 + N_s + N_t) - (N_H + N_A) \quad (10-4)$$

- 式中 N_s —— 溶解固体常数；
 N_t —— 温度常数；
 N_H —— 钙硬度常数(以 CaCO_3 计), mg/L；
 N_A —— 总碱度常数(以 CaCO_3 计), mg/L。

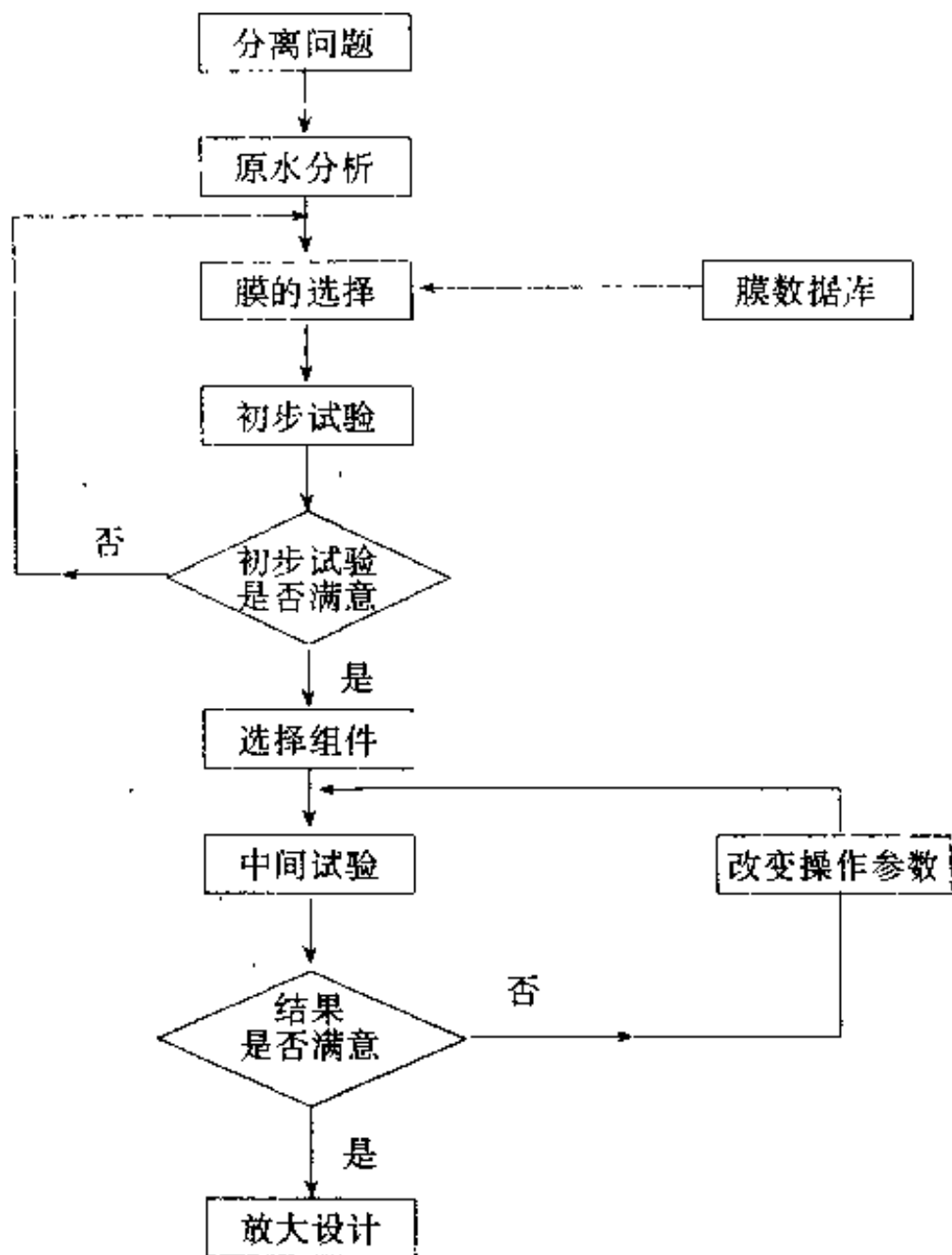


图 10-3 评估反渗透技术应用可能性的程序

四、处理系统的灵活变更

在实际生产中，一年中因自然条件的变化或生产原料及生产工艺的变更，往往会使进入膜法处理系统的水质发生突变，在设计时就必须考虑到如何应付这种变化，而使水处理系统正常运行。

例如宝山钢铁公司电厂，原水是长江水，距海口较近，每年受海水倒灌季节影响水质变化很大，平时进水中 Cl^- 1700mg/L，到海水倒灌时进水中 Cl^- 3500mg/L。电厂用水采用反渗透-离子交

换联合处理流程,为了保证离子交换进水水质全年稳定,反渗透预脱盐设计为两组。平时 RO 两组并联运行,产水量为 $60\text{m}^3/\text{h}$,或一组运行一组检修,产水量为 $30\text{m}^3/\text{h}$,而到海水倒灌季节,将 RO 两组串联运行,产水量为 $30\text{m}^3/\text{h}$,可以保证生产不受原水水质变化的影响。

工业废水处理中,由于生产原料及工艺的变化,每日排出的水质和水量变化较大,如何保证水处理系统不受其影响,关键是要摸清排水规律,正确合理地计算、设计调节池的容积,此时一个简单的调节池,就可能成为整个水处理成败的关键一环。

五、提高工程的自动化水平

目前我国水处理工程,其工艺方法和流程与国外相比差距并不大,而主要的差距除设备材料外,更主要的是自动化管理水平。国外有许多水厂,虽然也是采用传统的水处理方法,但是过程早已是微机管理,实现了无人水厂。白天管理人员只是在中央控制室看一看运行是否正常,一些数据均可打印出来,可供随时查找。

膜法水处理是高新技术,而工艺过程和原理都是很简单的,关键在于膜的质量和性能上,也就是设备质量要求是很高的。如何保证设备能时时处于最佳运行状态,这就要有自动的监控措施。例如,膜运行中受到污染,就应该自动停机清洗,保持设备不会受损。像频繁倒极电渗析,它要在限定的时间内电极极性变换,进、出水阀门换向,要使浓、淡水系统不乱,靠人手工操作是难以保证的,而且经常会出现问题。采用微机控制后,工艺过程实现了长期、稳定的自动运行,人的管理也大大简化了。

在工业废水处理中,其水质水量变化较大,单靠人去分析监测是很难掌握的,日本钢铁企业对不同水系实行在线监测,全部数据都集中反映到中央监控室,哪里出现问题一看就清楚,便于及时准确的去现场解决问题。我们国内设计时考虑这一套工艺的方法不行多些,而对如何保证这套工艺实现最佳运行状态,考虑的就显得不够,因此我认为设计工程时应该强调提高其自动化水平。

第四节 膜法经济性评价

膜法是一种低能耗方法,以海水淡化为例,目前使用的各种方法中,反渗透消耗的能量是最少的(详见表 1-2),因为它没有相变化。

制水成本还与生产规模有关,如美国 Dow 化学公司对日产 189m^3 (淡水)的海水淡化厂进行估算结果为 0.79 美元/ m^3 (淡水);而同样条件下对生产能力为 $8000\text{m}^3/\text{d}$ 的工厂,进行估算结果只有 0.3 美元/ m^3 (淡水)。同样对海水淡化而言,当水处理量小于 $3000\text{m}^3/\text{d}$ 时,反渗透较蒸发法优越,但当规模再大时,采用前者则不一定较后者有利。

盐水淡化时生产成本与含盐量也有关,当浓度为 $2000\text{mg}/\text{L}$ 时,电渗析与反渗透法的处理费用相近,但当浓度为 $10000\text{mg}/\text{L}$ 时,电渗析的处理费用比反渗透高 4 倍。

处理工业废水时,由于水质复杂,其成本约 $5.3\sim 9.2$ 美元/ m^3 ,但是如果能将废水中回收有用物质相结合则费用大大降低,甚至还可能获益。

采用低压或超低压反渗透后,盐水淡化的成本可下降 40% 以上。

表 10-6 小型乙醇/水的分离系统的经济比较
($1000\text{L}/\text{d}$,质量分数为 99.5%)

项 目	渗透汽化	蒸馏	吸附
系统成本/美元	75000	140000	90000
泵耗能/kW	3	2	2
蒸汽/kg/MPa	45	70	90
夹带剂/ $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$	—	3	—

对于渗透汽化的经济性评价,小型乙醇/水的分离系统的经济比较见表 10-6,从表中可以看出,对于生产量为 $1000\text{L}/\text{d}$ 无水乙醇的装置,产品的含醇质量分数为 99.5%,PV 法的投资仅为蒸馏

法的一半,其蒸汽耗量也很低。

在人们的概念中一提膜法总认为这是高新技术一定很昂贵,其实并不一定是这样。考虑经济问题时应该综合考虑,只看设备有可能贵点,但是它占地少、操作方便、运行管理费低,可能在较短时间就会将固定设备投资收回,而处理效果大大超过常规的水处理方法,这样比较膜法的优势就很显著。另外随着膜工业市场的扩大,技术的不断改进和发展,膜产品的成本会不断下降,其经济优势也是不言而喻的,发展前景是极其光明的。

第十一章 膜型家用净水器

第一节 概 述

水是人类赖以生存和生活中不可缺少的物质。水是生命之源，工业的血液，农业的命脉。然而目前地球上淡水资源匮乏，有限的水资源又被严重污染，人类面临着水危机。据 1997 年 3 月在摩洛哥的马拉喀什举行的世界水资源研讨会预测：“2050 年以前将发生一次水危机。随着人类越来越多的认识到淡水是一种稀有资源，认为水理所当然是取之不尽的时代将一去不复返。”联合国也向全世界发出水危机的信号：“二十一世纪水危机将列为首位。”“全世界每天至少有五万人死于由于水污染引起的各种疾病。”我国水利部长也向全国人民发出警告：“在 30 年内我国干净饮用水就会枯竭”，“饮用水质差已构成 12 亿人生存的尖锐问题”。据世界卫生组织(WHO)调查表明，人类 80% 的疾病与饮水有关，50% 的儿童死亡率也与饮水水质有关。

面对当前的形势，决不可等闲视之，必须认真对待。对于淡水资源要彻底改变过去那种旧观念，认为水是“取之不尽，用之不竭”，而应该人人都来节约用水。对于环境污染造成的水质恶化，也必须人人动手保护生态环境，积极努力改善饮水水质，寻求技术先进、经济合理的饮水净化方法已迫在眉睫，刻不容缓了。

第二节 水的物化特性

水是由自然界的氢和氧化合而成，其分子式为 H_2O 。采用三角形图表示水分子结构如图 11-1 所示，如果 O—H 键是纯粹的共价键，HOH 角应为 90° ，实际上由于氧的负电性，O—H 键间的角约为 105° 。O 原子距 H 原子的轴线距离为 62pm ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$)

