

2012年·上海· 国际环保技术高峰论坛

——水处理技术节能优化解决之道

Development of Water Treatment Technology by Membrane

膜法水处理技术的发展

Prof. CAI Bangxiao (蔡邦肖教授)

浙江工商大学 膜科学与工程研究所

浙江司大膜工程有限公司 总经理

Tel. 13958002662 E-mail: caibangxiao@163.com

Development of Water Treatment Technology by Membrane

膜法水处理技术的发展

1. Membrane in water circulation
水循环中的膜技术

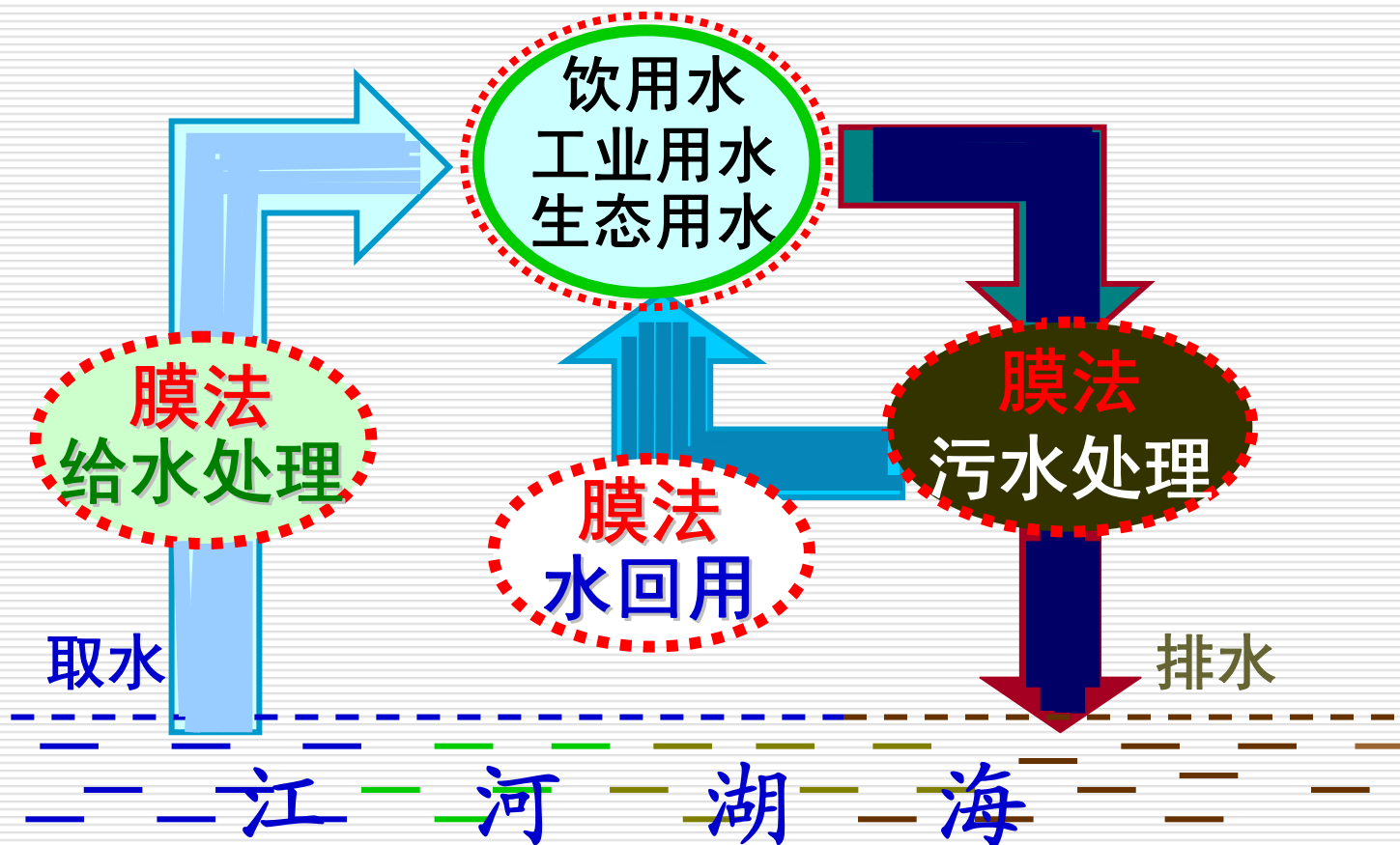
2. Membrane in water/wastewater technical specification
水和废水法规中的膜技术

3. Innovation of water treatment technology by membrane
膜法水处理技术的创新

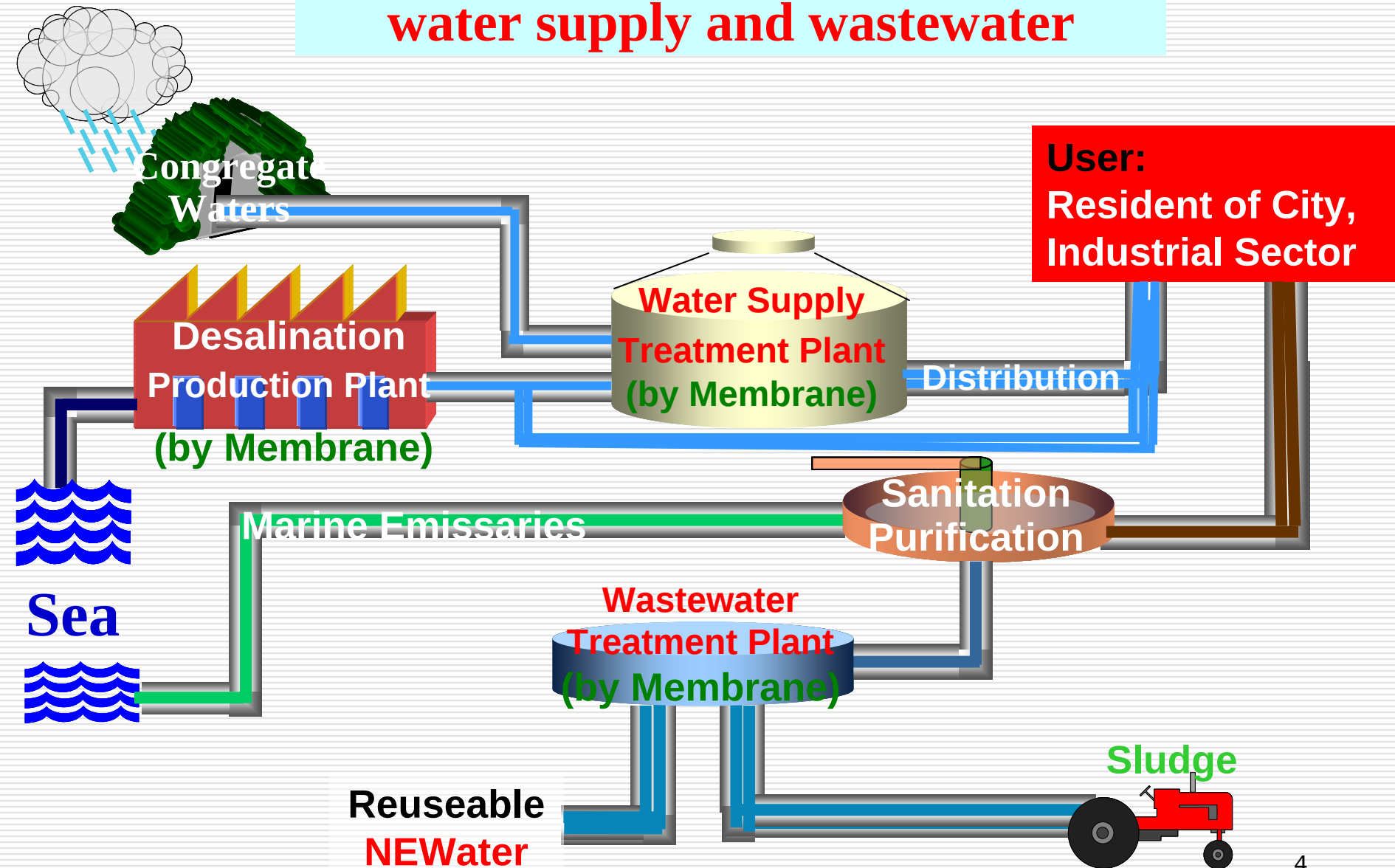
4. Membrane technology in water/wastewater treatment
膜法给水和排水技术

1. Membrane in water circulation

水循环中的膜技术



Applying membrane technology to water supply and wastewater



2. Membrane in water/wastewater technical specification

水和废水法规中的膜技术

2.1 给水法规中的膜技术

Membrane in water supply project technical specification

2.2 排水法规中的膜技术

Membrane in wastewater treatment project technical specification

2.1 给水法规中的膜技术

Membrane in water supply project technical specification

《城镇供水设施改造技术指南（试行）》

建科[2009]149号

住房和城乡建设部 2009年9月10日

1) 总则

2) 改造原则

3) 预处理和强化常规处理

4) 深度处理

5) 特殊水处理

6) 应急处理

7) 输配管网更新改造

2) 改造原则

- 2.2 水源为《地表水环境质量标准》中**I、II类水体**，……，采用**超滤等膜**处理工艺。
- 2.3 水源为存在有机污染的《地表水环境质量标准》中**III类水体**，……，应增设**预处理或深度处理**工艺。
- 2.4 水源有机物或氨氮污染严重，超过《地表水环境质量标准》中**III类水体**，……，**深度处理**。
- 2.6 水源氯化物、总硬度、硝酸盐、硫酸**盐超标**时，……，采取**特殊处理**措施。
- 2.7 对于水源存在某种**特定污染物质**，……，采取**针对性的处理**措施。

4) 深度处理

4.2 采用**臭氧活性炭**工艺处理的水厂，……，**增设膜技术**。

5) 特殊水处理

5.1 对于沿海地区由于海水倒灌引起的季节性轻度**苦咸水**，……，采用**纳滤、电渗析或反渗透**等处理方法。

5.3 根据原水中**氟**含量，宜采用**吸附、电渗析、反渗透**等方法去除。

5.4 根据原水中**砷**含量，……，采用**吸附、电渗析或反渗透**等措施。

2.2 排水法规中的膜技术

Membrane in wastewater treatment project
technical specification

中华人民共和国国家环境保护标准(HJ471-2009)

《纺织染整工业废水治理工程技术规范》

7. 废水回用工艺设计

7.1 设计要求

7.1.4 根据回用水质要求，回用水处理工艺可选用活性炭吸附、离子交换、**微滤**、**陶瓷膜**、**超滤**、**反渗透**和**膜生物反应器**等深度处理单元及其组合。

3. Innovation of water treatment technology by membrane **膜法水处理技术的创新**

3.1 膜法水处理技术 **Water treatment technology by membrane**

3.2 膜法水处理的主要市场 **Critical market of water treatment by membrane**

蔡邦肖. 分离膜市场的发展. 水工业市场, 2005, 4: 34 -37.

