

高从堦 陈国华 主编

海水淡化技术与工程手册



化学工业出版社

ISBN 7-5025-5206-5



9 787502 552060 >

ISBN 7-5025-5206-5/X·380 定价：85.00元

销售分类建议：化工
环境

海水淡化技术与工程手册

高从堦 陈国华 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

海水淡化技术与工程手册 高从培, 陈国华主编. — 北京: 化学工业出版社, 2004. 2
ISBN 7-5025-5206-5

I. 海… II. ①高…②陈… III. 海水淡化-技术手册 IV. P747-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 010906 号

海水淡化技术与工程手册

高从培 陈国华 主编

责任编辑: 叶 露

文字编辑: 丁建华

责任校对: 郑 捷

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

(河市宇新装订厂装订)

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 31 字数 763 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5206-5·X·380

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《海水淡化技术与工程手册》

编 委 会

主 编：高从堦 陈国华

编 委：阮国岭 张维润 陈淑珠

编写人员

(以姓氏汉语拼音为序)

安逢龙	国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	高级工程师
陈国华	中国海洋大学化学化工学院	教授
陈淑珠	中国海洋大学海洋环境工程学院	教授
陈益棠	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	教授级高级工程师
高从堦	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	中国工程院院士 研究员
林斯清	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	教授级高级工程师
吕庆春	国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	教授级高级工程师
阮国岭	国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	教授级高级工程师
谭永文	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	教授级高级工程师
尹建华	国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	高级工程师
张维润	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	教授级高级工程师
赵河立	国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	高级工程师

编 写 分 工

第1章、第3章、第11章、第12章	高从堦
第2章、第14章	陈国华、高从堦
第4章、第13章、第15章	陈国华
第5章	阮国岭、尹建华、吕庆春、赵河立
第6章	赵河立、尹建华、阮国岭
第7章、第8章	高从堦、张维润、陈益棠、谭永文 林斯清
第9章	安逢龙、阮国岭、尹建华、赵河立
第10章	阮国岭、安逢龙、赵河立、吕庆春
第16章	陈淑珠

内 容 提 要

我国是人均水资源占有率低于世界水平的国家之一，淡水资源的匮乏已成为制约我们社会进步和发展的瓶颈问题。而我国的海水与苦咸水资源比较丰富，淡化并利用海水与苦咸水是解决我国淡水资源不足问题的重要途径。

本书由我国水处理技术首席专家高从堦院士领衔编写，在介绍世界水资源概况与海水、苦咸水淡化技术知识的基础上，全面介绍了各种现代海水淡化技术与工程，包括热法（如蒸馏法、冷冻法）、膜法（如反渗透膜和纳滤膜、电渗析）、利用核能、太阳能、风能和其他方法（电容吸附、气体水合物、嵌镶离子交换膜压渗析、溶剂萃取）等的海水淡化技术与工程，并介绍了各种水质标准和水质检测方法。本手册以介绍各种海水淡化技术与工程为主，注重实用，从大型海水淡化厂到船用、家用淡化设施，从海岛、陆地的海水淡化技术应用到救生用淡化方法，结合了一些工程实例都予以较详细的介绍，同时还兼顾了海水淡化技术的延伸、海水资源综合利用、海水淡化相关新理论的发展等内容。本书对不同规模、不同用途的海水、苦咸水淡化工程（产业）都有参考价值。

本书可供海洋、水资源及环境等学科相关专业师生、工程技术人员、管理人员参考。

前 言

水是生命的源泉，是社会经济发展的命脉，是人类宝贵的、不可替代的自然资源。联合国有关机构指出“水将成为世界最严重的资源问题”，“供水不足将成为一个深刻的社会危机，世界上在石油危机之后的下一危机便是水的危机”。缺水问题是一个世界性问题。我国也早认识到缺水已成为制约社会进步和经济发展的瓶颈，这一认识是付出沉重代价获取的。认为水是取之不尽用之不竭的思想和把水作为最廉价生产资料的意识长期支配着人们的行为。随着经济的持续发展和人民生活水平的提高，对水量的需求越来越大，对水质的要求越来越高，而水资源的不足、时空分布的不均，加上超限度的开采、无节制的浪费、随意的污染以及管理不善等，使本来紧张的水资源供需矛盾更加尖锐，所以，为了我国经济可持续发展，对水资源问题的解决是非常迫切的，是势在必行的。

我国水资源总量 2.81 万亿 m^3 ，居世界第 6 位，但人均仅为世界人均的四分之一，为第 121 位，是世界上 21 个贫水国家之一。全国有 300 多个城市缺水，其中 110 多个严重缺水；我国沿海地区仅占全国土地面积的 15%，占全国人口的 40%，但创造着 60% 以上的社会总产值，和全国一样，沿海城市，特别是北方地区以及岛屿的供水严重不足，形势严峻。沿海地区有丰富的海水资源，用海水淡化技术向大海要淡水，满足沿海城镇和岛屿对淡水的需求或紧急需求，是十分紧迫的。海水淡化已在我国的一些地区开始应用，表明其对解决沿海地区和岛屿缺水问题是一重要手段，在许多情况下是最佳的选择。

海水淡化就是将海水中的盐和水分离的技术和过程，以从中获得淡水或浓缩盐水，或取两者。据盐水分离方法分类，有从盐水中取出水的方法和从盐水中取出盐的方法之分。前者有蒸发（馏）、反渗透、纳滤、水合和冰冻法等，后者有电渗析、离子交换、填充床电渗析和压渗法等。据分离过程分类，可分为热过程、膜过程和其他过程。热过程中有多级闪蒸（MSF）、低温多效蒸馏（LT-MED）、压汽蒸馏（VC）和冰冻法等；膜过程有反渗透（RO）、纳滤（NF）、电渗析（ED）和填充床电渗析（EDI）等；其他过程有离子交换、水合等。尽管上述方法很多，但目前真正实用的只有 MSF、LT-MED、VC 和 RO 等几种方法。MSF 于 1957 年实用化，LT-MED 是 20 世纪 70 年代对 MED 的改进，海水 RO（SWRO）也是 70 年代进入市场的，其中 SWRO 由于无热效应、无相变，发展最为迅速，随着 RO 膜性能大幅度的提高、高压泵的改进和能量回收效率的提高，更增加了 SWRO 的竞争力。目前世界上脱盐水产量超过 3200 万 m^3/d （1997 年），主要解决饮用，其中海水淡化约 2000 万 m^3/d ；在淡化水的产量中 MSF 和

RO 法儿近相等。我国海水淡化技术是在政府支持和国家重点攻关项目驱动下发展起来的。反渗透海水淡化技术和蒸馏法海水淡化技术（多级闪蒸、压汽蒸馏和低温多效蒸馏）的研究开发等，都取得相当大的进展。随着淡化技术的进步和海水综合利用的发展，随着日益严重的水资源短缺，海水淡化会变得越来越重要。

基于社会的需求，政府的重视，为了加快我国海水淡化事业的更快发展，特编此书，以供相关学者、工程技术人员、管理人员、研究生和其他人员参考。希望本手册出版和发行后，能为读者喜欢，成为读者的朋友，为推动我国海水淡化事业的进步尽一份力。

本书出版得到中国海洋大学教材建设资金的资助。欧阳秀欢同志协助打印部分书稿及整理工作。在此一并表示感谢。

鉴于水平有限，如有不妥之处，恳请广大读者批评指正。

高从堦

2003 年 10 月

目 录

第 1 篇 水资源概况和海水、咸水淡化技术综述

第 1 章 水资源概况	1
1.1 世界水资源概况	1
1.2 我国水资源概况和用水紧张状况	2
参考文献	1
第 2 章 淡化工程原水的组成和性质	5
2.1 淡化工程原水来源与组成	5
2.1.1 河流水组成	5
2.1.2 咸水与卤水的组成	6
2.1.3 海水组成	8
2.2 海水性质	10
2.2.1 海水氯度与盐度	10
2.2.2 海水密度和 1980 年国际标准海水状态方程	13
2.2.3 海水恒压比热容	15
2.2.4 海水冰点	15
2.2.5 海水渗透压	15
2.2.6 海水蒸气压	16
2.2.7 海水沸点升高	16
2.2.8 海水黏度	17
2.2.9 海水绝对电导率	17
2.2.10 海水表面张力	17
2.2.11 海水中的溶解气体	18
参考文献	18
第 3 章 海水淡化技术概述	19
3.1 海水淡化技术概况	19
3.2 海水淡化理论耗能量	20
3.3 海水淡化的简要发展历史	22
3.4 主要海水淡化方法简介	22
3.4.1 蒸馏法	22
3.4.2 反渗透法	21
3.4.3 电渗析法	24
3.4.4 冷冻法	21
3.4.5 水合物法	25
3.4.6 电容吸附法	26
3.4.7 嵌镶离子交换膜压渗析	26

3.4.8 溶剂萃取法	26
3.4.9 海水淡化方法的组合	26
3.5 淡化技术在水资源利用中的地位和发展前景	26
参考文献	27
第4章 海水淡化工程原水预处理技术综述	28
4.1 预处理的目与内容	28
4.2 淡化工程原水采集方法	28
4.3 预处理常用药剂	29
4.4 原水混凝沉降除油技术	29
4.4.1 混凝剂适用原水最大含砂量	29
4.4.2 影响混凝剂混凝效果的因素	30
4.4.3 混凝剂投加方式与设备	30
4.4.4 淡化工程原水除油沉降	30
4.5 原水灭菌杀生技术	31
4.5.1 <i>D</i> 值	31
4.5.2 消毒剂分类	31
4.5.3 氯消毒剂消毒	32
4.5.4 臭氧消毒	35
4.5.5 紫外线消毒	36
4.5.6 过氧乙酸消毒	36
4.5.7 超滤和微滤除菌	36
4.6 原水过滤除油技术	36
4.6.1 机械过滤法	36
4.6.2 混凝过滤	39
4.6.3 吸附过滤	39
4.6.4 微孔膜过滤法	40
4.6.5 超滤法	42
4.7 原水软化与阻垢技术	42
4.7.1 化学反应沉淀软化法	42
4.7.2 离子交换法	44
4.7.3 酸化法	45
4.7.4 加入阻垢分散剂法	45
4.7.5 纳滤法膜软化	46
4.8 原水脱气技术	47
4.8.1 酸化脱气 - 脱 CO_2 气	47
4.8.2 加热脱气	47
4.8.3 真空式除气	47
4.8.4 除氧剂脱氧气	47
4.8.5 脱 H_2S 气	48
4.9 原水除铁和锰的技术	48

4.9.1	混凝沉淀法	48
4.9.2	离子交换法	48
4.9.3	曝气氧化法	48
4.9.4	氯氧化法	48
4.9.5	接触氧化法	48
4.9.6	铁细菌除铁法	49
4.10	原水除余氯技术	49
4.11	原水除有机物、异臭和异味	49
4.12	原水预处理工艺流程	49
4.12.1	电渗析法淡化原水预处理工艺流程	50
4.12.2	反渗透法淡化原水预处理工艺流程	51
4.12.3	蒸馏法淡化原水预处理工艺流程	52
4.13	淡化技术的原水预处理后的水质要求	53
	参考文献	54

第2篇 热法海水淡化技术与工程

第5章	蒸馏法海水淡化技术与工程	55
5.1	多级闪蒸	55
5.1.1	多级闪蒸原理概述	55
5.1.2	多级闪蒸工艺过程设计	56
5.1.3	多级闪蒸装置及运行	74
5.1.4	多级闪蒸工程实例	81
5.2	多效蒸馏	91
5.2.1	多效蒸馏概述	91
5.2.2	多效蒸馏的分类	91
5.2.3	低温多效蒸馏海水淡化的原理	92
5.2.4	塔式多效蒸馏	93
5.2.5	低温多效蒸馏海水淡化技术的应用范围	95
5.2.6	多效蒸馏海水淡化装置的工艺设计	96
5.2.7	多效蒸馏海水淡化装置的工程实例	100
5.2.8	和太阳能结合的多效蒸馏海水淡化技术	103
5.2.9	低温多效海水淡化技术的优点及发展趋势	105
5.3	压汽蒸馏	106
5.3.1	压汽蒸馏概述	106
5.3.2	压汽蒸馏的工艺设计	110
5.3.3	压汽蒸馏海水淡化装置的基本组成和模式	114
5.3.4	压汽蒸馏海水淡化工程实例	114
5.3.5	压汽蒸馏海水淡化技术的发展趋势	121
	参考文献	121
第6章	冷冻法海水淡化技术与工程	123

6.1 冷冻法海水淡化原理	123
6.1.1 冷冻法淡化原理简介	123
6.1.2 冷冻法淡化技术分类	124
6.1.3 冷冻法海水浓缩率	124
6.1.4 冷冻法淡化的优缺点	125
6.2 冷冻法淡化流程	125
6.2.1 间接冷冻法	125
6.2.2 蒸汽压缩式真空冷冻法	126
6.2.3 蒸汽吸收式真空冷冻法	126
6.2.4 丁烷冷冻法	127
6.3 冰晶的生成与洗涤	128
6.3.1 冰晶的生成	128
6.3.2 冰晶的洗涤	129
参考文献	130

第3篇 膜法海水淡化技术与工程

第7章 反渗透和纳滤海水淡化技术与工程	131
7.1 绪言	131
7.1.1 发展概况	131
7.1.2 渗透和反渗透	131
7.1.3 反渗透和纳滤膜及组器件	132
7.1.4 反渗过程的特点和应用	132
7.1.5 纳滤过程的特点和应用	133
7.2 反渗透和纳滤的分离机理	133
7.2.1 反渗透的分离机理	133
7.2.2 纳滤的分离机理	135
7.3 反渗透膜和纳滤膜	137
7.3.1 膜材料	137
7.3.2 膜的分类	139
7.3.3 非对称膜的制备和成膜机理	140
7.3.4 复合膜的制备和成膜机理	141
7.3.5 不同构型的膜的制备	142
7.3.6 反渗透膜和纳滤膜结构和性能表征	144
7.4 反渗透膜和纳滤膜组器件技术	148
7.4.1 膜组器件的构型及特征比较	148
7.4.2 板式构型	148
7.4.3 管式构型	149
7.4.4 卷式构型	150
7.4.5 中空纤维式	150
7.5 反渗透和纳滤海水淡化工艺过程设计	157

7.5.1	系统设计要求	157
7.5.2	浓差极化	159
7.5.3	过程基本方程式	161
7.5.4	工艺流程及其特征方程	165
7.5.5	装置的组件配置和性能	169
7.5.6	基本设计内容和过程	171
7.6	反渗透和纳滤系统的淡化工程设计和运行	173
7.6.1	预处理系统	173
7.6.2	反渗透和纳滤装置	197
7.6.3	辅助设备和主要零部件	200
7.6.4	设备的操作与维修	207
7.6.5	清洗、再生、消毒和存放技术	210
7.6.6	计算机监控	215
7.7	反渗透和纳滤在海水和苦咸水淡化中的应用示例	219
7.7.1	反渗透海水淡化	219
7.7.2	反渗透苦咸水淡化	227
7.7.3	纳滤海水和苦咸水淡化	230
7.7.4	反渗透和纳滤的其他应用示例	234
7.8	反渗透和纳滤过程的经济性	244
7.8.1	成本考虑的基础	244
7.8.2	直接投资成本	215
7.8.3	间接投资成本	246
7.8.4	操作成本	246
7.8.5	投资回收成本	248
7.8.6	评价成本的方法	248
7.8.7	敏感性分析	249
7.8.8	小规模和特种系统	251
7.8.9	国内外 RO 代表性成本示例	252
7.9	展望	253
	参考文献	254
第 8 章	电渗析海水淡化技术与工程	258
8.1	电渗析法概述	258
8.2	基础理论	259
8.2.1	电渗析原理	259
8.2.2	电渗析能耗	260
8.2.3	Donnan 平衡理论	262
8.3	离子交换膜	264
8.3.1	离子交换膜分类	264
8.3.2	离子交换膜的制备	264
8.3.3	离子交换膜的性能	267

8.3.4 商品化离子交换膜	269
8.4 电渗析器	271
8.4.1 电渗析器的主要部件	271
8.4.2 电渗析器的组装	273
8.4.3 国产电渗析器的规格和性能	274
8.5 极化和极限电流密度	275
8.5.1 极化现象	275
8.5.2 极限电流密度及极限电流系数	276
8.5.3 影响极限电流的因素	279
8.5.4 极限电流密度经验式	281
8.5.5 极限电流测定方法	282
8.6 电渗析淡化工艺过程设计	283
8.6.1 基础计算式	283
8.6.2 四种脱盐流程	284
8.6.3 流程设计计算	285
8.7 电渗析淡化工程设计	286
8.7.1 工程参数(水量)计算	286
8.7.2 进水水质要求	289
8.7.3 预处理系统	290
8.7.4 场地布置	291
8.8 电渗析系统和运行	293
8.8.1 操作参数的选取与调整	293
8.8.2 控制沉淀物生成	294
8.8.3 EDR 运行方式	295
8.9 应用实例	297
8.9.1 沙漠苦咸水淡化车	297
8.9.2 海水淡化装置	298
8.9.3 海水浓缩制盐	302
8.10 电渗析淡化的经济性	301
8.10.1 产水成本	301
8.10.2 经济操作电流密度	305
8.10.3 几种淡化过程的比较	306
符号说明	306
参考文献	307

第4篇 核能海水淡化技术与工程

第9章 核能海水淡化概述	308
9.1 核能海水淡化涉及的三种技术	309
9.2 具体工艺的选择	309
9.3 核能海水淡化的方式	309

9.4	核能海水淡化的安全考虑	310
9.5	核能海水淡化的技术、安全、经济和组织	310
9.5.1	电与水比例的周密考虑	310
9.5.2	选择核能淡化的决定因素——经济竞争力	311
9.6	启动核能海水淡化产业必须考虑的相关问题	312
9.7	国际原子能机构成员国引进核能海水淡化的步骤	312
9.7.1	明确相关政策条款	312
9.7.2	策划核能和水供应发展的长期规划及相应的财政经济计划	313
9.7.3	选择厂址	313
9.7.4	可行性研究	313
9.7.5	建设工厂	314
9.7.6	工程管理	315
9.7.7	设施运行	315
	参考文献	316
第 10 章	核能海水淡化技术与工程	317
10.1	海水淡化用反应堆	317
10.1.1	当代的重要能源——核能	317
10.1.2	核能及其机理	317
10.1.3	核反应堆	318
10.1.4	核电站	320
10.1.5	核安全	321
10.1.6	海水淡化用反应堆	326
10.2	国际原子能机构的软件包 DEEP (脱盐经济评价程序)	331
10.2.1	DEEP 软件包的产生及其目的	331
10.2.2	DEEP 软件包涉及的技术范围	332
10.2.3	DEEP 软件包考虑的工艺流程	333
10.2.4	DEEP 软件包使用上需要注意的事项	345
10.3	核能海水淡化的选择	346
10.3.1	能源选择	346
10.3.2	核能用途的主次问题的选择	347
10.3.3	热电淡化方法的选择	347
10.3.4	对产品水质要求的影响	348
10.3.5	所在地区对核能淡化的影响	348
10.3.6	电水需求比	348
10.3.7	经济性	349
10.3.8	核能海水淡化的工艺选择	349
10.3.9	安全可靠	350
10.3.10	厂址的选择	350
10.4	核能海水淡化工程设计	350
10.4.1	海水淡化装置和核电站连接	351

10.4.2	海水淡化装置和供热用核反应堆连接	352
10.4.3	海水淡化装置和热电联产的核反应堆连接	354
10.4.4	核反应堆与海水淡化装置连接的设计要求	356
10.4.5	输送蒸汽方法: 背压式和抽取式	357
10.4.6	其他需要考虑的问题	358
10.4.7	船用核能海水淡化厂	359
10.4.8	海水淡化的石油燃料和核能能源的比较	360
10.5	核能海水淡化工程实例	361
10.5.1	哈萨克斯坦核能海水淡化	361
10.5.2	日本的核能海水淡化	361
10.5.3	和核能海水淡化相似的核能用途	361
10.6	核能海水淡化的经济性	365
10.6.1	核能海水淡化的经济指标	365
10.6.2	产品水的成本及其组成	366
10.6.3	成本估算的方法	372
10.6.4	成本估算的可靠性	371
10.6.5	与化石燃料海水淡化厂的经济比较	375
10.6.6	水的成本和价格	375
10.6.7	融资	376
	参考文献	376

第5篇 其他海水淡化技术与工程应用

第11章	太阳能和风能海水淡化技术	377
11.1	太阳能海水淡化	377
11.1.1	太阳能采集系统	377
11.1.2	直接法太阳能海水淡化	378
11.1.3	间接法太阳能海水淡化	379
11.1.4	盐度梯度太阳池脱盐	382
11.2	风能海水淡化	385
	参考文献	385
第12章	其他制取淡水技术	387
12.1	电容吸附法脱盐	387
12.1.1	脱盐原理	387
12.1.2	脱盐特性	388
12.1.3	应用领域	389
12.1.4	存在问题及展望	390
12.2	气体水合物法	390
12.2.1	水合物法的基本原理	390
12.2.2	水合物的结构	390
12.2.3	水合物生成条件	392

12.2.4	水合物的性质	396
12.2.5	水合物法海水淡化	398
12.3	嵌镶离子交换膜压渗析	401
12.3.1	嵌镶膜脱盐的基本原理	401
12.3.2	嵌镶膜的制造方法	402
12.3.3	压渗析淡化试验	403
12.4	冰山取水	403
12.4.1	开发冰山利用的出发点	403
12.4.2	冰山的探测	404
12.4.3	冰山的运输和保护	404
12.4.4	冰山淡化厂	404
12.4.5	经济性	405
12.5	应急救生离子交换药剂	406
12.6	溶剂萃取淡化	406
12.6.1	溶剂萃取法的基本原理	406
12.6.2	萃取剂的选择	407
12.6.3	混合萃取剂	408
12.6.4	原水含盐量对萃取性能的影响	408
12.6.5	萃取剂的回收	408
12.6.6	盐析剂	409
12.6.7	溶剂萃取法海水淡化过程	409
12.6.8	溶剂萃取法的优缺点	411
12.7	海水淡化方法的组合	412
12.7.1	方法本身的组合与方法之间的组合	412
12.7.2	发电-淡化组合	414
12.7.3	海水淡化与综合利用	416
	符号说明	422
	参考文献	422

第6篇 海水淡化产水的后处理和海水综合利用

第13章	海水淡化产水的后处理	424
13.1	海水淡化工程产水脱气处理	424
13.1.1	酸化脱气——脱 CO_2 气	424
13.1.2	加热脱气	424
13.1.3	真空式除气	424
13.1.4	除氧剂脱氧气	425
13.1.5	膜法真空脱氧	425
13.1.6	脱 H_2S 气	425
13.2	pH调整	425
13.3	消毒和杀菌	425

参考文献	125
第 14 章 海水淡化后浓缩水的综合利用和后处理	126
14.1 海水淡化后浓缩水综合利用的研究进展	126
14.2 海水淡化后浓缩水提钾	126
14.2.1 化学沉淀法	127
14.2.2 有机溶剂法	127
14.2.3 无机离子交换剂法	127
14.3 海水淡化后浓缩水提溴	127
14.3.1 水蒸气蒸馏法	128
14.3.2 空气吹出法	128
14.4 海水淡化后浓缩水制盐	129
14.4.1 离子交换膜电渗析浓缩海水制盐工艺流程	129
14.4.2 蒸发法制盐	131
14.5 海水淡化后浓缩水的后处理	131
参考文献	131

第 7 篇 各种水质标准和水质检测方法

第 15 章 水质指标和标准	433
15.1 淡化工程原水水质指标与分类	433
15.1.1 淡化工程原水水质指标	433
15.1.2 淡化工程原水分类	433
15.2 各类用水水质标准	434
15.2.1 生活饮用水水质标准	435
15.2.2 农用灌溉水水质标准	435
15.2.3 地面水环境质量标准	435
15.2.4 人工游泳池水质标准	436
15.2.5 工业用水水质标准	436
15.2.6 医药注射用水水质标准	437
参考文献	437
第 16 章 海水、卤水的水质分析	138
16.1 海水、卤水中阳离子分析	438
16.1.1 钾的测定	438
16.1.2 钠的测定	441
16.1.3 钙的测定	444
16.1.4 镁的测定	446
16.1.5 锰的测定	448
16.1.6 铁的测定	450
16.2 海水、卤水中阴离子分析	452
16.2.1 活性硅酸盐的测定	452
16.2.2 亚硝酸盐、硝酸盐的测定	455

16.2.3	硫酸盐的测定	458
16.2.4	氯化物的测定	461
16.2.5	碳酸盐和碳酸氢盐的测定	464
16.3	水质其他有关理化参数分析	465
16.3.1	游离二氧化碳的测定	465
16.3.2	pH 的测定	466
16.3.3	电导率测定	468
16.3.4	氯度与盐度测定	469
16.3.5	化学耗氧量 (COD) 的测定	470
16.3.6	总溶解固体的测定	471
16.3.7	水的硬度测定	473
	参考文献	475
	结语	476

第 1 篇 水资源概况和海水、咸水 淡化技术综述

第 1 章 水资源概况

1.1 世界水资源概况

水是生命的摇篮，是人类赖以生存和生产不可缺少的基本物质，是地球上不可替代的宝贵的基础自然资源，是生态环境的控制性要素之一，同时也是战略性的经济资源。水资源是一个国家综合国力的有机组成部分。展望未来，水资源匮乏正日益影响全球的经济发展与生态环境，甚至可能导致国家和地区间的冲突。联合国有关机构指出“水将成为世界最严重的资源问题”，“缺水问题将严重制约 21 世纪经济和社会发展并可能导致国家间的冲突”，“供水不足将成为一个深刻的社会危机，世界上在石油危机之后的下一危机便是水的危机”。缺水问题是一个世界性问题。

全球的水总储量为 13.86 亿 km^3 ，其中 96.5% 为海水，其他分布在陆地、大气和生物体中，约为 2.53%，其中多储存于冰川、雪盖和 750m 深度以上的地下，而可取用的河水、湖水及浅层地下水等仅占 0.2% 左右，这里还包括相当大一部分的苦咸水（表 1-1）。

表 1-1 世界水储量^[1]

水的类型	分布面积 万 km^2	水量 万 km^3	水深 / m	在世界储水量中的比例 %	
				占总储量	占淡水储量
1. 海洋水	36 130	133 800	3700	96.5379	
2. 地下水(重力水和毛管水)	13 480	2340	174	1.6883	
其中,地下淡水	13 480	1073	78	0.7597	31.4606
3. 土壤水	8200	1.65	0.2	0.0012	0.0141
4. 冰川与永久雪盖	1622.75	2406.41	1163	1.7362	68.6972
(1) 南极	1398	2160	1546	1.5585	61.6628
(2) 格陵兰	180.21	234	1298	0.1688	0.6801
(3) 北极岛屿	22.61	8.35	369	0.0060	0.0381
(4) 山脉	22.4	4.06	181	0.0029	0.1150
5. 水冻土底冰	2100	30.0	14	0.0216	0.8764
6. 湖泊水	206.87	17.64	85.7	0.0127	
(1) 淡水	123.64	9.10	73.6	0.0066	0.2768
(2) 咸水	82.23	8.54	103.8	0.0062	
7. 沼泽水	268.26	1.117	4.28	0.0008	0.0337
8. 河床水	148 800	0.212	0.11	0.0002	0.0061
9. 生物水	51 000	0.112	0.002	0.0001	0.0002
10. 大气水	51 000	1.29	0.025	0.0009	0.0358
水的总储量	51 000	138 598.461	2718	100	
其中,淡水储量	14 800	3502.921	235	2.5274	100

1.2 我国水资源概况和用水紧张状况

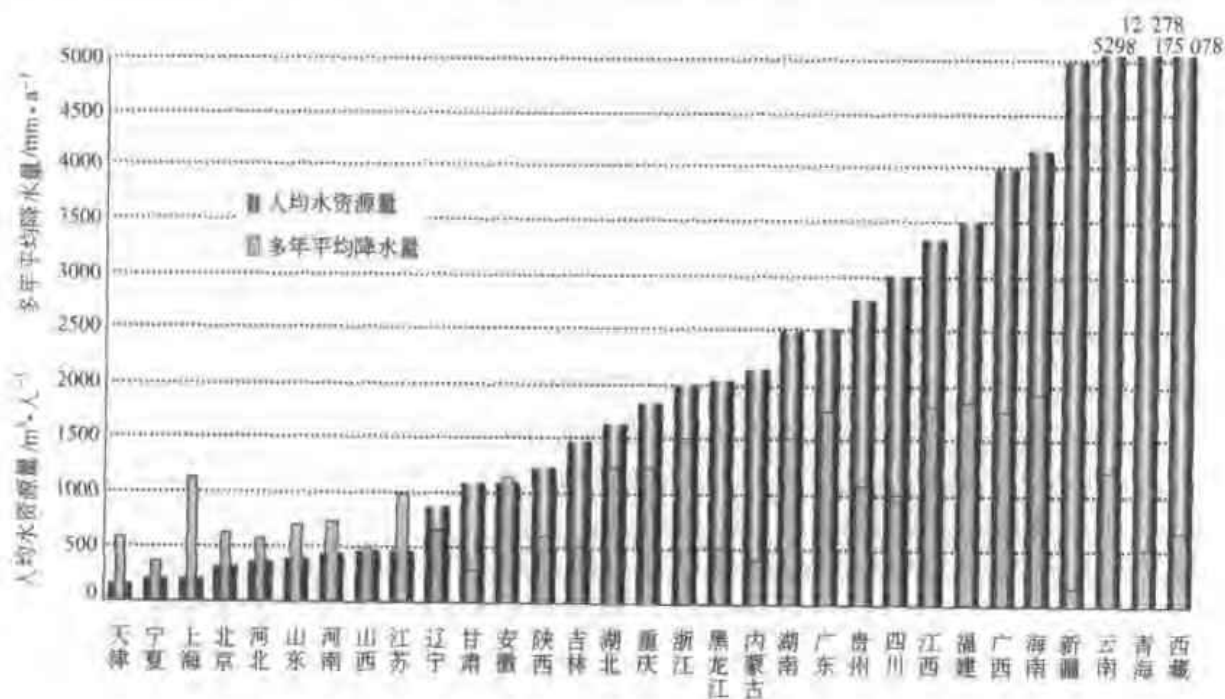
我国水资源总量为 2.8 万亿 m^3 ，虽居世界第 6 位，但人均水资源量 2220 m^3 ，为世界人均的 1/4。在世界上 153 个国家和地区的统计中，排名 121 位，表 1-2 和表 1-3 分别给出了一些国家平均年径流量、人均水量、单位面积水量以及我国分区多年平均年降水量及水资源量。另外，我国水资源在区域分布上很不均匀，特别是北方地区，耕地面积占全国的 59.2%，人口占全国的 44.3%，而水资源仅占全国的 14.7%；由于我国处于东亚季风区，水量（降水和径流）年内和年际变化大，全国各地几乎每年都有旱灾发生，以黄河流域最甚；全国有 300 多个城市缺水，尤其是北方地区，几乎所有城市都严重缺水，如大连、天津、烟台、青岛人均水资源占有量都在 200 m^3 左右；全国占地面积大于 500 m^2 的岛屿有 6500 多个，其中绝大部分属严重缺水。据 1999 年《中国水资源公报》报道，我国天津、宁夏、上海、北京、河北、山东、河南、陕西、江苏、辽宁等 10 个省级行政区人均水资源量低于 1000 m^3 ，而人均水资源量低于 500 m^3 ，按我国有关缺水标准已为极度缺水，需调水才能解决问题。图 1-1 给出了我国各省市人均水资源量以及多年平均降水量。据有关部门估计，2000 年全国城市年缺水量达 400 亿 m^3 ，全国因缺水影响的国民产值达 2400 亿元人民币；2030 年前中国工业缺水量将达到 600 亿 m^3 以上。如果不采取有效措施，届时因缺水造成的损失将更加巨大。表 1-4 和表 1-5 分别表明全国用水增长情况和 2030 年全国各流域片供需分析预测。

表 1-2 一些国家平均年径流量、人均水量、单位面积水量^[1]

国 家	平均年径流量 亿 m^3	人口/万人	人均水量 / $\text{m}^3 \cdot \text{人}^{-1}$	耕地 /万 hm^2	单位面积水量 / $\text{m}^3 \cdot \text{hm}^{-2}$
巴西	51 912	11 909	43 700	3233	713.6
前苏联	47 140	26 880	17 600	22 667	92.4
加拿大	31 220	2409	129 600	4360	318.3
美国	29 702	22 980	12 920	18 933	69.7
印度尼西亚	28 113	14 750	19 000	1640	733.3
中国	27 115	103 100	2632	10 000	117.3
印度	17 800	69 389	2450	16 167	48.1
日本	4500	11 765	3825	433	561
墨西哥	4100	6920	5925	1800	101.2
澳大利亚	3450	1493	23 100	1693	90.5
新西兰	3000	317	94 640	47	2857.1
法国	2000	5396	3706	1720	51.7
意大利	1850	5624	3290	1240	66.7
巴基斯坦	1830	8370	2186	2027	40.1
智利	1770	1140	1526	480	183.9
联邦德国	1700	6170	2755	773	97.7
英国	1600	5579	2868	687	103.5
伊朗	1170	3745	3124	1900	30.2
埃及	555	4293	1300	333	74
阿富汗	500	2204	2270	467	47.6
全世界	468 900	451 000	10 340	132 600	156.8

表 1-3 全国分区多年平均年降水量及水资源量 (1956~1979 年)^[1]

河 流	计算面积 /km ²	降水情况		径流总量 /亿 m ³	地下水量 /亿 m ³	水资源量 /亿 m ³
		降水深度/mm	降水量/亿 m ³			
黑龙江	903 418	496	4476	1166	431	1352
辽河及其他河流	345 027	551	1901	487	194	577
海河、滦河	318 161	560	1781	288	265	421
黄河	794 712	464	3691	661	406	744
淮河及山东诸河	329 211	860	2830	741	393	961
长江	1 808 500	1071	19 360	9513	2464	9613
东南沿海诸河	239 803	1758	4216	2537	613	2592
珠江及华南诸河	580 641	1544	8967	4685	1116	4708
西南诸河	851 406	1089	9346	5853	1544	5853
内陆河	667 443	158	5321	1164	862	1304
全国	6 838 322	648	61 889	27 115	8288	28 125

图 1-1 我国各省市人均水资源量以及多年平均降水量^[2]表 1-4 全国用水增长情况^[8]

年 份	农业和农村生活		工 业		城 市 生 活		总计 /亿 m ³	人均用水 量/m ³
	用水量/亿 m ³	所占比例/%	用水量/亿 m ³	所占比例/%	用水量/亿 m ³	所占比例/%		
1949 年	1001	97.1	24	2.3	8	0.6	1031	187
1959 年	1938	94.6	96	4.7	14	0.7	2048	316
1965 年	2545	92.7	181	6.6	18	0.7	2744	378
1980 年	3912	88.2	457	10.3	68	1.5	4437	450
1993 年	4055	78.0	906	17.4	237	4.6	5198	445
1997 年	4198	75.3	1121	20.2	247	4.5	5566	458

表 1-5 2030 年全国各流域片供需分析预测^[3]

分 区	当地供水 量 亿 m ³	调入量 亿 m ³	调出量 亿 m ³	可供水量 亿 m ³	利用量 亿 m ³	利用率 %	需水量 亿 m ³	缺水量 亿 m ³	缺水率 %
松辽河流域片	746			746	721	37.4	759	13	1.8
海滦河流域片	352	135		487	311	73.8	539	52	9.7
淮河流域片	611	130		774	609	62.4	815	41	3.1
黄河流域片	113	85	30	528	443	59.6	535	7	1.3
长江流域片	2319		320	2349	2647	27.5	2341	1	0.0
珠江流域片	1095			1095	989	21.0	1006	1	0.1
东南诸河流域片	344			344	328	16.7	345	1	0.2
西南诸河流域片	126			126	126	2.2	127	1	0.6
内陆河流域片	619			619	635	48.7	652	12	1.8
北方 5 片	2825	350	30	3175	2710	59.6	3300	125	3.8
南方 4 片	3815		320	3815	4090	18.5	3819	4	0.1
全国	6640	350	350	6990	6800	24.7	7119	129	1.8

面对着日益缺水形势，中央和地方政府近年来加大投资力度，采取了一系列有效措施，如兴建大型蓄水工程，有计划实施跨流域调水工程，加大节约用水和废水回用力度等，使淡水紧缺形势得到一定程度缓解。如 1983 年竣工的“引滦入津”工程，通过三次加压将滦河水引入天津，极大地缓解了天津市的工业生产和生活用水紧缺；大连市完成的“引碧入连”工程，将碧流河水引入大连，缓解了大连市的用水紧张；山东青岛的“引黄济青”工程，每年为青岛提供黄河水 1 亿多立方米，为青岛市的经济发展和生活水平提高提供了保障。以上措施的采取，使我国的沿海城市和地区的供水状况得到较大改善，但是，由于我国沿海经济的快速发展以及人民生活水平的较大提高，部分沿海城市的供水仍然不能满足发展需求，环渤海地区大部分城市缺水严重，尤其是海岛及个别地区的缺水形势非常严峻。天津引滦入津完成后，经过十几年的发展又出现水资源的不足，特别是 2000 年我国北方地区出现了多年不遇的干旱，天津市供水告急，中央不得不紧急调用 1 亿 m³ 黄河水来临时解决天津的水荒；大连市已经完成三期引碧流河工程，原来测算可保证大连市 2005 年的供水，工程完工不久就出现新的水资源不足，不得不从更远的英纳河再度引水，但新增的淡水不足，只能从 300 多公里之外的大洋河引取，吨水成本将超过 10 元，不仅工程浩大，也给人民的用水造成较大的经济压力，2000 年的干旱使得大连的碧流河水库达到了死库容，严重的缺水迫使大连市政府关闭了洗车和大部分洗浴行业，对用水大户采取了严格的限水措施……另外，2000 年的干旱对我国北方沿海城市造成的冲击是空前的，山东的烟台、威海、青岛地区的用水出现明显不足。威海市面对严峻的缺水局面，出台了每户月供水 6t，超出指标以每吨 40 元收费的限制措施……

我国江河湖海普遍遭受到污染。七大水系，除珠江和长江外，其他水系水质多在Ⅳ类和Ⅴ类，湖泊富营养化严重，不少水质劣于Ⅴ类，沉积物也是严重的长期潜在的污染源。

全国城市供水 30% 靠地下水，北方城市达 59%，水质普遍恶化，特别是北方有 90% 以上城市的地下水受到不同程度的污染；沿海地区，地下水超采引起海水入侵，土地盐碱化。另外，北方和西北地区地下水中相当大部分为苦咸水。

参 考 文 献

- 1 方子云，水资源保护工作者手册，南京：河海大学出版社，1988
- 2 中华人民共和国水利部，中国水资源公报，1999
- 3 钱正英，张光斗，中国可持续发展水资源战略研究报告集，第一卷，北京：中国水利水电出版社，2001

第2章 淡化工程原水的组成和性质

2.1 淡化工程原水来源与组成

人们经常将在地球表面覆盖的地表水和地球内部埋藏的地下水通称为天然水。地表水包括海洋、江河、湖泊、沼泽、冰川等。地下水包括地下河流、地下湖泊、地下卤水、地下矿井水、地层渗透水等。天然水体中有溶解的无机物、有机物和气体,还含有颗粒态悬浮物质、生物体等。由于水体与岩石、矿物、土壤及生物接触,天然水的成分很复杂。同时由于人类的活动,三废的排放,使天然水受到不同程度的污染,更使天然水的成分变得极其复杂。

天然水中如海水中已检出化学元素 80 余种,至于各种污水成分更是极其复杂。各类水体中检测出 2221 种有机物,其中饮用水检出 765 种有机化合物,其中 117 种属于致癌类化合物^[1]。人们对饮用水的安全性越来越关切。在 20 世纪 50 年代人们主要重视水的感官性状指标,如浊度、色度、嗅和味;到了 60 年代重视细菌、微生物指标;70~80 年代重视重金属对人体危害;现在随着有关低分子有机污染物对人体危害报道增多,有机物与重金属是目前多发致癌、致畸、致突变的主要原因,国际上对饮用水标准中的有机物含量要求越来越严格。由于饮用水标准的提高和高质量水的需求,对淡化产水要求增加,无论是苦咸水或海水淡化以及废水回用,原水中的矿化度或含盐量以及各种无机、有机成分直接影响淡化工艺方法的选择和产水的成本。

2.1.1 河流水组成

河流水的化学成分与其流经区域的地质、气候、地理位置以及经济发展状况等有关。对于未经污染的河水化学成分的平均含量见表 2-1。

表 2-1 未经污染的河水化学成分的平均含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

区 域	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe	SiO_2	总量
北美洲	68	20	8	1	21	5	9	1.4	0.16	9	142.56
南美洲	31	4.8	4.9	0.7	7.2	1.5	4	2	1.4	11.9	69.4
欧洲	95	24	6.9	3.7	31.3	5.6	5.4	1.7	0.8	7.5	181.9
亚洲	79	8.4	8.7	0.7	18.4	5.6	9.3		0.01	11.7	141.81
非洲	43	13.5	12.1	0.8	12.5	2.8	11	-	1.3	23.2	120.2
澳洲	31.6	2.6	10	0.05	3.9	2.7	2.9	1.4	0.3	3.0	59.35
世界平均值	58.4	11.2	7.8	1	15	4.1	6.3	2.3	0.67	13.1	129

世界各大洲河水中阳离子和阴离子含量顺序大致有以下规律:

$$\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$$

$$\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$$

其溶解盐平均浓度约为 $500\text{mg}/\text{kg}$ 。

我国的主要河流水以重碳酸盐类水分布最广,如黄河、长江、淮河、钱塘江水都属重碳

酸盐类型。河水矿化度则从东南沿海向西北内陆逐渐增加。东南沿海地区河水矿化度低于 50mg/L，到西北内陆，远离海洋，干旱少雨，河水矿化度均大于 1000mg/L。长江上游云贵高原区河水矿化度在 100~200mg/L，在横断山脉北部和西藏高原边缘地区河水矿化度则增加到 300~500mg/L，黄河上游河水为重碳酸钙型，兰州段河水矿化度约 300mg/L，包头段矿化度升为 500mg/L，继续往东流时矿化度逐渐降至 350mg/L 左右。长江水为重碳酸钙型，从宜昌至南通段江水矿化度约 200mg/L，变化很平稳^[2]。

2.1.2 咸水与卤水的组成

卤水按其所处位置分为地表卤水和地下卤水，前者为盐碱地地区闭塞湖畔环境中，由于气候干燥，湖水不断蒸发浓缩，水体中溶解的盐类达到饱和溶解度时结晶析出沉淀，形成盐湖并伴随着大量的含盐饱和卤水，我国西北地区遍布大小盐湖 2000 多个，皆属于此类卤水。地表卤水一般含有高浓度的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子，同时含有相当浓度的 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$ 和 Br^- 等离子，水体中结晶盐类有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （石膏）、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （天然碱）、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （水碱）、 NaCl （食盐）、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （芒硝）、 Na_2SO_4 （无水芒硝）、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （泻利盐）、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （六水泻盐）、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （光卤石）、 $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ （钾食盐）、 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （钾盐镁矾）、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （水氯镁石）等。地下卤水是处于地层深部与古生盐矿并存的卤水，以及与含油地质构造有关的高矿化度油田水。地下卤水也含有较高浓度的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子，同时含有相当浓度的 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$ 、 Br^- 、 I^- 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子。油田水中含有较高浓度的 I^- 、 Br^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$ 为其特征。如山东省东营市地下盐矿矿床面积达 600km²，储量近 6000 亿 t，盐矿上部卤水矿面积达 800km²，埋深 2500~3000m，储量 35 亿 t，矿化度 160~280g/L，最高达 353g/L，卤水单层厚度 8~25m，最厚单层 35m，属 CaCl_2 型卤水。山东胜利油田地下矿井含盐 1000~8000mg/L，高矿化度油田水矿化度 5000~50 000mg/L，有的油田高达 20 万 mg/L。

按照化学成分，可将卤水分为碳酸盐类型、硫酸盐类型、硝酸盐类型、硼酸盐类型和氯化物类型五类。

① 碳酸盐类型卤水含有高浓度的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ，同时含有 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，其 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量很少，甚至为痕量。卤水中结晶盐类有 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 ，以及痕量的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ，可认为是 $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-$ ， SO_4^{2-} ， HCO_3^- ， $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系。

② 硫酸盐类型卤水含有高浓度的 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，同时含有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，共存的结晶盐有 NaCl 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ，属于 Na^+ ， $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ， $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系。

③ 氯化物类型卤水含有高浓度的 Cl^- ，同时含有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子，共存的盐结晶有 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 CaSO_4 等，属于 Na^+ ， Mg^{2+} ， $\text{Ca}^{2+}(\text{K}^+) \parallel \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系。

④ 硝酸盐类型卤水主要盐分是 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 KCl 等，属于 Na^+ ， $\text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-$ ， SO_4^{2-} ， $\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系。

⑤ 硼酸盐类型属于 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} - H_2O 体系。

我国的盐湖中,青海柴达木盆地以硫酸镁-氯化物型为主,新疆以硫酸盐型为主,内蒙古以碳酸盐型为主,西藏以碳酸盐-硫酸盐型盐湖为主,西藏的扎布耶盐湖的锂、硼、钾的浓度之高更是闻名于世。山东东营市黄河三角洲地下卤水属氯化物型,矿化度 $160 \sim 280 \text{g/L}$,钾、钠、氯和溴比海水高 $2 \sim 16$ 倍,钙、镁、锂和碘比海水高 $20 \sim 560$ 倍,而镁、硼与海水相当, SO_4^{2-} 比海水低。而莱州湾羊口盐场地下卤水属硫酸盐型,见表 2-2。

表 2-2 山东东营及羊口盐场的盐井地下卤水离子含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

离子	东风 10	营 65	河 82-2	莱 59	新东风 10	羊口盐场	天然雨水/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
K^+	0.98	0.84	0.82	1.24	6.43	0.99	0.387
Na^+	45.1	60.0	62.2	70.3	79.5	37.9	10.773
Ca^{2+}	8.66	8.76	11.2	20.0	35.5	1.07	0.412
Mg^{2+}	1.23	1.10	1.01	1.75	1.01	5.99	1.294
Sr^{2+}	1.29	1.52	3.54	2.26	2.99	0.015	0.008
Li^+	0.034	0.032	—	—	0.013	0.000 15	1.73×10^{-4}
F	0.000 33	0.0019	0.0037	0.004	0.0033	—	0.0013
Cl	90.8	111	123	143	196	61.1	19.344
Br	0.15	0.24	0.31	0.13	0.31	0.31	0.067
I	0.0088	0.012	0.19	0.02	0.034	0.000 42	38×10^{-6}
B	—	0.0035	—	—	—	—	0.004
SO_4^{2-}	0.003	0.002	0.004	0.07	0.16	8.03	2.712
Ba $^{++}$	0.82	0.13	0.61	0.1	0.023	—	$(1 \sim 10) \times 10^{-6}$
Fe	0.068	—	0.11	0.089	0.019	—	$(0.1 \sim 62) \times 10^{-6}$
矿化度	157	184	214	251	320	118	35

青海柴达木盆地包括青海湖有 33 个湖泊,其中淡水湖泊 1 个,半咸水-咸水湖泊 7 个,盐湖 25 个。诸盐湖平均含盐量为 332.4g/L ,比海水高出近 10 倍,最高可达 526.46g/L ,盐湖主要离子含量见表 2-3。

表 2-3 青海柴达木盆地盐湖主要离子含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

湖 名	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-
希里沟湖	78 982	1636	11 112	484.1	121 131	47 251	250.5	175.9
柴凯湖	106 375	1571	11 340	414.9	187 705	16 381	39.7	108.3
朵海	27 333	230	4176	304.6	45 260	13 088	141.9	33.9
大柴达木湖	88 387	3222	9697	453.0	155 892	16 567	122.0	175.0
小柴达木湖	106 386	3520	13 414	417.0	18 346	31 584	247.0	0
朵斯库勒湖	76 948	4511	29 592	406.0	175 757	45 235	471.0	190.0
西台吉乃尔湖	103 267	6895	13 650	294.0	188 047	23 996	35.0	143.0
德宗马海	107 431	3164	15 689	175.1	175 120	52 849	426.4	385.9
涩聂湖	94 495	7266	18 213	274.2	189 136	22 569	77.4	293.5
大别勒湖	81 972	8466	30 999	101.2	177 492	63 112	739.0	372.3
小别勒湖	10 948	8928	81 572	84.4	262 099	12 327	337.0	224.6
青海湖	3969	157.2	797.14	12.819	5846.36	2377.64	521.66	678.84

卤水中主要阳离子含量为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \geq \text{K}^+$; 阴离子毫无例外的是 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 。这与世界一些较大的淡水湖以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 为主是不同的。

新疆境内共有大小湖泊(含盐湖)220 多个,其中卤水湖或盐湖有 100 多个。湖面积大于 1km^2 的湖泊有 200 多个,占全国湖泊总数的 7.14%,湖泊面积占全国湖泊总面积的

17.74%。根据湖泊含盐量分为淡水湖（矿化度 $\leq 1\text{g/L}$ ）、微咸水湖（矿化度 $1\sim 34\text{g/L}$ ）、咸水湖（矿化度 $35\sim 49\text{g/L}$ ）、盐湖（或卤水湖）（矿化度 $\geq 50\text{g/L}$ ）和干盐湖等5种湖泊类型。

新疆不同类型盐湖卤水成分见表2-4。

表 2-4 新疆不同类型盐湖卤水成分/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

盐湖类型	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Li^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_2O_2
碳酸盐型	5.18	0.98	0.06	0.02	0.003	38.39	34.63	7.71	10.67	2.48
硫酸盐型	硫酸钠亚型	54.04	1.89	12.67	—	0.007	110.26	15.46	0.58	0.28
	硫酸镁亚型	43.65	0.93	6.70	0.41	0.005	74.31	13.91	—	0.14
氯化物型	51.18	0.98	0.06	0.02	0.003	38.39	34.63	7.71	10.67	2.48
硝酸盐型	15.49	17.50	72.04	1.97	0.007	243.36	2.70	0.59	—	0.27

新疆盐湖卤水属于高矿化含盐卤水，约有50种化学成分，其中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等含量最多，占盐湖卤水离子总含量的99%，是主要离子成分。主要阴离子含量顺序： $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ （ HCO_3^- ），主要阳离子 $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ 或 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ （见表2-5）。

表 2-5 新疆盐湖主要离子含量/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

湖名	矿化度 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH值	相对 密度	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
艾丁湖	336.46	7.49	1.220	5554.99	13.33	49.20	7.58	0	3.28	617.01	5007.88
哈密南湖	306.87	7.12	1.210	5051.42	69.20	63.49	25.31	0	1.30	150.83	5059.33
巴里坤北湖	323.24	7.25	1.19	3568.33	98.78	2109.0	17.76	0	30.88	372.78	5390.46
巴里坤南湖	244.75	7.60	1.172	2629.13	67.52	1682.98	26.42	0	37.79	248.52	4119.85
伊吾湖(西)	299.27	7.39	1.204	3334.32	93.75	1937.62	11.54	0	16.48	317.08	5043.93
伊吾湖(中)	230.22	7.42	1.163	2549.27	77.57	1494.06	11.10	0.43	13.21	260.52	3858.03
伊吾湖(东)	280.23	7.49	1.192	3163.66	88.17	1740.48	13.32	0	15.31	370.21	4620.39
玛纳斯湖	341.73	6.87	1.241	2277.04	288.79	3621.70	0	0	47.78	750.70	5439.76
阿牙克库木湖	205.97	6.90	1.115	2121.97	27.97	674.51	22.04	0	28.38	107.98	2709.95
达坂城东湖	68.61	8.36	1.070	1047.92	5.29	52.41	9.75	1.52	6.54	271.37	816.25
乌勇布拉克湖	353.24	5.57	1.2550	751.84	354.37	6113.25	142.37	0	5.71	28.27	6735.97
艾比湖	76.66	8.03	1.063	917.94	12.42	367.17	0	2.17	8.25	341.07	946.41

2.1.3 海水组成

海水中溶解着各种盐分，以其来源看，海水应含有地球上所有的元素，但限于分析技术水平，目前仅测定了80多种，这些元素构成海水中各种有机物和无机物。溶于海水的化学元素虽多，但其含量差别极大。除了组成水的氢和氧以外，每千克海水中含量在 1mg 以上的元素只有12种，即氯、钠、镁、硫、钙、钾、溴、碳、锶、硼、硅和氟，它们约占海水中全部元素含量的99.9%，它们形成了5种阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} ，以及6种阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 F^- ，共11种离子成分，分别称为海水中大量元素和主要成分。由于这些成分在海水中的含量较大，各成分浓度间的比值近似恒定，生物活动对其浓度影响不大，在海水中性质比较稳定，又称为保守元素。但其中的Si虽然含量超过 1mg/kg ，但由于其含量受生物活动的影响较大，性质也不稳定，不属于保守元素。除12种大量元素之外的几十种元素，一般称为微量元素。磷、氮、硅等对海洋植物生长有关的元素，称为营养元素，当其含量很低时，会限制植物的正常生长，研究这些元素分布变

化对海洋生产力有重要意义。

海水中主要离子组成见表 2-6。

表 2-6 海水中主要离子 ($S=35$)

离 子	含量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	氯度比值	离 子	含量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	氯度比值
Cl^-	19.354	0.9889	Na^+	10.77	0.5560
SO_4^{2-}	2.712	0.1400	Mg^{2+}	1.290	0.0665
Br	0.0673	0.00347	Ca^{2+}	0.4121	0.02127
F	0.0013	0.000067	K^+	0.399	0.0206
HCO_3^-	0.142	0.00735	Sr^{2+}	0.0079	0.00041
B(总量)	0.0045	0.000232			

注: S 为盐度。

海水中的元素除了以离子状态存在以外,也有以络合体形式存在,表 2-7 所列为海水中主要离子自由态与络合态分配,可见海水中阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 以自由离子形态存在数量分别占离子总量的 98.4%、97.6%、70.2%和 48.6%,阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、F 和 CO_3^{2-} 以自由离子形态存在数量分别占离子总量的 97.6%、45.1%、50.2%和 2.95%。

表 2-7 海水中主要离子自由态与络合态分配^[6]

(101.33kPa, 25℃, $S=35$, $\text{pH}=8.12$)

项 目	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
自由离子 M, %	98.4	97.6	70.2	48.6
MCl %	—	—	18.2	31.8
MSO ₄ %	1.56	2.33	11.2	19.3
MF %	—	—	0.07	0.01
MCO ₃ %	0.01	0.02	0.16	0.11
MHCO ₃ %	0.03	0.08	0.14	0.10
MB(OH) ₄ %	—	—	0.03	0.02
合计	100.02	100.03	100.00	99.91

项 目	Cl	SO ₄ ²⁻	F	CO ₃ ²⁻	B(OH) ₃
自由离子 A %	97.6	45.1	50.2	2.95	15.2
H ₂ A %	—	—	—	0.56	—
HA %	—	—	—	75.1	84.1
NaA %	—	25.9	—	2.22	—
KA %	—	0.85	—	0.07	—
MgA %	1.77	21.1	47.8	3.66	3.06
CaA %	0.60	7.05	1.99	0.49	0.11
NaHA %	—	—	—	10.5	—
KHA %	—	—	—	0.34	—
MgHA %	—	—	—	3.31	—
CaHA %	—	—	—	0.44	—
合计	99.97	100.00	99.99	99.94	100.07

注: M 代表阳离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ; A 代表阴离子,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、F⁻、 CO_3^{2-} 、 B(OH)_3 。

表 2-8 所列为大洋海水主要离子平均浓度。尽管海水盐度可以不同,但其所含主要离子浓度比值几乎保持恒定,称为海水组成恒定性原理。表 2-9 所列为天然海水主要离子浓度与氯度的比值变化。

表 2-8 大洋海水主要离子平均浓度/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ⁽¹⁾

盐度 S	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Sr^{2+}	B	Cl	SO_4^{2-}	Br	F^-	HCO_3^-
5	1.539	0.185	0.058	0.057	0.001	0.001	2.763	0.387	0.010	0.0002	0.020
10	3.078	0.370	0.118	0.114	0.002	0.001	5.527	0.775	0.019	0.0004	0.041
15	4.617	0.555	0.177	0.171	0.003	0.002	8.290	1.162	0.029	0.0005	0.061
20	6.156	0.739	0.235	0.228	0.005	0.003	11.054	1.550	0.038	0.0007	0.081
25	7.695	0.924	0.294	0.285	0.006	0.003	13.817	1.937	0.048	0.0009	0.101
30	9.234	1.109	0.353	0.342	0.007	0.004	16.581	2.325	0.058	0.0011	0.122
35	10.773	1.294	0.412	0.399	0.008	0.004	19.344	2.712	0.067	0.0013	0.142
40	12.312	1.479	0.471	0.456	0.009	0.005	22.107	3.099	0.077	0.0015	0.162

(1) 摘自 Riley J P, Skirrow G (Editors). Chemical Oceanography. Vol 1. New York: Academic Press, 1975. 558.

表 2-9 天然海水主要离子浓度与氯度的比值变化⁽⁵⁾

离子浓度与氯度比值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	样品数目
[Na^+]/氯度	0.5555	± 0.0007	0.5572	0.5535	49
	0.5567	± 0.0007	0.5576	0.5555	93
[Mg^{2+}]/氯度	0.066 92	$\pm 0.000 04$	0.067 13	0.066 69	66
	0.066 67	$\pm 0.000 07$	0.066 89	0.066 41	91
[SO_4^{2-}]/氯度	0.1400	± 0.0002	0.1406	0.1394	345
[Ca^{2+}]/氯度	0.021 26	$\pm 0.000 04$	0.021 34	0.021 15	66
	0.021 28	$\pm 0.000 06$	0.021 50	0.021 10	81
[K^+]/氯度	0.0206	± 0.0002	0.0209	0.0203	54
	0.0206	± 0.0002	0.0209	0.0203	84
[HCO_3^-]/氯度	0.007 49	$\pm 0.000 08$	0.007 91	0.007 07	—
[B 总量]/氯度	0.000 240	$\pm 0.000 005$	0.000 264	0.000 222	—
[Sr^{2+}]/氯度	0.000 40	$\pm 0.000 02$	0.000 41	0.000 38	58
	0.000 42	$\pm 0.000 02$	0.000 44	0.000 40	38
[F^-]/氯度	0.000 067	$\pm 0.000 001$	0.000 090	0.000 064	300

2.2 海水性质

2.2.1 海水氯度与盐度

2.2.1.1 海水氯度

海水氯度和盐度是海水的重要性质，也是海洋科学研究中重要的参数。最早的氯度和盐度定义是 1899 年在瑞典斯德哥尔摩举行的第一次国际海洋会议决定，由 M. Knudsen 教授为首的专门委员会在 1901 年提出的。

氯度定义为：1kg 海水中，将溴、碘以氯置换后其所含氯的总质量 (g)。

并规定了测定海水氯度的标准方法，一般称为 Knudsen 方法，即使用摩尔 (Mohr) 的银量法。该法使用专门的氯度滴定管及海水移液管。测定氯度的硝酸银滴定液用专门制作的标准海水标定，标准海水的氯度当时使用 KCl 为标准测定，当时氯相对原子质量为 35.453，钾的相对原子质量为 39.136。测定结果用 Knudsen 海洋水文表查算。

在用硝酸银溶液滴定海水时，实际上海水的氟、氯、溴、碘卤素离子全部变为卤化银沉

淀,为了实际使用方便,简单地将卤素离子产生的卤化银沉淀全部看作氯化银沉淀,以此确定海水氯度。

标准海水是封装在玻璃安瓿中的,在长期储存时其氯度标准会发生小量的变化,同时制备的标准海水数量有限,不可能永久使用,为此提出了用原子量银定义海水氯度的永久标准。

J. P. Jacobsen 和 M. Kundsén 在 1938 年对海水氯度重新定义如下:“海水水样的氯度 (Cl) 在数值上等于刚好沉淀 0.328 523 4kg 海水水样所需的原子量银的质量 (g)。”

原子量银是指 1938 年进行原子量重新测定时使用的纯银。这种纯银系由 Hönigschmid 教授制备的,共 100g,作为海水氯度永久标准而保存在 Danish 水文实验室^[5]。

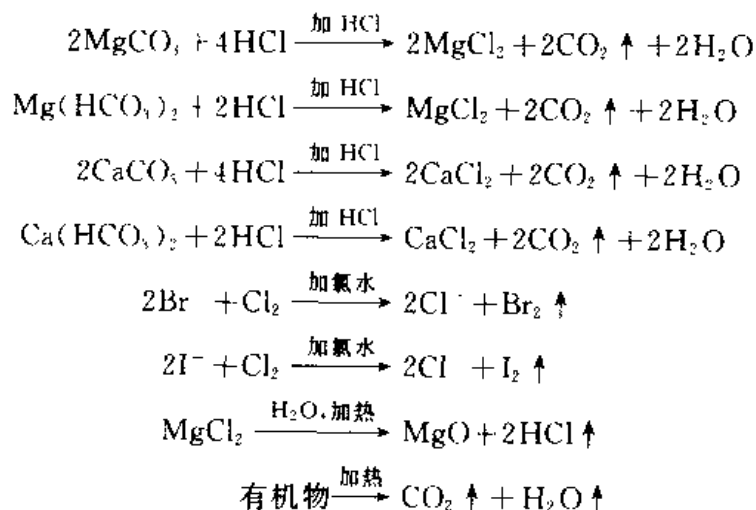
IAPSO (国际海洋物理科学协会) 标准海水服务处现设在英国沃姆莱 (Wormley) 英国海洋研究所化学研究室,生产 IAPSO 标准海水,为全世界海洋科学工作者提供测定海水氯度和盐度 (或相对电导率 K_{15} 值) 的标准。为了我国海洋科学工作者使用方便,中国海洋大学标准海水厂生产中国标准海水,其氯度和盐度值 (或 R_{15} 值) 是根据 IAPSO 标准海水标准测定的。

2.2.1.2 1978 年实用盐标与海水实用盐度

海水盐度 (S) 最早的定义是 1901 年 Kundsén 教授提出的:“1kg 海水将溴、碘以氯置换,碳酸盐变为氧化物,有机物全部氧化后,其所含固体的总质量 (真空中质量, g)。”

Kundsén 教授规定了海水盐度的测定方法:用天平准确称取一定量的海水,用盐酸酸化以后加氯水氧化,在水浴上蒸发,在蒸发过程中,再加一次氯水氧化,蒸干后在 150℃ 烘干 24h,再在 380℃ 和 480℃ 分别烘干 48h,最后称重,换算为 1kg 海水固体物含量即为海水盐度值。

在上述测定过程中发生了如下的化学反应:



测定过程中,海水中部分 Cl^- 以 HCl 形式挥发掉,可根据测定前后测定 Cl^- 含量进行校正。

可见用该方法测得的盐含量并不是海水中真正的盐含量,是一种以实践为基础的定义性的相对盐含量,海水真正的盐含量直至目前也还无法准确测定。

经过众多海洋科学工作者多年的研究探讨,1982 年 1 月 1 日联合国教科文组织 (UNESCO)、国际海洋考察理事会 (ICES)、海洋研究科学委员会 (SCOR) 和国际海洋物理科学协会 (IAPSO) 等单位组织的海洋学常用表和标准联合专家小组 (JPOTS) 联合发

出通告,敦促世界所有海洋工作者自1982年1月1日起,正式起用1978实用盐标(PSS78)和1980年新的国际海水状态方程。

PSS78定义氯度值为19.374的IAPSO标准海水实用盐度值为35.000,这是考虑到实用盐度要与历史资料的统一性。然后找到了相对于溶液质量比 32.4356×10^{-3} 的超纯KCl水溶液,在温度15℃和一个标准大气压(101.33kPa)下实用盐度35.000的标准海水与此溶液的电导率比值恰好等于1.000 00,这种KCl溶液就作为实用盐度35.000的固定参考点。再用已知实用盐度的IAPSO标准海水加定量纯水稀释或在常温下蒸发浓缩配制一系列不同实用盐度的海水样品,用高精度的相对电导率仪测定这些海水样品与质量比为 32.4356×10^{-3} 的KCl溶液之间相对电导率 K_{15} 值,经过数据拟合得出了实用盐度 S 与 K_{15} 的经验关系式为:

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2}$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } a_0 &= 0.0080 & a_1 &= -0.1692 \\ a_2 &= 25.3851 & a_3 &= 14.0941 \\ a_4 &= -7.0261 & a_5 &= 2.7081 \\ \sum a_i &= 35.0000 & 2 \leq S \leq 42 \end{aligned}$$

此即为实用盐度定义式。

考虑到电导率温度系数的一致性,实际测量海水样品相对电导率 R_t ,是相同温度下海水样品电导率与具有实用盐度35.000的标准海水电导率的比值, R_t 与 R_{15} 之间有一微小的差值,用上式计算实用盐度时需加一修正值 ΔS ,其公式为:

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S$$

式中

$$\Delta S = \frac{t-15}{1+k(t-15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

$$\begin{aligned} b_0 &= 0.0005 & b_1 &= -0.0056 \\ b_2 &= -0.0066 & b_3 &= -0.0375 \\ b_4 &= 0.0636 & b_5 &= -0.0144 \\ k &= 0.0162 & \sum b_i &= 0.0000 \\ -2^\circ\text{C} \leq t \leq 35^\circ\text{C} \end{aligned}$$

已制订了新的海洋常用盐度计算表,通过海水电导盐度计测定海水样品的相对电导率 R_t 和温度 t ,不需用上述公式计算而直接查表得出相应的实用盐度值。

R_t 为海水样品温度 t (℃)时绝对电导率与盐度35.000的标准海水在相同温度下绝对电导率比值,即:

$$R_t = \frac{\bar{L}_{S,t}}{\bar{L}_{35,t}}$$

式中, $\bar{L}_{S,t}$ 可用电导率仪测定。 $\bar{L}_{35,t}$ 与 t 的关系为:

$$\bar{L}_{35,t} = 0.042\,933(c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + c_4 t^4) \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } c_0 &= 0.676\,697 & c_1 &= 2.005\,64 \times 10^{-2} \\ c_2 &= 1.104\,259 \times 10^{-4} & c_3 &= -6.9698 \times 10^{-7} \\ c_4 &= 1.0031 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

因此, 已知 t 可由上式计算得 $\bar{L}_{35,t}$, 由 $\bar{L}_{S,t}$ 和 $\bar{L}_{35,t}$ 可算得 R_t 及实用盐度 S 。

2.2.2 海水密度和 1980 年国际标准海水状态方程^[7]

2.2.2.1 国际标准海水的密度和国际标准海水状态方程

联合国教科文组织属下的国际海洋学图表与标准联合专家小组 (JPOTS) 已确定把经纯水稀释或用蒸发法浓缩的国际标准海水的密度 (ρ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 作为实用盐度 (S)、温度 (t , $^{\circ}\text{C}$) 和大气压 (p , bar, $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$) 的函数:

$$\rho(S, t, p) = \rho(S, t, 0) \cdot \{1 - p/K(S, t, p)\}$$

式中, $K(S, t, p)$ 是正割体模量。

1 个标准大气压 (表压, $p=0$) 下的海水密度可由下列方程计算:

$$\rho(S, t, 0) = \rho_w + (b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4)S + (c_0 + c_1 t + c_2 t^2)S^{3/2} + d_0 S^2$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } b_0 &= 8.244\,93 \times 10^{-1} & c_0 &= -5.724\,66 \times 10^{-3} \\ b_1 &= -4.0899 \times 10^{-4} & c_1 &= 1.0227 \times 10^{-4} \\ b_2 &= 7.6438 \times 10^{-5} & c_2 &= -1.6546 \times 10^{-6} \\ b_3 &= -8.2467 \times 10^{-7} & d_0 &= 4.8314 \times 10^{-4} \\ b_4 &= 5.3875 \times 10^{-9} & \rho_w &: \text{基准纯水密度} \end{aligned}$$

基准纯水是用取自地中海的深层海水经三次蒸馏制备的纯水, 其密度用下列方程计算:

$$\rho_w = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } a_0 &= 999.842\,594 & a_1 &= 6.793\,952 \times 10^{-2} \\ a_2 &= -9.095\,290 \times 10^{-5} & a_3 &= 1.001\,685 \times 10^{-4} \\ a_4 &= -1.120\,083 \times 10^{-7} & a_5 &= 6.536\,332 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

海水的正割体模量用下列方程表示:

$$K(S, t, p) = K(S, t, 0) + Ap + Bp^2$$

其中 $K(S, t, 0) = K_w + (f_0 + f_1 t + f_2 t^2 + f_3 t^3)S + (g_0 + g_1 t + g_2 t^2)S^{3/2}$

$$\begin{aligned} \text{式中 } f_0 &= 54.6746 & g_0 &= 7.944 \times 10^{-2} \\ f_1 &= -0.603\,459 & g_1 &= 1.6483 \times 10^{-2} \\ f_2 &= 1.099\,87 \times 10^{-2} & g_2 &= -5.3009 \times 10^{-4} \\ f_3 &= -6.1670 \times 10^{-5} & A &= A_w + (i_0 + i_1 t + i_2 t^2)S + j_0 S^{3/2} \\ i_0 &= 2.2838 \times 10^{-4} & i_2 &= -1.6078 \times 10^{-6} \\ i_1 &= -1.0981 \times 10^{-7} & j_0 &= 1.910\,75 \times 10^{-4} \\ B &= B_w + (m_0 + m_1 t + m_2 t^2)S \\ m_0 &= -9.9348 \times 10^{-7} & m_1 &= 2.0816 \times 10^{-8} \\ m_2 &= 9.1697 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

此方程称为 1980 年国际标准海水状态方程, 该方程适用于实用盐度为 $0 \sim 42$, 水温 t 为 $-2 \sim 40^{\circ}\text{C}$, 大气压力为 $0 \sim 100\text{MPa}$ 。

表 2-10 所列数值供检查上述方程的使用是否正确。

国际标准海水状态方程适用于大洋海水密度计算, 河口、海湾、近岸海水或内陆海水其化学组成可能不同于标准海水, 使用时可能会出现较大的偏差。

表 2-10 几个典型海水的密度

S	$t, ^\circ\text{C}$	p, MPa	$\rho(S, t, p)/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$K(S, t, p)$
0	5	0	999.966 75	20337.803 75
	5	100	1044.128 02	23643.525 99
0	25	0	997.047 96	22100.721 06
	25	100	1037.902 04	25405.097 17
35	5	0	1027.675 47	22185.933 58
	5	100	1069.489 14	25577.498 19
35	25	0	1023.343 06	23726.349 19
	25	100	1062.538 17	27108.945 04

2.2.2.2 中国近岸海水的密度和海水状态方程

陈国华等用磁力浮子密度计方法,详细研究了中国近岸海水密度,得出的黄河口渤海湾海水密度,胶州湾海水密度,长江口海水密度,杭州湾海水密度和珠江口海水密度测定值相对于1980年国际标准海水状态方程计算值平均偏差分别为 $46.4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $17.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(6.3 \sim 8.1) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(28.2 \sim 120.5) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(2.4 \sim 54.0) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [7~11]。

珠江口海水密度 ($\rho, \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 与实用盐度和温度 ($t, ^\circ\text{C}$) 关系如下^[9]:

$$\rho = a + bS^{1.2} + cS + eS^2$$

式中 $a = 1\,000.191 + 0.009\,251\,999t - 0.005\,373t^2$

$$b = 0.102\,804 - 0.004\,814t + 0.000\,117\,6t^2$$

$$c = 0.776\,285 - 0.001\,786t + 1.38 \times 10^{-3}t^2$$

$$e = 0.000\,168\,9 + 3.329 \times 10^{-5}t$$

公式标准偏差为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

杭州湾海水密度 ($\rho, \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 与实用盐度和温度 ($t, ^\circ\text{C}$) 关系如下^[10]:

$$\rho = a + bS^{1.2} + cS + eS^2$$

式中 $a = 999.9718 + 0.000\,412\,7t - 0.004\,57t^2$

$$b = 0.250\,643 - 0.000\,640\,1t - 0.000\,337\,2t^2$$

$$c = 0.7483 - 0.002\,039t + 0.000\,067\,76t^2$$

$$e = 0.000\,590\,3 - 0.000\,016\,9t$$

公式标准偏差为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

长江口海水密度为^[7]:

$$\rho = \rho_w + B_1S^{1.2} + B_2S + B_3S^{3.2} + B_4S^2$$

式中, ρ_w 为标准纯水密度值。

$$\rho_w = 999.842\,594 + 6.793\,952 \times 10^{-2}t - 9.095\,90 \times 10^{-3}t^2 + 1.001\,685 \times 10^{-4}t^3 -$$

$$1.120\,083 \times 10^{-6}t^4 + 6.536\,332 \times 10^{-9}t^5$$

$$B_1 = -0.070\,187\,63 + 2.358\,058 \times 10^{-2}t - 9.816\,499 \times 10^{-4}t^2 + 2.909\,451 \times 10^{-5}t^3 - 5.145\,927 \times 10^{-7}t^4$$

$$B_2 = 0.689\,709\,6 + 1.234\,062 \times 10^{-2}t - 1.156\,184 \times 10^{-3}t^2 + 2.243\,322 \times 10^{-6}t^3 + 7.683\,595 \times 10^{-8}t^4$$

$$B_3 = 3.379\,665 \times 10^{-3} + 1.335\,356 \times 10^{-4}t + 1.941\,641 \times 10^{-5}t^2 + 2.459\,122 \times 10^{-6}t^3 - 1.002\,083 \times 10^{-7}t^4$$

$$B_1 = -2.287\,495 \times 10^{-1} + 1.893\,682 \times 10^{-2}t - 3.225\,756 \times 10^{-6}t^2 - \\ 1.219\,577 \times 10^{-7}t^3 + 6.508\,086 \times 10^{-9}t^4$$

黄河口渤海湾海水密度 (ρ , $\times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 公式为^[8]:

$$\rho = \rho_s + 236.5 - 7.5514S$$

式中, ρ_s 为 1980 年国际标准海水状态方程计算的密度, $\times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; S 为实用盐度。

2.2.3 海水恒压比热容

不同盐度和温度下海水的恒压比热容 [$\text{J} \cdot (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$] 见表 2-11。

表 2-11 不同盐度和温度下海水的恒压比热容 [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$]

盐度	0℃	5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
0	4.2174	4.2019	4.1919	4.1855	4.1816	4.1793	4.1782	4.1779	4.1783
5	4.1812	4.1679	4.1599	4.1553	4.1526	4.1513	4.1510	4.1511	4.1515
10	4.1466	4.1351	4.1292	4.1263	4.1247	4.1242	4.1248	4.1252	4.1256
15	4.1136	4.1038	4.0994	4.0982	4.0975	4.0977	4.0992	4.0999	4.1003
20	4.0804	4.0730	4.0702	4.0706	4.0709	4.0717	4.0740	4.0751	4.0754
25	4.0484	4.0428	4.0417	4.0437	4.0448	4.0462	4.0494	4.0508	4.0509
30	4.0172	4.0132	4.0136	4.0172	4.0190	4.0210	4.0251	4.0268	4.0268
35	3.9865	3.9842	3.9861	3.9912	3.9937	3.9962	4.0011	4.0031	4.0030
40	3.9564	3.9556	3.9590	3.9655	3.9688	3.9718	3.9775	3.9797	3.9795

2.2.4 海水冰点

大气压下海水冰点:

$$t_i = -0.0137 - 0.051\,990S - 0.000\,072\,25S^2 - 0.000\,758Z \quad (^\circ\text{C})$$

式中, Z 为海水深度, m; S 为海水盐度。

大气压 (101.33kPa) 下不同盐度的海水冰点见表 2-12。

表 2-12 大气压 (101.33kPa) 下不同盐度的海水冰点^[5]

S	$t_i / ^\circ\text{C}$	S	$t_i / ^\circ\text{C}$
5	-0.275	25	-1.359
10	-0.541	30	-1.638
15	-0.810	35	-1.922
20	-1.062	40	-2.209

2.2.5 海水渗透压^[12]

Millero (1975) 导出了海水渗透压 (π , bar, 1bar = 10^5 Pa, 下同) 与温度和盐度的关系:

$$\pi(\text{bar}) = AS + BS^2 + CS^3$$

式中 $A = 0.702\,49 + 2.3938 \times 10^{-4}t - 3.7170 \times 10^{-6}t^2$

$$B = -2.1601 \times 10^{-3} + 4.8460 \times 10^{-4}t - 1.0492 \times 10^{-6}t^2$$

$$C = 2.7984 \times 10^{-4} + 1.5520 \times 10^{-5}t - 2.7048 \times 10^{-8}t^2$$

不同温度和盐度下海水渗透压见表 2-13。

表 2-13 不同温度和盐度下海水渗透压, bar

温度 /℃	盐 度							
	5	10	15	20	25	30	35	40
0	3.341	6.616	9.905	13.231	16.602	20.033	23.537	27.124
5	3.403	6.713	10.103	13.500	16.949	20.460	24.046	27.828
10	3.464	6.865	10.292	13.761	17.283	20.875	24.544	28.306
15	3.522	6.985	10.473	14.019	17.603	21.267	25.017	28.850
20	3.579	7.100	10.649	14.249	17.911	21.643	25.462	29.879
25	3.634	7.212	10.820	14.480	18.208	22.007	25.896	29.887
30	3.688	7.319	10.983	14.702	18.492	22.354	26.309	30.371
35	3.741	7.424	11.113	14.919	18.762	22.685	26.703	30.829
40	3.792	7.525	11.297	15.127	19.025	23.009	27.087	31.272

2.2.6 海水蒸汽压^[17]

海水的蒸汽压 p (mmHg, 1mmHg=133.322Pa, 下同) 可由下式表示:

$$p = p_0 + AS + BS^3$$

式中 $A = -2.3311 \times 10^{-3} - 1.4799 \times 10^{-4}t - 7.520 \times 10^{-6}t^2 - 5.5185 \times 10^{-8}t^3$

$$B = -1.1320 \times 10^{-2} - 8.7086 \times 10^{-6}t + 7.4936 \times 10^{-7}t^2 - 2.6327 \times 10^{-8}t^3$$

该公式标准偏差为 0.001 mmHg。

不同温度和盐度下海水的蒸汽压见表 2-14。

表 2-14 不同温度和盐度下海水的蒸汽压/mmHg

温度 /℃	盐 度							
	0	5	10	15	20	25	30	35
0	4.5805	4.5682	4.5566	4.5447	4.5328	4.5207	4.5084	4.4959
5	6.5409	6.5236	6.5066	6.4896	6.4725	6.4551	6.4375	6.4196
10	9.2078	9.1834	9.1596	9.1355	9.1113	9.0868	9.0619	9.0365
15	12.7892	12.7553	12.7222	12.6888	12.6550	12.6209	12.5862	12.5508
20	17.5393	17.4928	17.4471	17.4011	17.3553	17.3083	17.2606	17.2118
25	23.7665	23.7035	23.6419	23.5797	23.5169	23.4532	23.3884	23.3225
30	31.8407	31.7566	31.6739	31.5907	31.5064	31.4210	31.3341	31.2453
35	42.2012	42.0898	41.9801	41.8699	41.7581	41.6450	41.5298	41.4120
40	55.3639	55.2177	55.0743	54.9293	54.7831	54.6342	54.4831	54.3286

2.2.7 海水沸点升高

海水的沸点升高值 (B. P. E., °C) 与温度 t (°C) 和盐度 S 关系如下^[18]:

$$\text{B. P. E.} = 0.528764S + 0.826030 \times 10^{-2}St - 0.315082 \times 10^{-5}St^2 + 0.320553 \times 10^{-1}S^2 - 0.144367 \times 10^{-1}S^2t + 0.184416 \times 10^{-5}S^2t^2$$

盐度 35 的海水在不同温度下的蒸汽压和沸点升高值见表 2-15。

表 2-15 盐度 35 的海水在不同温度下的蒸汽压和沸点升高值^[5]

温 度 /℃	蒸汽压/kPa	沸点升高值 /℃	温 度 /℃	蒸汽压/kPa	沸点升高值 /℃
30	4.256	0.325	120	199.113	0.590
40	7.397	0.350	140	362.157	0.690
50	12.362	0.377	160	620.038	0.735
60	19.962	0.405	180	1006.308	0.817
70	31.311	0.433	200	1561.191	0.906
80	47.521	0.463	220	2329.577	1.003
90	70.323	0.493	240	3362.129	1.111
100	101.634	0.524	260	4713.872	1.232

2.2.8 海水黏度

不同盐度海水在不同温度下黏度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) 见表 2-16。

表 2-16 不同盐度海水在不同温度下黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$

盐 度	温 度/℃						
	0	5	12	16	20	26	30
0	1.7915	1.4725	1.2349	1.1087	1.0020	0.8703	0.7975
10	1.8185	1.4968	1.2576	1.1304	1.0228	0.8900	0.8165
20	1.8445	1.5208	1.2794	1.1513	1.0424	0.9082	0.8339
25	1.8579	1.5327	1.2903	1.1614	1.0522	0.9172	0.8426
30	1.8713	1.5448	1.3012	1.1717	1.0619	0.9263	0.8513
32	1.8767	1.5497	1.3057	1.1758	1.0638	0.9300	0.8547
36	1.8867	1.5594	1.3146	1.1841	1.0737	0.9372	0.8617
42	1.9041	1.5741	1.3278	1.1967	1.0857	0.9483	0.8721

2.2.9 海水绝对电导率

不同盐度海水在不同温度下的绝对电导率见表 2-17。

表 2-17 不同盐度海水在不同温度下的绝对电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

盐 度	温 度/℃				
	0	10	15	20	25
10	9.341	12.361	13.967	15.628	17.345
20	17.456	23.010	25.967	29.027	32.188
30	25.238	33.137	37.351	41.713	46.213
32	26.771	35.122	39.579	44.192	48.951
35	29.060	38.080	42.896	47.882	53.025
39	32.094	41.990	47.278	52.754	58.398

2.2.10 海水表面张力

海水的表面张力 (γ , $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 与氯度的关系由 Flemming 等 (1934) 导出^[2]:

$$\gamma = 75.64 - 0.144t + 0.0399\text{Cl}$$

式中, t 为温度, $^{\circ}\text{C}$; Cl 为氯度。

陈国华等 (1994) 用最大泡压法测得海水表面张力与实用盐度 S 及温度 t 的关系为^[10]:

$$\gamma = 75.59 - 0.021352S - 0.13176t - 0.00029529St$$

该式适用温度范围为 $15 \sim 35^{\circ}\text{C}$, 适用盐度范围为 $5 \sim 35$ 。

实际海水表面吸附有天然的和人工合成的表面活性物质, 如富里酸、腐殖酸、碳水化合物、碳氢化合物、蛋白质、类脂体等, 因此其表面张力值低于纯净海水表面张力值。

海水表面张力随水温升高而降低, 随盐度升高而增大。

表 2-18 所列为不同温度、盐度时海水的表面张力。

表 2-18 不同温度、盐度时海水的表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$

温 度/℃	盐 度					
	10	15	20	25	30	35
15	73.74	73.82	73.91	73.99	74.08	74.16
20	73.05	73.13	73.20	73.28	73.36	73.43
25	72.46	72.43	72.50	72.57	72.64	72.71
30	71.67	71.73	71.80	71.86	71.92	71.98

2.2.11 海水中的溶解气体

海水中也溶解有多种气体（表 2-19），含量多的为二氧化碳、氮和氧。空气中的稀有气体氦、氖和氦，在海水中也有微量存在。在含氧量少的海水中，还含有硫化氢。在流动性小并有腐烂生物残体的情况下，还含有甲烷等气体。

表 2-19 海水中溶解的气体

气 体	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar
含量 mg · L ⁻¹	102	12.82	8.07	0.176

溶解在海水中的二氧化碳，与淡水中的情况不同。淡水中的二氧化碳，主要以游离状态存在，可用煮沸或减压的方法驱除。溶解在海水中的二氧化碳，除少量的游离形式外，主要是以碳酸根及碳酸氢根的离子形式存在，需加入强酸方可逐出。

海水中的二氧化碳，与海水的 pH 值有密切关系。海水的 pH 值范围约在 7.5~8.4 之间，当海水中的二氧化碳与大气中的二氧化碳取得平衡时，pH 值一般在 8.1~8.3 之间。海面或海面附近的海水，pH 值一般较高。而在二氧化碳含量较高的海水中，pH 值则接近于 7.5 的最低值。

参 考 文 献

- 1 徐荣安，膜技术在工业纯水、超纯水制造中的应用，见：科学技术部高新技术发展与产业化司编，工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集，北京：1999，335~338
- 2 乐嘉祥，王德春，中国河流水化学特征，地理学报，1963，22（1）：1~12
- 3 张彭熹等，柴达木盆地盐湖，北京：科学出版社，1987，81
- 4 郑喜土等，新疆盐湖，北京：科学出版社，1995，71~72
- 5 赖利 J P，斯基罗 G，化学海洋学，Vol 1，刘光，邱贞华，陈文豪译，北京：海洋出版社，1982，413~415，631，613，615~646
- 6 陈国华，吴葆仁，海水电导，北京：海洋出版社，1981，6~12
- 7 陈国华，胡博路，张力军等，长江口海水的密度，海洋与湖沼，1992，23（6）：573~580
- 8 陈国华，季荣，谢式南等，黄河口及渤海湾海水的密度，海洋与湖沼，1993，24（2）：184~190
- 9 陈国华，纪红，谢式南等，珠江口海水密度的研究，青岛海洋大学学报，1999，29（增刊 105）：1~7
- 10 陈国华，纪红，谢式南等，杭州湾海水密度研究，青岛海洋大学学报，1999，29（增刊 105）：8~16
- 11 季荣，陈国华，张力军等，胶州湾海水的密度，海洋学报，1993，15（5）：136~141
- 12 Millero F J，Leung W H，The Thermodynamics of Seawater at one atmosphere，Am Jour of Science，1976，276，1335~1077
- 13 白田利胜，後藤藤太郎，石坂誠一，日本海水学会誌，1974，28（3）：156~161
- 14 陈国华，余敬曾，郭玲等，海水表面张力的研究，海洋与湖沼，1994，25（3）：306~311

第3章 海水淡化技术概述

海水淡化是从海水中获取淡水的技术和过程。这是通过物理、化学或物理化学方法等实现的。主要途径有两条，一是从海水中取出水的方法，二是从海水中取出盐的方法。前者有蒸馏法、反渗透法、冰冻法、水合物法和溶剂萃取法等，后者有离子交换法、电渗析法、电容吸附法和压渗法等。但到目前为止，实际应用的仅有蒸馏法、反渗透法和电渗析法。

3.1 海水淡化技术概况^[1,2]

海水淡化，又称海水脱盐，是分离海水中盐和水的过程。从海水中取出水，或除去海水中的盐，都可达到淡化目的。海水淡化的方法，基本上也是分为这两大类（表3-1），目前的应用以第一类为主。表3-2给出了主要淡化方法的现况及发展动向。

表 3-1 海水淡化方法

类 别	方 法
从海水中分离水	蒸馏法
	1. 多级闪急蒸馏法
	2. 多效蒸发法
	3. 蒸汽压缩蒸馏法
	4. 太阳能蒸馏法
	5. 多级-多效联合蒸馏法
从海水中分离盐	冷冻法
	1. 间接冷冻法
	2. 直接冷冻法
	水合物法
	溶剂萃取法
	反渗透法
	电渗析法
	离子交换法

表 3-2 主要淡化方法的现况及发展动向

方 法	现 况	发 展 动 向
多效蒸发法(低温多效蒸发)	实际应用	热力学及流体力学研究 垢垢控制的研究 材料设备的研究 与多级闪急蒸馏相结合的开发
多级闪急蒸馏法	实际应用	最宜大型化,与原子能发电相结合的超大型装置的开发
蒸汽压缩蒸馏法	实际应用	多用于船中的中小型规模
太阳能蒸馏法	研究发展和小型试验(应用)	日照强烈地区应用
结晶法	研究发展中 已有中小型试验工厂	淤浆的生成、输送及细冰分离洗涤的研究, 溶剂及水合剂的选择与回收的研究

续表

方 法	现 况	发 展 动 向
电渗析法	咸水淡化和浓缩制盐已实际应用	膜的研究 高温电渗析法的研究 淡化与综合利用相结合的发展
反渗透法	实际应用	半透膜及膜组器的研究 新工艺和能量回收的研究
溶剂萃取法	研究发展中	寻找溶剂和溶剂回收的研究
离子交换法	纯水制备已实际应用	树脂合成及再生方法的研究

3.2 海水淡化理论耗能量^[1,2]

海水淡化, 不管采用何种方法, 经历何种途径, 从热力学的角度考虑, 只要始态与终态相同, 过程的理论耗能量 (即最小功) 都相等。

在恒温恒压下, 将 1mol 的水从大量的海水中可逆地取出, 再可逆地放入纯水中, 此过程所需要的最小功 W 等于 1mol 水在纯水与海水中自由能 G 的差值, 即:

$$W = G_{\text{纯水}} - G_{\text{海水}} = (G^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{纯水}}) - (G^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{海水}}) = RT \ln \frac{\alpha_{\text{纯水}}}{\alpha_{\text{海水}}} \quad (3-1)$$

式中 $\alpha_{\text{纯水}}$ —— 水的活度;

$\alpha_{\text{海水}}$ —— 海水中水的活度;

R —— 气体常数;

T —— 绝对温度;

G° —— 标准态时水的自由能。

根据活度的定义, 纯水的活度为 1 (即 $\alpha_{\text{纯水}} = 1$), 海水中水的活度可近似用摩尔分数表示, 即:

$$\alpha_{\text{海水}} = \frac{N}{N + 2n} \quad (3-2)$$

式中 N —— 水的物质的量, mol;

n —— 海水中电解质物质的量, mol (电解质都按 NaCl 计算)。

将式 (3-2) 代入式 (3-1) 中, 则得:

$$W = RT \ln \frac{1}{\frac{N}{N + 2n}} = RT \ln \left(1 + \frac{2n}{N} \right)$$

因为 $N \gg n$, 上式可近似定成:

$$W = 2RT \frac{n}{N} \quad (3-3)$$

如果是自海水中取出 1000g 水, $\frac{n}{N} = m$, 则:

$$W = 2RTm \quad (3-4)$$

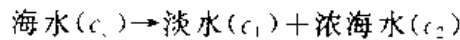
如果海水的氯度为 19.00, 则每千克海水中含有 1.123mol 离子, 若都按 NaCl 计算, 则海水中电解质的质量摩尔浓度 m 为 0.561。在 25℃ 时, 每取出 1000g 水, 所需的最低能量为:

$$W = 2RTm = 2 \times 8.314 \times 298.16 \times 0.561 = 2.78 \times 10^3 \text{ (J/kg)}$$

若取出 1t 水, 则消耗的能量为:

$$W = 2.78 \times 10^3 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{t}) = 2.78 \times 10^6 \times \frac{1}{3.6 \times 10^6} (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}) = 0.772 (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t})$$

实际淡化过程，不是从大量的海水中取出水放到纯水中，而是将浓度为 c_0 的海水，淡化成浓度为 c_1 的淡水和浓度为 c_2 的浓海水，即：



此过程所需能量，与三者的浓度有关，需要的最小功，等于盐和水在始态与终态的自由能之差：

$$W = (n_1 G_{1\text{盐}} + n_2 G_{2\text{盐}} - n_0 G_{0\text{盐}}) + (N_1 G_{1\text{水}} + N_2 G_{2\text{水}} - N_0 G_{0\text{水}}) \quad (3-5)$$