常温下水为液态。在液态水中，几个水分子是由称为氢键的特

殊键连接起来,这种结构是空间的四面体。随着温度的不同,自然界水还有气态水,固态水和凝聚态(水和冰)水。

水的特异性质,主要取决于它的如下的特殊分子构造:

(1)氧原子和 2 个氢原子的结合角为 105° ,受外界作用影响时,容易发生变化。

(2)氧原子的负极性大,氢原子的电子受氧原子的吸引,负极中心与正电荷中心不重合,整个水分子为极性分子。

(3)水分子之间除范德华力外,还可以由弱的氢键结合为大的水分子团,这种水分子因具有间隙较大的结晶构造,如图 11-2 所示。

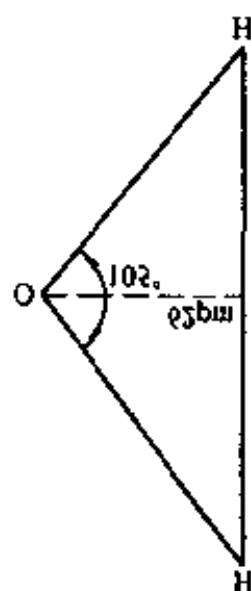


图 11-1 水分子结构

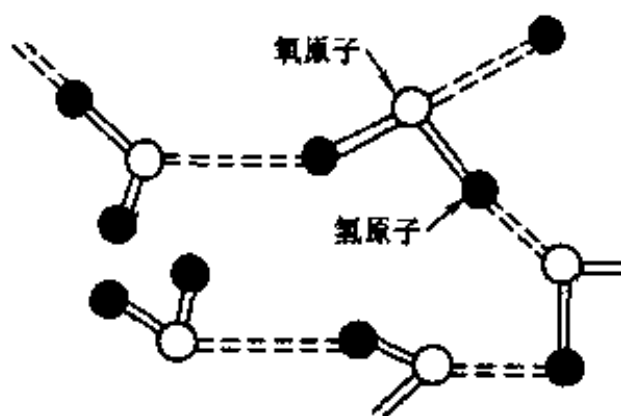


图 11-2 水的分子团结构

(4)水分子团的这种构造,是一种动态结合,其稳定存在时间仅 10^{-12}s 左右,即不断地发生结合与分离的变化过程。而水分子团的大小只是个平均数,室温下一般水分子团大小约为 30~40 个水分子。水分子团不仅大小不一样,而且随时间的变化会发生变化,即水分子团是一种动态结构。

(5)水分子团的大小与水的温度、离子浓度及变化经历有关。电场、磁场、声波和红外线等对水分子团结构变化会施加影响。

水的这种构造虽然不太稳定,但在水的生理反应中起的作用很大。人们发现,水的分子团越小,其活性越大,水也愈好喝。反之,水的分子团越大,其活性越小,水也愈不好喝。有人提出 5 个或 6 个水分子的水分子团结构水,即“5 环水”或“6 环水”对人的健康具有很好的促进功能。

正是这种水分子团结构,利用电、磁、声、光改变这种结构比较容易,就给水分子团的改造提供了极大的可能性,使其达到赋予水或某种液体食品的生理功能,称其为“水设计(waterdesign)”技术,一些“磁化水”、“活化水”、“功能化水”、“电子水”、“ π -water”及“LF-water”等提法概出于此。

自然界的水,无论是地表水或是地下水都是不纯净的,大都含有悬浮物、胶体、无机盐及有机物等。从生物学观察,还含有浮游生物、细菌及病毒等。因此,无论是生活用水或工业用水,使用前都必须进行处理(净化),以保证人类健康和工业产品质量。用后也要进行处理,以保护人类生存环境免受污染。

第三节 改善水质的必要性和迫切性

一、改善水环境提高饮水水质是人类面临的重大问题

水是地球上一切生命赖以生存的基本条件,人类生活和生产必不可少的物质。水是生命之源,也是构成人体组织的主要物质,约占体重的 70%。水是人体必需的七大营养物质之首,它对人体的四大主要生理功能是:构成人体内的体液,促进新陈代谢,调节体温,起润滑作用。其中最主要的功能是作为一个载体,在体内向各部分组织运送营养物质,带走代谢产物——促进新陈代谢。成年人每天喝水 2.5 升左右,水质对人体健康起着极重要的作用。但是目前全球可利用的淡水资源在急骤减少,而水质又在日趋恶化,面临着枯竭的危险,给人类生存造成极大的威胁。因此水是 21 世纪人类面临的重大问题。

二、全球水污染严重迫切需要改善水质

在 19 世纪前饮水主要危害是来自生物污染,即水中病原性微

生物引起的各种传染病,如霍乱、伤寒、脊髓灰质炎、甲型病毒性肝炎等。人类采用沉淀、过滤、加氯消毒的方法,从天然水制成自来水,实现了第一次饮水革命。基本解决了饮水的物理污染(泥沙、悬浮物)及生物污染(细菌、藻类、寄生虫等)。到20世纪70年代,现代科技与现代工农业的迅速发展,水质污染形势严峻。水体污染由过去的以生物污染(致病微生物)为主发展到以化学污染(有害化学品)为主。而且水体的化学污染由早期的以重金属(铅、砷、镉、汞)污染为主发展到以有机化合物污染为主,这类污染物的品种和数量每年都在迅速增长。这些有机污染物在人体内长期蓄积,对人体健康危害极大,可致癌、致突变、致畸变等,并且还有一些可疑物质。据统计,目前我国有9亿人口在饮用不符合饮用水标准的水,1995年监测的全国七大水系干流中,除珠江和长江Ⅳ、Ⅴ类水占30%以外,其余江河的Ⅳ、Ⅴ类水均占全部水体的60%~90%。国家规定的地面水环境质量标准参见附录4附表7。

显然常规的自来水处理方法是难以保证饮水水质的,虽然这些年在城市自来水处理中已增加了处理措施,例如为了除去有机物增加了活性炭,这也不能完全保证饮用水的水质完全合格,由于经济的原因不可能在自来水处理再花更多的投资,合理的办法应该是把饮水与用水分开,采用更先进的方法对饮水再进行深度处理,这也就是第二次饮水革命。这正是水处理工作者面临的极迫切任务。

三、人们生活质量的提高对饮水要求也更高

随着人们生活水平的提高,开始讲究生活质量,从吃得好、穿得好,开始转向喝得好。人们也发现自来水做的饭不好吃,冲的茶不好喝,急切的要求喝上“优质水”。

近年来在杭州有人排几小时队取“虎跑泉水”;在广州凌晨4、5点钟白云山泉水前已形成长长人流;北京香山樱桃沟的泉水处涌现的人也越来越多。他们的耐心等待都是渴望能喝上好水,可是这种地方毕竟不多,怎么能满足人们的要求,最现实的办法,还是要对饮用水进行深度处理,来满足人们的渴望和需求。

四、防止自来水的二次污染

自来水生产中加氯会生成三氯甲烷、卤乙酸等新的更为强烈的有机污染物,致使自来水的致突变性比天然水更为强烈;随着城市的扩大,高层建筑的增加,自来水出厂后需经漫长的输水管网系统,特别是高层住宅楼水箱及水池贮存中,由于不及时洗清,都可能产生二次污染。因此将自来水分为生活用水和饮用水两部分,实行分质供水是很有必要的,饮用水仅占自来水的1%~2%,自来水经再处理后饮用才是合理的。

第四节 饮水观念的变革

当今人们都在关心喝什么水最好;实际这就涉及饮水水质标准问题。随着科学技术的发展,饮水水质标准在不断的完善和提高,我国生活饮用水卫生标准(GB 5749—85)是1985年制定的,水质标准有35项(详见附录5附表8)。中华人民共和国建设部和卫生部又发布第53号令,《生活饮用水卫生监督管理办法》自1997年1月1日起施行(详见附录6)。建设部要求到2000年我国大城市一类自来水厂,水质标准新增53项,达到88项。最近对瓶装饮用纯(净)水,也制定了中华人民共和国行业标准(QB××××),表11-1列出瓶装饮用纯(净)水的技术要求见表11-1。

而美国在1914年水质标准也只有两项,到1994年已有88项。世界卫生组织(WHO)制定的饮水水质准则,1963年只有23项,而1993年已达到151项。很显然随着科学技术的进步,人们对饮水水质的控制愈来愈严格,饮水水质标准也在不断的提高。当然这与环境污染造成的水质恶化也是有关系的。

人类很早就对水质有所研究,我国在深山老林居住的人,寺庙的和尚出家人,他们都以素食为生,但长年饮用的是好水,因此这部分人群大都是健康长寿的。我国古代就有“神水”、“神泉”、“圣水”、“药井”等的传说和记载。近年来我国研究人员在新疆调查时发现一个长寿村,村里人寿命大都超过百岁,有一户祖孙三代人,孙子都已80多岁。在日本也发现一个山村,百岁老人很普遍,究其

原因除自然生态环境优美、空气新鲜外,主要与常年饮用优质矿泉水有关。当然远离深山的人是没有这个福气的,不过可以看出水质对人的重要性。

表 11-1 我国瓶装饮用纯(净)水行业标准

项 目		指 标
感 官 要 求	色度/度	≤5,并不得呈现其它异色
	浊度/度	≤1
	臭和味	具有纯净水的口味,无臭无异味
	肉眼可见物	不得检出
理 化 指 标	pH 值(25°C)	5.0~7.0
	电导率(25±1°C)/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	≤6.0
	微粒总数($\phi > 0.5\mu\text{m}$)/个· mL^{-1}	≤10
	高锰酸钾消耗量(以 O_2 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤1.0
	游离氯(以 Cl^- 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.01
	三氯甲烷/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.06
	四氯化碳/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.003
	亚硝酸盐(以 NO_2^- 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.005
	氰化物(以 CN^- 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.01
	挥发性酚(以苯酚计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.002
微 生 物 指 标	砷/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.02
	铅/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤0.01
	菌落总数/个· mL^{-1}	≤10
	大肠菌群/MPN·(100mL) $^{-1}$	不得检出
	致病菌(指肠道致病菌、致病性球菌)	不得检出

近年来我国对“饮水与健康”也进行过讨论,围绕着能不能喝“纯净水”问题,报刊纷纷载文发表各自的见解,其主要论点有两派:一部分人认为喝纯净水是世界潮流,可以放心大胆去喝;另一部分人认为不能喝纯净水,长期饮用纯净水对健康不利。各自都有自己的理由,争论不休,尚难统一。不过我认为大家都已看到今日

水源已遭到严重污染,这是不容置疑的不处理就饮用这种水怕是绝对不行的,用老办法旧工艺生产的自来水直接饮用也得考虑考虑,对自来水进行深度处理做饮用水应该是更合理些。而处理到什么程度最合适,这是争论的焦点,其实质还是关于饮用水水质标准的问题。而这个问题的解决,应由国家权威部门出而(例如建设部、卫生部等),组织工程、环境保护、水处理、生物、医学、卫生等方面研究人员,多学科多部门结合起来研究制定我国饮用水水质新标准,这是到该认真解决的时候了。