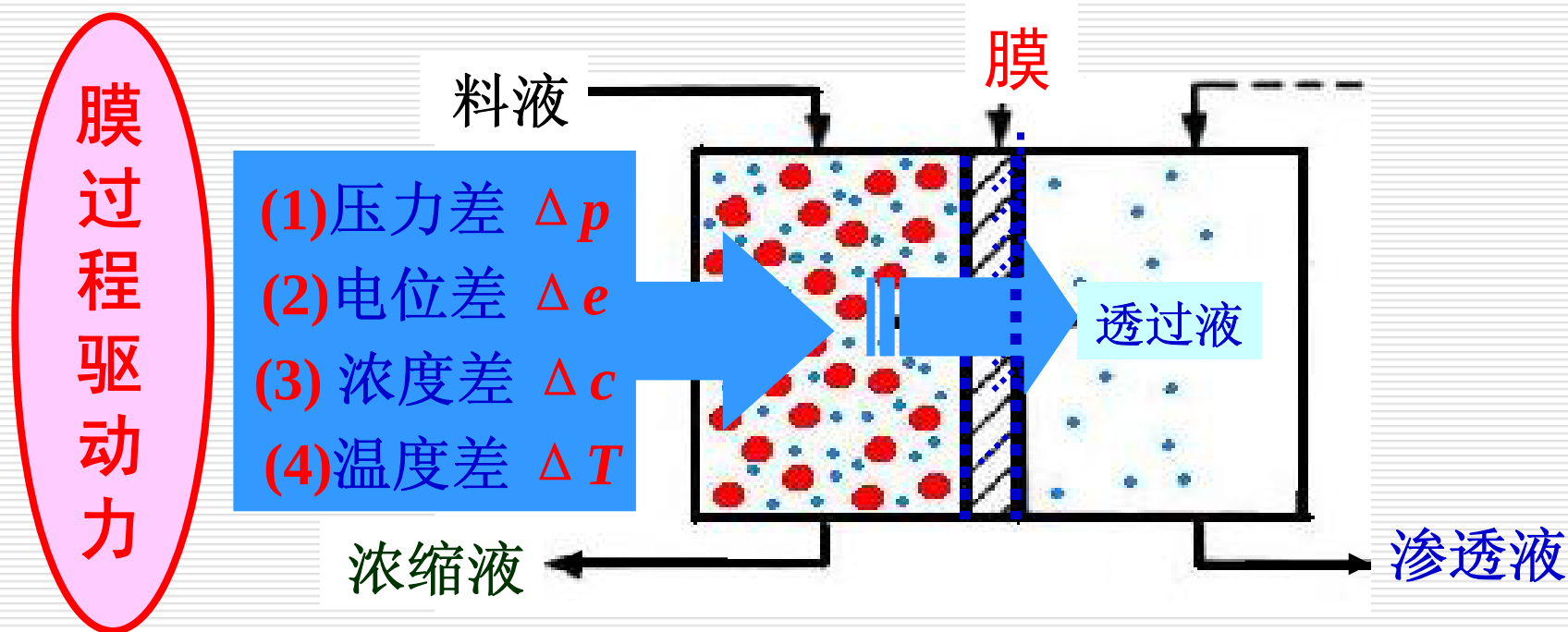
蔡邦肖, 郑新峰. 膜技术创新与水工业市场的发展, 水工业市场, 2008, 11: 9 -12.

3.1 膜法水处理技术

Water treatment technology by membrane

1) 膜过程及其驱动力

Membrane process and its driven force



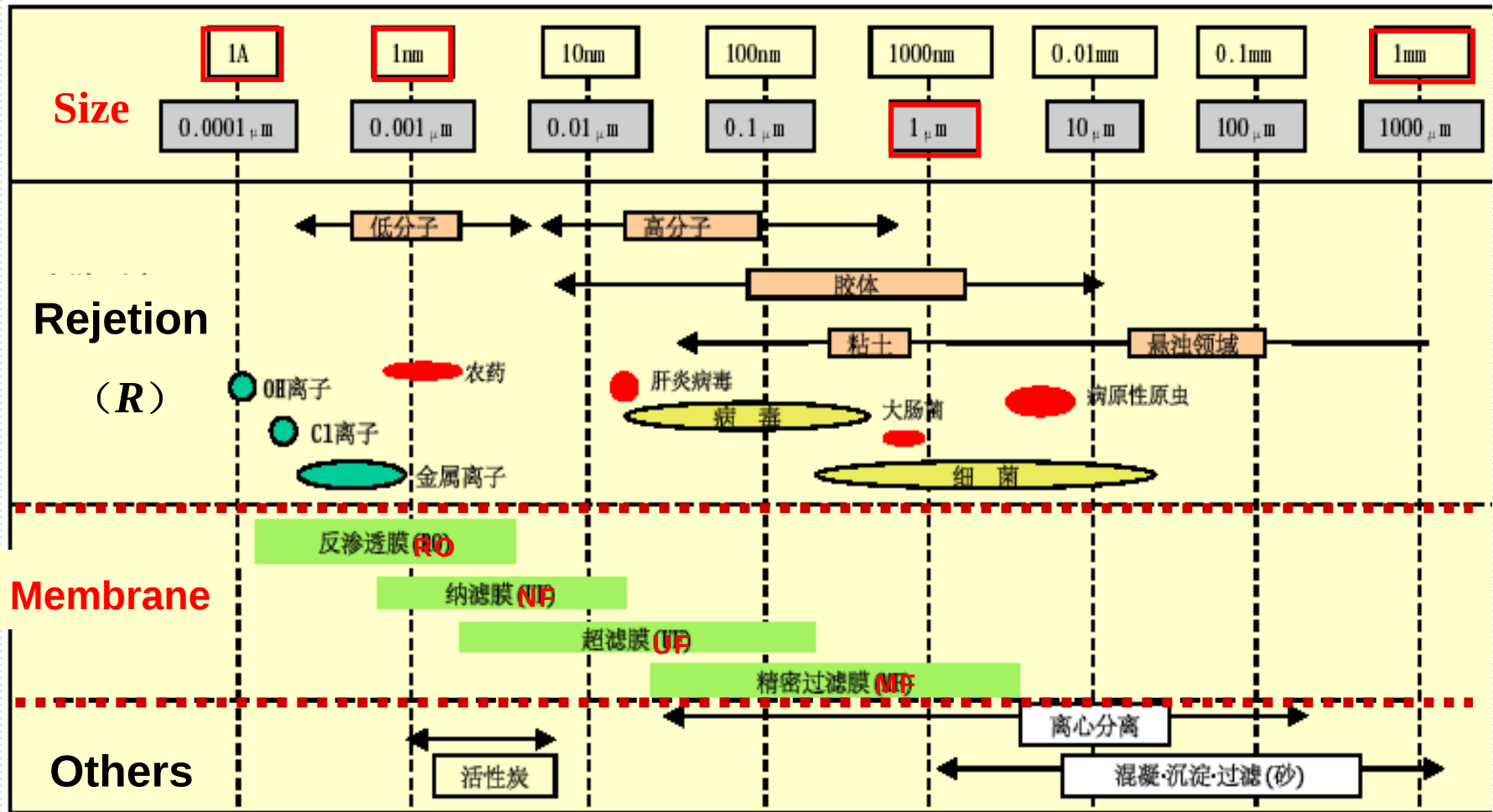
液体分离膜过程及其驱动力

Membrane process and its driven force for liquid separation

Driven force	Pressure difference (Δp)	Electrical potential difference (Δe)	Concentration difference (Δc)	Temperature difference (ΔT)
Separation Process (膜过程)	Microfiltration (MF, 微孔过滤) Ultrafiltration (UF, 超滤) Nanofiltration (NF, 纳滤) Reverse osmosis (RO, 反渗透)	Electrodialysis (ED, 电渗析) Electro-deionization (EDI, 电去离子) Electro-osmosis	Pervaporation (PV, 渗透汽化) Vapor permeation (VP, 蒸汽渗透) Dialysis/ Dialysis diffusion	Membrane distillation (MD, 膜蒸馏)