式中 n_1, n_2, n_0 —— 淡水、浓海水、海水中电解质的物质的量，mol；

N_1, N_2, N_0 —— 淡水、浓海水、海水中水的物质的量，mol；

$G_{1\text{盐}}, G_{2\text{盐}}, G_{0\text{盐}}$ —— 淡水、浓海水、海水中盐的自由能；

$G_{1\text{水}}, G_{2\text{水}}, G_{0\text{水}}$ —— 淡水、浓海水、海水中水的自由能。

设海水中的盐都是 NaCl，并且完全电离，活度近似用摩尔浓度 c 代替，则自由能可写为：

$$G_{\text{盐}} = G_{\text{盐}}^0 + 2RT \ln c$$

$$G_{\text{水}} = G_{\text{水}}^0 + RT \ln \frac{N}{N+2n} \approx G_{\text{水}}^0 - 2RT \frac{n}{N}$$

式中， $G_{\text{盐}}^0, G_{\text{水}}^0$ 为标准状态盐、水的自由能。

因为终态的浓海水与淡水中的盐和水的总量等于始态海水中的盐和水的总量，即：

$$n_1 + n_2 = n_0 \text{ 和 } N_1 + N_2 = N_0$$

将这些关系代入式 (3-5) 中，经简化后得：

$$W = \Delta G = 2RT \left(n_1 \ln \frac{c_1}{c_0} + n_2 \ln \frac{c_2}{c_0} \right) \quad (3-6)$$

此式即为海水淡化理论耗能量的计算公式。

假设在 25℃ 时，淡化前后各种浓度以 NaCl 计算为：

$$c_0 = 3400 \text{ mg} \cdot \text{L} = 0.582 \text{ mol} \cdot \text{L}$$

$$c_1 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L} = 0.00855 \text{ mol} \cdot \text{L}$$

$$c_2 = 136000 \text{ mg} \cdot \text{L} = 2.328 \text{ mol} \cdot \text{L}$$

取淡水 1L 作为计算基准，则：

$$n_1 = 0.00855 (\text{mol})$$

设每得到 1L 淡水，同时可得到 $x(\text{L})$ 浓海水，则：

$$1(c_0 - c_1) = x(c_2 - c_0)$$

$$x = \frac{c_0 - c_1}{c_2 - c_0} = \frac{0.582 - 0.00855}{2.328 - 0.582} = 0.3284$$

$$n_2 = 2.328 \times 0.3284 = 0.7645 (\text{mol})$$

$$W = 2RT \left(n_1 \ln \frac{c_1}{c_0} + n_2 \ln \frac{c_2}{c_0} \right)$$

$$= 2 \times 8.314 \times 298.2 \times \left(0.00855 \times 2.303 \lg \frac{0.00855}{0.582} + 0.7645 \times 2.303 \lg \frac{2.328}{0.582} \right)$$

$$= 5.077 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{L})$$

设淡水密度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ ，则生产 1t 淡水所需最小功为：

$$W = 5.077 \times 10^5 \times 1 \times 10^3 \times \frac{1}{3.6 \times 10^6} = 1.41 \text{ (kW} \cdot \text{h/t)}$$

即理论耗能量 $1.41 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 。实际上, 目前各种淡化方法, 实际所需能量都远远大于此值。除了实际情况与理想条件有所差别外, 主要是由于技术水平。这说明, 海水淡化在降低能耗方面, 尚有很大潜力可发掘。

3.3 海水淡化的简要发展历史^[1,3~5]

海水淡化工作者对海水脱盐技术的起源和历史很感兴趣, 但最早的海水脱盐无疑很难留有记录, 仅有 2000 多年前的少许文字记载了海水蒸馏, 直到公元 300 年出现了谈论海水淡化的一些学者, 介绍了公元 1 世纪到 3 世纪的蒸馏实践。

第一个陆基海水脱盐工厂可能是 1560 年建在突尼斯的一座海岛上。17 世纪就有海水蒸馏的报道, 在 1675 年和 1683 年的英国专利 No. 184 和 No. 226 提出了海水蒸馏淡化, 18 世纪提出了冰冻法海水淡化; 1800 年后, 由于蒸汽机的出现, 以及远洋殖民开拓对航海的发展和实际需求, 促进了蒸馏的发展, 出现了浸没式蒸发器, 这可作为海水淡化技术发展的开始, 1812~1840 年开发了单效和真空多效蒸发, 也开始了闪蒸的研究和设计工作。1852 年英国专利垂直管海水蒸发器很快在舰船上使用, 之后又提出水平管喷膜蒸发、蒸汽压缩等专利; 1872 年, 在智利出现了世界上第一台太阳能海水淡化装置, 日产淡化水 2t。1884 年, 英国建成第一台船用海水淡化器, 以解决远洋航运的饮水问题。1898 年, 俄国巴库日产淡水 1230t 的多效蒸发海水淡化工厂投入运转。到 1900 年提出了多级闪蒸 (MSF) 的专利, 1930 年机械蒸汽压缩蒸馏有很大的改进, 1942 年出现了适于船用的浸没管蒸馏, 1943 年出现了适于船舶及海岛使用的蒸汽压缩蒸馏, 这使该装置和多效蒸发在二战期间得到大力发展, 并装备于各式战舰和船只上, 但这阶段多为浸没式多效蒸发装置, 这种装置直到 1970 年仍在使用, 且规模越来越大。1943 年也有了用于海上救生的离子交换淡化装置。1944 年又提出了人工冷冻法。同时在 1930 年提出了反渗透和电渗析的概念, 但 1954 年电渗析才实用化, 主要用于苦咸水脱盐。1953 年, 提出溶剂萃取法。1957 年 R. S. Silver 和 A. Frankel 发明了多级闪蒸 (MSF), 由于克服了多效蒸发中易结垢和腐蚀等问题, 所以在中东等缺水地区获得很快的发展, 这可作为海水淡化技术大规模应用的开始; 1960 年反渗透 (RO) 膜获得突破性进展, 但在海水淡化中应用是美国 DuPont 公司 "Permsep" B-10 中空纤维反渗透器首先于 1975 年开始的; 1961 年, 又提出耗能很低的水合物法。1975 年低温多效 (LT-ME) 蒸馏商品化, 它克服了以前多效蒸发易高温结垢的缺点, 能耗也有所降低, 用材要求也不苛刻, 而得到一定程度的推广; 20 世纪 80 年代中期之后, 随着反渗透膜性能提高、价格下降、能量回收效率的提高等, 使 RO 成为投资最省、成本最低的海水淡化制取饮用水的过程。由于水资源的匮乏和用水量的巨大需求, 核能淡化也引起世界原子能组织和各国的重视, 核能与反渗透或蒸馏法结合, 大规模生产饮用水正在推进之中。

3.4 主要海水淡化方法简介^[2]

3.4.1 蒸馏法

蒸馏法依据所用能源、设备及流程不同, 又分为好多种, 其中主要的有以下四种: 多级

闪急蒸馏 (multi-stage flash distillation, MSF)、多效蒸发 (低温多效) (multiple effect distillation, ME)、蒸汽压缩蒸馏 (vapor compression distillation, VC) 和太阳能蒸馏 (solar distillation, SD) 等。此外, 还有以上几种方法的组合, 特别是多级闪急蒸馏与其他方法的组合, 目前正日益受到重视。

(1) 蒸馏法种类及蒸馏过程的最小功 海水为易挥发的水与难挥发的溶盐所组成的水盐体系 (在所讨论的温度范围内, 可以认为溶盐是不挥发的), 蒸馏法淡化是使海水受热汽化, 复使蒸汽冷凝, 从而得到淡水, 按其过程实质, 应称之为“蒸发” (evaporation)。但一般所说蒸发, 其产品为蒸发罐中的溶液, 而海水淡化, 其产品为罐顶排出的蒸汽, 从蒸馏塔顶获取有价值的低沸点馏分, 浓海水则像热电厂蒸馏塔底排出的高沸点残液。因此, 这一淡化方法特称为“蒸馏”法 (distillation), 但其过程实质, 则与蒸发无异, 并且有时也称为蒸发法。

海水受热汽化 (膨胀) 和蒸汽放热冷凝 (收缩) 的蒸馏过程, 乃是一热功转换过程。以此为据, 对蒸馏过程的最小功计算如下。

设加热蒸汽温度为 $T_{\text{最大}}$, 最低冷凝温度为 $T_{\text{最小}}$, 根据理想卡诺循环原理, 热机在两个热源之间工作, 其最大热功效率为:

$$\eta_{\text{最大}} = \frac{T_{\text{最大}} - T_{\text{最小}}}{T_{\text{最大}}} \quad (3-7)$$

根据上节化学位计算, 设自含盐量为 34 000 mg/L 海水中, 取出含盐量为 500 mg/L 的淡水, 而剩余海水的浓度提高 3 倍 (极限情况), 过程所需之理论功为 $W_{\text{理论}} = 1.41 (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^3)$, 则蒸馏过程所需之最小功为:

$$W_{\text{最小}} = \frac{W_{\text{理论}}}{\eta_{\text{最大}}} = W_{\text{理论}} \frac{T_{\text{最大}}}{T_{\text{最大}} - T_{\text{最小}}} \quad (3-8)$$

$T_{\text{最小}} \approx 25^\circ\text{C}$, 为定值, $W_{\text{理论}}$ 亦为定值, 从 $W_{\text{最小}}$ 与 T 的关系曲线可知, $W_{\text{最小}}$ 随 $T_{\text{最大}}$ 的升高而减小, 但超过 140°C 以后, 趋于缓和, 故从热功效率考虑, 蒸馏过程的操作温度无需超过 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

蒸馏法最经济的热源是低压蒸汽, 且由于受防垢方法的限制, $T_{\text{最大}} \leq 130^\circ\text{C}$, 故蒸馏过程的最小功为:

$$W_{\text{最小}} = 1.41 \times \frac{(273 + 130)}{(273 + 130) - (273 + 25)} = 5.41 (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^3)$$

(2) 多级闪急蒸馏 多级闪急蒸馏 (multi-stage flash distillation, 又称多级闪蒸) 是经过加热的海水, 依次通过多个温度、压力逐级降低的闪蒸室, 进行蒸发冷凝的蒸馏淡化方法。如图 3-1 所示。

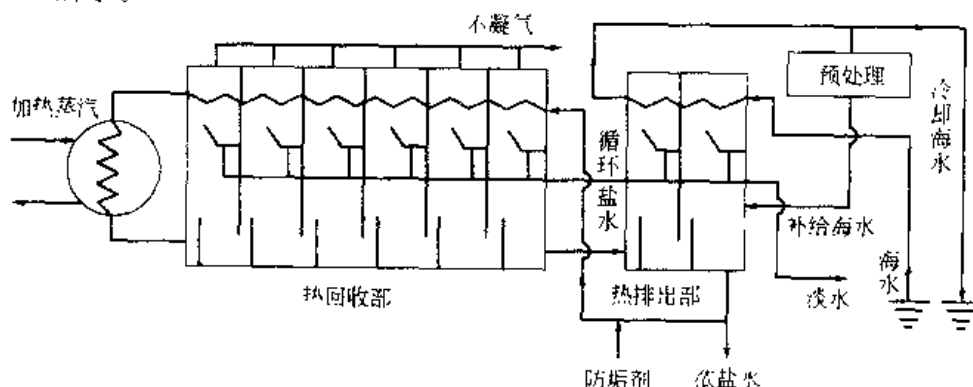


图 3-1 多级闪蒸过程示意

(3) 多效蒸馏和低温多效蒸馏 多效蒸馏 (multiple effect distillation) 是将几个蒸发器串连进行蒸发操作, 以节省热量的蒸馏淡化方法。化工中又称多效蒸发。低温多效蒸馏 (low temperature multi-effect distillation): 第 1 效的蒸发温度低于 70°C 的特定多效蒸发过程。多效蒸馏过程如图 3-2 所示。

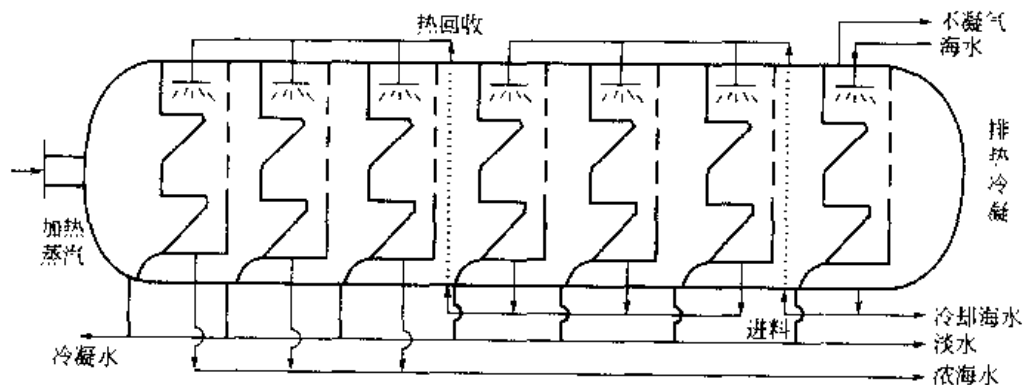


图 3-2 多效蒸馏过程示意

(4) 蒸汽压缩蒸馏 蒸汽压缩蒸馏 (vapor compression distillation, 又称压汽蒸馏) 是将蒸发产生的二次蒸汽绝热压缩, 再返回蒸发器作为加热蒸汽, 同时冷凝成淡水, 以提高热能利用率的蒸馏淡化方法。化工中称热泵蒸发。如图 3-3 所示。

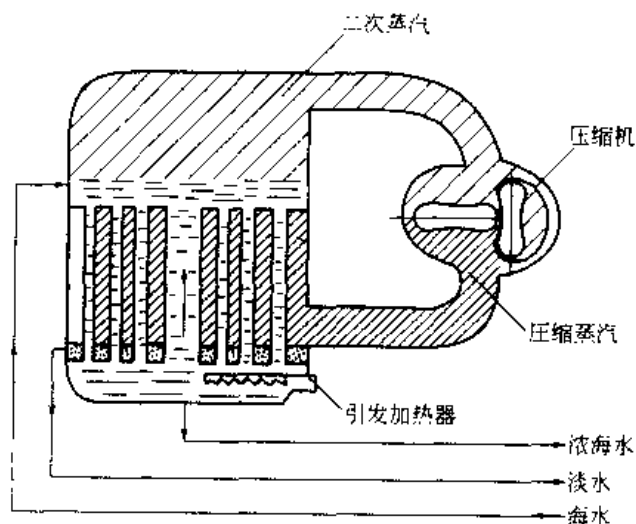


图 3-3 蒸汽压缩蒸馏过程示意

3.4.2 反渗透法

反渗透 (reverse osmosis, RO): 在压力驱动下, 溶剂 (水) 通过半透膜进入膜的低压侧, 而溶液中的其他组分 (如盐) 被阻挡在膜的高压侧并随浓缩水排出, 从而达到有效分离的过程。海水淡化时, 于海水一侧施加一大于海水渗透压的外压, 则海水中的纯水将反向渗透至淡水中, 此即反渗透海水淡化原理。如图 3-4 所示。为了取得必要的淡化速率, 实际操作压力大于 5.5MPa , 操作压力与海水渗透压之差, 即为过程的推动力。

3.4.3 电渗析法

电渗析 (electrodialysis, ED): 以直流电为推动力, 利用阴离子交换树脂、阳离子交换膜对水溶液中阴离子、阳离子的选择透过性, 使一个水体中的离子通过膜转移到另一水体中的分离过程。如图 3-5 所示。

3.4.4 冷冻法

冷冻法脱盐 (freezing desalination): 海水结冰后,

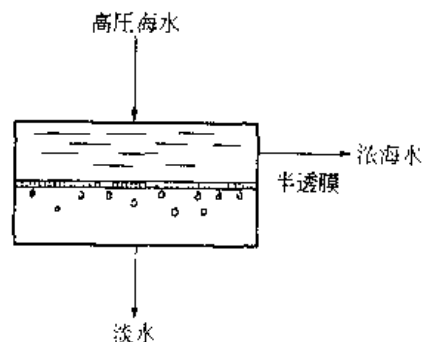


图 3-4 反渗透脱盐过程示意

冰中含盐量很低，将冰分离融化而得淡水的过程。如图 3-6 所示。

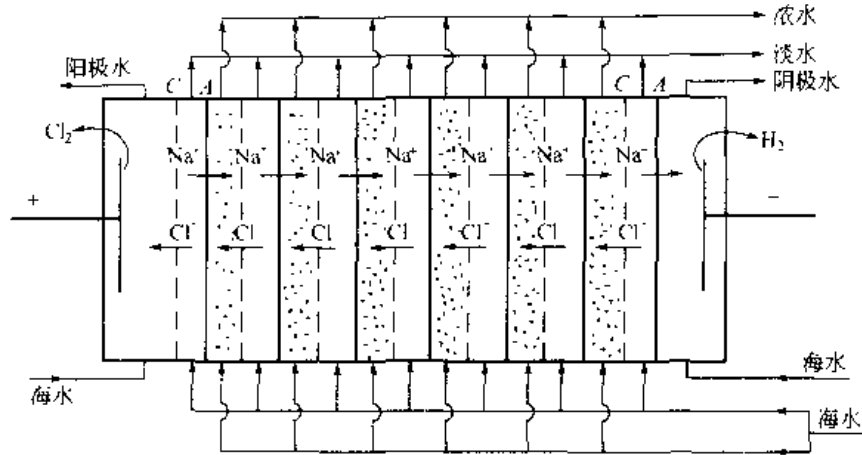


图 3-5 电渗析脱盐过程示意

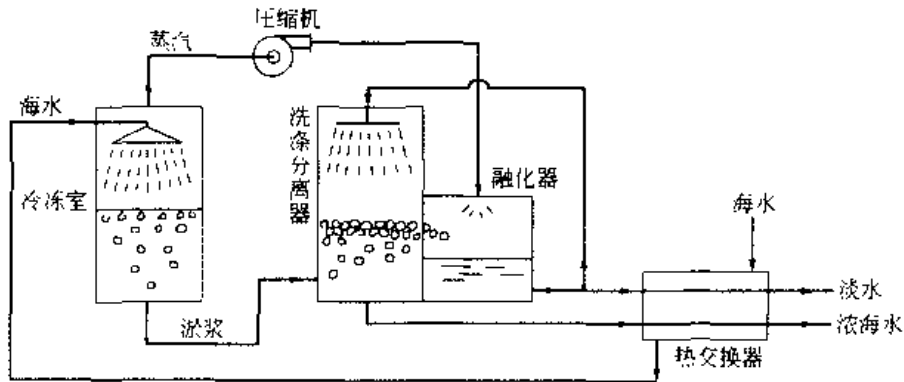


图 3-6 冷冻法脱盐过程示意

3.4.5 水合物法

水合物法脱盐 (hydrate desalting process)：使低碳烃在一定条件下与海水中的水成水合物，再从这种水合物中获取淡水的过程。如图 3-7 所示。

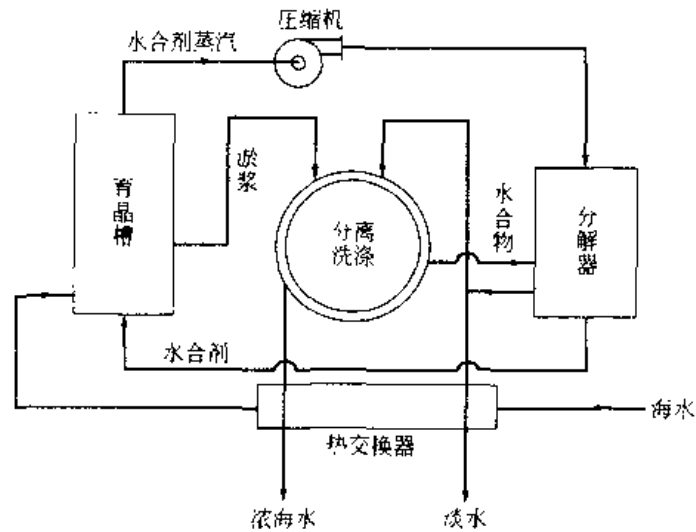


图 3-7 水合物法脱盐过程示意

3.4.6 电容吸附法

利用所谓的静电力进行脱盐的原理详见 12.1 节。

3.4.7 嵌镶离子交换膜压渗析

嵌镶膜是用阳离子高聚物电解质同阴离子高聚物电解质互相交错、组合而成的膜，因其构

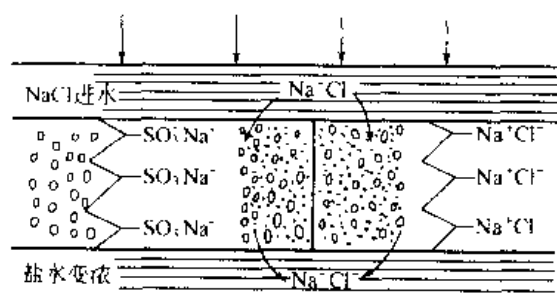


图 3-8 嵌镶离子交换膜压渗析原理

型如同嵌镶的图案，故称为嵌镶膜。嵌镶膜是压渗析设备的主要部件。倘若用盐水通过嵌镶膜，如图 3-8 所示，盐水中的 Na^+ 与 Cl^- 就如同下阶梯一样，分别通过各自的通道迁到膜的下界面层，并立即电中和，再经扩散离开膜面，结果在膜的下游流出浓水，膜上侧变成淡水。

3.4.8 溶剂萃取法

溶剂萃取法用于海水淡化有两条途径，一是利用萃取剂除去海水中的盐而得淡水，鉴于海水组成的复杂性，至今还不能应用少数几种溶剂，很简便地达到这一目的。另一途径是用萃取剂萃取出海水中的水，再使溶剂与水分离而得淡水，这是目前实际采用的方法。溶剂萃取法海水淡化原理见图 3-9。

3.4.9 海水淡化方法的组合

海水淡化方法的组合可有三种形式：一是方法本身的组合及方法之间的组合，二是发电与淡化组合，三是发电-淡化-综合利用的组合。组合的目的是为了充分发挥各方法的特长及充分合理利用能量，从而提高产量、降低成本获取综合效益。

(1) 方法本身的组合及方法间的组合 方法本身的组合如多段多级的反渗透或电渗析，达到提高回收率或提高产水质量的目的。

方法间的组合有多级闪蒸与多效蒸发的组合，多级闪蒸与蒸汽压缩的组合，纳滤、反渗透与多级闪蒸的组合，反渗透与电渗析的组合等，以提高热、电的利用率，降低成本。

(2) 发电与淡化组合 这包括发电与多级闪蒸、多效蒸发、反渗透或电渗析的组合，以合理利用余热和剩余电力，达到能量合理利用。

(3) 发电-淡化-综合利用相结合 以上述的发电与淡化的组合，所排浓盐水比海水浓 1.7~2 倍用于制盐和综合利用可进一步降低制盐和淡水的成本。

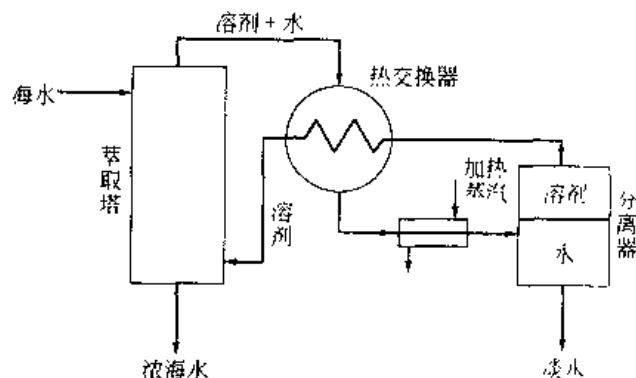


图 3-9 溶剂萃取法海水淡化原理

3.5 淡化技术在水资源利用中的地位和发展前景^[6]

海水淡化技术经过半个多世纪的发展，从技术上讲，已经比较成熟，大规模地把海水变成淡水，已经在世界各地出现，尤其是海湾地区。目前主要海水淡化方法有海水反渗透

(SWRO)、多级闪蒸 (MSF)、多效蒸发 (MED) 和压汽蒸馏 (VC) 等, 而适用于大型的海水淡化的方法只有 SWRO、MSF 和 MED。

世界淡化水日产量 3000 万 m^3/d , 现仍以 10%~30% 的年增长率攀升, 最大的 MSF 淡化厂规模达 30 万 m^3/d , 最大的 SWRO 淡化厂规模为 20 万 m^3/d , 目前 SWRO 成为从海水制取饮用水最有竞争力的海水淡化手段。

海水淡化不仅是某一国家和地区, 某一时期的暂时性的局部问题, 而是世界范围内涉及人类生存和社会发展的长远而重大的问题。

它可根据所需水质和水量要求为所需地区连续地提供淡水, 为缺水地区 (我国沿海地区、北方和西北地区) 人民生活、经济发展和生态维持提供淡水保证。可向海岛和船供水, 利于海防建设和提高续航力, 保证国家安全。可去除水中危害人体健康成分, 提高人民生活质量。可对传统产业进行技术改造, 实行清洁生产。可对污水等进行处理, 使之资源化。可利用废热、余电, 使能量更合理利用。

除了积极争取外调淡水资源之外, 实行节水和污水再生利用是可行途径, 沿海地区和城市利用取之不尽用之不竭的海水向大海要水, 是增加淡水资源的有效途径。因为随着对传统水源的持续开发, 具备蓄水条件的大都建设了水库, 调水的距离越来越远、工程难度越来越大, 且调水和蓄水都受到气候条件的影响。随着城市供水成本不断的提高, 海水淡化的成本不断降低, 海水淡化技术会越来越受到重视。

根据世界供水协会的有关资料, 国外主要国家消费水价每立方米相当于人民币 2.1~17.0 元/t, 国际海水淡化的产水成本相当于人民币 5.4~20.0 元/t, 显然两者有重合的价格段。也就是说, 条件较优的海水淡化吨水成本已经与目前缺水国家城市的消费水价相当, 此时的海水淡化产品水, 可以直接进入城市管网系统作为消费水的补充, 这无疑是海水淡化将得到大规模推广应用的重要前提。

我国受计划经济的长期影响, 水的价格与价值严重背离。近几年水价虽有调整, 但普遍不超过 2 元/ m^3 。因此, 合理调整水价是保证水资源持续利用和推动海水资源开发利用的必经之路。随着淡水作为资源的价值与价格的日趋接近, 海水淡化将会得到长足的发展。

由此看出, 随着水资源的日趋紧张、经济的迅速发展和人民生活水平的不断提高, 随着海水淡化技术的进步, 海水淡化已经成为解决海岛居民生活用水的第一水源, 淡化海水将成为调水困难的沿海城市的重要补充水源和应急水源, 海水淡化将成为解决水资源危机各项措施的有效补充。其在该领域的作用会越来越大, 前景十分广阔。

参 考 文 献

- 1 张正斌, 顾宏堪, 刘蓬生等. 海洋化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 68
- 2 王俊鹤, 李鸿瑞, 周迪欧. 海水淡化. 北京: 科学出版社, 1978
- 3 Merten U. Desalination by Reverse Osmosis. Cambridge, MA: MIT Press, 1966
- 4 Delvannis A A, Piperoglou E. Handbook of Saline Water Conversion Bibliography (1). Athens: Europ Fed Chem Eng, 1967
- 5 Watson B M. History, Status and Future of Distillation Processes. U. S. Dept. of Inter., OWRT, PBIS No. 273 005, 1978
- 6 王世昌. 海水淡化工程. 北京: 化学工业出版社, 2003

第4章 海水淡化工程原水预处理技术综述

4.1 预处理的目与内容

海水淡化对原水预处理的目的是去除对淡化设备有害的物质,以保证淡化设备的正常运行。有害物质包括悬浮物、胶体、铁锰盐、溶解气体等。淡化前需预先去除原水体中悬浮物等杂物,去除水中胶体,溶解气体,水质软化,去除铁盐和锰盐,去除氯等氧化剂等有害物质。

原水中对淡化设备有害的物质从其存在形态分为颗粒物和溶解态。通常以 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,透过物质称溶解态,而被截留的物质称颗粒态。

溶解态物质包括分子、离子态存在的无机盐类、有机物质、气体和能透过滤膜的胶体。无机盐类主要为碱金属的卤化物、硫酸盐、碳酸盐和重碳酸盐;钙镁离子的卤化物、硫酸盐、碳酸盐、重碳酸盐、铁盐和锰盐等。溶解有害气体有 O_2 、 Cl_2 、 H_2S 等。水体中胶体主要为铁、铝、硅的水合物及生物体腐烂分解物质或其新陈代谢产物等。

颗粒态物质包括无机和有机不溶物、活的细菌、植物藻类、原生动物、后生动物等。水体中菌类和藻类小的尺寸小于 $0.2\mu\text{m}$,大的可达十几微米,它们易在水体中、管道中、膜表面和淡化设备中大量繁殖,与水体中悬浮颗粒物一起堵塞膜孔和管道影响出水水质和输水水量。

水中溶解的铁盐和锰盐一方面降低水电阻率、水的纯度,另一方面在空气中氧的作用下极易生成氢氧化物沉淀,堵塞水流通通道、增加膜电阻、缩短膜的使用寿命。当 pH 值大于 6 时,铁盐还能与腐殖质形成复杂的有色化合物,增加后续处理困难。

溶解的钙、镁离子遇 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 易生成碳酸盐和硫酸盐沉淀;在 pH 值升高时易生成氢氧化物沉淀,这些沉淀物同样易堵塞水流通通道,降低膜的使用寿命,增加垢,降低淡化效率。

水体中溶解气体在海水淡化过程中,在传热面上积累而形成气膜,从而降低传热速度; O_2 则参加金属腐蚀反应,损坏金属管道和设备; CO_2 的溶解产生 CO_3^{2-} 则会引起钙镁离子沉淀生成垢;某些有机物能在水体中分解产生 NH_3 ,它能与铜生成铜氨络离子,腐蚀铜金属设备;电解产生以及灭菌杀生剩余的 Cl_2 能起氧化作用,水解产生次氯酸也能起氧化作用,能破坏膜及腐蚀金属设备。同时 Cl_2 与烷烃生成氯代烷烃化合物,是致癌物质。因此灭菌杀生后剩余的氧化剂必须去除到安全浓度。

4.2 淡化工程原水采集方法

海水浊度受风浪、潮汐、季节、地理位置等影响。海水原水浊度一般都高于 5 度,表 4-1 所列为我国渤海及天津新港港池地区海水浊度随季节变化情况。

表 4-1 海水浊度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

时 间	渤海各海区平均	渤海中央海区	渤 海 湾	天津新港港池
4 月	70.3	29.2	67.3	23
7 月	35.5	20.9	31.2	12
10 月	33.0	15.5	38.0	18

可见新港港池海水浊度低于外海,但遇有大风,港池内海水浊度仍然明显上升,最高可达 200 度。而且浊度受潮汐变化,一般高潮时浊度低,低潮时浊度高,新港港池海水浊度随潮位变化并滞后 3~4h,最低潮时海水浊度 42mg/L ,最高潮时浊度降为 24mg/L ,浊度可相差 $18\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

为了减少风浪、潮汐、季节等影响,海水取水可以采用如下方式:①建防波堤,从堤内引水至沉砂池;②水下铺设管道从离岸 200m 外、4m 深水处引水至沉砂池;③海滩打深井或辐射井取水^[2]。其中海滩打深井取水,深井外部沙层起天然过滤作用,水质稳定,几乎不受潮汐、风浪、季节等的影响。嵯山 500t/d 反渗透海水示范工程在海滩建钢筋混凝土深井,底部直径 5m,深 3.7m。用这样深井取水省去了海水澄清(沉淀)沉沙工序。

4.3 预处理常用药剂

海水预处理常用药剂有混凝剂、助凝剂、消毒剂、杀藻剂、水质软化剂、阻垢分散剂、除氧剂、除臭剂等。

常用混凝剂有:硫酸铝、聚合氯化铝、三氯化铁、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺等。

常用的助凝剂有:硫酸、盐酸、石灰、活性硅胶等。

常用灭菌消毒剂有:液氯、漂白粉、次氯酸钠、二氧化氯、臭氧及紫外线。

常用水质软化剂有:硫酸、盐酸、磷酸、石灰、纯碱、烧碱、磷酸三钠等。

常用除垢、阻垢剂有:聚磷酸盐、有机磷酸盐、聚羧酸类。

常用除臭除味剂有:臭氧、高锰酸钾、活性炭吸附剂等,或用生物活性炭滤池生化降解剂。各种水质药剂处理方法汇总见表 4-2。

表 4-2 各种水质药剂处理方法汇总

水质特征	处理方法	药 剂
浑浊	混凝、沉降、过滤	硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺等混凝剂
色度、有机物、藻类、微生物、细菌等	氯化、氧化、吸附、过滤	液氯、漂白粉、二氧化氯、臭氧、紫外线、活性炭、硅藻土、次氯酸钠、过氧乙酸
硬度高	软化	石灰乳、石灰-苏打、苛性钠、硫酸、盐酸、聚磷酸、有机磷酸、聚羧酸
嗅和味	氯化、氧化、吸附	液氯、漂白粉、二氧化氯、次氯酸钠、活性炭、臭氧

4.4 原水混凝沉降除浊技术

4.4.1 混凝剂适用原水最大含砂量

表 4-3 所列为几种常用的混凝剂适用的原水最大含砂量。

表 4-3 各种混凝剂适用的原水最大含砂量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

混凝剂	一般处理原水最大含砂量	适用 pH 范围	混凝剂	一般处理原水最大含砂量	适用 pH 范围
硫酸铝	< 10	6.0~8.5	聚合氯化铝	< 40	6.0~8.5
三氯化铁	< 25	4.0~11	聚丙烯酰胺	10~100	与 pH 无关

4.4.2 影响混凝剂混凝效果的因素

使用前根据原水水质检验报告, 用不同药剂作混凝试验。影响混凝效果的因素极为复杂, 除混凝过程的水力条件外, 还应考虑以下方面。

① 原水悬浮物含量、粒径组成、胶体颗粒性质、溶解物成分含量等, 均可影响混凝效果。

② 原水 pH 和碱度与混凝剂水解和缩聚反应有关, 各种混凝剂都具有一定的 pH 适应范围, 如聚合硫酸铁可适应原水 pH 范围为 1~11; 三氯化铁适应原水 pH 范围为 5~7; 硫酸铝适应原水 pH 范围为 6~7; 聚合氯化铝适应原水 pH 范围较宽, 为 4~11。

③ 水温对混凝效果也有重要影响。无机盐混凝剂的水解反应是吸热反应, 水温过低不利于混凝剂水解。一般低温低浊水的混凝常需投加活化硅酸助凝剂改善混凝效果。

4.4.3 混凝剂投加方式与设备

混凝剂投加方式有干式和湿式之分, 相应有不同的投加设备。在这两种设备中又可分为定量投配设备和比例投配设备。

湿法投药系统包括:

药剂搬运 → 药剂搅拌溶解 → 提升 → 储液 → 计量 → 投加等。

干法投药系统包括:

药剂搬运 → 粉碎 → 提升 → 计量 → 投加等。

投加方法分重力投加和压力投加两种。前者利用高位贮槽靠重力作用将药剂投入水中, 后者用水射器或加药泵靠压力将药加入管中。

常用的混合设备有下列几种。

① 桨板式机械混合槽 槽多呈圆形, 水深约 3~5m, 槽中设竖向搅拌回转轴, 轴上装有叶片, 叶片的转动圆周速度为 1.5m/s 以上, 停留时间约 10~15s。

② 分流隔板式混合槽 在渠道中设水平回流隔板, 隔板间宽一般为 60~100cm, 流速在 1.5m/s 以上。

③ 水泵混合 将混凝剂溶液投加在水泵吸水泵或水泵吸水井内, 采用低扬程水泵, 利用水泵叶轮转动所产生的紊流达到混合的目的。

4.4.4 淡化工程原水除浊沉降

海水除浊与杀菌灭藻可同时进行。对混浊水在其进入澄清池前, 将混凝剂及氯气 (或次氯酸钠) 投入静态管式混合器中混合后进入澄清池。铁盐、铝盐混凝剂对海水均有良好的混凝效果, 以聚合氯化铁混凝除浊效果最好, 也可用 FeCl_3 混凝剂。塘沽海水厂试验表明, 原水浊度低时, 只投氯不投混凝剂也可使海水澄清; 原水浊度高时, 只投混凝剂, 不投氯杀菌灭藻不能达到澄清目的, 停止投氯, 水质立即恶化。因此用混凝剂除浊必须投氯助凝^[1]。对天津新港港池海水除浊用 35% FeCl_3 溶液, 混凝剂消耗为 8×10^{-6} , 氯耗为 $(2 \sim 6) \times 10^{-6}$ 。

出水平均游离余氯为 0.8×10^{-6} 。

除浊除了投加混凝剂、杀菌灭藻剂以外,澄清池结构也有较大影响。天津塘沽海水厂采用斜管脉冲澄清池有很好的澄清效果。海水经去浊澄清后,浊度由原来 $10 \sim 25 \text{ mg/L}$ 降为 2.5 mg/L , 完全可以满足海水淡化要求^[1]。

沉降作为初级预处理,沉降海水中大于 $100 \mu\text{m}$ 悬浮颗粒可用自然沉降去除。沉降池按工作过程可分为间歇式和连续式两种。前者适用于处理少量海水,后者适于处理较大量海水,一般水平流速在 $0.15 \sim 0.3 \text{ m/s}$ 之间,停留时间不小于 30 s 。

4.5 原水灭菌杀生技术

水处理消毒是指清除或灭杀病原微生物及其他有害微生物。一般只能做到将有害微生物的数量减少到无害程度。用于清除或杀灭病原微生物及其他有害微生物的制剂称为消毒剂。

用物理的、化学的方法清除或灭杀一切活的微生物,包括致病性微生物和非致病性微生物的作用称为灭菌。

4.5.1 D 值

D 值是指杀灭 90% 的微生物所需要的时间,如 $D=10$, 表示杀灭率达到 90%, 仅需 10 min 。 D 值越小,表示灭菌效率越高。

D 值是指在温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 下杀灭 90% 微生物所需时间 (min)。理想的消毒剂应具备下列条件: ①杀菌谱广; ②杀菌有效浓度低; ③作用速度快 (D 值小); ④性质稳定,持续时间长; ⑤易溶于水; ⑥可在低温下使用; ⑦适用 pH 值范围广; ⑧无腐蚀性; ⑨无色、无味、无臭,消毒后易于除去残留药物; ⑩毒性低,使用安全; 价格便宜; 便于生产和使用。

4.5.2 消毒剂分类

4.5.2.1 按作用水平分

(1) 高效消毒剂 可以杀灭一切微生物,包括细菌繁殖体、细菌芽孢、真菌、结核杆菌和病毒。如甲醛、戊二醛、过氧乙酸、环氧乙烷等。

(2) 中效消毒剂 除不能杀灭细菌芽孢外,可杀灭其他各种微生物。如酚、氯消毒剂、碘消毒剂等。

(3) 低效消毒剂 可杀灭细菌繁殖体、真菌和亲脂性病毒。如新洁而灭、洗必泰等。

4.5.2.2 按作用类型分

(1) 氧化性消毒剂 如氯消毒剂、 H_2O_2 、 O_3 、过氧乙酸等。

(2) 非氧化性消毒剂 如季铵盐类(新洁而灭等)、醛类(甲醛、戊二醛)、环氧乙烷等。

灭菌杀生是海水预处理的第一步,国外海水淡化工程多采用投加液氯、次氯酸钠、醛、氯酚衍生物、季铵盐、烷基二元胺的盐、异噻唑啉和硫酸铜等化学试剂来杀菌灭藻。

Cl_2 的加入量约为 $1 \sim 5 \text{ mg/L}$, 加入方式是先使 Cl_2 溶解于小流量水中,然后输入海水中。加 Cl_2 灭菌可达 90% 以上。加 Cl_2 后余氯对淡化膜有危害并对设备造成腐蚀。余氯应在 0.1 mg/L 以下,过量 Cl_2 可加亚硫酸钠还原至 1.3 mg/L 再用活性炭吸附去除。也可用电解海水次氯酸钠发生器杀菌灭藻和微生物。

4.5.3 氯消毒剂消毒

4.5.3.1 有效氯和余氯

氯消毒剂包括液氯、次氯酸、次氯酸钠、次氯酸钙（漂白粉、漂白精）、一氯胺、二氯胺、三氯胺和二氧化氯。在氯化消毒时常提到“有效氯”、“余氯”等名词。

“有效氯”是指氯化物中以正价存在的氯，只有这些氯才有消毒作用，以百分数表示。

“耗氯量”是指氯消毒剂投入水中消毒时，就会与水中细菌、藻类等微生物及某些杂质反应，消耗掉的那部分有效氯，以 mg/L 表示。

“需氯量”是指消毒需要投加的有效氯量。

“余氯”是指氯消毒剂消毒后残留在水中的有效氯。

由于余氯量随存留时间而减小，所以凡是提到余氯量都离不开接触时间，如 15min 余氯、30min 余氯等。余氯又分游离余氯和化合余氯。

“游离余氯”是指水中以次氯酸 (HClO) 或次氯酸根离子 (ClO^-) 形式存在的余氯，两者的比例决定于水的 pH 值和温度。

“化合余氯”是指与氮结合的余氯，分为一氯胺、二氯胺和三氯胺 3 种。

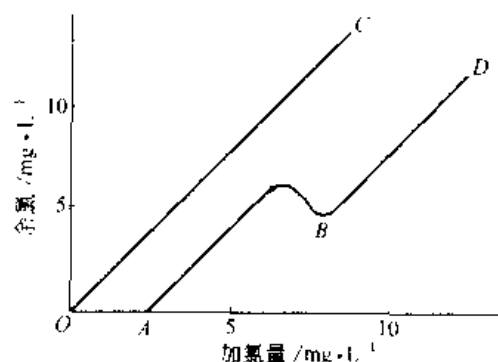


图 4-1 加氯量与水体余氯量的关系曲线^[1]

测定加氯消毒剂消毒加氯量与水体余氯量的关系曲线如图 4-1 所示。OC 直线为水中没有耗氯物质时加氯量与余氯量的理论线，它与横坐标成 45° 交角。ABD 为实际水中加氯量与余氯的曲线。OA 表示需氯量。B 点称“折点”是余氯曲线从下降到上升的转折点。B 点以前的余氯为化合余氯，B 点以后余氯为游离性余氯。“折点加氯”就是加氯量超过了折点 B 的加氯量。有些稳定的氯胺可以在折点以后存在，这部分余氯称为“讨厌余氯”。折点加氯原则上由于游离余氯存在，可把水中所含氮氮以及其他

其他含氮有机物几乎全部破坏，也可以除去水中大部分臭、味，并可以保证消毒效果。影响氯化消毒效果的因素有加氯量、余氯浓度、混合程度、接触时间、水质情况等。表 4-4 所列为氯消毒剂实际含氯量与有效氯含量。

表 4-4 氯消毒剂实际含氯量与有效氯含量^[1]

氯消毒剂	分子式	实际含氯量 %	有效氯含量
液氯	Cl_2	100	100
次氯酸	HClO	67.6	135.2
次氯酸钠	NaClO	17.7	95.4
漂白粉	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	49.6	99.2
一氯胺	NH_2Cl	69.0	138.0
二氯胺	NHCl_2	82.5	165.0
三氯胺	NCl_3	88.4	176.8
二氧化氯	ClO_2	52.6	263.0

4.5.3.2 液氯灭菌消毒杀藻系统

液氯是使用最普遍的灭菌杀藻消毒剂。液氯储存在氯瓶内通过加氯机和自动定比投氯设备将氯加到原水中，通过与水接触 1~1.5h 即可达到灭菌杀藻的目的。液氯适用 pH 范围为

6.0~8.5, 推荐使用剂量余氯为 0.3~1.0mg/L。

加氯机有 2000 系列全真空自动加氯机、自动虹吸定比加氯系统、双虹吸自动定比加氯系统、超声波流量控制自排式定比加氯系统、采用水射器的加氯系统 (图 4-2)、以余氯量控制加氯量的自动加氯系统 (图 4-3) 及复合环控制加氯系统等。

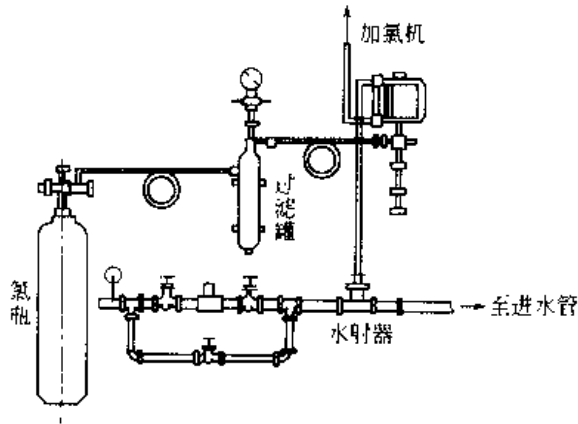


图 4-2 采用水射器的加氯系统

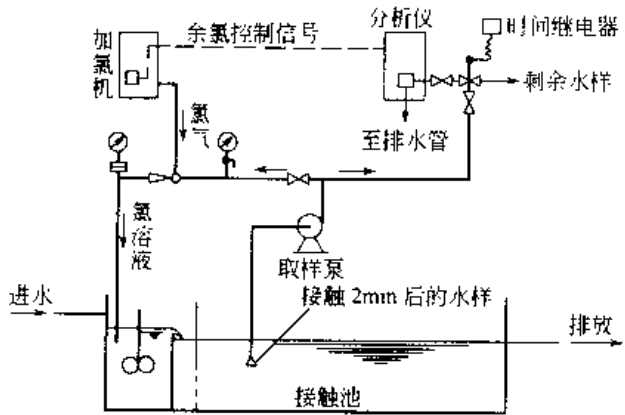
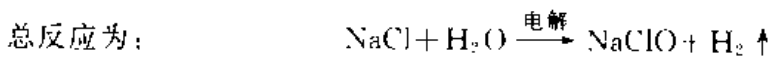
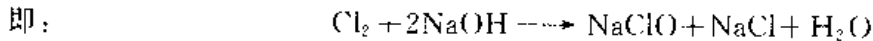
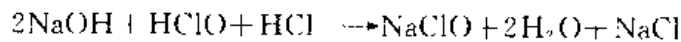
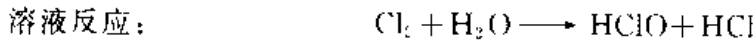
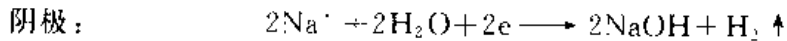


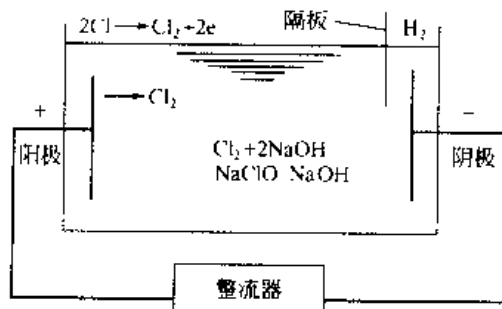
图 4-3 以余氯量控制加氯量的自动加氯系统

4.5.3.3 次氯酸钠消毒系统

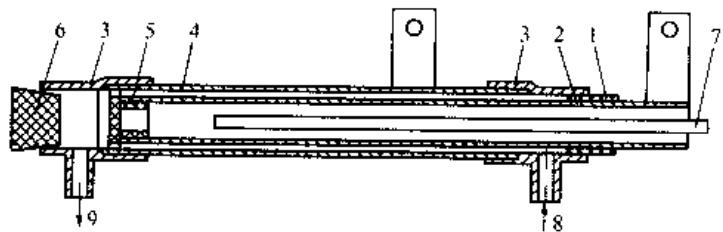
次氯酸钠可以购买商品溶液或是现场制备。但化工厂购买的次氯酸钠溶液容易分解，不易保存，大部分是用次氯酸钠电解发生器制备 [图 1-4 (a)]。无隔膜电解池电解食盐水或海水制备次氯酸钠反应如下。



次氯酸钠电解发生器由电解槽、整流器、盐水系统等组成。电解槽有板式和管式两种，前者采用平板电极，后者采用管式电极。管式电解槽结构如图 4-4 (b) 所示。电解槽由两个同心管电极组成，阳极内管与阴极外管之间充满电解液。外管为不锈钢制作，内管为钛管



(a) 电解法制备次氯酸钠原理



(b) 管式电解槽结构

图 4-4 电解法制备次氯酸钠原理及管式电解槽结构

1 钛基阳极; 2 密封环; 3 PVC (聚氯乙烯) 套管; 4 阴极; 5 阳极管堵头; 6 管;

7 冷却水管; 8 盐水进口; 9 次氯酸钠出口

作基质, 表面涂镀铂、钌、铂铱合金、微铂 PbO_2 等涂层。一台次氯酸钠发生器由数根电极管并联或串联组成。

板式次氯酸钠发生器是在一个电解槽内安置多个平行板构成的阴阳电极, 极板之间保持一定的距离, 盐水或海水通过槽内时即可发生电解反应生成次氯酸钠。

全国生产次氯酸钠发生器的已有十几家工厂, 但缺乏统一的规格型号及技术参数。

次氯酸钠发生器可以连续式或间歇式两种方式操作。两者性能比较见表 4-5。

表 4-5 连续式与间歇式次氯酸钠发生器性能比较^[3]

性 能	连续式发生器	间歇式发生器
电源电压 V	220, 380	380
电解电压 V	16~36	13.5~60
电解液 %	海水或盐水, 3~3.5	海水或盐水, 3~3.5
次氯酸钠产量 $g \cdot h^{-1}$ (以有效氯计)	50~500	300~1000
有效氯浓度 $g \cdot L^{-1}$	10~12	4~5
盐耗 $kg \cdot kg^{-1}$	3~3.5	7.6
电耗 $kW \cdot h \cdot kg^{-1}$	4~4.5	7.8

次氯酸钠可由电解 NaCl 或海水制备。该电解装置由电解槽、整流电源、贮液箱及盐水供应系统组成, 可连续生产。表 4-6 列出了几种系列的次氯酸钠发生器技术性能。

表 4-6 几种系列的次氯酸钠发生器技术性能^[4]

产 地	英 国	武 汉	广 州	上 海	北 京
型号	SM-TS	SD, SY	GXQ-A	小型发生器	SC1
阳极材料	铂合金	RuO_2	RuO_2	MnO_2	Ti-Ir
产量 $g \cdot h^{-1}$	56.7	18~400	25~30	25~30	50~1500
NaClO 浓度 $g \cdot L^{-1}$	11.5	8~9	7~7.5	6	8.5~9.5
NaCl 浓度 $g \cdot L^{-1}$	51.7	30~50	40	30	35
电耗 $kW \cdot h \cdot kg^{-1}$	4.8	3.0	1.8~3.8	3.4	4~5
盐耗 $kg \cdot kg^{-1}$	4.5	3.6	5.3	3.0	2.5~4
电流效率 %	68	65	59	60~65	75

电解产生的次氯酸钠溶液为黄色透明状液体, pH 为 9.3~10。电解时盐水浓度以 3%~3.5% 为宜。

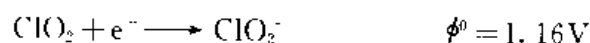
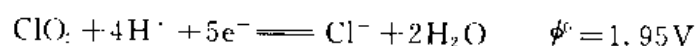
次氯酸钠发生器所生产的次氯酸钠溶液贮存在贮槽内, 通过投加管、电磁阀、流量计将溶液投加到沉淀池中。

商品次氯酸钠溶液有效氯含量在 10%~12%, 通常由生产厂家用罐车或桶装供给用户, 其优点是价格便宜、使用安全、贮存方便、投配设备简单, 但由于次氯酸钠不稳定, 容易分解, 影响使用效果。

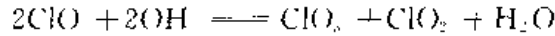
次氯酸钠或次氯酸钙适用 pH 范围在 6.0~8.5, 推荐使用剂量皆为 100mg/L。

4.5.3.4 二氧化氯消毒

二氧化氯是一种很强的氧化型理想消毒剂, 其氧化还原能力与溶液 pH 有关, 在酸性条件下氧化能力最强:



在碱性条件下发生歧化反应:

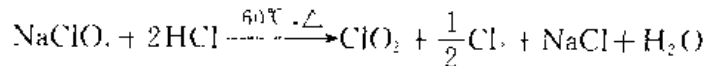


二氧化氯氧化消毒时由于不发生氯化反应，因此不生成致癌氯化烃，安全性好，美国早在 20 世纪 40 年代已将其应用于饮用水消毒、去异味和臭味。目前发达国家已有几千家水厂使用二氧化氯消毒处理饮用水和废水，我国已小量用于医院污水消毒，在淡化水处理中是一种值得大力推广的消毒杀藻剂。

ClO_2 杀菌能力是液氯的 2.5 倍左右，比 O_3 也更有效，对水中病原微生物，包括病毒、芽孢、异氧菌、硫酸还原菌、真菌等均有很好的消毒效果。试验表明二氧化氯杀菌性极高，受 pH 影响小，持续时间长，用 $1.0\text{ml}\cdot\text{L}$ 左右的二氧化氯作用 30min 就能杀死近乎 100% 的微生物，而且能将微生物残留的细胞结构分解掉。 $0.20\sim 0.25\text{mg}\cdot\text{L}$ 的 ClO_2 可在几分钟内杀灭饮用水中的病毒杆菌，杀死水生二节虱类蠕虫只需 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}$ 。二氧化氯适用 pH 范围为 $6.0\sim 10$ ，推荐使用剂量余氯量为 $0.5\sim 2.0\text{mg}\cdot\text{L}$ 。

二氧化氯制备方法很多，由于二氧化氯不稳定，易分解，通常现场制备就地使用。二氧化氯发生器工作原理有化学法和电解法。

氯酸钠价格较便宜，化学法二氧化氯发生器多采用此法，其反应式为：



20 世纪 80 年代中期美国 TetraValent 公司和加拿大 Tenneco 公司开发了电解法制备 ClO_2 ，电解法是以饱和 NaCl 为电解液，阳极和中性极板用钛板、钛网、不锈钢板或石墨。阳极氯离子氧化生成氯气，在中性电极作用下生成 ClO_2 和 H_2O_2 。阳极室与阴极室用离子交换膜为隔膜隔开（图 4-5）。直流电解电压为 $6\sim 12\text{V}$ ，最佳电流密度为 $12\text{A}\cdot\text{dm}^2$ ，温度 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 。阳极室制得的产物为混合物，包括 Cl_2 、 ClO_2 、 H_2O_2 、 O_2 等，其中 ClO_2 约占 $5\%\sim 8\%\sim 10\%$ 。

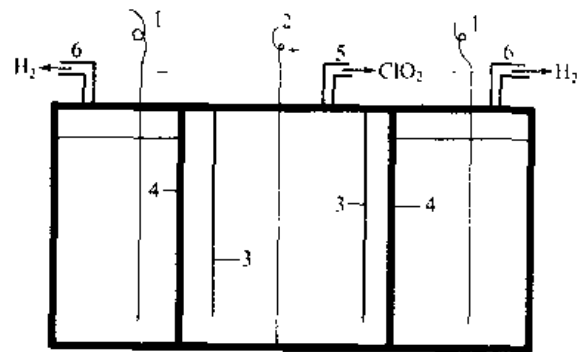
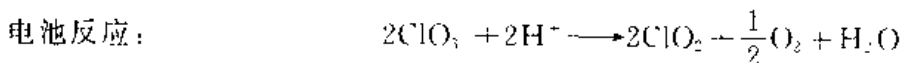
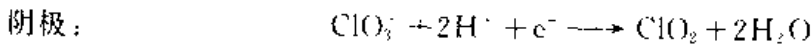


图 4-5 电解 NaCl 制备 ClO_2 装置

1- 阴极；2- 阳极；3- 中性电极；4- 离子交换膜；
5- ClO_2 出口；6- H_2 出口

也可以亚氯酸钠为电解液，用石墨电极电解制备 ClO_2 。



该法制得的 ClO_2 纯度高，但因亚氯酸钠成本较高，价格较贵。

4.5.4 臭氧消毒

臭氧灭菌还能起到降 COD、脱色除臭、降低浊度、增加水体溶解氧浓度的作用。臭氧灭菌所需的浓度低、作用快，比氯快 $600\sim 3000$ 倍；臭氧有极强的氧化性，可降解水中有机物，不产生有毒副产品，因此是饮用水消毒的好方法。但臭氧不稳定，存留时间短，制备成本高。

臭氧氧化消毒处理水的装置是一些气液接触装置，有气泡塔、筛板塔、填料塔、湍流塔等，臭氧与水接触时间一般大于 30min。

4.5.5 紫外线消毒

紫外线杀菌消毒是利用紫外光穿透细菌和微生物的细胞壁杀死菌体。产生紫外光的灯源有汞灯、氙灯、日光灯等，波长在 $(200\sim 300)\times 10^{-9}\text{m}$ 左右消毒杀菌效果最好。紫外光对细菌杀伤力强，照射时间短（ $10\sim 100\text{s}$ ），设备简单，管理方便，紫外线不仅起消毒作用，而且能分解水体中有机物，对低分子有机物的去除比离子交换、反渗透更有效，可脱除水体中最后总有机碳中的碳 $10\mu\text{g/L}$ 。消毒后的水体无色无味，无毒副产品。但持续时间短，处理水量小，紫外光不能透入较深的水层消毒。

近代又开发了过氧化氢+紫外光线消毒，臭氧+紫外线消毒，此时在水体中能产生氧化效率极强的羟基自由基，不仅有效杀灭细菌，而且能降解水中许多难降解的有机物，使其完全分解为 CO_2 和水。

4.5.6 过氧乙酸消毒

过氧乙酸 (CH_3COOOH) 为无色透明液体，具弱酸性，易分解，易溶于水和有机溶剂，对细菌繁殖体、芽孢、真菌、病毒等都有高效杀灭作用。过氧乙酸对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌灭杀有效浓度为 $0.0005\%\sim 0.005\%$ ，杀灭时间分别为 $1\sim 15\text{min}$ 、 $1\sim 60\text{min}$ 和 $2\sim 30\text{min}$ ，对嗜热脂肪芽孢杆菌、凝结芽孢杆菌有效杀灭浓度 0.05% 时，杀灭时间分别为 15min 和 $5\sim 10\text{min}$ ；对白假丝酵母真菌、热带假丝酵母真菌和假热带假丝酵母真菌的有效杀灭浓度 0.002% 时，杀灭时间分别为 13min 、 20min 和 3min ，并且是一个高效广谱杀病毒的药物， 0.5% 过氧乙酸作用 $15\sim 30\text{min}$ 可完全破坏乙肝病毒的抗原性。

4.5.7 超滤和微滤除菌

超滤和微滤可滤除水体中悬浮物、胶体、微生物、细菌、病毒和大分子有机物，它们与产水分开，不存在灭菌杀生后菌、藻尸体及代谢产物污染水体，或产生毒副产品的问题，可连续自动化操作，但运行费用高，维护困难。

4.6 原水过滤除浊技术

膜法处理海水中不应含有大于 $3\mu\text{m}$ 的悬浮颗粒。普通机械过滤法可除去 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 颗粒，精密过滤可除去 $0.05\mu\text{m}$ 的颗粒，更小的悬浮颗粒需通过加混凝剂，使小颗粒凝聚变大颗粒以后过滤除去。

4.6.1 机械过滤法

机械过滤法是使水通过格栅、筛网、滤布、粒状滤料层，把水中的悬浮杂质以及部分有机物、胶体截留除去。根据悬浮颗粒的大小和性质，可以选择不同的过滤介质和设备。以格栅、筛网、滤布、滤料（砂、粉煤灰、炉渣等）或微孔管为过滤介质的设备常用于过滤操作。

4.6.1.1 格栅过滤

格栅是由一组平行的金属或其他栅条制成的框架，斜置在水流经的渠道上或泵站集水池的进口处，用以截留悬浮状态的杂物。格栅截留水体中颗粒物数量与栅条间距大小有关，间距小截留数量多。分为人工清理格栅和机械格栅。机械格栅可分为固定和活动格栅，格栅间

距一般在10~25mm。用金属丝网或一组平行的矩形栅条在渠内倾斜角度一般为 $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ，水流经过格栅流速不应小于 $0.8 \sim 1.0 \text{ m/s}$ 。

4.6.1.2 筛网过滤

筛网过滤采用金属孔板、丝网、帆布、毛毯等带孔眼材料为介质制成过滤装置，其孔眼直径在 $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ ，用于隔滤水体中细小纤维悬浮物和颗粒物。根据筛网卸下载留悬浮物方式可以分为振动筛网和水力筛网。筛网有多种形式，如平板筛网过滤机、转筒真空过滤机、圆盘真空过滤机、板框式压滤机及微滤机等。

4.6.1.3 滤料过滤

滤料过滤是以粒状介质构成滤层过滤除悬浮粒子的方法。其构筑物是滤池，滤池的过滤作用是通过机械隔滤和吸附、接触凝聚两个过程来完成的。根据滤速大小，滤池可分为慢滤池、快滤池、高速滤池；根据进水方式不同，可分为敞开式重力过滤器和密封式压力过滤器；按滤料布置可分为单层滤池、双层滤池和多层滤池等。滤料层是滤池的核心，滤料材质、粒径、滤层厚度、层数及级配（粒料中粒径不同颗粒所占的比例）都会直接影响滤池过滤效率。滤料可选用大理石、石英砂、钛砂、陶粒、无烟煤、高炉渣、焦炭、硅藻土等。尽量选用粒径适当、机械强度较高、化学性能稳定、抗海水腐蚀性强、抗冲击负荷能力强，且成本较低的物质为滤料。

(1) 敞开式重力过滤器 如单层砂滤池由上层砂层和下层卵石层构成。砂层厚度约 $1 \sim 1.25 \text{ m}$ ，砂粒直径约 $0.25 \sim 0.35 \text{ mm}$ ，卵石层厚度约 $0.25 \sim 0.5 \text{ m}$ ，卵石层又分为四层，自下层至上层卵石直径分别为 $16 \sim 32 \text{ mm}$ 、 $8 \sim 16 \text{ mm}$ 、 $4 \sim 8 \text{ mm}$ 、 $2 \sim 4 \text{ mm}$ ，分层堆积于穿孔板上，厚度分别为 150 mm 、 100 mm 、 100 mm 和 100 mm 。砂滤池总厚度 $1.25 \sim 1.75 \text{ m}$ ，其上水深可保持 1.2 m 。

双层滤料池由无烟煤和石英砂构成：上层无烟煤粒径较大为 $0.8 \sim 1.8 \text{ mm}$ ，厚度约 $0.4 \sim 0.5 \text{ m}$ ；下层石英砂粒径较小为 $0.5 \sim 1.2 \text{ mm}$ ，厚度约 $0.4 \sim 0.5 \text{ m}$ ；最下层为卵石层如单层砂滤池。

还有三层滤料池，上层为轻质滤料，粒径较大，底部为粒径较小、密度较大的重质滤料层。多层滤料池的含污能力比单层滤料池含污能力提高 $2 \sim 3$ 倍，过滤周期长，滤速提高，出水水质好。图4-6为砂滤池结构示意图。

(2) 压力式过滤器 压力式过滤器是用水泵或高位水箱增大水的压力送入装有砂、大理石、无烟煤或别的过滤介质的压力容器内，水通过滤料层，悬浮物被截留，达到去除水体中微小胶体污染物的目的。

压力式过滤器通常分为单流式和双流式两种。使用单流式较普通，单流式压力过滤器示意如图4-7所示。

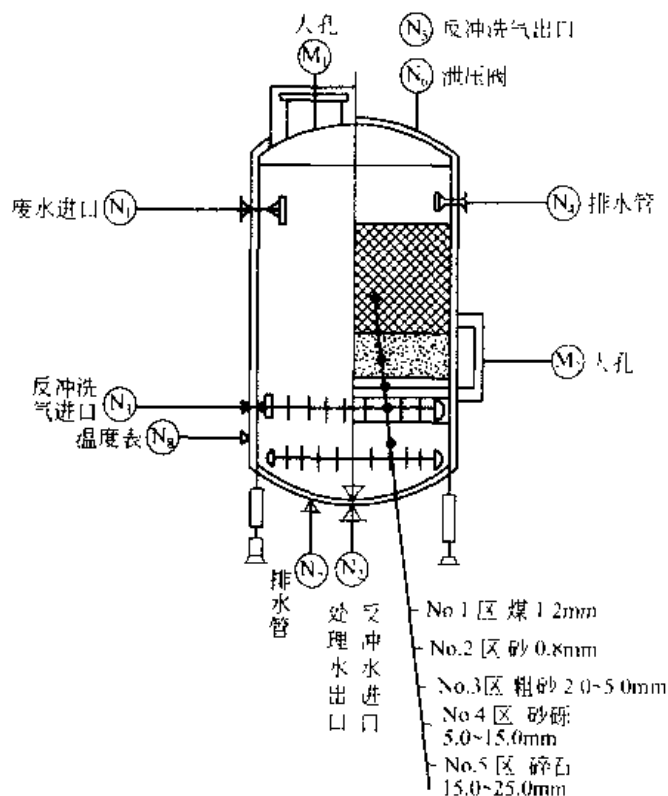


图4-6 砂滤池结构示意图

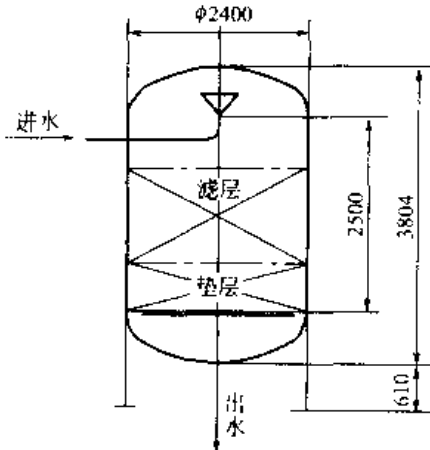


图 4-7 单流式压力过滤器

本体是一个圆柱形容器，它的进水和出水都只有一条路，由进水装置、排水装置构成。进水装置可以是漏斗形或其他形的，保证进水在过滤器的截面上均匀分配。排水系统可采用锥形缝隙式排水帽、支管开缝式和多孔板夹尼龙网式等，它的作用是汇集出水流出容器又能被水流带走。反冲洗时水从排水口进入容器，冲洗干净容器内滤层表面污物。反冲洗水强度应使滤层膨胀率达 25%，最后用水正洗至出水合格，才能正式投入运行。

单流式机械过滤器的设计运行指标见表 4-7。

过滤器中滤料还可用焦炭屑、废树脂、废磺化煤、多孔树脂白球等，其中焦炭具有较强的吸附力，不仅可除去悬浮物，还有除铁效果，去除率可达 30%~50%。

表 4-7 单流式机械过滤器设计运行指标^a

指 标	过 滤 器		
	石英砂	大理石	无烟煤
滤料粒径/mm	0.5~1.0	0.5~1.0	0.8~1.5
滤层高度/mm	1200	1200	1200
滤速(原水未经沉淀)			
正常滤速/m·h ⁻¹	4	4	4
加速滤速/m·h ⁻¹	5	5	5
设计容积除污力/kg·m ⁻³	0.75	0.75	1.0
设计面积除污力/kg·m ⁻²	0.90	0.90	1.2
过滤器运行时间/h	9	9	12
反冲强度/L·m ⁻² ·s ⁻¹	15	15	10
反冲时间/min	10	10	10
单位面积反冲水量/m ³ ·m ⁻²	9	9	6
过滤器计算比水耗(按每周期出水量计算)%	20	20	10
压缩空气辅助反冲指标			
(1)气比/kPa	101.33	101.33	101.33
(2)吹洗强度/L·m ⁻² ·s ⁻¹	20	20	12
吹洗时间/min	3	3	3
空气用量/m ³ ·m ⁻²	3.6	3.6	2.2

(3) 保安过滤器 这是料液进入膜分离设备前的最后一道过滤装置，目的是截留膜分离系统水箱残留污物，防止其堵塞膜分离设备进口布水道。保安过滤器内装化纤绕线型滤芯、泡沫塑料或管式微孔滤布袋，将其安装在膜分离设备进口水管上(图 4-8)。

(4) 砂滤棒过滤器^[2] 砂滤棒过滤器是一个不锈钢或其他合金材料的铸件，内装棒形过滤砂芯。过滤器分上下两层，中间间隔层称算子，砂滤棒紧固于算子上，篦上(下)为未过滤水，算下(上)为滤后水，原水进入后，通过滤棒过滤达到净化目的。

砂滤棒目前有两种，一种是砂芯，一种是玻璃砂芯。砂芯棒用硅藻土、细石英砂等为原料，在高温下熔制而成半溶固的过滤器；玻璃砂芯则由硬质中性玻璃粉烧结而成。砂滤棒具有许多微小的孔隙，有澄清、阻菌作用，工作压力一般 0.1~0.15MPa，不宜超过 0.2MPa，国产砂滤棒过滤器规格见表 4-8。

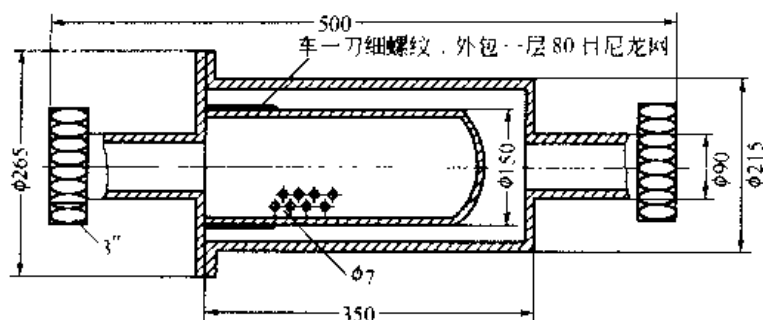


图 4-8 保安过滤器示意

表 4-8 国产砂滤棒过滤器规格⁵⁾

型 号	规格 mm(高·内径·厚)	每台砂滤棒芯数 只	$p=0.02\text{MPa}$ 时流量 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
101 型合金滤水器	800×500×20	19	1500
106 型合金滤水器	400×320×10	12	800
112 型合金滤水器	400×320×10	6	500
108 型合金滤水器	330×260×10	7	250
109 单支压力滤水器	280×70×50	1	30

4.6.2 混凝过滤

海水中悬浮胶体都带负电荷，可用正电性无机高聚物混凝剂或阳离子高分子絮凝剂中和，降低胶体表面 ζ 电势，使其脱稳絮凝变成较大颗粒絮凝体，然后通过混凝沉降器分离絮凝体或用压力介质过滤器去除已经形成的絮凝体。

常用的无机混凝剂有聚合氯化铝 $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ (PAC)、聚合硫酸铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n}]_m$ (PFS)，铁易与腐殖质生成有色化合物，不宜采用。有机阳离子高分子絮凝剂有美国的 CM570 系列，国产 ST 絮凝剂都对低浊度水处理极为有效。使用时最好先投加有机阳离子高分子絮凝剂，后投加无机聚合物混凝剂。最佳投药量通过测量 ζ 电势确定，一般若 ζ 电势在 $0\sim-4\text{mV}$ 之间则这一投加量即可认为是最佳投药量。对比较清洁的海水，投加量一般为 5mg/kg 左右，对于高度浑浊的海水，用量为 $50\sim100\text{mg/kg}$ ，一般情形用量为 $15\sim30\text{mg/kg}$ 。

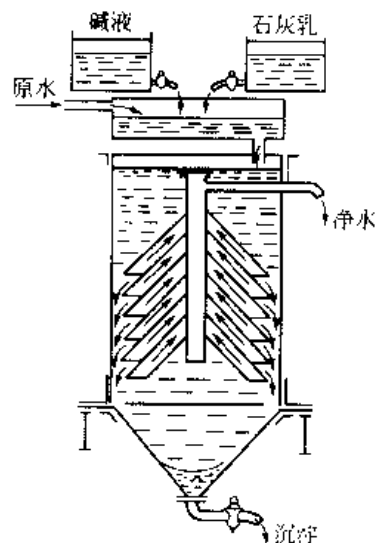


图 4-9 连续式多层沉降器

混凝沉降器通常为方形、圆形或锥形的槽、池或圆桶，操作可以间歇式或连续式。图 4-9 所示为一种净水用的连续式多层沉降器。原水从顶部进入槽中，絮凝剂、混凝剂也从顶部投入原水中。混凝后形成的大颗粒沉淀沿圆锥形隔板下落沉到容器底部排出，净水由中央管上升从上部排出。

4.6.3 吸附过滤

吸附过滤法是利用吸附剂的吸附作用，去除原水中的悬浮杂质、有机物、细菌、铁和锰等，属于纯水制备中的深度处理方法。吸附过滤器结构形式与机械压力过滤器类似，只是将

石英砂、无烟煤等改为活性炭、硅藻土等吸附剂，过滤器的底部可装填 0.2~0.3m 高的卵石及石英砂作为吸附剂支持层。过滤器的过滤速度一般为 6.0~12.0m³/h，原水从上而下顺流进行。为了提高过滤效果，可将两个或两个以上的过滤器串联使用。表 4-9 所列的为活性炭过滤器设计参数。

表 4-9 活性炭过滤器设计参数^[8]

参 数	单 吸 附	过 滤 兼 吸 附	参 数	单 吸 附	过 滤 兼 吸 附
滤速, m ³ ·h ⁻¹	6.1~12.2	6.1	反冲强度 L·m ⁻² ·s ⁻¹	3.4~10.2	3.4~10.2
滤层厚度, m	1.5~3.0	0.75~1.5	炭粒粒径, mm	0.9~1.5	0.9~1.5

活性炭有巨大的比表面积，一般为 500~2000m²/g，有很强的吸附能力，能吸附水体中的气体、臭味、油脂、有机物、细菌、铁、锰和重金属离子等，其中对有机吸附去除率可达 90% 以上。可用于水处理的活性炭有粒状、粉状和纤维毡状等类型，其中粒状和纤维毡状可用于吸附过滤器，而粉状活性炭可用于砂滤棒过滤器^[10]。

活性炭过滤器使用一段时间后，由于截污过多，活性炭表面及内部的微孔被水中的杂质所堵塞，活性丧失，出水水质变坏，需进行反洗和再生。

活性炭过滤器反洗再生步骤如下^[8]。

(1) 清水反洗 反洗强度可采用 8~10L (m²·s)，反洗时间 15~20min。

(2) 蒸汽吹洗 打开过滤器的放气阀及进气阀门，以 3.0kg/cm² 的饱和蒸汽吹 15~20min。

(3) NaOH 溶液淋洗 用 6%~8% 的 NaOH，温度 40℃，用量为活性炭体积的 1.2~1.5 倍，淋洗活性炭，然后用原水顺流正洗活性炭，清洗到出水水质符合规定要求后投入正常运行。

活性炭再生方法如下。

(1) 化学再生法 上述用 NaOH 溶液淋洗和蒸汽吹洗可使吸附在活性炭表面的有机物脱附去除后获再生。

(2) 热处理再生法 先把失效的活性炭用水冲洗干净，然后用 1% 的 HCl 浸泡 8~12h 后用水冲洗至中性，晒干或在 200℃ 左右温度下烘干。接着将干燥后的活性炭放入热处理再生设备中，在隔绝空气或氮气气氛中慢慢升温到 200~800℃，烘烤适当时间，使吸附的有机物分解和挥发，再在 800~950℃ 温度下焙烧 1~1.5h，使有机物充分分解和挥发，冷却后用水漂洗，除去粉末。

新买的活性炭在装入过滤器之前必须进行预处理，去除活性炭在生产和包装运输过程中可能掺入的一些灰分、铁锈和油类等物质。处理方法是將活性炭用清水浸泡搅拌，去除水面上的漂浮物，反复几次，直至清洁为止。如果活性炭中污物较多，在清水清洗之后，再用 5% HCl 溶液浸泡 1h，再用清水冲洗至 pH=6~7。

日本通用的活性炭吸附及砂层精密过滤器牌号和设计参数见表 4-10。

4.6.4 微孔膜过滤法

微孔膜过滤（简称微滤）是一种以压力为动力的筛分过程，它属于精密过滤技术。微孔膜孔径范围一般为 0.05~10μm，其特点是膜孔径均一，过滤精密度高，滤速快，吸附量少，无介质脱落等。

表 4-10 日本精密过滤器牌号及设计参数

项 目		牌 号			
		1	2	3	4
活性炭	层高 mm	600	100		
	粒径 mm	1.1	1.1		
	均匀系数	1.2	1.2		
砂	层高 mm	600	300	600	600
	粒径 mm	0.5	0.45	0.5	0.15
	均匀系数	1.4	1.4	1.4	1.4
卵石层高 mm		200		200	
过滤速度 $m \cdot h^{-1}$		7~7.5	7~7.5	8.5	8.5
逆洗速度 $m \cdot min^{-1}$		30~35	30~35	30~35	30~35
正洗速度 $m \cdot min^{-1}$		0.1	0.1	0.1	0.1
过滤能力 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$		8.5	8.5	8.5	8.5

微孔滤膜（简称微滤膜）材料为聚丙烯、磺化聚醚砜、聚四氟乙烯等，膜组件有五种形式：管式、毛细管式、中空纤维式、板框式和卷式。管式膜组件膜管直径为10~20mm，毛细管膜管直径约为1~2mm，中空纤维膜管外径约40~250 μm ，外径与内径之比为2~4。几种组件特性比较见表4-11。其中管式、毛细管式和中空纤维式膜组件适合微滤过滤预处理。表4-12所示为国产微滤膜组件性能。

表 4-11 几种组件特性比较^[10]

比较项目	管 式	板 框 式	卷 式	中 空 纤 维 式
组件结构	简单	非常复杂	复杂	复杂
装填密度 $m^3 \cdot m^{-3}$	33~330	160~500	650~1600	1600~3000
流程高度/cm	>1.0	<0.25	<0.15	<0.5
流道长度/m	3.0	0.2~1.0	0.5~2.0	0.3~2.0
流动形态	湍流	层流	湍流	层流
抗污染性	很好	好	中等	很差
膜清洗难易	内压式易，外压式难	易	难	内压式易，外压式难
膜更换方式	膜式组件	膜	组件	组件
对水质要求	低	较低	较高	高
预处理成本	低	较低	较高	高
能耗/通量	高	中	低	中
造价/美元 $\cdot m^{-2}$	50~200	100~300	30~100	5~20

表 4-12 国产微滤膜组件性能^[1]

生产单位	膜 类 型	膜 材 料	膜 孔 径 μm
国家海洋局杭州水处理中心	折叠滤芯，平板滤膜	CN-CA、PAN	0.22~70
无锡市超滤设备厂	折叠滤芯，平板滤膜	CN-CN、CA-CTA	0.22~0.8
无锡化工研究院	折叠滤芯，平板滤膜	CA-CTA	0.22~0.8
核工业部第八研究所	折叠滤芯，平板滤膜	CN-CA	0.22~1.0
庆江化工厂	平板滤膜	CN-CA、CA、尼龙	0.2~1.0
上海医药工业研究院	平板滤膜	CN-CA	0.2~3.0
旅顺化工厂	平板滤膜	PSA	0.2~0.8
辽源市膜分离设计研究院	平板、管式	PSA	0.1~5
机电部北京第十设计研究院	蜂房滤芯	PP、棉纤维	0.8~75
南通合成材料试验厂	折叠滤芯，平板滤膜	尼龙-66	0.2~0.8
苏州净化设备厂	平板滤膜	CN-CA	0.2~3
上海第十制药厂	平板滤膜	CN-CA	0.2~3
中国科学院大连化学物理研究所	平板滤膜	PSA	0.2~0.8
中国科学院高能物理研究所	平板滤膜	PC	核孔膜

注：CN—硝酸纤维素；CA—醋酸纤维素；CTA—二醋酸纤维素；PSA—聚苯砜对苯二甲酰；PAN—聚丙烯腈；PP—聚丙烯；PC—聚碳酸酯。

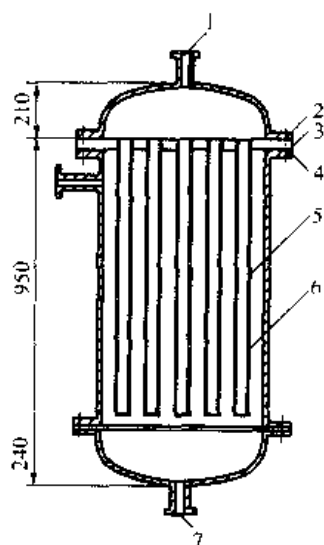


图 4-10 微孔塑料管过滤器示意

- 1 出水口 (反洗时为进水口或进气口); 2—法兰; 3—硬聚氯乙烯塑料支撑板 (厚 30mm); 4—5mm 橡皮垫圈; 5—筒体 ϕ (内) 600mm (20mm 厚钢板); 6—微孔塑料管 ϕ (内) 60mm, 长 900mm (同心圆均布); 7—出水口

微孔滤膜操作有无流动和错流两种。前者应用于稀料液和小规模应用, 膜制成滤芯, 大多为一次性, 如化纤绕线型滤芯, 用于深层型过滤, 微孔膜滤芯产品上常标有孔径大小和精度, 供使用者选择。错流操作又称切线流操作, 对悬浮粒子大小、浓度的变化不很敏感, 适用于较大规模的应用, 这类操作的膜组件需经常的周期性清洗、再生^[10]。

管式或中空纤维结构微滤器示意可参见图 4-10 微孔塑料管过滤器示意。

微滤器使用一段时间后, 由于管壁上微孔易为杂物堵塞, 压降增加, 当进出水压力相差约 98.0665kPa ($1\text{kg}/\text{cm}^2$) 左右时, 就应进行“反冲再生”, 通常采用压缩空气和清水脉冲式反冲洗, 再用 6%~7% 的 HCl 浸泡 24h, 最后用清水冲洗到水呈中性, 即可投入运行^[11,12]。

4.6.5 超滤法

超滤孔径 $2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}\text{m}$ 也用于预处理, 对于海水和苦咸水脱盐而言, 超滤、纳滤和微滤均是有效的预处理技术, 可脱除大肠杆菌和细菌, 并截留相对分子质量为 $10^5 \sim 10^6$ 的物质, 膜组件多为中空纤维结构, 膜材料为聚丙烯、磺化聚醚砜等。与常规预处理比, 有设计易于标准化、操作易于自动化、无需连续投入化学试剂、节省能耗和人力等优点。已实验以中空纤维超滤和微滤膜用于海水反渗透脱盐的预处理, 处理后水的胶体浓度低, 过程简单、经济。

用超滤作预处理, 应先用一孔径 $5 \sim 10\mu\text{m}$ 的过滤器除去其中的悬浮物、铁锈, 必要时也可先絮凝, 再预过滤。在超滤中, 被截留分离的组分, 如蛋白质、酶、微生物本身会对膜形成极强的污染, 一般可通过调节料液的 pH 使这些污染组分远离其等电点, 减少膜面上凝胶层的形成。加入阻垢剂防治二价盐沉淀析出。为了减轻滤膜的负担, 延长滤膜的使用寿命, 进入微滤或超滤组件前, 可用化纤绕线型滤芯、玻璃纤维做成的筒式预滤器、砂棒过滤器等进行预过滤。一般大于组件的最小流道尺寸的 $1/5$ 的粒子必须脱除, 如卷式组件的进水应经 $20 \sim 50\mu\text{m}$ 过滤, 而中空纤维壳侧进料应经 $5\mu\text{m}$ 过滤^[12]。

4.7 原水软化与阻垢技术

原水中钙、镁离子在电渗析、蒸馏等淡化操作过程中, 由于海水温度、pH、离子浓度等的变化, 可能生成碳酸盐、硫酸盐、氢氧化物沉淀, 从而堵塞膜孔, 产生垢, 由此降低膜透水性或降低蒸发效率。因此在淡化前需设法去除钙和镁离子, 这一过程称为水质软化处理。

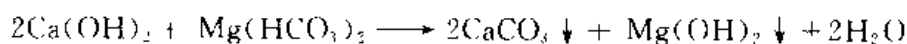
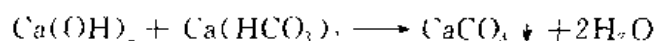
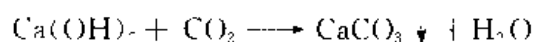
水质软化处理法有化学反应沉淀软化法、离子交换法、酸化法和加入钙、镁络合剂掩蔽法等方法。

4.7.1 化学反应沉淀软化法^[1]

25℃ 时 CaCO_3 和 MgCO_3 的溶度积分别为 0.87×10^{-8} 和 2.6×10^{-11} , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 18℃

时溶度积为 1.8×10^{-11} ，因此可通过生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀法去除。

(1) 石灰软化法 对于硬度高、碱度高的水采用石灰软化法。该法是将生石灰 (CaO) 加水消化后制成熟石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ，然后投入原水中，与水体中 CO_2 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 反应生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀过滤去除。

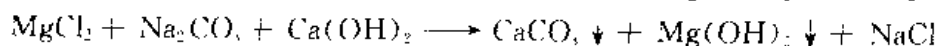
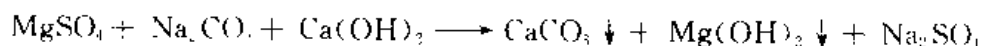
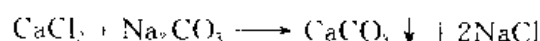
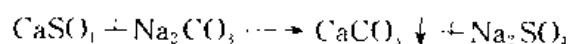


石灰加入量可按式估算：

$$[\text{CaO}] = \frac{56.08}{\epsilon_1} \{ [\text{CO}_2] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + a \} \quad (\text{mg/L})$$

式中，56.08 为 CaO 的摩尔质量； $[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 、 $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 分别为其在原水中的浓度， mmol/L ； ϵ_1 为工业石灰纯度，%； a 为石灰过剩量， mmol/L ，一般取 $0.1 \sim 0.2 \text{ mmol/L}$ 。

(2) 石灰-纯碱软化法 对于硬度高、碱度低的水可采用石灰-纯碱法软化原水，其化学反应为：



用此法软化水残留硬度可降至 $0.3 \sim 1 \text{ mmol/L}$ 。

石灰用量按下式估算：

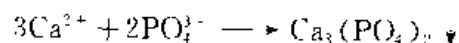
$$[\text{CaO}] = \frac{56.08}{\epsilon_1} \{ [\text{CO}_2] + M_{\text{E}} + H_{\text{Mg}} + a \}$$

纯碱用量按下式估算：

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{106}{\epsilon_2} (H_{\text{K}} + \beta) \quad (\text{mg/L})$$

式中， M_{E} 为原水总碱度， mmol/L ； H_{Mg} 为原水镁硬度， mmol/L ； H_{K} 为原水永久硬度， mmol/L ； β 为纯碱过剩量， mmol/L （一般取 $0.5 \sim 0.7 \text{ mmol/L}$ ）； ϵ_2 为工业纯碱纯度，%；106 为 Na_2CO_3 摩尔质量。

(3) 热法石灰-纯碱-磷酸盐软化法 该法先用石灰-纯碱软化法在加热到 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的水中进行初步沉淀处理，然后用磷酸三钠沉淀，其反应为：



此法可使残留硬度降到 $0.35 \sim 0.7 \text{ mmol/L}$ 。

沉淀反应池有隔板反应池、涡流式反应池等。隔板反应池有平流式、竖流式和回转式三种^[14]。平流式隔板反应池结构如图 4-11 所示，多为矩形钢筋混凝土池子，池内设塑料或水泥隔板，水与化学药剂混合后水流沿隔板弯曲流动，可形成很多的絮凝体，一般进口流速 $0.5 \sim 0.6 \text{ m/s}$ ，出口流速 $0.115 \sim 0.2 \text{ m/s}$ ，反应时间一般为 $20 \sim 30 \text{ min}$ 。其优点是构造简单、施工方便、反应效果好，但压头损失大。竖流式隔板反应池与平流式隔板反应池的原理相同，但水流方向改为由下至上流动。回转式隔板反应池结构如图 4-12 所示，其优点是反应效果好，压头损失小。

涡流式反应池的结构如图 4-13 所示, 原水与沉淀剂 (石灰乳-纯碱) 分别由反应池锥体下部切线方向喷入, 要求喷射速度达到 $4\sim 6\text{m/s}$, 水流在反应池中间产生旋转涡流, 使原水与沉淀剂充分混合, 发生沉淀反应。为使反应速度加快, 可在反应池中投加小粒砂石作为晶核^[1]。

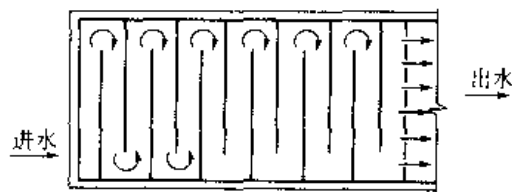


图 4-11 平流式隔板反应池

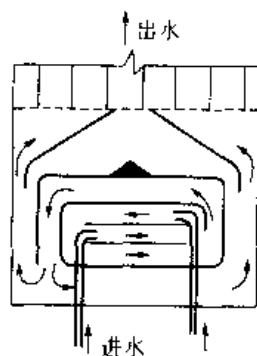


图 4-12 回转式隔板反应池

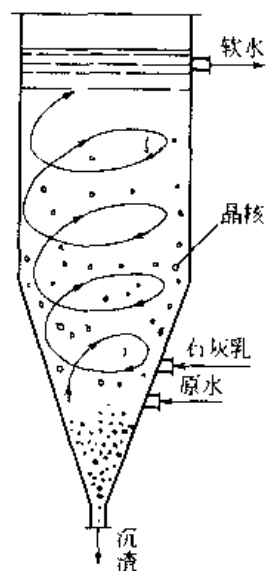
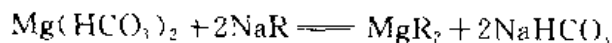


图 4-13 涡流式反应池

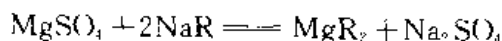
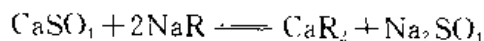
4.7.2 离子交换法

原水经化学反应沉淀软化处理后, 水中硬度、碱度往往不能满足淡化法处理要求, 还要通过离子交换法进一步软化处理。通常用钠离子、氢离子等阳离子交换树脂, 通过阳离子交换反应去除水中的钙和镁离子。

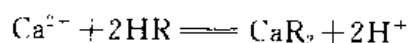
水中碳酸盐硬度 (暂时硬度) 软化过程:



水中非碳酸盐硬度 (永久硬度) 软化过程:



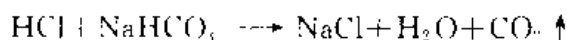
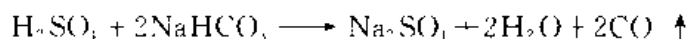
氢离子交换树脂软化反应为:



可见原水经钠离子交换树脂反应后, 水中硬度被去除, 但碱度未变, 只是碳酸氢钙和碳酸氢镁转变成碳酸氢钠, 同时水中含盐量增加, 水质呈碱性。原水经氢离子交换剂时, 水中

阳离子与交换剂中的氢离子进行交换而被去除,使水得到软化处理,水质呈酸性。

如果将经氢离子型离子交换器的酸性出水同经钠离子型离子交换器的碱性出水以一定比例相混合,就会发生酸碱中和反应:

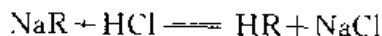


中和后产生的 CO_2 用除碳器去除。这样处理后的水既降低了碱度,又消除了硬度,且使水的含盐量降低。工业上离子交换软化水处理法,是将离子交换树脂装在圆柱形容器中,原水在其中流过的处理方式称为固定床式离子交换柱。根据水处理需要,固定床式离子交换装置可分为单床法、多床法、复床法等方法。

钠离子交换树脂的再生可用 NaCl 、电渗析的浓水等处理,其再生反应式为:



氢离子交换树脂的再生,可用工业 H_2SO_4 或工业 HCl 处理,以用盐酸为佳。其再生反应式为:

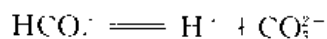
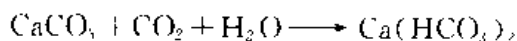
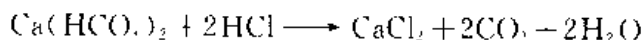