对于饮用水水质标准我认为应注意以下几点:

(1)我国饮水传统习惯喝开水是应继承的。外国人喜欢喝生水,直接喝从自来水管流出的水,这对自来水水质要求自然更严格。我们中国人长期以来习惯喝开水,这起码可以杀死自来水中一些细菌、病毒,还是能起到一定的杀菌消毒作用的。但是煮沸后细菌的尸体仍留在水中,并且会成为热源,而水中肉眼看不见的有害物质无法去除,反而越煮越浓。我们都有这样的经验,自来水原来是清的,等煮开以后会有沉淀出来,我们喝的上层清水,自然是有益无害的。

如果将水煮沸变成蒸汽,然后冷凝生成“蒸馏水”。这种水纯清无菌,但水中含氧量过低,矿物质也都没有了,喝起来平淡无味,且加工过程中耗能太多,价格偏高作为饮用水肯定是不适宜的。所以把蒸馏水当饮料喝还可以,而作为长期饮用水是不可行的。

(2)矿泉水是优质饮用水。矿泉水是由良好的地质条件和自然环境形成的地下水源——泉水,通常矿泉水中 TDS 小于 250mg/L 时,属低矿化度的矿泉水, TDS 小于 500mg/L 时,属中矿化度的矿泉水。饮用含有微量元素且无污染的矿泉水(低矿化度),无疑对人体是有益的,但是这种水毕竟是很少的,而且远离人口集中的城镇,价格自然昂贵。

前几年市场上出现的人工矿泉水及矿泉壶,无论是用天然矿料或人工矿料制成的“矿泉水”都无法达到真正矿泉水的水质,因为微量元素的溶出是十分缓慢而且受诸多因素的影响。模拟生产

天然矿泉水,实际上是很难做到的,可以说这只是一种商业行为。国家已制定出《饮用天然矿泉水标准》(GB8537—1995)。

(3)纯净水是可以放心饮用的。国家纯净水卫生标准(讨论稿)给纯净水的定义如下:瓶装饮用纯净水是指,以符合生活饮用水水质标准的水为原料,通过电渗析法、离子交换法、反渗透法、蒸馏法及其它适当的加工方法,去除水中的有机成分,有害物质及微生物,且不含任何添加物,可直接饮用的水。这里所说的纯净水是一个比较广义的词,并不是工业上所指的纯水。很显然它是将已经符合生活饮用水水质标准的水作为原水,再经过现代的高科技方法作进一步的深加工处理,由此生产出的水自然质量会更高,但是并没有做出定量的规定(可以肯定纯度决不会达到工业纯水那样),到底处理到什么程度,水中还有多少矿物质更适合人饮用,这些都有待将来在饮水水质标准中确定。因此我们完全可以放心大胆地去喝这种纯净水,绝对不会出现什么有损人类健康的后果。

(4)对“磁化水”“活化水”“碱性水”等各种水能否长期饮用尚难断定。我们对水的研究和了解是十分不够的,关于“磁化水”“活化水”“电子水”“碱性水”,等等,这类水属于功能性水,这是一个新的热门话题。国外1996年成立了功能性水研究会,开始了划时代的水研究工程,对于水分子结构的研究,就是一个极其复杂的问题。“磁化水”还是一个较模糊的概念,因为目前水的磁化对水的结构改变及其与人健康的关系,尚难以从定量角度加以明确。尚在研究中的课题,就先进入市场炒作,拿出的产品可想而知。有人试图通过在容器中加块磁铁,或在水笼头上放块磁铁就会造出“磁化水”的想法和做法,显然是自欺欺人。

总之人们要求喝干净水是对的,因为水污染的加剧,对人类造成的危害可能还一时难以看出,但长期作用会影响一代人。这些年地球生态遭到严重破坏,造成一些生物品种灭绝,教训是多么惨痛。我们首先考虑应是水中污染物不除掉对人的危害,其次才能考虑从水中能吸取多少有益于人类健康的物质。现代的观点认为:水在人体内主要起新陈代谢作用,饮水并非提供人体所需营养物的

主要途径,人体所需的矿物质主要从食物中摄取,而稀有元素99%是来自食物。

(5)关于健康水的含义。纯水易为人体细胞所吸收利用,有利于生津止渴、解除疲劳。在美国、欧洲的一些医生提倡心血管、冠心病、肝病及肾病患者,应饮用纯净水。长期饮用纯净水后,可大大降低癌症、心血管疾病、泌尿系统疾病、结石症等疾病的发病率。国外喝纯净水已有20多年的历史,尚未见过有害人体健康的报道。我国喝纯净水还只有几年时间,而且地区也正在由南向北扩展,应该说还没有积累更多的临床经验,不能轻易下结论就说纯净水不利健康。当然这是关系到民生大事,需要各方面专家进行研究,制定出合理的饮水水质标准。在1993年北京市一次营养学讨论会上,有人提出健康水的标准为:1)不含任何对人体有毒、有害及有异味的物质(尤其重视有机物污染);2)水的硬度适度,30~150mg/L(以碳酸钙计)为宜;3)人体所需的矿物质含量适中(主要考虑人群普遍缺乏的常量元素);4)pH值为7~8(要呈弱碱性);5)水中溶解氧及二氧化碳含量适度(水中溶解氧不小于5mg/L);6)水分子团小;7)水的媒体营养生理功能(如水的溶解力、渗透力、扩散力、代谢力、乳化力、洗净力等)要强。

上面提出的健康水的七条标准,方向是正确的,但主要问题是定量指标不够或者有而不准确,有些是无法测定的,如水的分子团小及水的媒体营养生理功能要强等,都是些概念性东西,很难做到定量化。而且目前也没有检测手段,有些还需要较长时间的观测才能得出结论。

第五节 家用净水器

一、家用净水器的分类

作为小型或家用型的净水器,根据其净化目的可以分为:除菌类净水器;脱盐、软化用净水器及其它功能净水器见表11-2。

将上述三类净水器进行适当组合,可以形成具有多种净水功能的净水器产品。

在除菌类净水器中,大多采用了活性炭,活性炭能部分除菌,但也会成为菌落滋生的温床。活性炭对水中有机物、异味具有很好的去除效果。为了增加活性炭的吸附容量,减少活性炭用量,使净水器小型化、袖珍化,近年来开始采用具有高吸附容量的活性炭纤维,虽然价格较高,但用量少。为了防止活性炭的“漏菌”,用微孔滤膜或超滤膜把关能获得满意的效果,超滤膜不仅能有效除菌,同时还能去除热源,去除浊度。但超滤膜的利用率不能达到100%。紫外线灭菌有一定效果,但更多的是抑制细菌繁殖,随着紫外灯使用时间的增加,石英套管的结垢,都会使紫外线光杀菌效率下降。当水质较差时,紫外线对水的穿透距离很小,难以保证灭菌作用。利用三碘树脂灭菌和病毒有很好的效果。近年生产的专利产品L-F型灭菌剂,也是碘树脂类,它具有更高的瞬间杀灭病菌和病毒的作用,同时还具有延时灭菌作用。要注意杀菌与除菌的区别,只有膜过滤是除菌,其它技术均为杀菌、灭菌,细菌的尸体仍保留在水中成为热源。

表 11-2 小型及家用型净水器分类

	除菌类净水器	脱盐、软化用净水器	其它功能净水器
1	活性炭及载银活性炭	离子交换软化	矿化,人工矿料与天然矿料
2	活性炭纤维	反渗透脱盐、纯化	磁化
3	活性炭或活性炭纤维-微孔滤膜	电渗析脱盐、软化	加热与致冷
4	活性炭-超滤膜	分子筛	
5	活性炭-紫外杀菌		
6	活性炭或活性炭纤维多碘树脂		
7	微孔陶瓷-载银活性炭		

离子交换、分子筛用于软化、除盐,目前市场上已有专利产品,其成本较低,但制出的水其水质是否适于人体需要尚待研究。这种

净水器必须定期再生或更换树脂,否则是不会起净化作用的。其它功能性净水器、都是处于研究阶段的技术,应该慎重考虑后再选用。

尽管各种净水器、瓶装水及桶装水的发展,显示了高科技对人类的健康、社会的稳定做出了积极的贡献,但也存在着许多急待解决的问题,这正是当前广大科技工作者和消费者所关注的。

二、各种净水技术的适用范围

净水技术在家庭中使用希望它的功能全面而体积又小,操作简单方便,各种净水技术的适用范围见表 11-3。

表 11-3 各种净水技术的适用范围

技术分类	技术内容	除菌或杀灭		除有机物	除重金属离子	除硬度	除浊度色度	备注
		灭菌	除病毒					
物理	蒸馏	○	□	□	○	○	×	难挥发有机物不能去除
	活性炭	□	□	△	□	×	○	对细菌能部分吸附
	反渗透	○	○	○	○	○	○	
	超滤	○	□	×	×	×	○	
	微滤	○	×	×	×	×	□	
化学与生物化学	紫外线	○	×	×	×	×	×	
	臭氧	○	□	□	×	×	□	美国 GAAS 标准
	三碘树脂	○	△	△	×	×	×	
	载银离子杀菌剂 (Ag>0.05mg/L)	○	—	×	×	×	×	对人体也有一定副作用
	二氧化氯	○	—	□	—	—	—	对光、热敏感易分解
物理、化学	L-F 灭菌剂	○	○	△	×	×	×	
	离子交换	×	×	×	○	○	×	
	电渗析	×	×	×	○	○	×	
	分子筛	×	×	×	□	□	×	

注:表中○为能除去,×为不能除去,□为部分去除,△为彻底去除

由表 11-3 看出,各种净水技术中反渗透技术是最优越的。对各种净水器使用条件,必须给予足够的重视,绝不像一些商家宣传的那样,打开水笼头纯净水就会源源不断而来,似乎要多少有多少,这样就不成其为净水器了,出来的水也不会是纯净水。

各种小型及家用净水器,在使用中尚需注重以下问题:

(1)据有关研究证明,净水器如使用不当,可能在净水器内生长有毒藻类,通过藻类提取的纯毒素,经动物实验证实,它具有很强的致癌作用,特别是与肝癌有关。这种水藻毒素煮沸不能破坏,漂白粉对其有一定作用。因此在净水器使用过程中,尽可能在每次使用完毕后,放出净水器内积存的水,用透明塑料制作的净水器,要避免阳光照射,在 6~9 月高温季节,更易于藻类生长,此时应注意更换内胆,为安全起见,内胆不要超期使用。

(2)任何净水器只要有一段时间停用,则接水口就会滋生细菌,因此在重新接取净水时,必须先排除一定量的出水。试验表明,在用中空纤维超滤组件作净水单元时,若停运十几小时后再启动,为了清除细菌则需先排水 1~2 小时,然后才能接取纯净水饮用。