压力驱动 (Δp) 膜过程

RO、NF、UF、MF的分离谱图



2) 反渗透（RO）水处理技术

RO technology in water treatment

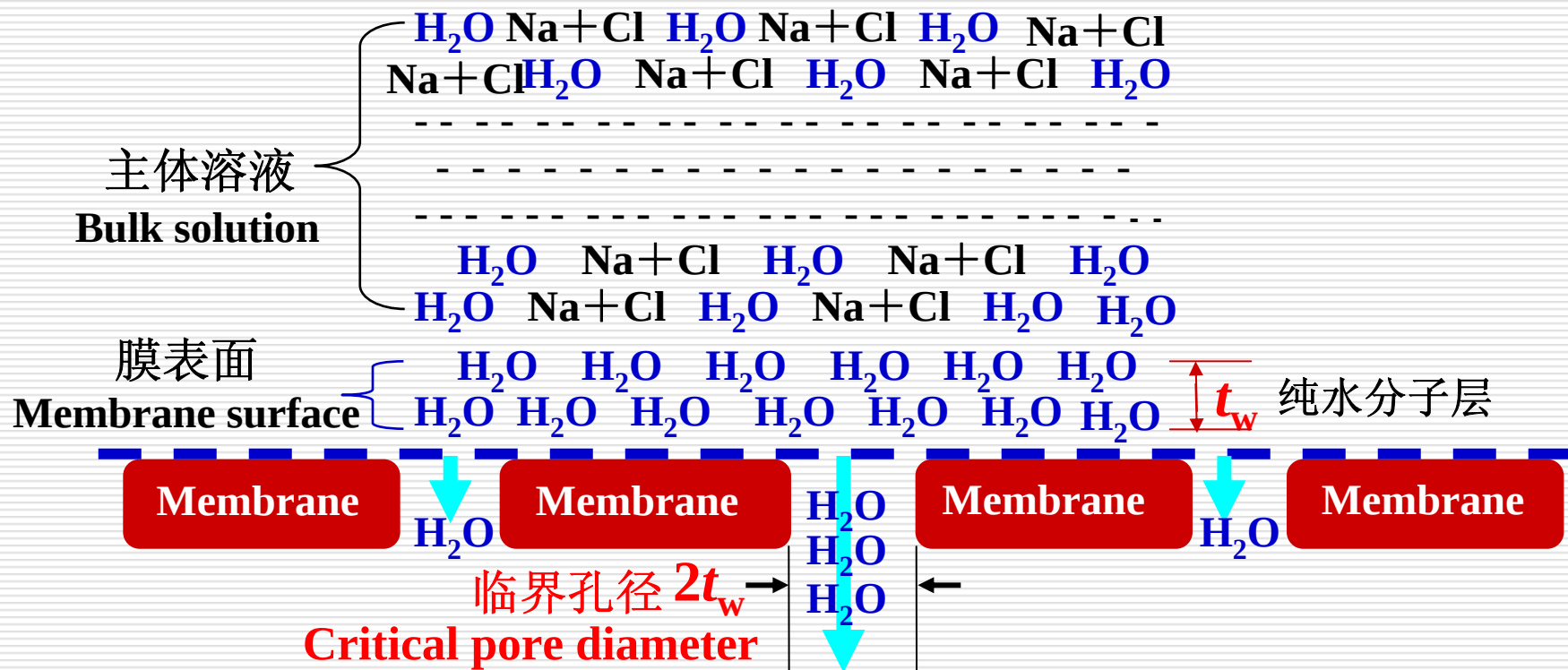
1952年，美国专设“**盐水局（OSW）**”，旨在大力推进水资源开发和脱盐技术的进步。

膜技术的第一个里程碑：

1960年，美国加利福尼亚大学**S.Loeb**和**S.Sourirajan**成功发明**第一张**高脱盐率、高通量的海水淡化**反渗透（RO）膜（L-S型膜）**，开启了**RO膜技术解决淡水危机**的实用化时代。

醋酸纤维素（CA）为膜材料的**RO膜**开始投入示范实验运行。

优先吸附-毛细管流动机理



决定因素：1) 膜材料的化学性质：料液中的一个或几个组分**优先吸附**在膜-液界面上；2) 膜的多孔渗透性：**表皮层**有适当大小和数量的致密孔，膜表层下的**支撑层**有较大的连通孔，表皮层到支撑层的孔结构是**非对称性**的。

四种类型的RO膜组件诞生：

1964年，平板式、管式的RO膜淡化海水/苦咸水实验

先后投入示范运用，

开发成卷式CA膜的**RO组件**。

1967年，美国Du Pont公司首次制成芳香聚酰胺(PA)膜

中空纤维式RO组件。

RO海水淡化以及超纯水生产：

1972年，对NaCl有高脱除率的Permasep B-9和B-10型膜组件

销售，用于海水淡化或高浓度苦咸水脱盐。

美国Gulf环境公司的ROGA-4000型卷式CA膜组件的RO装置，成功地用于电子工业清洗用的**超纯水制造**。

RO苦咸水淡化用作锅炉给水:

1975年, 日本栗田工业公司采用美国Gulf环境公司的ROGA-4160型卷式CA膜组件, 在以 $3,400 \mu\text{S/cm}$ 的日本鹿岛北浦湖水为原水, 建成了RO苦咸水淡化厂, 1.34万 m^3/d 淡化水再经离子交换处理后用作钢厂锅炉给水。

城市污水RO淡化, 回注地下:

1977年, 美国UOP公司用20GA型卷式膜组件, 在加州奥兰奇建造了1.89万 m^3/d 的城市污水RO淡化厂。将排放的含盐量为 $1,100\text{mg/L}$ 的污水淡化至 40mg/L 左右, 淡水与二级污水混合后再注入深井中, 防地下海水侵入。

万吨级RO一级海水淡化/苦咸水脱盐：

1978年，UOP公司用卷式PA-300复合膜在沙特建立运行了1.2万m³/d的RO海水淡化厂；

日本东洋纺公司开发的CTA膜的中空纤维式组件用于一级海水淡化；

在沙特的伯索尔伯奇采用Du Pont公司的B-9型RO膜组件，将含盐量1,470mg/L的井水苦咸水淡化成200mg/L的供给居民的饮用水，淡水产量5.07万m³/d。

膜技术的第二个里程碑:

1980年, 界面缩聚法的超薄复合膜问世。

1981年, 美国Dow化学公司Film Tech公司于开发成在PS膜为支撑体的表面复合PA高分子膜的FT-30 RO卷式元件。

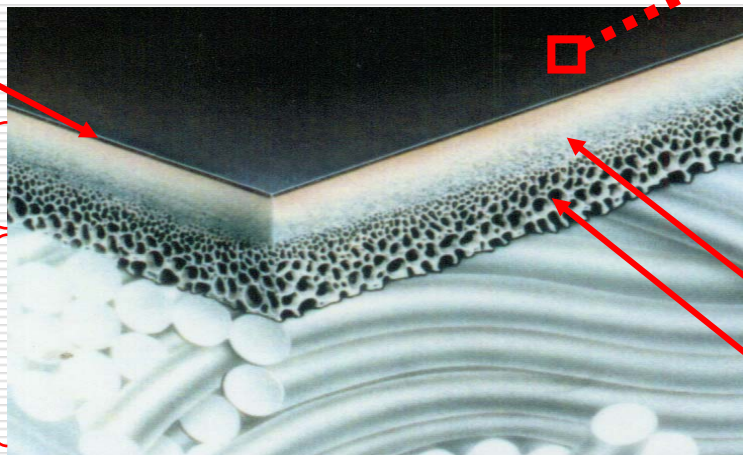
膜断面: 层状结构(SEM照片)

膜表面: 微孔结构

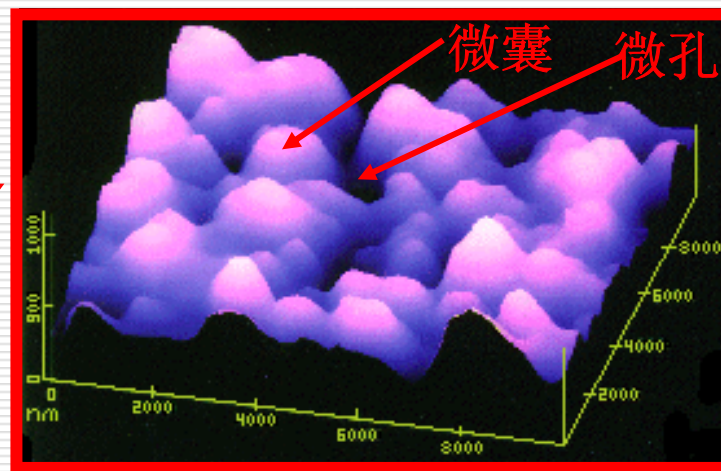
表皮层(致密状分离层, 厚度 $1 \sim 100 \mu\text{m}$)

分离膜
厚度 $\leq 1\text{mm}$

增强材料
涤纶布或无纺布



微囊-孔结构(AFM照片)



过渡层
支撑层

多孔状机械支撑

3) 超滤（UF）水处理技术

UF technology in water treatment

1961年，美国A.S.Michaels用高分子电解质UF膜，成功地进行了不同分子量大小的溶质分子水平的筛分，UF技术才开始进入实用阶段。

不同材料的UF膜以及管式UF装置诞生：

1969年，美国Amicon公司和Abcor公司分别制造、销售荷电高分子膜的UF组件和CA膜的内压管式UF装置。

UF开始工业应用：

1970年代，

UF膜法在美、欧的一些国家开始用于
乳清处理、电泳涂装生产线。

1978年，

丹麦DDS公司将开发的UF膜开始在瑞典一家
牛皮纸厂废水处理系统，
UF工艺：4段连续式。

双膜技术处理造纸废水：

1980年， DDS公司在欧洲、日本等地建造**UF膜和RO膜**（双膜）系统，处理**造纸废水**：
回用**清洁水**的同时，**回收的高价值副产物**
（以固体计）约2万吨/年。

1981年始， UF膜法大规模应用：

含油废水（例如，钢铁压延工艺排放水），
中水回用（大楼排放污水的处理）。

UF膜的非水体系应用：

Amicon公司在PM-10型UF膜上固定化酶，制成
酶膜反应器，成功实现在膜装置上**淀粉连续糖化**。

4) 纳滤 (NF) 水处理技术

NF technology in water treatment

1970s ~ 1980s,

出现“疏松反渗透 (loose RO)”膜过程。

1980, 出现一个新词

“纳滤 (nanofiltration, NF)”。

Petersen R. J.

Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes.

Journal of membrane science, 1993, 83: 81-150.