再生操作简单,只需将一定量的 5% 左右的稀盐酸或稀硫酸,以 5m/h 以下的流速通过交换层,然后用水清洗去剩余的酸,即可重复使用。

磺化煤也具有离子交换性能,其价格便宜,也用于软化水处理,称磺化煤软化器。磺化煤离子交换达到饱和后也需再生处理,其再生药剂为 NaCl 或电渗析浓水。

4.7.3 酸化法

通过加强酸或盐酸,通常是加硫酸,调节水 $\text{pH} < 6.0$ 可防止电渗析过程中生成碳酸盐沉淀或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。可向电渗析浓水和极水中加酸,向浓水加酸调整 pH 值至 4~6,调整阴极水的 pH 值至 2~3,都可防止沉淀生成。



因此水中加少量酸,可促使反应向左进行,碳酸氢盐趋于稳定,同时足量酸使碳酸氢盐分解且防止 CaCO_3 沉淀。

4.7.4 加入阻垢分散剂法

向原水中加入聚磷酸盐(主要有三聚磷酸钠和六偏磷酸钠)、有机磷酸[主要有氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMP)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸(DTPMP)等]、膦基聚羧酸[如膦基聚丙烯酸和马来酸酐-丙烯酰胺共聚物(MA)]等,这些物质在水体中与钙、镁离子以及其他金属离子有很强的螯合或络合性能,使其不易沉淀,阻止水垢的形成,已沉淀的金属离子经螯合作用可重新分散到水中,达到软化效果。有资料报道,当浓水中 Ca^{2+} 的浓度达到 900mg/L 时,加入聚合磷酸

盐,可阻止硫酸钙的沉淀。表 4-13 所列为一些典型阻垢剂、分散剂的使用条件和加药量。

表 4-13 典型阻垢剂、分散剂的使用条件和加药量^[7]

类 别	名 称	极限碳酸盐硬度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加药量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	使用条件
聚磷酸钠	六偏磷酸钠($\text{NaPO}_3)_6$	250	1~5	$\text{pH} 6.5 \sim 7.5$
	三聚磷酸钠($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)		2~5	
有机膦酸盐	氨基三亚甲基膦酸盐(ATPM)	450	1~5	适合高硬、高 pH 、高温、高浓 缩倍数水质
	乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)	400	1~5	
	羟基亚乙基二膦酸盐(HEDP)	100	1~5	
聚羧酸	膦基聚丙烯酸	250~1000	1~5	$\text{pH} 7 \sim 8.5$
	马来酸酐-丙烯酸胺共聚物(MA)		6~9	pH 无限制

4.7.5 纳滤法膜软化^[10~16]

纳滤膜技术(Nanofiltration, 简称 NF)是一种低压反渗透技术,介于反渗透(RO)和超滤膜技术(UF)之间的一种新型压力驱动膜分离技术,纳滤膜的孔径介于反渗透膜和超滤膜之间,孔径范围在 $(1 \sim 5) \times 10^{-6} \text{m}$,截留相对分子质量范围在 200~1000 之间,对二价 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、糖类、解离酸有较好的截留率,而对单价离子去除率相对较低,已被广泛应用于水软化,包括海水的软化,它不仅能除去水体中硬度,还可以除去悬浮物、色度和其他有机物,无需离子交换法的再生操作,减少再生液对环境的污染;也不会产生像石灰软化法的淤泥等;而且占地面积小,操作劳动强度低,并可完全自动化。在投资、操作、维修及价格等方面接近常规方法。一般膜软化法(NF)可去除水中总硬度的 90%左右,可广泛应用于常规水脱硬、工业用水软化、锅炉给水处理、凝结处理、海岛苦咸水软化、海水脱硬、脱 TDS,从而提高海水反渗透淡化器的操作压力和回收率,保证膜组件运行的安全。关于 NF 作为海水预处理的技术,沙特阿拉伯的 SWCC 已申请专利^[17]。

表 4-14 为国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心 NF 膜软化高硬度海岛苦咸水性能。

表 4-14 NF 膜软化高硬度海岛苦咸水性能^[16]

指 标	进水 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	透过液 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	脱除率 %
总硬度(TH)(CaCO_3)	1400	27	98
总溶解固体量(TDS)	300	33.5	88.8

影响膜软化主要因素有进料水质、渗透水质和回收率。膜软化基本工艺流程参见图 4-14。不仅软化水而且能去除 90%~95% 的色度,80%~85% 的 TOC,90%~95% 的 THMFP(三卤甲烷前驱物),参见表 4-15。

表 4-15 NF-70 膜处理水质性能^[16]

水质指标	色度 cpu	TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TH(CaCO_3) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	CaH(CaCO_3) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Na^+ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Cl^- $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	DOC $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	THMFP $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TOXFP $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
进水	38	396	316	284	83	64	15.4	0.63	2.00	20
渗透液	2	134	24	22	36	22	1.5	0.056	0.05	8
去除率 %	91.7	66.2	92.4	92.3	56.6	65.6	90.3	91.1	97.5	60.0

THMFP 是加氯消毒时的副产物,三卤甲烷的中间体,TOXFP 为总有机卤前驱物,均为致癌物质。纳滤膜可有效去除 THMFP、TOXFP、低分子有机物、农药、合成洗涤剂、砷等,极大提高了饮用水的水质。

4.8 原水脱气技术

水中 CO_2 、 O_2 等气体去除处理叫脱气处理。氧气在中性和碱性条件下引起输水管道和设备的氧腐蚀。

阳极过程: $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

阴极过程: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$

腐蚀电池反应: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

因为水中含有溶解氧, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 很快被氧化为沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 发生腐蚀。生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀可以堵塞管道, 堵塞膜的孔道。

水体中 CO_2 遇 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易生成 CaCO_3 和 MgCO_3 沉淀, 形成锅垢, 影响传热, 降低热效率。水中溶解气体也增加真空负荷。因此在膜法淡化、蒸馏法淡化及真空冷冻淡化中需进行脱气处理。脱气后要求 CO_2 含量降至 $(2 \sim 10) \times 10^{-6}$, O_2 含量降至 $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$ 。

脱气处理方法有酸化脱气、加热脱气、真空脱气、氮气曝气脱气、触媒树脂脱气和除氧剂脱氧气等。

4.8.1 酸化脱气——脱 CO_2 气

天然水(包括海水、地下水等)中 CO_2 来源于碳酸盐和空气溶解, 可以用加酸调节 pH 值至 4.5 左右, 使水中碳酸盐分解为 CO_2 气逸出。加盐酸比硫酸安全, 不会生成硫酸盐沉淀。酸化后原水再用自然曝气或加热或真空脱气去除。

4.8.2 加热脱气

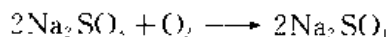
用蒸汽加热原水, 使水温升高至器内压力下的沸点, 可使水中溶解气体在 0.007 mg/L 以下, 该法对锅炉用水除气特别适合。

4.8.3 真空式除气

真空式除气处理, 是将器内压力降至相应水温的水蒸气压使水沸腾, 水中的溶解 O_2 、 CO_2 等气体就会逸出。经此法处理的水, 水中溶解氧可降至 0.1~0.3 mg/L 以下。通常的除碳塔脱 CO_2 气即利用此原理。海水溶解氧约 8 mg/L, 使用填料塔减压脱气, 在 10 mmHg (5332 Pa) 压力下, 海水中溶解氧可降至 2×10^{-4} , 海水酸化使其 pH 值降至 4.5 左右时, CO_2 含量约 140 mg/kg, 经减压脱气, 可降至 2~10 mg/kg。

4.8.4 除氧剂脱氧气

水中氧气也可用投加除氧剂去除, 常用的药剂有 Na_2SO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、联氨 [包括水合联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)]、硫酸联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)、磷酸联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和丹宁等。药剂除氧反应如下。



触媒树脂脱气是利用载有钯或铂的阴离子交换树脂为催化剂, 使联氨与水体中的氧起化学反应生成水和氮气而除氧。

4.8.5 脱 H_2S 气

地下水中的含有 H_2S 等硫化物, H_2S 遇空气易氧化生成单质硫, 也易与金属离子生成硫化物沉淀, 这些沉淀物堵塞膜孔道, 导致透水率减少, 淡化效率降低。

水体脱 H_2S 可采用曝气氧化法、加氯氧化法、活性炭吸附法等法去除。

4.9 原水除铁和锰的技术

进水中含有较多的铁、锰时会引起电渗析器中阳膜中毒, 铁、锰氢氧化物沉淀会堵塞阴膜孔道, 也能堵塞反渗透膜、纳滤膜等膜孔道, 使透水率降低。有资料说进水中含铁量大于 1.0mg/L 时, 在电渗析器阴膜上就出现褐色黏泥层, 长期运行会使电渗析器失效。一般地下水含有较多的铁、锰, 应注意除去。

原水中铁、锰可用混凝沉淀法、离子交换法、曝气氧化法、氯氧化法、接触氧化法及铁细菌除铁法去除。

4.9.1 混凝沉淀法

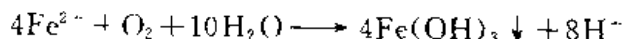
在 18°C 时, 氢氧化铁、氢氧化亚铁溶度积分别为 3.5×10^{-38} 和 1.0×10^{-17} , 氢氧化锰的溶度积为 4.5×10^{-11} , 因此可通过调节水体 pH 值除去。在原水化学软化时, 铁、锰与钙、镁一起被沉淀。

4.9.2 离子交换法

通过阳离子交换树脂在去除钙、镁离子的同时也可除去铁、锰离子。

4.9.3 曝气氧化法

将含铁地下水提取到地面, 通过曝气装置使其与空气充分接触, 空气中的氧溶解于水中将水中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 并水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 其反应如下。

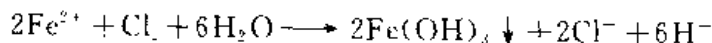


生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还可与水中的悬浮物发生吸附、架桥和絮凝作用。曝气后的水经过滤就可除去铁和悬浮物。曝气方式有水射器曝气、压缩空气机充气曝气、喷淋式曝气、曝气塔曝气等。

曝气法除铁效果影响因素有 pH 值、温度、铁离子含量、硅酸含量及有机物含量。一般升高温度、升高 pH 值 (pH 值大于 7)、铁离子含量高、硅酸和有机物含量少, 越有利于曝气氧化除铁反应进行。

4.9.4 氯氧化法

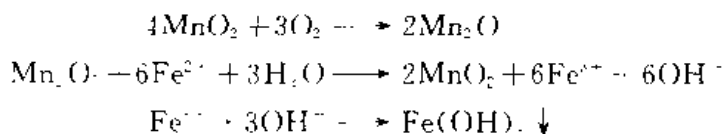
用氯气氧化水中亚铁离子使其生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀:



4.9.5 接触氧化法

锰砂主要成分是 MnO_2 , 它是亚铁氧化成三价铁的优良催化剂。以天然锰砂为滤料, 原

水曝气后,立即进入锰砂滤池。过滤池过滤的同时,发生催化氧化反应,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀被滤池截留:



因此锰滤池兼有催化与过滤作用。

4.9.6 铁细菌除铁法

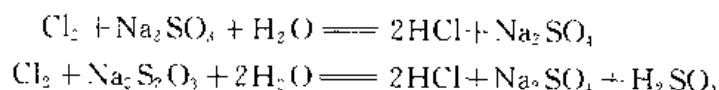
筛选铁细菌经驯化培养投入原水贮水池中,在砂池过滤除悬浮体的同时,铁细菌被截留在滤池表面繁殖。在原水过滤的同时,水中亚铁离子被铁细菌氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 立即水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀被滤池截留。

采用的铁细菌有发式纤毛细菌、褐色纤毛细菌、嘉式铁柄杆菌、多孢铁细菌等。

4.10 原水除余氯技术

氯是灭菌杀生的常用药剂,但进水中pH、氯浓度、溶解氧及其他氧化剂又是影响膜使用寿命的重要因素。如醋酸纤维素膜不耐碱,聚酰胺膜、聚脲膜不耐溶解氧,醋酸纤维素膜和磺化聚砜膜只能耐受 1.0×10^{-6} 氯浓度,而聚酰胺膜只能耐受 5×10^{-6} 氯浓度^[1]。因此料液在进膜分离淡化器之前脱除余氯对绝大多数聚酰胺膜和其他膜来说是很重要的。一般要求余氯浓度在 1×10^{-6} 以下。

常用的脱氯方法有投加 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、通气态 SO_2 和用活性炭吸附去除。投加亚硫酸氢钠药剂剂量是海水中余氯量的三倍,约 1.3×10^{-6} ,去除余氯后的海水氧化还原电势(ORP)在280~320mV,余氯浓度为 5×10^{-6} 。去余氯反应式为:



4.11 原水除有机物、异臭和异味

通过活性炭吸附过滤器可以吸附去除水中有机物和异臭异味,提高淡水水质,同时减轻膜污染,延长膜使用寿命。先经氧化处理再用活性炭吸附处理效果会更好。

4.12 原水预处理工艺流程

无论是海水淡化,还是咸水脱盐,给水预处理是保证系统长期稳定运行的关键之一。在制定海水预处理方案时应充分考虑如下几点。

① 海水中存在大量微生物、细菌和藻类。海水中细菌、藻类的繁殖和微生物的生长不仅会给取水设施带来许多麻烦,而且会直接影响海水淡化设备及工艺管道的正常运转。

② 风浪、潮汐作用使海水中混杂大量泥沙,浊度变化大,易造成海水预处理系统运转不稳定。

③ 海水具有较大腐蚀性,海水预处理系统设备要考虑耐腐蚀性。

预处理的方法和采用的设备应根据原水水质、反渗透、蒸馏淡化器、电渗析器的进水要求及设备的规模来决定。在考虑方案时既要保证运行可靠、操作方便，又要注意经济合理，避免预处理设备过分庞大和复杂，从而增加投资和经常性的操作管理费用。

4.12.1 电渗析法淡化原水预处理工艺流程

4.12.1.1 地下水电渗析法淡化原水预处理工艺流程

地下水比较洁净，硬度、钙、镁含量不高，不含 H_2S 时，经一级过滤就可进入电渗析器：

地下水 → 砂滤（或滤筒式滤器） → 电渗析

地下水较浑浊时，需二级过滤处理：

地下水 → 砂滤 → 滤筒过滤（或微孔管过滤） → 电渗析

地下水中有 H_2S 时采用曝气氧化、加氯氧化、活性炭吸附，再过滤处理：

地下水 → 曝气氧化 → 加 Cl_2 氧化 → 活性炭吸附 → 滤筒式过滤 → 电渗析

当地下水水质较差，有较高的硬度，含较多铁、锰离子和 H_2S 时，需加石灰混凝沉淀，过滤等处理，工艺流程如下：

地下水 → 加石灰- Na_2CO_3 混凝沉淀 → 过滤 → 电渗析

地下水 → 曝气 → 加石灰混凝沉淀 → 过滤 → 活性炭吸附 → 滤筒式过滤 → 电渗析

也可用离子交换法去除硬度：

地下水 → 砂滤 → 弱酸阳离子交换 → 强酸阳离子交换 → 电渗析

4.12.1.2 河水电渗析预处理工艺流程

河水电渗析预处理时，若水质较清，有机物含量不多，主要除去水中悬浮物及胶体，可用凝聚沉淀、过滤处理：

河水 → 凝聚沉淀 → 过滤 → 电渗析

若河水受工业污水污染，则需用下列流程预处理：

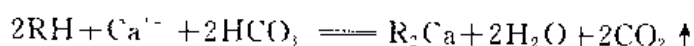
河水 → 凝聚沉淀 → 过滤 → 活性炭吸附 → 滤筒式过滤 → 电渗析

河水 → 格栅过滤 → 加氯气氧化处理 → 凝聚沉淀 → 过滤 → 电渗析

河水 → 混凝沉淀^{加Cl} → 两级过滤 → 弱酸阳离子交换树脂 → 脱 CO_2 → 电渗析

4.12.1.3 苦咸水及海水电渗析预处理工艺流程

苦咸水中暂时硬度和 SO_4^{2-} 含量较高时，可用羧酸型阳离子交换树脂去除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，并可同时去除 HCO_3^- 碱度：



预处理流程为：

地下卤水 → 羧酸型阳离子交换 → 电渗析

也可再增加一次强酸树脂交换后进入电渗析装置：

苦卤水 → 羧酸树脂交换 → 强酸树脂交换 → 电渗析

钠离子型原水首先进行羧酸树脂交换，除去全部 HCO_3^- 和部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，接着用磺酸钠离子交换器将原水中剩余的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 除去。

弱酸树脂交换剂可用酸再生，磺酸树脂则用电渗析浓水再生。

高矿化度高硬度苦咸水淡化预处理工艺包括：单介质或多介质过滤器过滤 → 活性炭过

滤→软化或阻垢→微滤。

国家海洋局杭州水处理技术开发中心采用海水先经过滤,然后加酸软化,加除垢剂防止钙镁离子沉淀,电渗析系统给水 pH 调整到 6 左右,每立方米海水约加 1.5mol 盐酸,卤水循环加酸约为海水中加酸量的 10% 左右,就可防止 CaCO_3 和 MgCO_3 沉淀。最后用纳滤膜方法软化确保电渗析器进水质量,其工艺流程如图 4-14 所示。

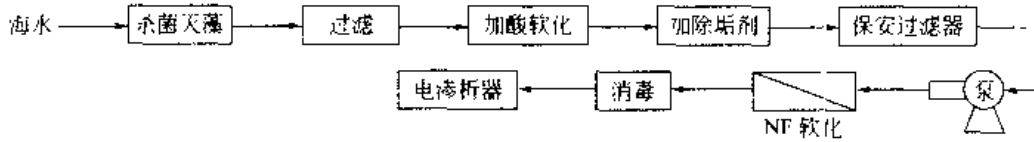


图 4-14 膜软化电渗析淡化预处理工艺流程

4.12.2 反渗透法淡化原水预处理工艺流程

4.12.2.1 苦咸水反渗透预处理工艺流程

山东长山岛反渗透苦咸水淡化站苦咸水反渗透淡化预处理流程如图 4-15 所示^[11]。

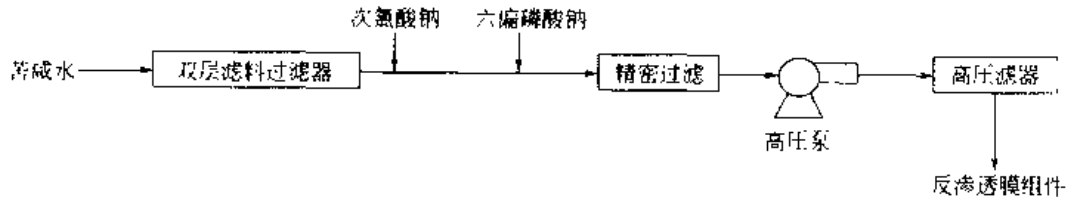


图 4-15 苦咸水反渗透淡化预处理流程

其中双层滤料过滤器由无烟煤和石英砂构成,上层为 1.0~1.6mm 粒径的无烟煤,下层为 0.42~0.85mm 粒径的石英砂,过滤速度为 3m/h,过滤后的水加入 0.3~0.7mg/L 的次氯酸钠杀菌、灭藻和 5mg/L 的六偏磷酸钠防垢,然后经聚丙烯纤维蜂房式管状滤芯过滤,进入反渗透膜组件前,再经一高压泵和高压过滤器进入反渗透膜组件。预处理后水污染指数 1.3~3.9,余氯为 0.2~0.4mg/L,符合反渗透进水标准。

4.12.2.2 海水反渗透预处理工艺流程

Daha 反渗透海水淡化预处理流程如图 4-16 所示^[12]。该流程微滤过滤处理后再加超滤预处理,可以确保反渗透法进水水质,同时可以增加反渗透膜使用寿命。

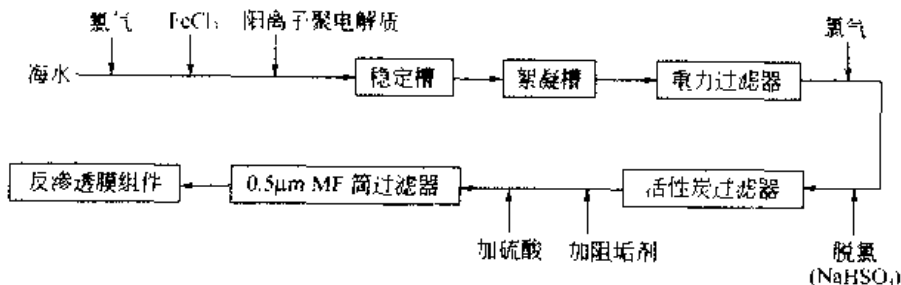


图 4-16 Daha 反渗透海水淡化预处理流程^[12]

巴林 Addur 反渗透海水淡化厂海水预处理系统如图 4-17 所示。

国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心在浙江嵊山 500t/d 反渗透示范工程预处理流程如图 4-18 所示^[1]。

采用次氯酸钠杀菌灭藻。从海水取水泵后分出一小股带压海水,进入次氯酸钠发生器。

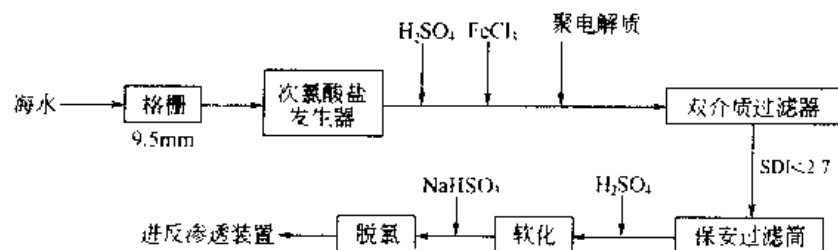
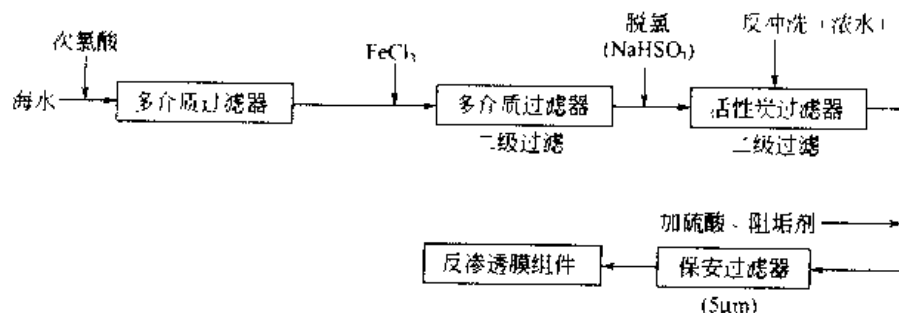
图 4-17 巴林 Addur 反渗透海水淡化工厂海水预处理系统^[12]

图 4-18 500t/d 反渗透示范工程预处理流程

在直流电场作用下产生次氯酸钠，靠位差直接注入海滩沉井，以杀灭海水中的细菌、藻类和微生物。由于海水中钙镁含量较高，在电解池阳极附近产生次氯酸钙或镁的沉淀在电极结垢，可采用定期改变电极极性，如每隔 5~10min 倒换一次电极极性，可有效防止电极结垢的问题。

上述工艺均采用三氯化铁混凝过滤。在反渗透膜分离工程中通常用污染指数 FI 值表征水质好坏，要求反渗透设备的给水的 FI 值 <4 。一般通过混凝过滤去除海水中胶体、悬浮杂质，降低浊度。由于海水密度较大，pH 值较高，且水温季节性变化大，选用三氯化铁作为混凝剂，具有温度影响小、矾花大而结实、沉降速度快等优点。海水经管网中投加 $1.8 \times 10^{-3} \text{ FeCl}_3$ ，混凝后采用双层滤料过滤和活性炭过滤，过滤出水污染指数值 $\text{FI} < 4$ ，一般在 2~3 之间。滤器采用钢衬板，外涂船用漆，滤器直径 2.5m，内设 ABS 水帽布水和不锈钢管排布气，滤速在 $7 \sim 8 \text{ m}^3/\text{h}$ 。利用反渗透排放的浓缩海水作为过滤器反冲洗水，反洗周期约 180h。

4.12.2.3 海水软化处理

海水淡化过程中因海水浓缩会产生难溶无机盐如 CaCO_3 、 CaSO_4 等，在反渗透膜表面和系统管道壁上结垢沉淀。投加六偏磷酸钠可以有效防止钙镁沉淀，但磷酸盐是细菌、微生物和藻类生长的营养剂，会加快这些生物的繁殖。比较经济的是加硫酸调节反渗透系统的给水 pH 值在 6.8~8.0 之间，投加量约 1.2×10^{-6} ，分解海水中的重碳酸盐离子，防止碳酸钙沉淀。同时控制海水淡化系统水回收率，以防止硫酸根离子过量产生硫酸钙沉淀。

采用纳滤膜软化技术可以有效防止 CaSO_4 、 MgSO_4 沉淀影响。

保安过滤采用滤器滤芯孔径为 $5\mu\text{m}$ ，过滤进高压泵前的海水，阻挡海水中直径大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒杂质，确保高压泵、能量回收装置和反渗透膜元件安全、长期运行。

4.12.3 蒸馏法淡化原水预处理工艺流程

蒸馏法是海水淡化的主要方法之一，由于其不受原水浓度限制，产淡水纯度高，且可充

分利用廉价的热源,因此该法应用最广,在现今海水淡化方法中占70%以上。但蒸馏法存在传热管结垢,设备在高温下运行易腐蚀等问题,其预处理方法主要关注防结垢和防腐蚀技术问题。有资料表明,当50℃条件下海水浓缩倍数大于1.5,80℃条件下浓缩倍数大于1.1以后,体系浓缩倍数越高,结垢倾向越大。将海水浓缩倍数控制在1.5~2.0条件下,加缓蚀剂、阻垢剂和杀生剂,可以极大减缓设备腐蚀、结垢和生物附着。阻垢剂可选用马来酸酐和聚羧酸酯,后者不仅能抑制结垢,而且具有分散悬浮物体的功能,可使多级闪蒸浓水温度范围达到95~110℃^[8]。

图4-19所示为蒸馏法海水预处理流程。

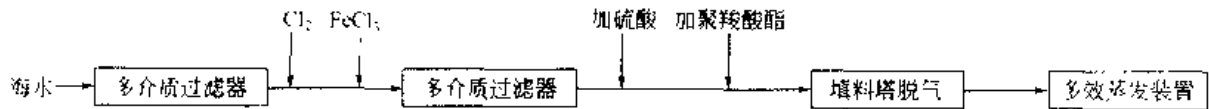


图 4-19 蒸馏法海水预处理流程

多级闪蒸淡化装置(MSF)由于浓缩海水最高操作温度在110℃左右,因而增加了对传热管及设备本体的腐蚀性,必须采用价格昂贵的铜镍合金特种不锈钢及钛材制作设备。同时为了减轻传热管的结垢及腐蚀,对进入淡化装置的海水不仅需加酸软化脱除二氧化碳,而且需脱除氧气。低温多效蒸发淡化装置(LT-MED)中浓缩海水的最高操作温度在70℃左右(蒸汽温度72℃左右),结垢可能性极小。当海水浓缩倍数为1.8~2.0时,硫酸钙和碳酸钙也不会结晶析出,因此进入装置的海水只需加入微量阻垢剂,不需加酸、脱二氧化碳和脱氧气处理^[11]。

大连理工大学等单位设计的填料塔脱气技术可使水中溶解氧降到 10×10^{-12} 、 CO_2 降到 2×10^{-6} 以下,已应用于竖管多效多级闪蒸海水淡化装置。

天津合成材料研究所研制的H-1号水质稳定剂,可以适应低温、中温和高温范围阻垢要求,已应用于蒸馏法海水淡化。

4.13 淡化技术的原水预处理后的水质要求

① 预处理后进入电渗析海水淡化器的海水水质指标一般要求达到如下指标^[8,11]:

项目	指标	项目	指标
浊度	<1~5mg/L	锰	<0.1mg/L
COI(Mn)	<12mg/L	游离氯	<1mg/L
铁	<0.3mg/L	水温	5~10℃

② 经预处理后进入反渗透膜组件的海水水质一般要求达到如下指标^[12]:

项目	指标	项目	指标
污染指数(FI)	<4(一般为2~3)	COI(Mn)	<1.5mg/L
游离氯	<0.1mg/L	pH值	7~11
铁	<0.05mg/L		

污染指数(FI)是RO工厂中表示水体污染能力的最通用指标,它综合表示了RO进水中悬浮物和胶体物质的浓度和过滤特性。

$$FI = \frac{1 - t_1 - t_2}{T_{100}}$$

式中, t_1 、 t_2 分别取 $V_1=V_2=500\text{ml}$ (或100ml)体积进料液间隔15min或5min先后两次

通过标准过滤器的时间； T_{1-2} 为第一次试验开始到第二次试验开始之间的时间。

试验条件：

当 $T_{1-2}=15\text{min}$ 时， $V_1=V_2=500\text{ml}$ ；

当 $T_{1-2}=5\text{min}$ 时， $V_1=V_2=100\text{ml}$ ；

过滤时压差 $\Delta p=0.2\text{MPa}$ ，滤液测为常压；

滤器采用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的膜；

过滤面积 1350mm^2 。

③ 不同膜组件对进水预处理要求不同，中空纤维组件要求进水 $\text{FI}<3$ ；卷式组件要求进水 $\text{FI}<1$ ；板框式组件要求 $\text{FI}<5$ 。

参 考 文 献

- 1 张永复. 塘沽海水开发利用及除浊和腐蚀研究. 见：中国高科技产业化研究会海洋分会第三届学术年会，海水利用技术与海洋防腐技术产业发展研讨会文集，天津：1997，56~69
- 2 谭水文，沈炎章，卢光荣等. 崂山 300t/d 反渗透海水淡化示范工程. 见：科学技术部高新技术发展与产业化司编，工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集，北京：1999，291~296
- 3 陈复. 水处理技术及药剂大全. 北京：中国石化出版社，2000，17~48，76~80，131~133，136~138，170~186，219
- 4 唐受印，王大为等. 废水处理工程. 北京：化学工业出版社，1998，108
- 5 郝建军，谭勇，牟世辉等. 二氧化氯电解发生器工艺性能的研究. 工业用水与废水，1999，30（20）：53~54
- 6 张骥红，姚成，王镇浦. 二氧化氯的制备和应用. 江苏化工，1996，24（6）：31~33
- 7 陈仪本，欧阳友生，黄小荣等. 工业杀菌剂. 北京：化学工业出版社，2001，56~58，100~103
- 8 张根生，周长发，缪道葵等. 电渗析水处理技术. 北京：科学出版社，1981，172~204
- 9 张维润等. 电渗析工程学. 北京：科学出版社，1995，281~291，338~343
- 10 刘荣娥等. 膜分离技术. 北京：化学工业出版社，1998，70，215~216
- 11 吕晓龙，李新民，李济群等. 自动控制型中空纤维膜分离装置运行新工艺. 见：科技部高新技术发展与产业化司编，工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集，北京：1999，395~398
- 12 刘荣娥等. 膜分离技术应用手册. 北京：化学工业出版社，2001，30~36，104，110~112
- 13 中国化工防治污染技术协会. 化工废水处理技术. 北京：化学工业出版社，2000，97
- 14 王俊鹤，彭启强，李鸿瑞等. 海水淡化. 北京：科学出版社，1978，14~34
- 15 何乃恒. 海水蒸发器的结垢与阻垢剂. 海水淡化，1979，（2）：42~47
- 16 俞三传，于品早，刘玉荣等. 纳滤膜技术研究和开发. 见：科技部高新技术发展与产业化司编，工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集，北京：1999，355~363
- 17 Duran F E, Dunkelberger G W. A Comparison of Membranes Softening of Three South Florida Groundwaters. Desalination, 1993（100）：27
- 18 林斯清，张维润. 海水淡化的现状与未来. 见：科技部高新技术发展与产业化司编，工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集，北京：1999，275~282
- 19 于丁一. 呼内辰. 水处理技术，1991（1）：63

第2篇 热法海水淡化技术与工程

第5章 蒸馏法海水淡化技术与工程

热法海水淡化技术主要包括蒸馏法和冷冻法^[3]。蒸馏海水淡化技术中达到商业用途的主要有多级闪蒸、多效蒸馏和压汽蒸馏，下面分别介绍这三种蒸馏海水淡化技术。

5.1 多级闪蒸

5.1.1 多级闪蒸原理概述^[1]

多级闪蒸是目前最常用的海水淡化方法之一，它技术上成熟可靠，成本适中，适合大规模的海水淡化应用，在未来的海水淡化领域中仍将继续发挥重要的作用。

图 5-1 所示为多级闪蒸流程示意。如图所示，多级闪蒸装置的主要组成部分有：盐水加热器、热回收段和排热段。图中的排热段一共有两级，实际工程中通常为两级或三级，而实际工程的热回收段级数通常较多，一般为 10~50 级。

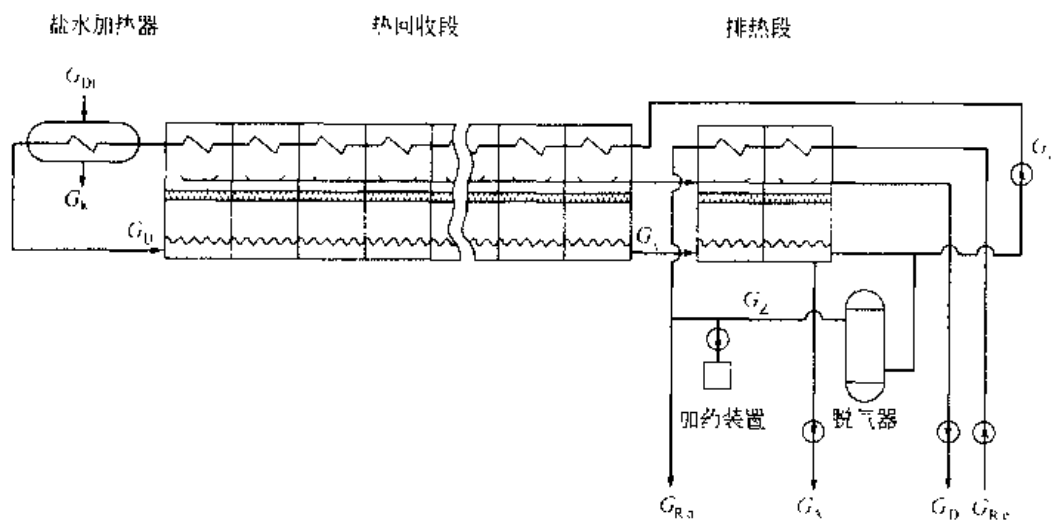


图 5-1 多级闪蒸流程示意

海水首先进入装置的排热段，流量为 $G_{R,1}$ ，在排热段的冷凝管内被预热，同时盐水闪蒸生成的蒸汽在管外被冷凝。其后，大部分海水作为排热水排回大海，流量为 $G_{R,e}$ ，只有一小部分海水作为装置的进料，其流量为 G_L 。为满足后续工艺的需要，进料海水需要进行加药和脱气等前处理。在实际工程中，原料水处理工艺可能和图中有明显区别。

经前处理后，进料水汇入循环盐水，其流量为 G_L 。在循环泵的驱动下，循环盐水流过热回收段的冷凝器。与排热段相同，盐水闪蒸生成的蒸汽在冷凝管外冷凝。被加热的水离开热回收段的第一级后，进入盐水加热器。在盐水加热器内，由外界提供的加热蒸汽，流量

为 G_{01} ，对盐水进行加热，从而使盐水温度进一步升高。此后，盐水进入装置第一级的底部。由于装置底部的盐水比冷凝管内盐水的温度高，它将自发地闪蒸并被冷却到一个平衡的状态。降温后的盐水流量为 G_1 （必定小于 G_0 ），通过级间的孔口进入下一级，温度再次降低并达到平衡温度。

在后续各级内，闪蒸过程重复发生：

- ① 盐水在容器的底部闪蒸出蒸汽并降低温度;
- ② 蒸汽在冷凝管外冷凝;
- ③ 在冷凝管内的盐水温度升高。

由于闪蒸过程的发生,盐水的含盐量逐级升高并在热回收段的最后一级达到最高。为了使循环盐水的含盐量不至于无限升高,需要在流程的某处排放一定量的盐水。如图 5-1 所示,通常在热回收段的最后一级排放盐水,流量为 G_A 。这一级是负压状态的,为保证浓水的排放,需要设置一台排放泵。

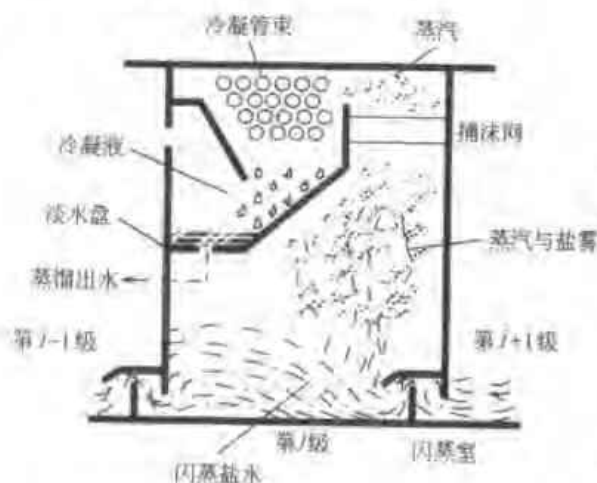


图 5-2 多级闪蒸单级剖面示意

为防止被夹带的盐水污染，闪蒸出来的蒸汽在到达冷凝管冷凝之前必须先经过捕沫网。捕沫网通常使用致密的金属丝网制成。冷凝出的淡水汇集到淡水渠中经由级间的孔口进入下级，同时发生同盐水相同的闪蒸过程。容易看出，各级淡水流量 $G_{D,n}$ 与盐水流量 $G_{V,n}$ 的总和是一个常量，等于 G_U 。装置最终的冷凝水 G_D 需要使用一台水泵从热回收段的最后一级抽出。

图 5-2 所示为多级闪蒸中一个单级的剖面示意。从图中可以清楚地看到，盐水在每一级的底部闪蒸，闪蒸的蒸汽经过捕沫网除掉夹带的盐水后进入该机顶部的预热器冷凝

同时加热管内的盐水，闪蒸蒸汽的冷凝水汇集到淡水盘上而后流到下一级。

5.1.2 多级闪蒸工艺过程设计

5.1.2.1 符号和单位

(1) 下标

A	排放浓盐水	V	蒸发盐水
D	蒸馏水	Z	进料水
Df	水蒸气	e	进口
H	盐水加热器	a	出口
M	海水	m	平均值
R	排热段	n	第 n 级
U	热回收段		

(2) 上标

0	对于纯水的参数
4	最优值

(3) 符号及单位

c	kcal/(kg·K)	恒压比热容(1kcal=4.184kJ,下同)	Q_v	kcal/kg	蒸发热
CF	—	浓缩因子	$Q_{v,m}$	kcal/(kg·K)	平均蒸发比热量
d_o	m	管子外径	$c_{v,m}$	kcal/kg	蒸发盐水平均比热容
d	m	管子内径	R	kg/kcal	性能比
f	—	进料率(G_f/G_D)	S	g/kg	盐度
F	m ²	传热面积	t	℃	温度
F	m ² ·h/kg	比传热面积	TTD	K	传热端差
G	kg/h	水或蒸汽的流量	U	—	循环量 产量($G - G_D$)
$G_{1 \sim m}$	kg/h	单位小时内的产量	w	m/s	流速
h	kcal/kg	比焓	α	kcal/(m ² ·h·K)	传热系数
k_s	kcal/(m ² ·h·K)	总传热系数	$1/\alpha_f$	m ² ·h·K/kcal	污垢系数
N	—	总级数	Δt	K	总盐水温度范围
q	kcal/h	热通量	Δt_s	K	级间温差
Q	kcal/kg	比热量(生成1kg蒸馏水需要的热量)	Δt_m	K	对数平均温差
Q	kcal/kg	纯水状态下的比热量	η	kg/(m·s)	动力黏度
$Q_{k,r}$	kcal/kg	对于建在电厂的淡化装置,生成1kg蒸馏水对电厂热量的需求	η_k	—	MSF装置效率
Q_s	kcal/kg	溶解热	θ	K	有效温差
			θ_s	K	沸点升高
			λ	kcal/(m·h·K)	热导率
			ρ	kg/dm ³	密度

5.1.2.2 水平衡与盐平衡

如图5-1所示,对于进料水,式(5-1)成立:

$$G_Z = G_D + G_A \quad (5-1)$$

另外,从冷却水的角度考虑,式(5-1)可以变更为式(5-2)形式:

$$G_Z = G_{R,c} - G_{R,a} \quad (5-2)$$

随进料水进入装置的盐分分为两部分排出,绝大多数盐分随浓盐水排出,一小部分盐分随产品水排出,于是式(5-3)成立:

$$S_Z G_Z = S_A G_A + S_D G_D \quad (5-3)$$

根据实际运行经验,进料水经过前处理,其中的含盐量只有微小变化,因此可以认为 $S_Z = S_M$ 。除非对于非常精确的计算,可以假设 $S_D = 0$ 。由式(5-1)和式(5-3)可以导出式(5-4):

$$\frac{S_A}{S_Z} = \frac{G_Z}{G_A} = \frac{G_Z}{G_Z - G_D} \quad (5-4)$$

由于 $CF_A = S_A/S_M$, $f = G_Z/G_D$

$$CF_A = \frac{f}{f-1} \quad (5-5)$$

$$f = \frac{CF_A}{CF_A - 1} \quad (5-6)$$

对于单级蒸发器,只需要关心盐水中的含盐量,然而对于多级闪蒸装置,盐水的浓度逐级增加,在最后一级达到最大值 S_A 。有些文献中,使用CF代替 CF_A 表示浓缩因子,表示在盐水加热器中的浓缩倍数,两者其实是不一样的,CF比 CF_A 要小。实际上,在盐水加热器中的盐水浓度 S_H 是更重要的浓度参数,因为在这里的温度最高,发生结垢的可能性也最

大、两个浓缩因子 CF 和 CF_A 存在以下关系：

$$CF = \frac{G_1 - 1}{\frac{G_1}{G_0}} CF_A$$

参数 G_1/G_0 被定义为循环量/产量。对于多级闪蒸这是一个重要的参数，在这里被简写为 U 。上述等式可以写成式 (5-7) 的形式：

$$CF = \frac{U-1}{U} CF_A \quad (5-7)$$

对于一个给定的淡水产量，浓盐水流量可以根据浓缩因子 CF_A 由式 (5-8) 计算：

$$\frac{G_A}{G_0} = \frac{1}{CF_A - 1} \quad (5-8)$$

式 (5-6) 和式 (5-8) 在多级闪蒸的设计中具有重要的作用。

5.1.2.3 温度分析

图 5-3 所示为一个典型的多级闪蒸装置的温度状态分布示意。同图 5-1 类似，图 5-3 可以分为三个区域，依次为排热段、热回收段和盐水加热器，它们用细实线分开。主要水流的温度用粗实线表示。在图的右下方，冷却水进入装置，温度为 $t_{R,c} = t_M$ 。在排热段的冷凝管内，冷却水的温度上升到 $t_{R,a} = t_A$ 。排放的冷却污水的温度和经最后一级闪蒸的浓盐水不是由设备运行自行确定的，但出于设计需要，两者温度相等可以使热量损失最小。

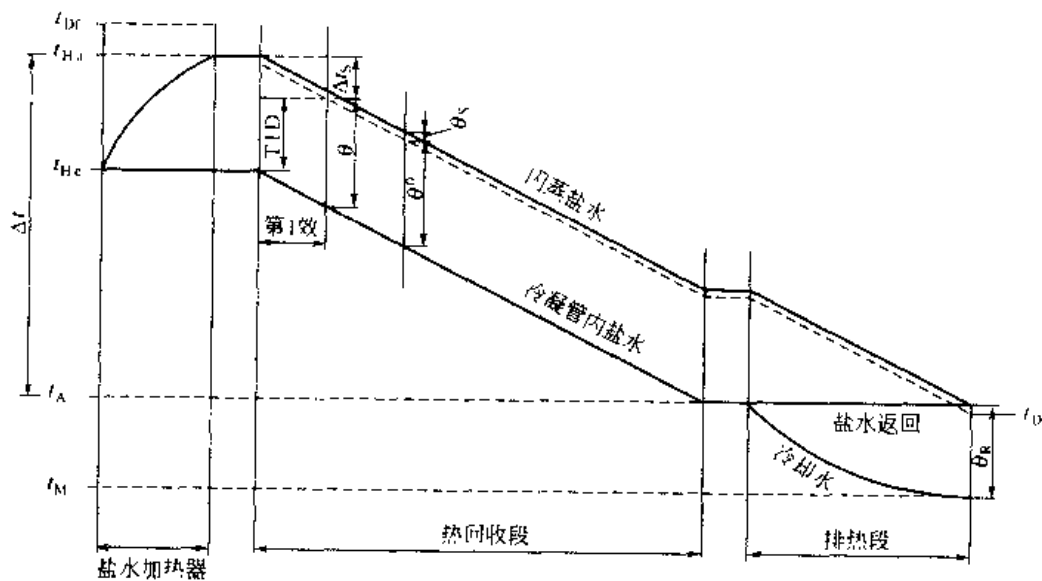


图 5-3 多级闪蒸装置的温度状态分布示意

由于进料水和冷却水排水的来源相同，以下式子成立：

$$t_L = t_{R,a} = t_A \quad (5-9)$$

在热回收段的冷凝管中，流量为 G_1 的盐水温度逐渐升高，在离开第一级时温度达到 $t_{H,a}$ ，也就是盐水加热器的进口温度。在盐水加热器中，盐水温度升高到 $t_{H,s}$ 。这是装置循环流体中的最高温度，基于这个原因，一些文献将此称为“最高盐水温度”。很明显，为维持盐水加热器中的温差，加热蒸汽的温度 t_{Df} 必须比 $t_{H,s}$ 高。

经盐水加热器加热后，盐水以 $t_{H,s}$ 的温度进入第一级的闪蒸室，在那里，盐水闪蒸出蒸汽，同时盐水温度得以降低。

因此,盐水的流量不再用 G_U 表示,而代替用 G_V , G_V 不是一个常量,在以后的各级中逐渐减少。

由于在所有的级中,第一级非常典型,它的温度情况可准确检测。可看到,盐水闪蒸后离开第一级时有一个温度降 Δt_s ,这个温度降通常称为级间递减温度。对于不同级, Δt_s 基本相等,这使多级闪蒸装置的设计非常方便。如果装置的总级数为 N ,则多级闪蒸装置的平均级间递减为:

$$\Delta t_s = \frac{\Delta t}{N} \quad (5-10)$$

在式 (5-10) 中:

$$\Delta t = t_{H,a} - t_A \quad (5-11)$$

总温度差 Δt (也称工作范围) 对多级闪蒸装置的设计有重大影响,这一点将在后面详述。

闪蒸盐水 G_V 的温度和在传热管中被加热海水 G_U 的温差称做各级的有效温差 θ ,有效温差 θ 对传热强度有决定性作用,根据图 5-3,可以看出存在式 (5-12) 的关系:

$$\theta = t_{H,a} - t_{H,e} \quad (5-12)$$

对于精确的计算,需要引入盐水沸点升高 θ_s 的概念。它表示盐水和纯水在压力均衡情况下的温度差。

如果一个多级闪蒸装置使用纯水代替海水运行,其有效温差用 θ'' 表示,则存在式 (5-13) 的等式:

$$\theta = \theta'' + \theta_s \quad (5-13)$$

如图 5-3 所示的传热温差可以用式 (5-14) 定义:

$$TTD = \theta'' - \Delta t_s \quad (5-14)$$

TTD 表示某级闪蒸后盐水出水温度和冷凝管盐水出水温度的差值。

盐水经最后一级热回收段闪蒸后出口温度为 $t_{V,U,a} = t_A + \theta$,如前所述,盐水流经盐水加热器时的温升为 θ 。在排热段中,它必须被冷却。如果冷却水的流量 $G_{R,e} = G_U$,为保证热量平衡,排热段的有效传热温差 θ_R 将同热回收段的相同。在实际工程中,冷却水量总是偏大或偏小,从而使 θ_R 与 θ 不相等。应注意到,如果 $G_{R,e} > G_U$,则 $\theta_R < \theta$ 。式 (5-15) 对 θ_R 进行了定义。

$$\theta_R = t_A - t_M \quad (5-15)$$

盐水被冷却到温度 t_A 后,进料水 G_Z [据式 (5-9),两者温度相等] 被泵输送到热回收段的冷凝管内。装置排出的淡水的温度 t_D 比 t_A 低一些,它们的差值为沸点升高 θ_s 。

5.1.2.4 热平衡

把多级闪蒸装置看成一个整体 (但不包含外来蒸汽及其凝液),进入和离开装置的物料如下所示:

- ① 冷却水,流量为 $G_{R,e}$,温度为 t_M ,进入装置;
- ② 产品水,流量为 G_D ,温度为 t_D ,离开装置;
- ③ 浓盐水,流量为 G_A ,温度为 t_A ,离开装置;
- ④ 冷却水排水,流量为 $G_{R,e}$,温度为 $t_{R,e}$,离开装置。

在上文中已经提到, $t_A = t_{R,e} = t_D + \theta_s$ 。在这里,沸点升高 θ_s 可以被忽略,于是可以得出结论:所有离开装置的物料温度大致相等且为 t_A 。根据物料平衡式 $G_D + G_A = G_Z$ 和 $G_Z +$

$G_{R,e}=G_{R,c}$ ，每小时被带出装置的热量为：

$$q=G_{R,c}c_{R,m}(t_A-t_M) \quad (5-16)$$

在式 (5-16) 中， $c_{R,m}$ 表示不同温度及盐度海水的平均比热容。据式 (5-15)，上式可以写成如下形式：

$$q=G_{R,c}c_{R,m}\theta_R \quad (5-17)$$

对于稳态运行的装置，被带出的热量同盐水加热器补充的热量应该相等。盐水加热器的热平衡可用式 (5-18) 表示：

$$q=G_Uc_H(t_{H,a}-t_{H,c}) \quad (5-18)$$

再据式 (5-12)：

$$q=G_Uc_H\theta \quad (5-19)$$

由于消耗所有能量的目的是为了得到产品水 G_D ，于是得到式 (5-20)：

$$\frac{q}{G_D}=Q=\frac{G_U}{G_D}c_H\theta \quad (5-20)$$

式 (5-20) 中比热量 Q 的单位为 kcal/kg，热通量 q 的单位为 kcal/h (1kcal = 4.184kJ)。引入循环量/产量 G_U/G_D (简称为 U)，式 (5-20) 可以写为：

$$Q=Uc_H\theta \quad (5-21)$$

根据式 (5-13)，式 (5-21) 还可以写为：

$$Q=Uc_H(\theta^0+\theta_s)$$

上式分解后如下所示：

$$Q=Q^0+Uc_H\theta_s \quad (5-22)$$

$$Q^0=Uc_H\theta^0 \quad (5-23)$$

式 (5-22) 和式 (5-23) 可用来确定一个多级闪蒸装置的比热量消耗，因此是多级闪蒸工艺计算的基础等式。在上式中 Q^0 是忽略沸点升高时取得的比热量，主要由比温差 θ^0 和循环水/产水比 U 确定。因此对于多级闪蒸装置的设计， θ^0 和 U 是两个重要的参数。在式 (5-22) 中， θ_s 的作用同等重要，如果认为 θ_s 对计算只有细微影响而将其忽略，只能得到粗略的数据。对于一个常规的多级闪蒸装置， U 通常在 6~14 之间， Q^0 通常为每千克几百千焦，如果忽略 θ_s ，计算结果将偏差 14% 左右。

5.1.2.5 循环量/产量

如果一定量的水发生闪蒸，它的温度降低 Δt ，那么闪蒸出来的水量为：

$$G_D=\frac{Gc\Delta t}{Q_v} \quad (5-24)$$

利用式 (5-24) 计算需要一个前提， G 需要是一个定值。但是在闪蒸的过程中，随着闪蒸的进行，水量逐渐减小。但在此计算过程中， G_D 与 G 的差值很小，所以上式可以使用。

对于多级闪蒸装置中，应用式 (5-24)，得到：

$$U=\frac{G_U}{G_D}=\frac{Q_{r,m}}{c_{v,m}\Delta t} \quad (5-25)$$

在式 (5-25) 中 $\Delta t=t_{H,a}-t_A$ ， Q_r 和恒压比热容 c 取了平均值。在上式的计算中，认为蒸发为温度 $1/2(t_{H,a}+t_A)$ ，比热容为同一温度和平均盐度 (S_H 和 S_A 的平均值) 下的值。在通常情况下，在计算 U 时，还没有得出 t_A 和 S_A 的值，不过可以暂时忽略 t_M 和 t_A 的下标；另外，可以使用 S_H 值代替平均盐度。另外， c_m 与 $c_{v,m}$ 的值差异较小， c_m 可以使用经验公式

得到。 $c_{v,m}$ 的计算方法将在下文详述。

式(5-25)假设在温度范围 $t_{H,a} \sim t_A$ 之间,过程发生的变化是连续的。要得到一个计算循环量/产量的精确方法,需要考虑盐水量在闪蒸过程中的变化,于是可以利用下面的微分式:

$$c(G_C - g_D)dt = Q_v dg_D$$

上式同式(5-24)相比没有本质的变化。只不过引入了温度的微分量 dt 和蒸馏出水的微分量 dg_D 。对上式调整后, t 在 $t_{H,a} \sim t_A$, g_D 在 $0 \sim G_D$ 之间积分,可得出下式:

$$G_D = G_C \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{c_{v,m}(t_{H,a} - t_A)}{Q_{v,m}} \right] \right\}$$

在上式中,同样假设 c 和 Q_v 是定值,并用各自的平均值代替。假定 $\Delta t = t_{H,a} - t_A$,可得出式(5-26):

$$U = \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{c_{v,m}\Delta t}{Q_{v,m}} \right)} \quad (5-26)$$

对上式进行幂级数展开,只保留线性部分,可以得到式(5-25)。

如果考虑到经过 N 级闪蒸,而不是连续闪蒸,应用式(5-27)进行描述:

$$U = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{c_{v,m}\Delta t}{Q_{v,m}} \right)^N} \quad (5-27)$$

如果级数 N 足够大,式(5-27)将趋近于式(5-26)。

在一定的误差范围内,式(5-26)和式(5-27)可以给出相同的结果,但一般情况下,式(5-27)更易于使用。

为了演示式(5-25)~式(5-27)的计算结果,先给出下列假定数据。

$$c_{v,m} = 0.94 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}, \text{下同})$$

$$Q_{v,m} = 554 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta t = 80 \text{ K}$$

$$N = 25$$

由以上数值,得出以下结果。

$$\text{式(5-25):} \quad U = 7.37$$

$$\text{式(5-26):} \quad U = 7.88$$

$$\text{式(5-27):} \quad U = 7.86$$

尽管上述计算采用的级数并不比实际中的多,式(5-26)和式(5-27)已经得出了基本相同的结果。式(5-25)计算的值比其他两个等式小0.5,这一点并非偶然。上文已经提到,式(5-26)可以幂级数展开,并忽略二次方项,可以得到下式,这是式(5-26)的简化形式,更易于使用。

$$U = \frac{Q_{v,m}}{c_{v,m}\Delta t} + \frac{1}{2} \quad (5-28)$$

本部分可以总结如下:大致上, U 和 Δt 成反比;平均蒸发比热量同循环量/产量成正比,同总盐水温度差 Δt 成反比;较大的温度差可以降低比热量消耗。

5.1.2.6 总盐水温度差

如上所述,对于多级闪蒸海水淡化装置,总盐水温度差 Δt 应该尽可能高,但如何才能

提高 Δt ? 由于 $\Delta t = t_{H,s} - t_A$, 首先可以采取的措施是提高最高盐水温度 $t_{H,s}$ 。但最高盐水温度不能无限制提高, 对于标准海水, 为了防止结垢, 在目前的技术条件下, 最高盐水温度只能在 120°C 左右。另外一种方法是尽量降低 t_A , 但它受海水自然温度 t_M 和有效传热温差 θ_R 的限制。实际工程中, θ_R 一般为 $5 \sim 15\text{K}$, 因此 Δt 的值大约为 $t_{H,s} - (t_M + 10\text{K})$ 。

为了对总盐水温度差进行精确的描述, 需要借助式 (5-17) 和式 (5-19)。对于一个稳态的操作过程, 进入装置的热通量同离开装置的热通量应是相等的, 因此下式成立:

$$G_U c_H \theta = G_{R,e} c_{R,m} \theta_R$$

由于 $c_H \approx c_{R,m}$, 可以得出式 (5-29):

$$G_U \theta = G_{R,e} \theta_R = G_{R,e} (t_A - t_M) \quad (5-29)$$

再由式 (5-21), 可以得出下式:

$$t_A - t_M = \frac{G_U}{G_{R,e}} \times \frac{Q}{c_H U}$$

由于 $\Delta t = t_{H,s} - t_A$

$$\Delta t = t_{H,s} - t_M - \frac{G_U}{G_{R,e}} \times \frac{Q}{U c_H} \quad (5-30)$$

式 (5-30) 定量描述了 $t_{H,s}$ 和 t_M 以及“冷却/循环比”对 Δt 的影响。

式 (5-28) 和式 (5-30) 构成了一个方程组, 其中只有两个未知变量 U 和 Δt , 因此是可解的。这个方程组适合使用迭代的方法解, 首先以 $U=10$ 为估算值代入式 (5-30), 然后将得到的 Δt 值代入式 (5-28), 然后再改变 U 的值, 如此反复。

这里介绍一个常用的经验结论, 可以用来对数值进行估算。在已建成的多级闪蒸装置中, 可以发现 $U \Delta t \approx 630$ 。例如, 如果 $t_{H,s} = 120^\circ\text{C}$, $t_M = 20^\circ\text{C}$, $\theta_R = 10\text{K}$, 如果 $\Delta t = 90\text{K}$, 则 $U \approx 7$; 如果 $t_{H,s} = 90^\circ\text{C}$, 则 $U \approx 11$ 。

5.1.2.7 有效温差

计算循环量、产量及相关盐水温度差的方法已经在上文给出, 但式 (5-21) 和式 (5-23) 中的有效温差 θ 和 θ^* 还需要给出计算方法。当然, 对于任何换热器, 有效温差依赖于换热面积。需要关心的是这种依赖关系应如何计算。为解决这一问题, 先提出一个相对简单的计算 θ 的方法^[1], 如下所示:

$$\theta = t_{H,s} - t_{H,e}$$

假设所有级的级间温差 Δt_i 相同, 差值 $t_{H,e} - t_A$ 等于级间温差同热回收段数 N_U 的乘积, 如下式所示:

$$\theta = t_{H,s} - t_A - N_U \Delta t_i$$

级间温差用平均值 $\Delta t/N$ 代替, 由于 $N = N_U + N_R$, 可得出式 (5-31):

$$\theta = \Delta t \left(1 - \frac{N_U}{N} \right) = \Delta t \frac{N_R}{N} \quad (5-31)$$

上述结果也可从图 5-3 得出。在热回收段的最后一段, 有效温差仍是 θ , 而 θ 必须在总级数为 N_R 的排热段中冷却。如果盐水在排热段中的温降 Δt_s 是均匀的, 则有 $N_R \Delta t_s = \theta$, 这就是式 (5-31) 的结果。

上述等式是基于热回收段所有级的级间温差 Δt_i 均相同的假设, 但实际上 Δt_i 通常会偏离理论值 $\Delta t/N$, 从而限制了上式的应用。另外, 上式实际上没有说明与传热面积的关系。因此, 必须找出一种新的计算方法。

对于单级热交换, 存在下式:

$$q = k_m \frac{F}{N} \Delta t_{lm}$$

式中, k_m 是一个平均的总传热系数; Δt_{lm} 是温差的对数平均值; F/N 是一级中的可用传热面积, 而且也是一个平均值。因此利用该式计算出的只能是平均有效温差 θ_m 。

热交换的数量同各级中的盐水、蒸馏水闪蒸消耗的热量相等, 即

$$q = c_{v,m} G_v \Delta t_s$$

在各级中存在 $G_v = G_{v,n} + G_{D,n}$, 于是得到下式:

$$c_{v,m} G_v \Delta t_s = \frac{k_m F \Delta t_{lm}}{N}$$

上式两边都除以 G_v 后得出:

$$c_{v,m} U \Delta t_s = \frac{k_m F' \Delta t_{lm}}{N} \quad (5-32)$$

式中, F' 为比传热面积 F'/G_v , $m^2 \cdot h/kg$ 。对数平均传热温差用下式计算:

$$\Delta t_{lm} = \frac{\Delta t_r - \Delta t_s}{\ln \frac{\Delta t_r}{\Delta t_s}}$$

如图 5-3 所示, 进入各级冷凝管中的盐水温差与蒸汽的温差相同:

$$\Delta t_s = \theta_m'$$

基于以上假定, 且流出蒸馏水的温度与饱和蒸汽的温度大致相等 (实际上由于有压力损失的存在, 蒸馏水温度有所偏低)。出口的温度差如下:

$$\Delta t_s = \theta_m'' - \Delta t_s$$

由于级间温差, 盐水温度有一定数值的升高。对数平均温差如下:

$$\Delta t_{lm} = \frac{\Delta t_s}{\ln \frac{1}{1 - \frac{\Delta t_s}{\theta_m''}}} \quad (5-33)$$

结合式 (5-32) 可以得出下式:

$$\Delta t_s = \frac{k_m F'}{c_{v,m} N U} \times \frac{\Delta t_s}{\ln \frac{1}{1 - \frac{\Delta t_s}{\theta_m''}}}$$

两边消掉 Δt_s , 可以得出 $\Delta t_s / \theta_m''$ 的表达式:

$$\frac{\Delta t_s}{\theta_m''} = 1 - \exp\left(-\frac{k_m F'}{c_{v,m} N U}\right) \quad (5-34)$$

或者

$$\theta_m'' = \frac{\Delta t_s}{1 - \exp\left(-\frac{k_m F'}{c_{v,m} N U}\right)} \quad (5-35)$$

在排热段, 准确的有效传热温差 θ' 与利用上述方法计算出的平均有效传热温差具有明显的区别, 至少排热段的有效传热温差与此明显不同。这是因为多级闪蒸装置在上述计算过程中被作为了一个整体, 从而导致了偏差。下面将说明如何克服上述缺陷。

5.1.2.8 平均有效温差

平均有效温差 θ_m'' 是两个有效温差 θ'' 和 θ_R'' 的热力 (而不是算术的) 平均值, 因为基于整

个多级闪蒸装置，而不是仅基于热回收段，按照上节方法计算出的数值不可避免会偏高。下文将介绍一个改进的算法^[3]，可以计算出相对精确的多级闪蒸装置平均有效温差。这种计算方法对多级闪蒸装置进行逐级的计算。

这种算法给出的平均有效温差 θ_m'' 同式 (5-35) 没有联系，它给出了准确的有效温差 θ^0 和平均有效温差 θ_m'' 之间的关系。

从图 5-3 可以看出，热回收段的有效温差的和为 $\Delta t - \theta$ ，排热段的有效温差的和为 θ^0 ，也就是说，平均有效温差应在 θ 和 θ_R^0 之间。在这个范围内，宜采用对数平均值，如下所示：

$$\Delta t_{lm} = \frac{\theta^0 - \theta_R^0}{\ln \frac{\theta^0}{\theta_R^0}}$$

有效温差的热力平均值是将有效温差同相关温度范围的乘积，求和后再除以总盐水温差 Δt ，见下式。

$$\theta_m^0 = \frac{\theta^0 (\Delta t - \theta) + \Delta t_{lm} \theta}{\Delta t}$$

根据以上等式，再结合式 (5-22)、式 (5-23)、式 (5-29)，可以得出 θ^0 和 θ_m^0 之间的关系。

$$\frac{\theta_m^0}{\theta^0} = 1 - \frac{Q}{c_H U \Delta t} \left\{ 1 - \frac{\frac{Q}{Q^0} \left(\frac{G_v}{G_{R,e}} - 1 \right)}{\ln \left[1 + \frac{Q}{Q^0} \left(\frac{G_v}{G_{R,e}} - 1 \right) \right]} \right\} \quad (5-36)$$

在计算过程中，需要确定 Q 的值，上述等式以及类似的等式 (5-30)， Δt 需要反复使用。

有一种特殊的情况，当 $G_v/G_{R,e} = 1$ 时，也就是说循环水流量同冷却水流量相等时，需要特别对待。因这种情况下，大括号内出现了 $0/0$ 的情况。如果将分子分母同时微分，容易发现这时的极限为 1。也就是说，可以认为 $0/0 = 1$ 。由于根据上式只能计算出有一个有效温差，只能认为它就是平均有效温差。

5.1.2.9 性能比计算

为了计算性能比 R ，首先需要确定有充足可靠的数据。如果定义 $R = 555.6/Q$ ，则问题就转变为求比热量 Q 。首先需要以下数据：

海水温度	t_m	冷却水/循环水	$G_{R,e} - G_v$
最高盐水温度	$t_{H,a}$	比传热面积	F'
总级数	N	盐水加热器中的盐水含盐量	S_{H1}
平均总传热系数	k_m		

首先，定义 $t_m = 0.5(t_{H,a} + t_m)$ 。其次，根据有关函数或查表，可以得出：

$$c_H = f(t_{H,a}, S_H)$$

$$c_{v,m} = f(t_m, S_H)$$

$$\theta_{s,H} = f(t_{H,a}, S_H)$$

$$Q_{v,m} = f(t_m)$$

接下来用式 (5-26) 和式 (5-30) 计算 U 和 Δt 。为此需要估算初始的 Q ，如果缺乏进一步的信息，可以首先设定为 292.88 kJ/kg (70 kcal/kg)。

U 求出之后，可用式 (5-22) 计算 Q^0 ，并用来估算 Q ，于是可用式 (5-36) 计算 θ_m''

θ'' 。接下来, 可以用式 (5-34) 计算 Δt_s , θ'_m , 然后, 计算出更精确的 Q' 和 Q 。为便于使用, 可将式 (5-23) 变换为下面的形式:

$$Q = \frac{c_H U \Delta t}{N \frac{\theta'_m}{\theta''} \times \frac{\Delta t_s}{\theta''}} \quad (5-37)$$

式 (5-37) 的 Q' 可以直接代入式 (5-22) 中。

为了取得一定的精度, 上述计算过程需重复进行, 直到达到需要的精度水平, 如连续两次计算出的值相差小于 4.184 J/kg (1 cal/kg)。

5.1.2.10 冷凝器表面积计算

在性能比 R (或 Q) 确定的情况下, 可以进一步计算多级闪蒸装置冷凝器的传热面积。利用前文所列的公式以及有关参数, 可解决这个问题, 只不过使用 Q 代替 F' 。至于多级闪蒸装置的级数 N 应该如何确定, 将在后续的章节中详细说明, 但至少可以确定存在 $N > R$ 。

计算应同上小节一样, 从确定 c_H 、 $c_{v,m}$ 、 $\theta_{s,H}$ 和 $Q_{T,m}$ 的值开始。接着用式 (5-26) 和式 (5-30) 计算 U 和 Δt 的值。然后用式 (5-22) 计算 Q' , 用式 (5-36) 计算 θ'_m/θ'' 。此后, 计算有所变化, 区别在于对式 (5-37) 进行一些变形, 得出下式:

$$\frac{\Delta t_s}{\theta''} = \frac{c_H U \Delta t}{N \frac{\theta'_m}{\theta''} Q'} \quad (5-38)$$

于是 F' 可以用以下变形形式计算:

$$F' = \frac{c_{v,m} N U}{k_m} \ln \frac{1}{1 - \frac{\Delta t_s}{\theta''}} \quad (5-39)$$

如果不强调计算 U 和 Δt 的纯数学问题, 不必进行迭代计算。对于已经建成的多级闪蒸装置, F' 的值一般在 $0.2 \sim 0.6 \text{ m}^2 \cdot \text{h/kg}$ 之间。

5.1.2.11 估算方法

数量级精度的经验估算方法不仅对装置的实际运行人员有用, 对于工艺的迭代计算, 它也可提供合理的初始值。在前文中, 已经提出了一些估算方法, 如:

$$\Delta t U \approx 630 \quad (5-40)$$

在式 (5-31) 中, 提出:

$$\theta = \frac{\Delta t N_R}{N} \quad (5-41)$$

如果在式 (5-21) 中设定 $c_H \approx 1 \text{ kcal/(kg} \cdot \text{K)}$ ($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$),

$$Q = c_H U \theta$$

根据上述等式, 可以得到:

$$Q = 630 \frac{N_R}{N}$$

从而可以得出:

$$R \approx \frac{556}{630} \times \frac{N}{N_R} \approx 0.88 \frac{N}{N_R} \quad (5-42)$$

$$N \approx 1.1 N_R R \quad (5-43)$$

如果性能比已经给出了, 上述经验公式可以用来估算总级数。另外, 一般情况下, 都可以假定 $N_R = 3$ 。这可以导出一个简单的结论, 对于一个多级闪蒸装置, 总级数通常是性能

比的3~4倍。

利用式(5-39),可以得出比传热面积的估算公式。假定 $c_{v,m} \approx 1$, $N_g = 3$,并结合式(5-41),可以得出式(5-44):

$$F' \approx \frac{NU}{k_m} \times 0.4 \quad (5-44)$$

再假定 $U = 630/\Delta t$, k_m 设定为 $0.4 \times 6300 = 2520 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ ($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$),可得到式(5-45):

$$F' \approx \frac{N}{10\Delta t} \quad (5-45)$$

总盐水温差可用最高盐水温度和海水温度之差减去10K得到。例如,海水温度为30℃,最高盐水温度为120℃,则总盐水温差范围应约为80K,在 $N = 25$ 时, F' 应约为 $0.03 \text{ m}^2 \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。按照式(5-42),性能比应为7。上述结论同实际基本相符。

如果 Δt 已经确定, F' 和 N 将被式(5-45)关联起来。上述的经验方法,可以应用于常规的多级闪蒸装置,而不是适用于所有的装置。实际上, F' 和 N 可以分别确定,但这将导致装置的设计偏离最优。对于另外一对参数 R 和 N 也是相同的,只要 $N > R$ 就是可能的,但偏离式(5-43)的方案不是优化的。这里的最优概念,目前只是以数字方式给出,下面将进行深入的分析。

5.1.2.12 多级闪蒸装置的效率

上文提到的一些公式描述了 N 、 R 和 F' 等参数之间的关系。图5-4所示为关于这些参数关系的结论。从中可以得出以下重要结论。如果比传热面积给定,可以通过提高级数来提高性能比。级数增加,效率将降低。增加级数可增加性能比,但级数的大量增加将导致投资的大量增加。在 $F' = 0.03 \text{ m}^2 \cdot \text{h}/\text{kg}$ 的情况下, R 从4增加到6,级数将从5增加到10;如果性能比 R 再增加到7,级数将再增加5级;如果性能比 R 再增加到8,级数将再增加10级。后面级数的增加对 R 的影响很小。如果将 N 从25加倍到50, R 只是从8提高到9。

投资费用问题是级数增加的最终限制条件。虽然增加级数可以提高效率,但很明显级数

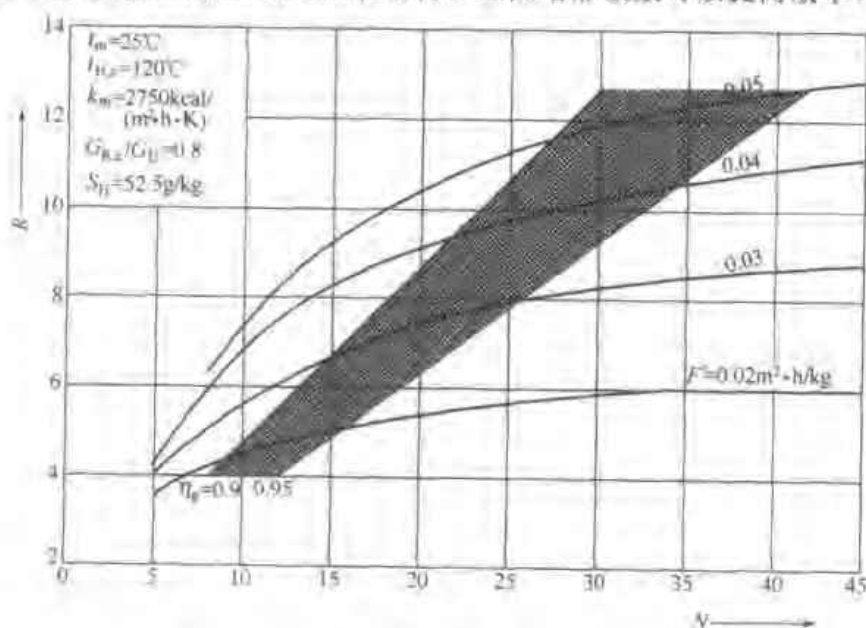


图 5-4 总级数、性能比和比传热面积的关系

($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$)

的增加将导致投资的增加。由于费用随地点、时间的变化而变化, 因而不可能找到一个解决上述问题的通用方法。但是, 在工程实际中, 必须找到一个量化的公式对问题进行判断, 并作为设计的依据。下式是关于装置“效率”问题的一个公式:

$$\eta_k = \frac{2 \frac{\Delta t_s}{\theta_m}}{1 + \frac{\Delta t_s}{\theta_m} \ln \frac{1 - \frac{\Delta t_s}{\theta_m}}{1 - \frac{\Delta t_s}{\theta_m}}} \quad (5-46)$$

这个公式也可以用下面的方法描述:

$$\eta_k = \frac{\frac{\Delta t_s}{\theta_m}}{\operatorname{artanh} \frac{\Delta t_s}{\theta_m}} \quad (5-47)$$

式(5-47)的使用基于一个前提: 在计算总传热面积时, 将盐水加热器也计算进去了。因此在这里上式不能单独使用。图5-5演示了式(5-47)表达的意义。图5-5的上半部分其实是图5-3的变形, 它只包含一级。A、B是理想的温度变化曲线, 而a、b是实际温度变化曲线。图5-5的下半部分和上半部分基本相同, 只不过被分成了三级。因此级间温差 Δt_s 变小了, 只有原来的1/3, 这时实际温度变化曲线更接近理想温度变化曲线。式(5-46)及式(5-47)描述了理想温度变化曲线和实际温度变化曲线之间的面积, 并用 η_k 表示。

图5-4表示了两条效率曲线, 分别为0.9和0.95。在目前的技术条件下, 图中阴影部分表示的装置是趋于优化的。但随着时间的推移, 阴影的位置(经济区域)会有所变化, 在早期建设多级闪蒸装置时, 阴影位置比较靠右。

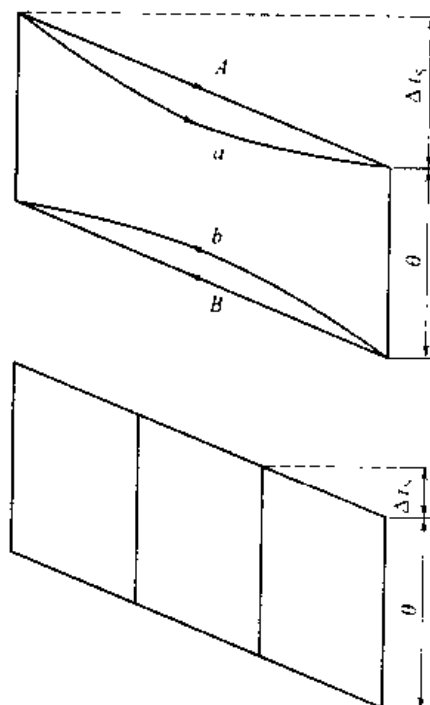


图 5-5 多级闪蒸装置温度特性示意图
表 5-1 将函数的计算结果列出。

表 5-1 $\Delta t_s / \theta_m^0$ 同效率 η_k 的函数关系

η_k	$\Delta t_s / \theta_m^0$	η_k	$\Delta t_s / \theta_m^0$	η_k	$\Delta t_s / \theta_m^0$
0.84	0.630	0.90	0.525	0.95	0.379
0.86	0.622	0.91	0.501	0.96	0.341
0.87	0.591	0.92	0.474	0.97	0.306
0.88	0.571	0.93	0.445	0.98	0.243
0.89	0.549	0.94	0.414	0.99	0.173

5.1.2.13 热损失

在多级闪蒸装置的运行中, 存在很多未必完全计入的热损失因素。在一些文献中, 常把相对于纯水的盐水沸点升高作为热损失的首要原因。然而本书不把盐水沸点升高作为热损失的原因, 因为它是可以精确计算的, 如式(5-22), 即

$$Q = Q + U_{CH}\theta_s$$

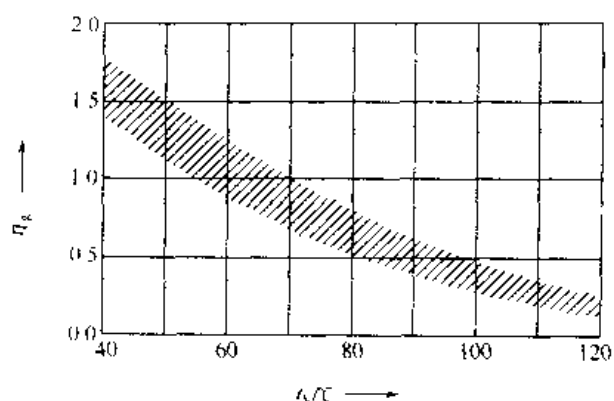


图 5-6 不完全平衡的盐水温度估算图

但问题不能简化为求出盐水同相对应的冷凝水之间的沸点升高，主要基于下面的原因：在盐水闪蒸时，不可能出现蒸汽相的完全平衡。尤其在温度较低时，蒸汽相的平衡不能瞬时建立，需要一定的反应时间。根据经验，最后一级的盐水温度减去沸点升高可能比平衡温度高 2K 以上，如图 5-6 所示。大致来看，总的平均温升一般在 0.5~0.7K 之间。具体的计算过程可以参阅 B. Kunst 的论述³。

按照 B. Kunst 的观点，与冷凝管和蒸汽的热交换相同，盐水和蒸汽的界面可以看做一个换热面。盐水和蒸汽界面的换热系数是可以计算的，它大致是 $10^{-1} \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ 数量级的 ($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$)。这里不去进一步寻找这个传热系数的计算方法。

降低冷凝液的温度同升高盐水出口温度的效果是相同的。导致温度降低的原因在于蒸汽通过捕沫网和冷凝管束时的压力损失，而压力的降低将导致冷凝温度的降低。根据有关文献，对于多级闪蒸装置，压力损失约为 10Pa，从而导致的温度降约为 0.1K。

基于以上两种原因， θ_s 将升高 0.5K 左右。从而使比热量消耗提高约 0.5U，对于最高盐水温度为 120℃ 的装置，这个值约为 12.55~16.74 kJ/kg (3~4 kcal/kg)。对于不同性能比的多级闪蒸装置，造成损失是不同的。对于 $R=10$ 的多级闪蒸装置，约损失 7%；对于 $R=6$ 的多级闪蒸装置，约损失 4%。

还有一些损失是难以评估的，如蒸汽的泄漏、级间热传导、向周围环境的热传导等，这些损失约为 2%~4%。

如果有更多的热量损失发生，有可能是由于热交换过程受到了严重干扰。如果在冷凝管的蒸汽侧有大量不凝性气体聚集，或者在冷凝管的水侧有污垢产生，都将造成热损失。

如果在计算时忽略了水侧污垢造成的影响，需要对计算出来的性能比进行必要的调整。根据在众多的工程实例中统计出来的数据，性能比将降低 10% 以上。

5.1.2.14 总传热系数

多级闪蒸装置的总传热系数的计算方法与电厂冷凝器的计算方法基本相同。它的迭代计算方法如下所述。

计算总传热系数的主要方程式如下：

$$\frac{1}{K} = \frac{d_o}{d_i \alpha_w} + \frac{d_o}{2\lambda_{me}} \times \frac{d_o}{d_i} + \frac{1}{\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_{fd}} \quad (5-48)$$

式中， d_o 和 d_i 分别表示管外径和管内径； λ_{me} 表示金属管壁的热导率； α_w 和 α_{fd} 是水侧和蒸汽侧的传热系数； $1/\alpha_i$ 是污垢系数。

现在的关键问题是如何确定传热系数 α_w 和 α_{fd} 。在 W. H. McAdams¹¹ 的书中，给出了式 (5-49)：

$$\alpha_w = 0.027 \frac{c_w \rho}{\left(\frac{\eta_c}{\lambda_w}\right)^{0.25} \left(\frac{\eta_{wall}}{\eta_{bulk}}\right)^{0.14} \left(\frac{w p d_i}{\eta}\right)^{0.2}} \quad (5-49)$$

式中 η_{wall} ——传热管管壁温度对应的动力黏度；

η_{middle} ——传热管中部温度对应的动力黏度。

$$\alpha_{\text{eff}} = 0.725c \left(\frac{g \rho^2 \lambda_w Q_r}{d_{\text{eff}} y \eta \Delta t_{\text{film}}} \right)^{1/3} \quad (5-50)$$

在使用上面的公式时，需要保证代入数据的单位满足等式的要求，而保证 α 有特定的单位。为保证 α 的单位为 $\text{kcal} (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ ($1 \text{kcal} = 1.184 \text{kJ}$ ，下同)，有关数据需要采用下面的单位：

恒压比热容 c	$\text{kcal} (\text{kg} \cdot \text{K})$	流速 w	m/h
密度 ρ	kg/m^3	蒸发热 Q_r	kcal/kg
动力黏度 η	$\text{kg} (\text{m} \cdot \text{h})$	重力加速度 g	m/h
热导率 λ	$\text{kcal} (\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})$		
直径 d, d_{eff}	m		

使用式 (5-49) 时，应代入一定浓度海水的物性数据；使用式 (5-50) 时，应代入纯水的物性数据。

在式 (5-50) 中， y 表示在一个管束中，在垂直方向上，被计算管子上方的管子的数量。项 $y^{-1/3}$ 表示由于管束中凝液下滴造成的影响。经验证明，对于 y 不大于 16 的情况，式 (5-50) 的计算结论是基本准确的，对于 y 大于 16 的情况，计算结果偏大。

湍流校正因子 C ，也可以使用 y 计算得出，如下所示：

$$C = 1.23795 + 0.0353808y - 0.00137035y^2$$

如果上式计算出的结果出现 $y > 10C$ ，则令 $y = 10C$ 。

用于计算 α 的式 (5-49) 和式 (5-50) 右端的变量取决于总传热密度。由于 η 取决于盐水的盐度和温度，要计算式 (5-49) 包含的 $\left(\frac{\eta_{\text{wall}}}{\eta_{\text{middle}}} \right)^{1/4}$ ，先应知道传热管中部温度和壁温，然后可以计算 α 的值。壁温可以用下式计算：

$$t_{\text{wall}} = \frac{k \Delta t_{\text{lm}}}{\alpha_w} \times \frac{d_o}{d_i} + t_{\text{middle}} \quad (5-51)$$

式中， Δt_{lm} 是对数平均温差； t_{middle} 是管中的水温。

在式 (5-50) 的右端，包含一个温差系数 Δt_{film} ，它表示在冷凝管表面的冷凝液的纵向温差，当然，它也由传热密度决定，如下所示：

$$\Delta t_{\text{film}} = \frac{k \Delta t_{\text{lm}}}{\alpha_{\text{eff}}} \quad (5-52)$$

如果有合适初始值，式 (5-48)～式 (5-52) 可以通过迭代的方法解出，下面是推荐的初始值：

$$\begin{aligned} t_{\text{wall}} &= 0.65(t_{\text{cond}} - t_{\text{middle}}) + t_{\text{middle}} \\ \Delta t_{\text{film}} &= 0.35(t_{\text{cond}} - t_{\text{middle}}) \end{aligned}$$

式中， t_{cond} 是蒸汽的冷凝温度。基于上述初始条件，就可以计算出 α_w 、 α_{eff} 和 k 。

通过式 (5-51) 和式 (5-52) 的迭代计算，可以确定 t_{wall} 和 Δt_{film} 的准确值，然后可以计算出设定精度的 k 值。

但是，有一个问题依然存在，污垢系数 $1/\alpha_i$ 还没有给出计算方法。实际上，它只能通过经验得到，通常在 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K/kcal}$ ($1 \text{kcal} = 1.184 \text{kJ}$) 之间，后面将结合例子详述。

5.1.2.15 多级闪蒸装置的逐级计算

目前为止,所有计算过程都相对简单,这是因为一直把一个多级闪蒸装置看成一个整体。重要的数据,如比热容和蒸发热,均使用海水温度和盐水加热器内水温的平均数值来代替,并应用于整个装置。要进行更为精确的计算,必须得到针对于各级的数值,这样才能得出各级的热平衡和物料平衡。在进行装置各级的设计时,需要使用上述数据,这些数据可以修正采用平均值时的计算结果。

在进行逐级计算之前,必须先得到必要的初始数据,这些数据可在计算过程中进行修正。这一点同先前的计算过程是相同,区别在于为了保证计算可在合理的时间内完成,逐级计算必须借助计算机。当然,计算过程需要多次迭代,才能保证需要的计算精度。

如果只为说明逐级计算的整个过程,可以忽略热损失的影响,下文有关等式都有简短的注释。

5.1.2.16 逐级计算输入变量的选择

为了进行下面的计算,需要先选定一些输入变量。从某些角度看,输入变量的选取是随意的,因此有必要说明哪些输入变量是必须的。当然,建设地点的海水温度、海水盐度等参数必须作为输入变量。更进一步的选取思路是选取那些相互独立、不相互矛盾的变量。下面列出了上述标准的输入变量

产品水量	G_D
级数	N
最高盐水温度	$t_{H,s}$
海水温度	t_M
海水盐量	S_M
盐水加热器内最大允许盐度	S_H
蒸馏水最大允许盐度	S_D
冷凝管内流速	w
内径、外径、冷凝管热导率、污垢系数估算值、透水率	$d_i, d_o, \lambda_{\text{metal}}, 1/\alpha_i, \gamma$
性能比	R
排出温度	t_A

由于 R 、 t_A 、 $G_{R,e}$ 、 G_U 与 U 可以通过等式关联起来, R 与 $G_{R,e}/G_U$, 或 U 与 $G_{R,e}/G_U$ 可以代替上述的最后两个参数。

5.1.2.17 基本公式与迭代计算的初值

下面等式或变形形式已经在前面的章节中提及过,为了便于使用,这里重新写出。这些等式必须使用前文所述的 11 个输入参数。

$$\Delta t = t_{H,s} - t_A \quad (5-53)$$

$$U = \frac{Q_{y,m}}{c_{v,m} \Delta t} \quad (5-54)$$

$$t_{H,e} = t_{H,s} - \frac{555.556}{RU_{c_{H,m}}} \quad (5-55)$$

$$\frac{G_{R,e}}{G_U} = \frac{\frac{Q_{y,m}}{U_{c_{U,m}}} - t_{H,e} + t_A}{\frac{c_{R,m}}{c_{U,m}}(t_A - t_M)} \quad (5-56)$$

$$t_{A(t_{H,s})} = t_{H,s} - (t_{H,e} - t_A) \frac{c_{U,m}}{c_{A,U,m}} \quad (5-57)$$

下面以比热容为例,说明下标表示的确切含义:

$c_{V,m}$ 装置作为一个整体考虑,蒸发盐水的平均值

$c_{V,U}$ 热回收段盐水蒸发盐水平均值

$c_{H,m}$ G_U 在盐水加热器的平均值

$c_{U,m}$ G_U 在热回收段的平均值

$c_{R,m}$ 冷却水 $G_{R,e}$ 在排热段的平均值

$$G_U = G_D U \quad (5-58)$$

$$G_{R,e} = \frac{G_{R,a}}{G_U} G_U \quad (5-59)$$

$$S_A = \frac{G_U S_H - G_D S_D}{G_U - G_D} \quad (5-60)$$

$$G_U = G_D \frac{S_A - S_D}{S_A - S_M} \quad (5-61)$$

$$G_{R,a} = G_{R,e} - G_U \quad (5-62)$$

$$G_A = G_{R,e} - G_Z \quad (5-63)$$

$$G_{A,R,a} = G_U - G_D - G_A \quad (5-64)$$

$$N_U \leq \frac{(t_{H,a} - t_{V,U,a}) N}{\Delta t} + 1 \quad (5-65)$$

根据式(5-65),多级闪蒸装置热回收段应选择较小的级数,这只是一个经验公式。如果设备的总级数比较小,会使式(5-65)不成立。因此必须使用其他方法决定 N_U 的值。

$$\Delta t_{s,U} = \frac{t_{H,a} - t_{V,U,a}}{N_U} \quad (5-66)$$

$$\Delta t_{s,R} = \frac{t_{V,U,a} - t_A}{N - N_U} \quad (5-67)$$

上述两式可以得出热回收段的级间温差 $\Delta t_{s,U}$ 和排热段的级间温差 $\Delta t_{s,R}$ 是恒定的,但并不说明 $\Delta t_{s,U} = \Delta t_{s,R}$ 。其他计算级间温差的方法可以分别计算出各级的级间温差,因此有更大的适用性。

在迭代计算时,式(5-53)~式(5-67)只用来给出初始值。

可以使用下面公式得出初始值:

$$Q_{r,m} = f\left(\frac{t_{H,a} + t_M}{2}\right)$$

$$c_{V,m} = f\left(S_H, \frac{t_{H,a} + t_A}{2}\right)$$

$$c_{U,m} = c_{V,m}$$

$$c_{A,U,m} = c_{V,m}$$

$$c_{R,m} = f\left(S_M, \frac{t_A + t_M}{2}\right)$$

$$c_{H,m} = f(S_H, t_{H,a})$$

利用上述公式得到的结果就可以开始针对不同级的温度、流量、热通量进行计算。

5.1.2.18 各级热量计算

蒸馏海水的温度、盐度以及相邻两级的物料流量关系如下面的等式所示:

$$t_{V,a,n} = t_{V,a,n-1}$$

$$t_{D,e,n} = t_{D,a,n-1}$$

$$t_{V,a,n} = t_{V,e,n-1}$$

$$G_{V,e,n} = G_{V,a,n-1}$$

$$G_{D,e,n} = G_{D,a,n-1}$$

$$S_{V,e,n} = S_{V,a,n-1}$$

下面列出针对第一级的值:

$$t_{V,e,1} = t_{H,a}$$

$$t_{D,e,1} = 0$$

$$t_{V,a,1} = t_{H,e}$$

$$G_{V,e,1} = G_V$$

$$G_{D,e,1} = 0$$

$$S_{V,e,1} = S_H$$

上述有关计算公式对于各级应采用升序逐级计算, 即按照 $n=1, 2, \dots, N$ 的顺序。下文中, 因为计算都是针对某一级的, 因此省略表示级数的下标。

$$t_{V,a} = t_{V,e} - \Delta t_s \quad (5-68)$$

Δt_s (包括 $\Delta t_{s,e}$ 和 $\Delta t_{s,R}$) 可以使用式 (5-66) 和式 (5-67) 估算。

$$S_{V,a} = S_{V,e} \quad (5-69)$$

上述等式确定了初始的估算值。

$$TTD = t_{V,e} - t_{V,a} - \Delta t_s - 1 \quad (5-70)$$

上式的减数 1 是对沸点升高的估算值。

$$t_{D,a} = t_{V,a} + TTD \quad (5-71)$$

$$\theta_s = f(t_{D,a}, S_{V,a}) \quad (5-72)$$

$$(t_{V,a})_{\text{contr}} = t_{D,a} + \theta_s \quad (5-73)$$

这里有一个中间的迭代计算, 当 $(t_{V,a})_{\text{contr}}$ (下标 contr 表示对比值) 和 $t_{V,a}$ 达到基本一致时, 迭代终止, 然后转入式 (5-75)。应当注意, 下式和实际有偏差。

$$TTD = t_{V,a} - t_{D,a} - \theta_s \quad (5-74)$$

然后可以进行式 (5-71) 的计算。

$$h' = f(t_{D,a}) \quad (5-75)$$

$$Q_T = f(t_{D,a}) \quad (5-76)$$

$$h_{V,a} = f(S_{V,e}, t_{V,e}) \quad (5-77)$$

$$h_{V,a} = f(S_{V,a}, t_{V,a}) \quad (5-78)$$

焓和蒸发热需要使用有关函数计算。

$$G_{D,\text{prod}} = \frac{G_{V,e}(h_{V,e} - h_{V,a})}{Q_T + (h' - h_{V,a})} \quad (5-79)$$

$$(S_{V,a})_{\text{contr}} = \frac{G_{V,e}S_{V,e} - G_{D,\text{prod}}S_D}{G_{V,e} - G_{D,\text{prod}}} \quad (5-80)$$