三、膜型家用净水器

微孔过滤、超滤、反渗透、电渗析都是膜法水处理技术,做成的家用净水器,称其为膜型家用净水器。这几种膜技术在前面各章中都分别做了介绍,这里不再重复。

微孔过滤和超滤主要是除菌类净水器,其它类似净水器是具有杀菌、灭菌作用,尸体仍留在水中。而膜法则除去细菌和病毒,同时还能除去浊度、色度。

反渗透能除去水中各种有害物质,生产出优质纯水。因为最早是供美国宇航员在宇宙飞船上使用,因此又称“太空水”。它水质纯净,不含任何对人体有害的杂质,被认为是不致病的健康水。由于氧分子比水分子小,容易透过 RO 膜,因此纯水富含氧气,所以又称“富氧水”、“活化水”。“活化水”可活化细胞,激活人体内的各种

酶,增强免疫力和抗病力。纯水中不含(或含量很少)任何杂质,可以减轻肝脏、肾脏等器官负担,确保人体这部“机器”正常工作和延长使用寿命。

另外,纯水中不含杂质,没有异味,用来泡茶、调酒、烧饭、熬粥、煮菜、煲汤、煎中药、冲饮料、溶奶粉等,会使其中有效成分更充分更迅速溶解,更好地发挥其色、香、味、营养和药效,不受任何破坏和干扰。

电渗析用于软化、脱盐,具有很好的效果,如果与超滤、微孔过滤联合使用,制得的纯净水也可以直接饮用,目前这类家用小型产品即将面市,它的成本介于反渗透和离子交换之间。反渗透净水器价格比其它净水器都贵。

膜型家用净水器最大特点是:小型化、袖珍化、无需再生、操作简单、效率高。制出的水水质好,制水成本低,是颇受用户欢迎的一种最为理想的家用净水器,是 21 世纪家用净水器的发展方向。

第六节 净水器市场展望

一、国际上净水器市场概貌

随着人类对饮水要求的提高,市场上各种净水器,特别是小型及家用净水器,以及各种牌号的瓶装水,桶装水及小型纯水站如雨后春笋般发展起来。据日本全国家用净水器市场统计,从 1981 年到 1991 年期间,由年产净水器 10 万台猛增至 240 万台,家用净水器普及率已达 70% 以上。市场发展也并不十分规范,例如在科研人员正在研究功能性水时,而商家已领先造出产品进入市场。以磁化水为例,日本研究单位对市场上 68 个产品抽查检验,只有 1 个产品达到设计效果,其余均不合格。美国在 70 年代初,杜邦公司发明中空纤维反渗透器后,利用反渗透生产纯水的自来水厂就达 500 多家。美国近几年纯水年营业额已达 30 亿美元,而瓶装纯净水年销售额达 20 亿美元,并以年平均 14% 的高速增长。瓶装水的价格比自来水高出 1000 倍,其中有 $\frac{1}{4}$ 产品(即 5 亿美元产值)实际

价值仅 100 万美元,这纯属牟取暴利的欺诈行为,使消费者蒙受损失。家用净水器的普及率达 70% 以上。欧美各国纯水销量是矿泉水的 70 倍。

二、我国纯净水市场的发展

我国纯净水的生产和饮用起步较晚,是由国外及香港传入,最早被深圳、广州等地区人们接受,1993 年广东沿海及海南地区生产纯净水的工厂从几家猛增至 20 多家,产品除供应当地外,还销到港、澳地区。接着由南往北一股纯水热浪滚滚而来,上海、北京并迅速向全国扩展。据统计 1996 年全国纯净水生产厂已超过 1000 家,比 1995 年增加一倍多,已成为我国新的经济热点和发展速度最快的行业之一。以上海为例,1996 年上海纯净水生产企业已达 150 多家,拥有 50 余万纯水用户,200 余万饮用者。无锡地区目前也有纯净水生产企业 40 余家,纯净水用户 5 万户,饮用者达 20 万人。1996 年广州家用净水器普及率已达 70%。1993 年北京市生产纯净水的生产企业约有 40 余家,净水器市场一片繁荣,据王府井百货大楼的一位售货员介绍,1996 年 8 月仅神龙、环球牌就售出 425 台,9 月份 20 天就卖了 334 台。

三、开发特殊用途的小型净水装置

纯净水的生产主要用于城市家庭,原水是自来水。而我国广大农村及边远缺水地区更需要喝上优质水。在西北边远地区,农民长年喝不上淡水,没办法就得喝苦水(属高含盐的苦咸水);油田和一些重要的工厂,工人只得靠从百里以外去拉水来喝,所以这些年在那里建立起来的电渗析淡化水站,深受当地群众的欢迎。在东南沿海地区,渔民们出海打鱼,由于带的水受到限制,无法进入深海区捕鱼,如果能有小型的海水淡化净水装置,他们就不用耽心喝不上水而不敢进入深海区捕鱼了。我们的海岛战士和守卫在西北前沿的边防战士,他们经常受到天气恶劣而无法送去饮水而挨饿。总之,我国小型净水器的开发利用前途是极广阔的,科技人员开发各种不同用途的膜型净水器任务是十分艰巨的。市场前景是令人乐观的,就等着你去开发,去占领它。

四、纯净水市场亟待规范

我国纯净水市场与国外相比出现较晚,但发展速度是很快的,一些商家受到利益的驱动,加上我们行政管理跟不上,市场上已出现一些伪劣假冒产品。商家利用人们求健康的急切心情,前些年演出了矿泉壶、磁化杯大战,结果是商家发财,百姓吃苦。这几年又兴起“高纯热”,市场上名目繁多的瓶装纯水,桶装纯水纷纷上市,进入了都市人的家庭,市场又预示着一场大战,假货趁机上市。1996年4月卫生部在北京市场抽查10种瓶装矿泉水,其中3种细菌总数超标。1996年6月,上海市对当地生产的44种纯水抽查,有22种不合格,其中有15种连一般饮用水卫生标准都达不到,6种产品细菌总数严重超标。上海还对30种饮水机进行了抽查,仅有2种合格。在武汉查出了18个制假黑窝,共查出各种伪劣饮品20余万瓶。由此可见,我国纯净水市场虽然刚刚开始,但形势不容乐观,必须严格管理,使其规范化,走上健康发展的道路。

第七节 管好净水市场的几点建议

一、加强管理

饮水市场是关系到千家万户人民群众的健康大事,国家应设专门机构管理,对生产单位要严格审查,对生产者、设备及工作环境要进行严格监督检查。

二、尽快制定水质标准严格检测

对纯净水国家要尽早颁布水质标准,制定统一的标准检测方法,还须有国家级权威水质监测机构,以便定期或不定期对市场上的纯净水进行监测,并定期向居民报告监测结果,让居民喝上放心水。要依法行事,杜绝任何假冒伪劣产品上市。

三、加强科学研究提高净水技术水平

加强科学研究是当前一项急迫任务,科研单位要积极研究先进的净化技术,提供有益于人民健康的、又经济的纯净水方法。根据不同情况可分别采用下列不同方法:即小区建纯水处理站用管道送入用户;散装水,桶装水及瓶装水以及用户安装净水器等方式。而

且要积极进行科普宣传,引导市场正确消费。

四、做好家用净水器售后服务工作

对于市场上的家用净水器或饮水机,必须有产品使用说明书,要有完善的售后服务,定期帮助用户清洗、再生或更换滤芯或膜,保证用户能喝到质量合格的纯净水。

五、商品名称亟待统一

目前市场上销售的名目繁多的“纯水”、“高纯水”、“太空水”、“蒸馏水”、“活性水”等等,面临着这五花八门的名称,百姓又如何选择呢?假货也混水摸鱼乘虚而入,有关部门应当加强管理,按水质和生产过程统一命名。

六、商业广告要严格审查

有些商家为了牟利,发布一些名不符实的或带有欺诈行为的广告,误导消费者使其上当受骗,危害人民健康,因此对这类广告必须加强管理,严格审查。解决好饮水问题,是今后我们一项长期性战略任务,必须认真对待。

附录 1 常用单位换算

附表 1 常用非法定计量单位与法定计量单位换算系数表

物理量名称及符号	非法定计量单位	法定计量单位	换算系数
	单位名称及符号	单位名称及符号	
长度 l, L	英寸 in	米 m	$1 \text{ in} = 0.0254 \text{ m}$
	英尺 ft		$1 \text{ ft} = 0.3048 \text{ m}$
	码 yd		$1 \text{ yd} = 0.9144 \text{ m}$
	埃 Å		$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
面积 $A, (S)$	亩	平方米 m^2	$1 \text{ 亩} = 666.67 \text{ m}^2$
	公顷 a		$1 \text{ a} = 100 \text{ m}^2$
	公顷 ha		$1 \text{ ha} = 10000 \text{ m}^2$
	靶恩 b		$1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$
质量 m	[米制]克拉	千克(公斤)kg	$1 \text{ 克拉} = 2 \times 10^{-4} \text{ kg}$
	[市]斤		$1 \text{ 市斤} = 0.5 \text{ kg}$
		吨 t	$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg}$
	盎司(英两)oz		$1 \text{ oz} = 28.3495 \text{ g}$
	磅 lb		$1 \text{ lb} = 453.59 \text{ g}$
力, F	千克力 kgf	牛[顿]N	$1 \text{ kgf} = 9.80665 \text{ N}$
	达因 dyn		$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$
压力, 压强 p	巴 bar	帕[斯卡]Pa	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ kPa}$
	毫米汞柱 mmHg		$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$
	千克力每平方厘米 kgf/cm ²		$1 \text{ kgf/cm}^2 = 0.0980665 \text{ MPa}$
	牛顿每平方米		$1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$
	大气压 atm		$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

续附表 1

物理量名称及符号	非法定计量单位	法定计量单位	换算系数
	单位名称及符号	单位名称及符号	
扩散系数 D	平方英尺每时, ft^2/h	二次方米每时, m^2/h	$1\text{ft}^2/\text{h}=9.29\times 10^{-2}\text{m}^2/\text{h}$ $=0.2581\text{cm}^2/\text{s}$
	平方英寸每秒, in^2/s	二次方米每秒, m^2/s	$1\text{m}^2/\text{s}=2.323\text{m}^2/\text{h}$ $=6.425\text{cm}^2/\text{s}$
物质的量浓度 c_B	摩尔浓度, M	摩[尔]每升 mol/L	$1\text{ppm}=1\text{mg}/L$
	当量浓度, N	摩[尔]每立方米 mol/m^3	$1\text{mol}/L=10^3\text{mol}/\text{m}^3=$ $1\text{mol}/\text{dm}^3$
透水率	加仑每平方英尺日 $\text{gal}/(\text{ft}^2\cdot\text{d})$	升每平方米时 $L/(\text{m}^2\cdot\text{h})$	$1\text{gal(美)}/(\text{ft}^2\cdot\text{d})=$ $1.7L/(\text{m}^2\cdot\text{h})=$
		立方米每平方米天 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$	$0.0708\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ $1\text{gal(英)}/(\text{ft}^2\cdot\text{d})=2.04$ $L/(\text{m}^2\cdot\text{h})=$ $0.085\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$
电阻率 ρ	姆欧 Ω	欧[姆]米 $\Omega\cdot\text{m}$	$1\Omega=1S$
电导率 γ, σ		西门子每米 S/m	
磁场强度 H	奥斯特 Oe	安[培]每米 A/m	$1\text{Oe}=(1000/4\pi)A/\text{m}$
热(量) Q	卡(路里), cal	焦(耳) J	$1\text{cal}=4.1868J$
功率	[米制]马力, hp	瓦(特) W	$1\text{hp}=735.499W$
能(量) E	千克力米, $\text{kgf}\cdot\text{m}$	焦(耳) J	$1\text{kgf}\cdot\text{m}=9.80665J$ (准确值)
[放射性]活度 A	居里, Ci	贝可(勒尔), Bq	$1\text{Ci}=3.7\times 10^{10}\text{Bq}$
吸收剂量 D	拉德, rad	戈(瑞), Gy	$1\text{rad}=10^{-2}\text{Gy}$
剂量当量 H	雷姆, rem	希[沃特], Sv	$1\text{rem}=10^{-2}\text{Sv}$