5) 电渗析 (ED) 水处理技术

ED technology in water treatment

- 1938年，德国开始工业化生产和销售离子交换树脂，
即时被法国、日本的科研人员研制成水处理用膜。
- 1940年，市场上出现交互插入阳离子交换膜和阴离子交换膜的
多室结构的电渗析 (ED) 膜堆。
- 1952年，美国Ionics公司公开小型水脱盐ED装置技术。
- 1954年，Ionics公司：Texas州的一家电子公司中投入ED法
苦咸水脱盐 ($106 \text{ m}^3/\text{d}$ 淡水) 运行；并将该型
ED装置销售给石油公司用于油井地下苦咸水淡化。

大规模生产ED用膜:

1960年, 日本旭硝子公司开始连续生产达年产3万m²的由合成纤维增强的离子交换膜, 并将该膜制成的ED装置用于日本化学制盐公司的海水浓缩制盐, ED产盐量达1万吨/年。

1961年, 日本旭化成公司在川崎建成年产14万m²的均相离子交换膜工厂。

1967年, Ionics公司和以色列Negew研究所分别开发了可以大幅度下降电耗的高温ED脱盐工艺, 突破ED技术应用中的高耗电和高极化现象的障碍。

1970年，

Ionics公司开始销售采用**频繁倒极ED工艺**的
大型ED装置，用于**苦咸水淡化**，
日产淡水：**1万m³**。

1980年，

日本德山曹达公司开发了省能型**一级海水淡化**
ED器，
日产淡水：**150 m³/d**，
吨水耗电**8.3 kW**。

我国膜科技：

1964年开始，**全国海水淡化会战**分别在青岛、上海展开。

1967年开始，“**会战**”的主要成员迁移、聚集到杭州的
国家海洋局第二海洋研究所海水淡化研究室，开展旨在
海水淡化的**电渗析（ED）膜与装置**，
平板RO膜。

1974年开始，开展**卷式膜**，**管式膜**，和**中空纤维式膜**，
及其**膜组器技术**的开发研究。

1980年代，膜组器及其大型膜装置的研发，以及在电子、
电力、医药、化工等工业的纯水超纯水制造、
废水处理、海水淡化。

3.2 膜法水处理的主要市场

Critical market of water treatment by membrane

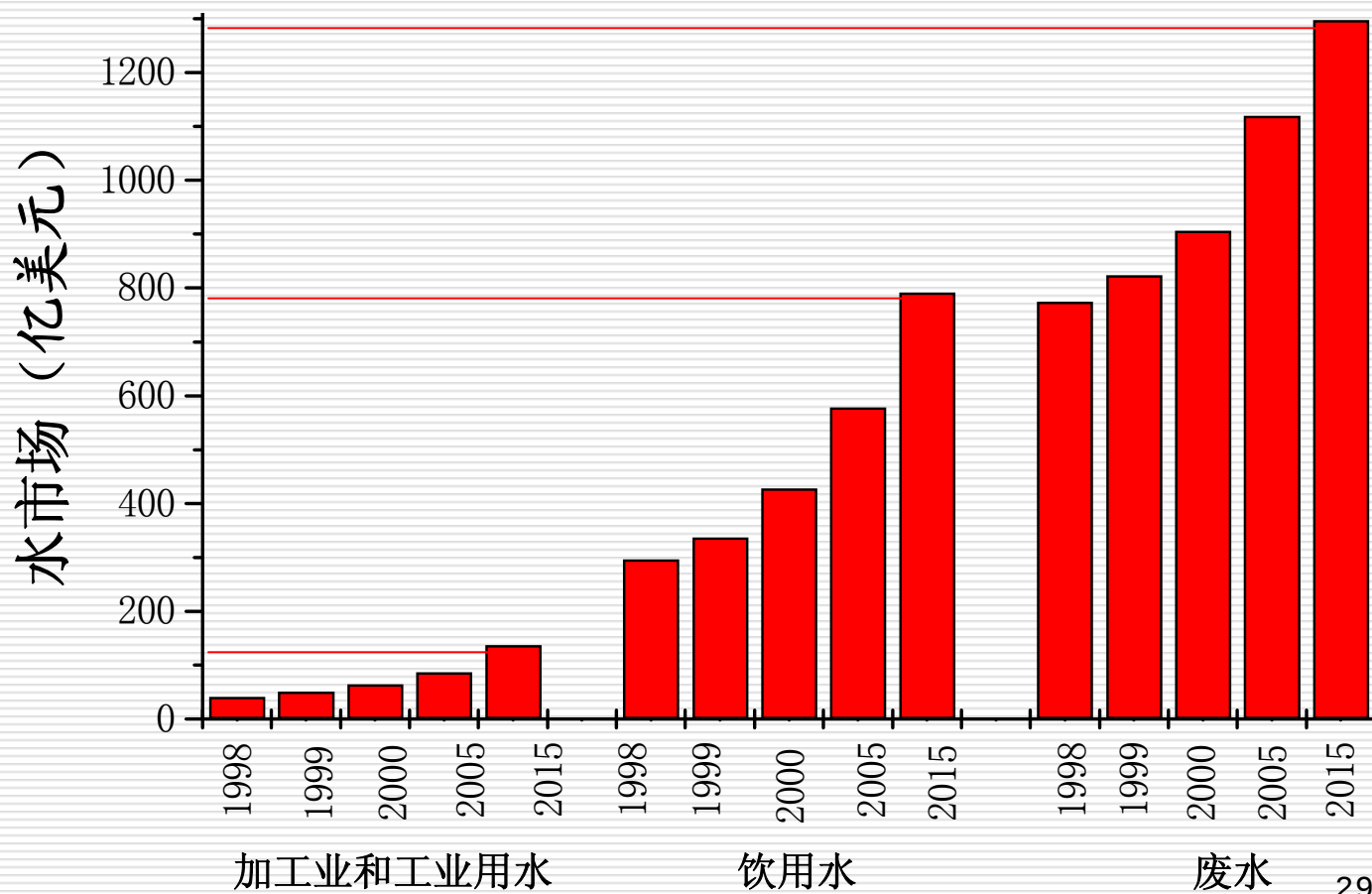
(1) 全球及地区的膜市场

(2) 我国膜市场发展前景



(1) 全球及地区的膜市场

① 全球水处理市场



②

全球
水回
用
市场

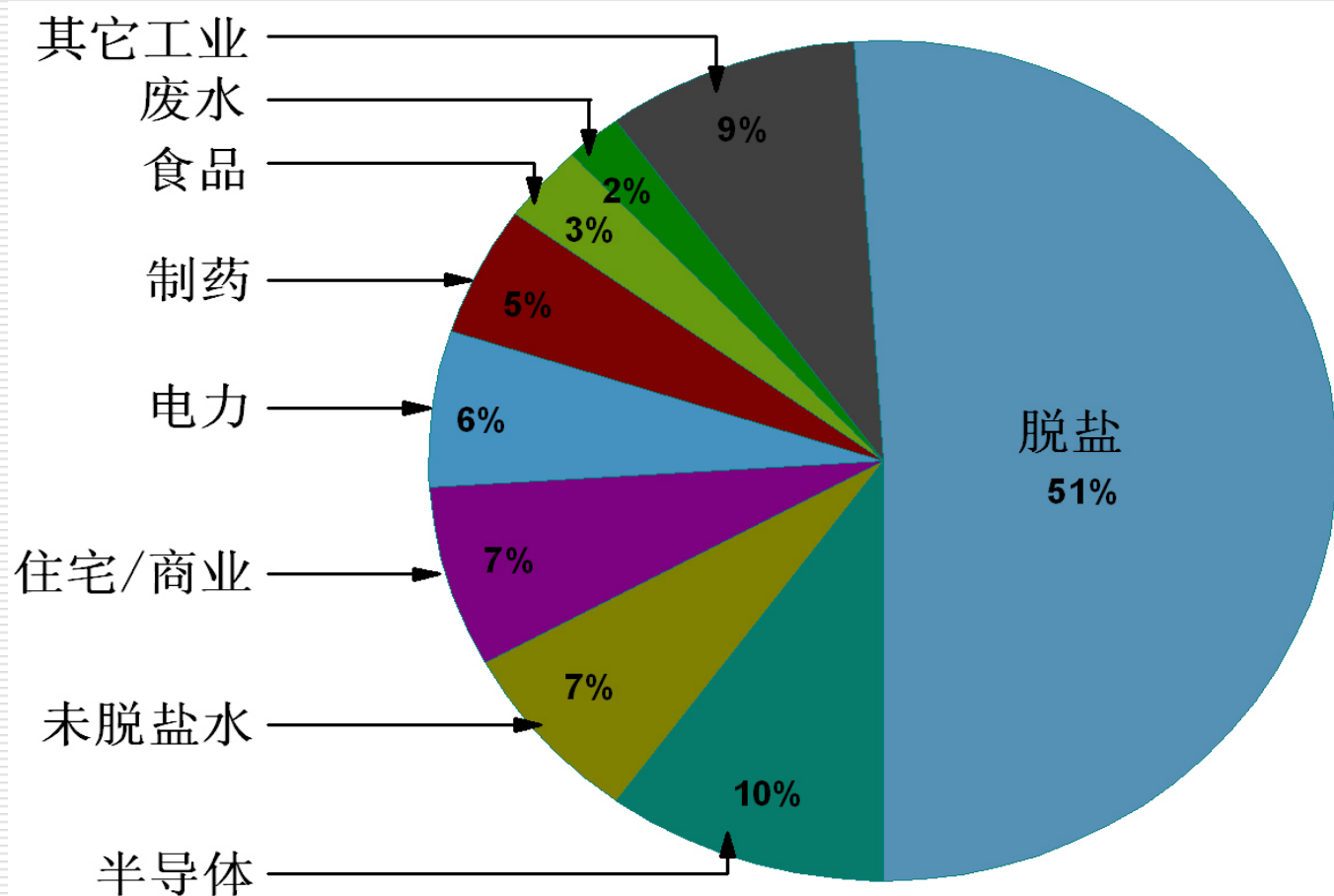
The **membrane reuse** systems sector increased in value by **\$ 4 billion** from 2006 to 2009.