上面计算得出的值同 $S_{V,a}$ 比较, 两者达到基本一致后, 迭代终止。然后用 $(S_{V,a})_{\text{contr}}$ 代替 $S_{V,a}$ 重新从式 (5-71) 开始计算。当 $S_{V,a}$ 的值保持一定的稳定性后, 计算终止。

$$G_{D,a} = G_{D,e} + G_{D,\text{prod}} \quad (5-81)$$

$$h_{D,e} = f(S_{D,e}, t_{D,e}) \quad (5-82)$$

$$h_{D,a} = f(S_{D,e}, t_{D,a}) \quad (5-83)$$

按照实际经验, 上面等式使用的盐度值有些偏大。

$$G_{V,u} = G_{V,a} - G_{D,prod} \quad (5-84)$$

$$q = G_{V,u} h_{V,u} - G_{V,a} h_{V,a} + G_{D,e} h_{D,e} - G_{D,a} h_{D,a} \quad (5-85)$$

$$t_u = t_{D,e} - 0.5(t_{V,u} - t_{V,a}) \quad (5-86)$$

$$c_u = f(S_H, t_u) \quad (5-87)$$

上述式子可以用来估算排热段 c_R 的值。

$$t_{U,e} = t_{U,a} - \frac{q}{G_U c_U} \quad (5-88)$$

对于排热段, 上述计算式子中的下标 U 将被 R 取代。

5.1.2.19 整体热量计算

一旦各级的热力学参数计算出来之后, 就可以计算装置的总体特性了, 如式 (5-89) 所示。

$$\tilde{G}_D = \sum_{n=1}^N G_{D,prod,n} \quad (5-89)$$

把各级产品水的流量加和起来, 就是整体装置的淡水常量。在迭代计算开始的时候, \tilde{G}_D 的值同 G_D 可能并不相等, 但迭代计算的目标, 就是减小两者的差异到一个可以接受的水平。

$$c_{R,m} = \frac{\sum_{n=1}^N c_{R,n} (t_{R,i,n} - t_{R,e,n})}{t_{R,a} - t_{R,i}} \quad (5-90)$$

$$Q_{T,e} = \frac{\sum_{n=1}^N q_n}{\tilde{G}_D} \quad (5-91)$$

$$c_{V,m} = Q_{T,e} \tilde{G}_D \frac{G_D}{G_U (t_{H,a} - t_{V,R,a})} \quad (5-92)$$

$t_{V,R}$ 的值应该等于预先设定的 t_A , 这一般通过数次的迭代就可以得到。

$$\tilde{G}_{D,U} = \sum_{n=1}^N G_{D,prod,n} \quad (5-93)$$

$$c_{U,m} = \frac{\sum_{n=1}^N c_{U,n} (t_{U,a,n} - t_{U,e,n})}{t_{H,a} - t_{U,i}} \quad (5-94)$$

$$Q_{T,U,m} = \frac{\sum_{n=1}^N q_n}{\tilde{G}_{D,U}} \quad (5-95)$$

$$c_{V,U,m} = Q_{T,U,m} \frac{\tilde{G}_{D,U}}{G_U (t_{H,a} - t_{V,U,a})} \quad (5-96)$$

$$h_{H,e} = f(S_H, t_{H,e}) \quad (5-97)$$

$$h_{H,a} = f(S_H, t_{H,a}) \quad (5-98)$$

$$c_{H,m} = \frac{h_{H,a} - h_{H,e}}{t_{H,a} - t_{H,e}} \quad (5-99)$$

现在, 5.1.2.17 小节中需要的六个变量的修正值已经给出了, 利用经过修正的值, 可以进行下一轮计算, 然后可以进行第三轮计算, 如此往复下去, 直到得到的结果保持一定的稳定性, 如在相邻的两轮计算中, $|G_0 - G_0^*| < 1 \text{ kg/h}$ 。

通过以上计算, 已经确定了必要传热面积的大小。计算冷凝管的总传热系数需要先知道冷凝管的内外径、金属热导率、设定的液体流速等。

5.1.2.14 小节中的公式可以应用于各级, 具体如下所示:

$$t_{\text{cond},n} = t_{\text{D},a,n} \quad (5-100)$$

$$t_{\text{middle},n} = \frac{1}{2} (t_{\text{U},e,n} + t_{\text{L},a,n}) \quad (5-101)$$

$$\Delta t_{m,n} = \frac{t_{\text{L},a,n} - t_{\text{U},e,n}}{\ln \frac{t_{\text{D},a,n} - t_{\text{U},e,n}}{t_{\text{D},a,n} - t_{\text{L},a,n}}} \quad (5-102)$$

各级的总传热系数 k 计算出来后, 可以计算冷凝管的传热面积:

$$F_n = \frac{q_n}{k_n \Delta t_{m,n}} \quad (5-103)$$

然后得出冷凝管的有效长度:

$$l_n = \frac{F_n d_i^2 u \rho}{4 d_a G_U} \quad (5-104)$$

式中, ρ 为在热回收段和排热段冷凝管内流动海水的密度。

各级的有效传热管长度 l_n 是设计闪蒸室长和宽必须的数据。式 (5-105) 确定了应在各级中排布的传热管的数量。

$$n_1 = \frac{4 G_U}{d_i^2 \pi u \rho} \quad (5-105)$$

5.1.3 多级闪蒸装置及运行

5.1.3.1 简介

本节将主要应用前面使用的数据表和公式, 结合实例进行进一步解释和说明。本节的目的是, 介绍给定输入条件下 MSF 主要设计参数的确定, 和设计参数改变对 MSF 设计的影响程度。在不影响计算结果精度的情况下, 本节常采用均值法。

5.1.3.2 海水水质分析及环境条件

本节涉及到的海水均是标准海水, 海水取出以后已经进行机械过滤。为了防止 40°C 以下可能出现的生物滋生, 必要时应进行杀菌处理。对于海水预处理最主要的问题是如何防止结垢与腐蚀。

工业上应用的防止硫酸钙结垢的方法, 效果并不是很好。为此常常通过限制最高浓度及最高温度, 利用溶解极限对硫酸钙结垢进行控制。对于多级闪蒸装置, 为防止碳酸钙结垢, 最高操作温度应至少比极限温度 120°C 低 2°C 。CF 范围需要控制在 $1.5 \sim 1.7$ 之间, 在特殊的化学条件下可以实现更高的浓度, 但是一般情况下不容许超出这一范围。

为了防止碳酸钙结垢, 应添加必要的化学药剂。如果在极限温度 120°C 进行操作, 酸对碳酸盐以及重碳酸盐的化学分解性影响较大, 从成本上考虑采用硫酸对碳酸钙结垢进行控制是可行的。酸的投加量取决于海水的碱度, 对于标准海水, 纯硫酸的需要投加量为 120 g/t , 加酸导致释放大约有 100 g 的 CO_2 , 必须进行脱气处理。

酸过量投加会有危险,酸投加量必须符合所需投加量。如果酸过量投加,会导致严重的酸腐蚀。对酸投加量以及浓盐水循环的 pH 值进行控制,可以有效地防止酸腐蚀,同时必要时可投加氢氧化钠校正 pH 值。

原料水量一般直到设计完成才可确定下来,但可通过估算得出数据。一般情况浓缩因子 CF_A 为 CF 的 1.1 倍,总进料水量约为蒸馏产品水量的 2.5 倍。

如果操作温度较低,MSF 可在更高的浓度下进行。如果单独加酸不能满足碳酸盐的要求时,应投加稳定剂,稳定剂可以使主要成分为碳酸钙、氢氧化镁和高温碳酸分解物的污垢呈悬浮态。稳定剂的使用方法主要是靠实际经验确定,一般每吨海水投加量为几克。

脱气处理过程是一个至关重要的阶段,但是人们经常低估脱气的重要性。数十年来对锅炉蒸汽方面的经验已经说明,氧对碳钢腐蚀影响重大,尤其是在低温情况下。为控制腐蚀,需要通过脱气使水中氧含量控制在 0.02mg/L 以下。

另外如果不凝性气体在冷凝管外聚集,将严重影响热传递。有关专家认为这一问题是导致 MSF 产水量下降的诸多原因之一。

脱气装置应尽可能设置为独立单元。一般不推荐投加除碳剂。有些情况,最后的排热段可以设计为脱气装置,此时排热段具有双重功能。

脱气装置一般都有其限定的参数值^[1],操作温度一般低于 30°C 。每立方米进水的蒸汽量为 2kg ,每平方米脱气段气量为 $90\text{m}^3/\text{h}$ 。

在脱气装置后面,还可以设置化学处理装置,如可以向水中投加亚硫酸钠,这时同时可以调节 pH 值,当然浓盐水中的硫酸盐浓度会有微小的升高。

为了取得更好的效果,在生产实践中对于进水和循环水常常投加消泡剂。其成本与其他化学药剂相比并不是很高,所以它的应用并不失为一种经济的措施。

5.1.3.3 MSF 基本数据

确定进水水质指标后,需确定建设模型的基础数据。为了简化,现假设设计设备日产量为 $12\,000\text{t}$,即为 G_D 为 $500\,000\text{kg/h}$,其他参数如下:

海水温度	$t_M = 30^\circ\text{C}$
盐水最高温度	$t_{H,a} = 120^\circ\text{C}$
级段数	$N = 30$
平均总传热系数	$k_s = 2800\text{kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ ($1\text{kcal} = 4.184\text{kJ}$,下同)
冷却水/循环水	$G_{R,c}/G_1 = 1$
浓水含盐量	$S_H = 52.5\text{g/kg}$
性能比	$R = 8$
浓缩因子	1.5

现主要列出其具体数据,计算过程描述见前文有关内容。

$$Q_r = 597.49 - 5.6624 \times 10^{-1}t + 1.5082 \times 10^{-4}t^2 - 3.2764 \times 10^{-7}t^3 \quad (5-106)$$

式中, t 值范围为 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

$$c_H = 0.952\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$c_m = 0.942\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$Q_{r,m} = 554.49\text{kcal/kg}$$

计算中用平均比热容 c_m 代替 $c_{v,m}$ 。这样对结果造成的误差小于 0.35% 左右。通过有关计算,得出比传热面积 F' 的值为 $0.030\,52\text{m}^2 \cdot \text{h/kg}$ 。不包括盐水加热器,对于设备参数所

需的热交换面积为 $G_d F' = 15\,260\text{m}^2$ 。其他结果如下：

$$Q = 69.4\text{kcal/kg}$$

$$Q'' = 62.3\text{kcal/kg}$$

$$t_A = 39.3^\circ\text{C}$$

$$\Delta t = 80.7\text{K}$$

$$U = 7.8$$

$$\Delta t_s = 2.7\text{K}$$

$$\theta_m'' = 8.4\text{K}$$

通过以上数据，可得出进一步的结果：

$$G_U = G_{R,e} = 3900\text{t/h}$$

$$CF_A = 1.72$$

$$S_A = 60.2\text{g/kg}$$

$$G_Z = 1.194\text{t/h}$$

$$G_A = 694\text{t/h}$$

$$\theta_R = 9.3\text{K}$$

$G_{R,e}/G_U = 1$ ，可得 $\theta'' - \theta_m''$ ，进一步可以得到 $\theta = \theta'' + \theta_s = \theta_R$ 。这里计算得出的性能比为 7.78，略小于设计要求。

下文将详细说明基础设计参数的改变对设备设计的影响，前文对有关内容已有所描述。需要注意的是，有些设计的基础数据的选择具有一定随意性，因而设计可能并不最优。实际工程中，一个优化的设计，需要合理、确凿的基础数据。经济因素对设计的影响很大，但这里不过多论述。

5.1.3.4 海水温度的影响

如果海水温度发生变化，设备参数的相应变化可分为两种情况，即保持性能比 R 不变或者具体换热面积保持不变。表 5-2 为 t_M 等于 35°C 、 30°C 、 25°C 和 20°C 时的计算结果。

如上所述，温度降低的条件下分两种情况计算，一种 R 为常数，改变 F' ；另一种为 F' 为常数，改变 R 。通常在换热面积不变的情况下，温度从 30°C 降为 20°C 会导致循环水和产水比从 7.8 降为 7.1。实际情况中温度的改变情况是多种多样的，比如冬天会由于气候原因使进水温度降低。

表 5-2 海水温度变化的影响

项 目	$t_M / ^\circ\text{C}$			
	35	30	25	20
R	8			
F' / m^2	16 055	15 260	14 560	13 910
$G_U / \text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	4100	3900	3700	3550
$\Delta t / \text{K}$	76.1	80.7	85.2	89.7
项 目	$t_M / ^\circ\text{C}$			
	35	30	25	20
R	7.7	8.0	8.3	8.6
F' / m^2	15 260			
$G_U / \text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	4150	3900	3700	3550
$\Delta t / \text{K}$	75.8	80.7	85.5	90.4

现假定如果盐水循环量为 3900 t/h 并保持恒定, 产品水水量升高到 527 t/h 。 G_D 升高, F' 将减少, $G_D = G_0/U$ 可以提供一个近似的计算结果。 F' 发生变化, 有关计算过程应重新进行。上表中数值 524 t/h 与前面估算的情况十分接近。海水温度季节性变化是一个可以利用的调节产量的有利因素。

在盐水与冷凝管之间的蒸汽流速不应过高, 否则将会带走过多的盐雾, 降低产品水质。

5.1.3.5 盐水最高温度的影响

如前所述, 对于一个多级闪蒸海水淡化装置, 为降低盐水在盐水加热器中结垢的可能性, 最高盐水温度不能大于 120°C 。当然, 如果采用较低的温度, 结垢的可能性就会更小, 但最终决定温度的是经济原因。在设计多级闪蒸装置时, 可以先设定最高盐水温度的数值; 也可以先设定性能比, 再从而确定最高盐水温度。如果最高盐水温度 $t_{H,s}$ 发生改变, 其他设计值也将随之改变。一般情况下, $t_{H,s}$ 的设计范围在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 之间。

图 5-7 表示了有关计算的主要结论。当降低最高盐水温度时, 总传热面积需要相应增加。如图所示, 当最高盐水温度为 120°C 时, 总传热面积为 $15\,260\text{ m}^2$; 当最高盐水温度为 80°C 时, 总传热面积为 $28\,250\text{ m}^2$; 传热面积增加了 85% 。与此同时, 循环盐水量必须从 3900 t/h 增加到 7000 t/h 。值得注意的是, 冷却水量的增加不仅仅是增加水泵的流量, 还需要增加取水以及输水工程的投资。综合来说, 从 $120\sim 80^\circ\text{C}$ 的变化, 将导致总投资增加约 30% 。

5.1.3.6 级数的影响

性能比、比传热面积和级数的关系已经在前文论述过, 它们最终可以决定设备效率。它们三者之间的优化主要是由设备投资决定的, 因而无法得出一个通用的评价标准。但是, 在目前的技术水平下, 设备效率设定在 $0.90\sim 0.95$ 之间可以认为是合理的。对于这样一个设备, $R=8$, $F'=0.030\,52\text{ m}^2\cdot\text{h/kg}$ 、 $N=30$, 它在经济上不是优化的, 因为 $\eta_k=0.965$ 。当然, 级数的改变将导致设备效率的改变。 R 同 F 两个变量中, 可以保持其中一个恒定, 而观察另一个的变化情况。

表 5-3 和图 5-8 是级数在 $18\sim 30$ 之间变化的结果。图 5-8 显示, 只有级数小于 25 时, 设备效率才小于 0.95。

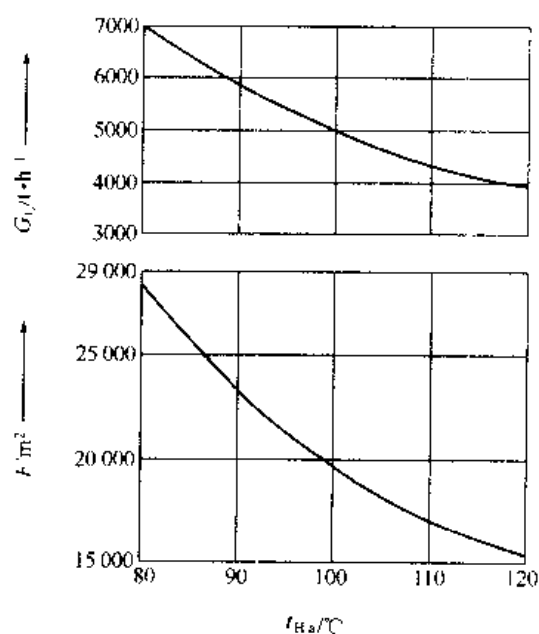


图 5-7 最高盐水温度变化的影响

表 5-3 级数变化的影响

N	$R(F \text{ 恒定})$	$F/\text{m}^2 (R \text{ 恒定})$	N	$R(F \text{ 恒定})$	$F/\text{m}^2 (R \text{ 恒定})$
30	8.00	15 260	22	7.51	16 650
28	7.90	15 510	20	7.34	17 270
26	7.79	15 810	18	7.11	18 120
24	7.66	16 180			

现举例说明图 5-8 的使用方法: 对于一个传热面积为 $F=16\,180\text{ m}^2$ 的 24 级装置, 性能比为 $R=8$ 。如果保持设备的传热面积 $F=15\,260\text{ m}^2$ 不变, 装置的级数为 24 时, 性能比降低

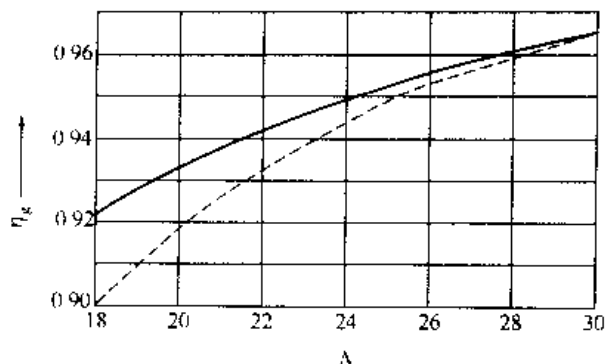


图 5-8 级数改变对效率的影响

见前面的相关章节。下面是相关的计算基础数据：

$S = 52.5 \text{ g/kg}$	$d_i = 14 \text{ mm}$
$t_{\text{cond}} = 75^\circ\text{C}$	$d_a = 16 \text{ mm}$
$t_i = 66.626^\circ\text{C}$	$\lambda_m = 43 \text{ kcal}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ (1kcal=4.184kJ, 下同)
$t_a = 69.315^\circ\text{C}$	$1/\alpha_i = 0.00012 \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K}/\text{kcal}$
$w = 1.8 \text{ m/s}$	$y = 16$

上述盐度和温度值参照的是常规淡化装置的数据。冷凝温度取 75°C 是假设该级是中间级。被加热盐水的进出温度可以根据前述方法得出。选取中间级是为了使计算出的传热系数是一个具有代表性的平均值，可以作为总传热系数。热导率 λ_m 选用的是材料 CuNi10Fe 的值。污垢系数是有关文献使用的值。 y 取的是可能出现的最大值，指在管束总垂直方向上计算冷凝管上方的管数。

根据以上数据， k_m 的计算值为 $2819 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ ，设计时 k_m 值可以选用 $2800 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ 。

下面给出输入数值变化时， k_m 的值是如何变化的。

管内流速变化，其他条件不变时， k_m 的变化情况如下所示：

$w/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$w/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1.6	2726	2.0	2899
1.8	2819	2.2	2970

在壁厚不变的情况下，有如下结果：

d_a/mm	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	d_a/mm	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
16	2819	24	2701
20	2756	28	2653

金属的热导率同样不能被忽略，如下所示：

金属	$\lambda_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ti	14	2481
CuNi30Fe	25	2692
CuNi10Fe	43	2819
CuZn20Al	86	2914

y 的影响如下所示：

y	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	y	$k_m/\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
8	2938	16	2819
12	2873		

为 7.66。也就是说，制造 1kg 淡水需要额外消耗 40.2kJ 的热量，如果装置一年运行 8000h，将多消耗热量 $5.19 \times 10^7 \text{ GJ}$ 的热量。必须核算减少 6 级节省的造价同每年多支出的费用相比，哪一个更经济。这纯粹是一个经济问题。

5.1.3.7 总传热系数的影响

在进行多级闪蒸装置的设计时，总传热系数对设计结果的影响很大。因此，有必要分析总传热系数的影响因素。有关计算公式

温度对 k_m 的影响也很大,但不需要太多的关心。因为温度已经在设计的过程中确定了,在操作中无法改变。应当注意的是,总传热系数随温度的上升而升高,第一级的总传热系数高于最后一级。

盐度的影响也是明显的,盐度升高将导致总传热系数的下降。如果上面的计算是针对纯水的, k_m 将等于 $2948 \text{ kcal} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})^{-1}$,也就是说将升高 4.6% 。但是,装置内的盐度一般为 $50 \sim 60 \text{ g/kg}$,盐度变化的影响基本可以忽略。

选取合理污垢系数是一个困难的问题。污垢系数的大小将直接影响总传热面积,因此很重要。如果污垢系数选取的值偏大,将造成投资升高,如果偏小则不能保证装置的性能比。其影响如下所示:

$\alpha \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K} \cdot \text{kcal}^{-1}$	$k_m \text{ kcal} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\alpha \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K} \cdot \text{kcal}^{-1}$	$k_m \text{ kcal} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.8	3118	1.6	2549
1.0	2975	1.8	2432
1.2	2819	2.0	2325
1.4	2677		

图 5-9 表明传热系数对多级闪蒸装置设计及运行的影响。图中下面的部分表明,如果保持性能比不变,总传热面积的变化情况。图中上面的部分表示传热面积恒定性能比和总传热系数的变化情况。例如,若 R 从 8 降到 7,比热量则增加约 10 kcal/kg (4.3%),有关成本测算需重新计算。

5.1.3.8 冷却/循环比的影响

显而易见冷却/循环比 $G_{R,c}/G_U$ 的值一般在 1 附近。在排热段盐水 G_U 传给了冷却水 $G_{R,c}$ 一定量的热,从而冷却至一定的温度。由于交换的热量必须相等,因此 $G_{R,c}$ 不能远大于或远小于 G_U 。这也是为什么实践中冷却/循环比几乎总在 $0.5 \sim 1.5$ 之间的原因。对于本节计算的装置, $G_{R,c}/G_U$ 取 0.98 。

冷却/循环比的选择主要影响温度 $t_{R,1} = t_V$,从而影响盐水总温度变化范围 Δt 。因此,对于海水温度较高的地区,应考虑选取大冷却/循环比。在本节计算的

装置中,当冷却/循环比从 1.0 增至 1.5 时, t_V 从 39.3°C 降到了 36.4°C 。此情况下要维持 $R=8$ 意味着需要冷却水量为 5700 t/h ,大约增加了 45% 。与冷却水量的增加相比,对其他设计参数的影响较小。因此,必须确认提供大量的冷却水及有关配套设施的投资是否经济。

当然,与上述情况相反,当海水温度低时,采取小冷却/循环比应是经济的,这点一直都很重要。若计算设备的冷却/循环比选取 0.5 ,冷却水量仅需 2150 t/h 。但需要 500 m^2 的额外热传递面积,并增加循环水量 400 t/h 。

有关 $G_{R,c}/G_U$ 比的最佳值问题需要通过详细的研究来解答。不过对于正在进行工艺设计的装置,比值低于 1 可能有利。

5.1.3.9 盐度的影响

计算中的一个重要的参数是盐水加热器中盐水最高浓度 S_H ,该值可供选择的范围是非

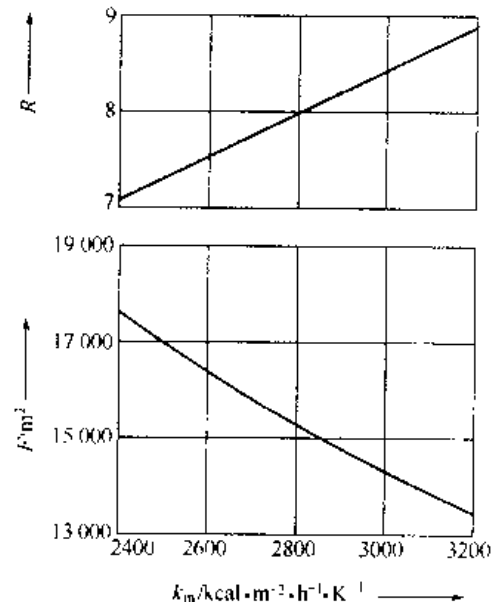


图 5-9 总传热系数对多级闪蒸装置设计及运行的影响
($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$)

常有限的。高浓度增加了结垢的风险，而低浓度则需要更大的进水量。表 5-4 给出了 S_H 的变化对相关参数的影响。

表 5-4 盐水加热器中盐水最高浓度 S_H 的变化对相关参数的影响

相关参数	$S_H \cdot g \cdot kg^{-1}$					
	45	50	52.5	55	60	65
$G_T \cdot t \cdot h^{-1}$	1550	1283	1194	1124	1019	944
$F \cdot m^2$	14 950	15 154	15 260	15 370	15 598	15 840
$\frac{Q}{Q'}$	1.095	1.108	1.115	1.122	1.137	1.152
$\theta_{s,H} \cdot K$	0.81	0.91	0.97	1.02	1.13	1.24

可见在所选的 S_H 范围内，进水量的变化是相当大的。 S_H 从 52.5g/kg 增加到 65g/kg 会节约 21% 的进水量。 Q/Q' 表示与纯水操作相比，盐水中盐分造成的额外能量消耗。

有这样一种观点，沸点升高的影响很小，只需要进行微不足道的校正，这种观点是站不住脚的。当 $S_H=65g/kg$ 时，沸点升高为 1.24K，需要多消耗 15% 的热量。由于 R 一定 Q 也就定了，随之 Q' 就必须相应地减小，而这只能通过增加热传递面积实现。因此，需要在原料水处理费用与增加传热面积之间进行权衡。

5.1.3.10 性能比的影响

性能比在 MSF 厂设计中是最重要的基本数据之一。因为它不但影响着投资额，也影响着后续运行费用。表 5-5 给出了计算装置中当 R 在 5~12 之间变化时传热面积的变化情况。从前文所讨论结果可明确得知，只改变 R 而不同时改变 N 的设计是不经济的。这也通过表中给出的效率值得以体现。特别是当性能比低于 8 时，效率值会过高。选择的 R 和 N 值应当使效率尽可能接近 0.925，为了满足此条件，需要重新进行计算。结果见表 5-6。需要注意的是热传递面积的值需要调整。下面问题的答案需要从经济角度探询：试证明一个 $R=6$ 的厂，采用 30 段、10 850m² 的热交换面积的装置与采用 15 段、12 850m² 的热交换而积的装置，哪一个更经济。

在一个给定的实例中，有关性能比取多少时最经济主要取决于下列因素：

- ① 投资成本；
- ② 热价格；
- ③ 利率及偿还期。

这些因素的影响可以通过有关经验原理说明。

表 5-5 段数不变时 ($N=30$) 性能比的影响

R	$F \cdot m^2$	η_R	R	$F \cdot m^2$	η_R
5	8914	0.988	9	17 780	0.951
6	10 856	0.981	10	20 562	0.950
7	12 964	0.974	11	23 660	0.925
8	15 260	0.965	12	27 111	0.907

经验表明，当其他设计参数不变时，MSF 厂投资额或多或少与性能比成线形关系。对一定范围内的 R ，投资额 (元 $\cdot m^3 \cdot d$) 如下所示：

$$K_i = A + BR$$

假定装置每年运行 8000h，很容易推出下面热费用的计算式：

$$K_w = \frac{185.2 a_n W_p}{R}$$

式中, W_p 为热价格; a_n 为折现因子。计算如下:

$$a_n = \frac{1 - \frac{1}{(1+i)^n}}{i}$$

式中, i 为折现率; n 为计算年。

表 5-6 效率不变时 ($\eta_k \approx 0.925$) 性能比的影响

R	N	$F \text{ m}^2$	R	N	$F \text{ m}^2$
5	13	10 610	9	24	19 890
6	15	12 853	10	27	21 332
7	18	14 852	11	30	23 660
8	21	16 930	12	33	26 077

这里要解决的最优化问题是使 $K_1 + K_w$ 最小。最优的 R^* 值, 能够使 $K_1 + K_w$ 达到最小值。取微分 $d(K_1 + K_w)/dR$, 让它等于 0, 得下式:

$$R^* = \sqrt{\frac{185.2 a_n W_p}{B}} \quad (5-107)$$

也就是说折现率 i 越大, n 就越小。显而易见, 最佳性能比也同时减小。下面给出了 a_n 的一些值, 以备估算:

i %	n 年	a_n	i %	n 年	a_n
7	30	12.409	8	10	6.710
7	20	10.591	9	10	5.418
8	20	9.818			

热价格随厂址的不同而变化很大, 同时还在很大程度上取决于有无电厂的废蒸汽可用。需要再次强调的是上面用了经验原理进行说明, 因为除了热成本之外没考虑其他运行成本, 当然, 这在精确最优化计算中是不允许的。

5.1.3.11 设计参数的逐级计算

本节前面讨论的计算结果都是通过将计算过程简化得来的 (也就是使用平均值方法)。现在要解决的问题是讨论这些结果的精确性以及局限性。

当进行装置逐级计算时, 所得的温度、物质流量以及盐浓度结果同使用平均值法计算所得值的差一律在 1% 以内。因此可以认为这两种方法计算得到的结果中的数值没有明显的不同。但在计算传热面积时就不再适用了, 逐级计算就比平均值法表现出了明显的优越性。另外不适用的还包括热回收段和排热段间的级间温差、材料种类、水流速度、污垢指数等。逐级计算得出的传热面积较小。

对设计者和建造者来说必须采用逐级算法, 因为只有这样才能得到详细设计和优化处理所需要的数据。

5.1.3.12 闪蒸室尺寸

MSF 装置逐级计算时, 要准确地确定全部热交换系数, 就先需要确定冷凝管的内外径、盐水及海水的流速。一旦这些固定了, 各级的热交换面积 F_n 就确定了, 管数 n_1 、管长 l_n 就自动确定了。假定采用圆形管束按三角形管来布置, 并且管子集中在单个管束中, 则管束的直径可通过式 (5-108) 估算:

$$D \approx 1.4 d_s \sqrt{n_f} \quad (5-108)$$

考虑到液流通路、空气抽提通路等，一般需要在计算结果上多加 10%~20%。

管束的 l_n 和 D 值限定了单个闪蒸室的最小尺寸要求。如何满足这些要求取决于装置内部构件的布置。其中最重要的标准是管子的布置，大致上说，它的布置方式大致有两种。当管子与盐水水流平行布置时是逆流热交换器，这种布置即长管蒸发器；若管子与盐水水流成直角布置时，布置方式就称做错流管蒸发器。后一种类型常用于小产量的装置，但在大型装置中也偶尔被采用。

下面使用的室体长度这一术语常表示与蒸发盐水流动方向的尺寸。这样室宽就是与盐水流动垂直方向的尺寸。在使用长管蒸发器时， l_n 决定了其室长，使用错流管蒸发器时， l_n 决定了其室宽。

对于长管蒸发器，首先需要解决下面的问题：某一管长能足以使盐水尽可能完全地蒸发吗？如何选择最优室宽？这两个问题是相互关联的。因为室宽确定了一个重要的蒸发特性，即室负荷，定义如下：

$$B_v = \frac{G_v}{b} \quad (5-109)$$

从而，若室宽 b 以 m 计，则 B_v 的单位是 $t/(h \cdot m)$ 。保持 b 为常数，实际室负荷由于闪蒸的原因而逐级递减。为使计算更为精确，式 (5-109) 中的 G_v 可替换为 $G_{v,n}$ ，不过将使问题过于复杂化。

存在这样一个已经由经验确定的事实：给定室长后，闪蒸温度——更精确点来说也就是平衡温度，取决于室体负荷。很明显，在这里室内部布置起着重要作用。遗憾的是，尽管很多人在此问题上作了很大努力，迄今为止还未能得出一个相关的理论来描述盐水闪蒸中为数众多的几何、物理参数相互之间的复杂关系。因此只能主要借助于经验公式，使用这些结论时也应当加以注意它们的局限性。

早在 1964 年英国公司发表了一项受 OSW 委托的关于闪蒸室中蒸汽平衡建立的研究。公式如下：

$$l_k = \frac{B_v - 126.5}{585.9} \left(\frac{338.9}{t_{b,s} + 273} \right)^{0.12} \left(\frac{\Delta t_s}{1.667} \right)^{0.6} \quad (5-110)$$

式中，临界长度 l_k 是盐水达到 99% 蒸发平衡时的室体长度。尽管进行上述研究时的室体负荷仅为 $750 t/(h \cdot m)$ ，但该估算方法在更高负荷的情况下仍然可被使用。

室体中盐水液面高度取约 0.3m，这也是级间节流孔后的堰高。堰到孔的距离取 0.2m，堰到级间交换孔之间的入流区域由挡板盖着。当级间温差为 2.6K、蒸汽温度为 60℃ 时，式 (5-110) 给出了 $B_v = 750 t/(h \cdot m)$ 时的临界室长——刚好小于 2m。计算装置的逐级计算表明第 22 段的蒸汽温度大概为 60℃，同时计算得出该段的 l_n 是 2.9m。当室体负荷达到 $1000 t/(h \cdot m)$ 时，估算的临界室长通常比所需的管束长要小。对长管蒸发器来说，只需让室长等于 l_n ，就解决了有关合适室长的问题。

相反，对于错流管蒸发器，管束长度决定室宽，从而决定室体负荷。为了避免从一级到另一级室宽发生变化，且至少在热回收段及排热段间热量保持恒定，需要保持管长不变，级间温差从一级到另一级改变。这样总热交换面积的改变是微量的。

总的来说，仅在小型错流管装置中，由管束直径所决定的最小室长就可以满足建立适宜平衡的条件。错流管蒸发器的室长随意确定就可以实现最优。

下面是计算盐水停留时间的公式:

$$z = \frac{3.6 \times 10^3 \rho b l_v h_v}{G_v} \quad (\text{s}) \quad (5-111)$$

式中, b , l_v , 盐水高 h_v 的单位是 m ; ρ 的单位是 t m^{-3} , G_v 的单位是 t h^{-1} 。

通常需要知道单位时间内每个室产生的蒸汽体积。这能够由理想气体方程精确算出:

$$V_{\text{pr}} = \frac{1.282 \times 10^{-3} T G_{\text{D,prod}}}{p} \quad (5-112)$$

式中, T 为绝对温度, 单位是 K ; $G_{\text{D,prod}}$ 为蒸馏水产量, 单位是 t h^{-1} ; p 是蒸汽压, 单位是 10^5 Pa 。

用 V_{pr} 除以室体底面积得到上升蒸汽流的速度。为了避免夹带盐水, 该速度不应当超过某最大值。在低温级, 蒸汽的比体积是很大的, 因此成为限制性因素。一般最大蒸汽速度不应大于 7 m s^{-1} 。

5.1.3.13 级间盐水流动

直到现在, 对室内闪蒸过程也未能有充分的理论认识, 这使得精确计算级间盐水流动变得很困难。因此, 实际安装级间节流孔时, 通常应设计为可调的。

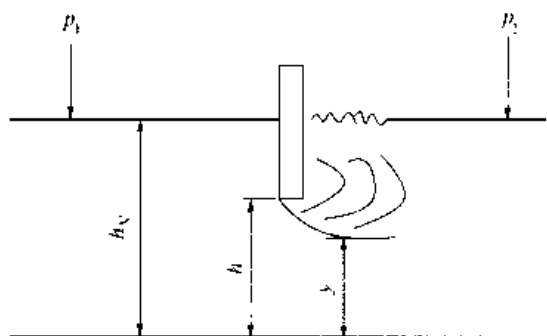


图 5-10 级间节流孔尺寸示意

图 5-10 示意了级间节流孔尺寸。左侧室和右侧室之间的部分底端是连通的, 孔口高为 h 。

蒸发盐水液面高为 h_v , 左侧室的蒸汽压为 p_1 , 右侧的为 p_2 。当穿过孔时, 盐水流经过喷射流收敛, 最小高度为 y 。下式用于计算孔的截面积:

$$F = \frac{1.96 \times 10^{-3} G_v}{\kappa \sqrt{\rho \Delta p}} \quad (5-113)$$

式中, 面积 F 单位为 m^2 ; G_v 单位为 t h^{-1} ; 密度 ρ 单位为 kg dm^{-3} ; 压差 Δp 单位为 10^5 Pa ; 孔口系数 κ 是无量纲量。

将式 (5-113) 两端都除以 b (孔宽), 就得到计算孔高的公式:

$$h = \frac{1.96 \times 10^{-3} B_v}{\kappa \sqrt{\rho \Delta p}} \quad (5-114)$$

孔口系数的值通常在 $0.4 \sim 0.7$ 之间。估算时一般取 $\kappa = 0.5$ 。

也可以用下面的公式进行计算:

$$\kappa = \frac{C}{\sqrt{1 - C^2 x^2}} \quad (5-115)$$

其中 x 和 C 由下式确定:

$$x = \frac{h}{\frac{10^3 (p_1 - p_2)}{9.81 \rho} + h_v} \quad (5-116)$$

$$C = 0.61 + 0.18x - 0.58x^2 + 0.7x^3 \quad (5-117)$$

如果对计算精度有更高的要求, 需考虑静压头:

$$\Delta p = (p_1 - p_2) + 0.098(h_v - Ch) \quad (5-118)$$

现考虑第 14 级和 15 级之间孔口的情况。第 14 级 $p=51\text{kPa}$ ，第 15 级 $p=45.9\text{kPa}$ ，那么压差为 5.1kPa 。取 $h_1=0.3\text{m}$ ，计算得到 $h=0.091\text{m}$ 。实际工程中 h 应取得大一些，保证可靠性。

5.1.4 多级闪蒸工程实例

本节将对我国目前正在运行的最大的多级闪蒸装置——天津大港电厂 $2\times 3000\text{t/d}$ 多级闪蒸装置进行介绍。

5.1.4.1 大港电厂海水利用情况

大港电厂坐落在天津市大港区，地处渤海之滨，现有由意大利成套引进的发电容量为 320MW 亚临界机组四台，分两期建成。一期两台燃油机组分别于 1978 年 10 月和 1979 年 1 月投产发电，二期两台燃煤机组分别于 1991 年 9 月和 1992 年 5 月投产发电，是我国最早利用海水冷却的大型电站，也是目前我国最早使用海水淡化设备制取淡水以满足机组发电用水的火力发电厂。

四台机组运行时的用水量：机组冷却用水为 $1.92\times 10^6\text{m}^3/\text{h}$ ；生产用水为 $200\text{m}^3/\text{h}$ 。

天津市是一个缺水城市，引滦入津前大港电厂所在地大港区缺水状况尤甚，地面水基本没有，区内企业和居民用水主要靠打深井解决，导致地面沉降严重。深井动水位每年下降约 10m ，地下水的开采受到限制，用地下水来满足机组的冷却用水量是根本不可能的。大港电厂充分利用了海滨城市优势，在尽可能范围内用海水取代淡水。

海水由距大港电厂 8km 的海边泵房利用高潮间断取水（每潮取水 6h ），经 2.5km 长的进水渠，泥沙沉降后由进水渠流入大港电厂南面的独流碱河（此河为天津市泄洪渠，原由工农兵挡潮闸把河水与海水分开，电厂取一段河道做海水蓄水池，在电厂西侧建南、北分水闸，把河水与海水分开），再由河泵房升压后送进厂房，作为机组的冷却用水、海水淡化设备用水、冲灰水等。机组的冷却用海水、海水淡化设备排放浓水经地下暗管流入人工排水渠。引至切换闸，可以由进水渠（冲洗泥沙）或排水渠排出，也可以流入独流碱河循环使用，根据海水温度、水位及循环水含盐量决定补水。水力冲灰水经灰场沉淀处理合格后排入大海。

多级闪蒸海水淡化设备制取淡水：两套设备，每套设备用海水量 $750\text{m}^3/\text{h}$ ，每套设备产淡水 $125\text{m}^3/\text{h}$ 。其所产淡水主要用于四台机组发电用水，少量供大港电厂饮料厂生产纯净水和对外销售除盐水。

5.1.4.2 海水淡化设备简介及制水原理

海水淡化项目从 1984 年开始与国外有关公司进行技术谈判，在两年的时间内和五个国家中的六个公司进行了谈判，最终于 1986 年 8 月与美国 ESCO（环境系统公司）正式签订合同，以 540 万美元的价格成交了两套日产 3000m^3 的多级闪蒸海水淡化装置（MSF）。该装置的型式为高温盐水再循环长管型多级闪蒸海水淡化装置。主要设备是由韩国大宇公司生产，设备安装工作完成前 ESCO 公司倒闭，合同终止履行，实际设备款为 500 万美元。设备的安装、调试工作是由天津电力建设公司、华北电科院和大港电厂共同完成。海水淡化装置制取的淡化水再经离子交换混床处理制得高纯水作为四台锅炉的补充水及其他生产用水。这是我国电力系统首次引进该种类型的设备，为我国海水淡化技术的发展和海水资源的利用积累了丰富的经验，产生了深远的影响。

大港电厂的两套日产 3000m^3 淡水的多级闪蒸海水淡化装置分别于 1989 年 10 月和 1990

年5月正式投入运行。通过多年的运行实践证明,这两套设备性能良好,安全可靠。其设备出力(产量)、产品水纯度、造水比率、海水加热器汽耗、真空系统性能、总动力消耗等各项指标,均能达到厂家的设计要求。

该套装置厂家保证工况为:每小时每套产淡水 125m^3 ;每 4681.8J 热量产淡水 18kg ;电耗为 $550\text{kW}\cdot\text{h}$;产品水最大含盐量为 3mg/L ;蒸汽耗量为夏季 0.176MPa 蒸汽 13.092t/h ,冬季 0.161MPa 的蒸汽 12.156t/h ,造水比约为10。

大港电厂多级闪蒸海水淡化装置共有39个闪蒸级,其中热放出段蒸发器有3级,热回收段蒸发器有36级,分成4个大容器,热回收段有3个大容器,每个容器有12级,在热放出段一个大容器分3级。

海水取自3号、4号机组循环水泵房内,由多级闪蒸海水淡化装置专用的海水供水泵泵入热放出段冷凝器钛管内,由39级进入,37级排出后大部分海水重新排到循环水中,排放掉在37~39级换热所吸收的热量。还有一部分海水作为淡化设备补充水经加入盐酸和消泡剂后进入鼓风式除碳器除去海水中的碳酸盐以防止设备结垢,再经真空除氧器除去海水中的溶解氧以防止设备腐蚀。之后这部分海水进入第39级闪蒸室与没有蒸发的浓盐水混合后由盐水循环泵打入第36级冷凝器铜管束内,满出力时循环流量为 $1070\text{m}^3/\text{h}$,由36级流至第一级,海水逐级被预热后再经盐水加热器加热至 $106\sim 110^\circ\text{C}$ 后进入闪蒸容器第一级进行闪蒸,未蒸发的浓盐水经由级间挡水孔(靠挡板调节过水孔开度)由前一级流至下一级。在39级排污泵排出一部分浓盐水,补充一部分新鲜海水后盐水继续下一循环。

各级所产生的蒸汽经冷凝管冷却后落入淡水槽,淡水经淡水孔由前一级流至下一级,在39级由产品水泵打入淡水箱。

系统的真空是通过蒸汽喷射器建立和维持,正常运行期间39级绝对压力在 4kPa 左右,各级真空梯度在盐水达到运行温度时由于各级盐水温度不同会自然形成,第一级压力最高,绝对压力约为 120kPa 左右,喷射器所用高压蒸汽来源于3、4号机汽轮机的抽汽,经由 1.5MPa 辅助蒸汽联箱供给,设备启动时耗量约为 1t/h ,正常时约为 0.3t/h 左右。

盐水加热器的蒸汽来源于3、4号机汽轮机的抽汽,经由机组 0.29MPa ,再经减温减压后进入盐水加热器将循环盐水温度升高约 10°C 。

冬季为提高补充海水的温度设有调温泵,将热放出段排出的海水打回一部分至第39级海水入口从而使热放出段温度提高,相应排出海水温度提高、补充海水温度提高。

该装置主要由以下几部分组成。

① 一个盐水加热器:双回路管式热交换器,直径 1.2m ,长 5.0m ,缸体为碳钢;管材为90/10铜、镍合金,管径 15.875mm ;壁厚 0.889mm ,管子数量为1000根,热交换面积为 304m^2 ,水室内衬 3mm 厚90/10铜镍合金;管板为整体90/10铜镍合金;中间隔板为碳钢。

② 热回收段蒸发器:每台装置有三个长管型蒸发容器,每个容器有12个闪蒸级,共有36级。每个容器的尺寸: $19.6\text{m}\times 2.8\text{m}\times 2.2\text{m}$ 。蒸发器的冷凝器采用的管材为90/10铜镍合金,管数为1050根,有效热交换面积为 1892m^2 。管板为整体90/10铜镍合金,水室为碳钢衬 3mm 厚90/10铜镍合金。每个闪蒸室的内壁,直至淡水槽的高度衬以 3mm 厚316L不锈钢,闪蒸室内的淡水槽和网状分离器均为316L不锈钢,盐水挡板为316L不锈钢。

③ 热放出段蒸发器:每台装置有一个容器,长管型,该容器有三个闪蒸级。容器尺寸为: $19.6\text{m}\times 1.2\text{m}\times 2.2\text{m}$,闪蒸室内的冷凝器管材为钛钢,管径为 15.875mm ,壁厚为

0.635mm; 共 740 根, 有效热交换面积为 666.5m^2 , 水室为碳钢衬 3mm 厚的 90-10 铜镍合金, 管板为铝黄铜。闪蒸室为碳钢, 直至淡水盘高度衬以 3mm 厚的 316L 不锈钢, 中间隔板为碳钢。

④ 真空除氧器: 每一台装置设一台除氧器, 直径 2.3m, 高 7.6m, 填料高度 3m。缸体为碳钢衬胶, 填料为聚丙烯勾环。

⑤ 每台装置设置一台除二氧化碳器, 直径 2.3m, 高 7.6m, 填料高度 3m, 缸体为碳钢衬胶, 填料为聚丙烯勾环。

⑥ 真空系统为蒸汽喷射型, 每台装置一套, 每套为三级抽气, 每级两个抽气喷射器互为备用, 每级有级间冷凝器, 直接接触型。

⑦ 盐水循环泵: 每台装置设有一台立式多级泵, 容量 $1076\text{m}^3/\text{h}$, 吸入压力 7kPa (绝对); 功率为 251kW。

每台装置还配有盐水排污泵、产品水泵、凝结水返回泵、调温泵各一台。这些泵均为单级卧式泵。

⑧ 化学计量系统: 每套装置设一套酸剂量系统; 一套防泡沫剂量系统。

5.1.4.3 海水淡化设备运行过程中出现的问题及解决的办法

多级闪蒸海水淡化装置经过十多年运行出现的问题大致可以归纳为如下几种情况。

(1) 多级闪蒸海水淡化装置淡水槽上部碳钢部位的腐蚀问题 多级闪蒸海水淡化设备热回收段每套共有三个蒸发容器, 每个蒸发容器有 12 级, 有一个内部分三级的热放出段蒸发器, 共 39 级。热回收段蒸发器冷凝管采用 B10 镍铜管, 规格为 $15.875\text{mm} \times 0.889\text{mm}$, 每组容器内有铜管 2100 根, 热放出段蒸发器冷凝管采用钛管, 规格为 $15.875\text{mm} \times 0.638\text{mm}$, 每套容器内有钛管 740 根, 蒸发器内 1~4 级采用 316L 不锈钢作为冷凝器铜管管束的中间隔板, 5~39 级全部采用碳钢作为冷凝管管束的中间隔板, 淡水槽槽体全部为 316L 不锈钢, 蒸发器水室内衬 3mm 厚的 316L 不锈钢, 网状汽水分离器为 316L 不锈钢, 淡水槽上部蒸汽侧器壁均采用碳钢板 (没有衬 316L 不锈钢)。

两套多级闪蒸海水淡化设备经过五年多的调试和运行, 在运行过程中曾多次发生产品水泵入口滤网被大量锈蚀物堵塞的情况, 为此 1994 年在两台闪蒸装置大修时决定对淡水槽上部的腐蚀情况进行彻底的检查, 经对 2 号闪蒸淡水槽开孔检查发现淡水槽上部碳钢隔板及其器壁腐蚀相当严重, 碳钢锈蚀物成片状脱落, 器壁减薄相当严重, 尤其是铜管和钛管中间隔板的腐蚀情况, 从当时的发展情况看用不了多久将很难起到支承铜管和级间密封的作用。1994 年下半年对 1 号闪蒸装置大修, 淡水槽开孔检查情况也基本相同。目前除前 4 级淡水槽上部中间隔板材质全部为 316L 不锈钢没有受到腐蚀外, 后 35 级淡水槽上部碳钢部位均受到严重腐蚀, 锈蚀片厚达 3~6mm, 中间隔板下堰多呈腐蚀凹槽, 有的凹槽已深到铜管根部。如果一旦级间隔板腐蚀穿孔, 将影响各级之间的真空梯度, 造成闪蒸不能制水。分析造成淡水槽上部碳钢部位腐蚀的原因有以下几个方面。

① 环境中的氧腐蚀及电化学腐蚀 从腐蚀现象看呈明显在低温潮湿环境中形成的氧腐蚀, 且由于淡水槽上部区域材质复杂, 多种金属材料置于同一容器中, 在潮湿、含盐量高的环境中产生电化学腐蚀也是必然的。

淡水槽上部区域在设备正常运行期间, 主要与海水闪蒸出的淡化水接触, 含盐比较低, 分析整套设备的设计思路可以发现, 1~4 级在正常运行期间由于是在正压状态下运行, 水中的溶解氧及不凝气难以被及时抽走, 容易造成腐蚀, 而且在设备启动初期或设备运行不正

常时容易进入海水，所以制造厂家用 316L 不锈钢做中间隔板，而 5~39 级在正常运行期间均处在负压（真空）状态下运行，所以氧的含量极低，理论上讲设备正常运行期间不会造成严重的腐蚀，所以制造厂家将中间隔板设计为碳钢。但设计制造厂家却忽视了设备长时间停运及启动初期或设备不正常运行期间淡水槽上部容易进入海水情况，这种环境工况加速了碳钢的电化学腐蚀。

② 腐蚀上要在设备停用时形成。设备由于需要检修或机组用水量小等原因需长期停顿时，停止抽真空，所有容器被潮湿的空气所充满，尤其是上部管束区水汽很难排出去，且这些水汽并不仅仅是海水蒸发后的淡化水，还有可能是设备故障停运时漫入淡水槽的浓盐水，即使淡水槽中水排空，停运期的上部区域也可能仍处于在被盐水所覆盖环境中。由于材质复杂、氧气及盐水的存在，具备了这三个条件就给碳钢设备的腐蚀创造了有利条件。

闪蒸自投运以来，长期停运的次数比较多，2 号闪蒸调试期间塞焊部位腐蚀严重，用了两个多月进行防腐处理。此外，由于设备运行可靠性差，每套闪蒸装置现在每年大修一次，每次大修时间 30~40 天，并且由于其他原因也曾多次长期停运，这样频繁的停运，这样长的时间又是在上述的环境当中，且淡水槽上部无法采取可靠的保养措施，必将导致碳钢的严重腐蚀。

(3) 盐水进入淡水槽主要原因

a. 设备正常启动时由于盐水循环泵的流量一直难以得到有效控制，这是造成设备启动期间淡水槽进海水的主要原因。

按运行维护说明书的要求，启动盐水循环泵可以在启动抽真空系统之前进行，盐水液位整定值达到控制范围的 90%，约 650mm 左右，打开泵的吸入阀使泵坑充满水。启动盐水循环之后用控制器打开泵出口阀至 10% 的开度，然后手动盐水流量控制器，打开盐水流量控制阀至 10% 开度。排净空气后用流量控制器调节盐水流量到设计流量的 30%，约 350t/h，并转换控制器到自动位置，再调节盐水液位控制器的整定值，恢复其设计整定值。但实际运行操作中，按上述规定根本无法控制。主要问题在于：Ⅰ. 在真空系统没有投入，容器内真空没有形成的情况下，盐水控制高液位，必然导致盐水循环泵启动后，前几级尤其是第一级水位过高大量海水进入淡水槽，甚至淹没铜管，海水由淡水槽第一级流过所有级至 39 级；Ⅱ. 盐水循环泵在启动时，出口阀处于关闭状态，即使开到达 10% 在现场情况看也仍然处于全关的位置（无流量指示），由于泵的压力较高，在初始启动时实际运行出口压力在 0.8~1.0MPa 左右，在设备调试期间曾多次发生由于盐水循环泵启动前出口门开度不够，造成泵轴橡胶伸缩节损坏和泵出口玻璃钢短节兰盘损坏的问题。不得已对此规定进行了修改。首先，在启动盐水循环泵之前先投入真空系统。由容器内真空抽至 70kPa（表压）以下，在启泵之前将出口阀门开度控制在于 20% 左右，流量控制在 450t/h 左右。但即使是在这种控制状态下，海水进入淡水槽仍然无法避免。

b. 多级闪蒸海水淡化设备突然断电时。两套海水淡化设备的电源因为设计问题时常随机组跳闸、厂用电切换而突然断电，造成盐水循环泵停运，瞬间造成后几级盐水液位过高，盐水进入淡水槽。

c. 在高低压蒸汽突然中断时。两套海水淡化装置的高低压蒸汽过去时常随机组跳闸而突然中断，瞬间高压蒸汽中断会使容器内真空迅速下降，盐水由 39 级压向第一级，同时由于真空低造成盐水蒸发量降低，这时盐水循环泵维持着高负荷运行时的流量，造成前面各级盐水液位过高，盐水进入淡水槽。

从系统投运后的运行状况来看,启动过程中盐水进入淡水槽上部难以避免,只有采取切实可行的防腐措施(如喷涂防腐涂料)才能减缓淡水槽上部碳钢部位的腐蚀,防腐涂料必须保证在 $1\sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围内、压力为 -99kPa (表压)状况下不剥离、不脱落。防腐的关键部位是钛管和铜管的中间隔板以及容器的级间隔板,但这部分防腐困难最大、工艺最复杂、质量最难以保证。

④ 采取的措施 淡水槽上部碳钢部位即各级中间隔板、级间隔板以及淡水槽上部器壁,由于铜管与碳钢腐蚀电位不同,形成原电池,其结果是加速碳钢的腐蚀。尤其是冷凝器中间隔板和级间隔板由于其不可修复性,如不立即采取其他措施对铜管进行加固支撑,一旦出现铜管塌落、级间穿孔,整套海水淡化设备将无法制水。大港电厂于1995年开始与国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所合作共同对淡水槽上部碳钢部位的防腐问题进行研究。

a. 淡水槽上部碳钢器壁的防腐。淡水槽上部器壁由于没有衬316L不锈钢,针对这一部分主要考虑对碳钢采用喷涂防腐涂料的方法防腐,1994年大港电厂曾经与青岛海洋研究所合作对器壁水力除锈后以喷刷防腐漆的方式对1号闪蒸进行防腐,但设备启动后运行一周防腐漆鼓泡脱落,此办法失败。

1995年大港电厂与国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所合作采取对淡水槽上部锈蚀碳钢壁面进行金属热喷涂的方案进行防腐。喷涂用的金属丝选用直径2mm铜镍合金,其成分为镍14%~15%,锰、铁、锌微量,其余为铜。这样考虑是基于淡水箱内的加热管,其材质就是铜镍合金(具体成分不详),而含镍量在10%~30%范围内的铜镍合金对海水,特别是高温海水,具有非常优异的防腐性能。

施工完毕后,在金属热喷涂层表面采用合成树脂材料进行封孔处理。

b. 冷凝器铜管隔板和支撑板的加固处理。针对隔板和支撑板的加固处理,大港电厂进行了反复分析和研究,确定的试验方案是:模拟冷凝器铜管隔板的状况制作一个模拟试验箱。箱体尺寸为 $500\text{mm}\times 300\text{mm}\times 300\text{mm}$ (长 \times 宽 \times 高),两端视为隔板,中间为支撑板。铜管采用实物,截成500mm长。隔板和支撑板上打孔使铜管穿过。铜管的排列方式和排列密度与淡水箱内加热管相同。箱体的侧面在靠近隔板和支撑板的地方开出一排长条形小孔,通过这些小孔向一排排铜管之间插入电加热片。电加热片为特制的合金电阻片(含铂、镍、银等金属),外包耐高温绝缘层,加热片的电阻率为 $10\Omega/\text{m}$ 。片宽 $10\sim 12\text{mm}$,片厚 $0.4\sim 0.5\text{mm}$,每一片都折成U字形,U字形的总宽度为25mm左右,U字形的两端联在24V或36V低压电源上。安插电加热片的地方,在箱体底部开有一个长条形通孔,孔的宽度为80mm左右,孔的下部用一挡板托住,挡板的四周采用密封胶或石膏密封(箱体侧面引出电加热片的小孔也要封好)。一切准备妥当后,向箱体内注满低熔点石蜡。

在接通电加热片电源之前,先撤去挡板,然后通电加热,使加热片周围的石蜡迅速熔化,并从下部开孔中流出。采用这种办法可以在贴近隔板和支撑板处形成一道宽约30mm的空隙,使这部分铜管暴露出来。化蜡后切断电源,抽出加热片,在挡板上表面涂上脱膜剂(固化后形成一层塑料薄膜),重新安装好。最后采用加入了胺类固化剂的W95-6400型环氧树脂(二环氧双环戊基醚)浇铸到石蜡熔化后形成的空隙内。这种合成树脂不仅对海水非常耐蚀,而且具有固化后强度高、耐高温等特点,其热变形温度可达 230°C 。

待浇铸到隔板和支撑板侧面的树脂固化后(常温需12h左右),先撤掉挡板,然后向管内通入蒸汽或热水,使箱内石蜡全部熔化,从箱底开孔中排出。

采用此法就等于在隔板和支撑板一侧又加了一道由环氧树脂构成的隔板和支撑板。即便

是原来的隔板和支撑板完全烂掉，也不会改变加热管的位置，从而保证了闪蒸室的正常工作。惟一不足之处是略微减少了一些管子的传热面积（约2.5%左右）。

以上淡水槽上部碳钢器壁铜镍喷涂试验和隔板和支撑板的加固试验是1995年7月底以前完成的，通过对试验进行分析研究后决定做进一步扩大试验。同年9月，大港电厂利用2号闪蒸装置检修的机会，决定在2号多级闪蒸海水淡化装置中选择一级作进一步扩大试验，选择对温度较高、腐蚀最严重的第五级碳钢器壁进行喷砂除锈后按上述技术方案进行了防腐处理。此后，经过一年时间的实际运行考验，到1996年8月中旬停车检查，证明上述技术方案是基本成功的，铜镍合金喷涂层无脱落，器壁受到很好保护，浇铸的树脂隔板能够起到对铜管的支撑作用。自1996年9月经过厂领导一致研究同意，决定对大港发电厂的两套闪蒸装置依次进行全面防腐处理，分别在1996年10月和1998年10月对两套海水淡化装置按上述方案进行全面防腐。

(2) 多级闪蒸海水淡化装置盐水室内衬塞焊点部位的腐蚀 在2号多级闪蒸海水淡化装置运行调试期间，即1989年10月，2号多级闪蒸海水淡化装置运行调试近一个月之后，打开各级盐水水室人孔进入内部检查发现316L不锈钢内衬塞焊点部位腐蚀严重，大量的塞焊点部位都有局部腐蚀坑点，坑内被黑色粉末状物质填满，有的部位腐蚀坑深达5mm以上，其中1~12级腐蚀坑最多也最深，4~5级最为严重，12~21级次之，25~39级基本上没有。经测定不锈钢基板的腐蚀电位为20mV，而塞焊点部位的腐蚀电位为500mV，存在着较大的电位差，由于多级闪蒸海水淡化装置水室不锈钢衬板主要与盐水接触，所以容易产生电化学腐蚀。

关于塞焊点部位腐蚀问题的防止，在1991年大港电厂曾与科研单位合作对2号多级闪蒸海水淡化装置水室采取涂刷防腐涂料的措施，尽管涂刷之前经过试验和专家论证，但在设备投入运行后由于受高温和冲刷作用，短时间内大量漆皮脱落，并造成盐水循环泵、排污泵入口滤网堵塞，由于漆皮的连续不断脱落，致使2号多级闪蒸海水淡化装置盐水循环泵有很长一段时间一直处于不稳定运行状态。有鉴于此在1号多级闪蒸海水淡化装置试运之前，由天津电建公司对1号多级闪蒸海水淡化装置所有塞焊点部位加焊了一层4mm厚的不锈钢帽，但运行一段时间后检查发现大量的不锈钢帽又有腐蚀坑产生，设备运行时间愈长腐蚀愈严重，且个别已腐蚀穿孔。

采取的措施：采用牺牲阳极法防止塞焊点部位的腐蚀。为减缓设备的腐蚀，防止器壁因塞焊点部位腐蚀而使器壁碳钢板穿孔影响设备正常制水，与青岛海洋研究所合作决定采用牺牲阳极的阴极保护法对海水淡化装置进行防腐保护。

在39个闪蒸级盐水室底部，每级两块铁阳极与底部对角分布。安装时先在底部焊接 $\phi 20 \times 800\text{mm}$ 的1Cr18Ni9Ti不锈钢螺杆，然后再把牺牲阳极用不锈钢螺丝固定在螺杆上。

1995年大港电厂采用以上方案完成了两套多级闪蒸海水淡化装置的防腐工作，对塞焊点部位的防腐效果非常理想，起到了很好的防腐效果，器壁再没有发生穿孔现象。

(3) 冷凝器铜管的腐蚀问题 多级闪蒸海水淡化装置热回收段冷凝器铜管及盐水加热器铜管采用B10铜镍管，端板采用蒙耐尔合金，多次设备停用后检查发现水室内壁附着有铜的腐蚀产物，且两套海水淡化装置冷凝器铜管投入运行四年后发现铜管泄漏问题日趋严重，目前已严重威胁到海水淡化装置的正常制水。

造成铜管泄漏的主要原因是设备停运期间的腐蚀。为此，1996年针对B10铜镍合金的腐蚀问题进行了一系列的研究和试验。试验结果表明：B10铜镍合金在海水中的耐蚀性能主

要受海水中溶解氧的影响。在密封状态下当海水中溶解氧消耗尽时其腐蚀速度就会明显降低。海水在密封状态下,溶液的 pH 值对 B10 铜镍合金的腐蚀性影响很小。B10 铜镍合金在淡水中无论有氧还是无氧基本无腐蚀产生,如将铜管浸泡于淡化水中, B10 铜镍合金管将会受到很好的保护。

选择几种铜管缓蚀剂做试验,发现对 B10 铜镍合金的缓蚀效果不明显,均不同程度的有腐蚀产物产生。此外,还对铜管的硫酸亚铁成膜的耐海水腐蚀性能进行了试验,其耐蚀效果也不理想。

为此,采取了如下措施。

① 在多级闪蒸海水淡化装置正常运行过程中加入亚硫酸钠,浓度控制在 $10\mu\text{g/L}$ 。此措施目前已经实施,从运行情况来看其效果明显,多级闪蒸海水淡化装置产品水中铜的含量明显下降,离子交换除盐混床的离子交换树脂受铜污染的情况大为好转。

② 多级闪蒸海水淡化装置停用后立即对铜管采用淡化水进行冲洗后用压缩空气吹干铜管,停用两周以应采取将各级容器及铜管充满加有亚硫酸钠的淡化水进行长期停用保护。

③ 短期停用时应尽可能保持系统处于真空状态,阻止氧气进入。

(4) 盐水加热器的铜管的结垢和腐蚀问题 通过加强设备维护工作,确保正常加酸、确保在线温度、pH 值等表记指示准确,以此来保证循环盐水 pH 值在要求的范围内,确保盐水加热器不超温,这--问题是可以克服的。

5.1.4.4 制水成本及海水淡化装置与反渗透装置的技术经济比较

以多级闪蒸海水淡化设备运行费用测算(1996 年测算值)为例。

① 耗用电量成本 每套装置处理 $125\text{m}^3/\text{h}$;每套装置耗电量,夏季 $550\text{kW}\cdot\text{h}$,冬季 $600\text{kW}\cdot\text{h}$;供电煤耗按 370g (标准煤)/ $\text{kW}\cdot\text{h}$ 计;标煤单价按 226元/t 计。

每制 1t 水耗电成本:夏季 0.368元/t ;冬季 0.401元/t 。

② 耗用蒸汽成本 每套装置出力 125t/h ;低压蒸汽耗量,夏季 $13\,092\text{kg/h}$;冬季 $12\,156\text{kg/h}$;低压蒸汽热焓值 2714.16kJ/kg ;汽轮机低压缸排汽热焓值 2150.58kJ/kg ;高压蒸汽耗量 300g/h ;高压蒸汽热焓值 3025.03kJ/kg ;设定锅炉效率为 92.4% ;标准煤热值为 $29\,288\text{kJ/kg}$;标煤单价按 226元/t 计。

热能消耗成本为:夏季 0.510元/t ;冬季 0.475元/t 。

③ 所耗化学药品费用

盐酸:夏季 125kg/h ,冬季 120kg/h (30%盐酸),单价 520元/t 。

防泡沫剂:夏季 3.1kg/h ,冬季 3.0kg/h ,单价 $15\,000\text{元/t}$ 。

亚硫酸钠:夏季 2.0kg/h ,冬季 1.5kg/h ,单价 3200元/t 。

药剂成本:夏季 0.943元/t ;冬季 0.898元/t 。

④ 人工费用 运行人员按 $2\text{人}\times 5\text{班}=10\text{人/套装置}$;检修人员 8人/套装置 ,人工费取大港电厂 1996 年度人均工资 $15\,000\text{元/人}\cdot\text{年}$;每套装置年制水量 $3000\times 365=1\,095\,000\text{t}$ 。

人工费用: 0.247元/t 。

综上所述,如果不考虑设备折旧,不考虑设备大小修及维护材料消耗、备品备件费用,不考虑几年来闪蒸防腐所花费用,按设备满出力运行情况计算,每制取 1t 淡水所需费用为:

夏季 $0.368+0.510+0.943+0.247=2.068\text{元/t}$

冬季 $0.401+0.475+0.898+0.247=2.021\text{元/t}$

5.2 多效蒸馏

5.2.1 多效蒸馏概述

多效蒸馏是使用最早的海水淡化技术，自1810年以来就有专利申请和文献报道^[1]。在20世纪60年代前，多效蒸馏一直是最主要的商业化海水淡化技术，多效蒸馏的多种形式，如垂直管、水平管、浸没式均有商业使用的装置。但早期的多效蒸馏存在严重的结垢问题，因而20世纪60年代多级闪蒸技术引入海水淡化领域后就占据了优势地位。和早期的多效蒸馏相比多级闪蒸设备不在加热表面上蒸发，结垢慢且容易清洗，操作也更可靠，所以从那时开始，多级闪蒸就成为了海水淡化的领先技术。20世纪60年代末，以色列的IDEC公司开发了低温多效蒸馏技术，克服了早期多效蒸馏结垢严重的问题，使多效蒸馏恢复了在海水淡化领域中的主流技术地位。从20世纪80年代开始，多级闪蒸所占的市场份额有不断缩小的趋势，而反渗透和多效蒸馏的市场份额不断扩大。

多效蒸馏又叫多效蒸发，是一个典型的化工单元操作。因为一般蒸发过程的产品为浓缩液，而海水淡化的产品为蒸汽凝结成的淡水，类似从蒸馏塔顶获取有价值的轻馏分，因此多效蒸发在海水淡化领域习惯叫多效蒸馏。其历史可追溯到制糖业兴起时对糖液的浓缩，要比多级闪蒸长得多。与多级闪蒸相比，多效蒸馏有许多优点。

① 多效蒸馏的传热过程是沸腾和冷凝换热，是双侧相变传热，因此传热系数很高。对于相同的温度范围，多效蒸馏所用的传热面积要比多级闪蒸少。

② 多效蒸馏的动力消耗少。由于多级闪蒸产生淡水依赖的是海水吸收的显热，而潜热远大于显热，因此生产同样多的淡水，多级闪蒸需要的循环量比多效蒸馏大出很多，所以多级闪蒸需要更多的动力消耗。

③ 多效蒸馏的操作弹性很大，负荷范围从110%变到10%，皆可正常操作，而且不会使造水比下降。

多效蒸馏的缺点是由于料液在加热面上沸腾，同样的温度下容易在传热管壁上结垢，需要经常清洗和采用严格的防垢措施。

5.2.2 多效蒸馏的分类

多效蒸馏可根据流程和设备进行分类，分类的方法很多。

(1) 按流程分类 多效蒸馏按流程可分为顺流、逆流和平流、错流和混合流流程。原料从高温效加入，依次经过各效，而浓缩液从最低温效排出为顺流；原料从低温效加入，逆向依次经过各效，而浓缩液从高温效排出为逆流；原料分别从各效加入，而浓缩液从该效排出为平流。原料从中间效加入而从最低或最高温度效排出为错流。混合流则为上述两种或两种以上进料流程相结合而形成的流程。顺流的特点是原料液从高压效流向低压效不需要中间料液泵；逆流一般用于浓缩比较高的生产过程，浓缩液在低温下黏度较大，相应的传热系数较小，为了均衡各效的传热系数可采用逆流的流程。在蒸发过程中有结晶易于析出可用平流。在海水淡化过程中主要是获取淡水，为了均衡各效的负荷多采用逆流和平流相结合的混合流程。

(2) 按蒸馏设备分类 蒸馏设备的种类繁多，按海水淡化所采用的蒸发器形式可分类如下。

a. 按蒸发物料流动的类型可以分为强制循环蒸馏器、自然循环蒸馏器和膜式蒸馏器，

在膜式蒸馏器中,按流动方向又可分为升膜式和降膜式蒸馏器。

b. 在降膜式蒸馏器中,又可分为垂直管降膜蒸馏器和水平管降膜蒸馏器。

(3) 按操作温度分类 按多效蒸馏的最高沸腾温度 (top brine temperature, TBT), 又可以分为低温多效蒸馏和高温多效蒸馏。高温多效蒸馏是指最高蒸发温度高于 90°C 的多效蒸馏^[1], 其优势在于可以安排更多的传热效数, 达到较高的造水比, 因此其热效率较高。其缺点在于头几效盐水的蒸发温度较高, 传热管表面容易结垢, 腐蚀速度也快, 因此不仅对设备的材质要求高, 设备的清洗也频繁, 另外, 对预处理的要求也高。

针对高温多效蒸发的特点, 在 20 世纪 60 年代末发展了低温多效蒸馏海水淡化技术, 其特点是盐水的最高沸腾蒸发温度 TBT 不超过 70°C , 从而避免和减缓了设备的腐蚀和结垢问题。由于盐水的蒸发温度低, 使得使用廉价传热材料成为可能。由于廉价传热材料的使用, 使得同样的投资规模可以安排更多的传热面积, 因此, 即使在低温操作段也可以达到较高的造水比, 可达到 10 左右。

(4) 按设备的连接方式分类 按设备的连接方式分类, 多效蒸馏又可分为水平式多效蒸馏和塔式多效蒸馏。水平式多效蒸馏设备采用水平连接方式安装, 安装后呈一个水平圆柱。塔式多效蒸馏设备采用垂直安装, 这种装置常称为 MES (multi-effect stack)。几乎所有的大型多效蒸馏海水淡化设备均采用水平连接方式, 因为这种方式稳定可靠、便于操作和维修。塔式多效蒸馏设备的优点是设备紧凑占地面积小、靠重力自流可省去效间泵, 这种连接方式已在不少小型海水淡化装置中采用。塔式多效蒸馏设备通常有两种安装方式: 一种是单塔方式, 装置所有各效安装于一个塔中; 另一种是双塔式, 单双效分别安装在两个不同的塔中, 如 1、3、5、……在一个塔中, 2、4、6、……在另一个塔中。塔式多效蒸馏装置中的每一效可以是水平管, 也可以是垂直管。Morsy 等人^[2]在 1994 年曾比较过水平和垂直安装的多效蒸馏设备, 发现水平式多效蒸馏设备比塔式需要多接近一倍的传热面积。MES 的其他优点还有: 传热系数高, 在 TBT 为 60°C 的情况下传热系数可达 $3000\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

(5) 按所配热泵类型分类 按所配热泵类型, 多效蒸馏海水淡化设备可分类为以下五类。

a. 不配任何热泵的低温多效蒸馏。当所提供的加热蒸汽正好是低温多效海水淡化设备所需压力的蒸汽, 可采用该种方式。

b. 低温多效蒸馏配机械压缩式热泵 (LT-MED-MVC)。这种方式一般被作为压汽蒸馏装置, 详见压汽蒸馏部分。

c. 低温多效蒸馏配热力压缩式热泵 (LT-MED-TVC)。当加热蒸汽的压力高于多效蒸发首效所需压力较多时常采用此种方式, 利用高压蒸汽将多效蒸发装置中某一效的低压二次蒸汽压缩为满足装置首效需要压力的蒸汽, 同时降低了高压蒸汽的温度, 有效避免了首效蒸发器的结垢。该方式的优点是充分利用了高压蒸汽中的能量, 可得到 1~2.0 倍于高压蒸汽量的加热蒸汽, 可增加淡化装置的造水比。

d. 多效蒸馏配溴化锂吸收式热泵 (MED-ABS)。这种结合方式是新提出来的, 利用吸收式热泵和多效蒸馏结合可达到很高的造水比, El-Dessouky 和 Alttouney^[3]通过数学模型计算发现, 一个在 110°C 操作、12 效淡化系统的造水比可达 25。

5.2.3 低温多效蒸馏海水淡化的原理

所谓低温多效蒸馏海水淡化技术是指盐水的最高蒸发温度 TBT 不超过 70°C 的海水淡化

技术,其特征是将一系列的水平管降膜蒸发器或垂直管降膜蒸发器串联起来并被分成若干效组,用一定量的蒸汽输入通过多次的蒸发和冷凝,从而得到多倍于加热蒸汽量的蒸馏水的海水淡化技术。水平管低温多效海水淡化工序流程如图 5-11 所示。

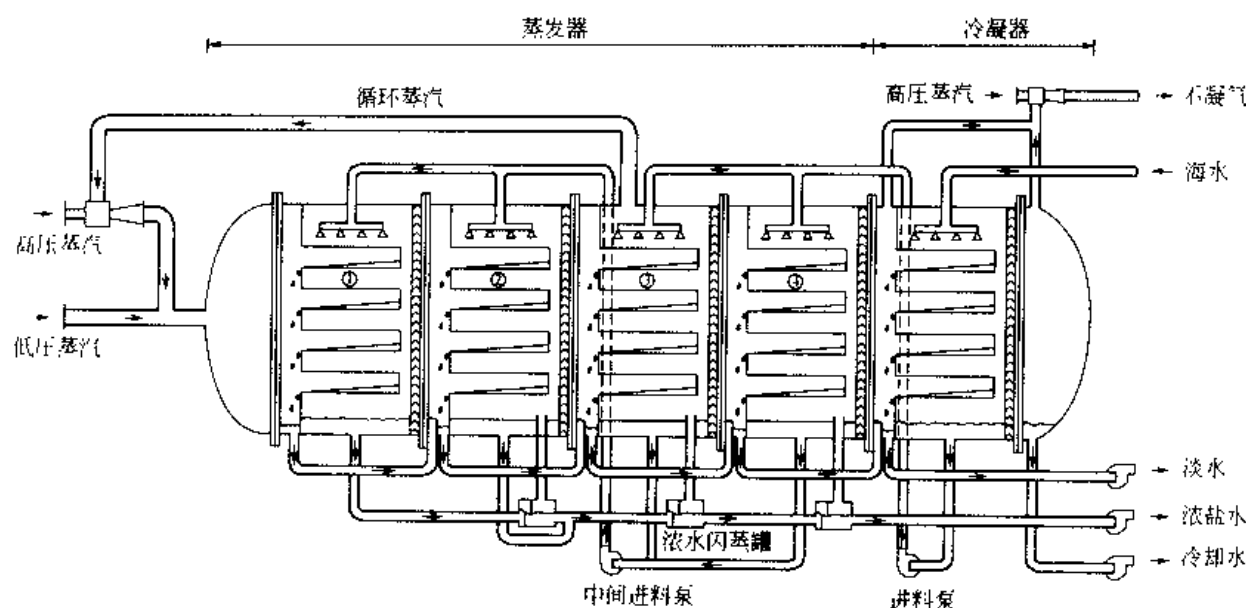


图 5-11 水平管低温多效海水淡化工序流程

海水首先进入冷凝器中预热、脱气,而后被分成两股物流。一股作为冷却水排回大海,另一股作为蒸馏过程的进料。进料海水加入阻垢剂后被引入到蒸发器的后几效中。料液经喷嘴被均匀分布到蒸发器的顶排管上,然后沿顶排管以薄膜形式向下流动,部分水吸收管内冷凝蒸汽的潜热而蒸发。二次蒸汽在下一效中冷凝成产品水,剩余料液由泵输送到蒸发器的下一个效组中,该组的操作温度比上一组略高,在新的效组中重复喷淋、蒸发、冷凝过程。剩余的料液由泵往高温效组输送,最后在温度最高的效组中以浓缩液的形式离开装置。

生蒸汽被输入到第一效的蒸发管内并在管内冷凝,管外海水产生与冷凝量基本等量的二次蒸汽。由于第二效的操作压力要低于第一效,二次蒸汽在经过汽液分离器后,进入下一效传热管。蒸发、冷凝过程在各效重复,每效均产生基本等量的蒸馏水,最后一效的蒸汽在冷凝器中被海水冷凝。

第一效的冷凝液返回蒸汽发生器,其余效的冷凝液进入产品水罐,各效产品水罐相连。由于各效压力不同使产品水闪蒸,并将热量带回蒸发器。这样,产品水呈阶梯状流动并被逐级闪蒸冷却,回收的热量可提高系统的总效率。被冷却的产品水由产品水泵输送到产品水储罐。这样生产出来的产品水是平均含盐量小于 5mg/L 的纯水。

浓盐水从第一效呈阶梯状流入一系列的浓盐水闪蒸罐中,过热的浓盐水被闪蒸以回收其热量。经过闪蒸冷却之后的浓盐水最后经浓盐水泵排回大海。

不凝气在冷凝器富集,由真空泵抽出。

垂直管多效蒸馏海水淡化流程如图 5-12 所示^[10]。

5.2.4 塔式多效蒸馏

和上述流程不同的只是本流程中各效蒸发器的连接方式是垂直堆积在一起的,其流程如

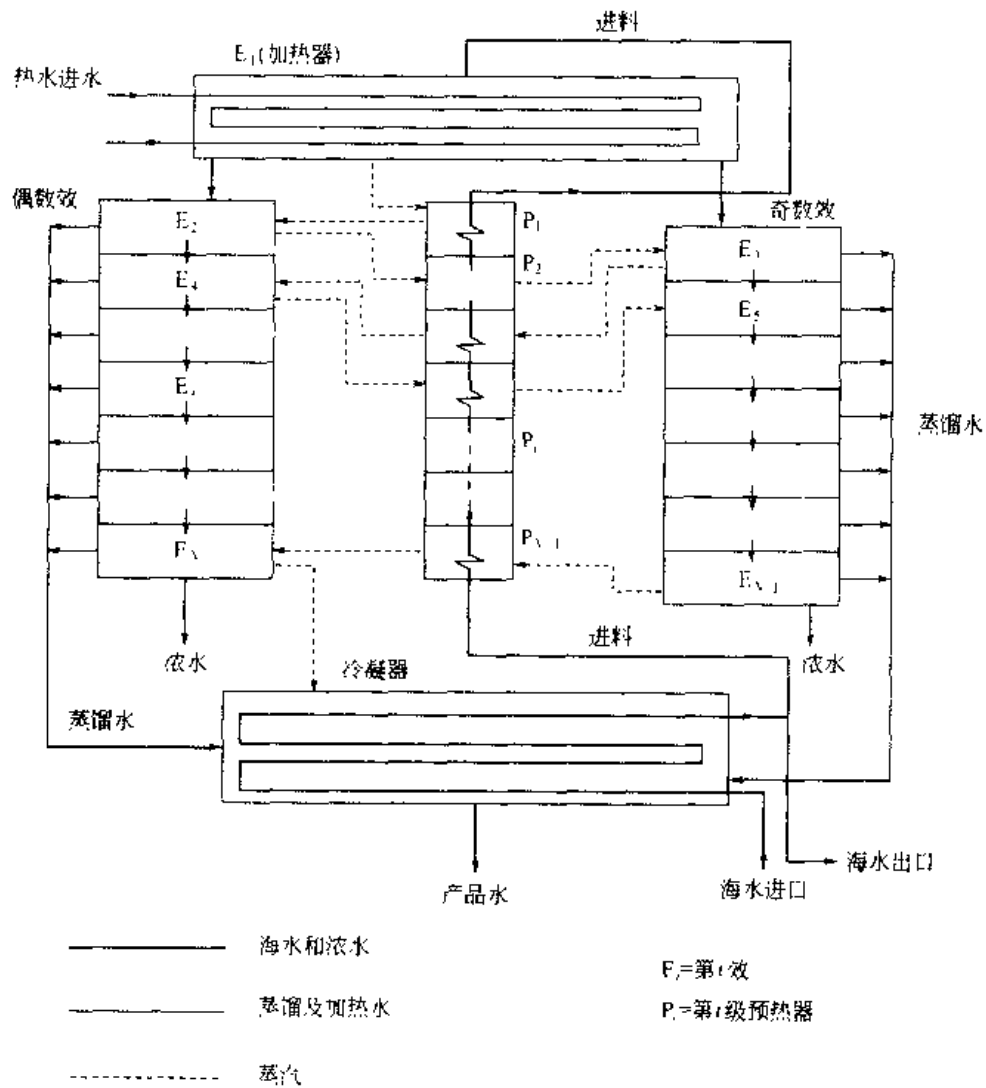
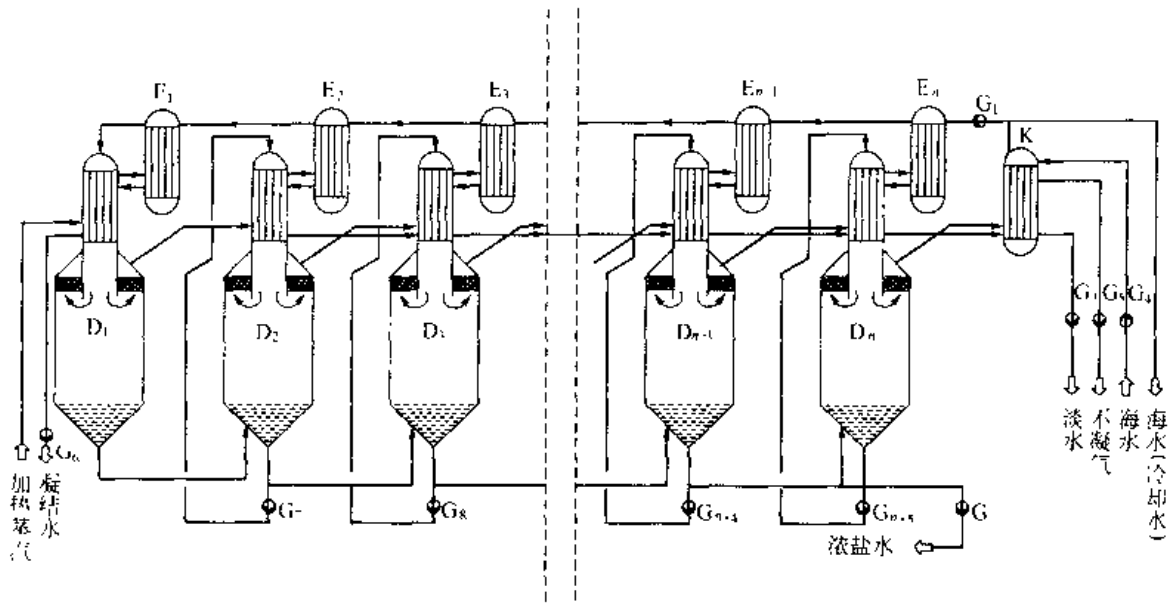


图 5-13 塔式多效蒸馏 (MES) 流程

图 5-13 所示^[1]。塔式多效蒸馏 (MES) 目前也已是使用较广的海水淡化技术, 它由 N 效组成 (假定 N 为偶数), 其第一效位于塔的顶端, 其他效被分成两组, 偶数效 $2, 4, 6 \cdots N$ 被安装在偶数塔上, 奇数效 $3, 5, 7, N-1$ 被安装在奇数塔上, 一效安装于另一效上部。在两个塔之间有一系列的预热器, 在最底端是冷凝器。每效内设置一个水平管束, 盐水自管束的上部喷下, 浓缩后的盐水靠重力进入该塔的下一效, 产生的蒸汽则去后一效作为加热蒸汽。进料经过冷凝器预热和两塔之间的一系列预热器预热后进入第一效蒸发。第一效浓缩后的盐水分成两股分别进入两个塔的顶部。第一效加热蒸汽的冷凝液返回锅炉, 其余各效的冷凝液作为产品水。

5.2.5 低温多效蒸馏海水淡化技术的应用范围

低温多效蒸馏海水淡化技术, 可利用电厂、化工厂或低温核反应堆提供的低品位蒸汽, 将海水多次蒸发和冷凝达到较高的造水比, 特别适合于利用低位余热的大中型海水淡化厂中使用。低温多效蒸馏海水淡化技术生产的蒸馏水纯度极高 (盐度 $< 5 \text{ mg/L}$), 可作为锅炉的补充用水、生产过程的工艺用水或者大规模的市政饮用水供水。该技术在国外已有 20 多年的发展历史, 目前单台装置最大产量为 $25\,000 \text{ t/d}$, 已有数百台 1000 t/d 以上的装置在世界各地运行。

低温多效蒸馏海水淡化技术以明显的技术优势及灵活的装置组合方式, 使它可以利用各种形式的低位热源, 目前成功的运行方式如下。

(1) 和火力发电厂或核电厂结合, 水电联产 可以从绝压 $0.2 \sim 0.1 \text{ kg/cm}^2$ 的任何地方背压抽气造水。与抽取 $2 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ 背压蒸汽的高温蒸馏系统相比, 低温多效海水淡化装置允许蒸汽在透平机中进一步膨胀做功, 减少发电损失, 提高发电机组效率, 使电厂热效率从 35% 提高到 65% 左右。如只能提供压力为 $2 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ 的蒸汽, 可利用高压蒸汽将淡化装置的低压蒸汽压缩得到更多的加热蒸汽, 提高淡化装置的造水比。

(2) 利用柴油发电机的热量 在柴油发电机中, 大部分废热通过其废气、缸套水和冷却油排放。这部分热量占柴油燃烧所放出热量的 $40\% \sim 50\%$, 如果将此热量回收用于海水淡化, 可使柴油发电机的效率提高到 80% 以上。利用这种流程, 每 1000 kW 的发电机组, 每天可以生产 $300 \sim 400 \text{ t}$ 蒸馏水。

与柴油发电机结合的热压缩淡化装置的吨水能源费用为 $1.8 \sim 2.5 \text{ kg}$ 燃油, 而这部分能量是用于维持系统的发电量不变和提供工艺用泵的耗电。

在要求水电比较高的场合, 柴油机的废热将显得不足, 此时可采用热压缩多效蒸馏和机械压汽蒸馏的复合流程。机械压汽蒸馏将生产所需要的额外淡水, 由于用电也加大了系统的废热量, 同时提高了热压缩系统的产水量。

(3) 与固体废物燃烧炉结合 这类应用可通过废热锅炉产生蒸汽供给低温多效淡化装置造水, 在大多数情况下, 利用中间蒸汽透平发电后再造水会更经济 (如垃圾电站与海水淡化的结合)。

(4) 利用工业冷却水、工业废气造水 通过板式换热器或热管换热器将热量传递给中间介质以防止污染产品水。回收了热量的中间介质在闪蒸室闪蒸后又回到换热器循环, 而产生的蒸汽引入到低温多效淡化系统用于造水。

(5) 利用太阳能、地热造水 同上述一种方式一样, 这类应用也可通过板式换热器将热量传递给中间介质, 中间介质在一个闪蒸室闪蒸后又回到换热器循环, 而产生的蒸汽引入到低

温多效淡化系统用于造水。

低温多效淡化技术利用废热的几种工艺流程如图 5-14~图 5-16 所示。

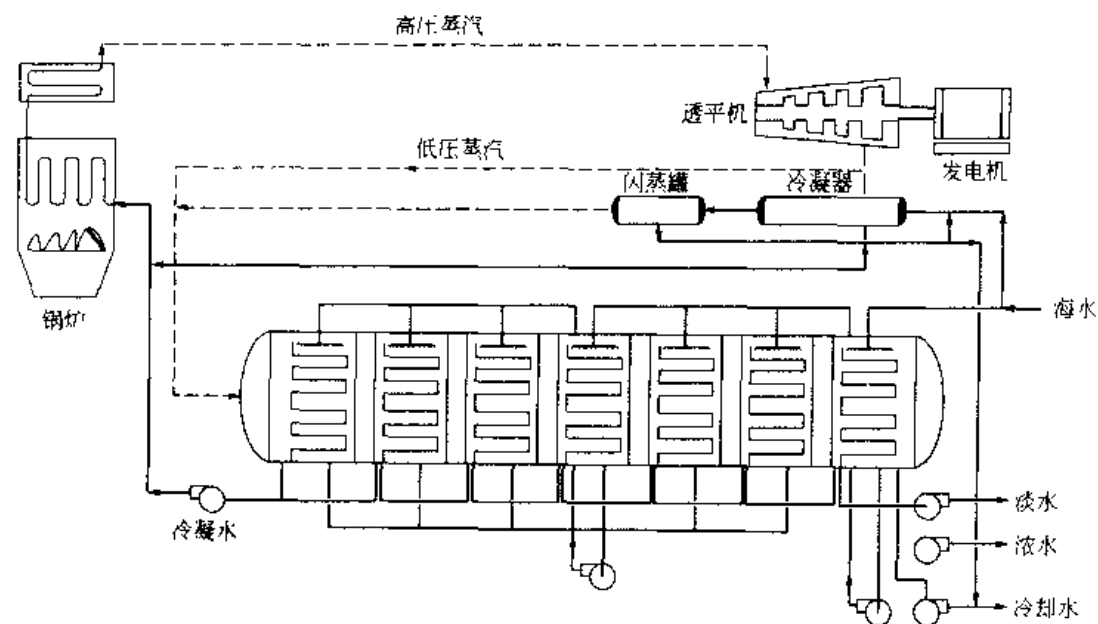


图 5-14 利用蒸汽透平背压蒸汽的 MED 工艺流程

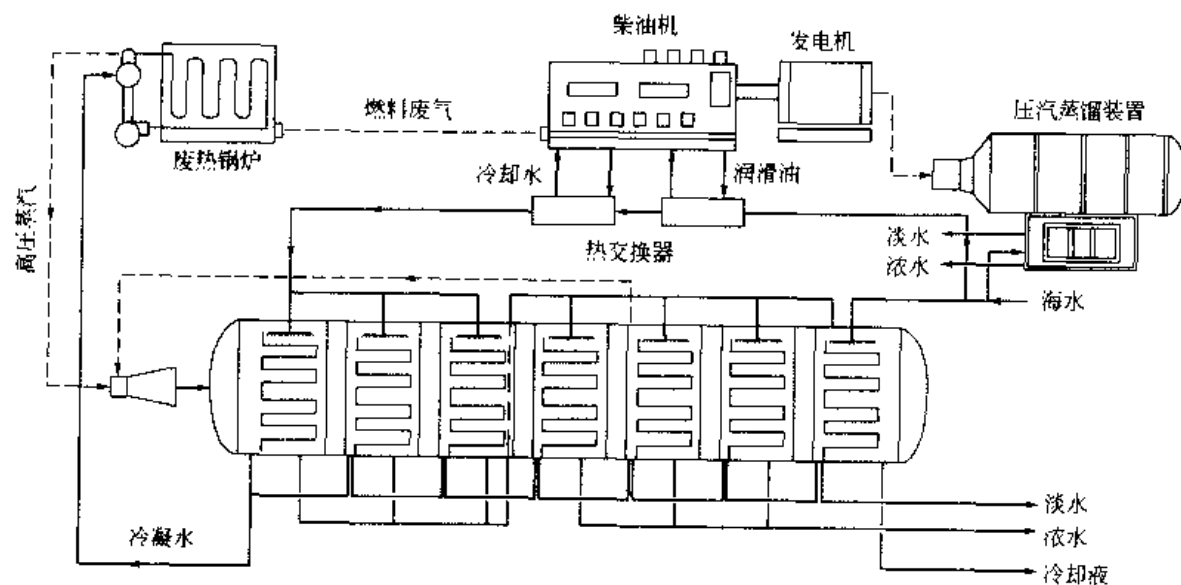


图 5-15 利用 TVC 和 MVC 相结合回收柴油发电机废热工艺流程

5.2.6 多效蒸馏海水淡化装置的工艺设计

多效蒸馏海水淡化装置的工艺设计要根据拟建工程所处地理位置、气候条件、海水水质、海水水温、电力价格、热源品质、热源价格、产品水用途、产品水水质要求等综合确定工程的最佳工艺方案。