附录 2 我国研制和生产膜的单位

附表 2 我国研制 MF、UF、RO 的单位

研究单位	膜材料	截留分子量	纯水透过速率/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	膜类型	组件构成
北京环保所	CA、PS、PSA	20000~60000	10~18 (245kPa)	UF RO	内压管式 内压管式
北京工业大学	PS、PSA、PI PVC、SPS 等	10000~60000	10~100	UF RO	平板 管式
中科院生态中心	CA、PS、CNCA PDC、PEEK、SPS PAN 等复合膜	3000~100000	3~120 0.8~2.0	UF RO	平板、管式 中空纤维 膜堆、卷式
中科院大连化物所	PS、PSA、PA 复合膜	5000~100000	10~120	UF RO	中空纤维 卷式平板
兰州淡化和水处理 开发中心	CA PAN PSA	1000 5000 10000 40000 50000 40000 45000	0.3(196kPa) 3.5~5.6 6.0 8~10 10~12 50~300 40~200	UF	板式 卷式

续附表 2

研究单位	膜材料	截留分子量	纯水透过速率/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	膜类型	组件构成
兰州膜科所	CA	500~5000	2~4(490kPa)	UF	管式
	PS	25000	2~20		中空纤维
	动态形成膜	500~5000	0.1~3	RO	卷式
		100~150000	2~200		
兰州铁道学院	CA、PS	10000~60000	27(196kPa)	UF、RO	管式
西北大学	CA-钛板	60000	50~100(490kPa)	UF	板式、管式
无锡化工研究院	CA			MF、UF	帘筒、管式
天津膜研所(天纺)	PS PA	60000	3~4(98kPa)	UF	中空纤维
	复合膜 改性 PS	20000		RO	平板
上海轻工研究所	PS	50000	—	UF	平板
	MMA-AN	10000	18		中空纤维
		50000	24		
上海原子核研究所	SPS	10000~60000		UF	管式
上海医药工业研究院	CA PS PAN	10000~50000	20(78kPa)	UF	平板
		70000		MF	中空纤维

续附表 2

研究单位	膜材料	截留分子量	纯水透过速率/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	膜类型	组件构成
上海纺织研究院	PS	20000	8.6(196kPa)	UF	中空纤维
北京塑料研究所	PTEF	0.2~10 μm		MF	平板
西甯物理研究所				MF	核孔膜
清华大学核能所	PC	0.2~10 μm		MF	核孔膜
核工业上海第八研究所				MF	褶筒
中科院高能物理所	PC			MF	核孔膜
国家海洋局杭州海洋二所	CA,CTA 复合膜			MF,UF RO	平板、卷式 褶筒、中空纤维
北京化工学院	PVC			UF	平板
空军北京医院	CA			UF	管式
中科院广州化学所				RO	平板
广州暨南大学				RO	管式
核工业北京化工冶金研究院	PS,PSA PVC,CA	10000~100000		MF UF	平板 膜堆
中国电子工业设计院	CA			UF	管式

附表3 国内主要膜及膜装置生产厂

地区	生产厂	MF	D	ED	UF	RO
北京市	北京化工超滤设备厂				○	
	北京化三厂劳服公司				○	
	北京化工厂劳服公司			○	○	
	北京东光水处理设备厂			○		
	北京宣武超滤设备厂				○	
	空军北京医院				○	
	中科院北京生态环境中心				○	
	北京市环保所			○	○	
	北京顺义水处理设备厂			○		
上海市	上海集成过滤器材厂	○				
	上海医工院净化器材厂	○				
	中科院上海原子核所				○	
	上海纺织科学研究院				○	
	核工业第八研究所	○				
	上海化工厂			○		
	上海净化技术装备成套公司			○	○	
	上海医用诊察仪器厂		○			
	上海复旦大学		○			
	上海树脂研究所中试厂			○		
	上海塑料研究所	○				
上海塑料工程设备厂			○			
上海医疗器械研究所		○				
天津市	天纺膜技术开发部				○	○
	天津海水淡化所				○	
	天津合成材料工业所				○	
	天津净化设备厂(益民)				○	
	天津净美联合水处理设备厂				○	

续附表 3

地区	生产厂	MF	D	ED	UF	RO
江苏省	无锡超滤设备厂	○			○	
	无锡藕塘膜分离设备厂	○			○	
	无锡市纯水设备厂			○	○	○
	无锡市塑料三厂			○		
	江苏宜兴市电渗析器厂			○		
	常州能源设备总厂				○	○
	江阴市机电设备厂			○		
	江苏宜兴南新纯水设备厂			○		
浙江省	国家海洋局杭州水处理开发中心	○		○	○	○
	湖州水处理设备厂	○		○	○	○
	湖州市织里塑料电器厂	○		○		
	嘉兴市竹林电渗析厂			○		
	浙江湖州四通给水设备厂			○	○	
	浙江吴兴县塑料电器厂			○		
	浙江镇海环保设备厂		○			
湖北省	沙市水处理设备厂				○	○
	航空航天部武汉仪表厂				○	
	湖北省环保所				○	
	湖北襄樊化学矿山公司				○	
湖南省	湘潭柴油机厂				○	
	湘潭市轻工机械厂				○	
陕西省	西北大学化工系				○	
	西安仪表厂				○	

续附表 3

地区	生产厂	MF	D	ED	UF	RO
山东省	山东淄博钢窗厂			○		
	山东招远纺织材料厂				○	
	济宁市水处理设备厂	○			○	○
	济南槐荫超滤设备厂				○	
	山东蓬莱反渗透设备厂					○
辽宁省	中科院大连化物所 ^①	○			○	
	旅顺化工厂	○				
	锦州水处理公司				○	○
	大连伯龙净化有限公司	○			○	○
	锦州环保设备实验厂			○		
	旅顺塑料机械模具厂				○	
	国营 8271 厂					○
吉林省	辽源市膜分离设备厂	○			○	○
	中科院长春应化所				○	
	通化水处理设备厂			○	○	
甘肃省	甘肃省膜科学技术研究所	○			○	○
	兰州铁道学院				○	
	中科院兰州化物所 ^①					
	解放军 5722 工厂				○	
	甘肃永登金城机械厂				○	
河北省	河北肃宁国营过滤器材厂	○			○	
	河北大城县东近膜分离设备厂				○	
	河北沧州电渗析器厂			○		
其他省市	国营庆江化工厂(江西)	○				
	山西音响器材厂(榆次)					○
	中科院广州化学所					○
	深圳膜生产公司				○	
	中原超滤设备厂(河南郑州)				○	

①生产气体分离膜。

附录 3 极限电流测定方法

极限电流密度是电渗析器的主要技术参数,对使用、设计和制造单位都具有实际意义。根据国内测试实践,结合国外经验,整理出本测定方法,即“电压-电流”法。

一、测定原则

(1)直接测定膜堆电压,以排除电极室对极限电流测定的影响,同时便于计算膜对电压。

(2)采用平均“膜对电压”绘制电压-电流曲线,便于不同的电渗析器之间进行比较,还有利于减小电压-电流曲线测定与绘图过程中的主观误差。

(3)当存在极化过渡区时,电压-电流曲线由 OA 直线、 AD 曲线、 DE 直线三个线段组成。作 OA 直线时宜通过坐标原点。

(4)电渗析器作出 4~6 个流速,或更多的电压-电流曲线后,按极限电流密度公式整理出极限点的技术参数。

二、测定前的准备工作

为保证极限电流测定的顺利进行和数据的可靠性,在测定前要作好下列准备工作。

1. 进水检验

(1)检验进水水质是否符合要求,如不符合,应做相应的预处理。

(2)进水的总含盐量与离子组成在检验过程中应保持相对稳定。

(3)进水的水温应该稳定。

(4)水中不应检出气泡。

2. 测试装置

(1)生产装置应对整机(多级多段组装)进行测试。试验装置的组装对数一般为 15~30 对,以 20 对为宜。要求极框支撑良好、平

整,以减少极室水流条件对膜堆的影响。

(2)采用阳膜开始阳膜结束组装,这样在一级之内除阳膜多一张外,阴膜、淡室隔板和浓室隔板的数目完全相等。

(3)测定膜堆电压用的金属箔导电片,放在第一张阳膜外侧与最后一张阳膜内侧。从隔板平面来看,应放在隔板长边的中部,深入隔板边框内缘 2mm 左右。金属箔导电片一般为紫铜片或铂片,其尺寸为 50mm×8mm×0.1mm。

(4)检查装置各部件及组装是否正确。

3. 管路系统

(1)测试装置的进水管线上应安装转子流量计和压力表。

(2)进水流量和压力可以调节。

(3)管路应冲洗干净,避免将污物带入电渗析器内部。

4. 直流电源

(1)检查电路接线是否正确。

(2)输出电压应能从零起平滑地调节。

(3)电网电压及直流电源的输出电压应稳定。

5. 测量仪表

(1)需要的测量仪表见附表 4。

附表 4 测量仪表

名称	精度要求
直流安培表	0.5 级
直流伏特表	0.5 级
转子流量计	±1.5%
压力表	1.5 级,有条件时最好采用 U 型管压差计
温度计	
电导仪	<1.5%
酸度计	±0.2pH

(2)仪表的校正:直流安培表和直流伏特表应用标准表校正。转子流量计用重量法或容量法标定,流量大时,用标准三角堰标

定。压力表采用压力计检验器校正。电导仪按使用说明书中规定的方法校正。为简单起见,可以粗略地采用标准电阻来校正电导率仪。但需注意对电极常数的修正。当被测水的电导率变化范围较大时,还需要校正各挡之间的转换误差。酸度计按仪器说明书中规定的方法校正。