Prediction:

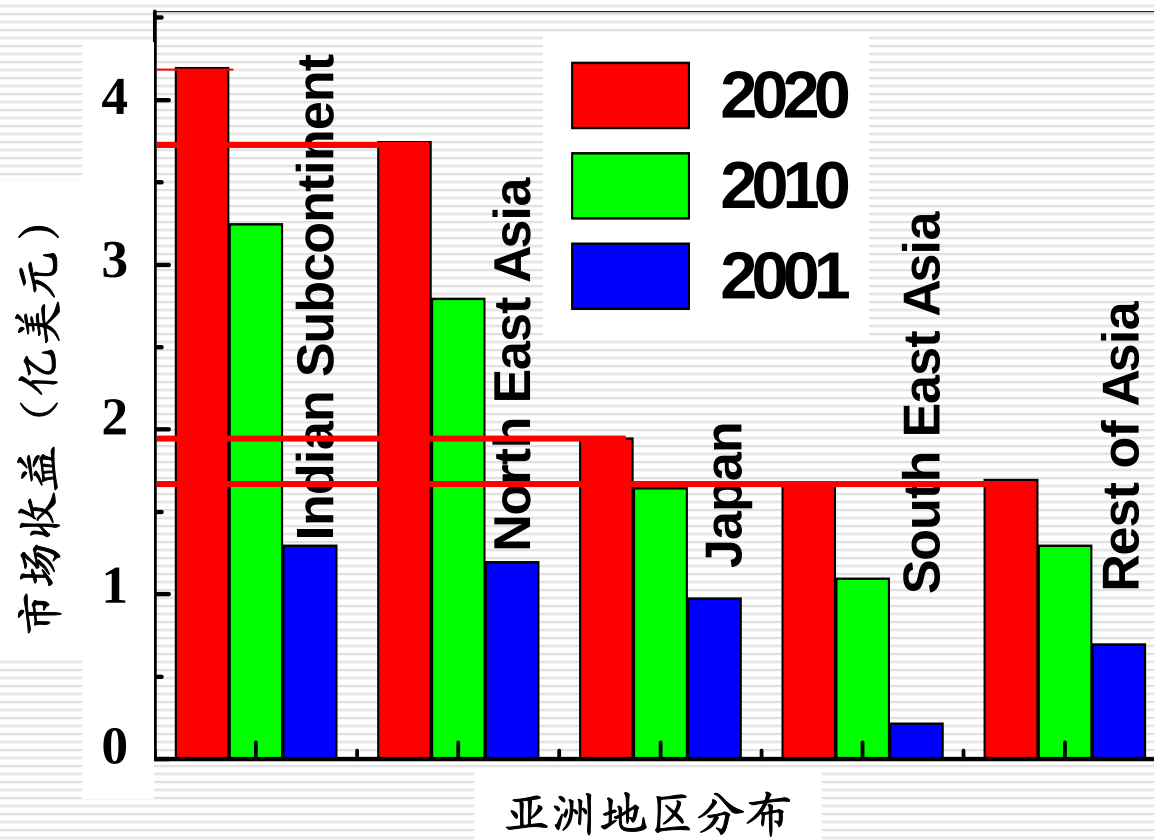
The **membrane technologies** to reach **\$ 57 billion** in 2015.

SBI. **Global Market for Water Recycling and Reuse: Filtration Systems.**
Filtration and Separation, 20 August 2010.

③ 全球各领域的膜市场



④ 水
工业中的
亚洲
市场



(2)我国 膜市场 发展前景

① 膜材 料 市场

国家中长期科学和技术发展规划纲要 (2006—2020年)

“强化关键共性技术攻关，
提升重点产业核心竞争力”

高性能分离膜材料

重点开发：水处理膜、气体分离膜、特种分离膜等膜材料。

水处理膜材料以反渗透膜为突破口，显著提高国产反渗透膜材料的市场占有率；

特种分离膜以耐溶剂分离膜和高温**气体分离膜**为突破口，
重点膜材料国内**市场占有率**提高30%以上。

②
海水
淡化
市场

国家发改委、海洋局、财政部
《海水利用专项规划》
(2005年)

要求：海水淡化水成为日常用水和工业用水的水源：
沿海城市、城镇居民和海岛军民用水；
沿海地区相关行业的新建企业的冷却水；
替代自来水制工业用纯净水。

海水淡化发展目标：

2020年达到250万~300万m³/d，
其中，解决城镇居民生活饮用水的项目
占到90%以上。

③

市政
用水
市场

要求:

我国城市化率
将达**40%**时

城镇需水量:

858 亿 m^3  1290 亿 m^3

污水处理率: 建制镇 $\leq 50\%$,
重点城市 $\leq 70\%$ 。

④

环保
技术
市场

国家环境保护部
《国家环境保护“十二五”科技发展规划》
(2011年)

四、重点领域与主要任务

(一) 水污染防治领域

重点突破：饮用水安全保障技术和……。

自主研发：水污染治理技术、……和
饮用水净化与输送成套工艺与装备。

（十二）战略性新兴产业培育

1. 依托重大专项建立产业化平台

开发具有自主知识产权的制膜技术、.....等；
研发.....、饮用水处理用膜组件等。

2. 关键技术、装备和产品研发

重点领域，

研发.....渗滤液处理等垃圾处理技术，.....
重金属污染治理.....等成套技术与装备。

五、环境科技支撑能力建设

（二）国家环境保护工程技术中心建设

5. 环境保护产业类

主要建设方向：.....、

材料（**膜技术**方向）、.....。

⑤

支柱
产业
技术
市场

工信部科 [2011] 320号

产业关键共性技术发展指南

二、原材料工业

(三) 石油化工

5、面向有机溶剂脱水与回收的 渗透汽化分离技术

主要技术内容：

渗透汽化分离膜技术；

分子膜渗透汽化分离技术；

有机溶剂脱水与回收装置研究。

四、消费品工业

(一) 纺织部分

7、高效超微细过滤纳米纤维膜的批量化制造关键技术

主要技术内容：

水中有机污染物去除用
纳米纤维过**滤膜**制作**工艺**
与过**滤性能**研究。



4. Membrane technology in water/wastewater treatment

膜法给水和排水技术

4.1 膜法给水技术

Membrane technology in water supply

4.2 膜法排水技术

Membrane technology in wastewater treatment

4.1 膜法给水技术

Membrane technology in water supply

(1)

膜法海水淡化

Sea water desalination by
membrane

(2)

膜法市政给水

Water supply by
membrane

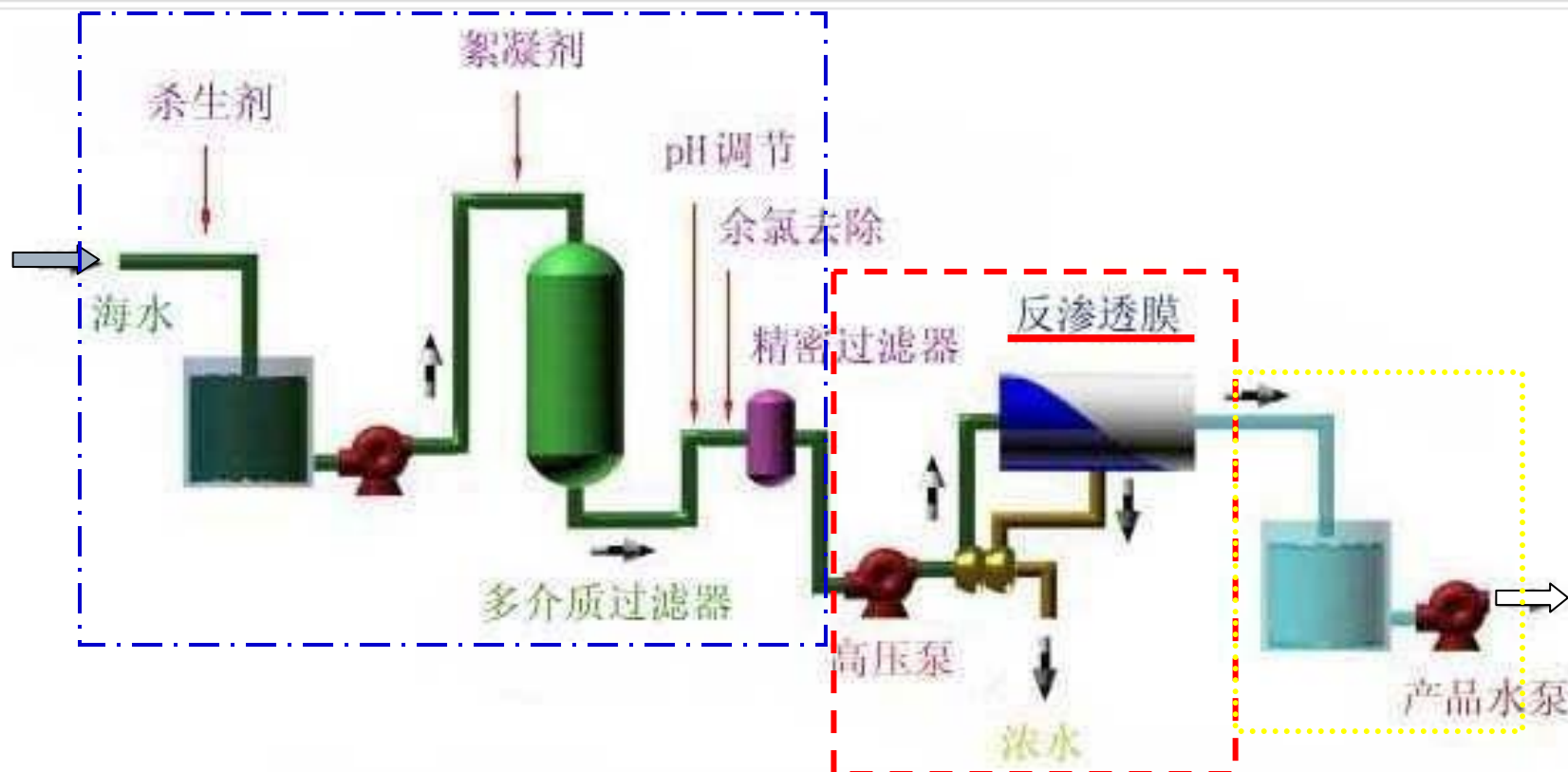
(1) 膜法海水淡化

Sea water desalination by
membrane

邦肖, 永文, 荣发.

有大海, 我们就有水喝.

海洋世界, 2001, 322: 5-10.



给水 实例1

华能玉环电厂海水淡化工程

“双膜法海水淡化”

系统流程：

海水→混凝澄清→**UF**→一级**RO**→二级RO→淡水

总平面布置：

紧靠防浪大堤一侧，自取水、混凝澄清、超滤过滤、反渗透制水、浓水排放的完整流畅的布局。

刘金生, 庞胜林. 华能玉环电厂海水淡化工程设计概述. 水处理技术, 2005, 131(11): 73-76.