5.2.6.1 取水设计

大规模的海水蒸馏法淡化一般和火电厂、核电厂或石化厂、化工厂等结合，由于淡水紧缺这些工厂一般都采用海水冷却，因此海水淡化厂的取水可以和这些厂的冷却水取水一并考

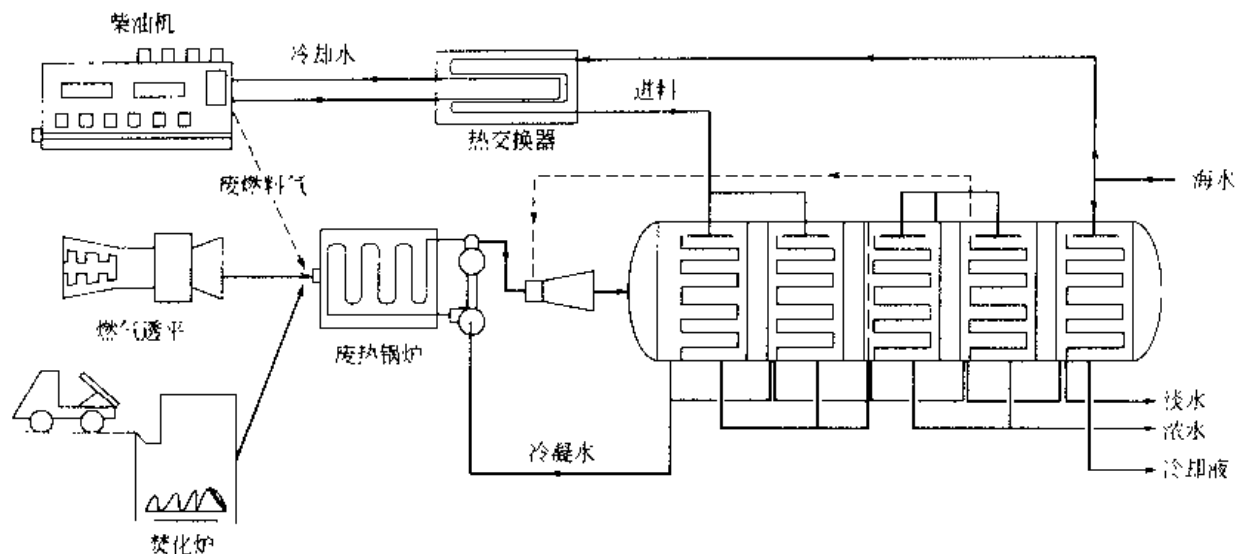


图 5-16 柴油机、燃气透平及垃圾焚化炉废热回收海水淡化工艺流程

虑,从冷却水母管上引出一个分支管线即可。管路的管径由海水取水量决定,海水取水管内的流速一般取 $1.5 \sim 2.5 \text{ m/s}$ 。海水取水管的材质一般使用非金属材料。

如果无海水取水装置可利用则需设计单独的海水取水设施。取水的方式有:开放式取水、沙滩沉井取水。

5.2.6.2 海水的预处理

多效蒸馏对进入装置的原料水水质要求不是太高,如果原料海水能达到浊度低于 25 的标准,则海水的预处理可设计一级管道式过滤器即可。管道过滤器的大小根据工程的取水量设计,可采用一用一备式,以方便过滤器的清洗。为了防止海生物进入蒸发器内在传热管上结垢,需要在海水取水管上设计海生物杀除装置。一般采用次氯酸钠发生器或加液态氯的方式防止海生物进入装置。加氯的剂量保持在 $2 \sim 3 \text{ mg/L}$ 为宜。紫外灭菌设备可在多效蒸馏海水淡化中应用。

5.2.6.3 多效蒸馏海水淡化工程主体设备设计

(1) 海水进料量的计算 对低温多效海水淡化而言,装置的浓缩倍数一般控制在 1.5~2.5 倍之间,主要根据海水的成分和总含盐量。浓缩后浓盐水的总溶解固体含量(TDS)至少应控制在 $80\,000 \text{ mg/L}$ 以内。

以浓缩倍数为 β 倍计,则蒸馏装置蒸发过程的海水需要量为:

$$L_{\text{进料}} = \beta G_D (\beta - 1) \quad (5-119)$$

式中 $L_{\text{进料}}$ ——蒸发过程海水进料流量, kg/h ;

G_D ——装置的淡水生产能力, kg/h 。

夏季运行时,由于进料海水的温度高,为了将最末效产生的蒸汽完全冷凝下来,所需的水量会大于蒸发过程的进料量,因此总进料海水量应该为冷凝器所需的冷却海水量。

$$L'_{\text{进料}} = G_{D,N} r_N [c(t_{N+1} - t_{\text{进料}})] \quad (5-120)$$

式中 $L'_{\text{进料}}$ ——夏季运行时海水进料流量, kg/h ;

$G_{D,N}$ ——多效蒸馏最后一效所产生的二次蒸汽量, kg/h ;

r_n ——多效蒸馏最后一效二次蒸汽的汽化潜热, kcal/kg, (1kcal=4.184kJ);

t_{n+1} ——冷凝器的海水出水温度, °C;

$t_{\text{进料}}$ ——海水的进料温度, °C。

此时经过冷凝器后需要排回大海部分的水量称为冷却水量, 则冷却水量为

$$L_{\text{冷却}} = L'_{\text{进料}} - \beta G_D / (\beta - 1) \quad (5-121)$$

如果采用蒸汽喷射式真空泵或水射式真空泵, 真空泵还需要消耗一部分海水作为冷却水或动力水, 则总海水进料量为:

$$L_{\text{进料总}} = L'_{\text{进料}} + L_{\text{真空泵冷却}} \quad (5-122)$$

冬季运行时, 由于海水温度较低, 进料海水满足蒸发进料和真空泵即可。

$$L_{\text{进料总}} = L_{\text{进料}} + L_{\text{真空泵冷却}} \quad (5-123)$$

从上面的分析可以知道, 对多效蒸馏淡化装置而言, 所需的海水进料量是随着季节的变化而变化的, 因此大型多效蒸馏海水淡化工程应尽可能采用变频水泵以节省动力消耗。

(2) 造水比的选定 所谓造水比就是每吨加热蒸汽可生产的淡水量, 用 GOR 来表示。装置的造水比和装置的蒸发器效数及热力热泵有关, 造水比是根据工程的具体情况选定的, 多效蒸馏可达到的造水比为 8~15, 可根据具体情况设计选定。在有热泵的情况下低温多效蒸馏的造水比一般在 9~15 左右, 主要看提供给多效蒸馏装置的加热蒸汽压力, 压力高时造水比高。在没有热泵的情况下一般在 5~10 左右。装置的实际造水比应根据最终的设计计算数据确定。

(3) 效数的确定 多效蒸馏淡化设备的效数根据装置要求的造水比来确定, 如选定造水比为 8, 在没有热泵的前提下, 多效蒸馏装置可设计为 11 效, 如有蒸汽压缩热泵则设计为 6~7 效即可。

(4) 加热蒸汽量的计算 在不带热泵的情况下, 装置加热蒸汽量就是进入第一效的蒸汽量, 需要的加热蒸汽量为:

$$W_1 = W = G_D \cdot \text{GOR} \quad (5-124)$$

式中 W ——加热蒸汽量, kg/h;

W_1 ——首效加热蒸汽量, kg/h;

G_D ——产品水量, kg/h;

GOR ——装置的造水比。

如果带蒸汽压缩式热泵, 则进入第一效的加热蒸汽量大于装置加热蒸汽量, 因为热泵可提高第一效的加热蒸汽量, 计算如下。

假设一个 9 效的多效蒸馏设备, 6~9 效海水蒸发量相等为 G_{D6} , 1~5 效海水蒸发量相等为 G_{D5} , 5 效蒸汽部分循环, 循环量为 C_y , 加热蒸汽为 W , 则

$$5 \times G_{D6} + 4 \times G_{D5} = G_D \quad (5-125)$$

$$G_{D5} - G_{D6} = C_y \quad (5-126)$$

根据实验数据^[9], 选取

$$C_y : W = 0.5$$

取
则

$$G_D : W = \text{GOR}$$

$$W = \rho G_D \cdot \text{GOR} \quad (5-127)$$

$$C_y = 0.5 \rho G_D \cdot \text{GOR} \quad (5-128)$$

$$G_{iv} = (GOR - 2) \times W \quad (5-129)$$

$$G_{in} = (GOR + 2.5) \times W \quad (5-130)$$

$$W_i \approx G_{in} = (GOR + 2.5) \times W \quad (5-131)$$

(5) 各效温度分布 为了计算方便,可设定各效的温度分布,一般取各效的传热温差为 $3 \sim 5^\circ\text{C}$,具体根据装置的最高操作温度和最低操作温度和效数来确定。

(6) 各效蒸发量及盐水浓度的计算 在上述计算公式的基础上可初步计算出各效盐水的进料量、蒸发量、进料浓度、浓盐水浓度及各效的温度,然后根据物料平衡方程、溶液的沸点升高计算公式对整个流程进行详细计算,经过几次迭代后可将各效的温度、压力分布,各效的进料浓度和浓盐水浓度,各效的蒸发量,冷凝器的冷却水量,海水的总进料量等参数一一计算出来。

设定第 i 效的蒸发量为 G_{iv} ,二次蒸汽温度为 T_i ,进料盐水流量为 L_i ,进料盐水浓度为 X ,盐水温度为 t_i ,盐水的比热容为 c_i ,该效二次蒸汽的汽化潜热为 r_i ,以逆流进料为例则有:

① 物料平衡方程

$$L_i = L_{i-1} + G_{iv} \quad (5-132)$$

$$L_i X_i = L_{i-1} X_{i-1} \quad (5-133)$$

② 热量平衡方程

$$G_{iv-1} r_{i-1} + L_i c_i t_i = G_{iv} r_i + L_{i+1} c_{i+1} t_{i+1} \quad (5-134)$$

③ 相平衡方程

$$t_{i-1} = f(T_i, X_i) \quad (5-135)$$

(7) 各效传热面积的计算 根据传热速率方程

$$q_i = K_i F_i \Delta t_i \quad (5-136)$$

$$\Delta t_i = T_{i-1} - t_i$$

式中 q_i 第 i 效的传热量, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$;

K_i 第 i 效的传热系数, $\text{kJ} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

由式 (5-136) 可计算出各效所需的传热面积。

传热面积的确定有两种惯例,一种是按等面积设计各效蒸发器,另一种是按设定温度分布来确定各蒸发器面积。第一种惯例比较适合不带热泵的情况,第二种比较适合带热泵的情况。按第一种惯例则传热面积可按各效最大的传热面积确定,然后再返回“(5) 各效温度分布”进行迭代计算。按第二种惯例设计,根据式 (5-136) 计算各效的传热面积。

各效的传热系数应根据实验数据或经验数据来确定,对水平管降膜低温多效蒸发而言, K_i 在 $6276 \sim 14\,644 \text{ kJ} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})^{-1}$ 之间。

(8) 蒸发器筒体直径的确定

首先根据多效蒸馏淡化工程的场地情况确定每效蒸发器的长度和传热管管径,一般筒体长度为 $3 \sim 9 \text{ m}$,传热管管径一般采用 $\phi 19 \text{ mm}$, $\phi 25 \text{ mm}$, $\phi 45 \text{ mm}$ 等几种规格,然后根据上面计算出的各效传热面积,选面积最大的一效计算传热管数量。根据该效的传热管数量确定管束的尺寸,进一步可以确定筒体的直径。该效的筒体直径可作为整个蒸馏设备的筒体直径。

5.2.6.4 真空泵的选型

多效蒸发的真空泵选用蒸汽喷射泵、水喷射泵、水环式真空泵、往复式真空泵等均可。对大型多效蒸馏设备而言,蒸汽喷射式真空泵和水喷射式真空泵是较好的选择。

蒸馏装置的不凝气量按下式估算：

$$V_g = V_a + V_b \quad (5-137)$$

式中 V_g 装置的不凝气总量, kg/h;

V_a 进料海水带进的不凝气总量, kg/h;

V_b 装置的不凝气漏入量, kg/h。

可分别查表得到常温常压下海水的溶解空气含量和装置操作温度及真空度下溶解空气含量, 两者相减得 V_a 。 V_b 可根据文献 [11] 估算。

计算出装置所需的不凝气排放量后即可选择真空泵的种类及型号。

5.2.6.5 水泵阀门的选型

水泵的流量根据主体设备设计中计算所得的工艺流量参数确定, 保留合理的余量。泵的扬程也根据工艺要求确定。水泵的选型要考虑到装置所需的最大流量和最高扬程。由于季节的变化, 海水的进料温度在不断变化, 因此大流量的水泵如海水进料泵、冷却水排放泵等应尽可能设计成变频水泵, 以适应季节的变化。

水泵的选型必须考虑到海水的腐蚀性较强, 常温下工作的水泵可选用 SS316L、铝青铜等, 在 40℃ 以上工作的海水水泵可选用 SS316L 或双相不锈钢 SS2205。

阀门的选型, 在常温时, 根据所用管路材质可选用聚氯乙烯 (PVC)、未增塑聚氯乙烯 (UPVC)、玻璃钢 (FRPP) 等。温度较高时可选用 SS316L 或 SS2205。

5.2.6.6 控制仪表的选型及控制系统设计

对低温多效蒸馏淡化装置而言, 仪表和控制系统设计应注意以下几点。

① 所有与海水及盐水介质接触的仪表均应注意接液部分的防腐问题, 所选材质不应低于 SS316L。

② 所有蒸发器壳体上的压力变送仪表须选用精度等级合适的仪表, 以保证压力检测的准确性。

③ 仪表的设置应满足整个系统自动控制的需要。

④ 仪表应设置在方便操作人员观察的位置, 重要的操作参数均应设置现场和远传两种仪表以便于互相校核, 及时发现不准确的仪表并予以更换。

⑤ 控制系统最好具备手动/自动两种操作方式, 并可实现无扰切换。

⑥ 控制系统应设计全面的连锁保护功能, 防止因操作人员的误操作给装置造成损失。

⑦ 控制系统应作良好的接地保护, 确保系统的仪表数据不受现场强电设备的干扰。

5.2.6.7 产品水的处理

多效蒸馏所获得的产品水水质很好, 含盐量可低于 5mg/L, 如果产品水用于提供锅炉补给水, 经过一级混床即可作为电厂的锅炉补给水。如作为生活饮用水, 则应经过一级活性炭过滤并在产品水中加氯以保证供水水质; 根据用户的要求, 有些情况下还需要往产品水中加入一定的矿物质, 以满足矿化要求。

5.2.7 多效蒸馏海水淡化装置的工程实例

5.2.7.1 低温多效海水淡化装置的规格和参数

低温多效海水淡化技术经过 20 多年的发展, 已经相当成熟, 目前已有近 400 台该类装置在世界各地运行。全球从事该类装置生产的两大海水淡化公司 SIDEM 和 IDE 都有定型的产品, 表 5-7 列出了 IDE 公司的低温多效海水淡化装置的典型性能参数。

表 5-7 IDE 公司的低温多效海水淡化装置的典型性能参数

项目名称		额定容量 (t·d ⁻¹)					
		1200 ^a	2000 ^b	4750 ^c	5000 ^c	10 000 ^c	14 000 ^c
效数		8	12	17	12	12	13
造水比		9.3	8.5	14.0	10.1	8.7	10.0
需要的蒸汽 (t·h ⁻¹)		5.4	8.5	14.1	20.5	48	19.2
输入蒸汽压力 (MPa)		1.0	0.03	0.44	0.225	0.034	0.225
需要的海水量 (t·d ⁻¹)		1200	600	1200	1800	3360	1400
最高盐水温度 (°C)		64	66	71	71	73	70
过程动力消耗 (kW ^d)		75	150	317	300	666	950
吨水电力消耗 (kW·h t ⁻¹)		1.5	1.8	1.45	1.5	1.6	1.2
装置尺寸	长 (m)	27	30	31	42	44	105
	宽 (m)	5.0	5.5	16.0 ^d	5.5	16.0 ^d	11.0
	高 (m)	9.0	9.0	11.5	13.1	12.0	14.1
	运输体积 (m ³)	600	1000	2300	2600	4000	6700

a. 低压抽出蒸汽。

b. 双目的热压缩低温多效装置，在多效模式中装置配用了低压透平，发出 3200kW 的电。

c. 背压蒸汽。

d. 不包括海水泵的动力消耗。

e. 排列方式为 U 形排列。

5.2.7.2 部分已投入运行的多效蒸馏装置的性能参数汇总

表 5-8~表 5-10 是中东、欧洲、美国等地运行的二十几个多效蒸馏海水淡化设备的装置性能参数情况汇总^[1]。

表 5-8 多效蒸馏海水淡化装置名单

厂名	装置产能 ($\times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	型号	设计者	建设时间	地点
Mirfa	2	LT-TVC-SF	SIDEM	1991	阿联酋
Jebel Dhanna	1	LT-TVC-SF	SIDEM	1991	阿联酋
Sila	1	LT-TVC-SF	SIDEM	1991	阿联酋
Trapani	14.5	LT-TVC-SF	SIDEM	1992	意大利
Ashdod	4.6	LT-TVC-HTE-SF	IDE	1983	以色列
St. Thomas 1	1.25	LT-TVC-HTE-SF	IDE	1981	美国
St. Thomas 2	1.25	LT-TVC-HTE-SF	IDE	1981	美国
St. Thomas 3	2.25	HT-VT-FF	Envirogen	1971	美国
St. Croix 1	1.25	LT-TVC-FF	IDE	1982	美国
St. Croix 2	1	HT-VT-FF	Stearns Rogers	1968	美国
St. Croix 3	2.25	HT-VT-FF	Envirogen	1973	美国
Curacao	3.2	LT-TVC-SF	SIDEM	1991	挪威
St. Marteen	2	LT-TVC-HTE-FF	SIDEM	1991	法国
Tunisia	0.032	LT-VTE-FF		1991	突尼斯
Eilat	1	LT-HTE-SF	IDE	1992	以色列
Al Ain	0.1519	HT-MES-HTE-SF		1983	阿联酋
Umm Al Naar	0.032	LT-MES-SF	Sasakura	1981	阿联酋
PSA I	0.019	LT-MES-TVC-SF	ENTROPHE	1981	西班牙
PSA II	0.019	LT-MES-ABS-SF	ENTROPHE	1974	西班牙
Nagoya	0.261	HT-MES-FF	Sasakura	1982	日本
Ebeye	3.9	LT-TVC-FF-HTE	IDE	1968	马歇尔岛

[1]：SF 喷雾膜状；MES 塔式多效蒸馏；ABS 吸收式热泵；FF 降膜蒸发（呈膜状往下流动之意）；VTE 垂直管蒸发器；LT 低温；TVC 热压缩热泵；HT 高温；HTE—水平管蒸发器；VT 垂直管。

表 5-9 多效蒸馏海水淡化装置的主要性能参数

厂名	最高蒸发温度/℃	装置数	效数	GOR	药剂种类	酸洗周期/月
Mirfa	58.5	4	4	8~17	B	6
Jebel Dhanna	58.5	4	4	8~17	B	6
Sila	58.5	4	4	8~17	B	6
Trapani	55	4	12	16	B	12
Ashdod	62.4	1	7	5.7	B ^b	15
St. Thomas 1	71.2	1	17	13~14	A	24
St. Thomas 2	71.2	1	17	14.7	A	24
St. Thomas 3	121	1	17	7~8	A	
St. Croix 1	71.2	1	17	12.4	A	24
St. Croix 2	121	1	11		A	
St. Croix 3	121	1	17	7.8	A	
Curacao	70	1	12	9.8~13.4	B	12
St. Marteen	70	3	4	17	B	12
Tunisia	60	1	6		B	
Eilat	70	1	12	10.1	B ^b	
Al-Ain	115	1	55			
Umru Al-Nar	99	1	18	12.7	B	
PSA I	69	2	14	9.4~11	B	
PSA II	69	1	14	24	B	
Nagoya	113			6	A	
Ebeye	70	1	12		B ^b	

注: A 酸; B 阻垢剂; B^b 磷酸盐阻垢剂。

表 5-10 多效蒸馏装置所用材质一览表

厂名	蒸发器			冷凝器	
	管板	第一排管	其余排管	管	管板
Mirfa	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
Jebel Dhanna	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
Sila	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
Trapani	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
Ashdod	铝	钛	铝合金	铝合金	碳钢
St. Thomas 1	316 和镍铜复合板	镍铜 10/90	镍铜 10/90	镍铜 10/90	316 和镍铜复合板
St. Croix 2	镍铜 10/90	镍铜 10/90	镍铜 10/90	镍铜 10/90	A
St. Croix 3	镍铜 10/90	镍铜 10/90	镍铜 10/90	锰钢 30/70	镍铜 10/90
Curacao	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
St. Marteen	SS316L	钛	铝黄铜 76/22/2	铝黄铜 76/22/2	SS316L
Eilat	铝	铝	铝	铝	铝
Umru Al-Nar	碳钢	镍铜 30/70	海军铜	钛	碳钢
Nagoya	碳钢	铝黄铜	钛	钛	碳钢
Las Palmas	铝 5052	钛	铝 5052	铝 5052	铝 5052

5.2.7.3 多效蒸馏海水淡化的工程实例

这里以建立在意大利西西里岛 Trapani 的 12 效蒸馏海水淡化作为实例 (表 5-11), Trapani 海水淡化厂共有 4 套这种装置, 每台装置的产水量为 9000m³/d, 造水比达 17。每台装置 12 效, 安装在 6 个模块中, 每个模块包括 2 效, 呈蛇形安装^[10]。

每个模块的特征参数为: 直径 4.8m; 长度 17.5m; 质量 110 t。

每个模块穿好管试完压后再运到现场安装。该装置的海水进料温度为 $10\sim 22^{\circ}\text{C}$ ，为了适应海水的温度波动，在进料管路上设计了 2 台钛制的板式换热器，冬天时用浓盐水和产品水给进料海水预热。

表 5-11 Trapani 海水淡化装置的主要技术性能参数

项目名称	参 数	项目名称	参 数
产品水		冷凝水含盐量(TDS) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0
产量 $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	9000	真空泵动力蒸汽	
产量 $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	375	压力 MPa	4.7
温度 $^{\circ}\text{C}$	25	流量 $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	1.5
最大含盐量(TDS) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100	电力消耗	
海水		每吨产品水耗电 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$	1.0
设计温度(夏季/冬季) $^{\circ}\text{C}$	22/10	阻垢剂	
流量 $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	1280	药剂添加量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3
要求压力 MPa	0.65	每日消耗量 kg	81
加热蒸汽(饱和)		模块尺寸和质量	
压力 MPa	4.5	长 m	17.5
流量 $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	22.5	宽 m	1.8
冷凝水温度 $^{\circ}\text{C}$	84	质量 t	110

5.2.8 和太阳能结合的多效蒸馏海水淡化技术

太阳能作为一种取之不尽的清洁能源，是海水淡化的理想能源。就目前技术条件而言，太阳能集热器的造价太高且占地面积太大，阻碍了该技术的发展。但对淡水资源极度缺乏，同时也十分缺乏能源的小岛，该技术还是一种不错的选择。随着技术的不断进步，太阳能海水淡化技术会有非常光明的前景。

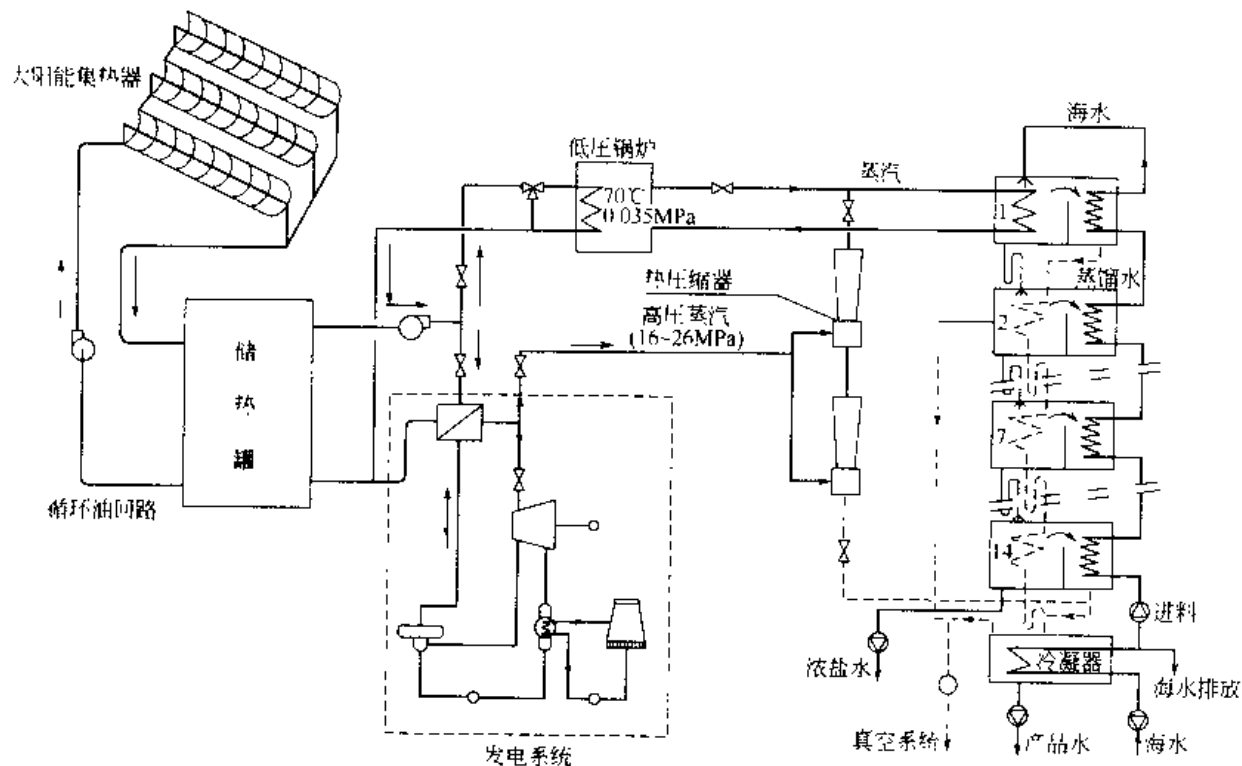


图 5-17 太阳能多效蒸馏海水淡化装置工艺流程

利用太阳能进行海水淡化有直接法和间接法。直接法是利用太阳光直接蒸发海水获得淡水的一种方法，如早期的顶棚式蒸馏器。我国在西沙和舟山群岛建立过该类装置，因设备造价高难于抵御台风等原因发展比较缓慢。间接法是先把太阳能集中起来，然后再为其他淡化装置提供能源进行海水淡化的一种技术。通过太阳能集热器或太阳能电池可以和 RO、MSF、MED、MVC 等各种淡化技术结合。本节介绍太阳能和多效蒸馏淡化技术结合的方式。

图 5-17、图 5-18 所示为建立在西班牙南部海水淡化研究中心的一个实验性装置的流程^[1]，该太阳能淡化装置分两期建设，首期的建设内容包括：

- 一台 14 效的 MED 装置，产水量为 72m³ d；
- 一个集热面积达 2672m² 的太阳能集热器；
- 一个容量达 115m³ 的储热箱；
- 一个辅助透平发电机。

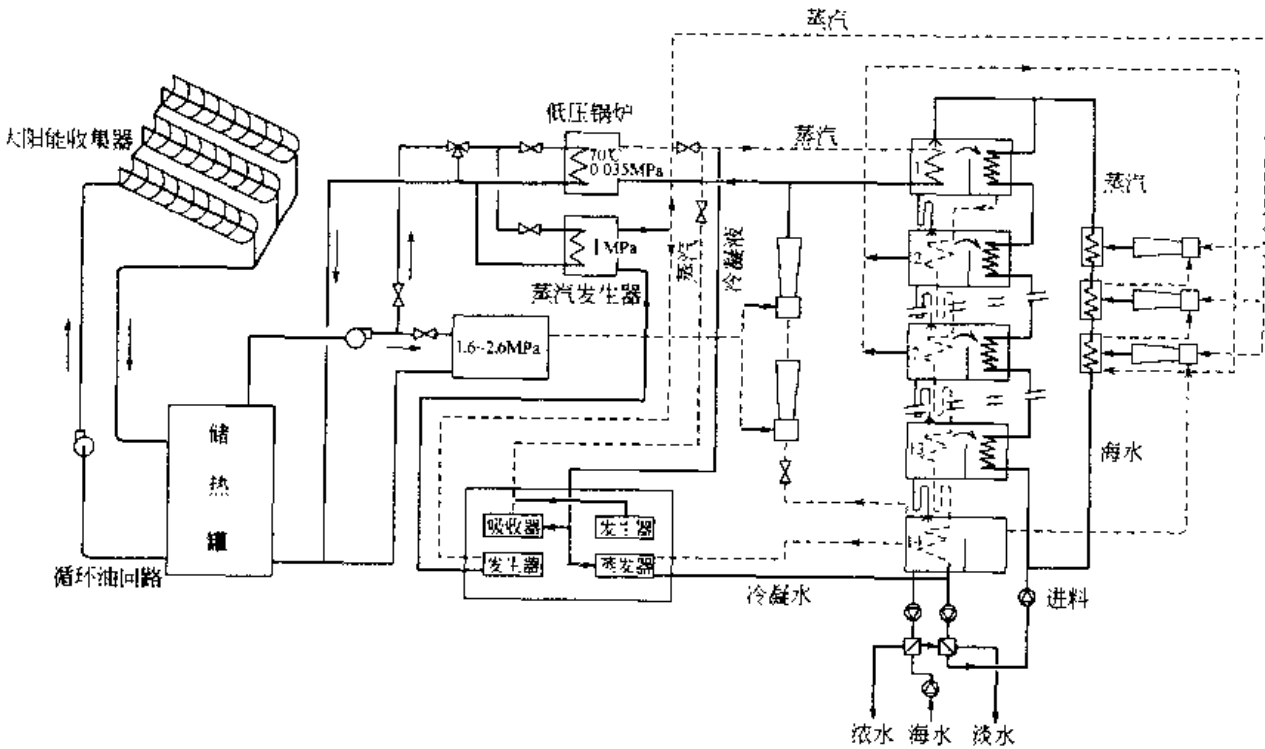


图 5-18 改进的太阳能多效蒸馏海水淡化装置工艺流程

太阳能集热器采用油做热介质，出集热器的油温可达 225℃。采用一台 0.035MPa（绝压）的低压锅炉给 MED 供汽，加热蒸汽温度为 70℃，发电机排出的 1.6MPa 的高压蒸汽可用于做热力热泵的动力蒸汽。装置的造水比可达 14。淡水的吨水成本约 2 美元。该装置的技术性能参数见表（5-12）。

表 5-12 14 效蒸馏太阳能海水淡化装置技术性能参数

项目名称	参 数	项目名称	参 数
额定产水量 m ³ · h ⁻¹	3	25℃ 时的海水流量 m ³ · h ⁻¹	20
热能消耗 kW	190	MED 进料流量 m ³ · h ⁻¹	8
造水比 (kg 产品水 / 2300kJ 热能)	9~14	浓盐水排出量 m ³ · h ⁻¹	5
产品水含盐量 (TDS) mg · L ⁻¹	50	蒸馏装置效数	14
10℃ 时的海水流量 m ³ · h ⁻¹	8	真空系统	水力喷射泵 (0.5 的海水)

该工程的二期对一期做了改进,主要是取消了原来的冷凝器取而代之的是一台双效溴化锂吸收热泵。这样改进的原因是 25°C 时海水的进料量为 $20\text{m}^3/\text{h}$,而进入多效蒸发的海水只有 $8\text{m}^3/\text{h}$,存在很大的热量浪费。改进后系统的性能得到明显的改进,装置的造水比达到24。

5.2.9 低温多效海水淡化技术的优点及发展趋势

5.2.9.1 低温多效技术的优点

虽然多效蒸发是化工过程最古老的单元操作,但只是在低温多效技术开发出来之后才成功地用于海水淡化。由 IDE 公司发明的低温多效海水淡化技术于 1983 年获得国际淡化协会颁发的杰出工程成就奖。与多级闪蒸和传统的多效蒸发不同,低温多效技术有以下优点。

① 由于操作温度低,可避免或减缓设备的腐蚀和结垢。

② 由于操作温度低,可充分利用电厂和化工厂的低温废热,对低温多效蒸馏技术而言, $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的低品位蒸汽均可作为理想的热源,可大大减轻抽取背压蒸汽对电厂发电的影响。

③ 进料海水的预处理更为简单。系统低温操作带来的另一大好处是大大地简化了海水的预处理过程。海水进入低温多效装置之前只需经过筛网过滤和加入 5mg/L 左右的阻垢剂就行,而不像多级闪蒸那样必须进行加酸脱气处理。

④ 系统的操作弹性大。在高峰期,该淡化系统可以提供设计值110%的产品水;而在低谷期,该淡化系统可以稳定地提供额定值40%的产品水。

⑤ 系统的动力消耗小。低温多效系统用于输送液体的动力消耗很低,只有 $0.9\sim 1.2\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 左右,如此可以大大地降低淡化水的制水成本,这一点对于电价较高的地区尤为重要。

⑥ 系统的热效率高。 30 余摄氏度的温差即可安排12以上的传热效数,从而达到10左右的造水比。

⑦ 系统的操作安全可靠。在低温多效系统中,发生的是管内蒸汽冷凝而管外液膜蒸发,即使传热管发生了腐蚀穿孔而泄漏,由于汽侧压力大于液膜侧压力,浓盐水不会流到产品水中,充其量只会产生蒸汽的少量泄漏而影响造水量。

虽然低温多效在技术上有其众多的优越性,但是盐水蒸发温度不能超过 70°C 也成了该技术进一步提高热效率的制约因素。冷凝和蒸发过程的传热系数随其操作温度提高而提高,另外由于低温操作时蒸汽的比容较大,使得设备的体积较大,这无形中增加了设备的投入。因此,尽可能地提高低温多效过程的操作温度,使之达到更高的造水比,是近几年国际海水淡化界努力解决的问题。

5.2.9.2 低温多效技术的发展趋势

作为极具前途的低温多效蒸馏海水淡化技术,将体现出如下的发展方向:

(1) 装置规模的大型化和超大型化 蒸馏法海水淡化的技术指标与其装置规模密切相关,装置容量越大,其经济性就越强。因此,蒸馏法海水淡化正在向提高装置容量的方向发展。目前多级闪蒸的最大单机容量已经达到日产淡水 $50\,000\text{t/d}$,低温多效的最大单机容量已达 $25\,000\text{t/d}$ 。也有公司将多效蒸馏设计成塔式结构,使单机造水容量达到十万吨级的设想。

(2) 新材料、新工艺的采用使装置性能提高 蒸馏法海水淡化发展的另一个趋势就是采用新材料和新工艺来提高性能。以色列淡化工程公司使用光滑铝合金管作为传热管材降低了

设备造价,提高了竞争能力。南加州海水淡化工程的实验结果表明,竖直排列的铝合金波纹管的传热系数比光滑管高 2.5 倍以上,可明显降低材料的使用量。另外,该淡化工程蒸发器的壳体设计材料为特种混凝土,20 世纪 90 年代成立的美国水脱盐国际公司(WDI)采用效率高达 95% 的蒸汽压缩设备、带沟槽的薄钛管作为传热材料、特种混凝土作为蒸发器的壳体,使得海水淡化设备及厂房一体化且达到 40 年的使用寿命,显著地降低造水成本。可以认为,新型制造材料的使用将显著降低海水淡化装置的制造费用或提高装置性能。

海水淡化传热材料的选材在国际上存在两种流派,其一是使用铝黄铜以上包括钛材在内的贵金属确保装置使用寿命,这种公司以法国 Sidem 公司和美国 WDI 公司为代表;其二是用特种铝合金管降低设备造价,采用包括电化学保护在内的特种措施确保装置 20 年以上的使用寿命,这种公司以以色列 IDE 公司为代表。如此做法需要更高的综合技术措施,但是可以明显降低设备造价,有利于在我国国内推广使用。

(3) 与核能等新能源的结合 在世界范围内已经有 13 座与核电站结合的海水淡化厂。利用我国自主知识产权的低温核供热堆为海水淡化提供廉价能源也是具有发展前景的技术。另外,一般核电站的退役燃料还有大量的废热,传统办法处理这些核废料需要巨额资金,将其利用可变废为宝并降低能源成本。中国核工业总公司的低品位核燃料高效利用技术取得突破之后,可以利用这些核燃料建造低温核供热堆,用核供热堆产生 $75\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽,冬季供暖、夏季造水。由于我国沿海城市的人口较多,如果用海水淡化解决用水问题,需要大型海水淡化装置,而低温核供热反应堆是较好的结合模式。据悉我国将上马低温核供热反应堆,配套多效蒸发海水淡化装置,该项目成功后将为我国的低品位核燃料的利用和大规模蒸馏法海水淡化技术的推广提供技术示范,甚至进入国际市场,形成我国的新经济增长点。

5.3 压汽蒸馏

5.3.1 压汽蒸馏概述

5.3.1.1 压汽蒸馏的原理

压汽蒸馏,是将蒸发过程所产生的二次蒸汽,经压缩提高温度,再作为加热蒸汽使用的蒸发装置,其主要目的是充分利用二次蒸汽中的焓值。

蒸发过程所产生的二次蒸汽具有较高的焓值,如果将其轻易地冷凝或排弃,将是能量的极大浪费。用机械压缩机将其稍加压缩,提高其压力后再输入到系统中去,蒸汽压力提高之后其饱和温度也随之相应提高,因此输入系统后可以作为加热热源使用,从而构成一个闭路循环,大量的热量在系统内循环,因而,能耗很少。这种方法称为压汽蒸馏或热泵蒸发。

图 5-19 和图 5-20 分别表示了单效蒸发器和压汽蒸馏的热流情况。从图 5-19 和图 5-20 可见,如果淡水产量为 $1\text{m}^3/\text{h}$,用单效蒸发器,需要加热蒸汽热焓 $2\,780\,448\text{kJ}/\text{h}$,而采用压汽蒸馏,将压缩机所耗电折算成热能,只需 $79\,161\text{kJ}/\text{h}$ 。压汽蒸馏能耗大小主要取决于蒸发器传热温差的大小。

将二次蒸汽与加热蒸汽的热焓加以比较,就可发现提高热功效率的关键所在。

例如,以 121.60kPa 的加热蒸汽(饱和温度 $t=104^{\circ}\text{C}$)加热 101.33kPa 下的海水,若不考虑海水沸点升高,则二次蒸汽的温度应为 100°C 。

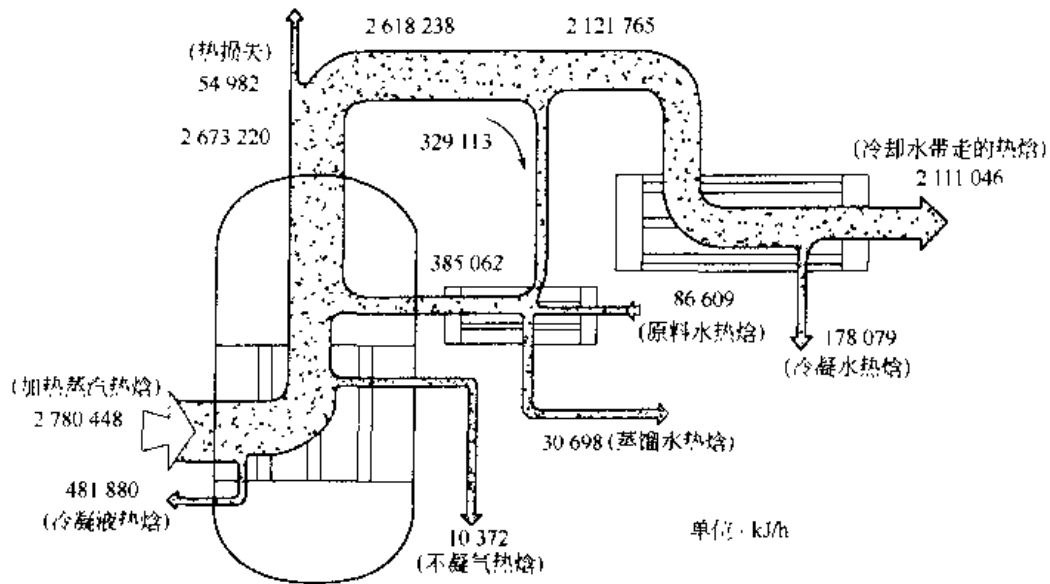


图 5-19 单效蒸发器热流示意

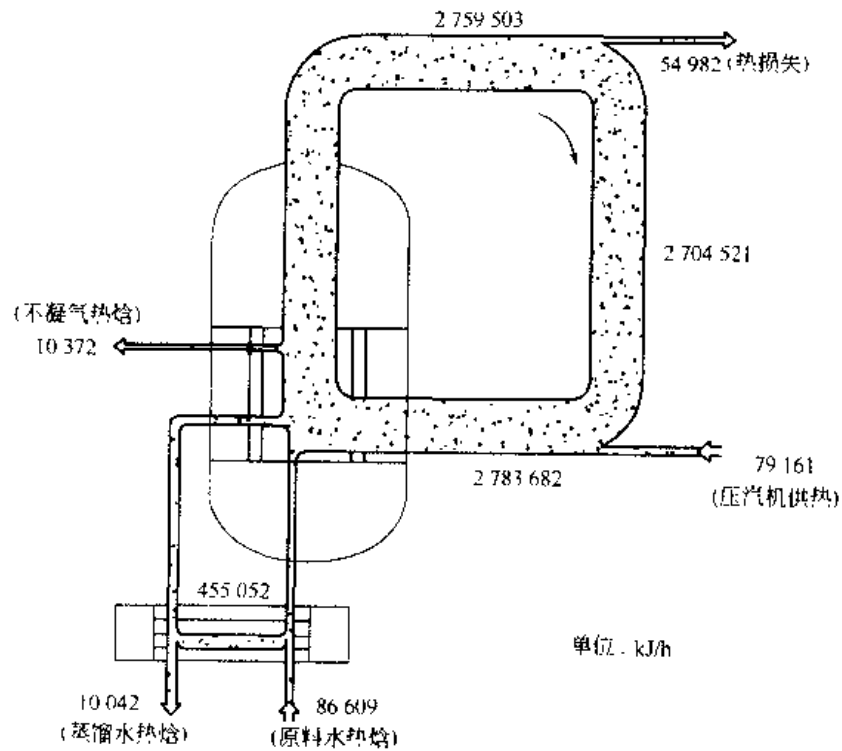


图 5-20 压汽蒸馏热流示意

因为	121.60kPa	104℃	水的热焓	435kJ/kg
	121.60kPa	104℃	水的汽化潜热	2243kJ/kg
所以	121.60kPa	101℃	水蒸气的热焓	2678kJ/kg (640kcal/kg)
因为	101.33kPa	100℃	水的热焓	118kJ/kg
	101.33kPa	100℃	水的汽化潜热	2255kJ/kg
所以	101.33kPa	100℃	水蒸气的热焓	2674kJ/kg (639kcal/kg)

二次蒸汽与加热蒸汽热焓仅相差 1kcal/kg (1kcal=4.184kJ, 下同)。温度相差 4℃, 若

能通过某一机械,将二次蒸汽由 101.33kPa 升至 121.60kPa,温度由 100℃ 升至 104℃,则二次蒸汽又可作为加热蒸汽加以利用。

若以二次蒸汽为加热蒸汽,过程连续进行,则必须在单位时间内二次蒸汽冷凝数量与二次蒸汽产生的数量相等,也就是说当冷凝与蒸发的速度相等时,1kg 104℃ 的水蒸气,必须供给 2255kJ 的热量,才能使 1kg 100℃ 的水汽化。

因 101.33kPa 水的汽化潜热为 2255kJ/kg,而 121.60kPa 水的汽化潜热为 2243kJ/kg,故 104℃ 的水蒸气在冷凝放出潜热以后,尚需放出部分显热,才能满足 1kg 100℃ 水汽化的需要。

设冷凝水的温度为 t (℃),根据热量平衡

$$539 = 536 + c_p(104 - t) \quad c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$$

所以

$$t = 536 + 104 - 539 = 101 (^\circ\text{C})$$

即当单位时间产生的二次蒸汽与冷凝的加热蒸汽数量相等时,冷凝水的出口温度为 101℃,此时提高二次蒸汽热焓 (1kcal/kg) 所消耗的能量,即在于补充冷凝水所带走的部分显热 (即焓差 1kcal),这就要比减压蒸发时补充二次蒸汽冷凝所损失的潜热经济得多。

5.3.1.2 压汽蒸馏海水淡化流程的热力学描述

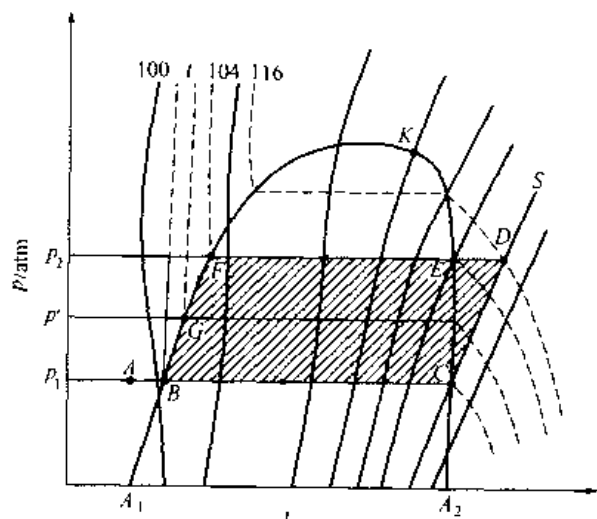


图 5-21 蒸汽压缩蒸馏 $p-i$ 曲线

曲线 A_2K 以右区域——过热蒸汽区;

t ——等温线 (在饱和区等温线即等压线);

S ——等熵线。

由图 5-21 可见,压汽蒸馏的流程,在 $p-i$ 曲线图上各点状态为:

$A(p_1, T_1)$ ——压强 p_1 、温度 T_1 的原料海水;

$B(p_1, T_1)$ ——蒸发室饱和水;

$C(p_1, T_1)$ ——蒸发室饱和水蒸气;

$D(p_2, T_1)$ ——压缩终了的过热蒸汽;

$E(p_2, T_2)$ ——加热室饱和水蒸气;

$F(p_2, T_2)$ ——加热室饱和水;

$G(p', T')$ ——加热室饱和水。

经历的过程为:加压至 p_1 的任意温度 T_1 的原料海水 (状态 A) 被加热至饱和水 (状态 B) 并被蒸发产生二次饱和蒸汽 (状态 C),饱和蒸汽经压缩机压缩至过热蒸汽 (状态 D),

压汽蒸馏若以热力学线图来描述,则可对其过程实质有深一层的了解。压-焓 ($p-i$) 图在分析和计算水蒸气过程时应用最广,现以压汽蒸馏的 $p-i$ 曲线图描述其流程如下。

压汽蒸馏的 $p-i$ 曲线如图 5-21 所示。图上各点、线、面的含义:

曲线 A_1K ——某一压力下的饱和水线;

曲线 A_2K ——某一压力下的饱和蒸汽线;

点 K ——临界点;

曲线 A_1KA_2 以下区域——饱和区,两相区;

曲线 A_1K 以左区域——不饱和水区;

过热蒸汽被冷却消除过热后成为用于加热的饱和蒸汽（状态E），饱和蒸汽放出汽化潜热加热海水，同时冷凝成为饱和水（状态F），再继续冷却，释放部分显热并以产品水的形式被排走（状态G），如此，完成一个流程循环。

因绝热压缩过程为一等熵过程，因此过程的进行应按等熵线变化。例如，为了将 1atm（1atm=101.33kPa，下同）的二次蒸汽绝热压缩至 1.2atm，压缩终了的温度（ T_3 ）必为所需压力（1.2atm）下的过热蒸汽。其中 T_3 可由计算求得（或由水蒸气线图查得）。

$$\text{根据公式} \quad p^{1-k} T^k = \text{常数} \quad (5-138)$$

$$\text{所以} \quad p_1^{1-k} T_1^k = p_3^{1-k} T_3^k \quad (5-139)$$

已知

$$p_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ (K)}$$

$$p_3 = 1.2 \text{ atm}$$

$$\text{则} \quad \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{1-k} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^k \quad (5-140)$$

$$(1-k) \lg\left(\frac{p_1}{p_3}\right) = k \lg\left(\frac{T_3}{T_1}\right) \quad (5-141)$$

$$k = c_p / c_v \quad c_p - c_v = R$$

查表 H_2O 100℃ $c_p = 0.481 \text{ kcal (kg} \cdot ^\circ\text{C)}$

120℃ $c_p = 0.480 \text{ kcal (kg} \cdot ^\circ\text{C)}$

c_p 相差不大，可视为常数。经计算

$$k = 1.33$$

将已知数据带入式（5-139）中，可计算得

$$T_3 = 389 \text{ K} \quad \text{即 } t_3 = 116^\circ\text{C}$$

5.3.1.3 压汽蒸馏的热功效率

设将饱和蒸汽自 $p_1 = 1 \text{ atm}$ ($t_1 = 100^\circ\text{C}$) 压缩至 $p_2 = 1.2 \text{ atm}$ ($t_2 = 116^\circ\text{C}$)，则压缩机所作的绝热压缩功为：

$$W = \frac{R}{k-1} (t_2 - t_1) = \frac{R}{1.33-1} (116-100) \quad (5-142)$$

式中， R 为水蒸气的气体常数。

$$W = \frac{848/18}{0.33} \times 16 = 2500 \text{ (kg} \cdot \text{m/kg)}$$

$$1 \text{ kcal} = 127 \text{ kg} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 860 \text{ kcal}$$

所以

$$W = 6.8 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$$

热功效率为

$$\eta = 5.42 / 6.8 = 80\%$$

式中的“5.42”是根据化学位计算及理想卡诺循环，计算得出的蒸馏过程最小功。实际的热功效率较此值低，小型压汽蒸馏 η 约为 10%，大型压汽蒸馏 η 约为 40%。

由压-焓（ $p-h$ ）曲线图可以看出，因绝热压缩沿等熵线变化，所需提高的热焓虽仅为 1kcal/kg（1kcal=4.184kJ），但绝热压缩终态的热焓必定较此值大。二次蒸汽所需提高的温度越高，则横坐标上的焓差越大，所需的压缩功越多，压汽蒸馏的经济效果也就越差。

5.3.1.4 压汽蒸馏技术基础及经济性

压汽蒸馏除了上述的蒸汽压缩回路之外，还有一个热量回收回路。在该回路中进料海水经过适当的预处理后，被分成两股物流。第一股进料海水进入浓盐水板式换热器，使浓盐水

从沸腾温度降至略高于进料海水的温度之后排弃；另外一股进料海水进入产品水换热器，使产品水从蒸汽的冷凝温度降至略高于进料海水温度后排入产品水储罐。两股进料海水分别与浓盐水和产品水换热过程中回收了它们的热量，同时使自身温度提高到略低于沸腾温度进入蒸发器以生产淡水。

以蒸汽压缩回路和热量回收回路为主的两个回路构成了压汽蒸馏的操作过程。由此可知在系统散热不大的情况下，压汽蒸馏所需要的能量仅仅是驱动压缩机和工艺水泵的能量，不需要补充额外的能量，且其所需要的仅仅是电能，具有单一方便的特点。另外与多级闪蒸和多效蒸发不同，压汽蒸馏不需要冷却水。因此，压汽蒸馏适用于水源缺乏和供汽不便的地方。压汽蒸馏对于单目的、只需要水的地方是理想的，因为在这种地方没有低品位热量可以利用。

压汽蒸馏的电力消耗依其装置的规模大小约为 $7 \sim 11 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ ，因此在燃料的价格都较高的地区有其竞争性。

由于压汽蒸馏可以长期无故障运行，其造水成本中人工和维修费用很低，可靠性和信赖度高。

由上可知，压汽蒸馏不仅不需要冷却水，而且通过简单的设备流程就可以达到像多级闪蒸和多效蒸发那样高的造水比；一般情况下，根据不同的操作温度和流程布置，压汽蒸馏的等效造水比可以达到 $15 \sim 24$ ，因此具有设备简单紧凑、节能效益明显的特点。由于这种原因，自 20 世纪 70 年代以来压汽蒸馏的发展很快，在所有海水淡化方法中，它是增长速度最快的淡化技术之一。现在压汽蒸馏海水淡化装置单台造水容量一般在每天 25 t 到 3000 t 之间，其造水容量主要受到压缩机容量的限制，目前国外正在计划开发造水容量更大的压汽蒸馏海水淡化装置。

5.3.2 压汽蒸馏的工艺设计

5.3.2.1 压汽蒸馏海水淡化的分类

(1) 按工艺操作温度分类 压汽蒸馏按其操作温度可以分为常压压汽蒸馏和负压压汽蒸馏两种。

常压压汽蒸馏是指海水在 101.33 kPa (1atm) 或略高于 101.33 kPa 下蒸发，因此其操作温度高于 100°C 。因为常压压汽蒸馏不必担心空气向系统装置泄漏而引起的操作恶化现象，所以对系统的密封要求要远远低于负压蒸发。另外，由于其操作温度较高，其传热系数要高于负压蒸发，因此，在同样造水能力情况下，常压压汽蒸馏所需的传热面积较小。但常压压汽蒸馏也有其无法避免的缺点，由于操作温度较高，传热表面容易腐蚀和结垢，从而影响了装置的使用寿命和传热效率；操作温度高必然会增加系统的散热损失，要维持装置的运转，就必须补充大量的外加热源，使得系统的造水能耗加大。

负压压汽蒸馏是指海水在真空状态下发生蒸发，系统操作温度低于 100°C 的蒸馏过程。其技术关键是用水环真空泵或蒸汽及水喷射泵建立系统的真空，使系统的蒸发压力低于 101.33 kPa ，并在装置运行过程中使系统保持在一定的真空度，从而降低操作温度而达到节能的目的。这种系统的优点有以下几点。①由于操作温度低，基本上避免和减缓了传热面的腐蚀和结垢，延长了系统的操作周期和使用寿命。由于腐蚀速度低，使得使用铝合金类的廉价传热材料成为可能，大大地降低了传热管的造价，从而降低了装置的价格。②由于操作温度低，降低了系统的散热量，减少了热损失，使得在装置稳定运行之后，除了压缩机和水泵

的电力消耗之外,基本不用补充热量,因而降低了系统的能量消耗。③由于操作温度低,减小了海水进料温度与盐水蒸发温度的差值,从而减小了回收浓盐水和产品水热量的板式换热器的面积,降低了板式换热器的造价。

对于负压蒸馏来说,其缺点有以下两点。①由于系统处于真空状态下操作,所以,对于系统的密封性要求较高。蒸汽在冷凝过程中如果有空气漏入时将明显降低系统的传热系数,从而影响到装置的正常出水。另外,由于真空状态下蒸汽的密度较小,这就要求蒸汽压缩机的体积流量必须设计得较大,使得适用于该过程的压缩机只能是轴流或离心式,这两种压缩机由于性能要求高而价格昂贵。②由于低温蒸发状态下的传热系数较低,使得在同样造水容量下与常压蒸馏相比,负压蒸馏所需的传热面积偏大,另外,结构也较为复杂、维修难度加大。

尽管如此,由于负压压汽蒸馏在设备腐蚀和结垢控制等方面的明显优势,还是得到了非常广泛的应用,除非在特种场合,目前一般用于海水淡化的压汽蒸馏装置多为负压蒸馏。

(2) 按蒸发器的工艺结构分类 从压汽蒸馏蒸发器的工艺结构上,又可以将压汽蒸馏分为两种形式,其一为水平管降膜喷淋式蒸发器,其二为垂直管式蒸发器。水平管降膜喷淋式蒸发器的优点是进料海水自液体分布器出来之后,均匀喷淋分布在水平传热管顶排管束上,并依靠重力以薄膜的形式向下流动,实现底排管束的再分布。由于液膜分布薄且均匀,因而传热系数高。这种形式的海水淡化蒸发器一般设计成海水在管外沸腾蒸发,蒸汽在管内冷凝,为防止在传热管外表而产生结垢现象,因而对蒸发温度和海水的浓缩倍数有一定的限制。但是,由于这种蒸发器的结构简单,传热系数高,在海水淡化领域有较为广泛的应用。

垂直管蒸发器的最大优点是便于使用各类高效传热管以增加传热效率。另外,由于海水在传热管内沸腾,便于配置污垢自净装置。这种蒸发器的缺点是液膜分布厚,传热系数较低。但是,垂直管蒸发器在某种场合下设计成强制循环式,以处理黏性和易结垢物质,则是水平管蒸发器所难以比拟的。

5.3.2.2 水平管低温压汽蒸馏海水淡化技术

(1) 水平管低温压汽蒸馏海水淡化技术基础 所谓的水平管低温压汽蒸馏海水淡化技术,是指通过水平管降膜喷淋蒸发器,使用机械压缩机提高二次蒸汽的压力、温度使二次蒸汽的潜热在蒸发器内连续循环并发生热交换的淡化过程。这种淡化过程中的原料海水最高蒸发温度一般低于 70°C ,由于蒸发温度低,使得海水对蒸发器设备及传热管的腐蚀以及海水在传热表面的结垢速度得到了削减和控制,从而使设备的维修周期加以延长,并使装置可以在高传热效率下维持长期的运转。其结果必然会降低造水成本,延长设备的使用寿命,并有可能使设备的设计和制造采用廉价的防腐和传热材料。

(2) 水平管低温压汽蒸馏海水淡化的工艺流程 这种海水淡化过程的工艺流程如图5-22所示。从图5-22中可以看出,一个典型的水平管低温压汽蒸馏海水淡化工艺流程由如下几个部分组成:

- a. 水平管降膜喷淋蒸发/冷凝器;
- b. 辅助冷凝器;
- c. 蒸汽压缩机;
- d. 进料泵、循环泵、产品水泵、浓盐水泵及其管路系统;
- e. 进料海水预热器(常用板式换热器);
- f. 真空泵。

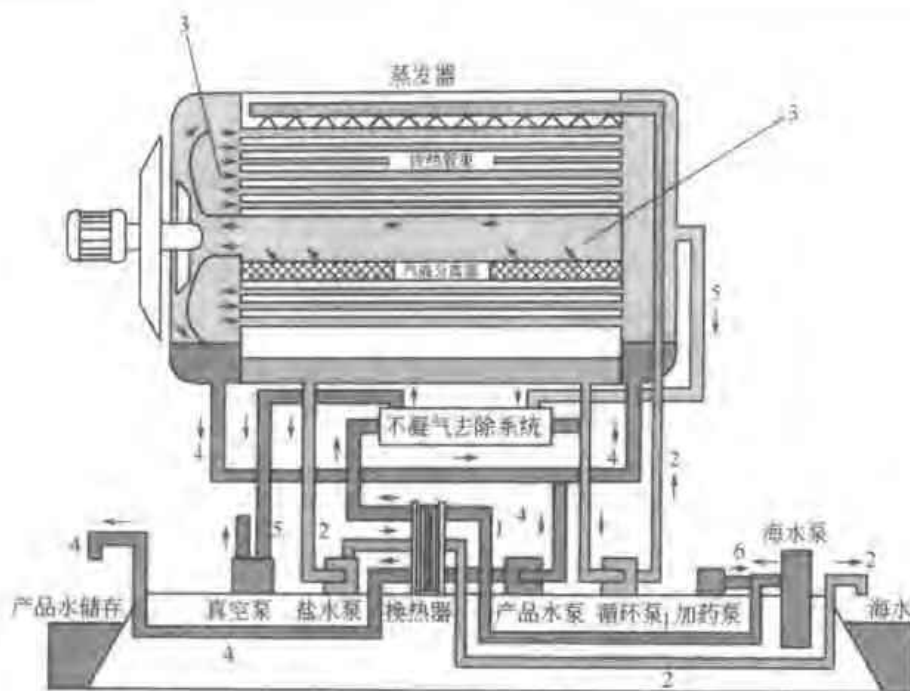


图 5-22 水平管低温压汽蒸馏海水淡化工艺流程

1—进料；2—浓盐水；3—水蒸气；4—产品水；5—不凝气；6—阻垢剂

进料海水加入极少量的阻垢分散剂进行预处理后，进入板式换热器，分别回收蒸发器排出的浓盐水和产品水带走的热量。海水在板式换热器中预热之后进入辅助冷凝器继续回收不凝性气体所带出蒸汽的热量而进一步得到预热，同时，海水中的溶解性气体在辅助冷凝器中被脱除，此时被预热接近至饱和温度的海水与循环的浓盐水混合，并喷淋到水平传热管束的外表面上，喷淋量刚好可以维持液体在管束的外表面形成连续液膜。压缩机的吸汽作用使吸入口处的压力小于管束表面上浓盐水膜的蒸发平衡压力而使一部分盐水蒸发。通过一个丝网捕沫器除去夹带的盐水液滴之后，蒸汽被压缩机压缩，其压力和温度提高变成过饱和蒸汽，过饱和蒸汽经消除过热后，变为饱和蒸汽进入传热管的内部，在此处蒸汽冷凝，放出潜热供管外液体蒸发。如此构成二次蒸汽的不断循环和潜热交换。冷凝水作为产品水由泵排出蒸发器，蒸发后浓缩的海水（浓盐水）经浓盐水泵排出蒸发器。在装置启动时，需由外界提供蒸汽热源，或由电热锅炉提供蒸汽，装置启动之后，只依靠压缩机即可维持设备运转。

上述过程中，始终保持了部分浓盐水的循环。原则上，蒸发器可以设计成一次通过式，即进料海水喷淋量等于排出的产品水与浓盐水总量之和。这种方式由于喷淋量较小，因此可以节省动力消耗，但是为了防止由于水量小所引起的喷淋不均，而造成传热管的干壁而导致结垢，一般均采用浓盐水部分循环的方式。

在大型装置（一般由两效或三效组成）中，其工艺流程为：蒸汽从最后一效（蒸发温度最低）抽出并经压缩之后送回到第一效（蒸发温度最高），在第一效传热管内，蒸汽被冷凝下来。第一效传热管外蒸发产生的二次蒸汽流入到第二效的传热管内冷凝，把潜热传递给该效传热管外的浓盐水使其蒸发，对于一个三效蒸发的情况，这种蒸发和冷凝过程要重复三次。冷凝水以及浓盐水各自集中到一起后，分别用泵抽出并把热量传递给进料海水后排放。

不凝性气体先在辅助冷凝器中富集，其热量被进料海水进一步回收之后由真空泵抽出。该真空泵还用于建立初始真空。

由于蒸发温度低，使得这种淡化设备十分省能。在造水过程中只要维持 2.5°C 左右的温

差,设备就可以稳定地产水。

5.3.2.3 水平管低温压汽蒸馏海水淡化装置的工艺设计

下面以一台二效水平管低温压汽蒸馏海水淡化装置为例,描述其工艺设计过程。

(1) 确定基本的工艺条件 这些工艺条件包括:

- | | |
|---------------|----------------|
| a. 设计产量; | f. 海水的最高蒸发温度; |
| b. 产品水含盐量; | g. 蒸发器的有效传热温差; |
| c. 海水进料温度设计值; | h. 蒸发器的总传热系数; |
| d. 海水进料浓度; | i. 海水预热器的温度端差; |
| e. 浓盐水排放浓度; | j. 浓盐水的循环量。 |

(2) 蒸发器传热面积的计算(方法与换热器设计计算大致相同) 根据物料平衡可计算出海水进料量及浓盐水排放量。进料海水加热后在循环泵的吸入口与浓盐水混合,同样,根据物料平衡也可计算出混合浓盐水的浓度。也就是说,海水在蒸发器内是由混合浓盐水的浓度逐步蒸发到浓盐水的排放浓度。在以后的计算中一般取混合浓盐水和排放浓盐水的算术平均值,即平均浓度,作为浓盐水在蒸发器内的计算浓度。

依据蒸发器内的计算浓度(c)和温度(T),可计算在此情况下的浓盐水沸点升高值(BPE),沸点升高值的计算,可依据如下经验公式:

$$\text{BPE} = (8.2543 \times 10^{-4} + 1.883 \times 10^{-4}t + 4.02 \times 10^{-6}t^2)c + (-7.625 \times 10^{-4} + 9.02 \times 10^{-4}t - 5.02 \times 10^{-6}t^2)c^2 + (1.552 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-6}t + 3 \times 10^{-8}t^2)c^3 \quad (5-143)$$

式中, c 为溶液的浓度,%; t 为与溶液平衡的蒸汽温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

由于为水平管喷淋降膜式蒸发器,因此液位高度的静压而产生的沸点升高可以忽略不计,因此,总的沸点升高即为已求得的BPE。最高蒸发温度与沸点升高之差即为第一效的二次蒸汽的饱和温度。

根据浓盐水的最高蒸发温度和蒸发器的有效传热温差,其两者之和即为第一效的加热蒸汽温度。查表可知此温度下的汽化潜热,据此可计算出第一效的热负荷 Q_1 。

理论上说,第一效二次蒸汽的饱和温度应该等于第二效的加热蒸汽温度。但是由于二次蒸汽通过捕沫网以及进入和穿过冷凝管而产生流体阻力,第二效的加热蒸汽温度一般要略低于第一效二次蒸汽的饱和温度,据此温度可查得对应的冷凝潜热值,而计算出第二效蒸发器的热负荷 Q_2 。

根据两效的热负荷 Q_1 、 Q_2 以及总传热系数 k 、蒸发器的有效传热温差 Δt ,根据传热计算公式:

$$Q = KA\Delta t \quad (5-144)$$

可分别计算出第一效和第二效的传热面积 A_1 和 A_2 。

上述计算出的第一效和第二效的传热面积 A_1 和 A_2 ,是在各效的饱和温度下求得的,实际应用的传热面积会略大于计算出的 A_1 和 A_2 。这是因为:其一,在实际的操作中,由于海水预热器的传热端差和散热损失,往往造成喷淋到传热管表面的浓盐水虽接近于饱和温度但会低于饱和温度,因此,需要一定的传热面积用来将低于饱和温度的进料水加热至饱和温度;其二,由于采用了一台循环泵,循环水的温度为第二效蒸发器的饱和温度,其结果使得喷淋到第一效的浓盐水因为达不到沸点而必须靠蒸汽预热,如此必须进一步地增加第一效的传热面积。

(3) 传热管数量的计算 根据所选传热管的管径、长度,已知了各效的传热面积,可计

算出各效所需的传热管数量。

5.3.3 压汽蒸馏海水淡化装置的基本组成和模式

5.3.3.1 低温压汽蒸馏海水淡化装置的组成

一台低温压汽蒸馏海水淡化装置主要由以下系统和部件组成。

① 水平管降膜喷淋蒸发器系统，该系统主要包括：

- a. 主容器；
- b. 传热管和管板；
- c. 捕沫网；
- d. 浓盐水喷淋系统。

② 压缩机系统。

③ 水泵和电机。

④ 管路和阀门。

⑤ 真空泵和辅助冷凝器。

⑥ 进料水换热器。

⑦ 撬座。

⑧ 中央控制柜、仪表和电器柜。

5.3.3.2 压汽蒸馏海水淡化装置的技术指标

压汽蒸馏海水淡化装置的出水水质较高，产品水含盐量 $\leq 5\text{mg/L}$ ，造水容量一般从每天25t到3000t，这些装置的产水量可以通过改变控制元件的设置来轻易地调节。

表5-13列出了以色列IDE公司压汽蒸馏装置的典型技术数据

表 5-13 压汽蒸馏装置的典型技术数据

项 目	装 置 型 号								
	AQ100	AQ250	AQ500	AQ600	AQ1000	AQ1200	AQ1500	AQ2000	AQ3000
额定容量 $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	100	250	500	600	1000	1200	1500	2000	3000
效数	1	1	1	1	2	2	2	3	3
进料速度 $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	10	25	50	60	100	120	150	200	300
比能量消耗 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$	16.0	11.5	11.5	11.5	9.5	10.0	8.5	7.5	9.5
额定动力消耗/kW	66.7	119.8	240	288	396	500	531	625	1190
启动功率 $\text{kV} \cdot \text{A}$	140	290	655	879	1100	1350	1350	1650	②
尺寸	长/m	5.2	9.5	9.5	9.5	21	21	22	30.5
	宽/m	3.2	4.5	5.0	6.0	5.4	5.4	6.5	6.5
	高/m	5.0	6.1	6.5	7.5	7.5	7.5	9.0	9.0
运输质量/t	18	28	35	40	67	67	96	112	112
运输体积/ m^3	100	180	260	350	570	570	700	1000	1000

① 不包括海水取水的能量消耗。

② 高压压缩机电机 (3.3~6.6kV)。

5.3.4 压汽蒸馏海水淡化工程实例

5.3.4.1 国内外压汽蒸馏海水淡化工程实例

表5-14所示为已应用的部分压汽蒸馏海水淡化工程实例。低温压汽蒸馏海水淡化装置

如图 5-23、图 5-24 所示。

表 5-14 部分压汽蒸馏海水淡化工程实例

规 模	投产年份	效 数	安 装 地 点	制 造 商
30m ³ /d	1990	1	新疆沙漠油田	天津海水淡化研究所
30m ³ /d	1993	1	大连长海县	天津海水淡化研究所
60m ³ /d	2003	2	山东黄岛	天津海水淡化研究所
2×30m ³ /d	1990	2	船舶	法国 SIDEM
630m ³ /d	1990	2	安曼	法国 SIDEM
700m ³ /d	1985	2	玻利尼西亚	法国 SIDEM
4×500m ³ /d	1980	2	秘鲁	以色列 IDE
2×1200m ³ /d	1990	2	美国维尔京群岛	以色列 IDE
2×1500m ³ /d	1994	2	委内瑞拉	以色列 IDE
6×2880m ³ /d	1998	3	意大利 Sarnia 炼油厂	以色列 IDE
2×3000m ³ /d	1999	3	土库曼斯坦	以色列 IDE



图 5-23 60m³/d 低温压汽蒸馏海水淡化装置

5.3.4.2 “60m³/d 低温压汽蒸馏海水淡化装置”实例介绍

“60m³/d 低温压汽蒸馏海水淡化装置”是由我国国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所设计，青岛黄岛电厂华欧集团加工制造的。为我国首台低温双效压汽蒸馏海水淡化装置。本装置自 2002 年 10 月开始加工制造，2003 年 3 月成功调试出水。

(1) 装置的设计指标及选定工艺条件

生产能力 日产淡水 60t/d

海水进料温度设计值 20℃

海水进料浓度 35 000mg/L

海水进料量 5m³/h

浓盐水排放浓度 67 000mg/L

浓盐水排放量 2.5m³/h

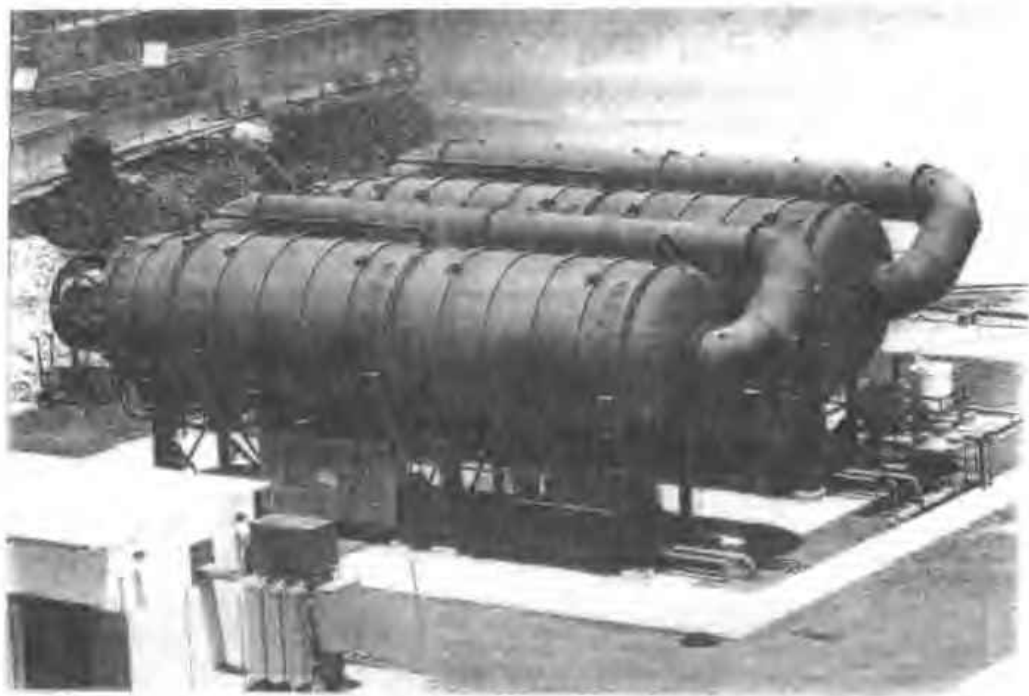


图 5-24 $2 \times 1200 \text{ m}^3/\text{d}$ 低温压汽蒸馏海水淡化装置

海水的最高蒸发温度 68°C

产品水浓度 $\leq 20 \text{ mg/L}$

阻垢剂加入量 $\leq 5 \text{ mg/L}$

(2) 系统工艺及流程 该装置采用低温水平管降膜蒸发，海水的最高蒸发温度为 68°C ，有效传热温差 2.5°C 。盐水循环选用一台循环泵，采用离心式蒸汽压缩机。利用变频器可改变其工作转速。装置启动时的热源由一台电加热蒸汽锅炉提供，同时，在运行中锅炉向系统中补充装置损失的热量。显示仪表具有就地显示和远传两种功能，操作由中央控制室远程控制。其工艺流程如图 5-25 所示。

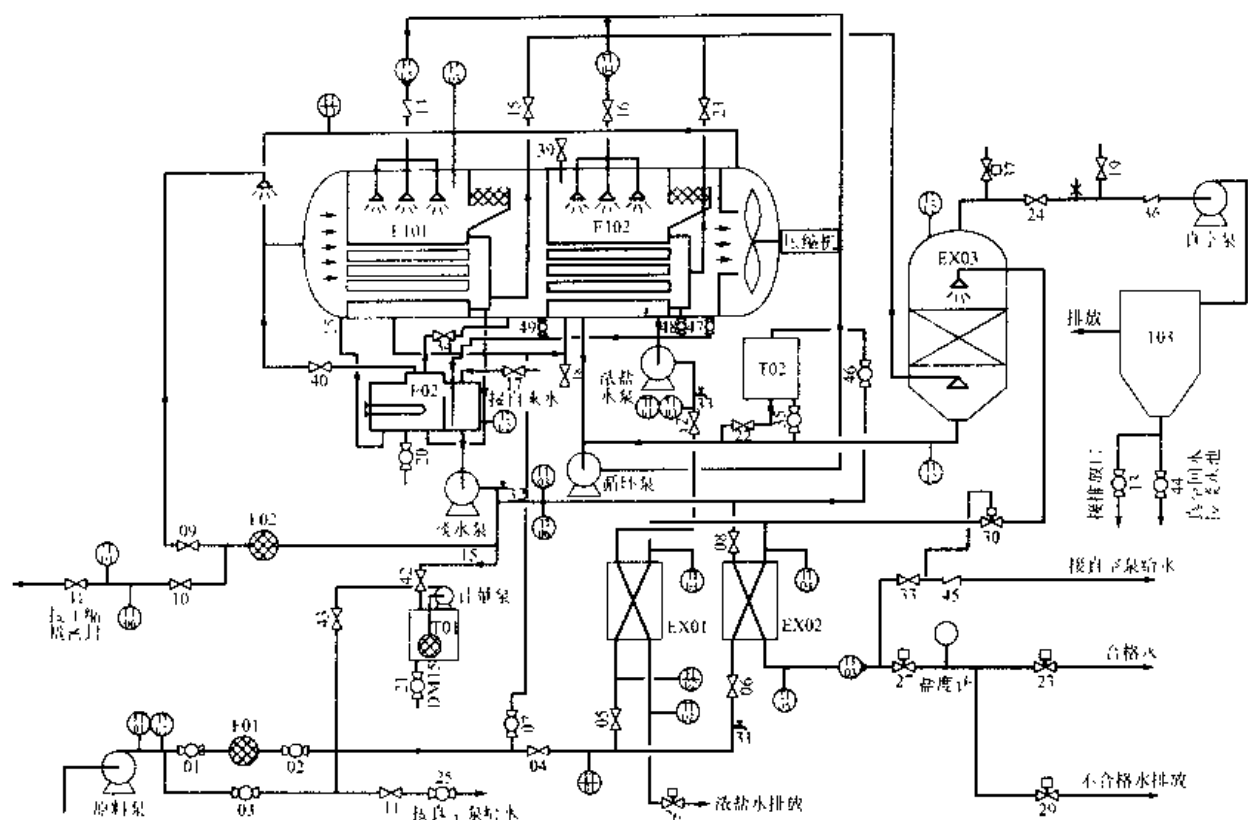
① 系统的回路 本装置由七个系统回路组成，分别是：

- a. 进料水流动系统；
- b. 产品水流动系统；
- c. 浓盐水流动系统；
- d. 压缩机润滑油流动系统；
- e. 不凝气去除系统；
- f. 控制系统；
- g. 真空泵系统的冷却水。

进料水流动系统 在装置的进料口，用计量泵往进料海水中加入阻垢分散剂。之后进料水进入两个并联的板式换热器。在一个换热器中进料水被产品水流加热，在另一个板式换热器中被浓盐水流加热。另有一部分进料水仅仅在开始时用于水环型真空泵以产生初始真空。

料液从换热器中出来之后经混合进入直接接触式辅助冷凝器。在辅助冷凝器中，料液被不凝气中的蒸汽再轻微加热，被进一步预热的物料在循环水泵的吸入口与浓盐水混合。

在通过板式换热器之前，进料海水的总流量由 FI-01 测得，通过浓盐水换热器的流量由

图 5-27 50m³/d 低温压汽蒸馏海水淡化装置工艺流程

FI-02 测得，通过两个板式换热器之后的温度由 TI-03 和 TI-04 测得。通过以上流量和温度的测量可以判断各板式换热器的换热状况，并使其换热达到优化。

进料水的总流量以及进料水通过各板式换热器的流量是通过控制进料水管线上的手动调节阀来调节的。另外，总进料管线上装有一个常开式电磁阀，该阀的作用是防止突然停电时由于蒸发器中真空而使进料水吸入到蒸发器中。

产品水流动系统 冷凝下来的产品水首先被收集在蒸发器的冷凝水管箱中，两效蒸发器各有一个产品水箱。第一效中的产品水靠重力被引入到电热锅炉的加热侧，而第二效中的产品水被引入到电热锅炉的储液侧。电热锅炉的两侧由一个溢流隔板隔开。加热侧多余的淡水被溢流到储液侧。储液侧的水被产品水泵抽出，并通过产品水换热器预热进料海水。电热锅炉储液侧的液位通过调节安装于板式换热器之后的产品水电动调节阀防止淡水泵抽空。

在电热锅炉的储液侧装有玻璃视镜以用肉眼观察电热锅炉中的产品水液位。产品水泵输送的产品水量由 FI-03 测量并显示。泵出口处的产品水压力由 PI-09 测量，其进出板式换热器的温度由 TI-06 和 TI-05 测量并显示。产品水的盐度被测量后在控制柜上显示，合格的淡水被送入产品水储罐，而不合格的淡水作为浓盐水被排弃。

生产出来的淡水还用于装置自身的辅助系统。

- 供给蒸汽压缩机的机械密封的润滑和冷却。
- 用于消除从压缩机排放出的蒸汽过热。
- 用于水环式真空泵补充水。
- 用于酸洗过程和阻垢剂的配料水。

这些水均在流量计之前引出，因此并不影响流量计量的准确性。

一部分浓盐水通过蒸发器的循环泵实现循环利用。进料海水被引入到循环水泵的吸入口，在此处与浓盐水混合并被喷淋到两个蒸发器的传热管上。在蒸发器的下半部分备有玻璃视镜以检查蒸发器内的浓盐水液位；蒸发器的上半部分有视镜检查喷淋状况。浓盐水泵的排放压力被 PI-03 显示。循环水泵的排放压力由 PI-04 指示，喷淋到第一和第二效中的浓盐水流量的流量分别被 FI-05 和 FI-04 显示。其流量调节由手动阀完成。PI-04 可用于判断是否有喷头堵塞现象。

压缩机的润滑系统 压缩机的润滑系统由一个油箱、主涡旋泵、副涡旋泵、油过滤器和油冷却器组成。采用两台涡旋泵的目的是为了防止泵出故障时影响压缩机的运转。供给轴承的回油处有玻璃视镜以对油的流动有一个直观的检查。供油的流量由上面的旁路阀调节，油压在控制柜上显示。

为了防止压缩机机械密封的密封剂的漏入产生对水质的污染，在本装置中采用蒸馏水作为机械密封的密封剂。机械密封用水的流量由 FI-06 计量，其压力由 PI-08 计量。在进入机械密封之前，产品水要先经过一个过滤器，以确保进入机械密封的水没有任何颗粒状物质，如此可延长机械密封的使用寿命。

不凝气去除系统 空气和其他不凝性气体从装置中抽出，并用真空泵排到大气中。空气在蒸发器的抽出位置有两个，一个是第一效蒸发器的蒸发管端，第二个是第二效的蒸发管端。在抽往真空泵的途中，不凝气通过辅助冷凝器的填料层，进料海水就喷淋到填料层上。填料层的作用有两个，其一是增大进料水与不凝气的接触面积，其二是其中的金属填料将对装置起电化学保护作用。在辅助冷凝器中，不凝气和被夹带的蒸汽被进料水冷却，蒸汽的冷凝有助于进料水的脱气。

真空泵系统的冷却水 该系统有以下两种操作模式。

a. 进料水作为冷却水。水从进料管线通过一个阀门被供向真空泵，并在与空气和不凝气分离后排污。这种模式只是在系统启动时没有淡水可用的情况下使用。

b. 水在换热器后通过一个阀门从产品水线供向真空泵，并在与空气和不凝气分离后从真空泵的存液罐排出到淡水储罐。

控制系统 控制系统的设计十分简单。通过手动调节阀控制进入装置的进料海水量。另外，对浓盐水液位、产品水液位以及水蒸气在压缩机吸入口处的压力和温度也进行控制调节。

进料的流量通过手动控制阀进行平衡调节。浓盐水在蒸发器中的液位通过浓盐水换热器之后的电动调节阀进行平衡维持，而蒸发器中的产品水通过连通管流入电锅炉中，电锅炉中的淡水液位通过产品水换热器之后的电动调节阀进行维持。压缩机吸入口处的压力通过两个系统进行调节。在装置的启动过程中，真空泵启动之后，通过调节放空阀使蒸发器内的真空度保持恒定；稳定运行时，压缩机吸入口处的压力通过电锅炉调节。压力低于设定值时，电锅炉启动产生蒸汽使吸入口压力提高，压力高于设定值时，电热锅炉关闭使吸入口处的压力降低。

电器系统 装置的电器系统集中在中央控制柜上，电器系统由两种回路组成。

- 主回路 (380V, 三相, 50Hz)，该回路包括动力供应和开关转换设备，为电加热和电机驱动设备及附属设备提供动力。

- 控制回路 (220V, 单相, 50Hz)，该回路保证所有操作设备和装置在各种条件下的

手动和自动操作。

控制的互锁和报警 在控制柜上有一双路选择开关可使操作人员选择手动或自动操作模式。开关打向自动挡时,造水装置完全被电子-机械报警和连锁系统保护,保证了系统的自动、稳定和无错操作。自动操作时,该系统由如下功能的子系统组成。

a. 控制开关(压力开关、液位开关、盐度计等)已被设定到预定值,要么高极限要么低极限。超过设定点并发生偏移时,控制开关驱动报警继电器,该继电器:

- 驱动有声报警;

- 向时间延时继电器通电,如果非正常条件在预先设定的延时期限内得不到纠正,该继电器将使整个装置关闭;

b. 当装置处于手动操作时,延时回路中的三路接触系统被旁路,因此只能听到和看到报警信号;

c. 几种报警继电器将同时关掉压缩机和润滑油泵,不管装置是在手动或自动状态下操作;

在如下系统中安装有连锁和报警电路:

- | | |
|-----------|---------------|
| a. 海水进料; | d. 压缩机润滑系统; |
| b. 产品水流动; | e. 蒸汽压缩机控制系统; |
| c. 浓盐水流动; | f. 真空泵的冷却水。 |

② 辅助系统

进料处理系统 为了防止蒸发器和换热器中结垢,进料处理系统由如下组件组成:

- a. 进料处理溶液混合罐,容积 200L;
- b. 计量泵。

阻垢剂的溶液在混合罐中配成。配料水为产品水或自来水。

酸洗系统 酸洗罐的容积为 200L。酸洗液的配制和除垢酸洗由装置的循环泵和浓盐水泵完成。

③ 主要设备

蒸发器 该装置由两效直径为 2m 的蒸发器组成,组装后蒸发器总长为 6.8m。外部包有 50mm 厚的岩棉保温层。筒体采用碳钢制造,内涂自行研制的新型防腐涂料。内部喷涂表面先采用喷砂除锈处理,并用溶剂除去油污,然后涂刷 5~6 道防腐涂料。喷淋系统,采用承插式结构,安装简单,更换方便。喷淋系统由喷头芯、喷头座组成,加工材料为 316L 不锈钢。另外,为检查喷淋状况,设计中在蒸发器上半部分设计安装视镜。传热管选用直径为 19mm,长度 2m 的加砷铝黄铜管,采用三角形排列。为了防止喷淋时传热管的冲击腐蚀,靠近喷淋系统的顶部 3 排传热管选用钛材。采用厚度为 10mm 的 316L 板作为蒸发器的管板,传热管与管板采用自行开发的弹性连接装置,解决了传统连接焊接或胀接方法存在的传热接触管腐蚀问题,用于汽液分离的捕沫装置为 V 形百叶窗式结构,捕沫效率高,流体阻力小,分体制作、安装方便。蒸发器两效间法兰连接及筒体与封头法兰之间的连接采用新型真空密封圈。这种真空密封圈选用有良好抗腐蚀、抗老化性能的天然橡胶为材料,利用蒸发器工作时为负压的特点,真空密封圈设计为靠工作压力自紧式密封形式,真空度越高,密封效果越好。并设计了适合该密封垫的非标法兰。

压缩机 采用国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所与西安交通大学合作研制的离心式压缩机。其特点为: a. 该压缩机采用了国内独创的高比功系数的径向式三元叶轮结构;

b. 压缩机工作转速及扩压器进口叶片安装角度均可调节, 从而确保压缩机可在宽广的范围内工作; c. 压缩机采用单悬臂结构, 主机及润滑油系统 (包括油箱)、电机及传动机构、轴承座等所有相关部件布置在一个公用底座上, 达到了节省面积的目的; d. 采用四油叶滑块轴承, 确保轴承的使用寿命在 5 年以上。压缩机有关参数如下。

进气压力 20.4 kPa

进气温度 60.5℃

排气压力 27.9 kPa

排气量 1500 kg/h

效率 78%

轴功率 (排气量 1500 kg/h) 30.24 kW

额定转速 6515 r/min (实际工作转速可通过变频器改变)

外形尺寸 2096 mm (长) × 1880 mm (宽) × 1935 mm (高)

质量 约为 3500 kg

板式换热器 共两台, 一台用于产品水热量回收, 另一台用于浓盐水热量回收。单台换热面积 20 m², 双通道、多流程设计, 板片材质为钛材。

电加热蒸汽锅炉 直径 600 mm, 长 1600 mm, 顶部有一直径 300 mm, 高 400 mm 的蒸汽包, 外部有 50 mm 厚岩棉保温层。内部设有隔板将腔内分为加热侧和储液侧。制造材质为 304 不锈钢。电热锅炉安装了三组电加热器, 总功率为 45 kW, 并用 PID 调节仪表对电热锅炉的功率进行自动调节。

辅助冷凝器 直径 250 mm, 长 1600 mm, 材质为 316L 不锈钢, 内部填料为铝制拉西环, 捕沫装置为 316L 不锈钢丝网。

泵 产品水泵、浓盐水泵及循环泵均为抗汽蚀的凝水泵。真空泵为水环真空泵。

控制系统 在工业计算机组成的硬件平台和 WINNT4.0 组成的软件平台上, 用组态软件实现上位操作控制、现场的可编程序控制器 (PLC) 实现现场设备的程序控制, 现场设备由电机启动柜和各种现场仪表组成。工业控制计算机和 PLC 通过接收变送器反馈的现场信号进行过程控制。

通过控制和传动系统的设计, 来完成生产过程中各环节稳定、可靠、高效的运行, 并最终使得蒸发器内海水在一个最优的饱和蒸汽的压力和温度点平稳的运行。在装置中引入一个较完善的集散控制系统, 其上位监控系统不仅实现系统平稳运行时操作员的现场监视和人工干预, 而且具有完善的报警控制、历史数据记录、权限设置等功能。根据系统和用户的要求, 系统数据可实现网上远程访问, 为管控一体化创造了条件。系统现场可编程序控制器可完全实现现场装置的自动、手动和故障保护功能。由于可编程序控制器坚固、耐用并有看门狗时钟电路的保护。所以, 系统具有较高的可靠性。

系统设有两级人机操作界面, 现场设有单体设备启停等操作按钮, 而在中控室控制计算机上, 设有设备自动/手动操作界面, 在手动方式下, 现场设备可根据操作人员的指令对现场设备进行单体启停。在自动方式下, 系统将在保护方式下运行。这样系统就实现了设备的两级操作。另外, 用户可根据运行状况对系统运行参数进行人工干预控制。两级操作界面以操作柜面板上就地 远程操作按钮为分界面。

电器系统 配电系统接线方式: 采用三相四线制供电。负荷: 系统的总装机容量 97.2 kW, 稳定运行时的实际功耗 41.62 kW。设备的电器控制: 主要选用集中母线供电, 低