(3)仪器仪表的使用均应符合产品使用说明书中的规定。电导率仪和酸度计应该使用稳压电源设备。

6. 原始记录

极限电流测定原始记录参考格式见附表 5。

附表 5 极限电流测定原始记录

淡水流量:	隔板类型:	试验编号:
浓水流量:	每级膜对数:	试验日期:
淡水流速:	淡水进口压力:	试验记录人员:
进水电导率:	浓水进口压力:	
进水 pH:	极水进口压力:	

测定时间	电 压			电流/ A	淡水电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	pH		水温/ ℃	备注
	总/V	膜堆/V	膜对/ $\text{V} \cdot \text{对}^{-1}$			淡水	浓水		

三、测定步骤与注意事项

(1)缓慢开启进水阀门,逐渐达到最大流量,以排除管道和电渗析器中的空气。

(2)调节流量计的浮子,到相应某流速的流量刻度值,并使淡水、浓水的压力分别略高于极水(一般高于 0.01MPa,但不超过 0.02MPa)稳定 5min 后记录淡水、浓水、极水的流量、压力,测定原水的电导率、水温、pH 值和总含盐量。

(3)为避免在测定过程中由于换挡所造成的误差和仪表的损坏,应选择适当的电流和电压表的量程。

(4)接通电源,递次增加电压。

1)在电压-电流曲线的 OA 、 AD 段:

每次电压以 $0.1\sim 0.2V$ /对的数值递增。在一定的隔板厚度下、流速低时取低值。每段作出 $4\sim 6$ 个点,都可连成直线(或曲线)时为止。

2)在电压-电流曲线的 DE 段:每次电压以 $0.2\sim 0.3V$ /对的数值递增。作出 $4\sim 6$ 个点可连成直线时为止。

(5)每次升高电压后的间隔时间应等于水流在电渗析内停留时间的 $3\sim 5$ 倍左右,以电流和出水电导基本稳定为准。因为在 OAD 段时间过短,电流值偏高,在 DE 段间隔时间过长,电流数值偏低,且不稳定(因为极化沉淀,使电阻不断增加,电流不断下降,导致测定误差增大)。

(6)如果对水质和电渗析器性能不够了解,可先大幅度地调节电压,作出粗略的电压-电流曲线,在粗测的基础上再按以上步骤进行细致的测定。

(7)边测定边绘制电压-电流曲线图,以利发现问题,及时更正。

(8)为整理出极限电流密度公式中的常数 K 和流速指数 m ,每台装置应测 $4\sim 6$ 个流速。

1)对于一级一段组装的试验设备,应包括以下流速(在进水压力不大于 $0.3MPa$ 的前提下):

填网式隔板: $20, 15, 10, 5cm/s$

冲膜式隔板: $30, 20, 15, 10cm/s$

2)对于整台生产性装置,如处理流程较长,宜取较低流速;同时,选取电渗析器最大容许进水压力所对应的流速。为了便于不同装置的比较,应包括 10 和 $5cm/s$ 这两个流速。

四、曲线绘制及数据处理

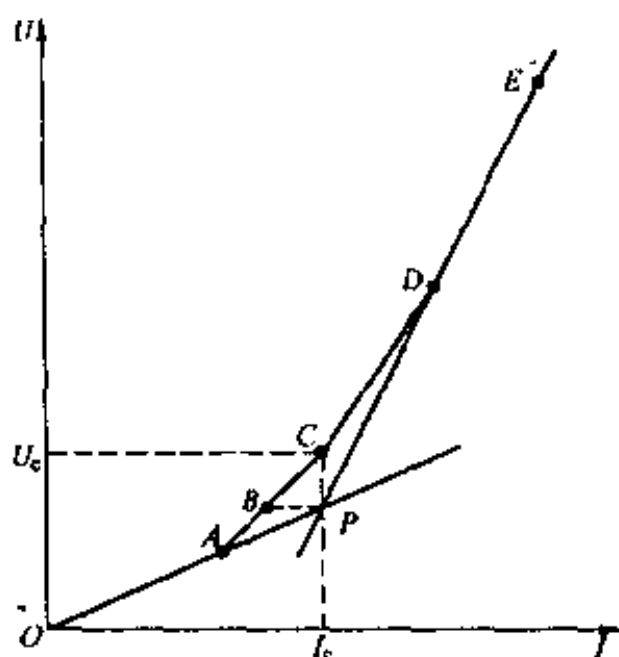
1. 曲线绘制

(1)电压-电流曲线的绘制。

1)取直角坐标纸的横坐标为电流,纵坐标为膜对电压;

2)点出膜对电压-电流对应点;

- 3) 通过坐标原点 O 和膜对电压较低的 4~6 个点作直线 OA ;
- 4) 通过膜对电压较高的 4~6 个点作直线 DE , 延长 DE 与 OA 相交于 P 点, 如附图 1 所示;



附图 1 电压-电流曲线

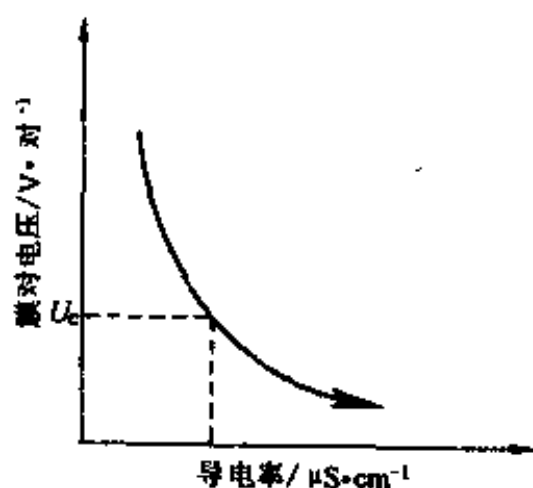
5) 将 AD 间各点连成平滑曲线, 得出拐点 A 及拐点 D 。

(2) 电压-电导率曲线的绘制。

1) 在直角坐标纸上, 横坐标为出口处淡水的电导率, 纵坐标为膜对电压;

2) 点出电压-电导率对应点, 并连成平滑的曲线, 如附图 2 所示。按照习惯横坐标也可以为电阻率;

3) 根据电压-电流曲线上 C 点所对应的膜对电压 V_c 和测定的淡水电导率(或电阻率), 再查电导率-总含盐量关系曲线, 求出 C 点所对应的出口处淡水总含盐量,



附图 2 电压-电导率曲线

单位为 m mol/L 。

2. 常数 K 与流速指数 m 的确定

(1) 计算公式。

1) C 点电流密度:

$$J_c = \frac{I_c}{S} \times 10^3 \quad (\text{附-1})$$

式中 J_c —— 极化点 C 电流密度, mA/cm^2 ;

I_c —— 极化点电流, A;

S —— 膜的有效面积, cm^2 ;

10^3 —— 单位换算系数。

当工作点选 A、B、D 点时, 相对应的电流和电流密度用 $I_a, J_a, I_b, J_b, I_D, J_D$ 表示。

流速

$$v = 278 \frac{Q_d}{nBd} \quad (\text{附-2})$$

式中 v —— 淡水隔室中水流计算速度, cm/s ;

Q_d —— 淡水流量, m^3/h ;

n —— 并联淡水隔板数;

B —— 淡水隔板流水道宽度, cm ;

d —— 淡水隔板厚度, cm ;

278 —— 单位换算系数。

2) 含盐量:

根据淡水隔板进口处与出口处的电导率, 查电导率-含盐量曲线(由离子交换法确定), 求出相应的淡水进口处与出口处的含盐量。代入公式附-3 中求出淡水的对数平均含盐量。

$$c_{dp} = \frac{c_{di} - c_{do}}{2.3 \lg \frac{c_{di}}{c_{do}}} \quad (\text{附-3})$$

式中 c_{dp} —— 淡水的对数平均含盐量, mmol/L ;

c_{di} —— 淡水隔板进口处含盐量, mmol/L ;

c_{do} —— 淡水隔板出口处含盐量, mmol/L ;

2.3——对数换算系数。

(2) K 与 m 的确定。

1) 建立联立方程式：

将极限电流密度公式以对数形式表示，即：

$$J_{lim} = K v m c$$

$$\lg J = \lg K + m \lg v + \lg c \quad (\text{附-4})$$

整理得

$$\lg K + m \lg v = \lg J - \lg c \quad (\text{附-5})$$

$\lg K$ 和 m 是二元一次方程式中的两个未知数，独立的两次变化流速所测定的数据可列出二元一次方程式。组成联立方程式：

$$\left. \begin{aligned} \lg K + m \lg v_1 &= \lg J_1 - \lg c_1 \\ \lg K + m \lg v_2 &= \lg J_2 - \lg c_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{附-6})$$

通过方程式附-6 的解可求出 K 和 m 的数值。解出另一组数值后，求出 K 和 m 的平均值。

2) 计算 K_c 和 m 值：

将变化 4 个流速所求出的极限电流时的测定数据，经计算列成表(见附表 6)。

附表 6 极限电流测定数据

编 号	v	$\lg v$	J	$\lg J$	c	$\lg c$	$\lg J - \lg c$
1							
2							
3							
4							

解二元一次联立方程式后，求出 K_c 与 m 值。

此外 K 与 m 值也可用图解法确定：

1) 将测定整理后的数据填入附表 3。

2) 在坐标纸上，横坐标为 $\lg v$ ，纵坐标为 $\lg(J/c)$ ，点绘附表 3 中的测定值，则各测点可以近似地连成直线，如附图 3 所示。

3) K 值可由直线在纵坐标轴上的截距来确定, m 值可由下式计算求得:

$$m = \frac{\lg(J/c) - \lg K}{\lg v}$$

用最小二乘法求定 K 与 m 值:

将 $J_{\text{lim}} = Kv^m c$ 改写成 $\frac{J}{c} = Kv^m$ 并令 $\lg(J/c) = y, \lg K = a_0, m = a_1, \lg v = x$ 。

则 $\lg(J/c) = \lg K + m \lg v$

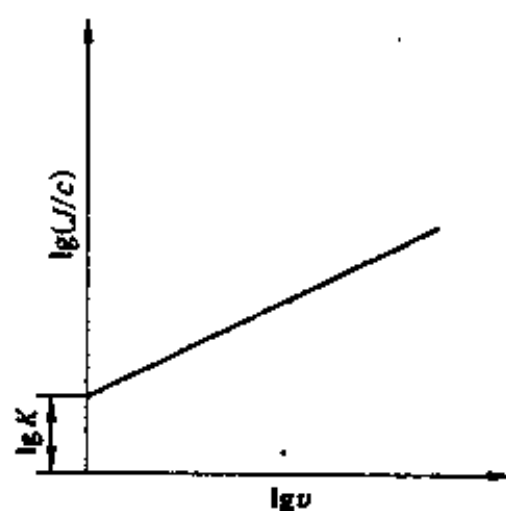
可写成 $y = a_0 + a_1 x$

可用最小二乘法求解下列方程式中 a_0 和 a_1

$$na_0 + a_1 \sum x = \sum y$$

$$a_0 \sum x + a_1 \sum x^2 = \sum xy$$

式中, n 为实测资料次数。



附图 3 $\lg(J/c)$ 与 $\lg v$ 的关系

附录 4 地面水环境质量标准 (GB3838—88)