设计与运行参数

海水含盐量：34000mg/L(28000~32000mg/L) ；

水 温：15~32℃；

淡水产量：总制水量1440m³/h（日产：34,560m³）。

杀生处理：

设有电解海水制氯系统，抑制循环水系统中藻类、贝类的生长。

RO浓水浓度相当于原海水的1.6 倍，其中一部分直接用于电解海水制氯，简化了制取次氯酸钠系统设置，又提高了电解制氯系统的效率。

超滤系统:

超 滤 膜: ZENON公司浸入式 ZeeWeed1000 型系统,

膜 材 料: PVDF; pH 范 围: 2~13;

运行压力: 0.007~0.08MPa;

膜 通 量: 50~100L/m²·h;

操作温度: 40℃ (最高); 化学清洗间隔期: 60~90d。

工 艺 水	浊 度
海 水	100 NTU 以上 (通常) ~ 2456NTU (有时)
混凝澄清后	15~20 NTU (个别值达到 50 NTU)
UF 产 水	0.10 NTU 左右, 个别值0.20NTU, 在 0.15NTU以下。

RO淡化系统:

UF产水:

经提升泵进入保安过滤器，然后进入RO系统。

RO系统:

6 组，

压力容器： $6 \times 58 = 348$ 个，

每个压力容器：7 支膜元件，

设计淡化水产量：240 m³/h（5760m³/d）。

RO系统总产水量：34,560 m³/d。

华能玉环电厂海水淡化工程成本

项目	金额	单项成本(元/ m^3)	
		以年运行 7000h 计	以年运行 6000h 计
工程动态投资(万元)	19244		
化学药品消耗(元/ m^3)	0.3184	0.32	0.23
电力消耗(元/ m^3 , 电价 0.30 元/ $\text{kW} \cdot \text{h}$)	1.2	1.20	1.20
大修及检修维护费(万元/年)	193	0.19	0.22
反渗透膜更换费用(万元/年)	980	0.73	0.88
人员工资(万元/年)	60	0.06	0.07
固定资产折旧费用(万元/年)	1282.9	1.24	1.48
单位运行成本(元/ m^3)		2.49	2.69
单位制水成本(元/ m^3)		<u>3.84</u>	<u>4.30</u>