压电器保护,无调速,直接启动。系统中进料泵、循环泵、淡水泵、浓水泵、真空泵、电加热器的主电路控制由断路器、接触器和热继电器等电器元件组成主回路系统

5.3.5 压汽蒸馏海水淡化技术的发展趋势

压汽蒸馏发展到今天,已经开始向大型化和多效化方向迈进。这主要得益于蒸汽压缩机技术的不断进步。目前,法国和以色列都拥有日产淡水 3000t 的压汽蒸馏装置设计和制造的经验 and 业绩,这种装置安排的蒸发器效数为 3 效或 4 效,蒸发器的直径最大达到 6m。

海水淡化使中东的产油国家从不毛之地变成了绿洲,这些地区经济的发展和人民生活水平的改善,使得人们对水、电的需求与日俱增,而对水需求的增长速度要大于对电的增长速度。这些地区的气候特点是夏天炎热而冬季偏暖,在炎热的夏季空调用电占了很大的比例,入冬之后电力负荷明显降低,从而出现电力富裕的情况。因此在设计水电联合企业时,要求的水电比越来越高;同时要求淡化装置的造水量可调节范围越来越宽。解决的办法有两种,其一是增大锅炉的供汽量以安排更多的多级闪蒸或多效蒸发装置,另一种方法是保持锅炉的容量不变而安排压汽蒸馏或海水反渗透装置,消耗一部分电力来造水。为了降低压汽蒸馏的造水成本,有效的方法是扩大压汽蒸馏装置的单台设备的造水容量。在这种背景下,阿联酋和美国的科学家提出了设计 11 000t/d 压汽蒸馏装置的设想,如果这个设想得以实施,将成为世界上最大的压汽蒸馏装置。

该压汽蒸馏装置是单效装置^[1],使用一台轴流式压缩机,压缩机功率为 6631kW。蒸发管形式为垂直管,传热系数为 9205kJ/(m²·℃),海水蒸发温度 15℃,蒸汽冷凝温度 50℃,传热管直径 25mm,管长 6.3m,共有传热管 11 000 根,传热面积 21 400m²。尽管该压汽蒸馏装置的造水容量设计得很大,其吨水耗电并不低,原因是蒸发冷凝温度差较大,远远没有达到优化设计。无论如何,这个想法是第一次提出开发超大型化的压汽蒸馏装置,会对日后压汽蒸馏装置的发展起到推进作用。

压汽蒸馏装置所具有的突出优势在于只依靠电力供应即可造水,这是多级闪蒸和多效蒸馏技术所无法比拟的。但随着近年来膜技术的飞速发展,反渗透海水淡化装置的设备投资、运行成本等下降很快,这就使得在海水淡化技术领域,压汽蒸馏技术与反渗透技术的竞争中逐步地处于劣势地位,但是,在其他一些技术领域,尤其是在环保、食品的行业,其应用前景仍然是非常广泛的。

参 考 文 献

- 1 Homig H E. Seawater and Seawater Distillation. Germany: Vulkan-Verlag · Essen, 1978, 126
- 2 Spiegler K S. Principles of Desalination. New York: Academic Press, 1966, 77
- 3 Chemiker Zeitung, Chemische Apparatur, 1967, 91, 263
- 4 Barba D. Proc. 5th Int. Symp. Fresh Water from the Sea, 1976, 2, 39
- 5 Homig H E. Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie, 2th ed. Germany: Vulkan Verlag, 1967, 89
- 6 Al Shammari M., Safar M. Desalination, 1999, 126, 45
- 7 Morsy H., Larger D., Genther K. Desalination, 1994, 96, 59
- 8 Rautenbach R., Artz B. Desalination, 1985, 56, 261
- 9 El Dessouky H., Alttouney H. Desalination, 1997, 114, 253
- 10 阮国岭, 初育章. 国家海洋局天津海水淡化研究所内部研究报告. 天津: 2003
- 11 化学工程手册编委会. 蒸发与结晶. 见: 化学工程手册. 第二卷, 第九章. 北京: 化学工业出版社, 1989, 12
- 12 Bernhard Milow, Eduardo Zarza. Desalination, 1996, 108, 51

- 13 Temstet C, Canton G, Laborie J. Desalination, 1996, 105: 109
- 14 El-Nashar A M, Qamhiyeh A A. Desalination, 1995, 101: 231
- 15 Meadams M H. Heat Transmission, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1954. 86
- 16 David W. The International Desalination & Water Reuse, 1995, 5 (1): 11
- 17 王世昌. 海水淡化工程. 北京: 化学工业出版社, 2003. 30
- 18 王俊鹤, 李鸿瑞, 周迪颢. 海水淡化. 北京: 科学出版社, 1978. 56~75

第6章 冷冻法海水淡化技术与工程

6.1 冷冻法海水淡化原理

6.1.1 冷冻法淡化原理简介

冷冻法脱盐技术在上世纪五六十年代曾被认为是最有希望的海水淡化技术，在各国被广泛研究，但因设备和操作复杂，投资过高而没有得到广泛的使用。冷冻法淡化技术的原理是基于无机盐和有机杂质在水中的分配系数比冰中的分配系数大一到两个数量级的性质。一般来说，当水中含无机盐或其他有机质，会降低其冰点。如果将水冷却到冰点以下，则纯净的水先结成冰，而无机盐或其他有机杂质会留在原液中。当液体温度继续下降，随着大部分水逐渐结成冰，原液中盐的浓度越来越高，到一定浓度后水和无机盐或其他有机质会一起结晶，如图6-1所示。

一般物质在水的不同相中分配系数不同，且水能够形成强氢键，所以水结冰时为了达到最稳定的状态，水分子之间紧密结合而无机物等杂质会被挤出。在结冰过程不太快、温度变化缓慢的情况下，冰块内部所含盐分很少，冰块经过洗涤、加热溶解就可以管道形式输送到所需要的地方。事实上，冷冻法所产淡水中带的盐分大部分是因为冷冻过快或未充分洗掉冰表面的盐水而造成的。

图6-1所示为NaCl水溶液的盐水相图。它揭示了在盐水体系中，盐水组成和温度之间的关系。图中盐水从点1冷却到点2将开始结冰。进一步冷却，随着冰块的不增长盐水浓度会逐步提高到临界点3，更进一步的冷却会得到冰、盐和浓溶液的混合物。最后会导致冰盐固溶体的出现，即水和盐一起以固体形式析出来。

在图6-1中，整个区域被分为四个块：即溶液区、冰和盐的固溶体区、冰和盐水混合物区、盐和盐水混合物区。具体过程是得到纯化的冰还是结晶得到盐，将由盐水的起始浓度决定。从NaCl的盐水相图可知，冷冻海水可产生纯度相当高的冰，而盐水的浓度会逐渐提高，一直到共晶点3，在该点氯化钠的浓度达到23.3%。再冷冻将导致23%固溶体的生成。到达这一共晶点，淡化产量也到了极限，此时能回收原海水中85%的水。但是，在实际操作中一般只能取20%。

极限淡化产品百分比 = $[1 - (3.5 \div 23.3)] \times 100 = 85\%$

冷冻法对有机分子的去除

爱喝冷饮的人都知道，如果啤酒或果汁饮料冰凉过头，有时摇晃一下就会结冰。仔细观

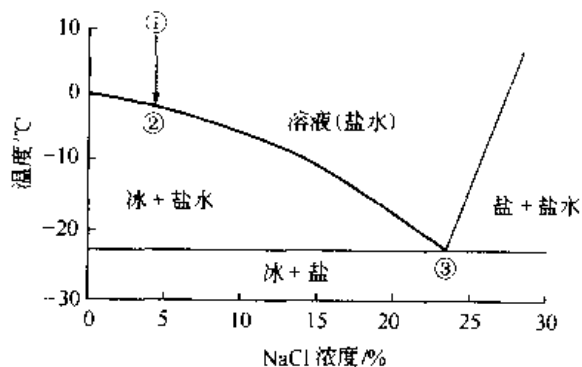


图6-1 NaCl水溶液盐水相图

察会发现,新结冰的针状晶体是无色的,而剩余的液体颜色加深。完全冻成冰的饮料融化时,先融化的液体颜色很深,随着融化时间的推移,最后只留下白白的冰。这些现象说明,当有机物的水溶液部分冷冻时,冰块几乎不带走有机物,而留在剩余的水中

分子的扩散速度在冷冻法分离有机物的过程中起到很重要的作用^[1,2]。为了达到分离目的,溶液中有有机分子的扩散速度必须大于冰的前沿生长速度。否则,这些溶解物会和冰块一起冻起来或以液体形态包裹在冰块里头。所以,希望尽量去除大的有机分子,则冷冻速度不能太快。因为分子的扩散速度与分子量的平方成反比。好在有毒的有机物三氯甲烷等大都为较小的分子而容易分离,不会影响冷冻法在海水淡化中的应用。

冷冻法中微生物的去除

冷冻结晶法可以去除微生物。研究表明^[1,4],冷冻法去除微生物,不是因为它杀死了细菌,而是它排除了细菌。冬季冷冻保存的冰块里头很少带有细菌,这可能和冰的结晶有规律地生长而挤出微生物有关。

冷冻法中悬浮颗粒的去除率

多项研究结果显示^[1,5],存在一个临界冰结晶速度,如果冰的前沿增长速度低于该值,那么水中的悬浮颗粒可以被完全排除。

6.1.2 冷冻法淡化技术分类

冷冻法海水淡化,可分为自然冷冻法与人工冷冻法两大类。

自然冷冻法是利用冬季海水自然冻结结冰,取冰融化而得淡水。此法虽受季节及地区限制,但因无需消耗能量,而且产量很大,可以因地制宜加以采用。例如我国渤海仅辽东湾一地,每年冬季结冰量可达 $2.5 \times 10^9 \text{ m}^3$ ^[6],脱盐率最高可达 95%。如果能解决经济的收集和贮存方法,将可开辟一种新的水源。

人工冷冻法可分为:

直接冷冻法——冷冻剂与海水直接接触而使海水结冰;

间接冷冻法——利用低温冷冻剂与海水进行间接热交换使海水冻结结冰。

根据冷冻剂的不同,直接冷冻法又可分为以下几种。

(1) 真空蒸发式直接冷冻法——以水本身为冷冻剂,部分海水绝热汽化,使其余海水温度降低而结冰。在 0°C 附近,水的汽化潜热约为 2510.4 kJ/kg ,冰的凝固热约为 334.7 kJ/kg 。每 1 kg 水汽化,约可使 7.5 kg 水结冰。根据促使汽化方法的不同,又分为:①蒸汽压缩式真空冷冻法;②蒸汽吸收式真空冷冻法。

(2) 二次冷媒直接接触冷冻法——外界加入冷冻剂使海水结冰。根据冷冻剂作用原理不同,又分为:①加入冷冻剂法,由冷冻剂(常用为正丁烷)汽化吸热使海水冻结结冰;②形成水合物法,由冷冻剂与水形成水合物晶体,而使水自海水中分离出来。因形成水合物的概念与冷冻法有所不同,将留待后面第 12 章单独讨论。其他各法,在后面分别加以介绍。

6.1.3 冷冻法海水浓缩率

冷冻法是从低温热源往高温热源放出热量的不可逆冷冻循环。理想不可逆冷冻循环所需能量与淡水收率(所得淡水量与海水中的水量之比)的关系如图 6-2 所示,图中实线是结晶析出的冰立即与海水分离的情况;虚线是对应于淡水收率时,浓海水与冰在一定的结晶析出操作温度下混合的情况;数字 1、2、3 表示过冷度为 0°C 、 3°C 、 6°C 时计算的数值。从

图 6-2 中可以明显地看出：实线淡水收率在 0.6~0.8 和虚线淡水收率在 0.4~0.6 时，所需理论能量最低。

实际生产过程难以做到冰与海水立即分离，因此，在冷冻法海水淡化操作中，使海水浓缩倍数控制在 2 左右较为合理。

6.1.4 冷冻法淡化的优缺点

人工冷冻法自 1944 年提出以来，由于方法本身的若干特点，引起了人们的重视，并且得到了发展。目前世界上已有不少国家建立了冷冻法海水淡化中、小型试验工厂。但这一方法也存在若干缺点，目前还不宜于大规模应用。

(1) 优点

① 由于冰的融化热为 334.7 kJ/kg ，仅是水的汽化热（在 100°C 时为 2259.4 kJ/kg ）的 $1/7$ ，理论上过程本身所需能量要比蒸馏法低。根据某试验工厂的蒸汽压缩式真空冷冻法海水淡化装置的运转结果，所需能量约为 $12.7 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ ；

② 由于在低温下操作，对所用材料的腐蚀轻，所以可以应用软钢、塑料及铝合金等廉价的结构材料；

③ 由于排出的腐蚀生成物大为减少，因而避免了污染环境，例如对海洋生物有致命危害的铜就可大为减少；

④ 没有结垢问题，故可省掉除钙、镁的预处理。

(2) 缺点

① 从冷冻过程中除去热量要比加热困难得多；

② 为了除去妨碍冰结晶生成的热量，必须尽可能地扩大传热界面；

③ 含有冰结晶的悬浮体，输送、分离、洗涤困难，在输送过程中冰晶有可能长大，堵塞管道；

④ 必须消耗部分产品淡水，用来洗涤冰结晶，才能保证产品水质。

6.2 冷冻法淡化流程

6.2.1 间接冷冻法

间接冷冻法流程如图 6-3 所示，海水经预冷后进入冷冻室（结晶罐）内，再与蛇管内的冷冻剂进行间接热交换，进一步降低温度，直至冰晶析出，冰和浓海水组成的淤浆，送往洗涤装置内加以洗涤分离，浓海水经热交换器排出，洗净的冰

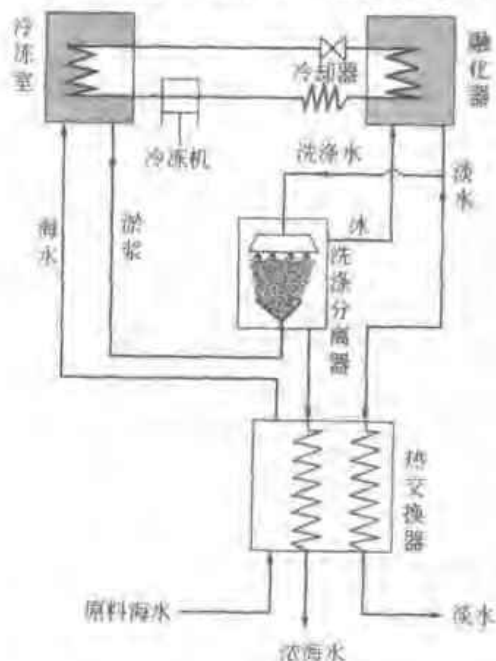


图 6-3 间接冷冻法流程

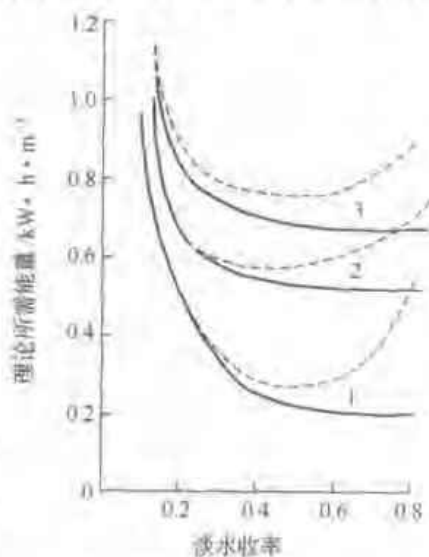


图 6-2 理想不可逆冷冻循环所需能量与淡水收率的关系

晶则在融化器内融化成淡水，该淡水少部分作为洗涤用水而送往洗涤分离器，余下的大部分淡水则经热交换器作为产品排出。冷冻剂自成单独系统循环使用。

间接冷冻法存在的一些缺点有：

- ① 因为是间接换热，要求换热面积较大；
- ② 换热面上有冰结晶，换热系数小，换热速度慢；
- ③ 从换热面上取下冰晶，易损伤金属壁面。

6.2.2 蒸汽压缩式真空冷冻法

此法自 1960 年开始研究，目前已投入商业化使用。一个日产淡水 380m^3 的实验淡化装置流程如图 6-4 所示。装置的主体为水转化器和对流洗涤塔。水转化器为高 6m，直径 4m 的圆筒，底部为带有旋转喷射搅拌的绝热真空结晶罐，上半部圆周边缘为融化槽，顶部有一风量为 $1 \times 10^4 \text{m}^3/\text{min}$ 的主压缩机。对流洗涤塔为高 5.8m 的同心圆筒结构，外筒直径 1m，内筒直径为 1.8m。海水进入脱气塔，经脱气处理后进入多层铝质波纹板型热交换器，被产品淡水和浓海水预冷至 -0.56°C ，喷入结晶罐中，罐内压力为 3mmHg（海水冰点时水蒸气压力， $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$ ），部分水汽化而吸热，致使部分海水结冰，控制浓缩率在 2 左右，生成的冰-浓海水淤浆自底部进入对流洗涤塔，冰晶在上升过程中，被从顶部喷下的洗涤水洗涤，洗净的冰晶在塔上部被旋转的刮刀集中到融化槽，融化后即成为淡水。部分淡水作为洗涤水从洗涤塔顶部喷下，大部分经热交换器作为产品排出。浓海水从洗涤塔中部流出，经热交换器排出。冷冻剂在辅助冷冻机与冷却蛇管之间循环，除去外部进入系统的热量，以维持操作在低温下进行。所得淡水的浓度为 323mg/L 。在冷冻法海水淡化中，这是被认为最有发展前途的一种方法。

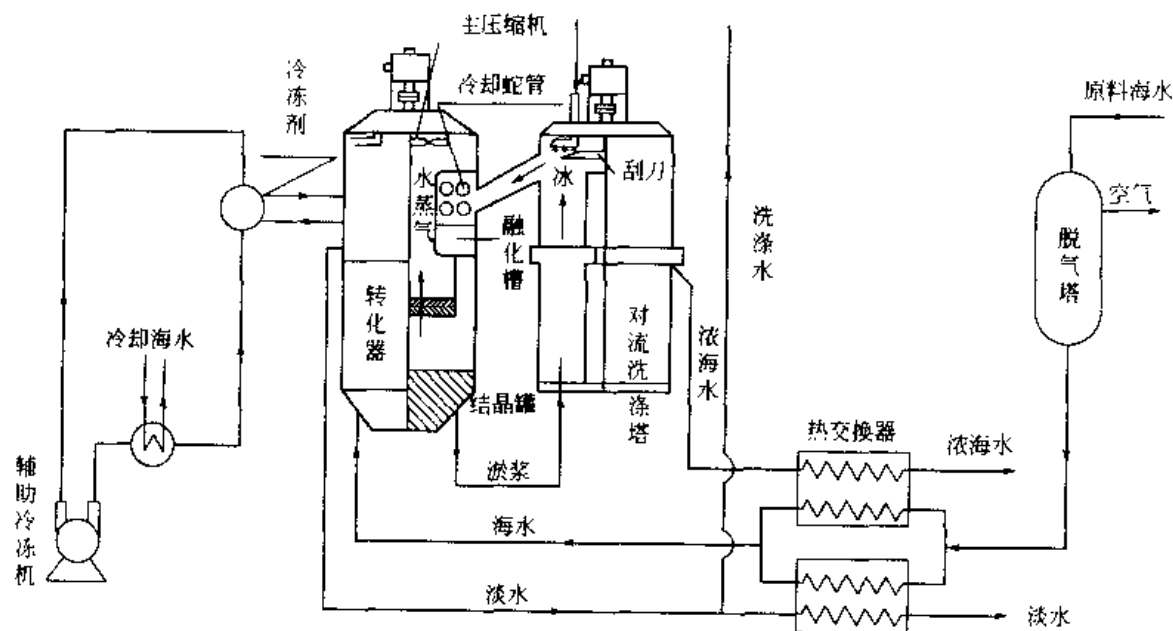


图 6-4 蒸汽压缩式真空冷冻法淡化装置流程

6.2.3 蒸汽吸收式真空冷冻法

此法 1960 年开始试验运转。一个日产淡水为 57m^3 的试验装置流程如图 6-5 所示。以

30%的溴化锂水溶液为吸收剂，当吸收冷冻器所产生的水蒸气，使海水不断汽化而冻结成冰，稀释了的吸收剂经浓缩再生后循环使用。吸收剂再生时所得淡水，并入产品淡水中。由洗涤塔分离出的浓海水，一部分循环进入冷冻器内，以维持器内淤浆浓度为13%~20%左右，其余部分经热交换后排走。

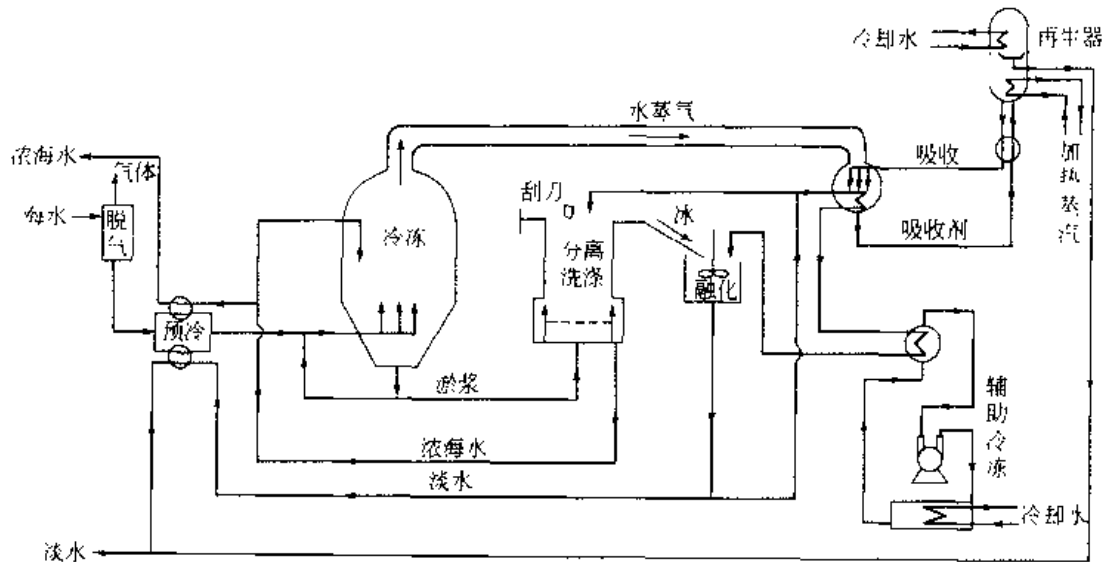


图 6-5 蒸汽吸收式真空冷冻法淡化装置流程

6.2.4 丁烷冷冻法

上述的真空冷冻法，是以海水中的水作为冷冻剂，因为处理大量的低压水蒸气，压缩机容量就受到限制，其单位设备生产淡水的能力，被局限在 $1100\text{m}^3/\text{d}$ 之内。为了提高单位设备生产能力，采用正丁烷为冷冻剂的丁烷冷冻法。虽然正丁烷的汽化热只有水的1/6（表6-1），但其比容非常小，压缩机的处理量有可能是真空冷冻法的800倍，因而单位设备生产淡水能力就可提高一百多倍。

表 6-1 正丁烷的部分物理特性

分子式	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	沸点	-0.6°C
相对分子质量	58.12	汽化热	403.13kJ/kg
相对密度	0.5992		

自1946年提出丁烷冷冻法之后，不仅作为海水淡化的方法，而且作为海水冷冻浓缩制盐的方法，已有装置投入工业化使用，其流程如图6-6所示。

以液态丁烷与预冷的海水在有桨型搅拌机的结晶罐内混合，压力稍低于大气压，丁烷汽化吸热，使海水冻结成冰。冰-浓海水淤浆经离心机分离、洗涤后送入融化器，丁烷蒸汽经主压缩机压缩至 101.33kPa 以上，进入融化器与冰直接接触，丁烷蒸汽液化，冰晶融化。形成的水-丁烷不互溶体系，借相对密度的不同而分开。部分未液化的丁烷气体，再经副压缩机压缩液化。丁烷在过程中循环使用。

热交换器1、2、3中，以汽油作为载热体，与淡水、海水及浓海水直接接触换热，因此，所得淡水不宜饮用。

如果将上述流程略加变更，增加脱丁烷设备，即可获得饮用淡水。已有这种类型的中型

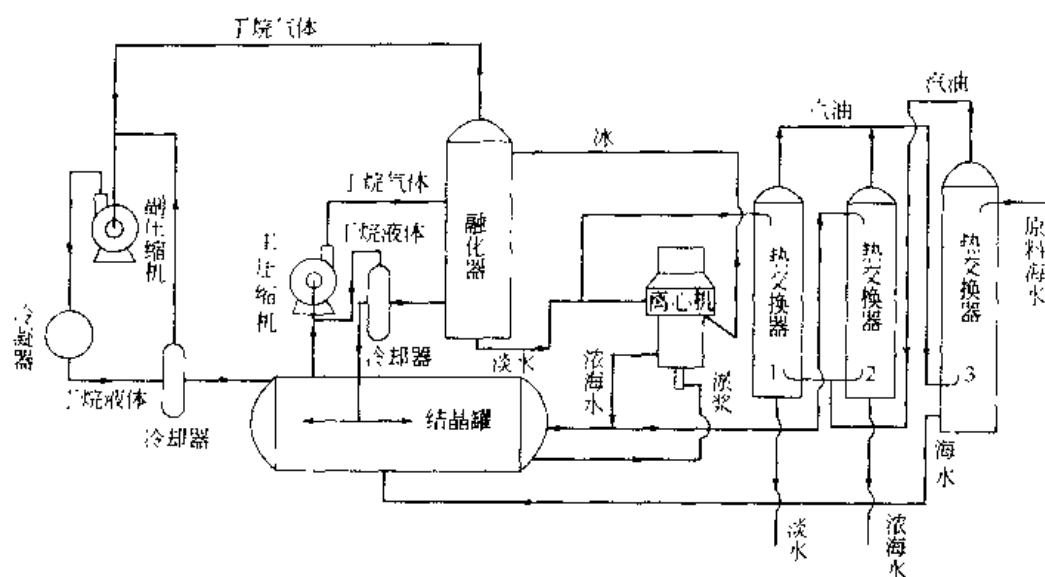


图 6-6 丁烷冷冻法海水浓缩试验装置流程

试验装置。在海水冰点附近时，水蒸气比容为 $3.1 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，正丁烷比容为 $0.39 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

二次冷媒冷冻法对冷冻剂的要求应是：无毒、无味、与水不互溶、沸点接近于水的冰点、价廉等。

6.3 冰晶的生成与洗涤

冰晶的成长速度与洗涤效果，直接影响到淡水的产量与质量。冰晶成长速度快、洗涤效果好，则淡水产量与质量都高，反之则低。所以这是影响冷冻法生产成本的两个重要因素。

6.3.1 冰晶的生成

海水的冰点随其浓度的增加而降低，为了避免 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶的析出并易于分离冰晶，在正常操作时，应控制其冰点在 $-1.95 \sim -4.2^\circ\text{C}$ 之间（见图 6-7）。

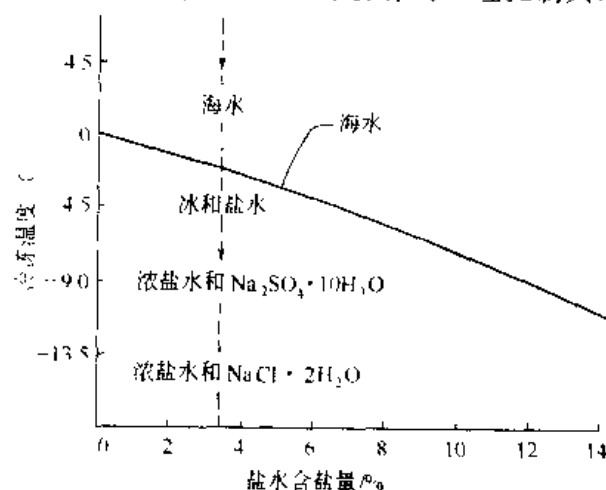


图 6-7 海水的平衡冷冻曲线
箭头表示冷却海水方向

为了使海水中的冰晶生成，必须使海水温度处于其冰点以下的过冷状态。冰晶的成长速度及其形状与过冷却度（过冷的海水温度与冰点之差）有关。

在以静止的海水面为冷却面时，冰晶将成长为六花树枝状结晶。若对海水充分搅拌，同时给以 $0.1 \sim 1.0^\circ\text{C}$ 范围的过冷却度，则析出的是一种粒状结晶，这一结晶的最长直径（ D ）与最短直径（ D' ）和厚度（ h ）的关系，平均为 $D' \cdot D = 0.84$ ， $h \cdot D = 0.53$ 。与平衡态时结晶比较（参见图 6-7），则 $h \cdot D$ 要小于 $c \cdot a$ （ $=0.82$ ），而 $D' \cdot D$ 则近似等于 $a' \cdot a$ （ $=0.87$ ）。这一事实表明：

粒状结晶在大气中于准平衡态下，有成长为正六角柱状结晶的倾向。

经显微镜观察，冰晶直径在 0.4~2mm 之间，其中大部分是在 0.6~0.8mm 之间。

粒状结晶的成长速度，若以结晶直径 (D) 成长速度 ($\frac{dD}{d\tau}$) 与过冷却度 (ΔT) 的关系表示，经推导为：

$$\frac{dD}{d\tau} = 2.83 \times 10^{-4} \Delta T \quad (\text{cm} \cdot \text{s}) \quad (6-1)$$

将水、2%食盐水及根据式 (6-1) 算得的海水中冰晶的直径成长速度与过冷却度的关系示于图 6-8。图中可以看出，在食盐水和海水中的冰晶成长速度要比水中的慢。这一事实表明，由于盐离子被排斥在结晶的界面之外，界面处盐浓度要高于溶液的盐浓度，因而在冰界面处的冰点温度也就低于相应浓度溶液的冰点温度。因结晶成长过程所伴随着的扩散传质，是受界面盐浓度的影响；而冰结晶放出潜热的热传递，则受界面的冰点温度与溶液温度之差的影响。盐浓度愈高，传热与传热速度愈慢。因此，冰结晶的成长速度随溶液盐浓度的增加而降低。

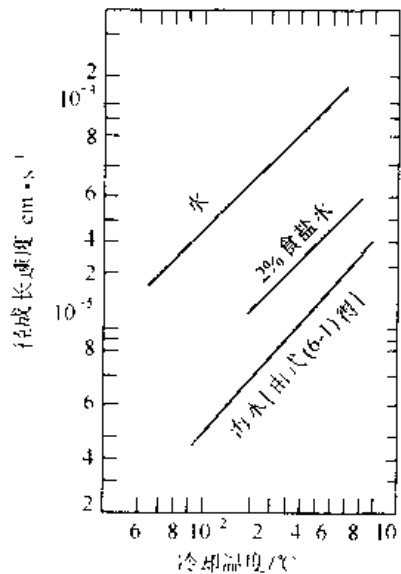


图 6-8 粒状冰结晶的径成长速度

为了使分离与洗涤操作容易进行，以析出粒状冰晶为宜，因而，结晶罐内的过冷却度，应控制在 0.1~1℃ 之间。因为冰晶的成长速度还与结晶的总表面积成正比关系，因而，结晶罐内晶体的含量、滞留时间及冷冻速度都会影响到冰晶的成长速度。

6.3.2 冰晶的洗涤

为了使由冷冻法所获得的淡水含盐量足够低，必须对冰晶进行洗涤，将冰晶表面附着的、晶粒间隙内包藏的以及由于毛细管作用而吸持的浓海水尽量洗净。

洗涤效率较高的设备为连续对流洗涤塔，如图 6-9 所示。从塔的下部送入冰-浓海水淤浆，从塔的顶部喷下洗涤水，冰晶浮在塔的上部形成粒子层，浓海水由塔中部壁上的排水口排出，被洗净的冰晶在塔顶处被转动的刮板集中，送往融化槽。操作中应适当控制洗涤水的喷淋量、冰-浓海水淤浆的进料量与冰晶的上升速度，既保证冰晶洗净，又使洗涤水（即产品淡水）用量最省。洗涤水的用量约为生产淡水的 2%~16%。

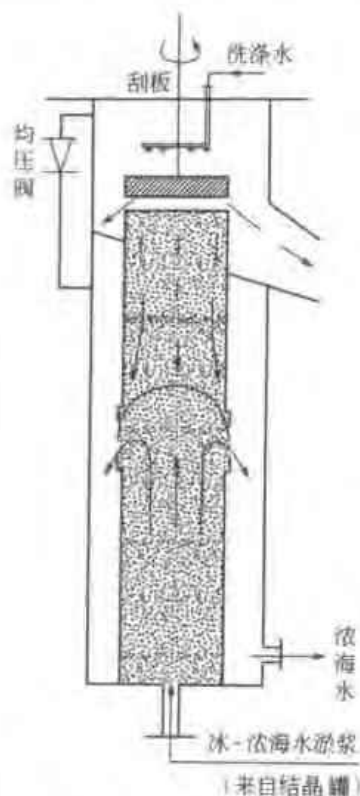


图 6-9 连续对流洗涤塔示意

参 考 文 献

- 1 Conlon W M, Cheng C N. Purified Water Dispensers for Refrigerator, 40th International Appliance Technical Conference, California, 1989, 173
- 2 Taylor S. Ice-Water partition coefficients for RDX and TNT. USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, CRREL Report 89-8, ADA 209 958, 1989
- 3 Cox G F N. Brine drainage and initial salt entrapment in sodium chloride ice. USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, CRREL Report 343, ADA 021 765, 1975
- 4 Martel C J. Development and design of sludge freezing beds. USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, CRREL Report 88-20, ADA 209 953, 1988
- 5 Sedgwick W T. Principle of Sanitary Science and the public Health. New York: MacMillan, 1903, 251
- 6 Corte A E. Journal of Geophysical Research, 1952, 57 (3): 1085
- 7 Uhlmann D R, Chalmers B, Jackson K A. Journal of Applied Physics, 1964, 35 (10): 2986
- 8 王俊鹏, 李鸿瑞, 周迪顺等. 海水淡化. 北京: 科学出版社, 1978, 91~97

第3篇 膜法海水淡化技术与工程

第7章 反渗透和纳滤海水淡化技术与工程

7.1 绪言

7.1.1 发展概况

1953年初, C. E. Reid 建议美国内务部把反渗透 (RO) 的研究纳入国家计划。1956年, S. T. Yuster 提出从膜表面撤出所吸附的纯水作为脱盐过程的可能性。1960年, S. Loeb 和 S. Sourirajan 制得了世界上第一张高脱盐率、高通量的不对称醋酸纤维素反渗透膜^[1-3]。

1970年美国 DuPont 公司推出由芳香族聚酰胺中空纤维制成的“Permaplex”B-9 渗透器, 主要用于苦咸水脱盐, 之后又开发了 B-10 渗透器, 用于海水一级脱盐。与此同时 Dow 和东洋纺公司先后开发出三醋酸纤维素中空纤维反渗透器用于海水和苦咸水淡化, 卷式反渗透元件由 UOP 公司成功地推出^[4-6]。

虽然复合膜的研究从 20 世纪 60 年代中就开始了, 但直到 1980 年 Filmtec 公司才推出性能优异的、实用的 FT-30 复合膜; 20 世纪 80 年代末高脱盐率的全芳香族聚酰胺复合膜工业化; 20 世纪 90 年代中, 超低压高脱盐全芳香族聚酰胺复合膜开发进入市场。

纳滤 (NF) 膜的研究始于 20 世纪 70 年代中, 20 世纪 80 年代中商品化, 主要是芳香族聚酰胺和磺化聚醚砜复合纳滤膜、醋酸纤维素不对称纳滤膜等。

我国对反渗透的研究始于 1965 年, 纳滤的研究始于 20 世纪 80 年代末, 虽然有一些膜产品, 但性能比国际上仍有较大差距。

7.1.2 渗透和反渗透

能够让溶液中一种或几种组分通过而其他组分不能通过的这种选择性膜叫半透膜。当用半透膜隔开纯溶剂和溶液 (或不同浓度的溶液) 的时候, 纯溶剂通过膜向溶液相 (或从低浓度溶液向高浓度溶液) 有一个自发的流动, 这一现象叫渗透。若在溶液一侧 (或浓溶液一侧) 加一外压力来阻碍溶剂流动, 则渗透速度将下降, 当压力增加到使渗透完全停止, 渗透的趋向被所加的压力平衡, 这一平衡压力称为渗透压。渗透压是溶液的一个性质, 与膜无关。若在溶液一侧进一步增加压力, 引起溶剂反向渗透流动, 这一现象习惯上叫“反 (逆) 渗透”, 如图 7-1 所示。

从热力学可知, 当在恒温下用半透膜分隔纯溶剂和一溶液时, 膜两侧在压力 p'' 下, 则溶液侧溶剂的化学位 $\mu_1(p'')$ 可表示为:

$$\mu_1(p'') = \mu_1^*(p'') + RT \ln \alpha_1 \quad (7-1)$$

式中, $\mu^*(p'')$ 为纯溶剂的化学位; α_1 为溶液的活度。

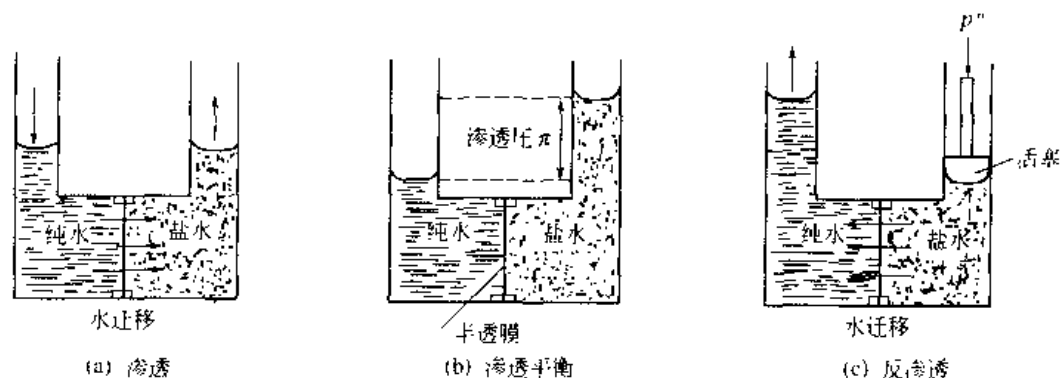


图 7-1 反渗透原理示意

从渗透平衡可以推出渗透压的公式为：

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \ln a_1 \approx n_2 RT \quad (7-2)$$

式中， V_1 为偏摩尔体积； n_2 为溶质质量摩尔分数（稀溶液）。

据用一超过渗透压无限小的压力使纯水体积 dV 从溶液侧向溶剂侧传递所做的功为 dW ，可计算任何浓度的溶液分离所需的最低能量：

$$dW = -\pi dV \quad (7-3)$$

可以推出，常温下海水淡化的最低能耗为 $0.7 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 左右。

7.1.3 反渗透和纳滤膜及组器件^[5,26]

反渗透膜主要分两大类：一类是醋酸纤维素膜，如通用的醋酸纤维素-三醋酸纤维素共混不对称膜和三醋酸纤维素中空纤维膜；另一类是芳香族聚酰胺膜，如通用的芳香族聚酰胺复合膜和芳香族聚酰胺中空纤维膜。

醋酸纤维素类膜的优点是制作较容易，价廉，耐游离氯，膜表面光洁，不易结垢和污染等；缺点是应用 pH 范围窄，易水解，操作压力要求偏高，性能衰减较快等。多用于地表水和废水处理方面。

芳香族聚酰胺类复合膜的优点是脱盐率高，通量大，应用 pH 范围宽，耐生物降解，操作压力要求低等；缺点是不耐氧化，氧化后性能急剧衰减，抗结垢和污染能力差等。广泛应用于纯水和超纯水制备、工业用水处理等方面。

膜的外形有膜片、管状和中空纤维状。用膜片可制备板式和卷式反渗透器，用管状膜制备管式反渗透器，用中空纤维膜制备中空纤维反渗透器。目前广泛应用的是卷式和中空纤维反渗透器，板式和管式仅用于特种浓缩处理场合。

纳滤膜和组器件与反渗透的基本类同。

7.1.4 反渗透过程的特点和应用

反渗透是一高效节能技术。它是将进料中的水（溶剂）和离子（或小分子）分离，从而达到纯化和浓缩的目的。该过程无相变，一般不需加热，工艺过程简便，能耗低，操作和控制容易，应用范围广泛。

该技术由于渗透压的影响，其应用的浓度范围有所限制，另外对结垢、污染、pH 值和氧化剂的控制要求严格。

主要应用领域有海水和苦咸水淡化, 纯水和超纯水制备, 工业用水处理, 饮用水净化, 医药、化工和食品等工业料液处理和浓缩以及废水处理等。

7.1.5 纳滤过程的特点和应用

纳滤膜的孔径在纳米级内, 同时其中有些膜对不同价阴离子的 Donnan 电位有较大差别, 其截留分子量在数百, 对不同价的阴离子有显著的截留差异, 可让进料中部分或绝大部分的无机盐透过。这些特点, 使纳滤在水软化、有机低分子 (相对分子质量: 200~1000) 的分级浓缩、有机物的除盐净化和浓缩等方面有独特的优点和明显节能效果。

7.2 反渗透和纳滤的分离机理

7.2.1 反渗透的分离机理

7.2.1.1 溶解扩散模型

该模型假设膜是完美无缺的理想膜, 高压侧浓溶液中各组分先溶于膜中, 再以分子扩散方式通过厚度为 δ 的膜, 最后在低压侧进入稀溶液, 如图 7-2 所示。

在高压侧溶液-膜界面的溶液相及膜相的水和盐的浓度分别为 c_w 、 c_s 和 c'_{wm} 、 c'_{sm} , 在低压侧溶液-膜界面的溶液相及膜相的水和盐的浓度分别为 c''_w 、 c''_s 和 c''_{wm} 、 c''_{sm} , 同时设溶液和膜面之间水和盐能迅速建立平衡关系并遵循分配定律:

$$\frac{c'_{wm}}{c'_w} = \frac{c''_{wm}}{c''_w} = K_w \quad (7-4)$$

$$\frac{c'_{sm}}{c'_s} = \frac{c''_{sm}}{c''_s} = K_s \quad (7-5)$$

式中, K_w 的 K_s 分别为水和溶质在膜与溶液间的分配系数。则任意组分 (水或盐) 的通量 J_i 主要取决于化学位梯度。

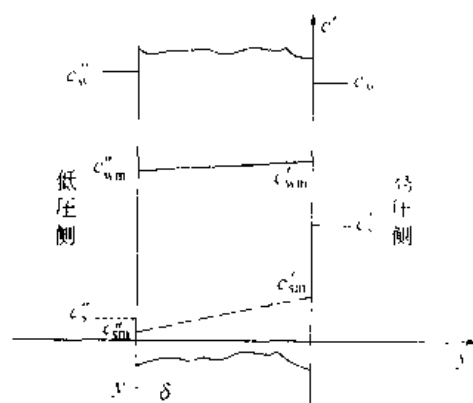


图 7-2 膜内及两侧溶液中的浓度剖面

$$J_i = \frac{D_i c_i}{RT} \times \frac{d\mu_i}{dy} = -\frac{D_i c_i}{RT} \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_{p,T} \frac{dc_i}{dy} + V_i \frac{dp}{dy} \right] \quad (7-6)$$

式中 J_i 组分 i 的通量, $\text{mol} (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

D_i 组分 i 在膜内扩散系数 cm^2/s ;

c_i 组分 i 的浓度, mol/L ;

$d\mu_i/dy$ 化学位梯度;

dc_i/dy 浓度梯度;

dp/dy 压力梯度。

由上式可见, 水和盐传质的推动力有两部分: 浓度梯度和压力梯度。

对于水的传递, 可进一步推导出:

$$J_w = -\frac{D_{wm}c_{wm}\bar{V}_w}{RT}\left[-\bar{V}_w\frac{d\pi}{dy}+\bar{V}_w\frac{dp}{dy}\right] \quad (7-7)$$

$$J_w = -\frac{D_{wm}c_{wm}\bar{V}_w}{RT\delta}(\Delta p - \Delta\pi) \quad (7-8)$$

$$J_w = -A(\Delta p - \Delta\pi) \quad (7-9)$$

式中 J_w ——水的通量, $\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

D_{wm} ——水在膜内的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$;

c_{wm} ——水在膜内的浓度, mol/L ;

Δp ——膜两侧的压力差, MPa ;

$\Delta\pi$ ——膜两侧溶液的渗透压差, MPa ;

A ——膜的水渗透性常数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa})$ 。

对于盐的传递, 可进一步推导出:

$$J_s = -\frac{D_{sm}c_{sm}}{RT}\left[\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial c_{sm}}\right)_{p,T}\frac{dc_{sm}}{dy}+\bar{V}_s\frac{dp}{dy}\right] \quad (7-10)$$

$$J_s = -\frac{D_{sm}c_{sm}\Delta\mu_s}{RT\delta} = -\frac{D_{sm}c_{sm}}{RT\delta}\left(RT\ln\frac{c_s'}{c_s}+\bar{V}_s dp\right) \quad (7-11)$$

$$J_s \approx \frac{D_{sm}K_s}{RT\delta}\Delta c_s \quad (\text{忽略压力推动项}\bar{V}_s dp) \quad (7-12)$$

$$J_s = -B\Delta c_s \quad (7-13)$$

式中 J_s ——透过膜的盐通量, $\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

B ——膜对盐的透过性常数, cm^2/s ;

Δc_s ——膜两侧溶液中盐浓度之差, mol/L 。

该模型基本上可定量地描述水和盐透过膜的传递, 但推导中的一些假设并不符合真实情况, 另外传递过程中水、盐和膜之间相互作用也没考虑。

7.2.1.2 优先吸附-毛细孔流动模型

关于溶液界面张力 (σ) 和溶质 (活度 α) 在界面的吸附量 Γ 的 Gibbs 方程, 预示了在

界面处存在着急剧的浓度梯度:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln\alpha}\right)_{T,A} \quad (7-14)$$

式中, A 为溶液的表面积。

Harkins 等计算了 NaCl 水溶液在空气界面上负吸附产生的纯水层厚度 t :

$$t = -\frac{1000\alpha}{2RT}\left[\frac{\partial\sigma}{\partial(am)}\right]_{T,A} \quad (7-15)$$

式中, α 为溶质的活度系数; m 为溶液质量摩尔浓度。

S. Sourirajan 在此基础上, 进一步提出优先吸附-毛细孔流动模型和最大分离的临界孔径 ϕ ($\phi=2t$), 如图 7-3 所示。

S. Kimura 和 S. Sourirajan 基于优先吸附毛细孔流动模型, 对反渗透资料

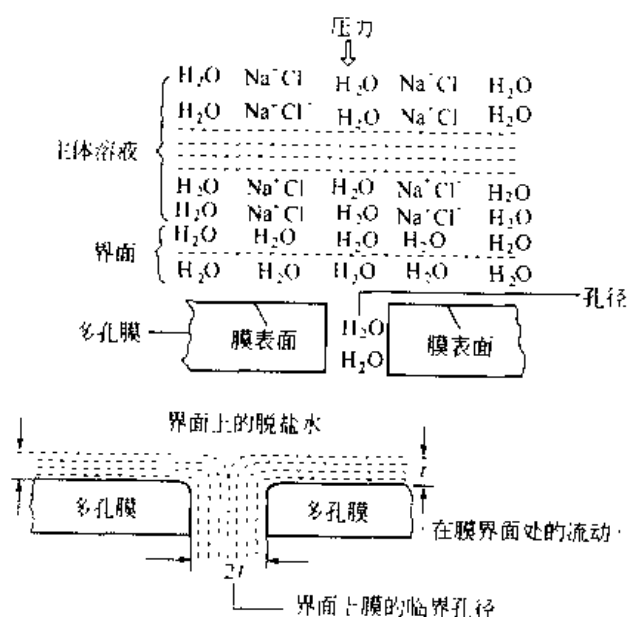


图 7-3 优先吸附-毛细孔流动模型

进行分析和处理,并考虑到浓差极化(见图7-4)提出了一套传质方程式:

$$A = [\text{PWP}] M_w \times S \times 3600 \times \rho \quad (7-16)$$

$$J_s = \frac{D_{sm}}{K\delta} (c_2 X_{s2} - c_3 X_{s3}) \quad (7-17)$$

$$J_w = A [p - \pi(X_{s2}) + \pi(X_{s3})] \quad (7-18)$$

$$J_w = \left(\frac{D_{sm}}{K\delta} \right) \left(\frac{1 - X_{s3}}{X_{s3}} \right) (c_2 X_{s2} - c_3 X_{s3}) \quad (7-19)$$

$$J_w = c_1 k (1 - X_{s3}) \ln \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] \quad (7-20)$$

式中 A —— 纯水渗透性常数, $\text{mol} (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa})$;
 $[\text{PWP}]$ —— 膜面积为 S 、压力为 p 时纯水透过量, $\text{g} \cdot \text{h}$;
 M_w —— 水的相对分子质量;
 S —— 有效膜面积, cm^2 ;
 c_1, c_2, c_3 —— 料液、浓边界层和产水的浓度, mol/L ;
 X_{s1}, X_{s2}, X_{s3} —— 料液、浓边界层和产水中溶质摩尔分数;
 k —— 膜高压侧传质系数, $\text{cm} \cdot \text{s}$ 。

该模型的提出有其理论依据,而传质公式是基于试验给出的,公式推导中的一些假设,仅限于一定的条件。由于以试验为依据,公式有其适用性。

7.2.1.3 形成氢键模型^[2,3]

膜的表层很致密,其上有大量的活化点,键合一定数目的结合水,这种水已失去溶剂化能力,盐水中的盐不能溶于其中。进料液中的水分子在压力下可与膜上的活化点形成氢键而缔合,使该活化点上其他结合水解缔下来,该解缔的结合水又与下面的活化点缔合,使该点原有的结合水解缔下来,此过程不断地从膜面向下层进行,就是以这种顺序型扩散,水分子从膜面进入膜内,最后从底层解脱下来成为产品水。而盐是通过高分子链间空穴,以空穴型扩散,从膜面逐渐到产品水中的。如图7-5中,是以醋酸纤维素膜所示意的。

从聚合物的物理化学和水化学基础提出的这一模型,有一定的说服力。由温度升高引起的水通量增加,据阿累尼乌斯公式进行活化能计算表明该能量正在氢键能范围。但该模型缺乏更多的关于传质的定量描述。

7.2.2 纳滤的分离机理

纳滤膜多数荷电,对无机盐的分离不仅受化学势控制,同时也受电势梯度的影响,确切的传质机理目前尚无定论。传质通道的位置和大小不固定,随机改变的通道称作暂时孔。永久性孔^①与暂时孔之间存在过渡区(孔径约在0.5~10nm),称为过渡态孔。纳滤膜的孔径处于过渡态孔的孔径范围。几个不成熟的机理如下。

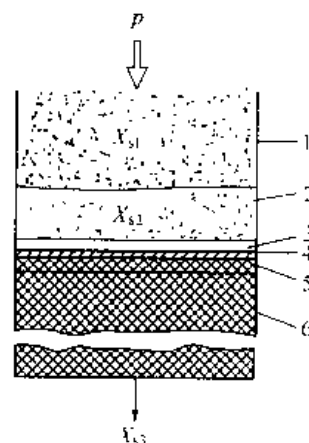


图7-4 稳态操作下反渗透迁移示意

- 1 在操作压力(p)下的主体进料液;
- 2 浓缩边界溶液;
- 3 被优先吸附的界面流体;
- 4 致密的微孔膜表面;
- 5 不太致密的微孔膜过渡层;
- 6 海绵状的微孔膜的疏松层

① 孔的概念是相对的 永久性孔指通常情况下,可确定孔径及孔径分布的孔。

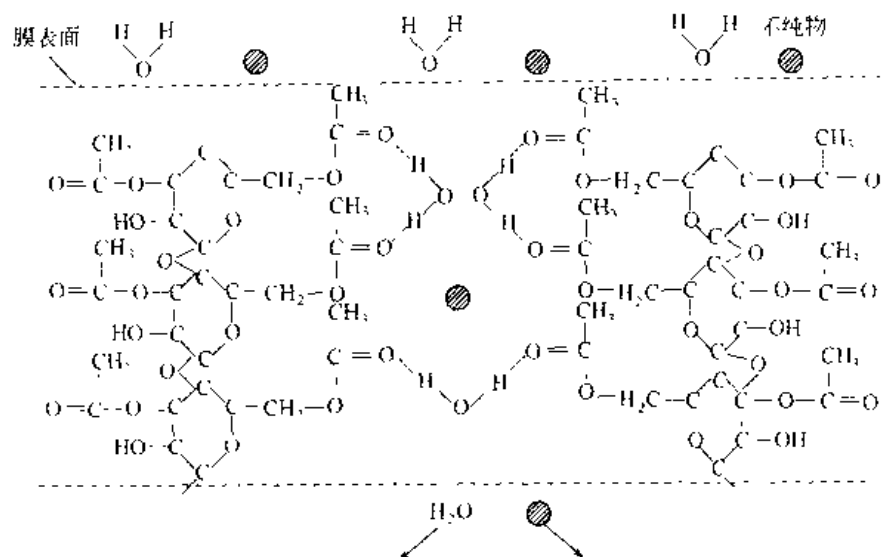


图 7-5 氢键模型示意

7.2.2.1 Donnan 平衡模型^[31,32]

对于荷电膜脱盐，多用 Donnan 平衡模型解释。如图 7-6 所示，这里膜为固定负电荷型。

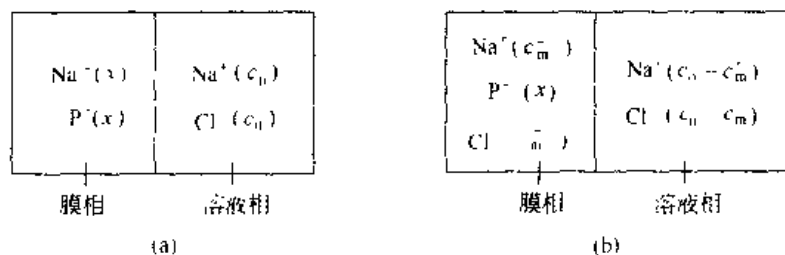


图 7-6 Donnan 平衡模型示意

据电中性原理：
$$c_m^- = x + c_m^- \quad (7-21)$$

据膜和溶液中离子化学位平衡可得：

$$c_0^+ \gamma_0^+ = c_m^+ \gamma_m^+ \quad (\text{对大量液相}) \quad (7-22)$$

$$\gamma_0^+ (c_0 - c_m^-)^2 = c_m^+ \gamma_m^+ \quad (\text{对有限液相}) \quad (7-23)$$

式中 c_0 、 c_m^+ 、 c_m^- 和 x 分别为原液相、平衡后膜中液相及膜相荷电离子的浓度， mol/L ；

γ_0^+ 、 γ_0^- 和 γ_m^- 分别为原液相、平衡后液相及平衡后膜相内离子的活度系数。

通常认为借助于排斥同离子的能力，荷电膜可用于脱盐，经研究发现，只有稀溶液，在压力下通过荷电膜时，有较明显的脱盐作用，最佳脱盐率为：

$$R = 1 - \frac{c_0^-}{c_0^+} \quad (7-24)$$

但随着浓度的增加，脱盐率迅速下降。二价同离子的脱除比单价同离子好，单价同离子的脱除比二价反离子的好。

该模型以 Donnan 平衡为基础来说明荷电膜的脱盐，虽有所依据，但 Donnan 平衡是平衡态状况，而对于在压力下透过荷电膜的传质，还不能从膜、进料及传质过程等多方面来定量描述。

Bhattacharyya 和 Cheng 提出的 Danner 平衡模型预示纳滤膜的截留率是膜荷电量、料液溶质浓度和离子电荷数的函数。该模型没有考虑扩散和对流的影响,而扩散和对流在荷电纳滤膜过程中也起着很重要的作用。

7.2.2.2 固定电荷模型 [10-11]

Teorell, Meyer 和 Sisvers 共同提出固定电荷模型 (TMS 模型) [10-11]。该模型在离子交换膜、荷电反渗透膜和超滤膜中得到应用。模型建立在以下假设基础上,假设膜是均质的无孔膜,膜中的固定电荷是均匀分布的,同时也不考虑膜孔径等结构参数,认为离子浓度和电势能在传质方向有一定梯度。该模型与广义 Nernst Planck 方程结合可以预测纳滤膜的离子截留率。

7.2.2.3 空间电荷模型 [10-11]

空间电荷模型 (space-charge pore model, SC 模型) [10-11]。假设膜为贯穿性毛细管通道组成的有孔膜,电荷分布在毛细管通道的表面,离子浓度和电势能除在传质方向不均匀分布外,在孔的径向也存在电势和离子浓度的分布,这种分布符合 Poisson Boltzmann 方程。孔径、毛细管表面电荷密度和离子浓度是空间电荷模型的三个重要参数。为了能够预测膜的截留性能,必须要有方法解开 Poisson-Boltzmann 方程,同时与 Nernst-Planck 方程相结合。

7.3 反渗透膜和纳滤膜

7.3.1 膜材料

膜的基本性能都取决于膜材料(如强度、耐热性能、化学性能、传质性能等)。从这点上讲,没有好的膜材料就得不到满意的膜,所以膜材料的选择、合成或改性、表征和评价等就是非常必要的。

到目前为止,国际上通用的反渗透、纳滤膜材料主要有醋酸纤维素(CA)和芳香族聚酰胺(α -PA)两大类,另外在开发过程中也制备过其他一些材料的膜,为了简明,以表 7-1 和表 7-2 分别以不对称膜和复合膜来加以说明。

表 7-1 不对称膜的发展概况 [10-11]

年 代	膜 材 料	备 注
1960	CA	Loeb Sourirajan 研制出世界第一张不对称膜
1963	CA	Manglikun 的改性膜
1968	Cl-CTA	Saltonstall 研制的共混膜
1968	α -PA	美国 Monsanto, DuPont 公司发现其优异 RO 性能
1969	S PPO	美国 General Electric 公司开发的废水处理膜
1970	B-P(α -PA)	Du Pont 公司推出的苦咸水脱盐中空纤维膜
1970	CTA	美国 Dow Chemical 公司的脱盐中空纤维膜
1971	PBI	美国 Celanese Research 公司开发的耐热膜
1972	S PS	法 Phone-poulence, S. A 公司开发的耐热膜
1972	聚哌嗪酰胺	意大利 Credali 公司开发的耐氯膜
1973	B-P(α -PA)	Du Pont 公司推出的海水脱盐中空纤维膜
1970	PI	美国、德国等开发过聚酰亚胺 RO 膜
	PSA	前苏联、中国等开发过聚砜酰胺 RO 膜

注: CA 醋酸纤维素; CTA 醋酸纤维素; α -PA 芳香族聚酰胺; S PPO 磺化聚苯醚; PBI 聚苯并咪唑; SPS 磺化聚砜; PI 聚酰亚胺; PSA 聚砜酰胺; PS 聚砜; PVA 聚乙烯醇; TMC 均苯三甲酰氯; IPC 间苯三甲酰氯; SPES 磺化聚醚砜。

表 7-2 典型复合膜发展概况

年 代	膜 材 料	备 注
1970	NS-100	聚乙烯亚胺与甲苯二异氰酸酯在 PS 支撑膜上形成的复合膜
1972	NS-200	糠醇在酸催化下,在 PS 支撑膜上就地聚合成膜
1975	PA-300	乙二醇改性聚环氧氯丙烷与间苯二甲酰氯界面聚合成膜
1977	NS-300	哌嗪与均苯三甲酰氯和均苯二甲酰氯界面聚合成膜
1980	FT-30	间苯二胺与均苯三甲酰氯界面聚合成膜
1980	PEC-100	糠醇和三羟乙基异氰酸酯在酸催化下就地聚合成膜
1983	NTR-7200	PVA 和哌嗪与均苯二甲酰氯界面聚合成膜
	⋮	
	NTR-7400	S-PES 涂层的 NF 膜
	⋮	
	UTC-20	与 NS-300 类同,哌嗪与均苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯界面聚合成膜
	⋮	
	UTC-70	均苯二胺与 TMC 和 IPC 界面聚合成膜
	⋮	
	UTC-80	均苯二胺与 TMC 和 IPC 界面聚合成膜
1985	NF-40	同 NS-300,哌嗪与均苯三甲酰氯和均苯二甲酰氯界面聚合成膜
	⋮	
	NF-70	同 FT-30,间苯二胺与均苯三甲酰氯界面聚合成膜,膜更疏松
1986	FT-30SW	同 FT-30,间苯二胺与均苯三甲酰氯界面聚合成膜,膜表层更加致密
1995	ESPA 等	低压、节能,同 FT-30,间苯二胺与均苯三甲酰氯界面聚合成膜,膜表层形态不同
1998	LF 型	耐污染,同 FT-30,间苯二胺与均苯二甲酰氯界面聚合成膜,膜表层亲水、荷电不同

由上可以看出对膜材料要求是所成的膜要有高脱盐率和高通量,以满足经济脱盐的要求,要有足够的机械强度,以保证在所承受的压力下正常工作;另外据实际要求,膜材料还应有良好的化学稳定性,以耐水解、耐清洗剂侵蚀、耐强氧化消毒以及可在苛刻条件下应用;要有耐热性,以便能在较高温度下工作;要耐生物降解,以不会因生物的活动而丧失其优异性能;要耐污染,以可长期保持膜的性能,少清洗,长寿命……

膜材料的选择经历了由实验到认识的不断深化过程,最初是较盲目地大量地直接成膜试验,以后逐步从膜的传递机理,材料的结构和性能与膜性能之间关系等来进行预测,下面是选择膜材料的几个方法。

(1) 直接成膜评价 这是最初采用的方法,虽有一定可行性,但由于膜的好坏与制膜全过程有关,一步有误,就得不出正确结论。

(2) 基于溶解扩散机理的选择 由 7.2 节的有关公式可知

$$J_w = -\frac{D_{wm}c_{wm}\bar{V}_w}{RT\delta}(\Delta p - \Delta\pi)$$

$$J_s = -\frac{D_{sm}K_s}{\delta}\Delta c_s$$

材料的 D_{wm} 和 c_{wm} 越大,所成的膜的通量越大;材料的 D_{sm} 和 K_s 越小,所成膜的脱盐率越高。

(3) 基于材料溶解度参数的选择 溶解度参数是聚合物重要的物化性能之一,是聚合物结构中各个基团贡献的加和,表示总体效应,尽管有其局限性,但仍是选择膜材料的重要量

之一，其通用表达式为：

$$\delta_{\text{总}}^{\circ} = \delta_{\text{c}}^{\circ} + \delta_{\text{p}}^{\circ} + \delta_{\text{h}}^{\circ} \quad (7-25)$$

式中， $\delta_{\text{p}}^{\circ}$ 为溶解度参数， $\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}$ ； $\delta_{\text{c}}^{\circ}$ 、 $\delta_{\text{p}}^{\circ}$ 和 $\delta_{\text{h}}^{\circ}$ 分别为其色散、偶极和氢键分量。

膜材料要求亲水特性和疏水特性的平衡。将膜材料的溶解度参数与被分离物质的溶解度参数结合起来选择膜材料，则针对性更好。如若要脱除 A 而使 B 透过膜，则在一定的限度内选择 $\Delta_{\text{AM}} \cdot \Delta_{\text{BM}}$ (Δ_{AM} 与 Δ_{BM} 分别为溶质 A 和 B 与膜材料溶解度参数之差) 最大为好。

(4) 基于优先吸附原理的选择^[12] 在液相色谱柱中，粉末状膜材料为固定载体，用水为载液，是建立水溶液分离用膜材料选择的有效手段。据液相色谱理论，可以求得溶质在界面溶液和本体溶液间平衡分配常数 K'_s 和界面水的体积 V_s ，配合吸附法，可进一步求得界面水层厚度 t_s ，优异的膜材料应有较高 t_s 值和较低的 K'_s 值。表 7-3 给出了几种材料的 K'_s 和 t_s 值。优先吸附原理的缺点在于这里仅是从热力学平衡考虑，没有考虑传递动力学方面。

表 7-3 几种材料的 K'_s 和 t_s 值 (25℃)

参 数	CA	纤维素	PAH	PS
$K'_s (\text{NaCl})$	0.333	0.649	0.525	-
$t_s \times 10^{10} / \text{m}$	9.5	11.7	6.8	8.3

注：PAH—聚酰胺酰胺

另外还有一些选择膜材料的方法，如据极性和非极性参数来选择，据材料亲合性参数的选择，据材料介电常数、折光指数、水吸附性能等的选择等，在此不一一介绍。

7.3.2 膜的分类

基于不同的出发点，膜的分类有许多方法，下面是主要的几种。

据膜传递机理分，有活性膜和被动膜。活性膜是在透过膜的过程中，透过组分的化学性质可改变；被动膜是指透过膜前、后的组分没有发生化学变化。目前所有的反渗透和纳滤膜都属于被动膜。

据膜的材料分，则按材料来命名，反渗透和纳滤有醋酸纤维素及其衍生物膜，芳香族聚酰胺膜，聚酰亚胺膜，磺化聚砜、磺化聚醚砜和磺化聚苯醚膜等。

按制膜工艺分，反渗透和纳滤有溶液相转化膜、熔融热相变膜、复合膜和动力形成膜等，如 CA 膜为溶液相转化膜，CTA 中空纤维为熔融热致相变膜，目前卷式普遍用的为芳香族聚酰胺复合膜。

按膜的结构特点分，反渗透和纳滤有非对称膜和复合膜等，如溶液相转化的 CA 膜，热致相转化的 CTA 中空纤维膜都属非对称膜之列，因其表皮层致密，皮下层呈梯度的疏松；通用的复合膜大多是用聚砜多孔支撑膜制成，而表层致密的芳香族聚酰胺薄层是以界面聚合形成的。

按膜的功能和作用分，反渗透和纳滤膜属渗透膜范畴，渗透压在膜的传递过程中起重大作用。

按膜的使用和用途分，反渗透和纳滤膜又可分为低压膜、超低压膜、苦咸水淡化用膜、海水淡化用膜等许多品种。

按膜的外形分，反渗透和纳滤膜可制成膜片，管状膜和中空纤维膜等形状。

7.3.3 非对称膜的制备和成膜机理

第一张成功的海水淡化用反渗透膜，就是用溶液相转化法制得的非对称CA膜。非对称膜的出现，由于使致密层成数量级的减薄，使膜的传递速度剧增。到目前为止，CA、CTA膜和复合膜的支撑膜仍是非对称膜。

非对称膜片的制备过程包括下面四个主要步骤：一是配制含有聚合物-溶剂-添加剂的三组分制膜液；二是将此制膜液展成一薄的液层，并让其中的溶剂挥发一段时间；三是将挥发后的液层浸入非溶剂的凝胶浴中，使之凝胶成聚合物的固态膜；四是将凝胶的膜进行热处理或压力处理，改变膜的孔径，使膜具有所需的性能。

下面分别对上述四个步骤中的一些机理进行简要讨论。

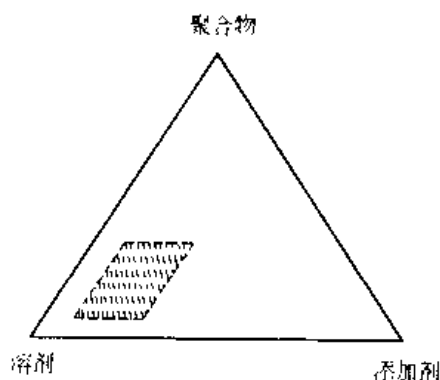


图 7-7 制膜液三元组成相图（示意）

(1) 制膜液 膜是制膜液中聚合物脱溶剂后相转变的产物，所以制膜液是膜的基础。制膜液的组成多用三元相图表示，如图 7-7 所示。

溶剂的作用是溶解膜材料或制膜溶液，在蒸发阶段能较快的蒸发（对反渗透不对称膜而言，对超薄膜无此要求），在膜面处形成一致密层，含量在 50%~90% 左右。

添加剂的作用很重要，它可改变溶剂的溶解能力，即调节聚合物分子在溶液中的状态；在挥发阶段降低制膜液中的溶液的蒸汽压，控制蒸发速率；在凝胶阶段，扩散速度较慢，以调节膜的孔结构和水含量。

几种典型的制膜液配方见表 7-1。

表 7-4 典型制膜液配方（质量分数）

组 分	LS 标准膜	316 型膜	甲酰胺 改性膜	CA-CTA 苦咸水膜	CA-CTA 海水膜	芳香族聚酰胺膜
CA	22.2	17	25	12(10)	12	
CTA				8(10)	8	
芳香族聚酰胺						15
丙酮	66.7	69.5	45	35	35	
Mg(ClO ₄) ₂	1.0	1.45				
H ₂ O	10	12.35				2
甲酰胺			30			
二氧六环				55	55	
甲醇				9(5)	9	
顺丁烯二酸				3(0)	3	
LiNO ₃						7
二甲基甲酰胺(DMF)						70
乙酰胺				(4)		

(2) 溶剂蒸发 刮好的制膜液液层在凝胶之前，是在特定环境中，让溶剂适当挥发，则表层聚合物浓度最高，不良溶剂或添加剂的浓度也相对增加，这样溶剂从下部向表层扩散，添加剂有可能向下扩散，从而在膜横断面上建立了溶剂、聚合物和添加剂的浓度梯度。

溶剂蒸发速度与制膜液和环境、工艺条件有关，如溶剂的浓度、蒸汽压、蒸发潜热、在皮层中扩散速度等，环境的温度、湿度、溶剂氛、空气流动速度等。图 7-8 所示为蒸发速度

常数图。

实际工作中,可进行蒸发速度与溶剂和添加剂的沸点和蒸发潜热、制膜液温度、环境温度和湿度、环境气氛、空气流动等之间关系的研究,并将其与以后的热处理等联系,最终进行所成膜的性能比较,从而可确定较佳的参数选择。

(3) 凝胶过程^[10] 在凝胶阶段,膜浸入凝胶浴中,溶剂和添加剂从膜中被漂洗出来,聚合物沉淀出来成为固态膜,这种膜为初级(或第一)凝胶结构。该过程可用三元相图来说明(图7-9),图中A点为制膜液组成,浸入凝胶浴中后,组成沿AB变化,B为沉淀点,这时分离富固相组分D和富液相组分W。实际膜变化是经固化点E,最终到组成为C(C₁,C₂,C₃)的膜。若沿BC₁沉淀,可得致密膜,在这一沉淀区(I)内,溶剂进入沉淀浴的速度大于水进入膜相的速度;若沿BC₂沉淀,则得适度的膜,这时溶剂进入沉淀浴的速度略大于水进入膜相的速度或这时溶剂进入沉淀浴和水进入膜相的速度大致相等;若沿BC₃沉淀,则得多孔膜,这时溶剂进入沉淀浴的速度小于水进入膜相的速度。

凝胶过程是透过膜表层进行的双扩散过程,驱动力是化学位梯度而不是浓度(分相为富相和贫相即为此说明)。凝胶速度不仅与制膜液和凝胶浴的组成及温度有关,且与各组分扩散速度有关,也与膜表层状况、凝胶浴流动状态等有关。

(4) 热处理^[12] 将初级凝胶后所成的膜于一定温度的热介质中(通常为水或水溶液)加热一段时间,这一过程叫热处理。这时膜进一步收缩,孔径也相应减小,对反渗透来说,就有了选择性。这是第二级凝胶过程。

热处理一般是在高于聚合物玻璃化温度(T_g)下进行的,这里的T_g为水增塑的膜材料的T_g;不同制膜条件制备的不同类型的膜,热处理条件也不同:控制一定热处理温度和时间,膜的总孔数可以不变,只是孔径收缩,且收缩前后孔径大小的顺序不变;过高热处理温度和过长的时间会使膜丧失渗透性;选择合适的增塑剂,可降低热处理的温度或缩短热处理时间;热处理也是使孔径分布变窄的有效手段(图7-10)。

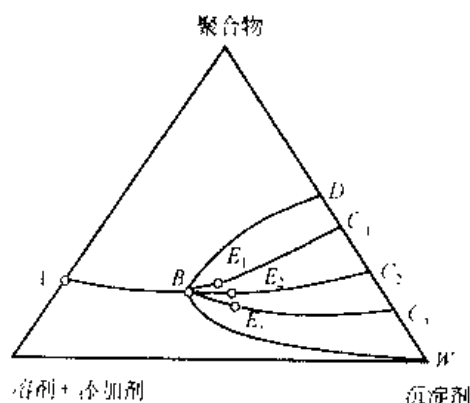


图 7-9 凝胶过程三元相图

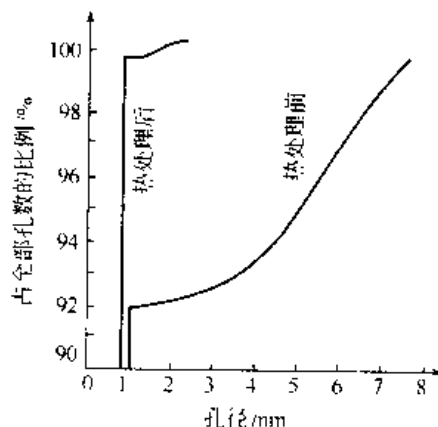


图 7-10 热处理对膜的孔径影响

7.3.4 复合膜的制备和成膜机理^[11-13]

(1) 复合膜制备方法 制备复合膜的方法是很多的,如稀溶液中拉出法、水面形成法、

稀溶液涂布法、就地聚合法、界面聚合法及等离子聚合法等。其中反渗透复合膜以就地聚合法和界面聚合法为多，而界面聚合法用得最广。

就地聚合是在聚砜支撑膜表面涂上一薄层预聚体的稀溶液，于一定温度下反应一定的时间而成。界面聚合一般是将聚砜支撑膜先浸入一定浓度的单体 1 中，取出滴干，再将该膜与一定浓度的单体 2 反应很短的时间，干燥、后处理或涂以保护层，即可备用。

(2) 复合膜成膜机理 这里涉及到界面聚合法的热力学和动力学有关的几个方面的工作，如单体的选择、聚合分子量控制、界面缩聚成膜、最佳浓度比、最佳反应时间、反应温度的影响、反应的 pH 值和溶剂系统等。

单体的选择主要考虑单体的反应活性和官能团。最通用的复合反渗透膜是以均苯三甲酰氯 (TMC) 与间苯二胺 (mPDA) 反应制得。分子量控制主要是通过选择合适的多胺和酰氯及其溶剂、控制其浓度、保证环境和设备的洁净度、保证各种试剂的纯度、选择合适的催化剂和表面活性剂、调节多胺的 pH 值、控制反应时间和温度、控制后处理的温度和时间等手段来控制所成聚酰胺分子量的大小。界面缩聚反应是非均相反应，聚砜多孔膜吸收多胺水溶液为水相，酰氯类溶于有机溶剂中成有机相，在膜界面处发生缩聚反应，该反应具有明显的表面反应特征。能获得最佳膜性能的两种单体的浓度比，定为最佳浓度比（各自的浓度为最佳浓度），显然，不同的单体，其最佳浓度比是不同的，就均苯三甲酰氯和多胺来说，最佳浓度范围分别为： $0.1 \times 10^{-2} \sim 0.5 \times 10^{-2}$ 和 $0.5 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ 。同样，膜性能最佳情况下的反应时间，为最佳反应时间，从试验可以得出 TMC 与多胺类反应，最佳反应时间范围为 5~30s。pH 值的最佳范围也以膜的性能为标准来衡量，实验表明 pH 值的最佳范围为 8~11 之间。

7.3.5 不同构型的膜的制备

上述的各种膜可呈多种构型，如膜片、管膜和中空纤维膜等，其制备过程简要介绍如下。

(1) 膜片的制备 膜片不但用于板式组器中，而且主要用于制备卷式元器件。现在的膜片大多用涤纶织物增强，一般膜宽 1~1.5m，这都是在刮膜机自动地、连续地制备的。简单的膜片制备过程如图 7-11 所示。缠绕在滚筒 A 上的涤纶织物经展平滚筒 B 和导向滚筒 C 后，到达大滚筒 E 和浇铸刀槽 D 之间，在这里一层膜液刮在织物上，成膜的厚度和均匀性就在此控制和调节；从这里到进入凝胶槽 F 之前为蒸发阶段，在这一阶段中，溶剂挥发形成膜的皮层；在 F 中的传动为凝胶阶段，这里溶剂和添加剂扩散到凝胶浴中，面浴中的水扩散到膜液中使之凝胶成膜；再向前运动则是热处理槽 G，在这里膜受热收缩，孔变小，选择性大大地提高；若需要干膜，可使膜再向前进入干燥箱 H，最后干燥的增强膜收集在滚筒 I。

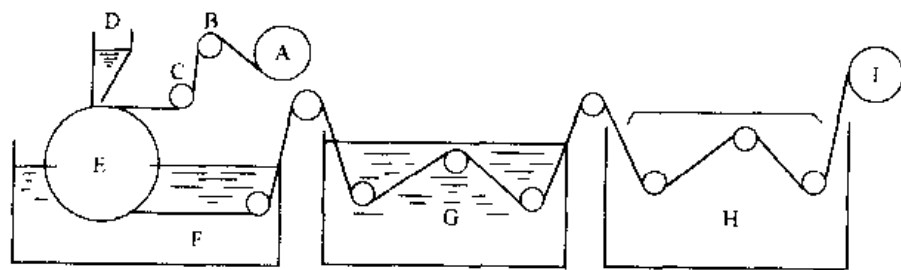


图 7-11 膜片制备示意

筒上。

(2) 管膜的制备 管膜有内压式和外压式之分, 实际上都成管束式元件来应用。虽然管状膜堆积密度小, 但是由于流动状态好、对进料预处理要求低、可浓缩的倍数高等优点, 因而管膜仍在许多领域中广泛应用。图 7-12、图 7-13 分别示意内压式和外压式管膜的制备方法。

制内压式管膜 (图 7-12), 先选用内径均匀的玻璃管或不锈钢管, 在管中放置一锥锤和一定量的制膜液后, 使锥锤匀速地向上运动 (或管子匀速地向下运动), 则在锥锤与管内径的间隙处留下一层制膜液, 这决定了膜的厚度。当该管浸入凝胶槽后, 则膜液层便凝胶并收缩成最终所需的内压式管膜。

制外压式管膜 (图 7-13), 先选择合适尺寸的多孔管 (PVC 或 PE 等), 使它通过定向环和底部有一锥孔的制膜液贮筒, 这样多孔管的外壁上就涂上了一层制膜液, 落入凝胶槽中后, 便凝胶为所需的外压式管膜。

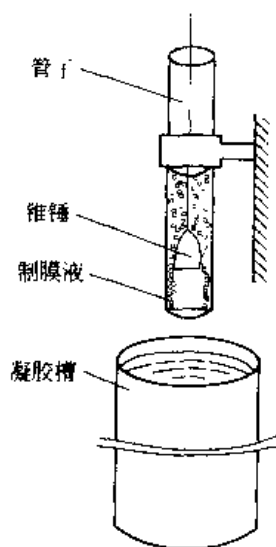


图 7-12 内压式管膜制备示意

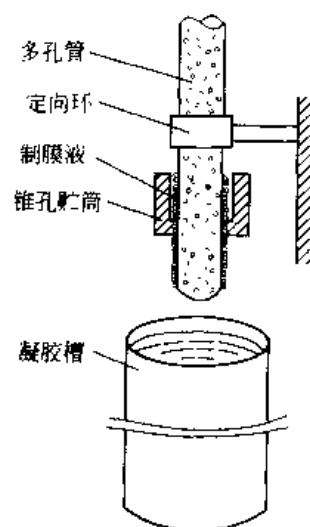


图 7-13 外压式管膜制备示意

(3) 复合膜的制备 图 7-14 所示为用界面聚合法连续地制备复合膜的过程。聚砜支撑膜先通过第一单体槽, 吸附第一单体后经初步干燥接着进入第二单体槽, 在这里反应成超薄复合膜, 再经洗涤除去未反应的单体并干燥后, 则得成品复合膜。

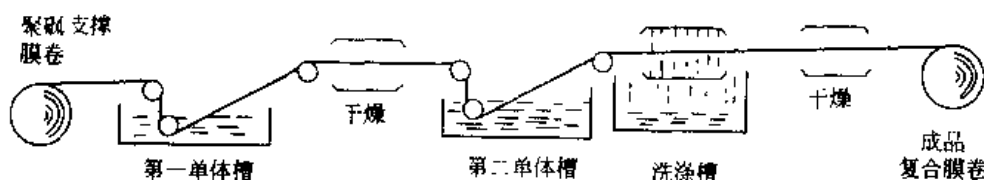


图 7-14 复合膜连续制备示意

(4) 中空纤维膜的制造 图 7-15 所示为中空纤维膜的简要制备过程。纺丝的料液从贮桶经计量泵、过滤器后, 进入喷丝板, 喷丝板的喷口呈环形, 所以喷出的纤维是中空的。为了不使纤维瘪塌, 由供气 (液) 系统向纤维的中空中供气 (液); 喷出的纤维可直接进入凝胶浴, 也可先经一挥发甬道, 使部分溶剂蒸发或使纤维冷却 (或受热) 后进入凝胶浴; 凝胶后的纤维经漂洗浴进行漂洗, 再经干燥箱进行干燥后, 收集在滚筒上。

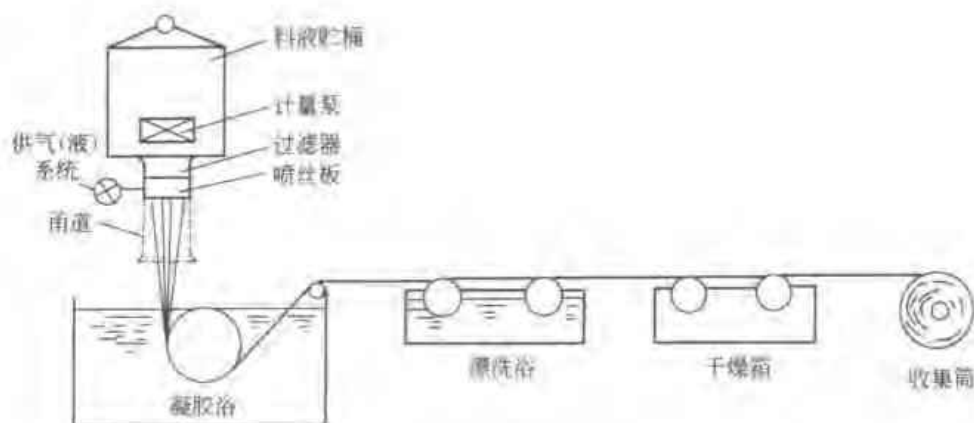


图 7-16 中空纤维膜制备示意

7.3.6 反渗透膜和纳滤膜结构和性能表征

7.3.6.1 反渗透膜和纳滤膜结构表征

不同的膜，由于所用的材料、制备工艺和后处理等方面的不同，在结构上则各有差异，这主要有均相和异相、对称和不对称、致密和多孔、复合和一体之别。膜本身性能包括表层或超薄致密层、过渡层和支撑下层等以及它们的厚度、孔径及其分布、孔的形状和孔隙率等。不同结构的膜，其性能也各异，因此弄清膜的结构对指导制膜和了解膜的性能等，是十分重要的。广泛应用的反渗透和纳滤膜多为不对称膜和复合膜。

(1) 不对称膜 用扫描电镜观测膜的横断面，不对称膜具有不同层次的结构，如图 7-16 所示，它是由皮层、微细孔结构的过渡层和较大开放孔结构的支撑下层构成。皮层的厚度一般在 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ，过渡层厚达数微米，其余为支撑层。反渗透膜皮层的孔径（若存在的话）在 1 nm 以下，而纳滤膜皮层的孔径在 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 范围；过渡层的孔径在 $0.01 \mu\text{m}$ 左右；支撑层的孔径分布宽，多在亚微米至微米级范围。

(2) 复合膜 用扫描电镜观测膜的横断面，复合膜可分超薄复合层和不对称的支撑下层，两者材料不同。超薄层厚度在 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 。对反渗透复合膜，一般认为该层是无孔的；对纳滤复合膜，该层应有与不对称纳滤膜皮层同样的孔径范围。下部的不对称层实质上为一超滤膜。如图 7-17 所示。

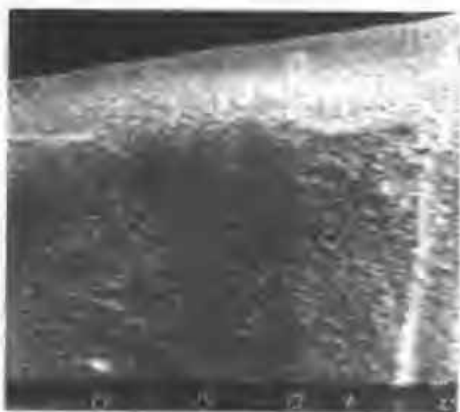


图 7-16 含增强织物的不对称膜的结构示意

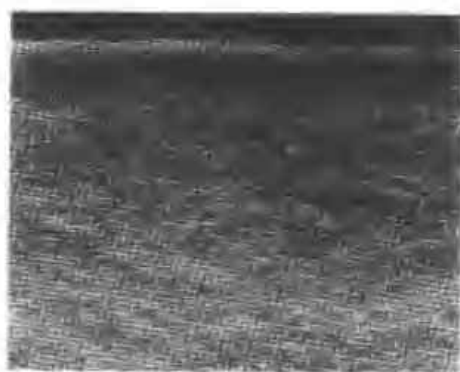


图 7-17 含增强织物的超薄复合膜的结构示意

(3) 反渗透和纳滤膜的表层形态 20 世纪 60 年代开发的醋酸纤维素反渗透膜和初期开发的复合膜表层光滑平整, 为二维结构; 20 世纪 70 年代末开发的复合膜其表层是不光洁的, 带有高约 $0.2\mu\text{m}$, 平均直径约 $0.05\mu\text{m}$ 的一层突起物, 为三维结构; 到 20 世纪 90 年代中期, 这种结构进一步得以发挥, 复合膜表层覆盖着高约 $0.4\mu\text{m}$, 平均直径约 $0.07\mu\text{m}$ 的一层明显突起物, 使膜的有效面积增加了约一倍, 如图 7-18 所示。

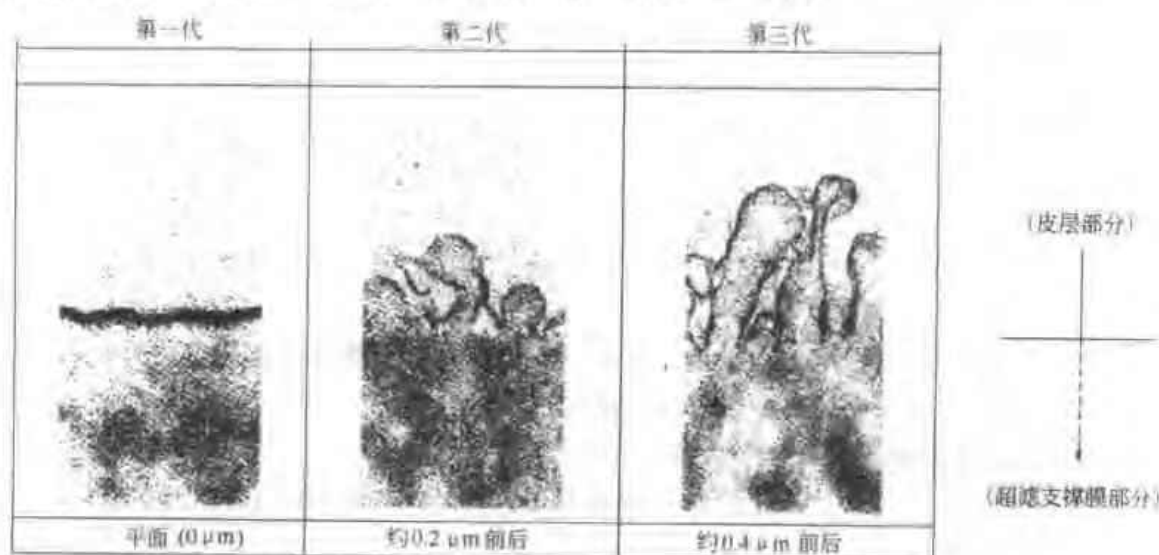


图 7-18 复合膜表层形态的发展
(透射电镜观测)

(4) 原子力显微镜观测 原子力显微镜 (AFM) 是新发展的高分辨率显微技术, 特别适于薄膜表面形态的研究, 如进行均相膜和不对称膜表面的比较、膜的上表面与下表面的比较和给出平均表面粗糙度等。其优点是不必特别地制备样品, 如复杂的包埋、复型和涂层等, 分辨率很高 (亚纳米级) 等。有接触和非接触式 AFM 以及分支式 (tapping mode) AFM 等, 对膜样品的观测最好采用分支式 AFM, 在一个点面积上观测, 软件可给出相对于参考水平的表面起伏变化, 能充分表示出表面颗粒状物 (突出物) 的大小、形状和三维表面粗糙度等。图 7-19 所示为原子力显微镜给出的膜样品的照片。

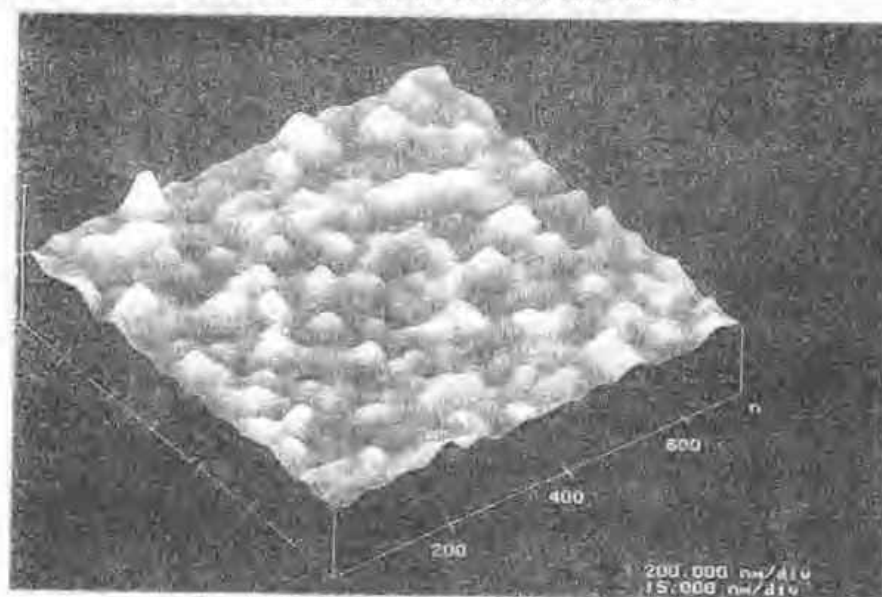


图 7-19 均相聚苯醚 (PPQ) 膜的原子力显微镜照片
分辨率: x 轴每格为 $200\mu\text{m}$; z 轴每格为 $15\mu\text{m}$

(5) 显微镜样品制备 由于不对称膜通常为湿态保存, 常规干燥后则失水, 发生不可逆变形, 所以要获得膜的真实结构, 膜样品的制备十分重要。

常用的脱水方法有逐级脱水法、冷冻脱水法、临界点干燥法和保护脱水法等。

脱水后, 经包埋固化和超薄切片, 可用于透射电子显微镜观测。

脱水后, 表面或横断面进行蒸镀和复型, 可用于扫描电子显微镜观测。

要进行次表层的观测, 可用离子轰击表层, 进行逐层剥离, 可进行表层下不同深度处的结构层次的观测。

(6) 膜的其他结构参数 反渗透膜的发展中, 除膜的形态和孔结构研究之外, 还进行过如下一些结构参数的研究:

① 用称量法和密度法测定膜中含水量和孔隙率;

② 用钴盐法, 示差扫描量热仪 (DSC) 和核磁共振 (NMR) 技术测定膜的结合水含量;