为贯彻执行中华人民共和国《环境保护法(试行)》和《水污染防治法》，控制水污染，保护水资源，特制定本标准。

本标准适用于中华人民共和国领域内江、河、湖泊、水库等具有使用功能的地面水水域。

1 水域功能分类

依据地面水水域使用目的和保护目标将其划分为五类：

I 类 主要适用于源头水、国家自然保护区。

II 类 主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

III 类 主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、一般鱼类保护区及游泳区。

IV 类 主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区。

V 类 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水域兼有多种功能的，可分季节划分类别。

附表 7 地面水环境质量标准(mg/L)

序号	标准值 参 数	分 类				
		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	基本要求	所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质： (1) 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉淀物 (2) 漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类或其它的一些引起感官不快的物质 (3) 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的 (4) 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的 (5) 易滋生令人厌恶的水生生物的				

续附表 7

序号	分 类		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	标准值	参 数					
1		水温/℃	人为造成的环境水温变化应限制在： 夏季周平均最大温升 ≤ 1 冬季周平均最大温降 ≤ 2				
2		pH	6.5~8.5				6~9
3		硫酸盐 ^① (以 SO_4^{2-} 计)	≤ 250 以下	250	250	250	250
4		氯化物 ^① (以 Cl^- 计)	≤ 250 以下	250	250	250	250
5		溶解性铁 ^①	≤ 0.3 以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6		总锰 ^①	≤ 0.1 以下	0.1	0.1	0.5	1.0
7		总铜 ^①	≤ 0.01 以下	1.0(渔 0.01)	1.0(渔 0.01)	1.0	1.0
8		总锌 ^①	≤ 0.05	1.0(渔 0.1)	1.0(渔 0.1)	2.0	2.0
9		硝酸盐(以 N 计)	≤ 10 以下	10	20	20	50
10		亚硝酸盐(以 N 计)	≤ 0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11		非离子氨	≤ 0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
12		凯氏氮	≤ 0.5	0.5	1	2	2
13		总磷(以 P 计)	≤ 0.02	0.1(湖、 库 0.025)	0.1(湖、 库 0.05)	0.2	0.2
14		高锰酸盐指数	≤ 2	4	6	8	10
15		溶解氧	饱和率 90%	6	5	3	2
16		化学需氧量(COD_{Cr})	≤ 15 以下	15 以下	15	20	25
17		生化需氧量(BOD_5)	≤ 3 以下	3	4	6	10
18		氟化物(以 F^- 计)	≤ 1.0 以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19		硒(四价)	≤ 0.01 以下	0.01	0.01	0.02	0.02
20		总砷	≤ 0.05	0.05	0.05	0.1	0.1

续附表 7

序号	标准值 参 数	分 类	I 类	I 类	II 类	III 类	V 类
21	总汞 ^②	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉 ^②	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价)	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅 ^②	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物	≤	0.005	0.05(渔 0.005)	0.2(渔 0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚 ^②	≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类 ^② (石油醚萃取)	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂	≤	0.2 以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	总大肠菌群 ^③ /个·L ⁻¹	≤	500	1000	10000		
30	苯并(2)芘 ^③ /μg·L ⁻¹	≤	0.0025	0.0025	0.0025		

①允许根据地方水域背景值特征做适当调整项目；

②规定分析检测方法的最低检出限,达不到基准要求；

③试行标准。

附录 5 生活饮用水卫生标准

附表 8 生活饮用水水质标准

项 目	标 准	
感官性状和一般化学指标	色	色度不得超过 15 度,并不得呈现其它异色
	浑浊度	不得超过 3 度,特殊情况不得超过 5 度
	臭和味	不得有异臭、异味
	肉眼可见物	不得含有
	pH	6.5~8.5
	总硬度(以碳酸钙计)	450 mg/L
	铁	0.3mg/L
	锰	0.1mg/L
	铜	1.0mg/L
	锌	1.0mg/L
	挥发酚类(以苯酚计)	0.002mg/L
	阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L
	硫酸盐	250mg/L
	氯化物	250mg/L
	溶解性总固体	1000mg/L
毒理学指标	氟化物	1.0mg/L
	氰化物	0.05mg/L
	砷	0.05mg/L
	硒	0.01mg/L
	汞	0.001mg/L
	镉	0.01mg/L

项 目	标 准
毒理学指标	铬(六价) 0.05mg/L 铅 0.05mg/L 银 0.05mg/L 硝酸盐(以氮计) 20mg/L 氯仿 ^① 60μg/L 四氯化碳 ^① 3μg/L 苯并(2)芘 ^① 0.01μg/L 滴滴涕 ^① 1μg/L 六六六 ^① 5μg/L
细菌学指标	细菌总数 100个/mL 总大肠菌群 3个/mL 游离余氯 在与水接触 30min 后应不低于 0.3mg/L。集中式给水除出水厂应 附含上述要求外,管网末梢水不应 低于 0.05mg/L
放射性指标	总α放射性 0.1 Bq/L 总β放射性 1.0 Bq/L

①试行标准。

附录 6 生活饮用水卫生监督管理办法

第一章 总 则

第一条 为保证生活饮用水(以下简称饮用水)卫生安全,保证人体健康,根据《中华人民共和国传染病防治法》及《城市供水条例》的有关规定,制定本办法。

第二条 本办法适用于集中式供水,二次供水单位(以下简称供水单位)和涉及饮用水卫生安全的产品卫生监督管理。

凡在中华人民共和国领域内的任何单位和个人均应遵守本办法。

第三条 卫生部主管全国饮用水卫生监督工作。县级以上地方人民政府卫生行政主管部门主管本行政区域内城镇饮用水卫生管理工作。

第四条 国家对供水单位和涉及饮用水卫生安全的产品实行卫生许可证制度。

第五条 国家鼓励有益于饮用水卫生安全的新产品、新技术、新工艺的研制开发和推广应用。

第二章 卫生管理

第六条 供水单位供应的饮用水必须符合国家生活饮用水卫生标准。

第七条 集中式供水单位必须取得县级以上地方人民政府卫生行政部门签发的卫生许可证。城市自来水供应企业和自建设施对外供水的企业还必须取得建设行政主管部门颁发的《城市供水企业资质证书》,方可供水。

第八条 供水单位新建、改建、扩建的饮用水供水工程项目,

应当符合卫生要求,选址和设计审查、竣工验收必须有建设、卫生行政主管部门参加。

新建、改建、扩建的城市公共饮用水供水工程项目由建设行政主管部门负责组织选址、设计审查和竣工验收,卫生行政部门参加。

第九条 供水单位应建立饮用水卫生管理规章制度,配备专职或兼职人员,负责饮用水卫生管理工作。

第十条 集中式供水单位必须有水质净化消毒设施及必要的水质检验仪器、设备和人员,对水质进行日常性检验,并向当地人民政府卫生行政部门和建设行政主管部门报送检测资料。

城市自来水供水企业和自建设施对外供水的企业,其生产管理制度的建立和执行、人员上岗的资格和水质日常检测工作由城市建设行政主管部门负责管理。

第十一条 直接从事供、管水的人员必须取得体检合格证后方可上岗工作,并每年进行一次健康检查。

凡患有痢疾、伤寒、病毒性肝炎、活动性肺结核、化脓性或渗出性皮肤病及其它有碍饮用水卫生的疾病和病源携带者,不得直接从事供、管水工作。

直接从事供、管水的人员,未经卫生知识培训不得上岗工作。

第十二条 生产涉及饮用水卫生安全的产品的单位和个人,必须按规定向政府卫生行政部门申请办理产品卫生许可证许可批准文件,取得批准文件后,方可生产和销售。

任何单位和个人不得生产、销售、使用无批准文件的前款产品。

第十三条 饮用水水源地必须设置水源保护区。保护区内严禁修建任何可能危害水源水质卫生的设施及一切有碍水源水质卫生的行为。

第十四条 二次供水设施选址、设计、施工及所用材料,应保证不使饮用水水质受到污染,并有利于清洗和消毒。各类蓄水设施要加强卫生防护,定期清洗和消毒。具体管理办法由省、自治区、直

辖市根据本地情况另行规定。

从事二次供水设施清洗消毒的单位必须取得当地人民政府卫生行政部门的卫生许可后,方可从事清洗消毒工作。清洗消毒人员,必须经卫生知识培训和健康检查,取得体检合格证后方可上岗。

第十五条 当饮用水被污染,可能危及人体健康时,有关单位或责任人应立即采取措施,消除污染,并向当地人民政府卫生行政部门和建设行政主管部门报告。

第三章 卫生监督

第十六条 县级以上人民政府卫生行政部门负责本行政区域内饮用水卫生监督监测工作。

供水单位的供水范围在本行政区域内的,由该行政区人民政府卫生行政部门负责其饮用水卫生监督监测工作;

供水单位的供水范围超出其所在行政区域的,由供水单位所在行政区域的上一级政府卫生行政部门负责其饮用水卫生监督监测工作;

供水单位的供水范围超出其所在省、自治区、直辖市的,由该供水单位所在省、自治区、直辖市人民政府卫生行政部门负责其饮用水卫生监督监测工作。

铁道、交通、民航行政主管部门设立的卫生监督机构,行使卫生部会同国务院有关部门规定的饮用水卫生监督职责。

第十七条 新建、改建、扩建集中式供水项目时,当地人民政府卫生行政部门应做好预防性卫生监督工作,并负责本行政区域内饮用水的水源监测和评价。

第十八条 医疗单位发现因饮用水污染出现的饮水传染病或化学中毒病例时,应及时向当地人民政府卫生行政部门和卫生防疫机构报告。

第十九条 县级以上地方人民政府卫生行政部门负责本行政区域饮用水污染事故对人体健康影响的调查。当发现饮用水污染

危及人体健康,须停止使用时,对二次供水单位应责令其立即停止供水;对集中式供水单位应当会同城市建设行政主管部门报同级人民政府批准后停止供水。

第二十条 供水单位卫生许可证由县级以上人民政府卫生行政部门按照本办法第十六条规定的管理范围发放,有效期四年,每年复核一次。有效期满前六个月重新提出申请换发新证。

《城市供水企业资质证书》的申办按《城市供水企业资质管理规定》执行。

第二十一条 涉及饮用水卫生安全的产品,必须进行卫生安全性评价。与饮用水接触的防护涂料,水质处理器以及新材料和化学物质,由省级人民政府卫生行政部门初审后,报卫生部复审;复审合格的产品,由卫生部颁发批准文件。其它涉及饮用水卫生安全的产品,由省、自治区、直辖市人民政府卫生行政部门批准,报卫生部备案。

凡涉及饮用水卫生安全的进口产品,须经卫生部审批后,方可进口和销售。具体管理办法由卫生部另行制定。

第二十二条 凡取得卫生许可证的单位或个人,以及取得卫生许可批准文件的饮用水卫生安全的产品,经日常监督检查,发现已不符合卫生许可证颁发条件或不符合卫生许可批准文件颁发要求的,原批准机关有权收回有关证件或批准文件。