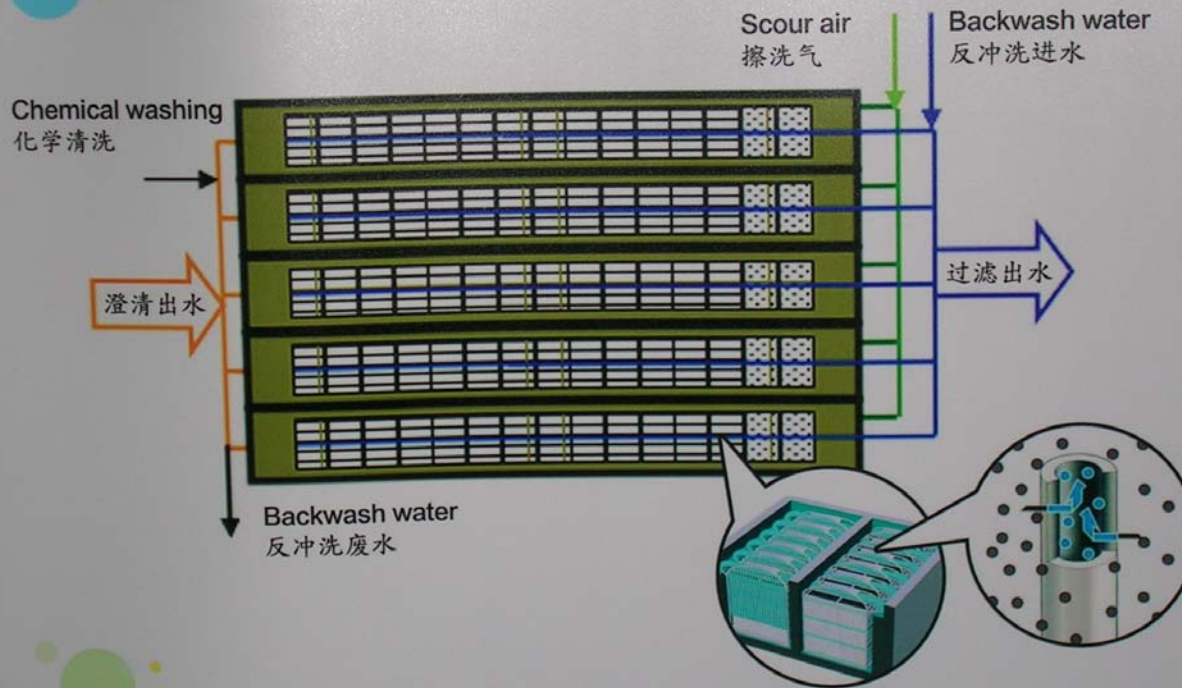
膜法海水淡化水价与工业用水水价基本持平，
甚至低于工业用水的价格。

(2)
膜法市政给水
Water supply by
membrane

**给水
实例2**

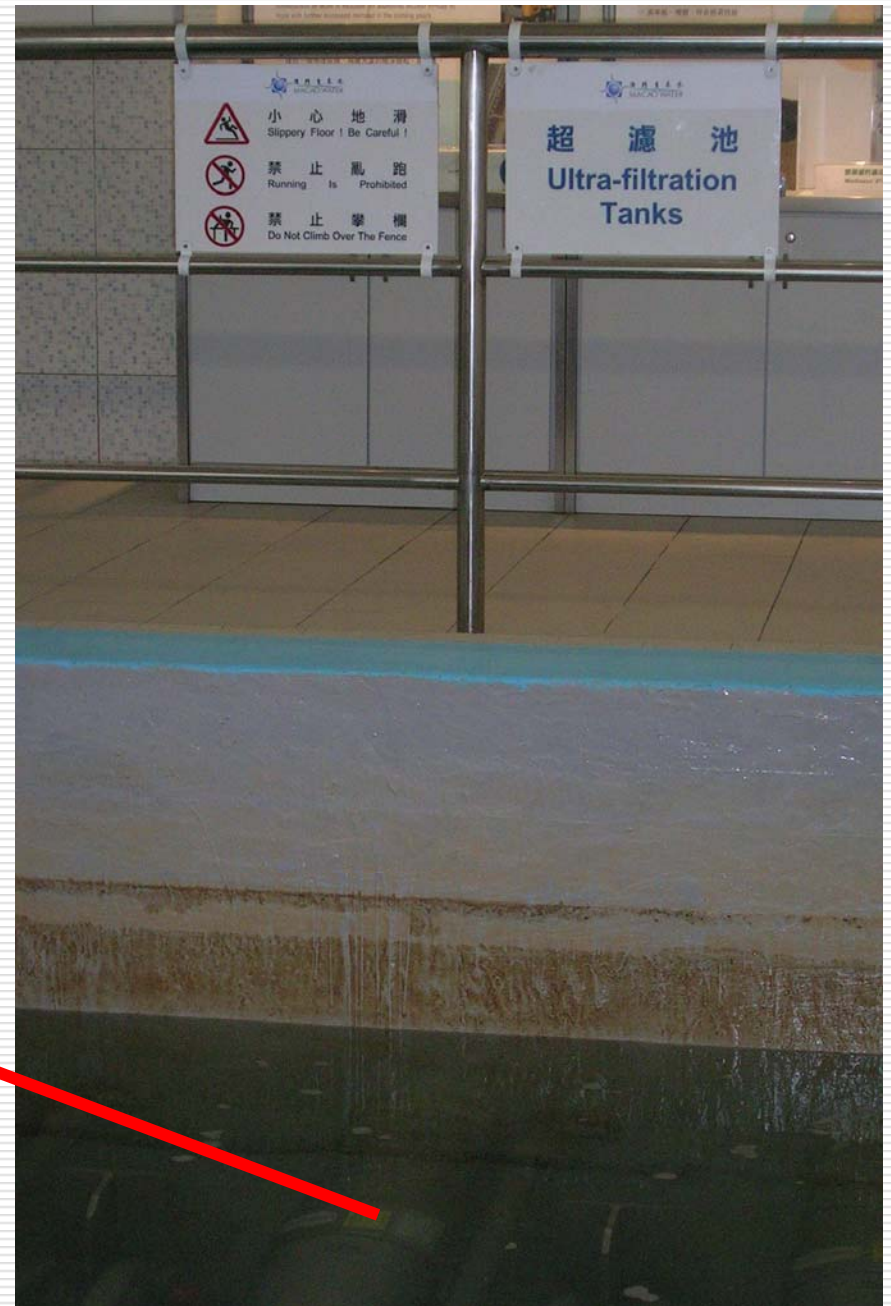
UF process diagram

超滤工艺流程图





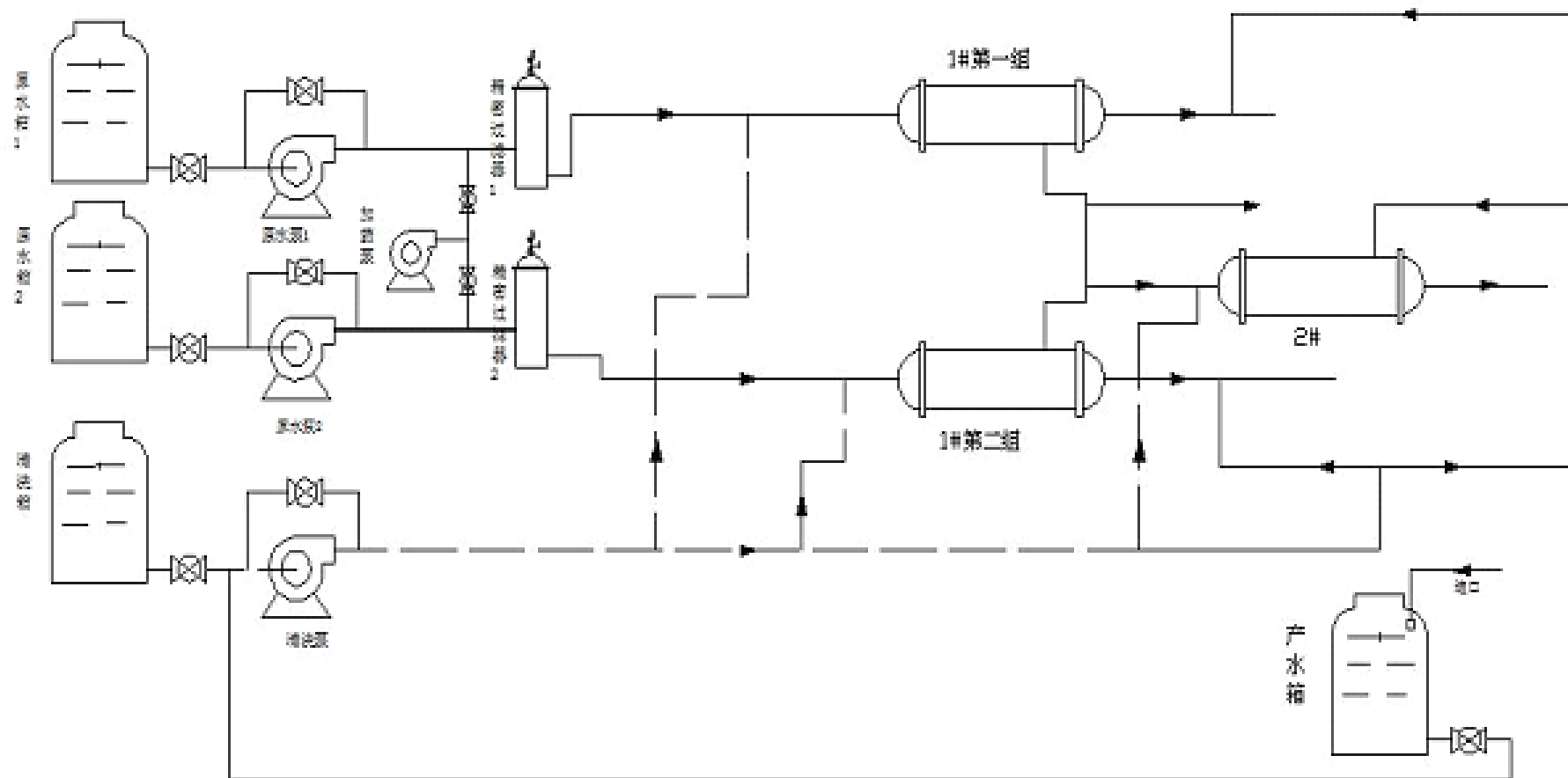
浸没式MBR



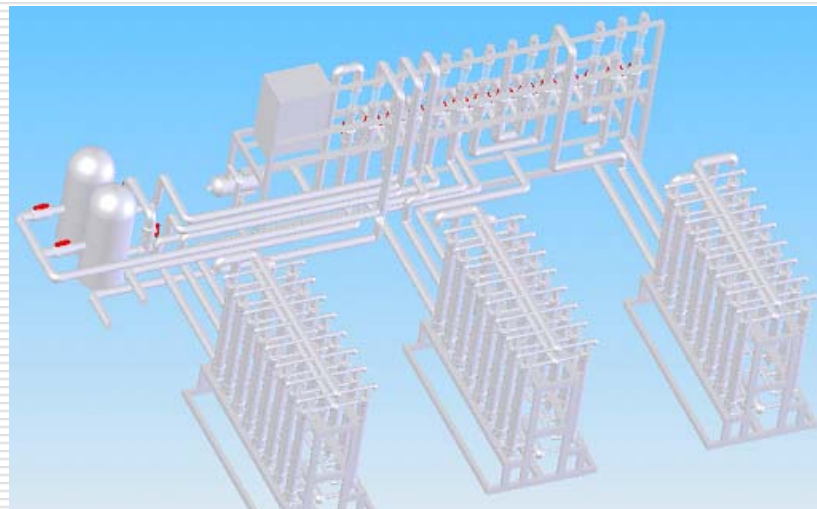
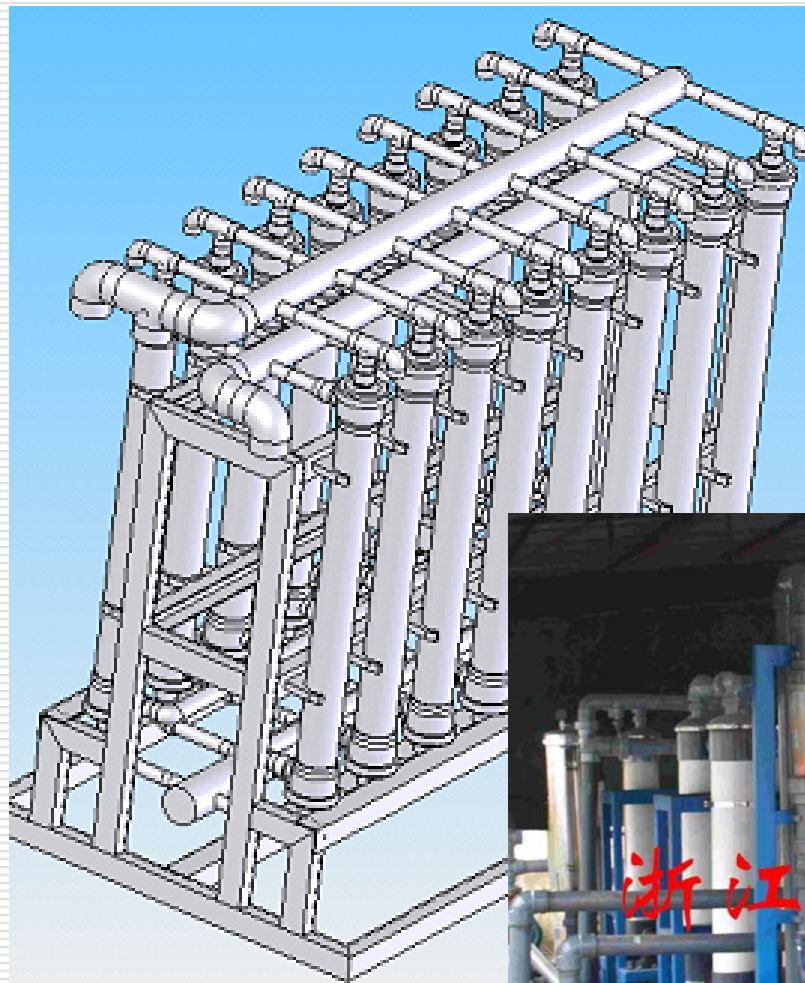
给水 实例3

浙江省科技计划项目（2007C23047）

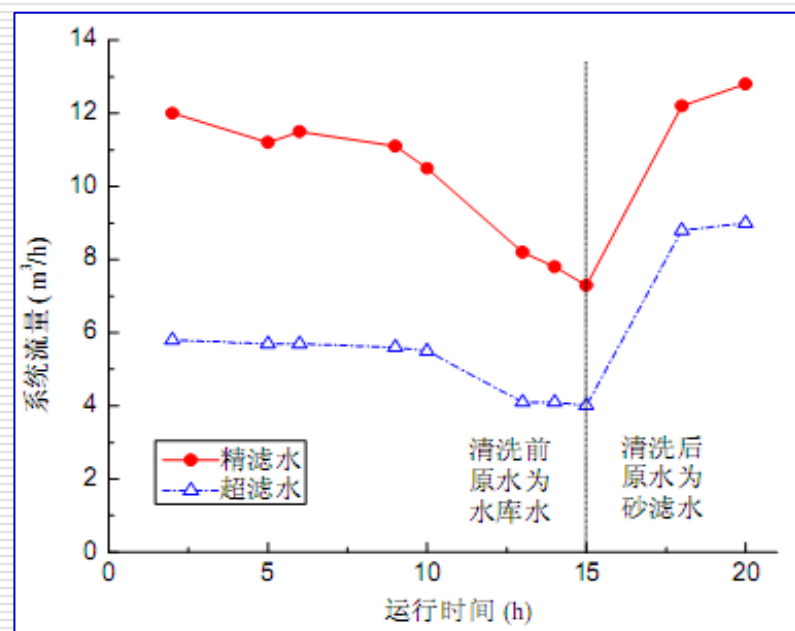
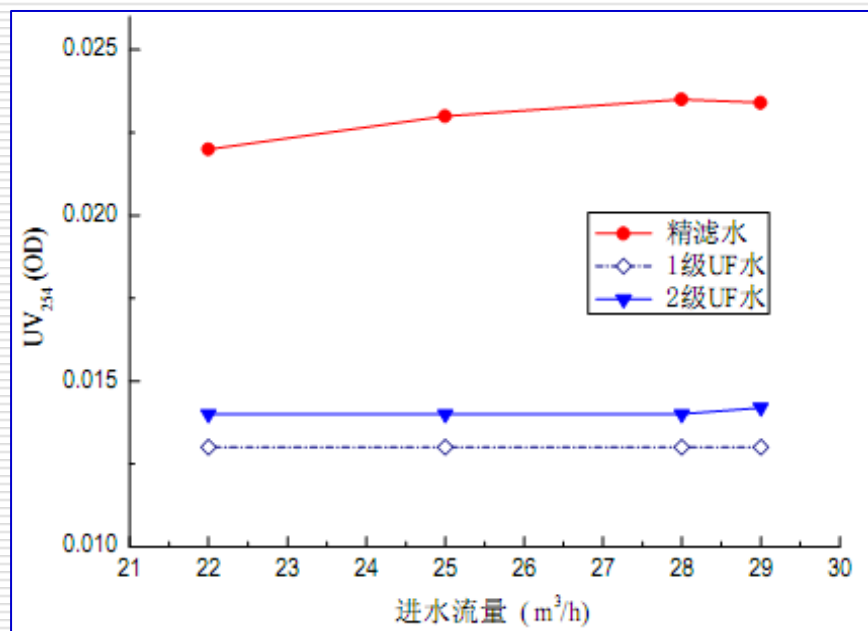
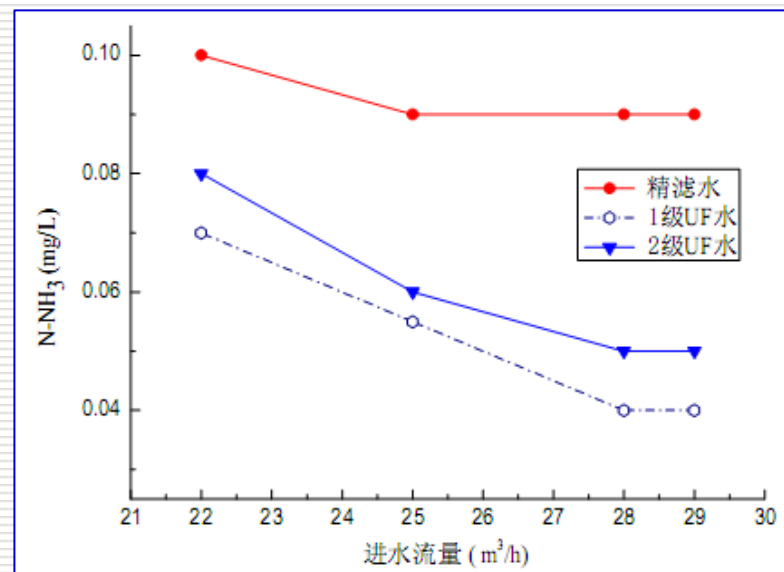
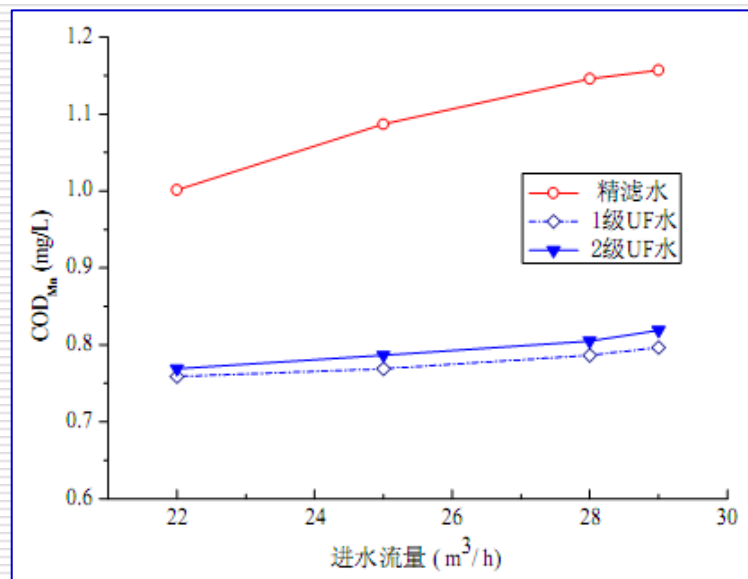
“膜法处理水厂工艺与装置”