③ 用 X 射线衍射、红外光谱 (IR)、DSC、 I_2 吸附法等对膜的结晶结构 (单晶大小、结晶度、结晶趋向等) 进行过较广泛而深入的研究。

7.3.6.2 反渗透膜和纳滤膜的性能表征

(1) 反渗透膜内在性能参数——纯水渗透系数 L_p 、反映系数 σ 和溶质渗透系数 ω L_p 为单位时间、单位面积和单位压力下纯水的渗透量。它是在一定压力下, 测定通过给定膜面积的纯水渗透量来求得。

$$L_p = \frac{J_w}{\Delta p_{(\Delta \pi = 0)}} \quad (7-26)$$

式中, J_w 为单位时间、单位膜面积纯水的渗透速率。

σ 为膜两侧无流动时, 一侧渗透压和另一侧外压之比, 是膜完美程度的标志之一。它是在膜一侧加入已知渗透压的盐水溶液, 另一侧加外压, 当两侧无流动时, 用外压与渗透压之比来求得。

$$\sigma = \left(\frac{\Delta p}{\Delta \pi} \right)_{(J_w = 0)} \quad (7-27)$$

式中, ω 为膜两侧无流动时, 溶质的渗透性。它是在一定的时间间隔中, 分别测定膜两侧浓度的变化和渗透压变化计算出的。

$$\omega = \left(\frac{J_s}{\Delta \pi} \right)_{(J_w = 0)} \quad (7-28)$$

式中, J_s 为单位时间、单位面积盐的透过量。

这些内在性能参数的测试仪如图 7-20 所示。

(2) 纯水渗透性常数、脱盐率、水通量和温度校正系数 这四个参数是在反渗透工艺设计中常用的。

纯水渗透性常数 [PWP]: 表明膜对纯水的透过性, 与 L_p 相近。

脱盐率 f : 表明膜的脱除性能。

$$f = (1 - c_p / c_f) \times 100 \quad (7-29)$$

式中, c_p 为产水浓度; c_f 为进料浓度。

水通量 F : 在一定工艺条件下, 单位膜面积、单位时间的渗透水量。

温度校正系数: 在工作温度下的水通量与 25℃ 下的水通量之比。

(3) 反渗透膜的脱除性能 除上述脱盐率外, 最好能把握膜对各种离子在各种浓度范围内

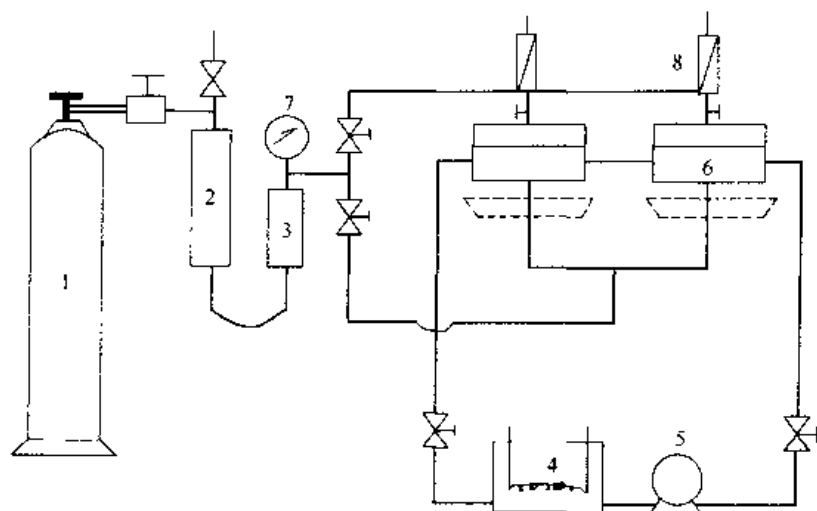


图 7-20 膜内在性能参数测试仪示意

1 氮气瓶；2 缓冲瓶；3 过滤瓶；4 恒温槽；5 泵；6 测试池；7 压力表；8 透过液

的脱除性能以及一些水中常见的 SiO_2 、有机物和各种溶解气体的脱除性能，以指导实际应用。

利用图 7-21 中所示的装置，在所要求工艺条件下，可测定膜对各种溶质的脱除率、水通量、纯水渗透性和温度校正系数等。

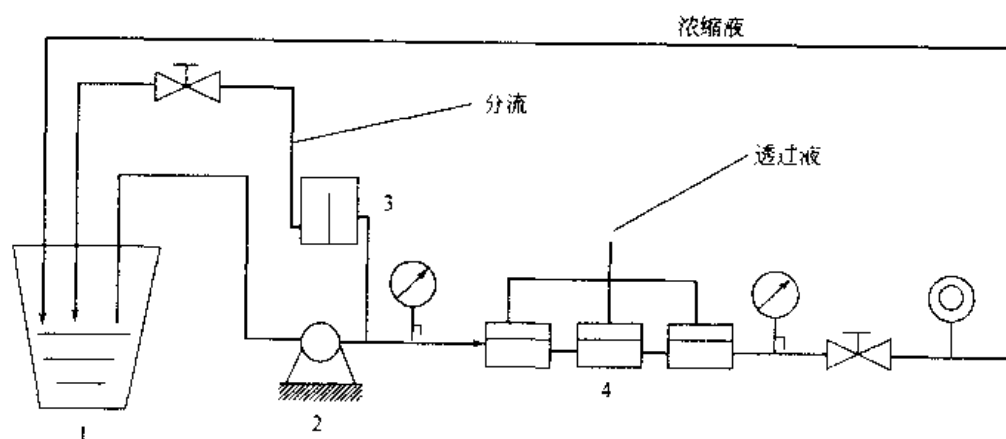


图 7-21 膜的反渗透性能测试



压力表



流量计



压力调节阀

1—原液池；

2—三柱塞泵；

3—缓冲器；

4—20cm²脱盐池

(4) 纳滤膜的性能测试 据纳滤膜的实际应用，对如下几个性能应进行测定，以利于纳滤膜的选择。

① NaCl (R_1) 和 MgCl_2 的脱除性能；② MgSO_4 (R_2) 和 Na_2SO_4 的脱除性能；③ 相对分子质量在 200~1000 间的各种物质的截留性能；④ 渗透通量；⑤ 温度校正系数。

测试设备同图 7-21 所示。

7.3.6.3 结构和性能的关系

(1) 对称和非对称结构 20 世纪 60 年代非对称膜出现之前，多为数十微米厚的致密对称膜，对渗透通量的阻力很大，对分离过程无实用价值。非对称膜有效表层仅 0.1~0.3 μm ，这样传递阻力小，使渗透通量有 2~3 个数量级的增加。非对称膜的缺点是在表层

下有一层压密的过渡层，若其压密，则影响水通量。

(2) 复合与非复合结构 复合膜的有效层极薄，一般在 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 厚，可以选择最优材料来制备之，其支撑体也可优化而不易压密，所以复合膜是至今通量和脱盐等综合性能最好的，比非对称膜优异得多。

(3) 荷电和非荷电 至今开发的反渗透和纳滤膜，大多数不同程度地带负电荷（少数带正电荷），这样在处理天然水时，不易被含量多的有机酸等所污染，即使污染，也易于清洗。当然，亲水非荷电膜是优选的。

(4) 表层粗糙度 如图 7-18 中所示，20 世纪 60 年代开发的早期的复合膜是表层十分光洁平整的，呈二维结构；而后开发的复合膜表面是一层细微的突起物，呈三维结构，从而使表面积成倍地增加，与之对应的水通量也同样地增加。当然，耐污染性方面较差。

7.4 反渗透膜和纳滤膜组器技术

7.4.1 膜组器件的构型及特征比较^[1-2]

反渗透组件是将膜组装成能付诸实际应用的最小基本单元，是反渗透装置的主要部件。组件可呈不同构型，组件的尺寸可大可小，以适应不同规模的装置要求和不同的应用。

对组件设计和制作的要求是：

- ① 膜高压侧的进水与低压侧的产水之间有良好的密封；
- ② 膜的支撑体（片状或管状膜）或膜本身（中空纤维膜）能承受高的工作压力差；防止进水与产水之间以及这些液体与外界之间的泄漏，避免进水与产水间过大的压差；
- ③ 膜流道是设计的关键考虑因素，根据水力学条件和膜的性能研究确定范围，应用中再结合过程参数最佳化；要有好的流动状态，降低浓差极化度，以防止膜表面盐的积累和污染；
- ④ 有高的填充密度，膜便于更换，以降低设备费用；同时应可大规模、高质量地制备和装配等。

根据膜的几何形状，至今商品化的组件主要有下面四种基本形式：板框式（PF）、管式（T）、卷式（SW）和中空纤维式（HF）。板式和管式是早期开发的两种结构形式，由于膜填充密度低、造价高、难规模化生产等，仅用于小批量的浓缩分离等方面。卷式和中空纤维式组件由于其填充密度高、易规模生产、造价低、可大规模应用等特点，是反渗透水处理中主要的结构形式。这四种形式比较见表 7-5。

表 7-5 四种构型的膜组件比较

组 件	填充密度 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	投资费用	操作费用	流动控制	膜清洗
板框式	400~600	高	低	较好	较难
管式	25~30	高	高	好	易
卷式	800~1600	很低	低	较差	较难
中空纤维式	8000~15000	低	低	较差	难

7.4.2 板式构型^[1-3]

这是一种最早出现的反渗透组件。基本结构与通常的压滤机相同，如图 7-22 所示。每个组件由一定数量的支撑板组成，每块支撑板的中间部分是透水的微孔板，周围圆环是坚硬的

不透水板 在不透水板的一边钻有数个小孔作为进水的通道。板的侧面有一个小孔，此孔与微孔板相连通作为产水的引出孔。每块支撑板的两面都粘有膜，将这些支撑板叠在一起，使板与板之间留有一定的间隙。每两块板之间放上O形橡胶密封圈，然后用长螺栓通过上、下封头将支撑板压紧固定，即成板式组件。

加压的进水由组件的一端进入，逐一流经每块支撑板上的小孔和每两块支撑板之间的缝隙。最后于另一端流出。两面膜的产水流入微孔板，再经支撑板侧面小孔流出。将各支撑板流出的产水汇集起来，由产水总管流出。

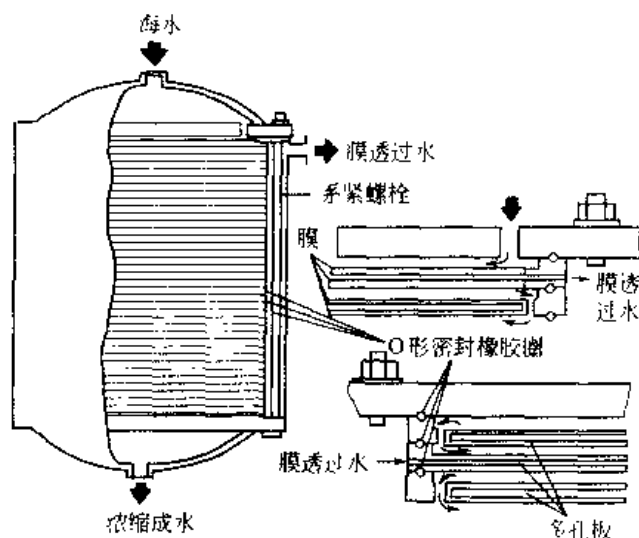


图 7-22 板框式组件

板式构型中进料流经的是一窄长的矩形通道。流程中，进料里的一些组分（主要是水）透过膜。这样同一矩形通道，流速变小，由于浓度的增加和流程的摩擦阻力，使有效压力也逐渐减少，透过膜的通量也越来越少。为此，板式流道中一般设有湍流促进填充网（静态混合填充网），由于多为层流状态，故在膜面引起浓差极化。

板式装置设计定型后，在应用过程中，还应据进料的特点、膜的性能，以选择最理想的操作参数，使之过程最经济——高通量、高脱盐度、长寿命、低能耗和低操作费用等。

该种组件的优点是制造组装比较简单，膜的更换、清洗、维护比较容易。在同一组件内可按需要组装不同数量的膜，因此不仅可作为生产性装置，也可作为实验性设备，其缺点是膜的堆积密度较小，适用于小规模应用，通常用于化工浓缩分离等方面，在水处理方面很少采用。

7.4.3 管式构型

这种组件是将膜和支撑体均制成管状。支撑管通常是一种玻璃钢微孔管、卷制的无纺布管或烧结的多孔塑料管，一般采用内压式管状膜将其置于支撑管的内壁上或将铸膜液直接浇铸在微孔支撑管上。将一定数量的膜管以一定方式联成一体而成管式组件。连接方式可分为单管串联式或管束式，且以管束式为多，如图 7-23 所示。

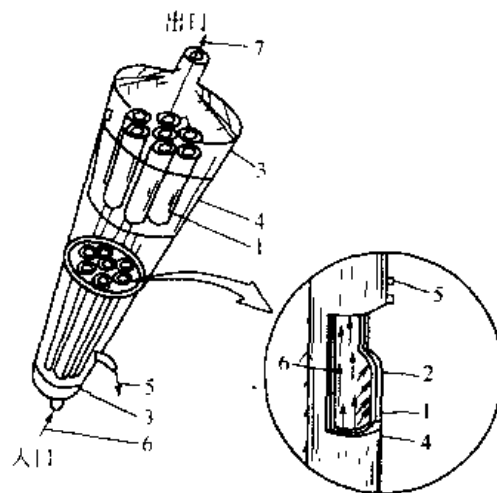


图 7-23 管束式组件

1 玻璃钢微孔管；2 RO膜；3 端接头；

4 产水收集罩；5 产水；6 进水；7 浓水

实际应用中，现多为 $\phi 10\text{mm}$ 左右的管的管束，有7管束和19管束的组件，长可达3m。据实际分离的对象不同（不同的进料浓度、组成、黏度、稳定性等）以及膜的分离性能，试验选定理想的操作参数，使过程最经济。

这种内压管式优点是流动状态好，膜不

易污染堵塞,且易于清洗,不仅可以化学清洗,也可用泡沫海绵球之类的机械清洗。适用于含悬浮物、黏度高或可能析出固体等易于堵塞流道等场合。但有填充密度最小、造价最高、设备占地面积最大等缺点,水处理中通常用于废水(液)处理。

7.4.4 卷式构型^[17~20,80,81]

这种元件所用的膜通常直接涂刮在聚酯无纺布增强材料上,将两张这种膜的背面之间放

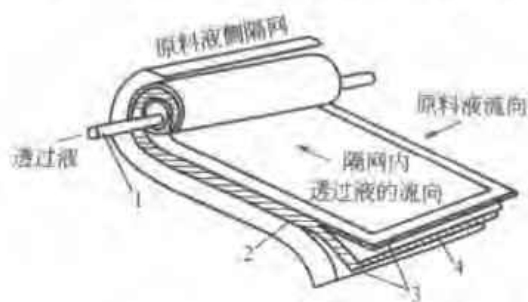


图 7-24 卷式膜概念

- 1—中心产水管; 2—膜对;
3—膜; 4—产水导流布

入一张透过液(产水)隔网,然后将两张膜的三个周边用胶黏剂密封,第四边开口形成好似一只仅装一片产水隔网的信封状的膜对(又称为叶)。这个膜对的开口端与打孔的塑料(如PVC或ABS)或不锈钢的中心产水收集管相连,在每两个膜对之间插入柔软的聚丙烯之类的导流网,最后将其卷在中心产水收集管上便成膜卷(元件),如图7-24和图7-25所示。

将卷成的元件装入耐压壳体(通常为玻璃钢,也有不锈钢的)配上端板等部件即成组件,该种

组件通常最多能装6~7个元件,如图7-26所示。

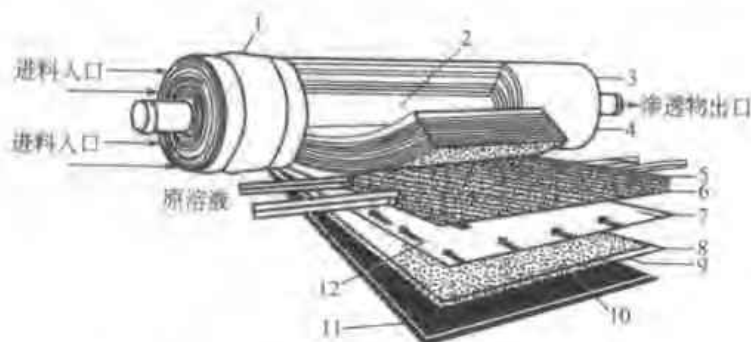


图 7-25 卷式膜元件

- 1—端部; 2—中心产水管; 3, 4—进料出口; 5, 9—进料流道网;
6, 8—膜; 7—产水导流布; 10, 11—膜对; 12—产水

现在用得多的为0.1m(4in)和0.2m(8in)直径,1m(40in)或1.5m(60in)长的元件,它们分别由约5叶和20叶膜对螺旋状卷制而成。

7.4.5 中空纤维式^[12~20,65~68]

中空纤维式组件通常是先将细如发丝的中空纤维(膜)沿中心分配管外侧,纵向平行或呈螺旋状缠绕两种方式,排列在中心分配管的周围而成纤维芯;再将其两端固定在环氧树脂浇铸的管板上,使纤维芯的一端封闭,另一端切割成开口而成中空纤维元件;然后将其装入耐压壳体,加上端板等其他配件而成组件。通常所用的为单元件的组件。图7-27所示为含纵向平行方式排列中空纤维的单元件组件的示意结构和组件内、外各流体的流向。

目前应用的大型组件为0.2~0.3m(8~12in)直径。这种组件的优点是内装的中

空纤维膜本身能承受操作压力,不需膜的支撑体,纤维膜的透水性虽比相同面积的片状膜差,但纤维膜填充密度最高,单位体积的产水量还是最高,因而结构最紧凑,是目前最广泛采用的组件之一,特别在海水淡化方面应用最多。其缺点是纤维排列较密,易于堵塞,进水水质要求最高。

表 7-6~表 7-17 分别列出了典型反渗透膜、纳滤膜、反渗透膜组件、纳滤膜组件和国产膜组件的性能(含某些厂家、尺寸和部分操作参数)。

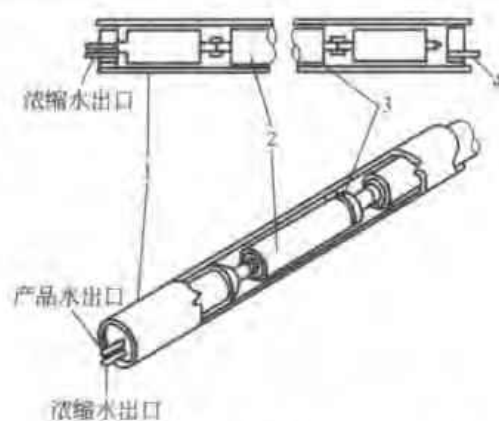


图 7-26 卷式多元件组件的装配示意

1—压力容器; 2—膜元件; 3—端部密封; 4—浓水出口

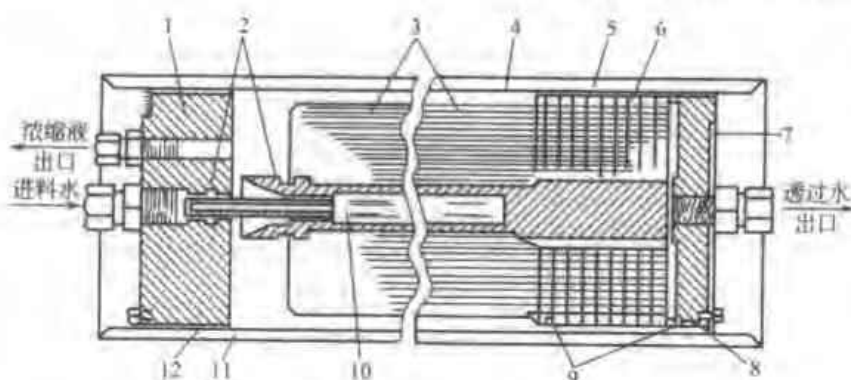


图 7-27 中空纤维式组件

1, 7—端板; 2, 9, 12—O形密封圈(位置);

3—中空纤维束; 4—聚酯包装; 5—管板; 6—环氧树脂固封; 8—挡圈; 10—布水孔; 11—外壳

表 7-6 反渗透膜的分离特性

膜材料	厂商	测试溶质	测试条件	通量 $/\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	脱除率 /%
CA	UOP DPS Toray	NaCl	1500mg/L, 1.5MPa, 25℃	12.5	96
		甲醇	1000mg/L, 1.5MPa, 25℃	12	55
		乙醇	100mg/L, 1.7MPa, 25℃	12	510
		酚	100mg/L, 1.7MPa, 25℃	12	50
		脲	100mg/L, 1.5MPa, 25℃	12	5526
交联芳香族聚酰胺	Film Tec Fluid Systems Hydronautics Toray Trisep	NaCl	35000mg/L, 5.5MPa, 25℃, $R=10\%$	20.6	99.5
		NaCl	2000mg/L, 1.6MPa, 25℃, $R=15\%$	38.2	98.0
		NaCl	2000mg/L, 1.6MPa, 25℃, $R=15\%$	61.6	99.2
		NaCl	1500mg/L, 1.6MPa, 25℃, $R=15\%$	53.0	>99.0
		甲醇	2000mg/L, 1.6MPa, 25℃	—	25.0
		乙醇	2000mg/L, 1.6MPa, 25℃	—	70.0
		脲	2000mg/L, 1.6MPa, 25℃	—	70.0
		酚	51mg/L, 2.1MPa, pH 7.4, $R=83\%$ 85mg/L, 2.1MPa, pH 11.4, $R=39\%$	—	90.0 99.0
PA-300(聚酰胺)	UOP	NaCl	35000mg/L, 6.9MPa	34.0	99.4
		乙醇	700mg/L, 6.9MPa, 25℃	34.0	90
		脲	1250mg/L, 5.9MPa, 25℃	34.0	80~85
		酚	100mg/L, 6.9MPa, 25℃, pH 4.9	34.0	95
		酚	100mg/L, 6.9MPa, 25℃, pH 12	34.0	>99

续表

膜材料	厂商	测试溶质	测试条件	通量 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	脱除率 %
PEC-1000 (聚呋喃醇)	Toray	NaCl	35000mg/L, 25℃, 5.5MPa	14.6	99.9
		甲醇	35000mg/L, 25℃, 5.5MPa	15.8	11
		乙醇	60000mg/L, 25℃, 5.5MPa	9.6	97
		脲	10000mg/L, 25℃, 5.5MPa	23.2	85
		酚	10000mg/L, 25℃, 5.5MPa	10.0	99.0

注：仅列出四种典型膜的分离特性，R为截留率。

表 7-7 纳滤膜的分离特性

膜材料	厂商	测试溶质	测试条件	通量 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	脱除率 %
交联芳香族聚酰胺	Filmtec (NF 40HF)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 0.9MPa	4.32	40
		MgSO ₄	2000mg/L, 25℃, 0.9MPa		95
		葡萄糖	2000mg/L, 25℃, 0.9MPa		90
	(NF 70)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 0.48MPa	36.0	80
		MgSO ₄	2000mg/L, 25℃, 0.48MPa		95
		葡萄糖	2000mg/L, 25℃, 0.48MPa		98
	Trisep	NaCl	2000mg/L, 25℃, 0.7MPa	10.2	85
		MgSO ₄	500mg/L, 25℃, 0.7MPa		98
		蔗糖	500mg/L, 25℃, 0.7MPa		98
	Hydranautics (ESNA)	NaCl	500mg/L, 25℃, 0.5MPa	35.0	85
	Desalination (Desal-5)	NaCl	1000mg/L, 25℃, 1.0MPa	46.0	47
S-PES	Nitto (NTR-7410)	NaCl	5000mg/L, 25℃, 1MPa	500	15
		Na ₂ SO ₄	5000mg/L, 25℃, 1MPa	500	55
		MgSO ₄	5000mg/L, 25℃, 1MPa	500	9
	(NTR-7450)	NaCl	5000mg/L, 25℃, 1MPa	92	51
		Na ₂ SO ₄	5000mg/L, 25℃, 1MPa	92	92
		MgSO ₄	5000mg/L, 25℃, 1MPa	92	32
		蔗糖	5000mg/L, 25℃, 1MPa	92	94

表 7-8 不同无机水溶液的纳滤膜分离特性

组分	供液浓度 $mol \cdot L^{-1}$	Desal 5 膜		NF40HT 膜		SU600 膜	
		V_p $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	R %	V_p $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	R %	V_p $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	R %
NaCl	0.01	34	57	35	64	73	57
KCl	0.01	44	61	38	72	75	55
Na ₂ SO ₄	0.005	10	98	39	99		
K ₂ SO ₄	0.005	—	—	—	—	73	99
HCl	0.01	38	29	34	4	80	17
H ₂ SO ₄	0.01	51	4	35	5	70	10
NaOH	0.01	44	72	79	78	—	—

注：操作压力 1MPa，温度 25℃。

表 7-9 不同分子量有机物的纳滤截留率^[12]

族类	有机物名称	相对分子质量	截留率/%	族类	有机物名称	相对分子质量	截留率/%
醇	甲醇	32	10	酸类	乙酸	60	15
	乙醇	46	35		乳酸	90	60
	丙醇	60	60		柠檬酸	192	95
醚类	甲氧基乙醇	74	55	糖类	葡萄糖	180	90
	乙氧基乙醇	88	70		乳糖	360	98
	丁氧基乙醇	116	80				

注：溶液浓度 1000mg/L。

表 7-10 氯化钠浓度对 XP45 纳滤膜截留率的影响^[1]

氯化钠浓度/%	压力/MPa	通量 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	截留率/%	氯化钠浓度/%	压力/MPa	通量 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	截留率/%
0.2	0.8	9.4	48	2.0	1.6	9.4	34
1.0	1.2	8.5	42	4.0	2.0	9.4	26

表 7-11 反渗透膜器件性能

膜材料	厂商	组件规格	溶质	测试条件	产量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	脱除率/%
CA	Toray	SC-L200R [10×8]	NaCl	500mg/L, 1.5MPa, 25℃, R=15%	24.8	85
		SC 2200 [10×8]	NaCl	1500mg/L, 3.0MPa, 25℃, R=15%	35.2	95
		SC 3200 [10×8]	NaCl	1500mg/L, 3.0MPa, 25℃, R=15%	17.6	97
		SC-8200 [10×8]	NaCl	35000mg/L, 5.5MPa, 25℃, R=10%	8.8	96
CA-CTA	Hydranautics	8060MSY CAB-1	NaCl	2000mg/L, 2.9MPa, 25℃, R=16%	50.0	97.0
		CAB 2			41.6	98.0
		CAB 3 [60×8]			22.5	99.0
	Fluid Systems	8231SD [60×8]	NaCl	2000mg/L, 2.9MPa, 25℃, R=16%	49.2	95.5
	Desalination	CE8040F [40×8]	NaCl	1000mg/L, 2.8MPa, 25℃, R=10%	32.0	96.0
		CG8040F [40×8]	NaCl	1000mg/L, 1.4MPa, 25℃, R=10%	26.67	84.5
CTA	东洋纺	HA5110 ($\phi 140 \times 120$)	NaCl	500mg/L, 10MPa, 25℃, R=30%	12.5	94
		HA5330 ($\phi 150 \times 1240$)	NaCl	1500mg/L, 3.0MPa, 25℃, R=75%	24	92
		HA8130 ($\phi 295 \times 1320$)	NaCl	1500mg/L, 3.0MPa, 25℃, R=75%	60	94
		HR8355 ($\phi 305 \times 1330$)	NaCl	35000mg/L, 5.5MPa, 25℃, R=30%	12	99.4
		HM10255 ($\phi 390 \times 2915$)	NaCl	35000mg/L, 5.5MPa, 25℃, R=30%	45	99.4

续表

膜材料	厂商	组件规格	溶质	测试条件	产量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	脱除率 (%)
芳香族聚酰胺	Du Pont	B-90440 ($\phi 102 \times 1190$)	NaCl	1500mg/L, 2.8MPa, 25℃, $R=75\%$	15.9	92
		B-90880 ($\phi 203 \times 1780$)	NaCl	1500mg/L, 2.8MPa, 25℃, $R=75\%$	140	95
		B-1 06440T ($\phi 117 \times 1260$)	NaCl	35900mg/L, 6.9MPa, 25℃, $R=35\%$	6.8	99.2
		B-1 06880T ($\phi 216 \times 2050$)	NaCl	35000mg/L, 6.9MPa, 25℃, $R=35\%$	53	99.35
交联芳香族聚酰胺	Fluid Systems	S-2822 (40×8)	NaCl	32800mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=17\%$	19.0	99.4
		S-8832 (60×8)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=16\%$	19.0	99.5
		S-8821ULP (40×8)	NaCl	500mg/L, 25℃, 1.0MPa, $R=10\%$	41.6	98.5
	Filmtec	SW30HR-320 (40×8)	海水	32000mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=8\%$	19	99.7
		SW30HR-380 (40×8)	海水	32000mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=8\%$	23	99.7
		BW30-400 (40×8)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.6MPa, $R=15\%$	10	99.5
		BW30LE-440 (40×4)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.0MPa, $R=15\%$	44	99.0
		SHRO-390 FF	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.0MPa, $R=15\%$	34	99.5
		BW30-400-FR	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=15\%$	40	99.5
	Hydranautics	8040-HSY SWC ₁ (40×8)	NaCl	32000mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=10\%$	20.8	99.6
		8040-HSY SWC ₂ (40×8)	NaCl	32000mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=10\%$	22.3	99.6
		8040-LHY CPA ₂ (40×8)	NaCl	1500mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=15\%$	41.6	99.9
		8040-LHY CPA ₁ (40×8)	NaCl	1500mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=15\%$	41.6	99.6
		ESPA1 (40×8)	NaCl	500mg/L, 25℃, 0.69MPa, $R=15\%$	45.1	99.0
		1040-LFC1 (40×8)	NaCl	1500mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=15\%$	37.8	99.5
	Trisep	8040-ACM ₁ TSA (40×8)	NaCl	2000mg/L, 25℃, 1.55MPa, $R=15\%$	53	99.2
	Toray	SU-820 (40×8)	NaCl	35000mg/L, 25℃, 5.5MPa, $R=10\%$	16.0	99.75
		SU-720 (40×8)	NaCl	1500mg/L, 25℃, 1.5MPa, $R=15\%$	26.0	99.1
		TML20-365 (40×8)	NaCl	1500mg/L, 25℃, 1.5MPa, $R=15\%$	36.0	99.5
		SUL-620F (40×8)	NaCl	500mg/L, 25℃, 0.75MPa, $R=15\%$	37.0	99.5

续表

膜材料	厂 商	组件规格	溶质	测 试 条 件	产 量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	脱除率 (%)
交联芳香族聚酰胺	Desalination	SC 8040FXP [40×8]	NaCl	35000mg/L, 25℃, 5.5MPa, R=10%	12.96	>99.2
		SE 8040 [40×8]	NaCl	1000mg/L, 25℃, 2.8MPa, R=10%	29.14	98.5
		SH8040F [40×8]	NaCl	1000mg/L, 25℃, 1.0MPa, R=10%	29.18	96.0
		AG8040F [40×8]	NaCl	1000mg/L, 25℃, 1.4MPa, R=15%	34.07	98.0

① [长×外径], 单位为 in, 1 in=25.4mm。

② (φ直径×长), 单位为 mm。

表 7-12 纳滤膜器件性能

膜材料	厂 商	组件规格	溶质	测 试 条 件	产 量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	脱除率 (%)
交联芳香族聚酰胺(含哌嗪的聚酰胺)	Filmtec	NF-270-400 [40×8]	MgSO ₄	2000mg/L, 0.48MPa, 25℃	47	>95
		S-NF-90-400 [40×8]	MgSO ₄	2000mg/L, 0.48MPa, 25℃	36	>97
	Hydranautics	ESNA1 [40×8]	NaCl	500mg/L, 0.52MPa, 25℃, R=15%	37.9	>70
		HYDRACoRe	NaCl	500mg/L, 0.52MPa, 25℃, R=15%	31.0	50
		ESNA1 [40×8]	NaCl	500mg/L, 0.52MPa, 25℃, R=15%	56.8	>50
	Trisep	8040-TS-40-TSA [40×8.5]	NaCl	500mg/L, 0.7MPa, 25℃, R=15%	41.7	40.0
			MgSO ₄	500mg/L, 0.7MPa, 25℃, R=15%	41.7	98.0
			蔗糖	500mg/L, 0.7MPa, 25℃, R=15%	41.7	98.0
		8040-TS-80-TSA [40×8]	NaCl	2000mg/L, 0.7MPa, 25℃, R=15%	30	85.0
	Toray	SU 220 [40×8]	NaCl	500mg/L, 0.75MPa, 25℃, R=15%	44.0	60.0
		TMN20-380	MgSO ₄	2000mg/L, 0.3MPa, 25℃, R=15%	28.0	99.0
		SU-620 [40×8]	NaCl	500mg/L, 0.75MPa, 25℃, R=15%	36.0	65.0
	Desal	DK8040F [40×8]	MgSO ₄	1000mg/L, 0.75MPa, 25℃, R=10%	30.28	96
		DL8040F [40×8]	MgSO ₄	1000mg/L, 0.75MPa, 25℃, R=10%	38.86	94
	Nitto	NTR-7250 [40×8]	NaCl	1500mg/L, 1.5MPa, 25℃, R=15%	48	60
S-PES	Nitto	NTR 7450 [40×8]	NaCl	2000mg/L, 1.0MPa, 25℃, R=15%	13	50
		NTR-7410 [40×8]	NaCl	2000mg/L, 0.5MPa, 25℃, R=15%	25	10

表 7-13 国产反渗透膜器件性能

膜材料	组件	厂商	组件规格	溶质	测试条件	产量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	脱除率 %
CTA	中空纤维	国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心	$\phi 220 \times 1300$ HRC-220	NaCl	100mg/L, 1.5MPa, 25℃, Y=60%	30	90
CA-CTA	卷式	8271 F	$\phi 200 \times 1000$ C8040FF	NaCl	1000mg/L, 2.8MPa, 25℃	23~28	95
			C8040GF	NaCl	1000mg/L, 1.8MPa, 25℃	25~27	90
芳族聚酰胺	卷式	8271 F	8040(复合膜)	NaCl	1000mg/L, 1.4MPa, 25℃	27	97

表 7-14 卷式组件常用规格尺寸

组件	尺寸 m			有效面积 $\text{ft}^2 (\text{m}^2)$	F重 lb
	A	B	C		
2.5m	40	0.75	2.40	33(3.05)	5
4m	40	0.625	3.88	90(8.36)	12
8m	40	1.187	7.88	350(32.35)	35

注: 1. A 长度; B 中心管外径; C 外径。

2. 1 m=25.4mm, 1 lb=0.4536kg, 1 ft=0.3048m。

表 7-15 卷式元件进水、产水和浓水的一些限制

项 目	组件规格 $\text{mm} \times \text{mm}$	进水水源			
		UF 产水	井水(SDI 0~2) ^③	表面水(SDI ≤ 3)	海水(SDI < 5)
最大产水流量 $\text{gpd}(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	200 × 1000	1200(45.5)	7700(29.1)	6500(24.6)	6000(22)
	100 × 1000	3000(11.4)	2000(7.58)	1700(6.44)	1500(5.6)
	100 × 625	1900(7.19)	1200(4.54)	100(3.79)	—
	62.5 × 1000	1000(3.79)	600(2.27)	551(2.09)	500(2.09)
最大进水流量 ^① $\text{gpm}(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	200 × 1000	70(16)	62(14)	55(12)	60(11)
	100 × 1000	16(3.6)	16(3.6)	16(3.6)	16(3.6)
	100 × 625	—	—	—	—
	62.5 × 1000	6(1.3)	6(1.3)	6(1.3)	6(1.3)
最低浓水流量 ^② $\text{gpm}(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	200 × 1000	16(3.63)			
	100 × 1000	4(0.91)			
	100 × 625	—			
	62.5 × 1000	1.6(0.36)			
最大产水浓水比 (单元件)	200 × 1000	0.333(1)	0.234(1)	0.167(1)	0.1(1)
	100 × 1000	0.333(1)	0.234(1)	0.167(1)	0.1(1)
	100 × 625	0.148(1)	0.104(1)	0.074(1)	—
	100 × 1000	0.333(1)	0.234(1)	0.167(1)	0.1(1)

① 对低压元件, 最大进水流量应适当减小。

② 供参考, 据实际情况确定。

③ SDI 污泥密度指数。

注: 1gpd=3.78L/d; 1gpm=3.78L/min。

表 7-16 Du Pont 公司部分产品规格和性能

项 目	产品型号							
	B-10(海水淡化)				B-9(苦咸水淡化)			
组件编号	6410T	6440T	6845T	6880T	0410	0840	0880	0040
膜类型和构型	芳香族聚酰胺中空纤维				芳香族聚酰胺中空纤维			
直径 cm	11.7	11.7	21.6	21.6	10.2	20.3	20.3	25.4
长度 cm	59	126	150	205	43.5	122	178	135
质量 kg	18	32	118	136	10	66	94	105

续表

项 目		产品型号							
		B-10(海水淡化)				B-9(苦咸水淡化)			
连接螺母 NPT in	进水	1/2	1/2	3/4	1	3/4	1	1 1/2	
	产水	1/2	1/2	3/4	1/2	1/2	3/4	1/2	1
	盐水	3/8	3/8	3/4	1	3/8	3/4	1	1
	取样	1/8	1/8	3/8		1/8	3/8	3/8	3/8
进水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		35000				1500			
进水压力 MPa		6.9				2.8			
温度 $^{\circ}\text{C}$		25				25			
回收率 %		35				75			
产水量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$		2.16	6.81	26.5	53	5.3	60.57	140	94.64
脱盐率 %		99.2	99.2	99.3	99.35	94	92	95	92
压力范围 MPa		5.5~8.3				2.4~2.8			
温度范围 $^{\circ}\text{C}$		0~40				0~40			
pH 值范围		4~9				4~11			
浓水流速 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	最大	9.9	39.4	105.2	210.4	6.4	65.9	131.7	106.0
	最小(海水)	1.1	3.3	15.9	31.8	—	—	—	—
	最小(高苦咸水)	2.3	8.3	26.5	53.0	—	—	—	—

注: NPT (美制) 标准管螺纹, 1 in=25.4mm。

表 7-17 日本东洋纺公司部分中空纤维组件规格和性能

项 目		产品型号							
		高脱盐型			高通量型		低压型		
组件编号		HR5155	HR8355	HM9255	HA5230	HA8130	HA3110	HA5110	
组件数目		1	1	2	1	1	1	1	
组件直径/cm		153	305	360	150	295	90	140	
组件长度/cm		444	1300	1665	840	1320	420	420	
组件质量/kg		13	125	310	21	100	4	11	
连接螺母 ¹⁾	进水	PT ^{1 2}	PT ^{1 4}	PT1	PT ^{1 2}	PT ^{1 4}	PT ^{1 8}	PT ^{1 2}	
	产水	PT ^{1 2}	PT ^{1 4}	2-PT ^{1 4}	PT ^{1 2}	PT ^{1 4}	PT ^{1 8}	PT ^{1 2}	
	浓水	PT ^{1 8}	PT ^{1 4}	PT1	PT ^{1 8}	PT ^{1 4}	PT ^{1 4}	PT ^{1 8}	
进水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		3500			1500		500		
进水压力 MPa		5.5			3.0		1.0		
进水温度 $^{\circ}\text{C}$		25			25		25		
进水回收率/%		30			75		30		
产水量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$		1.2	1.2	35	15	60	0.9	2.5	
脱盐率 %		99.4	99.4	99.4	94	94	94	94	
压力范围 MPa		<6.0	<6.0	<7.0	<4.0	<1.5	<1.5		
温度范围 $^{\circ}\text{C}$		5~40			3~8		5~35		
浓水流速范围 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$		2~10	15~150	30~150	7.5~60	25~150	1~4	3~12	
进水 SDI		4.0			4.0		4.0		
进水 pH 值		3~8			3~8		3~8		
进水余氯 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		0.2~1.0			0.2~1.0		0.2~1.0		

1) PT 右上角或后面的数字为螺母尺寸 (in)。

7.5 反渗透和纳滤海水淡化工艺过程设计

7.5.1 系统设计要求^[21,27]

7.5.1.1 进水水质

水样是一定时间内所要分析水的水质代表。对水质要有一全面的把握, 必须在不同时期

收集水样,进行分析比较,了解其变化原因。这对反渗透系统的有效设计(预处理、产水量、回收率、脱除性能、压力、流速等)、正当的操作、避免错误地应用、诊断系统存在问题和准确评价系统性能等方面至关重要。

首先对水源进行研究,包括水量和水质及其变化,如市政供水为了防腐,一般 pH 值偏高;地表水的浊度、细菌及有机物是关键;井水成分一般相对稳定;地下水多半是高硬度和碱度等。取样时要有代表性,要有足够的量,选点要正确,容器要合适并且要有标签和记录,对分析内容、仪器、手续、现场分析项目(CO_2 、pH 值、 O_2 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)、样品保护等都要事先充分准备。

具体分析报告可有多种格式,见表 7-18。

表 7-18 进水水质报告示例

项目名称: _____		原水水源: _____		收集时间: _____	
分析时间: _____		接收时间: _____		分析人: _____	
pH 值 _____		浊度 _____		电导 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ _____	
温度 $^{\circ}\text{C}$ _____		SDI _____		CO_2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____	
		H_2S $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____		Fe $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____	
阳离子		mg/L	mmol/L	阴离子	
				mg/L	
				mmol/L	
Ca^{2+}				Cl^-	
Mg^{2+}				SO_4^{2-}	
Ba^{2+}				CO_3^{2-}	
Sr^{2+}				HCO_3^-	
K^+				CO_3^{2-}	
Na^+				F^-	
NH_4^+				SiO_2	
总阳离子			总阴离子		
TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____		渗透压 MPa _____		离子平衡 _____	
总碱度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____		总硬度 _____		离子强度 _____	
TOC $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ _____					
潜在结垢物		饱和度, %		TOC $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
CaCO_3				酵母和霉菌	
CaSO_4				标准平板计数	
SrSO_4				总大肠杆菌数	
CaF_2				厌氧(H_2S)菌数	
BaS					
SiO_2					
BaSO_4					

7.5.1.2 产品水质和水量

这一要求决定了系统的规模和所用工艺过程的选择,如单位时间的产水量,膜组件种类、数量和排列方式,回收率以及具体的工艺流程等。

7.5.1.3 膜和组器的选择

目前大规模应用的膜是醋酸纤维素和芳香族聚酰胺两大类,应用的组器主要是卷式和中空纤维式组件。

CA-CTA 或 CTA 膜,价廉、耐游离氯、耐污染,多用于饮用水净化 and SDI 较高的地方。但 pH 范围窄(5.6 左右)、易水解,通量和脱盐率下降较大。芳香族聚酰胺复合膜通量高、高脱盐率、操作压力低、耐生物降解、不易水解、pH 范围宽(2~11)、脱 SiO_2 和 NO_3^- 及有机物都较好,但不耐游离氯,易受 Fe、Al 和阳离子絮凝剂的污染,污染速度

较快。

综合考虑组器的制备难易、流动状态、堆砌密度、清洗难易等诸方面，卷式元件用得最普遍。在海水淡化方面，中空纤维组件用得较多。据进水和出水水质，可初步选定膜元件，由产水量可初步确定元件的个数。

7.5.1.4 回收率

般海水淡化回收率在 30%~45%，纯水制备在 70%~85%；而实际过程应据预处理、进水水质等的条件具体确定。

7.5.1.5 产水量下降斜率 (m)

通常据公式 (7-30) 进行计算

$$m = \frac{\lg \frac{Q_1}{Q_2}}{\lg t} \quad (7-30)$$

式中， m 为产水量下降斜率； t 为运行时间，h； Q_1 和 Q_2 分别为运行 1h 和 t 时间后产水量。

通常 CA 类膜 $m = -0.05 \sim -0.03$ ，复合膜的 $m = -0.02 \sim -0.01$ 。

即 CA 类膜产水量年平均下降 10% 左右，复合膜约为 5% 左右。当然据进料亦有变化。

7.5.1.6 盐透过增长速率

通常 CA 类膜的年盐透过增长速率为 20% 左右，复合膜约为 10% 左右。当然不合适的预处理或不当的操作，会使盐透过增长速率增大。

7.5.1.7 产水量随温度变化

通常据公式进行计算

$$Q = Q_0 \times 1.03^{T-20} \quad (7-31)$$

式中， T 为温度，℃，即每一度变化使产水量变化 3% 左右。也可用温度校正因子 (TCF) 表示 (见 7.5.3)。

7.5.2 浓差极化

7.5.2.1 浓差极化

在反渗透过程中，由于膜的选择渗透性，溶剂（通常为水）从高压侧透过膜，而溶质则被膜截留，其浓度在膜表面处升高；同时发生从膜表面向本体的回扩散，当这两种传质过程达到动态平衡时，膜表面处的浓度 c_2 高于主体溶液浓度 c_1 ，这种现象称为浓差极化。上述两种浓度的比率 c_2/c_1 称为浓差极化度。根据薄膜理论模型描述浓差极化现象，如图 7-28 所示。

7.5.2.2 浓差极化计算

浓差极化度可根据膜-溶液相界面层邻近膜一面传质的质量平衡的微分方程加以积分，然后将边界条件代入求得。主要表达式如下。

质量平衡的微分方程：

$$J_s = -D_s \frac{dc}{dx} + J_w c \quad (7-32)$$

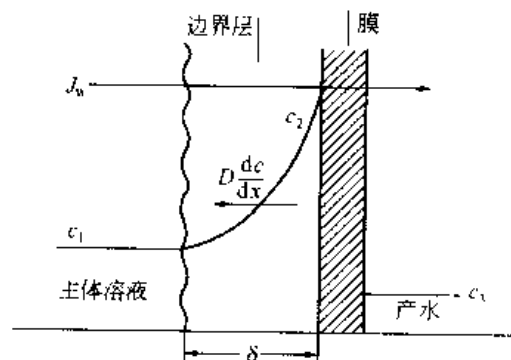


图 7-28 浓差极化理论模型

据边界条件积分可得

$$c_2 - c_3 = (c_1 - c_3) \exp \frac{J_w}{k} = (c_1 - c_3) \exp \frac{J_w}{bU^a}$$

式中, U 为流速, a 为指数, 不同 U 的 a 不同; J_w 为透盐速率; J_w 为水通量。

$$\text{或} \quad \pi_2 - \pi_3 = (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{k} = (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{bU^a} \quad (7-33)$$

这就是当流速 $U \rightarrow \infty$ 时, 几乎不存在浓差极化。此时膜高压侧的浓度才几乎是均一的, 即 $c' = c_2 = c_1$ 或相应的渗透压 $\pi' = \pi_2 = \pi_1$, 而在通常的反渗透过程中, 流速 U 不能太高, 因为随着流速 U 的提高, 流道的阻力升高, 能耗增加。这样, 通常取适当的流速 U 操作, 于是存在一定的浓差极化, 即 $c' = c_2 > c_1$ 或 $\pi' = \pi_2 > \pi_1$ 。

7.5.2.3 浓差极化下的传质方程

(1) 水通量

$$J_w' = A[\Delta p - (\pi_1 - \pi_2)] = A\left[\Delta p - (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{bU^a}\right] \quad (7-34)$$

(2) 脱盐率

$$\begin{aligned} r &= \frac{A}{A+B\left[\Delta p - (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{bU^a}\right]} \\ r &= \frac{A}{A+B\left[\Delta p - (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{bU^a}\right]} \\ &= \frac{c_2 - c_3}{c_2} = 1 - \frac{c_1}{c_2} \end{aligned} \quad (7-35)$$

$$r_{\text{obs}} = \frac{A}{A+B\left[\Delta p - (\pi_1 - \pi_2)\right]} = \frac{c_1 - c_3}{c_1} = 1 - \frac{c_3}{c_1}$$

(3) 真实脱盐率 r 与表观脱盐率 r_{obs} 的关系 由上述的浓差极化方程可以推出:

$$\lg \frac{1-r_{\text{obs}}}{r_{\text{obs}}} = \lg \frac{1-r}{r} + \frac{1}{2.303} \times \frac{J_w}{bU^a} \quad (7-36)$$

在半对数坐标纸上作 $\lg \frac{1-r_{\text{obs}}}{r_{\text{obs}}} \sim \frac{J_w}{U^a}$ 图。在保持 J_w 不变情况下, 测定不同 U 时的 r_{obs} , 计算不同 U 时的 $\lg \frac{1-r_{\text{obs}}}{r_{\text{obs}}}$, 并与相应的 $\frac{J_w}{U^a}$ 作图, 所得的图线为直线。将直线外推, 其与纵坐标的截距为 $\lg\left(\frac{1-r}{r}\right)$, 从而可得真实的脱盐率 r ; 直线的斜率为 $\frac{1}{2.303b}$, 其中流速指数 $a=0.3$ (滞流) 或 0.8 (湍流)。这样由直线的斜率可求出比例常数 b 及传质系数 k

也可以求出反渗透工程上实际存在的浓差极化度 $\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3}$

$$\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} = \frac{\frac{1}{1-r} - r}{\frac{1}{1-r_{\text{obs}}} - 1} = \frac{1-r_{\text{obs}}}{r_{\text{obs}}} \times \frac{r}{1-r} \quad (7-37)$$

通常由浓差极化度与能耗权衡, 取浓差极化度为 $\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} = 1.2$ 。那么, 如果实验测定得到 $r_{\text{obs}} = 0.950$ 时, r 为多少? 根据式 (7-37) 和已知数得:

$$r = \frac{\frac{c_2 - c_1}{c_1 - c_2} \times \frac{r_{\text{obs}}}{1 - r_{\text{obs}}}}{1 - \frac{c_2 - c_1}{c_1 - c_2} \times \frac{r_{\text{obs}}}{1 - r_{\text{obs}}}} = \frac{\frac{1.2 \times 0.95}{1 - 0.95}}{1 - \frac{1.2 \times 0.95}{1 - 0.95}} = 0.958$$

7.5.2.4 浓差极化对反渗透的影响和降低浓差极化的途径

(1) 浓差极化对反渗透的影响

① 降低水通量 根据存在或几乎不存在浓差极化的情况下导出的水通量方程可知,由于浓差极化时的溶液渗透压项由原先的 $(\pi_2 - \pi_1)$ 变为 $(\pi_2 - \pi_1) \exp\left(\frac{J_w}{bL_w}\right)$, 而 $\exp\left(\frac{J_w}{bL_w}\right) > a$, 因而此时的水通量 $J_w' < J_w$ (几乎不存在浓差极化时的水通量)。

② 降低脱盐率 比较上述相应情况下的脱盐率方程式可知, 同样因 $\exp\left(\frac{J_w}{bL_w}\right) > a$, 使脱盐率由 r 降为 r_{obs} 。

③ 导致膜上沉淀污染和增加流道阻力 由于膜表面浓度增加, 使那些水中的微溶盐 (CaCO_3 和 CaSO_4 等) 沉淀, 增加膜的透水阻力和流道压力降, 使膜的水通量和脱盐率进一步降低。极化严重的话, 导致反渗透膜性能急剧恶化。

(2) 降低浓差极化的途径 反渗透过程中浓差极化不能消除只能降低。其途径为:

① 合理设计和精心制作反渗透基本单元——膜元(组)件, 使之流体分布均匀, 湍流促进等;

② 适当控制操作流速, 改善流动状态, 使膜-溶液相界面层的厚度减至适当的程度, 以降低浓差极化度。通常取浓差极化度有一个合理的值, 约为 1.2;

③ 适当提高温度, 以降低流体黏度和提高溶质的扩散系数。

7.5.3 过程基本方程式

7.5.3.1 渗透压 $\pi(p_{\text{osm}})$

渗透压 π 随溶质种类、溶液浓度和温度而变, 表示方法和表达式很多。

$$\textcircled{1} \quad \pi = \phi RT \sum M_i = \phi RT c_i = B x_i \quad (7-38)$$

式中, c_i 为溶质总摩尔浓度; x_i 为溶质总摩尔分数; ϕ 为渗透压系数, M_i 为 i 种溶质摩尔浓度。对稀溶液 ϕ 可取 0.93, 对 π 近似估算, 一些溶质的 B 值见表 7-19。

表 7-19 各种溶质-水体系的 B 值

溶 质	$B < 10^{-4}$	溶 质	$B > 10^{-4}$
	atm/mol 分数, 25℃		atm/mol 分数, 25℃
尿素	0.130	K_2SO_4	0.306
甘油	0.111	NaCl	0.247
砂糖	0.1421	NaCl	0.255
CuSO_4	0.141	Na_2SO_4	0.307
MgSO_4	0.156	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.340
NH_4Cl	0.218	CaCl_2	0.368
LiCl	0.258	BaCl_2	0.353
LiNO_3	0.258	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.365
KNO_3	0.237	MgCl_2	0.370
KCl	0.251		

注: 1 atm = 0.1 MPa, 硫酸盐数据的一致性不好, 浓度升高 B 减少。

根据式 (7-38), B 的单位是“压力单位/摩尔分数”。

$$\textcircled{2} \quad \pi(\text{MPa}) \approx 0.714 \text{TDS}(\text{mg/L}) \times 10^{-1} \quad (7-39)$$

用此式可估算 π 的近似值。

③ 查表得渗透压, 表 7-20 和表 7-21 所列分别为 NaCl 和蔗糖水溶液的渗透压和其他参数。

表 7-20 蔗糖水溶液体系 25℃ 时的数据

浓度 $\text{mol} \cdot (100\text{g})^{-1}$	摩尔分数 $\times 10^3$	溶质的质量 分数 %	渗透压 MPa	溶液的密度 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	水的摩尔浓度 $\times 10^2 \text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$	运动黏度 $\times 10^2 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	溶质的扩散系数 $\times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0	0	0	0	0.9971	5.535	0.8963	1.610
0.1	1.798	0.5811	0.166	1.0011	5.535	0.9009	1.183
0.2	3.590	1.1555	0.311	1.0052	5.535	0.9054	1.175
0.4	7.154	2.2816	1.798	1.0130	5.534	0.9147	1.175
0.5	8.927	2.8395	2.255	1.0169	5.534	0.9193	1.175
0.6	10.693	3.3882	2.708	1.0208	5.534	0.9242	1.175
0.7	12.453	3.9307	3.17	1.0218	5.531	0.9290	1.175
0.8	14.207	4.4671	3.63	1.0286	5.533	0.9338	1.177
0.9	15.955	4.9976	4.10	1.0322	5.532	0.9389	1.180
1.0	17.696	5.5222	4.58	1.0357	5.530	0.9440	1.183
1.2	21.160	6.5543	5.51	1.0427	5.526	0.9567	1.188
1.4	24.600	7.5610	6.52	1.0505	5.526	0.9685	1.192
1.6	28.016	8.5522	7.51	1.0581	5.526	0.9802	1.197
1.8	31.408	9.5191	8.59	1.0653	5.524	0.9925	1.205
2.0	34.777	10.4665	9.65	1.0722	5.521	1.0041	1.213
2.2	38.122	11.3939	10.75	1.0790	5.517	1.0206	1.221
2.4	41.444	12.3022	11.87	1.0859	5.515	1.0365	1.230
2.6	44.743	13.1922	13.01	1.0927	5.512	1.0523	1.239
2.8	48.019	14.0642	14.21	1.0991	5.507	1.0683	1.248
3.0	51.273	14.9190	15.44	1.1056	5.504	1.0840	1.256
3.2	51.505	15.7568	16.69	1.1121	5.50	1.1047	1.265
3.4	57.715	16.5781	18.03	1.1185	5.497	1.1252	1.270
3.6	60.903	17.3840	19.28	1.1247	5.492	1.1457	1.275
3.8	64.070	18.1743	20.64	1.1309	5.488	1.1660	1.280
4.0	67.216	18.9496	22.03	1.1369	5.484	1.1862	1.285
4.2	70.340	19.7103	23.44	1.1429	5.479	1.2108	1.289
4.4	73.443	20.4569	24.90	1.1490	5.475	1.2350	1.294
4.6	76.526	21.1897	26.39	1.1550	5.472	1.2591	1.293
4.8	79.589	21.9092	27.92	1.1608	5.476	1.2832	1.293
5.0	82.631	22.6156	29.48	1.1666	5.463	1.3070	1.292
5.2	85.653	23.3093	31.07	1.1723	5.458	—	1.292
5.4	88.655	23.9908	32.70	1.1778	5.453	—	1.291
5.6	91.638	24.6602	34.38	1.1832	5.447	—	1.290
5.8	94.601	25.3197	36.08	1.1887	5.443	—	—
6.0	97.545	25.9643	37.82	1.1941	5.438	—	—

$$\textcircled{4} \quad \pi(\text{psi}) \approx K_{\pi} \times (T+273) \times c_i \quad (7-40)$$

式中, K_{π} 为系数 $(2 \sim 4) \times 10^{-5}$, T 为温度 $^{\circ}\text{C}$; c_i 为进料浓度, mg/L 。1psi = 11bf/in = 6.895kPa。

⑤ 对 NaCl 水溶液, 可据式 (7-41) 计算:

$$\pi(\text{MPa}) = \frac{2.611 \times 10^{-3} c (T+273)}{1000 - \frac{c}{1000}} \quad (7-41)$$

式中, c 为 NaCl 溶液浓度, mg/L。

表 7-21 NaCl 蔗糖水溶液体系 25℃ 时的数据

浓度 mol · (100g) ⁻¹	摩尔分数 × 10 ³	溶质的质量 分数 %	渗透压 MPa	溶液的密度 g · mL ⁻¹	水的摩尔浓度 × 10 ² mol · mL ⁻¹	运动黏度 × 10 ² cm ² · s ⁻¹	溶质的扩散系数 × 10 ⁴ cm ² · s ⁻¹
0	0	0	0	0.9971	5.535	0.8963	0.523
0.1	1.789	3.3097	0.24	1.0100	5.431	0.9615	0.509
0.2	3.590	6.4674	0.50	1.0222	5.330	1.0352	0.499
0.3	5.375	9.3127	0.75	1.0339	5.233	1.1151	0.490
0.4	7.154	12.0431	1.01	1.0453	5.140	1.2053	0.483
0.5	8.927	14.6138	1.27	1.0560	5.050	1.3033	0.477
0.6	10.693	17.0586	1.53	1.0665	4.965	1.4124	0.472
0.7	12.453	19.3295	1.80	1.0764	4.881	1.5330	0.467
0.8	14.207	21.4972	2.07	1.0862	4.802	1.6630	0.463
0.9	15.955	23.5545	2.35	1.0953	4.723	1.8083	0.459
1.0	17.696	25.5010	2.63	1.1042	4.669	1.9658	0.455
1.2	21.160	29.1162	32.0	1.1210	4.506	2.3270	0.448
1.4	24.600	32.3968	3.79	1.1367	4.373	2.7580	0.441
1.6	28.016	35.3872	4.39	1.1512	4.248	3.2701	0.434
1.8	31.408	38.1242	4.99	1.1649	4.131	3.8772	0.428
2.0	34.777	40.6367	5.62	1.1777	4.021	4.6023	0.421
2.5	43.696	46.1134	7.27	1.2063	3.771	7.0584	0.404
3.0	51.273	50.6638	9.04	1.2316	3.553	10.8171	0.386
3.5	59.312	54.5051	10.83	1.2524	3.362	16.5067	0.370
4.0	67.216	57.7917	12.70	1.2711	3.193	25.0529	

7.5.3.2 水通量 J_w

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi) - A \text{NDP} \quad (7-42)$$

A 为水的渗透性常数; NDP 为净驱动压力。

$$\text{NDP} = p_f - 0.5\Delta p - p_p - \pi_{\text{avg}} \quad (7-43)$$

p_f 和 p_p 分别为进料和产水压力, Δp 为进出口压降; π_{avg} 为平均渗透压。

$$Q_f = A \text{NDP} = AS \left(\frac{p_f + p_p}{2} - p_p - \frac{\pi_f + \pi_p}{2} - \pi_p \right) \quad (7-44)$$

式中, Q_f 为产水量; π_p 为盐水渗透压。

7.5.3.3 盐通量 J_s

$$J_s = B(c'_s - c''_s) = B\Delta c_s \quad (7-45)$$

式中, B 为盐的透过性常数; Δc_s 为膜两侧盐浓度差。

盐透量 Q_s :

$$Q_s = BS\Delta c_s = BS \left(\frac{c_f + c_p}{2} - c_p \right) \quad (7-46)$$

式中, S 为膜面积; c_f 为盐水浓度; c_p 为产水浓度。

7.5.3.4 产水盐浓度 c_p

$$c_p = \frac{J_s}{J_w} \quad (7-47)$$

7.5.3.5 盐透过率 S_p

$$S_p = \frac{c_p}{c_{in}} \times 100\% = \frac{Q_p}{Q_p c_p} \quad (7-48)$$

式中, c_{in} 为平均进料浓度。

7.5.3.6 脱盐率 SR 或 r

$$SR = r = 1 - S_p = 1 - \frac{c_p}{c_{in}} = 1 - \frac{Q_p}{Q_p c_p} \quad (7-49)$$

7.5.3.7 回收率 R

$$R = \frac{Q_p}{Q_f} \times 100\% \quad (7-50)$$

$$Q_f = Q_r + Q_p$$

式中, Q_p 为产水流速; Q_f 为进料流速。

7.5.3.8 浓缩因子 CF

$$CF = \frac{1}{1-R} \quad (7-51)$$

7.5.3.9 浓差极化因子 CPF

$$CPF = \frac{c_s}{c_b} = K_p \exp \left(\frac{Q_p}{Q_{tmR}} \right) = K_p \exp \left(\frac{2R}{2-R} \right) \quad (7-52)$$

式中, c_s 为膜表面盐浓度; K_p 为与元件构型有关的常数; R 为膜元件回收率。

对 1m 长的元件, 18% 回收率时, CPF 取 1.2。

7.5.3.10 膜元件产水量 Q_p

$$Q_p = Q_{ps} \times TCF \times \frac{NDP_f}{NDP_s} = ASNDP \quad (7-53)$$

式中, Q_{ps} 为标准条件下的产水量; TCF 为温度校正因子; NDP_f 为现场条件下的净驱动压力; NDP_s 为标准条件下的净驱动压力; S 为膜面积。

7.5.3.11 温度校正因子 TCF

$$TCF = \exp \left[K_t \left(\frac{1}{273 + \bar{T}} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (7-54)$$

式中, K_t 为与膜材料有关的常数。产水量的温度校正因子见表 7-22。

7.5.3.12 产水盐度 c_p

$$c_p = c_f \times CF \times S_p \frac{NDP_s}{NDP_f} \quad (7-55)$$

式中, S_{ps} 为标准条件下的 S_p 。

7.5.3.13 系统平均渗透压

$$\pi_{avg} = \pi_i \ln \frac{1}{1-R} \quad (7-56)$$

表 7-22 产水量的温度校正因子 (TFC)¹⁾

温度/℃	校正因子		温度/℃	校正因子	
	CA膜	TFC膜		CA膜	TFC膜
5	0.590	0.534	23	0.956	0.943
6	0.609	0.552	24	0.978	0.964
7	0.628	0.571	25	1.000	1.000
8	0.647	0.590	26	1.021	1.020
9	0.666	0.609	27	1.046	1.050
10	0.685	0.630	28	1.068	1.071
11	0.707	0.651	29	1.092	1.122
12	0.727	0.672	30	1.117	1.160
13	0.745	0.693	31	1.138	1.188
14	0.765	0.716	32	1.161	1.221
15	0.786	0.739	33	1.186	1.258
16	0.806	0.762	34	1.210	1.292
17	0.827	0.786	35	1.235	1.328
18	0.848	0.810	36	1.261	1.361
19	0.869	0.836	37	1.286	1.403
20	0.890	0.861	38	1.313	1.441
21	0.912	0.888	39	1.339	1.479
22	0.934	0.915	40	1.366	1.520

1) 仅供参考, 不同公司、不同膜型号值不同。

7.5.4 工艺流程及其特征方程^[7-16]

反渗透装置是由其基本单元——组件以一定的配置方式组装而成。装置的流程根据应用对象和规模的大小, 通常可采用连续式、部分循环式和循环式三类。对海水淡化现在多采用单级反渗透、高压单级反渗透或与纳滤集成的方式; 对苦咸水淡化多采用单级两段式反渗透, 在要求高回收率时, 可采用两级反渗透, 第一级为单级两段式反渗透, 第二级为单级较高压力的反渗透。

由反渗透装置的物料平衡和透过(产)水、浓水的浓度与进水浓度的关系式, 可导出各种流程的特征方程。

7.5.4.1 高回收率海水淡化技术

对海水淡化现在多采用单级反渗透, 近几年来提出高回收率海水淡化技术, 主要有高压一级法和第二级高压法。采用高回收率有许多优点, 如海水取水约为原来的 $2/3$, 浓海水排放为原来的 $1/9$, 这样预处理设备小了, 所用电力和药剂也省, 另外第二级高压法还可对现有工厂进行改造; 可比原工厂多产 50% 的淡水。当然, 这要求膜组件和相应设备能耐高压, 要控制高盐浓度下的浓差极化、结垢、能量回收以及高浓海水排放等问题等。

(1) 高压一级法 这是日本东洋纺公司依据其 HB 系列耐高压三醋酸纤维素中空纤维组件提出的, 流程与通常一级海水淡化一样, 只是要求操作压力 8.4MPa , 回收率 60% , 现场证明对一般海水是可行的^[16]。其流程如图 7-29 所示。

(2) 第二级高压法 日本东丽公司和日本日东电工公司分别开发了适于高压高浓度脱盐的卷式膜元件(型号分别为 SU 820BCM 和 NTR-70SWH), 从而使第二级高压法工艺成为可能, 东丽公司称其为 BCS (brine conversion system), 流程如图 7-30 所示^[17]。

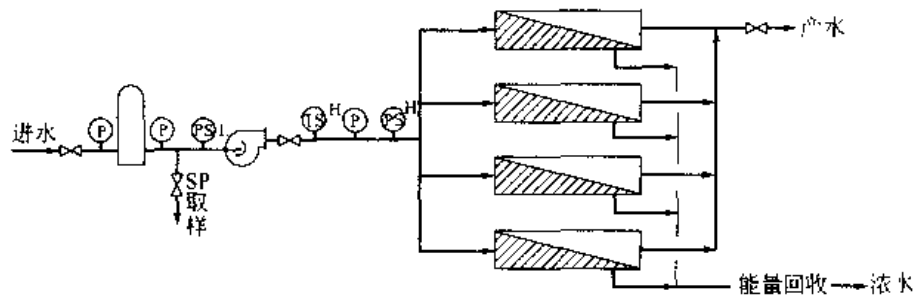


图 7-29 高压一级法反渗透流程

P 压力显示；PS 压力传感器；TS 温度传感器；
L 低压侧；H 高压侧

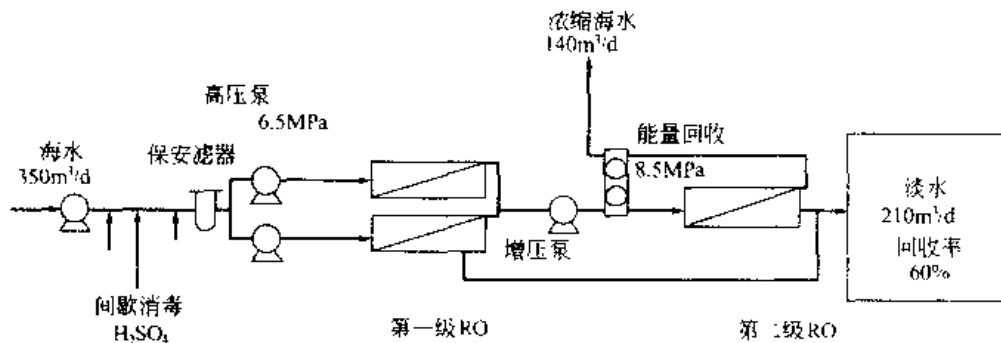


图 7-30 第二级高压法反渗透流程

东丽公司一中试厂数据见表 7-23。

表 7-23 第二级高压法中试数据

项 目		第一级	第二级
进料海水	流速 $m^3 \cdot d^{-1}$	350	210
	TDS $mg \cdot L^{-1}$	35000	78000
产水	流速 $m^3 \cdot d^{-1}$	140	70
	TDS $mg \cdot L^{-1}$	100	250
操作压力 / MPa		6.5	8.8
脱除率 / %		99.8	99.7
回收率 / %		40	33
膜组件、数量		SU-820 $\times 6$ 2	SU-820BCM $\times 6$ 1

7.5.4.2 分段式（浓水分段）

（1）简要说明 这种流程如图 7-31 所示。将前一段的浓水作为下一段的进水，最后一段的浓水排放废弃，而各段产水汇集利用。这一流程适用于处理量大、回收率高的应用场合。通常苦咸水的淡化和低盐度水或自来水的净化均采用该流程。实际应用多采用两段式。

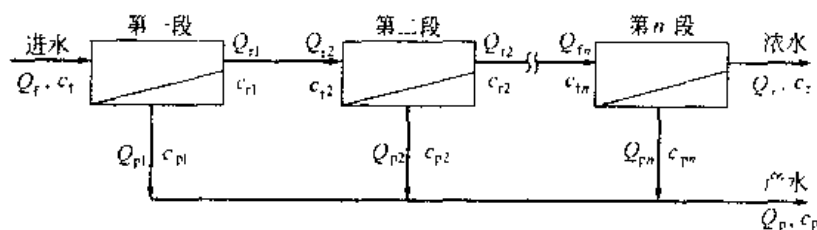


图 7-31 分段式反渗透流程

Q 和 c 分别为流量和浓度；下标 f 、 p 和 r 分别指进水、
产水和浓水；下标 $1, 2, \dots, n$ 为段号

(2) 相关方程

(1) 装置及其各段的进水流量

对二段式的流程:

$$Q_p = Q_i - \frac{Q_i}{R} \quad (7-57)$$

$$Q_{pi} = (1 - R_1)Q_i = (1 - R_1)\frac{Q_p}{R} \quad (7-58)$$

(2) 装置及其各段的浓水流量

对二段式:

$$Q_{ri} = \frac{Q_p}{R}(1 - R_1) \quad (7-59)$$

$$Q_r = Q_{ri} = \frac{Q_p}{R}(1 - R_1)(1 - R_2) \quad (7-60)$$

(3) 装置的回收率 R

对二段式:

$$R = R_1 + (1 - R_1)R_2 \quad (7-61)$$

式中, R_1 、 R_2 为第一段、第二段回收率。(1) 装置及其各段的产水浓度 c_p 、 c_{pi}

对二段式:

$$c_i = c_1 \frac{1 - (1 - R_1)^{1-r} + (1 - R_1)^{1-r} [1 - (1 - R_2)^{1-r}]}{R_1 + (1 - R_1)R_2} \quad (7-62)$$

$$c_{pi} = c_i \frac{(1 - R_2)^{1-r}}{R_1} \quad (7-63)$$

$$c_r = c_i (1 - R_1)^{1-r} \frac{1 - (1 - R_2)^{1-r}}{R_2} \quad (7-64)$$

式中, r 为脱盐率, 下标 1、2、 i 、 j 为段号。

(2) 装置各段的浓水浓度

对二段式:

$$c_{ri} = c_i (1 - R_1)^{1-r} \quad (7-65)$$

$$c_r = c_{ri} = c_i (1 - R_1)^{1-r} (1 - R_2)^{1-r} \quad (7-66)$$

7.5.4.3 分级式 (产水分级)

(1) 流程及简要说明 分级式流程通常为一级或二级。海水淡化多采用一级; 采用二级是为了提高其回收率或产水水质, 将浓度低于装置进水的第二级浓水返回至第一级进口处与装置进水相混合作为第一级进水; 第一级产水作为第二级进水; 第二级产水就是装置的产水; 第一级浓水排放废弃, 其流程如图 7-32 所示。

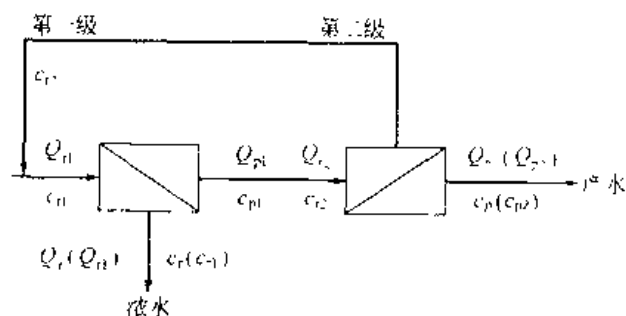


图 7-32 第二级浓水循环的二级反渗透流程

图 7-32 中, Q 和 c 分别为流体的流量和浓度; 其下标 i 、 p 和 r 分别为进水、产水和浓水; 数字 1 和 2 分别指第一级和第二级。

该流程通常用于下列情况。

① 原水含盐量特别高，一级反渗透难以得到稳定的产水水质如特别高浓度的海水淡化；
② 水源时常受海水倒灌的影响，仅以常规的一级分段式反渗透不适应这种情况，需考虑其临时变换成应急的二级反渗透的多功能流程；

③ 当一级反渗透达不到最终产水的水质（如电导或电阻率）的指标时，二级反渗透可以省去通常的离子交换而能达到上述水质指标，且简化了水处理系统的流程和操作。

(2) 特征方程

① 装置的进水流量 Q_0

$$Q_0 = \frac{1 - R_1(1 - R_2)}{R_1 R_2} Q_p \quad (7-67)$$

② 装置（第一级）的浓水流量 $Q_1(Q_{c1})$

$$Q_1 = Q_{c1} = (1 - R_1) \frac{Q_p}{R_1 R_2} \quad (7-68)$$

③ 第二级浓（循环）水的流量 Q_2

$$Q_2 = \frac{(1 - R_2)}{R_2} Q_p \quad (7-69)$$

④ 装置的回收率 R 与第一、二级的回收率 R_1 、 R_2 的关系

$$R = \frac{Q_p}{Q_0} = \frac{R_1 R_2}{1 - R_1(1 - R_2)} \quad (7-70)$$

⑤ 装置的进水浓度 c_0

$$c_0 = \frac{1 - [1 - (1 - R_1)^{1-r_1}][1 - (1 - R_2)^{1-r_2}]}{[1 - (1 - R_1)^{1-r_1}][1 - (1 - R_2)^{1-r_2}]} \times \frac{R_1 R_2}{1 - R_1(1 - R_2)} c_p \quad (7-71)$$

式中， r_1 和 r_2 分别为以第一级、第二级组件的进、出口平均浓度计的第一级和第二级组件的脱盐率。

⑥ 第一级进水浓度 c_1

$$c_1 = \frac{R_1}{1 - (1 - R_1)^{1-r_1}} \times \frac{R_2}{1 - (1 - R_2)^{1-r_2}} c_p \quad (7-72)$$

⑦ 第一级产水浓度 c_{p1} （即第二级进水浓度 c_2 ）

因为 $c_{p1} = c_p$

$$\begin{aligned} c_1 = c_2 &= \frac{R}{1 - (1 - R_2)^{1-r_2}} c_{p2} \\ &= \frac{R_2}{1 - (1 - R_2)^{1-r_2}} c_p \end{aligned} \quad (7-73)$$

⑧ 装置（第一级）的浓水浓度 $c_1(c_{c1})$

$$\begin{aligned} c_{c1} = c_2 &= (1 - R_1) c_1 \\ &= \frac{R_1}{1 - (1 - R_1)^{1-r_1}} \times \frac{R_2}{1 - (1 - R_2)^{1-r_2}} c_p \end{aligned} \quad (7-74)$$

⑨ 第二级（循环）水的浓度 c_2

$$c_2 = (1 - R_2)^{-r_2} \times \frac{R_2}{1 - (1 - R_2)^{1-r_2}} c_1 \quad (7-75)$$

7.5.5 装置的组件配置和性能

7.5.5.1 膜元(组)件的操作性能

膜的元(组)件的操作性能通常是指脱除率和水通(流)量。

(1) 膜元(组)件的脱盐率 在膜元(组)件中,膜的进水侧和产水侧的浓度沿流道不断发生变化,如图7-33所示。在此, c 和 Q 分别为流体的浓度和流量;其下标 f 、 p 和 r 分别是指进水、产水和排(浓)水;下标 $1,2,\dots,n$ 表示沿流道的不同位置。

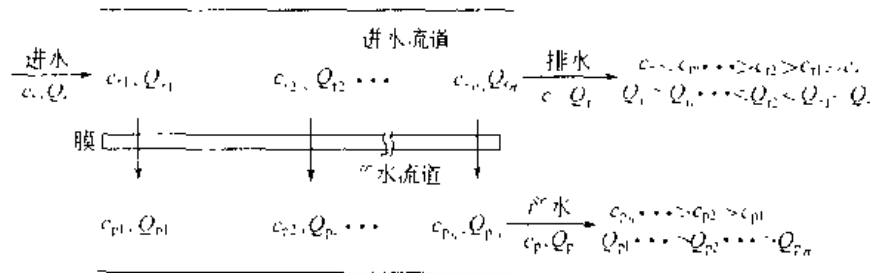


图 7-33 计算脱盐率的流道模型

由于进水中的水在压力下沿流道不断透过,其浓度由入口处的 c_f 变为出口处的 c_r ,相应的产水浓度由入口处的 $(1-r)c_f$ 变为出口处的 $(1-r)c_r$ 。元(组)件的总产水浓度是沿流道不同位置的膜产水浓度的平均值,根据产水的质量平衡可得元(组)件总产水的浓度为:

$$\bar{c}_p = \frac{Q_{p1}c_{p1} + Q_{p2}c_{p2} + \dots + Q_{pn}c_{pn}}{Q_p} \quad (7-76)$$

欲得到元(组)件真实的脱盐率 r , 必须知道整个流道的积分平均浓度:

$$\bar{c}_f = c_f \frac{1 - (1-R)^{1/r}}{(1-r)R} \quad (7-77)$$

和

$$\bar{c}_r = c_r \frac{1 - (1-R)^{1/r}}{R} \quad (7-78)$$

经变换可得:

$$r = 1 - \frac{\ln \left[1 - \frac{\bar{c}_p R}{\bar{c}_f} \right]}{\ln(1-R)} \quad (7-79)$$

另外,组件的脱盐率与膜常数和平均有效压力的关系为:

$$r = \frac{A(\Delta p - \Delta \pi)}{A(\Delta p + \Delta \pi) + B} = \frac{1}{1 + B/A(\Delta p - \Delta \pi)} \quad (7-80)$$

(2) 膜元(组)件的水通量 在膜元(组)件中,膜两侧的压力和溶液的渗透压均沿流道不断地发生变化,随之不同位置膜的水通量亦不同,如图7-34所示。

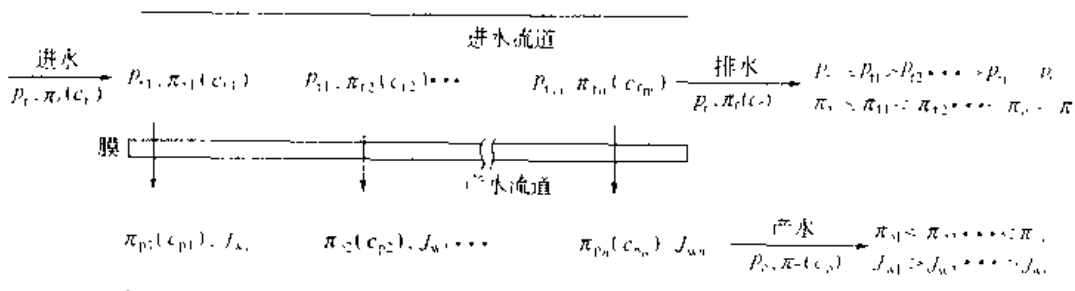


图 7-34 计算水通量的流道模型

式中, p 、 c 和 π 分别为压力 (MPa)、浓度 (mg/L) 和渗透压 (MPa); 符号的下标 f、p 和 r 分别指进水、产水和排水 (浓水); 下标 1, 2, ..., n 指沿流道的不同位置。

若元 (组) 件的膜面积为 $S(\text{m}^2)$, 则其产水流量:

$$Q_p = AS(\Delta p - \Delta \pi) = K_w(\Delta p - \Delta \pi) \quad (7-81)$$

式中, K_w 为元 (组) 件产水流速的压力系数。

7.5.5.2 装置组件的配置

装置内组件的配置原则是保持装置内各组件的平均流速 (流量) 大于或等于规格元 (组) 件在标准测试条件下的值, 从而使装置的浓差极化度不大于其元 (组) 件的浓差极化度。这样, 在其他操作条件如进水的组成和浓度、压力和温度等相同时, 可由规格元 (组) 件的性能推知装置的性能。

为此, 无论是分段式 (浓水分级) 还是分级式 (产水分级) 流程的装置均应逐段或逐级减少并联组件数, 即所谓锥形排列。图 7-35 和图 7-36 所示分别为分段式 (二段) 和分级式 (二级) 的装置内各段或各级组件的分配比为 2:1 的流程。

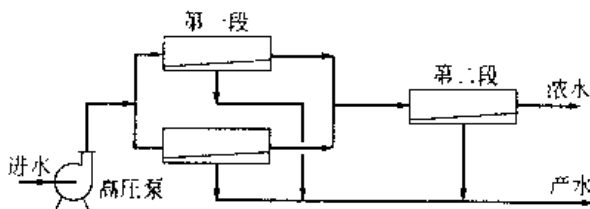


图 7-35 分段式 (二段) 锥形排列的装置

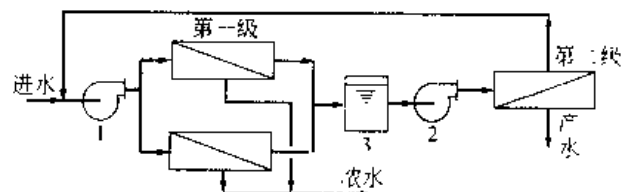


图 7-36 分级式 (二级) 锥形排列的装置

1、2 高压泵; 3 中间水箱

7.5.5.3 装置的性能

装置的性能通常是指初始时的产水量和脱盐率。装置的上述性能取决于其规格元 (组) 件的性能、数量 (仅对产水量而言) 和配置以及操作参数。

水处理方面通常采用分段式或分级式流程的装置。前者的应用最为普遍, 在此述及的为该流程装置的性能。

(1) 产水量 装置的产水性能通常为产水量 Q_p

$$Q_p = \sum_{i=1}^n Q_{pi} \quad (7-82)$$

$$Q_p = SA \sum_{i=1}^n N_{mi} (\Delta \bar{p}_i - \Delta \bar{\pi}_i)$$

$$Q_p = K_w \sum_{i=1}^n N_{mi} (\Delta \bar{p}_i - \Delta \bar{\pi}_i) \quad (7-83)$$

式中 Q_p 装置的产水量, m^3/h ;

Q_{pi} 第 i 段元 (组) 件的产水量, m^3/h ;

S 元 (组) 件的有效膜面积, m^2 ;

A 元 (组) 件的透水性常数, $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa})$;

K_w 元 (组) 件的产水量的压力系数, $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{MPa})$;

N_{mi} 第 i 段元 (组) 件数;

$\Delta \bar{p}_i$ 第 i 段元 (组) 件的平均操作压力差, MPa;

$\Delta\pi_i$ 第 i 段元(组)件膜两侧溶液的平均渗透压差, MPa。

(2) 脱盐率 将描述元(组)件脱盐性能的式(7-80)中的 A 以 $\frac{K_w}{S}$ 代之, 可得装置情况下的脱盐率方程

$$r = \frac{1}{1 + B \frac{K_w}{S \sum_{i=1}^n N_{r,i}} \sum_{i=1}^n N_{m,i} (\bar{\Delta p}_i - \Delta\pi_i)} \quad (7-84)$$

式中 B 元(组)件的透盐性常数, m·h;

$\sum_{i=1}^n N_{r,i}$ 装置的元(组)件总数。

由式(7-83)可知, 装置的产水量 Q_p 取决于元(组)件的膜常数 K_w 和各段的元(组)件数 $N_{m,i}$ 与相应的平均有效压力 $(\bar{\Delta p}_i - \Delta\pi_i)$ 乘积的加和。就特定规格的元(组)件数以一定的配置方式组装的装置而言, 其产水量与施加在各段元(组)件的平均有效压力成正比。

进而可知, 如果施加在装置各段的平均有效压力与其规格元(组)件测试时相当, 其他的操作条件, 如水温 and 进水的组成和浓度亦相同, 则可由规格元(组)件的性能推知装置的性能。

7.5.6 基本设计内容和过程

关于反渗透的设计, 其任务是以合理的工艺流程和运行参数、较低的成本实现工程的预定目标, 满足用户所需要的产水量及其水质指标。通过系统的设计, 确定工艺流程和运行参数、相应的给水预处理系统、所需要的膜元件数量及其排列组合、所需其他配套设备及其大小等。一些大的膜公司都有各自的一整套软件, 供工程设计用, 要求既保证产水的产量和质量, 又保证浓水有一定流速和浓度范围, 以减少污染和结垢, 实现长期安全、经济的运行。可以利用膜制造商提供的软件进行设计和计算, 有些软件也包含成本的估算方法, 有些专用防垢剂制造商也提供软件(表 7-24)。

表 7-24 RO 软件的网址

公 司	膜 的 名 称	RO 软件	网 址
DOW	Filmtec	Rosa	www.dow.com
Hydranautics	Hydranautics	Rodesign, Rodata	www.membranes.com
Koch	Fluid systems	Roprofi 1, Costpro	www.kochmembrane.com
Osmonics	Osmonics, Desal	Win Flows	www.osmonics.com
Foray, Ropur, Trisep	Troay, Ropur, Trisep	Winacrol-2P flows	www.ropur.com
Germany University		USRRO for Aspen	Aachen.ed
		WCSC	www.desalination.org

7.5.6.1 利用公司软件设计

(1) 给出设计限制范围 这包括不同进水时的平均水通量、水通量年下降百分率、不同膜类型的盐透过率、盐透过的年增长率、浓水中难溶盐的饱和极限、饱和指数的限度、元件最大进水和最低浓水流速等。

(2) 设计的具体要求 设计的目的是给定系统参数, 它将产生最有效的成本设计和经济操作。通常是在尽可能高的回收率下, 生产所需的水质和水量。主要系统参数: 操作压力、回收率、产水水质、产水水量、平均水通量、反渗透单元(膜元件数、排列方式和操作模

式)等

(3) 基本设计过程

① 设定计量单位：包括压力、流速、通量、浓度、温度。

② 建立新的进水记录（工程名称、代号等），输入新数据：进水水质、水源类型、组成、离子浓度、pH、温度、浊度、SDI、 H_2S 、Fe、 SiO_2 、TOC、TDS、电导率、渗透压。

③ 数据计算和转换：计算渗透压、离子强度、结垢盐的饱和值，比较进水阴、阳离子当量平衡，误差在10%以内，存盘。

④ 根据进水，设置预处理，达到所要求的SDI。

⑤ 输入回收率，确立难溶盐的浓度限制「浓水pH、LSI（Langelier饱和指数）、离子强度、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_3 、总碱度」，确定调pH或加防垢剂。

⑥ 选择膜元件类型，结合进水，确立盐透过的年增长率、水通量，水通量的年下降百分率等

⑦ 输入产水流速，据膜元件的面积和水通量可知膜的元件数，压力容器数等；据回收率等可初步给出压力容器排列和段（级）数。

⑧ 总计算程序为一重复计算，原则是进水压力满足回收率。先计算第一个元件的性能，其浓水为第二个元件的进水，计算第二个元件性能……将所有渗透水相加，与目标值比较，据此调节进水压力，直到收敛为所要求的压力和回收率，同时满足各限制范围要求。

⑨ 计算结果

a. 显示流量、压力、水通量、 β 系数、产水水质、浓水饱和度；b. 超出设计限制时报警显示；c. 结果输出到打印机；d. 图形显示系统流程，操作压力、产水水质、回收率、温度等之间曲线；e. 给出能耗和系统经济成本，据泵的压力、流量、回收率、效率和电机效率，得出电机功率；据输入的投资、材料、劳务费用，再据设计部分的有关资料（产水量、功耗、膜元件、试剂用量等），可计算产水的成本。

⑩ 设计最佳化和设计选择

a. 基本设计；b. 渗透水与部分进水混合；c. 渗透水节流；d. 设置级间泵；e. 部分浓水循环；f. 二级（二段）RO系统；g. 后处理：pH调节和脱气等。

7.5.6.2 RO系统设计的初步估算^[7,13]

在无计算机软件的情况下，或为了先对项目有一简要的把握，可据上节的过程简要进行。

① 水源类型、水质、所需的预处理。

② 产水量、回收率、进水预处理。

③ 选择膜元件类型，计算所需元件的数量（加安全系数0.8）。

$$N_e = \frac{Q_0}{q_{\max} \times 0.8}$$

式中， N_e 为元件数目； Q_0 为产水量； q_{\max} 为元件最大产水量。

④ 确定压力容器数，据回收率等，确定排列方式。

$$N_c = \frac{N_e}{n}$$

式中， N_c 为压力容器数目； n 为每个容器中元件数，通常其二段排列容器比为2:1，三段排列容器比为4:2:1。

⑤ 检验进水和最后浓水是否符合最高进水和最低排水量的要求。

【例 7-1】 设计产水量 2160m^3 ，水回收率 75%，进水 500mg/L ， 25°C ，选用 Filmtec BW30-8040 型元件， 1.6MPa ， $30\text{m}^3/\text{d}$ ，脱盐 98%，选用压力容器长可容 6 个元件。

初初步估算元件数 $N_1 = 2160 \div 0.8 \div 30 \approx 90$

压力容器数 $N_2 = 90 \div 6 = 15$

按二段回收达 75%，以 2:1 排列压力容器，即第一段 10 根，含 60 个元件，第二段 5 根，含 30 个元件。用所要求的最大进、最低出口水量来验证排列是否合适，以产水水质和水量进一步看设计是否达到目的。

【例 7-2】 设计产水量 270m^3 ，水回收率 75%，进水 500mg/L ， 25°C ，选用 BW 30 1040 型元件， 1.6MPa ， $7.5\text{m}^3/\text{d}$ ，脱盐 98%，选用压力容器长可容 4 个元件，最低元件浓水/淡水比为 6:1，设污染因子 0.85，驱动压力 1.5MPa ，设计压力为 1.5MPa 。

单元件产水率 $= 0.85 \times 1.5\text{MPa} \times 7.5\text{m}^3 \div 1.6\text{MPa} \approx 6.5\text{m}^3$

所需元件数 $= 270 \div 6.5 = 40$

压力容器数 $= 40 \div 4 = 10$

最低元件浓水流速 $= 6.5 \times 6 = 39\text{m}^3$

单个压力容器产水率 $= 6.5 \times 4 = 26\text{m}^3$

系统浓水流速 $= \text{总产水率} \div \text{回收率} - \text{总产水率} = 270 \div 75\% - 270 = 90\text{m}^3$

最后一级压力容器数 $= 90\text{m}^3 \div 39\text{m}^3 \approx 2$

最后一级进水流速 $= \text{单个压力容器产水率} \times \text{压力容器数} - \text{浓水流速} = 26 \times 2 - 90 = 142\text{m}^3$

例第二级压力容器数 $= 142\text{m}^3 \div 39\text{m}^3 = 3.6 \approx 3$ 或 4，这里取 3

例第二级的进水流速 $= 26 \times 3 - 142 = 220\text{m}^3$

例第三级压力容器数 $= 220\text{m}^3 \div 39\text{m}^3 = 5.6 \approx 5$ 或 6，这里取 5

这样初步压力容器排列为 5-3-2

同样据所要求的元件最大进、最低出口水量验证排列是否合理，以产水水质和水量进一步看设计是否达到目的。

7.6 反渗透和纳滤系统的淡化工程设计和运行

反渗透和纳滤系统的淡化工程设计是个较复杂的过程，涉及诸多的变量，如海水的组分、pH、温度、操作压、回收率、膜的特性、能源价格等，而且有些参数彼此有密切关系和相互影响。海水反渗透淡化工程的基本组成有引水工程、预处理工程、反渗透工程和后处理工程等；纳滤工程也因原水和要求的产水的不同而有不同的工程设计。