第二十三条 县级以上人民政府卫生行政部门设饮用水卫生监督员,负责饮用水卫生监督工作。县级人民政府卫生行政部门可聘任饮用水卫生检查员,负责乡、镇饮用水卫生检查工作。

饮用水卫生监督员由县级以上人民政府卫生行政部门发给证书,饮用水卫生检查员由县级人民政府卫生行政部门发给证书。

铁道、交通、民航的饮用水卫生监督员,由其上级行政主管部门发给证书。

第二十四条 饮用水卫生监督员应秉公执法,忠于职守,不得利用职权谋取私利。

第四章 罚 则

第二十五条 集中式供水单位安排未取得体检合格证的人员从事直接供、管水工作或安排患有有碍饮用水卫生疾病的或病源携带者从事直接供、管水工作的,县级以上地方人民政府卫生行政部门应当责令限期改进,并可对供水单位处以 20 元以上 1000 元以下的罚款:

第二十六条 违反本办法规定,有下列情况之一的,县级以上地方人民政府卫生行政部门应当责令限期改进,并可处以 20 元以上 5000 元以下的罚款:

(一)在饮用水水源保护区修建危害水源水质卫生的设施或进行有碍水源水质卫生的作业的;

(二)新建、改建、扩建的饮用水供水项目未经卫生行政部门参加选址、设计审查和竣工验收而擅自供水的;

(三)供水单位未取得卫生许可证而擅自供水的;

(四)供水单位供应的饮用水不符合国家规定的生活饮用水卫生标准的;

(五)未取得卫生行政部门的卫生许可擅自从事二次供水设施清洗消毒工作的。

第二十七条 违反本办法规定,生产或者销售无卫生许可批准文件的涉及饮用水卫生安全的产品,县级以上地方人民政府卫生行政部门应当责令改进,并可处以违法所得 3 倍以下的罚款,但最高不得超过 30000 元,或处以 500 元以上 10000 元以下的罚款。

第二十八条 城市自来水供应企业的自建设施对外供水的企业,有下列行为之一的,由建设行政主管部门责令限期改进,并可处以违法所得 3 倍以下罚款,但最高不得超过 30000 元,没有违法所得的可处以 10000 元以下罚款。

(一)新建、改建、扩建的饮用水供水工程项目未经建设行政主管部门设计审查和竣工验收而擅自建设并投入使用的;

- (二)未按规定进行日常性水质检验工作的；
- (三)未取得《城市供水企业资质证书》擅自供水的。

第五章 附 则

第二十九条 本办法下列用语的含义是：

集中式供水：由水源集中取水，经统一的净化处理和消毒后，由输水管网送至用户的供水方式（包括公共供水和单位自建设施供水）。

二次供水：将来自集中式供水的管道水另行加压、贮存，再送至车站或用户的供水设施；包括客运船舶、火车客车等交通运输工具的供水（有独自制水设施者除外）。

涉及饮用水卫生安全的产品：凡在饮用水生产和供水过程中与饮用水接触的联接止水材料、塑料及有机合成管材、管件、防护涂料、水处理剂、除垢剂、水质处理器及其它新材料和化学物质。

直接从事供、管水的人员：从事净水、取样、化验、二次供水卫生管理及水池、水箱清洗人员。

第三十条 本办法由卫生部、建设部负责解释。

第三十一条 本办法自一九九七年一月一日起施行。

参考文献

- 1 邵刚. 膜分离技术及其应用. 重庆环境科学, 1984, 6(3): 39~44
- 2 高以烜, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989
- 3 王振莛等. 电渗析和反渗透(水处理). 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 4 高隆绪. 电渗析给水处理. 北京: 中国铁道出版社, 1978
- 5 邵刚. 电渗析技术及其在水处理方面的应用. 北京: 国家建委建筑科学研究院技术情报所, 1973
- 6 邵刚. 电渗析法处理低放废水. 北京: 原子能出版社(国外原子能消息编辑部), 1975
- 7 邵刚, 王宝贞译. 放射性废液的离子交换处理. 北京: 原子能出版社, 1976
- 8 给水处理电渗析技术研究组. 给水电渗析技术(研究综合报告). 冶金建筑(增刊), 1981
- 9 邵刚. 电渗析法处理低放废水概况及前景. 重庆环境科学, 1986, 8(1), 30~35
- 10 Georges Belfort. Synthetic Membrane Processes Fundamentals and Water Application. ACADEMIC PRESS, INC., 1984
- 11 井出哲夫. 水处理工程理论与应用. 张自杰等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
- 12 《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 13 日本膜学会编. 膜分离过程设计法. 王志魁译. 北京: 科学技术文献出版社, 1987
- 14 邵刚. 反渗透技术及其在水处理方面的应用. 北京: 国家建委建筑科学研究院技术情报所, 1972; 石油化工设计给排水, 1973, (4), 108~133
- 15 邵刚. 反渗透法处理低放废水. 北京: 原子能出版社(国外原子能消息编辑部), 1975
- 16 邵刚. 膜分离技术在环境工程中的应用. 环境工程, 1990, 8(3), 58~61; 8(4), 14~16
- 17 H. Z. Friedlander, et al. Membrane Separation Processes Part. 1, Chemical Engineering. 1966, 73(5), 111~120
- 18 A. A. Sonin, et al. Desalination. 1968, 5(3), 293~296
- 19 江原亮. 用水と废水. 1971, 13(1), 78
- 20 黒川洋一, 油井敬夫. 反渗透分离法(原理与应用). 化学の領域, 1975, 29(1~3)
- 21 西村正人. 膜分离技术の排水処理分野での展開. 水处理技术, 1989, 30(3), 1~9; 30(4), 1~11
- 22 S. Sourirajan. Revers Osmosis. ed by Logos, 1972
- 23 J. R. Grover, et al. The Chemical Engineer. 1972, (257), 42
- 24 Brian Leightell. Filtration & Separation. 1971, 715~720

- 25 邵刚等译. 核电站放射性废物处理技术. 北京:原子能出版社,1985
- 26 D. S. Johnson, et al. Ultrafiltration Membrane and Application. Polymer Science and Technology, Vol 13, ed by A. R cooper plenum press, New york, 1980
- 27 刘廷惠. 超滤发展中的主要问题. 水处理技术, 1988, 14(4), 193
- 28 S. Sourirajan, 刘廷惠译. 反渗透科学. 膜分离科学与技术, 1984, 4(1~4)
- 29 郑颖英. 我国反渗透膜的研究概况. 水处理技术, 1984, 10(1), 1~5
- 30 邵刚. 液膜分离技术及其应用. 膜分离科学与技术, 1981, 1(2), 57~70; 1982, 2(1), 57~76
- 31 邵刚. 液膜技术发展动向. 膜分离科学与技术, 1987, 7(4), 49~57
- 32 张瑞华. 液膜分离技术. 江西南昌:江西人民出版社, 1984
- 33 张颖等译. 液膜分离技术. 北京:原子能出版社, 1983
- 34 邵刚. 液膜法处理含铜废水. 环境科学, 1983, 4(3), 1~6
- 35 邵刚. 液膜法处理含锌废水中试报告. 环境科学, 1985, 6(5), 51~56
- 36 邵刚等. 液膜法处理含锌废水. 工业水处理, 1985, 5(2), 19~22
- 37 邵刚等. 液膜法处理含酚废水. 工业水处理, 1983, 2(3), 32~37
- 38 邵刚. 乳化液膜(W/O型)高压电破乳技术. 水处理技术, 1985, 11(3), 39~41
- 39 严忠等. 用液膜技术提取铬、汞. 环境科学, 1982, 3(2), 1~5
- 40 李新培、章元琦. 用液膜萃取酚的研究. 化工学报, 1980, (4), 333~335
- 41 邵建涵等. 液膜分离技术中的渐近前沿模型. 膜分离科学与技术, 1983, 3(4), 1~12
- 42 陆志福. 微孔滤膜及其制备方法和应用范围. 净水技术, 1982, (1), 46~48
- 43 黄策等. 微孔滤膜及其应用. 上海:上海科学技术文献出版社, 1980
- 44 仇琦. 气态膜在水处理中的应用. 水处理技术, 1985, 11(特辑), 142~147
- 45 丁瑄才等. 液膜原理及其应用. 东北师范大学学报(自然科学版), 1982, (4), 52~54
- 46 L. Pawlowski. Studies in Environmental Science 19, Physicochemical Methods for water and wastewater treatment, ed by Eisevier Scientific Publishing Compang, 1982
- 47 寺本正明. 液体膜による分离技术. 化学装置, 1985, (11), 31~40
- 48 J. W. Frankenfeld, et al. Recent development in Separation Science, 1978, 4, 39
- 49 K. L. Channabasappa. Water—1970, Chemical Engineering Progress Symposium Series, 1970, 67(107), 250
- 50 N. N. Li. US patent 3410794, 1968
- 51 E. L. Cussler. AIChE, J, 1971, 17, 405
- 52 N. N. Li. Journal of membrane Science, 1978, 3(2), 3~4
- 53 奚凤翔. 频繁倒极电渗析及其制水系统. 工业水处理, 1993, 13(2), 9~11

- 54 邵刚, 奚凤翔. 频繁倒极电渗析(EDR)及其应用. 环境工程, 1994, 12(2), 49~54
- 55 Dave Auerwald. Power Regeneration Without Chemicals. ultrapure water®, APRil, 1994, 52~58
- 56 Li—shuang Liang, et al. Design and performance of electrodeionization in power plant applications. ultrapure water®, october 1992, 41~46
- 57 邵刚. 填充床电渗析(EDI)及其应用. 见: 中国膜工业协会编. 中国膜工业协会首届学术报告会论文集, 1995, 312~317
- 58 栗原优. CMC 新的生物分离, 第一卷技术编, 1988
- 59 王学松. 膜分离技术及其应用. 北京: 科学出版社, 1994
- 60 刘双进. 污水处理新技术. 北京: 海洋出版社, 1985
- 61 陈儒庆等. KS-1 型扩散渗析膜的研制及其在水处理含稀土酸液中的应用. 水处理技术, 1991, 17(4), 231~237
- 62 Rappert M, et al. Liquid-membrane permeation and its experiences in pilot plant and industrial scale. Separation Science and Technology, 1988, 23(12,13)
- 63 华北建筑设计院主编. 给水排水设计手册, 第四册, 工业给水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
- 64 机械工程手册编委会. 机械工程手册(第二版), 第 17 卷, 专用机械(四). 北京: 机械工业出版社, 1997
- 65 邵刚. 利用超滤(UF)处理含油废水. 环境工程, 1990, 8(增刊), 105~107
- 66 陆九芳等. 分离过程化学. 北京: 清华大学出版社, 1993

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 膜法水处理技术 (第2版)

作者 =

页数 = 478

SS号 = 10232916

出版日期 =

封面
书名
版权
前言
目录
正文