两段超滤工艺流程



浙江司大膜工程有限公司



蔡邦肖, 唐名威, 许阳. 自来水深度处理超滤膜的选择. 工业用水与废水, 2007, 38(6): 71-75.

4.2 膜法排水技术

Membrane technology in wastewater treatment

(1)

污水变新水

Wastewater is treated to
Newater

(2)

废水回用

Wastewater reuse

(1)

污水变新水

Wastewater is treated to
Newater

排水实例1

NEWater Production from
wastewater by Dual-Membrane
in Singapore



工程背景

项目名称: **BEDOK**二级处理废水回收工程

最终用户: 新加坡公用事业局和环保局

产水能力: **10,000**立方米/天

投资费用: **650**万新加坡元

设备制造: **U.S Filter**

RO 用 量: 美国海德能公司(LFC1-400) 624支

投运时间: **2000**年夏

★ Introduction

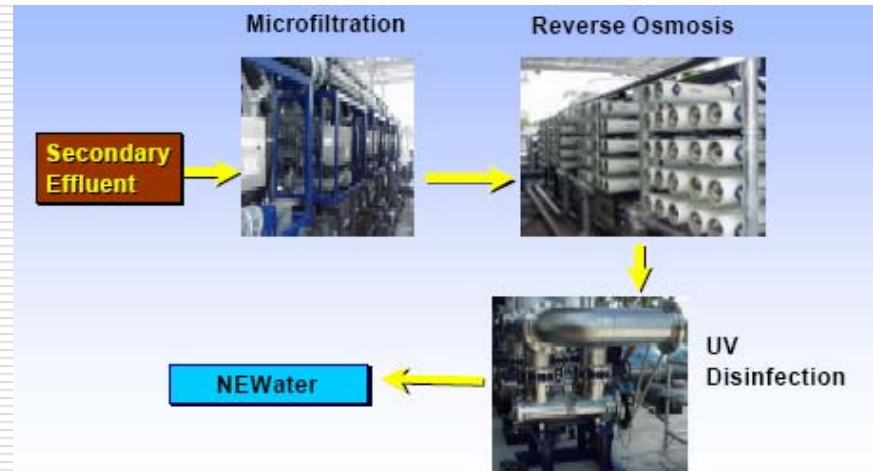
1997年初，工程招标、评标；
中型试验



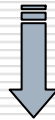
中型试验项目与结果

中试优化项目	中 试 结 果
混凝和絮凝条件	聚合物+絮凝剂
双介质滤器-滤层	细沙为滤料，SDI值<4，且稳定
聚合物带出	0
预处理充分性	用抗污染膜元件（BW30-365FR）， 水回收率86%运行1个月未发现污堵， 水回收率90%时，污堵严重
RO膜元件确定	Film-Tec BW30-365FR

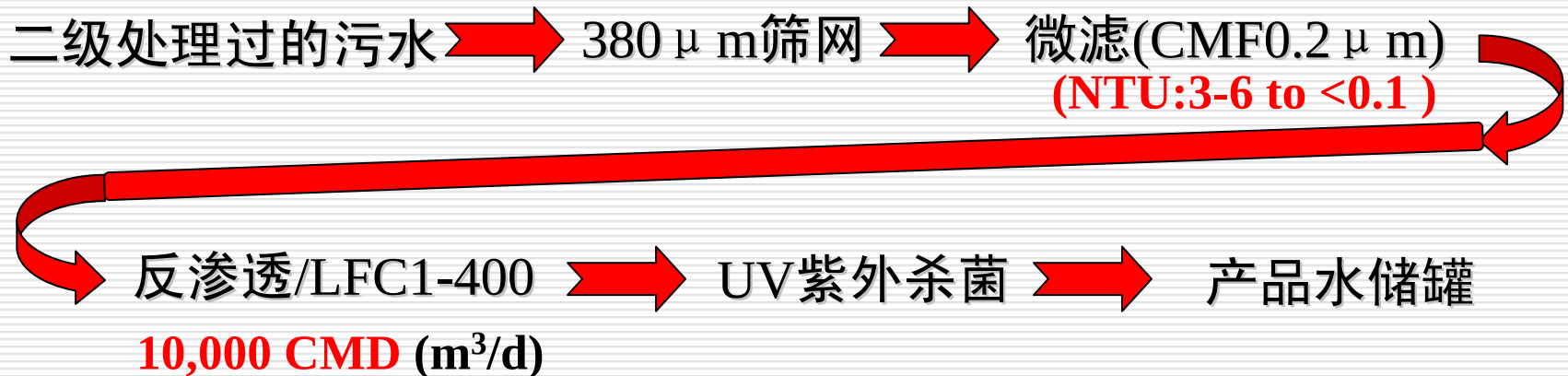
★ Treatment process
flow diagram of
Newater (three-stage)



NaOCl



阻垢剂



★ NEWater Factory Operation

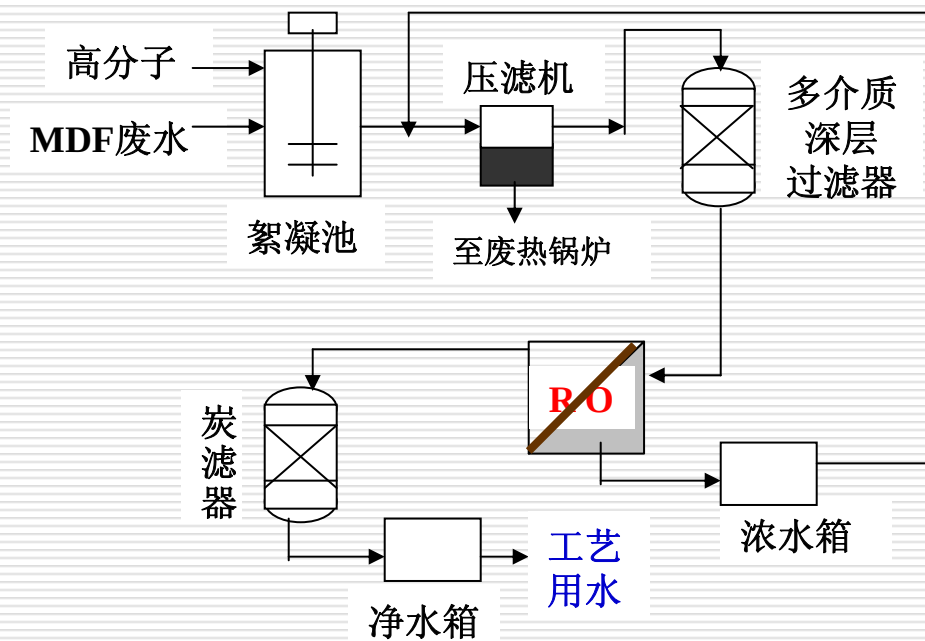
Design Specification versus actual performance

Parameter	Specified/Design	Actual
pH	None	5.9
R _{TOC} (%)	> 97	> 99
R _{Ammonia} (%)	> 90	> 94
R _{TDS} (%)	> 97	> 97
MF Permeate Turbidity (NTU)	0.1	0.1

(2)
废水回用
Wastewater reuse

排水实例2

RO处理回用
纤维板厂废水



中密度纤维板（MDF）生产的废水处理工艺流程图

预处理:

专用的聚电解质以500mg/L的流量送入废水管道，然后在15m³的絮凝池中停留时间30min进行絮凝。

含絮凝的悬浮物的废水以高达55m³/min的流速、6bar压力下通过板框压滤机，废水平均处理量为30m³/h。每批处理获得2m³、含水率45~50%的固体泥饼；滤液通过砂和无烟煤的双介质过滤器过滤，过滤器设计流速为6m³/m²h，同时结合空气擦洗和水反冲洗进行清洗，过滤器水回收率为98~99%。

出水经过5 μ m的筒式过滤器，除去所有大的固体及可能通过的滤床的粒子。

反渗透：

RO装置设计了料液和渗透液的**四级排列**，每一级都设计了一个错流循环泵。

RO膜：Osmonics公司开发的PA 8040卷式组件

RO装置总膜面积：1,856m²

设计产量：450m³/d

水回收率：90%

膜运行跨膜压力：25bar（平均）

操作温度：25—30℃

平均水通量：14LMH（26m³/h）

膜需每天用热水或**苛性钠清洗**一次，每周用适当高pH值的清洗剂清洗两次，每次循环清洗30min。

碳滤：

最后步骤：RO渗透水通过处理量为 12.5m^3 的**活性炭过滤器**处理。

空床接触时间：30min。

经碳床后的最终出水COD含量：<1%

（经处理的废水，COD从 $20\,000\text{mg/l}$ 浓度下降到小于 200mg/l ）。

产品水为软水，总硬度： 1mg/l 、
Ca： 0.5mg/l ，及
微量的 SiO_2 和硫酸盐。

回收水用作**锅炉给水补给水**。

**Thank you
for your attention**