7.6.1 预处理系统^{[10]、[18]、[21]、[25]、[9]、[30]}

7.6.1.1 预处理目的

进水的种类很多，有各种天然水、市政水和工业废水等，其成分复杂，在反渗透和纳滤过程中会产生沉淀、会污染膜、会损伤膜等，为了确保反渗透和纳滤过程的正常进行，必须对进水进行预处理。预处理的目的通常为：

① 除去悬浮固体，降低浊度；

- ② 抑制和控制微溶盐的沉淀；
- ③ 调节和控制进水的温度和 pH；
- ④ 杀死和抑制微生物的生长和除去氧化剂等；
- ⑤ 去除各种有机物；
- ⑥ 防止铁、锰等金属氧化物和二氧化硅的沉淀等。

只有认真的预处理，使进水水质符合反渗透和纳滤过程要求，则过程才能正常进行，很少污染、很少清洗、很少事故、膜寿命长、产水水质好。若预处理达不到过程要求，则后果严重。

7.6.1.2 除去悬浮固体和胶体，降低浊度

悬浮固体包括淤泥、铁的氧化物和腐蚀产物、 MnO_2 、与硬度有关的沉淀物、 $Al(OH)_3$ 、絮凝物、 SiO_2 、微细沙石、硅藻、细菌、有机胶体等。其中胶体最难处理，大多数胶体是荷电的，其同性电荷排斥而稳定地悬浮于水中，稳定的胶体其 Zeta 电位多大于 $-30mV$ ，当这类胶体凝结在膜表面上时，则引起膜的污染，其凝结速率方程为

$$\frac{-dn}{dt} = K_1 n^2 \quad (7-85)$$

式中， K_1 为凝结速度常数； n 为胶体的浓度。

污染速度与胶体浓度的平方成正比。反渗透预处理中采用淤塞密度指数 (SDI) 来判断进水的好坏，SDI 就是胶体和微粒浓度的一种量度。它是进水在 207kPa 的压力下，通过 $0.15\mu m$ Millipore 滤膜的淤塞速率推算出来的。通常反渗透要求进水的 $SDI < 3$ 。井水的 $SDI < 1$ ，故不必进行胶体的预处理，地表水的 SDI 在 $10 \sim 175$ ，需认真进行针对性的预处理。

(1) SDI 的测定

① 设备建立

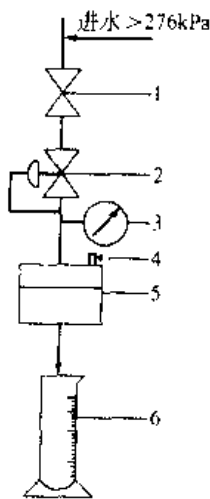


图 7-37 SDI 测定装置

- 1 阀门；2 压力调节器；
3 压力表；4 放气阀；
5 滤器；6 量筒

- a. 如图 7-37 组装设备；
- b. 连接该设备到工作管路上；
- c. 调节压力到 207kPa，准备测试。

② 测试手续

- a. 测定进水温度；
- b. 开排气阀放空滤器中全部空气，之后关闭排气阀；
- c. 在滤器下放置一只 500ml 刻度量筒，准备收集滤过水；
- d. 开球阀，测定收集 500ml (或 100ml) 水样所需时间，并使水继续流动；

- e. 15min 后 (或 5min, 10min 后)，再测定收集 500ml (或 100ml) 水样所需时间；若取 100ml 水样时间大于 60s，表明淤塞太大，不必测试了；

- f. 再测水温，前后变化不得大于 $1^\circ C$ ；

- g. 卸掉装置。

③ 计算

$$SDI = \frac{p_{30}}{T_1} = 100 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) / T_1 \quad (7-86)$$

式中 p_{30} 为在 207kPa 下的淤塞指数；

T_1 总的测试时间，通常取 15min；

T_1 最初收集 500ml 水样所需时间, s;

T_2 T_1 后 (15min 后) 收集 500ml 水样所需时间, s。

(2) 除去悬浮物和胶体的方法

① 在线絮凝-多介质过滤 在原水中投加絮凝剂, 经有效的混合, 再通过压力式多介质过滤器除去形成的微絮凝体, 其效果取决于絮凝剂的种类、浓度、合适的混合和停留时间等, 这应经现场试验, 最终优化。同时应严格监控, 根据实际情况进行调整, 压力式在线絮凝-过滤系统如图 7-38 所示。絮凝剂有 FeCl_3 、明矾、聚合氯化铝和聚电解质, 聚电解质有阳离子、阴离子或非离子型。使用铝剂应注意, 其絮凝物在 pH 6.5~6.7 有最小的溶解度; 聚阳离子絮凝剂优点在于形成的絮凝物少, 在过滤时不会破碎, 对 pH 的要求不太严格等, 但应严格控制剂量, 若过量会对膜造成不可逆的损伤。聚阳离子絮凝剂的美国产品有 Cyanamid's Magnifloc[®] 570 系列 (570C, 572C, 573C, 575C 和 577C), 国产的有 ST、非离子型聚电解质如聚丙烯酰胺 (PAM) 等。

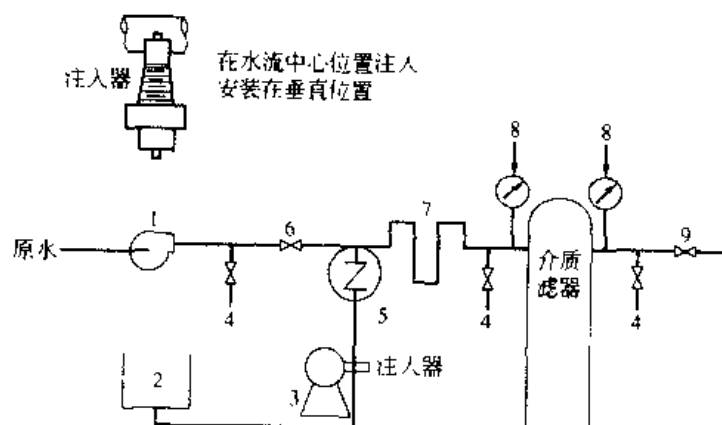


图 7-38 压力式在线絮凝-絮凝-过滤系统

1—增压泵; 2—加药槽; 3—计量泵; 4—取样阀; 5—止回阀;
6—节流阀; 7—混合器; 8—压力计; 9—流量控制阀

当使 Zeta 电位接近于零时的投加量为最佳投药量, 此时 SDI 最低。对铁剂和铝剂, 通常投药量为 10~30mg/L, 聚阳离子絮凝剂为 2~4mg/L。可以单独投加, 也可用混合絮凝剂, 如 (5:1)~(2:1) 的铝剂和聚阳离子絮凝剂。

过滤介质的选择也是很关键的, AG^* (一种无水硅酸铝)、海绿砂、砂-无烟煤 (双介质) 和多介质 (可多达 5 种) 等是效果良好的过滤介质。

SWRO 大都采用 FeCl_3 凝聚絮凝剂, 它具有不受水温变化的影响、矾花大而结实, 沉降速度快、价格便宜等优点。

介质过滤器有砂滤器、双介质过滤器 (DMF) 和多介质过滤器 (MMF)。

过滤器的滤料有不同粒径的石英砂、无烟煤、砾石、石榴石等。关于滤料的级配与滤速范围可参考表 7-25。

不同形式过滤器的搭配及流速的控制范围与海水水源有密切关系。对于海滩水井的海水, 由于井水经过海滩沉积层的天然过滤作用, 水质较好, 只须一砂滤器和筒式过滤器或多介质过滤器和筒式滤器; 对于表面海水, 水中含微生物、有机物较多, 浊度和淤泥密度指数较高, 为安全起见, 须采取多级过滤, 如双 (或多) 介质过滤+砂滤+活性炭过滤+筒式过滤等, 滤速也应低些。

表 7-25 滤料级配与滤速范围

过滤器类型	滤料	滤料组成		滤速 $m \cdot h^{-1}$
		粒径 mm	厚度 mm	
砂滤器	石英砂	约 0.5	700	8~10
双介质滤器	无烟煤	1.2~3.0	320	
	石英砂	约 0.55	460	10~11
多介质滤器	无烟煤	1.2~3.0	200	
	石英砂	0.6~0.8	400	
	石英砂	0.7~1.3	150	7~11
	砾石	0.3~1.0	180	
	卵石	0.3~1.5	150	

各种过滤器的进、水管路上必须安装压力表,随着过滤器截留污物的增加,过滤器的压力降增大,当增大到一定程度时,过滤器自动地或人工反冲洗,最好采取气、水反冲洗,使过滤器恢复过滤能力。关于反冲洗的用水,有的主张采用海水反渗透(SWRO)浓水来冲洗滤器,用浓水冲洗可节省用水;另外一种意见是反对用浓水冲洗滤器,认为用浓水冲洗会加速过滤器的生物污染、主张用过滤后的水冲洗滤器,这种意见是根据海湾地区 SWRO 的运行和维修经验提出的,可能与当地海水温度较高,微生物容易滋长有关。而像我国舟山嵊山的 500 t/d SWRO 示范工程和美国 Diablo Canyon 核电厂的 11000 t/d SWRO,均采用浓水对介质过滤器反冲洗,效果也不错。

② 活性炭滤器 反渗透给水预处理工艺中,有的包括活性炭吸附,主要目的是去除给水中的各种有机物和脱氯。虽然活性炭可降低总有机碳(TOC)和总有机卤代物(TOX)等,而且效果也比较好。但在实际应用中,也可能产生严重的生物污染事件。

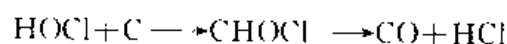
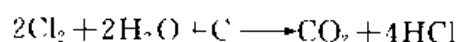
美国南 Texas 电厂的反渗透纯水系统中给水预处理包括氯化、多介质过滤、活性炭过滤和筒式过滤。RO 系统性能迅速衰降,RO 膜组件不得不清洗,平均每 1~4 周就得清洗一次,清洗效果也不大,无法使膜组件恢复初始的性能(产水量、脱盐率、压力降)。其原因是活性炭柱的生物污染,并转移到膜组件。当活性炭滤器受生物污染时,出水的细菌数量、SDI 反而比进水高,甚至发臭。

活性炭柱生物污染与上述膜组件的生物污染原因基本相同,给水中有机物被吸附在活性炭上,氯或臭氧把有机物氧化降解成可被细菌消化吸收的营养物(AOC),其中可能还有细胞酶的参与作用。实际上活性炭柱变成细菌生成繁殖的温床。水处理工艺中有一种叫生物活性炭法(BAC),就是基于这原理。

如果在 RO 给水预处理设计中决定采用活性炭过滤,必须确定以下几个问题。

- 活性炭什么时候失效,如何确定?
- 活性炭滤器的清洗频率,使用什么清洗液?
- 活性炭滤器如何消毒,采用什么灭菌药剂,消毒周期。
- 活性炭如何再生。

在采用氯化消毒过滤中,还要考虑可能发生以下的化学反应:



使用活性炭滤器过程中,除了碳柱易受生物污染外,颗粒状的活性炭上的粉末也会脱落下来,结果进入了保安滤器和反渗透膜组件里,造成对膜的污染。另外活性炭滤器的投资费

较高,炭柱的处理,再生较麻烦,运行维修费用高。Abdullah M. El-Rehaili 等研究结果认为 RO 预处理系统采用活性炭滤器有风险,在决定采用之前,必须作大量的评价。他们认为,膜的最佳化和筒式过滤器的最佳清洗方法,以及改进常规的预处理方法(如化学澄清和介质过滤)也可以改进预处理的效果,并且费用亦低。

③ 筒式过滤器 筒式过滤器大都作为保安过滤器,防止介质滤器里的滤料和污染物漏出并进入高压水泵和膜组件里。筒式过滤器里装有不同规格和尺寸的滤芯。

滤芯的结构有纤维缠绕式微孔滤芯、折叠式微孔膜滤芯等。在 RO 预处理中作为保安过滤器,所用的孔径规格为 $5\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$,但也有 $1\mu\text{m}$ 的。两种滤芯的性能比较参见表 7-26。

表 7-26 筒式过滤器两种滤芯的性能比较

特 性	缠绕式	折叠式	特 性	缠绕式	折叠式
截污能力	高	中	水通量	中	高
整体性	无	是	SDI	5.0	3.0

滤芯每两周取出清洗和消毒,然后再装回筒里,每个滤芯可反复使用数次,大约可使用 3 个月,若发现滤芯有异常,如颜色、截留物过多、有颗粒状物质等,必须检查预处理系统。

典型的在线凝结过程包括在原料水中投入凝结剂,有效地混合以及直接通过压力式介质滤器除去形成的微絮凝体。过滤的细节参见常用的水处理手册。

① 微滤(MF)和超滤(UF) MF 和(或)UF 法预处理,优点是除去范围宽,包括胶体在内;可连续操作、性能优良、出水水质好,对高压泵和反渗透的保护性好;少用或不用药剂,物理消毒安全;投资、占地少、人工省等,连续微滤(CMC)多用孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的聚丙烯中空纤维组件,用两套可自动清洗的装置即可连续生产,浊度可从 32NTU 降至 0.3; COD 从 12.8mg/L 降至 3.3mg/L ; 大肠杆菌从 $126/\text{mL}$ 降至 $0/\text{mL}$ 。

连续超滤,则用截留相对分子质量(MWCO)5 万的中空纤维组件制成的装置进行,水质比 CMC 的还好,浊度 $<0.2\text{NTU}$, $\text{SDI}<1$,但水的回收率比 CMC 低。

7.6.1.3 微生物污染和防治及除去氧化剂

用化学方法可采用的消毒剂有 Cl_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、氯胺、臭氧、过氧化氢(双氧水)、过氧乙酸等,这些都是氧化性的消毒剂。此外 NaHSO_3 (SBS)、 CuSO_4 、甲醛等也可用做消毒剂。SBS 是一种还原剂,它能减少水中的氧含量,因此能抑制需氧菌的生长,但它也能引发厌氧菌(如硫酸盐还原菌)的繁殖。硫酸铜能抑制海藻、浮游生物的生长。甲醛由于其刺鼻的味道和致癌作用,预处理中不采用,只作为膜组件长期(按膜制造商规定)存放时作保护使用(0.5%~1.0%)。

进水是生物污染来源之一,在传递过程中,微生物也向膜面迁移并吸附在膜上及繁殖;过量的絮凝剂,如 SHMP,是营养物质,会促进微生物繁殖;氯会使腐殖酸分解,也变为营养物质;油和烃类也是易引起微生物生长的……

微生物污染会形成致密凝胶层,会吸附高浓度的离子,使浓差极化更严重,降低流动混合效果,同时由于酶的作用也会促进膜的降解和水解。该过程是缓慢的,表现在通量逐渐下降、脱除率逐渐下降和压降的逐渐增加。

浓水中总细菌数的迅速增加是微生物污染的特征之一,对完全失效膜进行剖析,分析细菌数量、品种以及 TOC、蛋白、ATP 和酶等可证实微生物污染的存在。

引起微生物污染的原因主要有：进水预处理不良、温度高、SDI 高、有机和无机营养物质高和残存大量细菌等；实际管路过长、透光、有死角、有裂缝、有非消毒部分等；操作中不经常检测、低流速、长期存放和使用已污染的试剂等。

杀菌消毒是防止微生物污染的主要方法，一般是用氯化杀菌，在反渗透单元前的系统中水的余氯应保持在 $0.5 \sim 1 \text{ mg/L}$ 即可防止微生物繁殖。

对芳香族聚酰胺膜（复合膜或不对称中空纤维等），其耐氯性差，应以活性炭或（或）亚硫酸氢钠脱氯，使之满足使用要求，如 $< 0.1 \text{ mg/L}$ 等。目前广泛使用的芳香族聚酰胺反渗透复合膜的主要缺点是耐氧化性差，所以预处理时，一定要将进水的游离氯浓度控制在 0.1 mg/L 以下。通常使进水通过一活性炭滤器，或向进水中注加 NaHSO_3 ，来达到这一要求。

醋酸纤维素类膜，在 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 的余氯和 $\text{pH} = 6$ 的条件下，膜寿命可达 3 年之久，而在无游离氯的进水条件下，细菌在十多天内即可使膜完全失效，这点应特别注意。

表 7-27 列出了部分商品化 SWRO 膜元件的许用 pH 范围和余氯含量。

表 7-27 部分商品化 SWRO 膜元件的许用 pH 范围和余氯含量

膜制造商	膜材料	许用 pH 范围	余氯含量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Hydantautics	交联芳香族聚酰胺	3~10	< 0.1
Filmtec	交联芳香族聚酰胺	2~11	< 0.1
Toyobo	三醋酸纤维素(CTA)	3~8	$0.2 \sim 0.1$
DuPont	芳香族聚酰胺	4~9	< 0.05

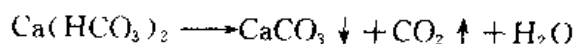
另外有物理方法，目前实用的物理消毒方法是紫外（UV）灯管辐射，所用波长 254 nm ，剂量为 $30 \text{ mW} \cdot \text{s/cm}^2$ 。在美国的 Diablo Canyon 核电厂的 SWRO 系统上采用紫外线消毒，效果比较好。这种方法较少采用，UV 灯管易受海水中悬浮物、胶体等物质的附着，价格也比化学法高。但这种方法具有优点——不会使水中有机物（如腐殖酸等）降解，不会造成氯消毒可能产生细菌的后繁殖问题。随着 UV 灯管材料的改进、成本的下降，也许会有更多的用户采用。

7.6.1.4 微溶盐沉淀的控制

水垢是反渗透过程中最普遍的膜污染。由于水不断透过膜，使膜的进水中的那些微溶盐在浓水中超过其溶度积而沉淀析出导致水垢的产生。当苦咸水为水源时，碳酸钙和硫酸钙是最普遍存在的沉淀析出，而以海水为水源时，通常只考虑碳酸钙的沉淀析出。若微溶盐的浓度超过其溶度积时，可采取下列方法处理：①降低回收率，避免浓水超过溶度积；②离子交换软化除去钙（镁）离子，但对高碱度的水和大工程，此法不经济；③加酸除去进水中的碳酸根和重碳酸根；④添加防垢剂，如六偏磷酸钠（SHMP）或其他新型防垢剂，抑制硫酸钙等微溶盐的沉淀。

实际应用中，多用加酸和加防垢剂相结合的方法。

（1）碳酸钙沉淀的判断和防止 由于反渗透过程中膜对 CO_2 的透过率几乎 100%，而对于 Ca^{2+} 的透过率很低，一旦进水被反渗透浓缩时，在膜的浓水中 pH 值升高和 Ca^{2+} 浓度增加；另外，pH 值上升又会使水中 HCO_3^- 的比例增加。这样，在反渗透过程中，在膜上会产生碳酸钙沉淀。其化学反应为：



天然水源作为反渗透进水时，在浓水中多半发生碳酸钙沉淀的问题，需要加以判断和防

止。通常有两种判断碳酸钙沉淀的方法。对苦咸水和城市自来水为反渗透水源时, 采用 Langelier 饱和指数 (LSI) 法; 而对于海水, 采用 Stiff 和 Davis 稳定指数 (S & DSI) 法。

为了上述的判断和防止碳酸钙沉淀, 需要作如下假设:

浓水的温度等于进水的温度;

浓水中的离子强度等于进水的离子强度乘以浓缩因子 (CF)。

$$CF = \frac{1}{1-R} \quad (7-87)$$

式中, R 为以分数表示的组件或装置的回收率。该式是偏于保守的, 这是因为某些离子透过膜, 计算的 CF 值偏高。

浓水中的钙、钡、锶、硫酸根、硅和氟化物的浓度等于进水中的相应值乘以 CF 。

确定最佳的回收率, 也是件较复杂的工作, 回收率不仅与膜元件固有的特性 (脱盐率或盐透过率、平均水通量等) 有关, 还与当地海水水质、产水水质要求、能源 (电价) 价格、预处理系统等有密切的关系。Mark Wilf 对 SWRO 设计的最佳化进行了研究, 结果表明, 在当前条件下, SWRO 最佳的回收率为 50%~60%, 而且只有在海水含盐较低, 电价亦低。如 Tampa 海水淡化厂, 海水 TDS 只有 2600~30000 mg/L, 电价约 0.04 美元/kW·h, 回收率可以超过 55%^[18]。

回收率的进一步提高, 它将受到几方面的限制。首先随着回收率的提高, 浓水含盐量亦相应提高, 导致渗透压的增大, 为维持原产水量, 操作压必须提高, 操作压提高到一定程度, 高压设备的投资费将增大, 产水的比能耗也会增加。其次, 随着浓水含盐量的增加, 渗透水的含盐量也相应增加, 影响了产水的水质。第三, 随着回收率增加, 膜污染加重, 结垢和生物污染的危险性变大。

对于淡化工程的设计者和用户来讲, 不仅应该重视原水的水质, 了解水质不好可能产生的膜结垢和生物污染及其危害, 而且应当避免过分地强调提高水的回收率, 许多的膜污染问题起因于过高的回收率。

浓水中的重碳酸根则以下列方程计算

$$[HCO_3^-]_r = CF [HCO_3^-]_f \quad (7-88)$$

$$CF = \frac{1 - R(S_{pHCO_3})}{1 - R}$$

式中 $[HCO_3^-]_r$ 浓水中 HCO_3^- 的浓度, mg/L ($CaCO_3$ 计);

CF HCO_3^- 的浓缩因子;

$[HCO_3^-]_f$ 进水中 HCO_3^- 的浓度, mg/L ($CaCO_3$ 计);

S_{pHCO_3} 在回收率为 R 时以分数表示的 HCO_3^- 的透过率。

HCO_3^- 是 pH 敏感离子, 在不同的 pH 值下, 其透过率 S_p 或脱除率 r 不同, 图 7-39 所示为有关资料报道的 HCO_3^- 脱除率与进水 pH 值变化范围的现场数据。

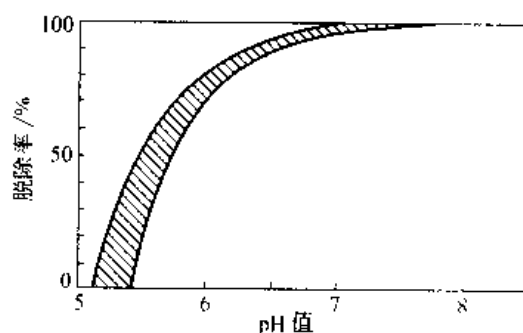


图 7-39 HCO_3^- 脱除率与 pH 值的关系

二氧化碳和其他任何气体几乎全透过膜。因此, 浓水中的二氧化碳浓度等于进水中的相应浓度。同样, 透过 (产) 水中二氧化碳的浓度也是如此。

① Langelier 饱和指数判断法 Langelier 在 20 世纪 30 年代推导了计算饱和 pH (pH_s) 的方程式 (7-89)。在此 pH 时, CaCO_3 既不溶解也不沉淀。

$$\text{pH}_s = \lg \frac{K_{sp}}{K_2} - \lg[\text{Ca}^{2+}]_s - \lg[\text{HCO}_3^-]_s \quad (7-89)$$

式中 K_{sp} CaCO_3 的溶度积;

K_2 H_2CO_3 的第二离解常数;

$[\text{Ca}^{2+}]_s$ 饱和状态时 Ca^{2+} 的浓度;

$[\text{HCO}_3^-]_s$ 饱和状态时 HCO_3^- 的浓度。

当 $\text{pH} \leq 8.5$ 时, HCO_3^- 浓度近似等于甲基橙 (总) 碱度 (图 7-40)。而平衡常数 K_{sp} 和 K_2 与温度和溶解总固体或离子强度有关。通常由式 (7-89) 派生出来的式 (7-92) 和表 7-28 所列的有关因子来计算 pH_s 。

Langelier 饱和指数的定义

$$\text{LSI} = \text{pH}_r - \text{pH}_s \quad (7-90)$$

式中, pH_r 为浓水的 pH, 其值为:

$$\text{pH}_r = 6.30 - \lg R_r \quad (7-91)$$

$$R_r = \frac{[\text{HCO}_3^-]_r (\text{CaCO}_3 \text{ mg/L 计})}{[\text{CO}_2]_r (\text{CO}_2 \text{ mg/L 计})}$$

pH_s 可由式 (7-89) 或图 7-41 得到。

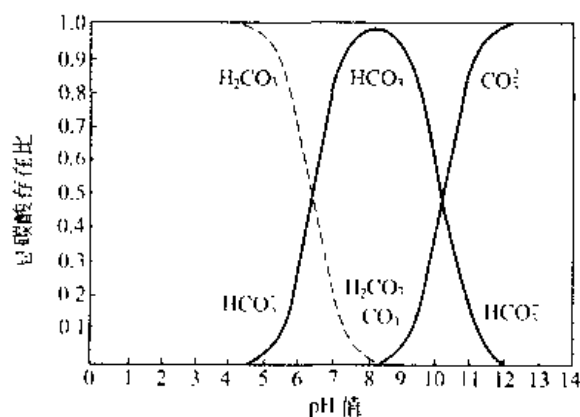


图 7-40 pH 值的变化与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3^* 的关系

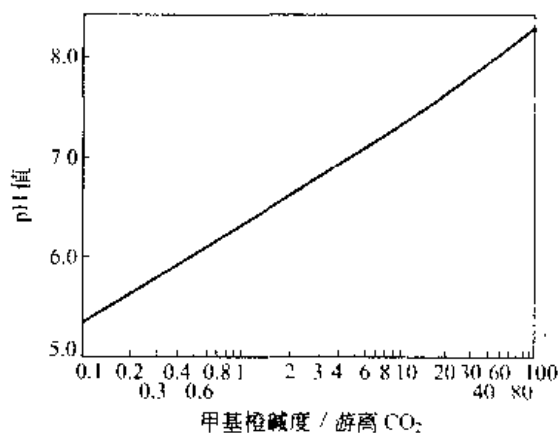


图 7-41 HCO_3^- 碱度与 CO_2 的比率对 pH 值的影响

pH_s 为 CaCO_3 饱和时水的 pH 值, 其值为:

$$\text{pH}_s = 9.3 + A + B - (C + D) \quad (7-92)$$

式中 A 与溶解总固体 TDS 有关的因子, $A = (\lg[\text{TDS}] - 1) \cdot 10$, $[\text{TDS}]$ 单位为 mg/L ;

B 与温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 有关的因子, $B = -13.2 \lg(t - 273) + 34.55$;

C 与 Ca^{2+} 浓度有关的因子, $C = \lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{作为 CaCO}_3} - 0.4$, $[\text{Ca}^{2+}]$ 单位为 mol/L 。

D 与总碱度 Alk (HCO_3^- 浓度) 有关的因子, $D = \lg[\text{Alk}]_{\text{作为 CaCO}_3}$, Alk 单位为 mol/L 。

根据浓水的 LSI 可判断 CaCO_3 沉淀的可能性如下:

LSI > 0 沉淀
LSI = 0 饱和状态
LSI < 0 溶解

若进水中添加防垢剂, 如六偏磷酸钠 (SHMP), 可使浓水的 LSI ≤ 1 时不会发生 CaCO_3 沉淀, 不然就得加酸调节 pH 使 LSI ≤ 0。通常取 LSI ≤ -0.2 (不加 SHMP) 或 LSI ≤ 0.5 (加 10mg/L SHMP)。

表 7-28 计算 Langelier 饱和指数的因子——A、B、C 和 D

A ~ TDS, mg · L										
	50	0.07		1000					0.20	
	75	0.08		2000					0.23	
	100	0.10		3000					0.25	
	150	0.11		4000					0.26	
	200	0.13		5000					0.27	
	300	0.14		6000					0.28	
	400	0.16								
	600	0.18								
	800	0.19								

B ~ t, °F										
单位										
单位										
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
30		2.60	2.57	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.39	2.36
40	2.48	2.45	2.43	2.40	2.37	2.34	2.31	2.28	2.25	2.22
50	2.34	2.31	2.28	2.25	2.22	2.19	2.16	2.13	2.10	2.07
60	2.20	2.17	2.14	2.11	2.08	2.05	2.02	1.99	1.96	1.93
70	2.06	2.04	2.03	2.00	1.97	1.94	1.91	1.88	1.85	1.82
80	1.95	1.92	1.90	1.88	1.86	1.83	1.80	1.77	1.74	1.71
90	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.73	1.70	1.67	1.64	1.61
100	1.71	1.72	1.71	1.69	1.67	1.64	1.61	1.58	1.55	1.52
110	1.55	1.64	1.62	1.60	1.58	1.55	1.52	1.49	1.46	1.43
120	1.44	1.53	1.53	1.51	1.49	1.46	1.43	1.40	1.37	1.34
130	1.48	1.46	1.44	1.43	1.41	1.38	1.35	1.32	1.29	1.26
140	1.41	1.38	1.37	1.35	1.33	1.30	1.27	1.24	1.21	1.18
150	1.32	1.31	1.29	1.28	1.26	1.23	1.20	1.17	1.14	1.11
160	1.26	1.24	1.23	1.22	1.20	1.17	1.14	1.11	1.08	1.05
170	1.19	1.18	1.17	1.16	1.14	1.11	1.08	1.05	1.02	0.99

C ~ [Ca ²⁺] (mg/L CaCO ₃) 1~200 上表										
210~990 下表										
单位										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0				0.98	0.20	0.39	0.38	0.45	0.51	0.56
10	0.60	0.64	0.68	0.72	0.75	0.78	0.81	0.83	0.86	0.88
20	0.90	0.94	0.92	0.96	0.98	1.00	1.02	1.03	1.06	1.05
30	1.08	1.09	1.11	1.12	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18	1.19
40	1.20	1.21	1.23	1.24	1.25	1.26	1.26	1.27	1.28	1.29
50	1.30	1.31	1.32	1.33	1.34	1.34	1.35	1.36	1.37	1.37

续表

 $C \sim [Ca^{2+}]$ (mg/L $CaCO_3$) 1~200 上表

210~990 下表

		单位									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 位 数	60	1.38	1.39	1.39	1.40	1.41	1.42	1.42	1.43	1.43	1.44
	70	1.45	1.45	1.46	1.47	1.47	1.48	1.48	1.49	1.49	1.50
	80	1.51	1.51	1.52	1.52	1.53	1.53	1.54	1.54	1.55	1.55
	90	1.56	1.56	1.57	1.57	1.58	1.58	1.58	1.59	1.59	1.60
	100	1.60	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	1.63	1.63	1.64	1.64
	110	1.64	1.65	1.65	1.66	1.66	1.66	1.67	1.67	1.67	1.68
	120	1.68	1.68	1.69	1.69	1.70	1.70	1.70	1.71	1.71	1.71
	130	1.72	1.72	1.72	1.73	1.73	1.73	1.74	1.74	1.74	1.75
	140	1.75	1.75	1.75	1.76	1.76	1.76	1.77	1.77	1.77	1.78
	150	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.80	1.80	1.80	1.80
100 位 数	160	1.81	1.81	1.81	1.81	1.82	1.82	1.82	1.82	1.83	1.83
	170	1.83	1.84	1.84	1.84	1.84	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
	180	1.86	1.86	1.86	1.86	1.87	1.87	1.87	1.87	1.88	1.88
	190	1.88	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.90	1.90	1.90
	200	1.90	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.92	1.92	1.92	1.92

		单位									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100 位 数	200		1.92	1.94	1.96	1.98	2.00	2.02	2.03	2.05	2.06
	300	2.08	2.09	2.11	2.12	2.13	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19
	400	2.20	2.21	2.23	2.24	2.25	2.26	2.26	2.27	2.28	2.29
	500	2.30	2.31	2.32	2.33	2.34	2.34	2.35	2.36	2.37	2.37
	600	2.38	2.39	2.39	2.40	2.41	2.42	2.42	2.43	2.43	2.44
	700	2.45	2.45	2.45	2.47	2.47	2.48	2.48	2.49	2.49	2.50
	800	2.51	2.51	2.52	2.52	2.53	2.53	2.54	2.54	2.55	2.55
	900	2.56	2.56	2.57	2.57	2.58	2.58	2.58	2.59	2.59	2.60

 $D \sim [HCO_3^-]$ (mg/L $CaCO_3$) 1~200 上表

210~990 下表

		单位									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 位 数	0		0.09	0.30	0.48	0.50	0.70	0.74	0.83	0.90	0.95
	10	1.00	1.04	1.08	1.11	1.15	1.18	1.21	1.23	1.26	1.29
	20	1.30	1.32	1.34	1.36	1.38	1.40	1.42	1.43	1.45	1.46
	30	1.48	1.49	1.51	1.52	1.53	1.54	1.56	1.57	1.58	1.59
	40	1.60	1.61	1.62	1.63	1.64	1.65	1.66	1.67	1.68	1.69
	50	1.70	1.71	1.72	1.72	1.73	1.74	1.75	1.76	1.76	1.77
	60	1.78	1.79	1.79	1.80	1.81	1.81	1.82	1.83	1.83	1.84
	70	1.85	1.85	1.86	1.86	1.87	1.88	1.88	1.89	1.89	1.90
	80	1.90	1.91	1.91	1.92	1.92	1.93	1.93	1.94	1.94	1.95
	90	1.95	1.96	1.96	1.97	1.97	1.98	1.98	1.99	1.99	2.00
100 位 数	100	2.00	2.00	2.01	2.01	2.02	2.02	2.03	2.03	2.03	2.04
	110	2.04	2.05	2.05	2.05	2.06	2.06	2.06	2.07	2.07	2.08

续表

		单位									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	120	2.08	2.08	2.09	2.09	2.09	2.10	2.10	2.10	2.11	2.11
	130	2.11	2.12	2.12	2.12	2.13	2.13	2.13	2.14	2.14	2.14
	140	2.15	2.15	2.15	2.16	2.16	2.16	2.16	2.17	2.17	2.17
	150	2.18	2.18	2.18	2.18	2.19	2.19	2.19	2.20	2.20	2.20
	160	2.20	2.21	2.21	2.21	2.21	2.22	2.22	2.23	2.23	2.23
	170	2.23	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24	2.24	2.25	2.25	2.25
	180	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.27	2.27	2.27	2.27	2.28
	190	2.28	2.28	2.28	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.30	2.30
	200	2.30	2.30	2.30	2.31	2.31	2.31	2.31	2.32	2.32	2.32
		单位									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	200		2.32	2.34	2.36	2.38	2.40	2.42	2.43	2.45	2.46
	300	2.48	2.49	2.51	2.52	2.53	2.54	2.54	2.57	2.58	2.59
	400	2.60	2.61	2.62	2.63	2.64	2.65	2.65	2.67	2.68	2.69
	500	2.70	2.71	2.72	2.72	2.73	2.74	2.74	2.76	2.76	2.77
	600	2.78	2.79	2.79	2.80	2.81	2.81	2.82	2.83	2.83	2.84
	700	2.85	2.85	2.86	2.86	2.87	2.88	2.88	2.90	2.90	2.90
	800	2.90	2.91	2.91	2.92	2.92	2.93	2.93	2.94	2.94	2.95
	900	2.95	2.96	2.96	2.97	2.97	2.98	2.98	2.99	2.99	3.00

注: $t_c = \frac{5}{9}(t_s - 32)$ 。

LSI 计算例题

【例 7-3】计算: $\text{TDS}=400\text{mg/L}$; $[\text{Ca}^{2+}]=240\text{mg/L}(\text{CaCO}_3)$; $[\text{HCO}_3^-]=196\text{mg/L}(\text{CaCO}_3 \text{ 计})$; 求 $\text{pH}=7.2$ 的水在 51°C (124°F) 的 LSI。

解: 根据上述已知条件查表 7-28 得:

$A=0.16$ (由 $A \sim \text{TDS}=400\text{mg/L}$)

$B=1.53$ (由 $B \sim t=124^\circ\text{F}$)

$C=1.98$ (由 $C \sim [\text{Ca}^{2+}]=240\text{mg/L}$)

$D=2.29$ (由 $D \sim [\text{HCO}_3^-]=196\text{mg/L}$)

$\text{pH}_c = 9.30 + 0.16 + 1.53 - (1.98 + 2.29) = 6.72$

$\text{LSI} = 7.2 - 6.72 = 0.48$

② Stiff 和 Davis 稳定指数 (S&DSI) 法 对于高 TDS 的水, 如海水, 采用 20 世纪 50 年代 H. A. Stiff 和 L. E. Davis 提出的稳定指数 (S&DSI) 法判断 CaCO_3 沉淀更为精确。其定义为:

$$\text{S\&DSI} = \text{pH}_r - \text{pH}_c \quad (7-93)$$

式中的符号意义和判断 CaCO_3 沉淀的方法与 LSI 法相同。当进水的 pH 为 $7.0 \sim 7.5$, 回收率约 30% 时, 海水为水源的浓水通常 $\text{S\&DSI} < 0$ 。

知道了进水的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 TDS 或离子强度, 在一定的回收率下, 浓水的相应值可将上述各项分别乘以浓缩因子 CF 得到, 水的离子强度 I 计算方程为:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (7-94)$$

式中 I 离子强度;

m_i 离子 i 的质量摩尔浓度, $\text{mol}/1000\text{g}$;

Z_i 离子 i 的电荷。

质量摩尔浓度的计算方程:

$$m_i = \frac{c_i}{1000 M_{w_i} \frac{10^5 - \text{TDS}_i}{10^5}} = \frac{c_i}{1000 M_{w_i} (1 - \text{TDS}_i / 10^5)} \quad (7-95)$$

式中 c_i 离子 i 的浓度, mg/L;

M_{w_i} 离子 i 的分子量;

TDS_i 进水中总溶解固体, mg/L。

浓水的饱和 pH(pH_s)为:

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlk} + K \quad (7-96)$$

式中 pCa 钙离子浓度的负对数;

pAlk 碱度 (HCO_3^- 浓度) 的负对数;

K 最高温度时离子强度常数。

上述 pCa 、 pAlk 和 K 可分别由图 7-12 钙和碱度与 pCa 和 pAlk 的变换、图 7-13 Stiff 和 Davis K 与离子强度和温度的关系查得。

浓水的 pH (pH_s) 由图 7-44 海水的进水 pH 与浓水 pH (pH_s) 的关系得到。

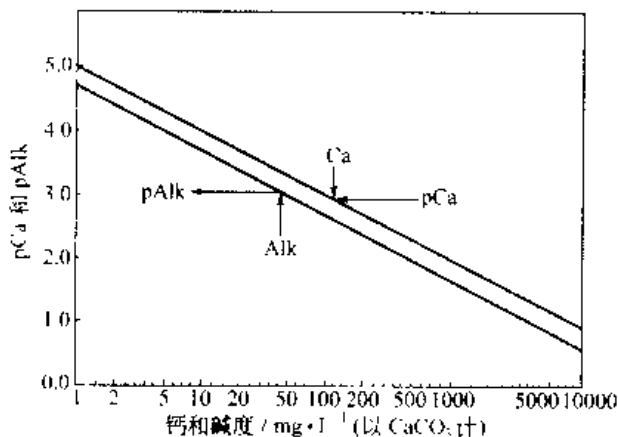


图 7-12 钙和碱度与 pCa 和 pAlk 的变换

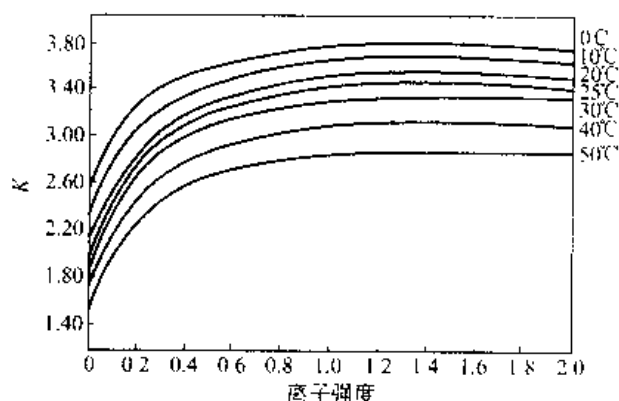


图 7-13 Stiff 和 Davis K 与离子强度和温度的关系

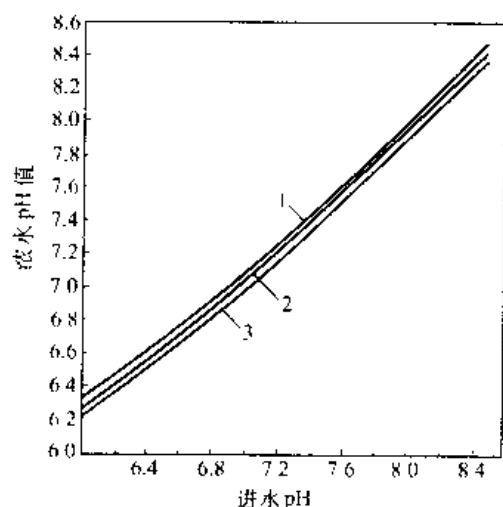
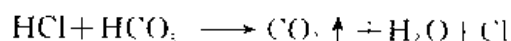
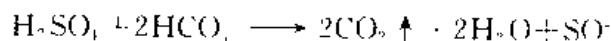
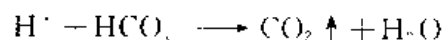


图 7-44 海水的进水 pH 值与浓水 pH 值 (pH_s) 的关系

1 回收率 15%; 2 15% 回收率 25%; 3 回收率 25%

③ 防止碳酸钙沉淀的预处理 加酸法 加酸调节进水的 pH 值是使 LSI 或 S\&DSI 小于 0、防止 CaCO_3 沉淀的最普遍采用的方法。加酸使 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- 然后转化为 CO_2 (通常脱气去除)。硫酸或盐酸均可作为调节 pH 的药剂, 前者价廉和硫酸根反渗透脱除率较高, 故更为可取。但对某些水源, 因硫酸带入的硫酸根导致钙、锶和钡的硫酸盐沉淀, 在这种情况下, 应以盐酸调节 pH 。加酸后的化学反应如下:



a. 加酸量的计算 加酸量与进水组成有关。根据化学反应, 采用与式 (7-90) 和式 (7-91) 的类

似式可导出硫酸和盐酸加入量的计算式。

根据化学反应, 每加入 $1\text{mg/L H}_2\text{SO}_4$ (100%) 产生 0.898mg/L CO_2 (CO_2 计), 同时减少 1.0205mg/L (CaCO_3 计) 的 HCO_3^- 。这样, 由式 (7-91) 的类似式

$$R_t = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i (\text{mg/L CaCO}_3 \text{ 计})}{[\text{CO}_2]_i (\text{mg/L CO}_2 \text{ 计})} \quad (7-97)$$

写成

$$R_t = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i - 1.0205[\text{H}_2\text{SO}_4]_i}{[\text{CO}_2]_i + 0.8980[\text{H}_2\text{SO}_4]_i} \quad (7-98)$$

式中 R_t 加酸使进水 pH 由 pH_i 变为 pH_t 时的 R ;

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ 将进水 pH_i 调至 pH_t 时加入 H_2SO_4 (100%) 量, mg/L 。

式 (7-97) 中右端分子为加酸后的进水中 HCO_3^- 的残留浓度; 分母为相应的 CO_2 浓度。

将式 (7-98) 写为类同式的指数式

$$R_t = 10^{\text{pH}_i - \text{pH}_t} \quad (7-99)$$

和

$$[\text{CO}_2]_t = [\text{HCO}_3^-]_t \cdot 10^{6.35 - \text{pH}_t} \quad (7-100)$$

代入式 (7-97), 得硫酸加入量:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_i = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i (1 - 10^{\text{pH}_i - \text{pH}_t})}{0.898 \times 10^{\text{pH}_i - 6.35} + 1.020} \quad (7-101)$$

根据反应, 每加 1mg/L HCl (100%) 产生 1.205mg/L CO_2 (CO_2 计), 同时减少 1.370mg/L (CaCO_3 计) HCO_3^- 。由上述同样处理, 可得盐酸加入量, mg/L HCl (100%)

$$[\text{HCl}]_i = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i (1 - 10^{\text{pH}_i - \text{pH}_t})}{1.205 \times 10^{\text{pH}_i - 6.35} + 1.370} \quad (7-102)$$

由式 (7-101) 和式 (7-102) 可知, 只要知道原始进水中的 HCO_3^- 浓度 $[\text{HCO}_3^-]_i$ 和 pH 值 (pH_i) 及调整至设定的 pH 值 (pH_t) 就可计算硫酸或盐酸的加入量 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$ 或 $[\text{HCl}]_i$ 。

b. Langelier 饱和指数 (LSI) 的计算 在通常水处理中, 水源为苦咸水和城市自来水, 因此, 采用 LSI 法判断碳酸钙的沉淀可能性。根据上述 LSI 的定义

$$\text{LSI} = \text{pH}_t - \text{pH}_s$$

$$\text{pH}_s = 6.30 + \lg R_t$$

式中

$$\text{pH}_s = 9.3 + A + B - (C + D)$$

(a) pH_t 的计算步骤

$$R_t = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i}{[\text{CO}_2]_t} = 10^{\text{pH}_t - 6.35}$$

$$[\text{CO}_2]_t = [\text{HCO}_3^-]_t \cdot \frac{1}{R_t} = [\text{HCO}_3^-]_t \cdot 10^{6.35 - \text{pH}_t}$$

$$[\text{HCl}]_i = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i (1 - 10^{\text{pH}_i - \text{pH}_t})}{1.205 \times 10^{\text{pH}_i - 6.35} + 1.370} \quad (\text{HCl 调节 pH})$$

$$= [\text{H}_2\text{SO}_4]_i = \frac{[\text{HCO}_3^-]_i (1 - 10^{\text{pH}_i - \text{pH}_t})}{0.898 \times 10^{\text{pH}_i - 6.35} + 1.020} \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 调节 pH})$$

$$[\text{HCO}_3^-]_t = [\text{HCO}_3^-]_i - 1.020[\text{H}_2\text{SO}_4]_i \quad (7-103)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_t = [\text{HCO}_3^-]_i - 1.370[\text{HCl}]_i \quad (7-104)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_r = CF[\text{HCO}_3^-]_i$$

式中

$$CF = \frac{1 - R(S_{\text{pHCO}_3^-})}{1 - \bar{R}} = (1 - R)_{\text{HCO}_3^-}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2]_r = [\text{CO}_2]_i + 1.205[\text{HCl}]_r \quad (\text{HCl 调节 pH}) \quad (7-105)$$

$$= [\text{CO}_2]_{i_0} + 0.898[\text{H}_2\text{SO}_4]_r \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 调节 pH}) \quad (7-106)$$

$$[\text{CO}_2]_r = [\text{CO}_2]_i$$

$$R_r = \frac{[\text{HCO}_3^-]_r}{[\text{CO}_2]_r} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_r}{[\text{CO}_2]_i} \quad (7-107)$$

由图 7-39 pH- R_r 图线读取 pH_i 或由式 (7-102) 直接计算。

(b) pH_i 的计算步骤

$$\text{TDS}_r = \text{TDS}_i - 0.302[\text{HCl}]_r \quad (\text{HCl 调节 pH}) \quad (7-108)$$

$$\text{TDS}_i - 0.266[\text{H}_2\text{SO}_4]_r \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 调节 pH}) \quad (7-109)$$

$$\text{TDS}_r = CF(\text{TDS}_i) = \frac{1}{1 - \bar{R}} \text{TDS}_i \quad (7-110)$$

$$t_r = \frac{9}{5} t_i + 32 \quad (7-111)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_r = CF[\text{Ca}^{2+}]_i = \frac{1}{1 - \bar{R}} [\text{Ca}^{2+}]_i \quad (7-112)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_r = CF[\text{HCO}_3^-]_i = \frac{1 - R(S_{\text{pHCO}_3^-})}{1 - \bar{R}} [\text{HCO}_3^-]_i (1 - R)_{\text{HCO}_3^-}^{-1} [\text{HCO}_3^-]_i \quad (7-113)$$

由表 7-28 的 $A \sim \text{TDS}$ 、 $t \sim B$ 、 $C \sim [\text{Ca}^{2+}]$ 和 $D \sim [\text{HCO}_3^-]$ 分别查得与上述 TDS_r 、 t 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 相对应的 A 、 B 、 C 和 D 。

(c) 计算 LSI

$$\text{LSI} = \text{pH}_r - \text{pH}_i$$

c. 例题

【例 7-4】 有一种苦咸水，其水质分析的主要结果为 $[\text{Ca}^{2+}]_{i_0}$ 90mg/L (CaCO_3 计)；碱度 $[\text{HCO}_3^-]_i$ 240mg/L (CaCO_3 计)；总溶解固体 TDS_{i_0} 1490mg/L； pH_{i_0} 7.40；水温 t 21℃；反渗透装置回收率 R 75%。试问：(1) CaCO_3 会否沉淀；(2) 若发生 CaCO_3 沉淀，加 H_2SO_4 或 HCl 后 pH 变为 $\text{pH}_i = 6.0$ 时的情况。

(a) CaCO_3 沉淀趋势的判断

$$R_{i_0} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{i_0}} = 10^{\text{pH}_{i_0} - 6.35} = 10^{7.4 - 6.35} = 12.59$$

$$[\text{CO}_2]_{i_0} = [\text{HCO}_3^-]_{i_0} 10^{6.35 - \text{pH}_{i_0}} = 240 \times 10^{6.35 - 7.40} = 19.06 (\text{mg/L, CO}_2 \text{ 计})$$

设 $S_{\text{pHCO}_3^-} = 0.06$

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_r &= CF[\text{HCO}_3^-]_{i_0} = \frac{1 - R(S_{\text{pHCO}_3^-})}{1 - R} [\text{HCO}_3^-]_{i_0} \\ &= \frac{1 - 0.75 \times 0.06}{1 - 0.75} \times 240 = 3.82 \times 240 \\ &= 916.8 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_t &= \frac{[\text{HCO}_3^-]_r}{[\text{CO}_2]_r} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{t_0}}{[\text{CO}_2]_{t_0}} = \frac{916.8}{19.06} = 48.10 \\
 \text{pH}_r &= 6.3 + \lg R_{t_0} = 6.30 + \lg 48.10 = 6.30 + 1.68 = 7.98 \\
 \text{TDS}_{t_0} &= \text{CF}(\text{TDS}_{t_0}) = \frac{1}{1-R} \text{TDS}_{t_0} = \frac{1}{1-0.75} \times 1190 \\
 &= 5960 (\text{mg/L}) \\
 t &= 21(^{\circ}\text{C}) = (9 \times 21 + 32)(^{\circ}\text{F}) = 70^{\circ}\text{F} \\
 [\text{Ca}^{2+}]_r &= \text{CF}[\text{Ca}^{2+}]_t = \frac{1}{1-R} [\text{Ca}^{2+}]_t = \frac{1}{1-0.75} \times 90 \\
 &= 360 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计}) \\
 [\text{HCO}_3^-]_r &= \text{CF}[\text{HCO}_3^-]_{t_0} \\
 &= 3.82 \times 240 \\
 &= 916.8 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

由表 7-28

$$\begin{aligned}
 A \sim \text{TDS}; \text{TDS}_{t_0} &= 6000 & A &= 0.28 \\
 B \sim t; t &= 21^{\circ}\text{C} = 70^{\circ}\text{F} & B &= 2.06 \\
 C \sim [\text{Ca}^{2+}]; [\text{Ca}^{2+}]_r &= 360 & C &= 2.16 \\
 D \sim [\text{HCO}_3^-]; [\text{HCO}_3^-]_{t_0} &= 916.8 & D &= 2.96 \\
 \text{pH}_r &= 9.3 + A + B - (C + D) \\
 &= 9.3 + 0.28 + 2.06 - (2.16 + 2.96) = 6.52
 \end{aligned}$$

$$\text{LSI} = \text{pH}_{t_0} - \text{pH}_r = 7.98 - 6.52 = 1.46 > 0 \quad (\text{有 CaCO}_3 \text{ 沉淀趋势})$$

(b) 加 H_2SO_4 或 HCl 后 pH 变为 $\text{pH}_t = 6.0$ 时 CaCO_3 沉淀趋势的判断

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{SO}_4]_t &= \frac{[\text{HCO}_3^-]_{t_0} (1 - 10^{\text{pH}_t - \text{pH}_{t_0}})}{0.898 \times 10^{\text{pH}_t - 6.30} + 1.020} \\
 &= \frac{240(1 - 10^{6.0 - 7.4})}{0.898 \times 10^{6.0 - 6.30} + 1.020} \\
 &= 158.6 (\text{mg/L, H}_2\text{SO}_4 \text{ 100}\%)
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 [\text{HCl}]_t &= \frac{[\text{HCO}_3^-]_{t_0} (1 - 10^{\text{pH}_t - \text{pH}_{t_0}})}{1.205 \times 10^{\text{pH}_t - 6.30} + 1.370} \\
 &= \frac{240(1 - 10^{6.0 - 7.4})}{1.205 \times 10^{6.0 - 6.30} + 1.370} \\
 &= 116.7 (\text{mg/L, HCl 100}\%)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-]_t &= [\text{HCO}_3^-]_{t_0} - 1.020[\text{H}_2\text{SO}_4]_t \\
 &= 240 - 1.020 \times 158.6 \\
 &= 80.1 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-]_t &= [\text{HCO}_3^-]_{t_0} - 1.370[\text{HCl}]_t \\
 &= 240 - 1.370 \times 116.7 \\
 &= 80.1 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-]_t &= \frac{1 - R(S_{\text{pH}(t)})}{1 - R} [\text{HCO}_3^-]_{t_0} = \frac{1 - 0.75 \times 0.45}{1 - 0.75} \times 80.1 \\
 &= 2.65 \times 80.1 = 212.3 (\text{mg/L, 以 CaCO}_3 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_2]_r &= [\text{CO}_2]_{t_0} + 0.898[\text{H}_2\text{SO}_4]_r \\
 &= 19.06 + 0.898 \times 156.8 \\
 &= 19.06 + 140.8 \\
 &= 159.9 (\text{mg/L, 以 } \text{CO}_2 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_2]_r &= [\text{CO}_2]_{t_0} + 0.898[\text{HCl}]_r \\
 &= 19.06 + 1.205 \times 116.7 \\
 &= 159.7 (\text{mg/L, 以 } \text{CO}_2 \text{ 计})
 \end{aligned}$$

$$[\text{CO}_2]_r = [\text{CO}_2]_{t_0} = 159.9 (\text{mg/L, 以 } \text{CO}_2 \text{ 计})$$

$$\text{pH}_r = \frac{[\text{HCO}_3^-]_r}{[\text{CO}_2]_r} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{t_0}}{[\text{CO}_2]_{t_0}} = \frac{212.3}{159.8} = 1.329$$

$$\text{pH}_r = 6.30 - \lg R_r = 6.30 + \lg 1.329 = 6.30 + 0.124 = 6.42$$

$$\begin{aligned}
 \text{TDS}_r &= \text{TDS}_{t_0} - 0.266 [\text{H}_2\text{SO}_4]_r \quad (\text{加 } \text{H}_2\text{SO}_4) \\
 &= 1190 - 0.266 \times 156.8 = 1490 - 41.7 = 1448 \text{ mg/L}
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 \text{TDS}_r &= \text{TDS}_{t_0} - 0.302[\text{HCl}]_r \quad (\text{加 } \text{HCl}) \\
 &= 1490 - 0.302 \times 116.7 = 1490 - 35.2 \\
 &= 1455 \text{ mg/L}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{TDS}_r &= \text{CF}(\text{TDS}_r) = \frac{1}{1-R} \text{TDS}_r \\
 &= \frac{1}{1-0.75} \times 1448 = 5792 \text{ mg/L (加 } \text{H}_2\text{SO}_4)
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 \text{TDS}_r &= \text{CF}(\text{TDS}_r) = \frac{1}{1-R} \text{TDS}_r \\
 &= \frac{1}{1-0.75} \times 1455 = 5820 \text{ mg/L (加 } \text{HCl})
 \end{aligned}$$

无论加 H_2SO_4 或 HCl , 总溶解固体减少, 但其值甚微, 因此, $\text{TDS}_r \approx \text{TDS}_{t_0} \approx 6000 \text{ mg/L}$ 。

由该数据和其他的上述有关数据从表 7-28 得

$$A \sim \text{TDS}; \text{TDS}_r 6000 \quad A = 0.28$$

$$B \sim t; t = 21^\circ\text{C} = 70^\circ\text{F} \quad B = 2.06$$

$$C \sim [\text{Ca}^{2+}]; [\text{Ca}^{2+}]_r = [\text{Ca}^{2+}]_{t_0} = 360 (\text{mg/L, 以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计}) \quad C = 2.16$$

(下标 t_0 为没加酸时的 $[\text{Ca}^{2+}]$; r 为加酸后的 $[\text{Ca}^{2+}]$)

$$D \sim [\text{HCO}_3^-]; [\text{HCO}_3^-]_r = 212 (\text{mg/L, 以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计}) \quad D = 2.32$$

$$\text{pH}_r = 9.3 + A + B - (C + D) = 9.3 + 0.28 + 2.06 - (2.16 + 2.32) = 7.16$$

$$\text{LSI} = \text{pH}_r - \text{pH}_s = 6.42 - 7.16 = -0.74 < 0$$

将原始的苦咸水加 H_2SO_4 (100%) 157mg/L 或 HCl (100%) 117mg/L 可使水的 pH 调节至 $\text{pH}_r = 6.00$, 此时, $\text{LSI} = -0.74 < -0.2$ (不加污垢抑制剂时实际控制值), 故不会发生 CaCO_3 沉淀。

④ 防 CaCO_3 结垢的另一计算方法如下。

- 确定进水的总碱度 Alk、TDS、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{CO}_2]$;
- 确定浓水的总碱度 Alk、TDS、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{CO}_2]$;
- 由碱度 $[\text{CO}_2]$ -pH 图 (图 7-41) 可得浓水 pH;

- d. 由浓水碱度、浓水 $[Ca^{2+}]$ 、浓水 TDS 和温度，在 Langelier 饱和指数曲线图（图 7-15）上可分别求得 $pAlk$ 、 pCa 和 c ；
- e. 据 $pH_s = pAlk + pCa + c$ 可求得 pH_s ；
- f. 据 $LSI = pH - pH_s$ 可判断 $CaCO_3$ 是否会沉淀。

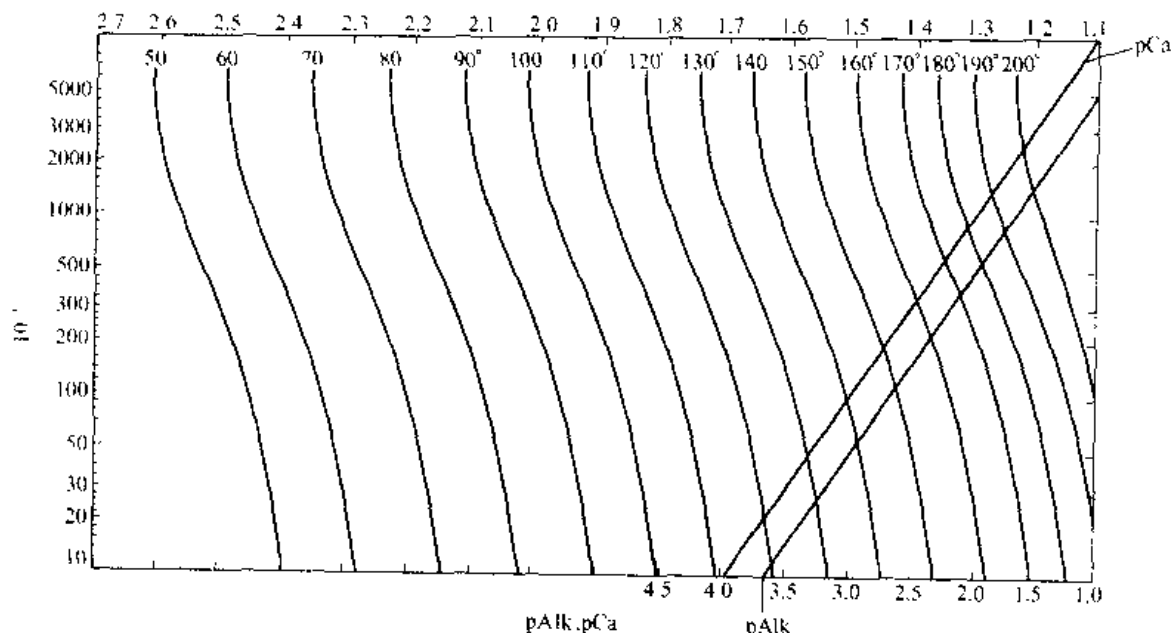


图 7-45 Langelier 饱和指数曲线

【例 7-5】已知进水 $TDS = 405 \text{ mg/L}$ ， $pH = 6.0$ ，总碱度 $(CaCO_3) = 10 \text{ mg/L}$ ， $[Ca^{2+}]_{CaCO_3} = 65 \text{ mg/L}$ ， $t = 25^\circ\text{C}$ ， $[CO_3^{2-}] = 16 \text{ mg/L}$ ，回收率 $= 75\%$ ，计算 LSI。

解：浓水总碱度 $= \frac{10}{1-0.75} = 40 \text{ (mg/L)}$ ， $[CO_3^{2-}] = 16 \text{ mg/L}$ ， $[Ca^{2+}] = \frac{65}{1-0.75} = 260 \text{ (mg/L)}$ ， $TDS = \frac{405}{1-0.75} = 1620$ 。

由水总碱度 $[CO_3^{2-}]$ ，从图 7-11，可得浓水 $pH = 6.7$ 。

由水总碱度 $[Ca^{2+}]$ 、TDS 和温度，从图 7-45 上可分别求得：

$$pAlk = 3.1, pCa = 2.6, c = 2.24$$

则 $pH_s = 3.1 + 2.6 + 2.24 = 7.94$

$$LSI = pH - pH_s = 6.7 - 7.94 = -1.24$$

⑤ 另外求 pH_s 的方法如下。

据碳酸钙在水中平衡时，其 pH_s 的简化表达式：

$$\begin{aligned} pH_s &= (pK_1 - pK_2) + pCa + pAlk \quad (\text{浓度以 mol/L}) \\ &= (pK_1 - pK_2) + p'Ca + p'Alk \quad (\text{浓度以 mg/L}) \end{aligned}$$

其中 $(pK_1 - pK_2)$ 反映盐度和水温的影响， pCa 和 $pAlk$ 反映 $[Ca^{2+}]$ 和 Alk 的影响。

利用表 7-29 或图 7-16 可对 pH_s 进行计算。

【例 7-6】水温 20°C 钙离子含量 72 mg/L ，碱度 3 mmol/L ，含盐量 240 mg/L ，求其 pH_s 。

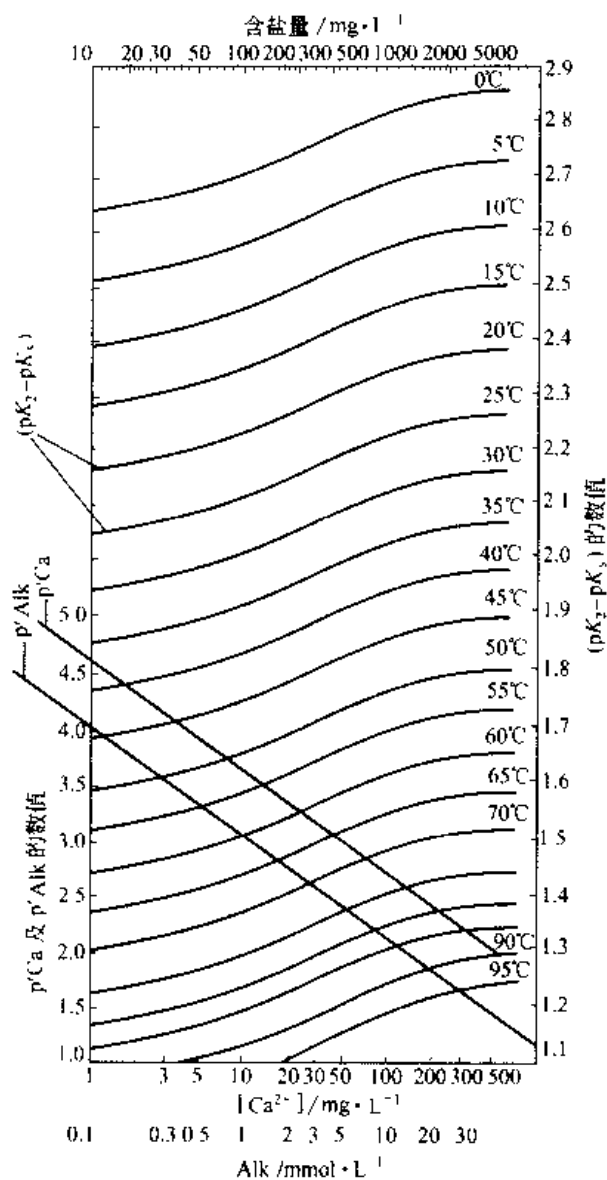
解：

a. 由表 7-29 计算

由表 7-29 可得： $pK_1 - pK_2 = 2.29$

表 7-29 $(pK_2 - pK_1)$ 的值

含盐量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$pK_2 - pK_1$					含盐量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$pK_2 - pK_1$				
	0℃	10℃	20℃	50℃	80℃		0℃	10℃	20℃	50℃	80℃
0	2.60	2.34	2.10	1.55	1.13	400	2.82	2.56	2.33	1.79	1.39
10	2.68	2.42	2.18	1.63	1.22	600	2.86	2.60	2.37	1.84	1.41
200	2.76	2.50	2.27	1.72	1.32	800	2.89	2.64	2.40	1.87	1.48

图 7-46 pH 值计算图
Alk 为总碱度

据式 (7-89)

$$\text{pH}_s = 2.29 - \lg \frac{72}{40 \times 1000} - \lg \frac{3}{1000} = 7.55$$

b. 利用图 7-46 计算

由 20℃ 和 240 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含盐量, 可得:

$$pK_2 - pK_1 = 2.26$$

由 $[Ca^{2+}] = 72 \text{ mg/L}$ 和 $p'Ca$ 线, 可得: $p'Ca = 2.76$ 由 $Alk = 3 \text{ mol/L}$ 和 $p'Alk$ 线, 可得: $p'Alk = 2.54$

$$\text{则 } \text{pH}_s = 2.26 + 2.76 + 2.54 = 7.56$$

(2) 硫酸盐 (钙、锶和钡) 沉淀的判断和防止 海水为水源时, 通常不存在微溶性硫酸盐沉淀的问题。然而对于苦咸水来说, 要考虑反渗透浓水中钙 (锶和钡) 硫酸盐和沉淀并加以控制。

若反渗透浓水中的微溶性硫酸盐超过该水溶液温度下的溶度积 K_{sp} 时, 在膜上会产生硫酸钙 (锶和钡) 沉淀。由于这些盐沉淀难以除去, 故通常以此为限制装置回收率 R 的指标。

每种盐的溶度积 K_{sp} 分别与其对应的离子在浓水中的离子积 IP_r 相比的结果如下:

当 $IP_r > K_{sp}$ 沉淀;当 $IP_r < K_{sp}$ 溶解;当 $IP_r = K_{sp}$ 饱和溶液 (处于平衡状态)。

为防止沉淀, 有的膜制造公司推荐

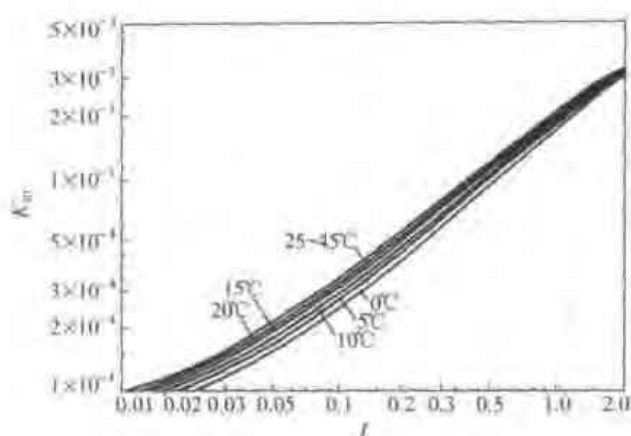
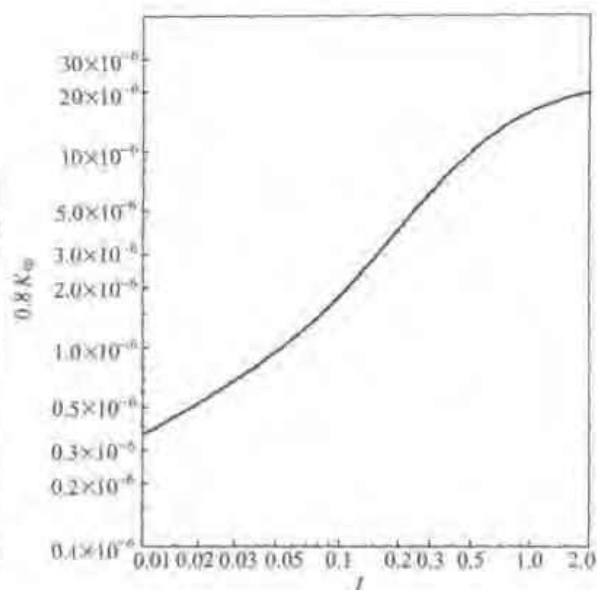
$$IP_r \leq 0.8 K_{sp}$$

一般地说, 微溶盐的溶解度随着溶液离子强度的增加而提高。就苦咸水通常存在的微溶盐而言, K_{sp} 值是离子强度 I 的函数。

离子强度的计算参见式 (7-94), 质量摩尔浓度的计算参见式 (7-95)。

钙、锶和钡的硫酸盐的溶度积 K_{sp} 与离子强度 I 的关系分别参见图 7-47、图 7-48 和图 7-49。

① 硫酸钙沉淀的判断和防止 为判断硫酸钙沉淀的可能性及其防止需进行如下计算。

图 7-47 硫酸钙的 K_{sp} 与离子强度 I 的关系图 7-48 硫酸钠的 $0.8K_{sp}$ 与离子强度 I 的关系 (25°C)

a. 计算进水的离子积 IP_i 。

$$IP_i = [M_{Ca^{2+}}]_i [M_{SO_4^{2-}}]_i \quad (7-114)$$

$$[M_{Ca^{2+}}]_i = \frac{[Ca^{2+}]_i}{1000M_{w_{Ca^{2+}}}} \quad (7-115)$$

$$[M_{SO_4^{2-}}]_i = \frac{[SO_4^{2-}]_i}{1000M_{w_{SO_4^{2-}}}} \quad (7-116)$$

式中 $[M_{Ca^{2+}}]_i$ ——进水中 Ca^{2+} 的摩尔浓度, mol/L;

$M_{w_{Ca^{2+}}}$ —— Ca^{2+} 的相对分子质量;

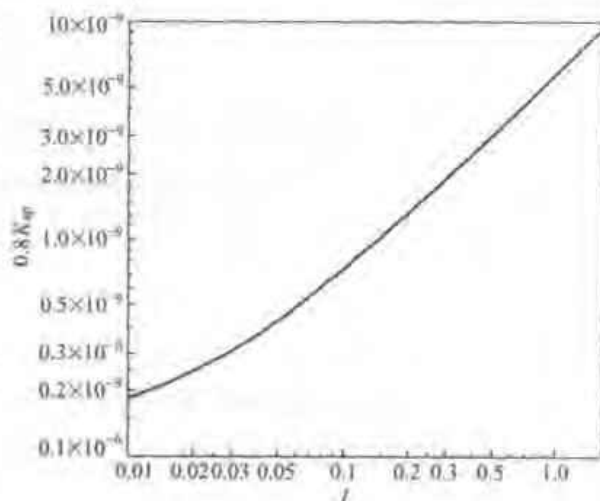
$[M_{SO_4^{2-}}]_i$ ——进水中 SO_4^{2-} 的摩尔浓度, mol/L;

$M_{w_{SO_4^{2-}}}$ —— SO_4^{2-} 的相对分子质量。

b. 计算进水的离子强度 I_i 参见式 (7-102)。

c. 由图 (7-47) $K_{sp} \sim I$ 得到与 I_i 相应的 K_{sp} 。

d. 计算不发生硫酸钙沉淀的最高浓缩倍数。

图 7-49 硫酸钠的 $0.8K_{sp}$ 与离子强度 I 的关系 (25°C)

$$CF_{max} = \sqrt{\frac{0.8K_{sp}}{IP_i}} \quad (\text{不加 SHMP}) \quad (7-117)$$

$$CF_{max} = \sqrt{\frac{1.2K_{sp}}{IP_i}} \quad (\text{加 } 10\text{mg/L SHMP}) \quad (7-118)$$

e. 计算与 CF_{max} 相应的最高回收率。

$$R_{\max} = 100 - \frac{100}{CF_{\max}} \quad (7-119)$$

② 硫酸锶沉淀的判断和防止 苦咸水为水源时, 反渗透浓水中有可能出现 SrSO_4 沉淀。这是因为 SrSO_4 的 K_{sp} 比 CaSO_4 的要低得多。水源中含有 $10 \sim 15 \text{ mg/L Sr}^{2+}$ 足以引起浓水中 SrSO_4 沉淀。其计算式和步骤同 CaSO_4 , 所不同的是式中的 IP_i 和 K_{sp} 是由 Sr 的浓度代替 Ca 的浓度、由图 7-48 代替图 7-47 得到的。另外当加入 10 mg/L SHMP 时的最高浓缩倍数为:

$$CF_{\max} = \sqrt{\frac{8.0K_{sp}}{IP_i}} \quad (7-120)$$

③ 硫酸钡沉淀的判断和防止 苦咸水中通常 Ba^{2+} 含量比 Sr^{2+} 低得多, 与 Ca^{2+} 相比更是微不足道, 但其 K_{sp} 极低, Ba^{2+} 的浓度低至 $0.05 \sim 0.10 \text{ mg/L}$ 时, 反渗透浓水中还有可能出现 BaSO_4 沉淀。有关计算式和计算步骤亦与上述相同, 只是式中的 IP_i 和 K_{sp} 由 Ba^{2+} 的浓度和图 7-49 代替上述相应的浓度和图即可。另外当加入 10 mg/L SHMP 时, 最高浓缩倍数为:

$$CF_{\max} = \sqrt{\frac{40K_{sp}}{IP_i}} \quad (7-121)$$

上述可知, 加 SHMP 对防止 SrSO_4 和 BaSO_4 更为有效。

④ 防止硫酸钙(锶和钡)沉淀的措施 其措施主要有:

- 控制装置的回收率 $R < R_{\max}$;
- 添加适量防垢剂如 SHMP 提高 R_{\max} ;
- 采用钠型 (R-Na) 离子交换去硬度——软化。

硫酸钙是膜水垢最常见的微溶性硫酸盐。在反渗透单元的操作温度下, 硫酸钙以石膏形式 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 存在。其在 25°C 的水中的溶解度为 0.21% (质量分数)。与其相对应的溶度积为:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \\ &= 2.4 \times 10^5 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (\text{CaCO}_3 \text{ 计}) \end{aligned}$$

基于这一 K_{sp} , 要否添加 SHMP 及其添加量的粗略估计见表 7-30。

表 7-30 浓水中硫酸钙的离子积与 SHMP 添加量

$[\text{Ca}^{2+}]_i [\text{SO}_4^{2-}]_i, \text{mg}^2/\text{L}^2 (\text{CaCO}_3 \text{ 计})$	SHMP $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$< 2.4 \times 10^5$	0
$2.4 \sim 5 \times 10^5$	5~10
$5 \sim 10 \times 10^5$	15

在 SWRO 工程的给水预处理系统中, 许多工厂除了加硫酸外, 还加入防垢剂, 以防止 CaCO_3 和 CaSO_4 等在膜面上结垢。防垢剂的作用原理如下: 多价离子的螯合、分散微粒和微晶变形等。

防垢剂大体上可分为以下两类。

a. 磷酸盐(酯)类如六偏磷酸钠(SHMP) 磷酸盐(酯)是一种较强的临界抑垢剂, 所谓“临界”是晶核开始发生沉淀时, 抑垢剂发生作用阻碍晶核的沉淀。这类防垢剂虽不能阻止晶核的形成, 但能抑制晶核的生长, 从而使形成的晶核随浓水排出, 从而达到防止的目的。

磷酸酯的性能比 SHMP 优越许多, 磷酸酯的 C—P 键比 SHMP 的 O—P 键强, 因而比较稳定, 不像 SHMP 那样容易水解, 而且容许较高的含 Fe 量。据报道, 磷酸酯的抑制 CaCO_3 的效果, 可以使 LSI 高达 $2.6 \sim 3.0$ 而不会结垢。但磷酸酯的价格比较高。

目前 SHMP 是使用最多的一种防垢剂。由于 SHMP 容易水解, 必须当日配制使用, 还由于磷是一种营养要素, 易诱发细菌的污染。此外使用 SHMP 作为防垢剂, 它本身也有形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的可能性, 还会对环境造成污染。因此 SHMP 不是一种理想的防垢剂。

SHMD 投药量为 $3 \sim 7 \text{ mg/L}$, 取决于 S\&DSI 指数和回收率等。

b. 聚合物类 聚合物防垢剂有聚丙烯酸及其酯类等化合物。其作用原理是使沉淀的晶核增加表面电荷, 使之保持分散性, 不易聚集沉淀, 有些聚合物通过改变微晶的形态, 使微晶不易聚集而生长。

作为防垢的聚合物, 要求聚合物的分子量分布要窄。某些聚合物不能容许 Fe 的存在。另外这类防垢剂缺少定量的测试方法。

随着 SWRO 市场不断扩大, 新的专用防垢剂不断开发出来, 虽然这些防垢剂目前价格较高, 但其效果较好, 投药剂量较小, 逐步为用户所接受。这些专用的防垢剂, 往往是多种不同功能的化合物组成。国外常见的专用防垢剂见表 7-31。

表 7-31 国外常见的专用防垢剂

制造公司	牌 号	功 能
KOCH	AF-200, AF 600, AF-1000	防垢
	AF 800	抗污染(金属氧化物淤泥等)
Argo	MIX 120, MIX 150, MIX 220	防垢, 抗污染
	MSI300	防垢, 抗污染(包括 SiO_2)
KL	TM0100	防垢
Biolab	Flocon 135	防垢
	Flocon 260	抗污染

海水中含有较多的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等结垢离子。随着淡化过程的进行, 浓水离子浓度相应增加, 在水的回收率 50% 条件下, 浓水离子浓度最终将增加 2 倍。如果膜元件内部发生浓差极化, 就有可能发生 CaCO_3 和 CaSO_4 等沉淀而在膜面上结垢, 尤其是第二段的膜元件更有可能发生。

以碳酸钙沉淀的判定和防止方法为例, S\&DSI 法用于判定海水 CaCO_3 发生沉淀的可能性, 当计算结果得出 S\&DSI 指数大于 0 时, 表明有结垢的趋向。浓水 S\&DSI 指数计算公式如下:

$$\text{S\&DSI} = \text{pH}_t - \text{pH}_s$$

式中 S\&DSI —— 浓水的 DSI 值;

pH_t —— 浓水的 pH 值;

pH_s —— CaCO_3 饱和溶液的 pH 值。

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlk} + K$$

式中 pCa —— 钙离子浓度的负对数;

pAlk —— 碱度 (HCO_3^-) 浓度的负对数;

K —— 最高温度时离子强度常数。

上述 pCa 、 pAlk 和 K 可分别从图 7-42 和图 7-43 中查得。示例如下。

【例 7-7】 已知: 钙离子浓度 = 1660 mg/L (CaCO_3 计); 碱度 (HCO_3^-) 的浓度 = 200 mg/L (CaCO_3 计); 温度 = 30°C ; 离子强度 = 1.9。试判断在 SWRO 过程中会否发生沉淀。

解: 从图 7-42 和图 7-43 查得

$$\text{pCa} = 1.8$$

$$pAlk=2.4$$

$$K=3.3$$

$$pH_s=1.8+2.4+3.3=7.5$$

海水的 pH 大约为 8.0, 于是

$$S \& DSI=pH-pH_s=8.0-7.5=0.5$$

由于 $S \& DSI>0$, 因此在 SWRO 过程中将发生 $CaCO_3$ 沉淀。

7.6.1.5 金属氧化物

原始进水中溶解的金属盐在反渗透单元中会发生沉淀。这些盐中最通常的形式是氢氧化铁, 其次是氢氧化铝, 也有可能存在氢氧化锰的沉淀, 但不太常见。在除铁过程中锰也被除去。

(1) 铁、锰化合物

① 铁污染的原因

a. pH 组件内亚铁离子的氧化。二价的亚铁离子本身不会影响膜组件的性能, 且脱除率很高。然而, 进水中含有溶解氧, 使之氧化为三价铁, 尤其是在高 pH 下, 在膜上形成沉淀。这一氧化反应的速度与进水中铁离子的浓度、氧的浓度和 pH 有关。控制进水的 pH 和消除氧气, 可防止氢氧化铁的沉淀。将 pH 降至通常反渗透单元的 pH 范围 (5~7), 不会影响二价铁的溶解度, 但在较低的 pH 下, 二价铁的氧化速度大为降低。

b. 预处理和反渗透的设备和管系可能出现铁的腐蚀产物, 如预处理系统的某些衬胶设备、泵和管阀件等的局部缺陷处和高压耐腐蚀泵和管道的某些死角、焊缝处的腐蚀产物等。

c. 水源至反渗透系统之间长距离铁 (铸铁) 管的腐蚀产物。

d. 铁腐蚀产物中的部分铁胶体 (划归胶体处理)。

② 铁污染的防止

a. 根据进水 pH 和溶解氧含量确定进水二价铁含量的标准参见表 7-32。

表 7-32 进水铁含量控制标准

氧含量 $mg \cdot L^{-1}$	pH	允许的亚铁 (Fe^{2+}) 含量 $mg \cdot L^{-1}$
<0.5	<6.0	4
$0.5 \sim 5$	$6.0 \sim 7.0$	0.5
$5 \sim 10$	>7	0.05

b. 亚铁 (Fe^{2+}) 浓度极高时的措施:

(a) 曝气、加氯 (Cl_2 或 $NaClO$) 或高锰酸钾 ($KMnO_4$) 将亚铁 Fe^{2+} 氧化为三价铁 (Fe^{3+}) 然后过滤除去;

(b) 海绿砂滤器一步将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 同时将铁的沉淀滤去;

(c) 铁含量不高, 如 $<1mg/L$ 时也可由钠型阳离子交换软化除铁, 但铁含量 $1mg/L$ 时, 会使软化器中毒 (污染)。

(2) 铝化合物 某些城市自来水采用明矾 (硫酸钾铝) 作为絮凝剂。这类自来水有可能出现铝污染。铝离子是两性的, 可作为酸也可作为碱, 而在 pH 约 6.5~6.7 时的溶解度最小。在絮凝过程中, pH 过高或过低, 其处理后的水中含有较高浓度的铝离子。这样的水作为反渗透的原始进水, 不是在调节 pH 防止碳酸钙沉淀的过程中会出现氢氧化铝沉淀就是在反渗透过程中超过其溶解度。为防止出现上述情况, 在以铝剂处理系统中, 必须控制 pH 在 6.5~6.7, 从而使铝的溶解度最低, 防止铝对反渗透单元的污染。

7.6.1.6 硅

(1) SiO_2 的溶解度 SiO_2 过饱和时会聚合产生不溶性的胶体硅或硅胶而污染膜。浓水中最高的 SiO_2 浓度是根据无定形 SiO_2 的浓度确定的。在纯水中, 无定形 SiO_2 在 25°C 时的溶解度为 100mg/L , 其溶解度随温度呈线性变化, 在 0°C 时为 0mg/L , 在 40°C 时为 160mg/L , 参见图 7-50 的实线。当 pH 为中性时, 似乎只有溶解的硅酸, 在碱性溶液中, 无定形硅的溶解度大于酸性和中性溶液中的值, 这主要是由于硅酸离子化的结果, 图 7-51 所示的为上述 pH 与 SiO_2 溶解度的关系。 SiO_2 的溶解度似乎与离子强度无关。然而 Fe、Al、Mn 的氢氧化物会吸附 SiO_2 及催化 SiO_2 复合体发生沉淀。国外的一个组件生产公司的经验指出, 若无杂质催化作用, 实际应用中 SiO_2 的溶解度与温度的操作线如图 7-50 中虚线所示, 在此虚线范围内, 不产生 SiO_2 沉淀。

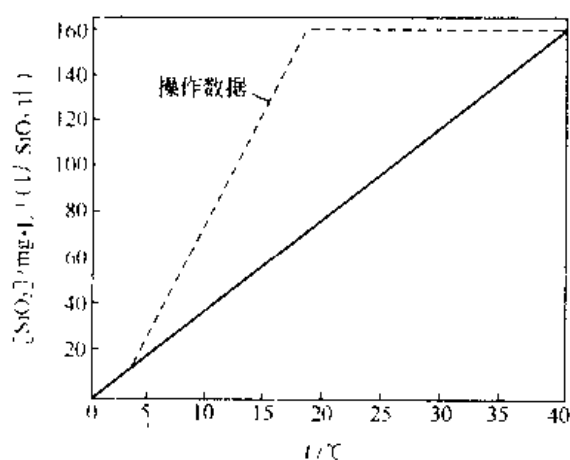
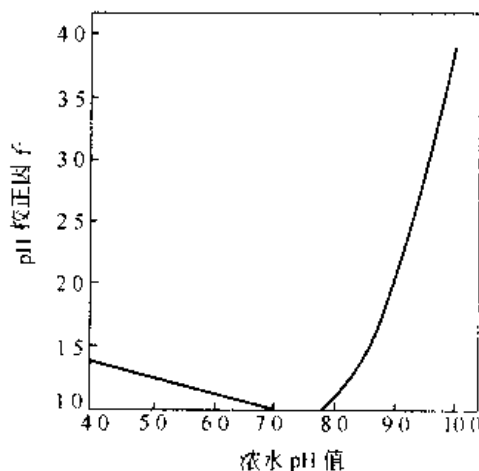
图 7-50 温度与 SiO_2 溶解度的关系

图 7-51 二氧化硅溶解度的 pH 校正因子

(2) SiO_2 沉淀的判断 不产生 SiO_2 沉淀的条件为:

$$[\text{SiO}_2]_r \leq [\text{SiO}_2]_s$$

$$[\text{SiO}_2]_r = \text{CF}[\text{SiO}_2]_t = (1-R) \quad (7-122)$$

$$[\text{SiO}_2]_{tr} = [\text{SiO}_2]_t \text{CF}_{\text{pH}} \quad (7-123)$$

式中 $[\text{SiO}_2]_r$ ——浓水中 SiO_2 浓度, mg/L ;

$[\text{SiO}_2]_t$ ——进水中 SiO_2 的浓度, mg/L ;

$[\text{SiO}_2]_s$ —— SiO_2 在水中的溶解度, mg/L ;

$[\text{SiO}_2]_t$ —— SiO_2 在温度为 t 时水中的溶解度, mg/L ;

CF_{pH} —— SiO_2 在水中溶解度的 pH 校正因子 (图 7-51)。

(3) SiO_2 沉淀的控制 对 SiO_2 无任何防垢剂和分散剂, 主要控制方法如下: ①降低回收率, 使浓水中 SiO_2 含量小于其溶解度; ②适当提高操作温度, 以提高 SiO_2 在水中溶解度; ③适当提高 pH; ④上述三方面的组合选择; ⑤石灰软化, 可使 SiO_2 浓度降低一半左右; ⑥加硅阻垢剂, 如 Argo 公司的 MS1300。

7.6.1.7 有机物

(1) 有机物类型 进水中可能存在各种有机物, 有挥发性的低分子化合物, 如低分子的醇、酮和氨等; 有极性和阴离子型化合物如腐殖酸、富瓦酸和丹宁酸等; 有非极性和弱离解的化合物, 如植物性蛋白等。这些有机物呈悬浮、胶体和溶解三种形态。这里仅涉及可溶有机物。

(2) 有机物对膜污染的作用 有些低分子化合物如乙醇等, 可透过膜, 这样对膜没有影

响：腐殖酸分子量大，不透过膜，也很少污染膜；而丹宁酸，易吸附在膜上，是强污染剂。

(3) 有机物的去除方法 不同种类的有机物，据其特性，用不同的方法去除之，除上述用聚阳离子絮凝剂除去阴离子外，还可用下述一些方法：①低分子易挥发有机物，可以脱气法除去；②非极性、中高分子量的有机物可以活性炭吸附除去；③弱解离的大分子可用吸附树脂（又叫有机物清除剂）除去；④在某些情况下，可考虑用超滤来处理，去除一定分子量的有机物。

7.6.1.8 常见的预处理系统

按供水水源可分为地下水、地表水和海水等预处理系统。

(1) 以地下水作为供水水源

① 美国泰特电厂的预处理系统（图 7-52） 该厂补给水源来自深井，压力 0.858MPa，软化器前的调压阀将水压降至 0.343MPa。软化器将总硬度降至 $< 1.7\text{mg/L}$ （以 CaCO_3 表示），从而防止反渗透系统中产生碳酸钙垢。系统设计中考虑了软化器可自动切换，当一台软化器水量达到一定值后，即自动再生，备用软化器投入运行。软化器出水的硬度由硬度仪监督，当超过标准时自动停下，同时控制盘发生报警信号，运行人员即投入备用软化器操作。软化水经 $3\mu\text{m}$ 保安过滤器后，由高压泵输入反渗透设备。

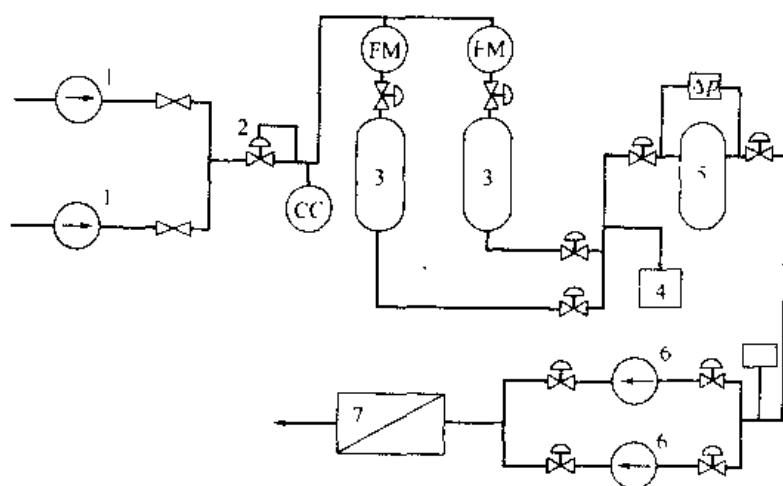


图 7-52 美国泰特电厂预处理系统

1 深井水泵；2 压力调节阀；3 软化器；4 硬度监督仪；5 $3\mu\text{m}$ 过滤器；6 升压泵；7 反渗透器；CC 计时校正； Δp 压差；FM 反馈机构

② 美国得克萨斯州某电厂预处理系统 补给水源来自砂层中深井，所采用系统如图 7-53 所示。

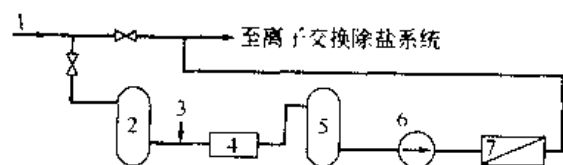


图 7-53 美国得克萨斯州某电厂预处理系统

1 井水；2 活性炭过滤器；3 加酸；4 混合器；5 微米过滤器；6 高压泵；7 反渗透器

(2) 以地表水作为供水水源 以沙特阿拉伯某电厂锅炉补给水预处理为例：其系统为凝聚、澄清、过滤、精密过滤，将原水制成清水，然后进行次氯酸钠灭菌、加酸调 pH、添加防垢剂等，以保证反渗透器的长期安全运行。系统流程如图 7-54 所示。

如反渗透器采用芳香聚酰胺膜，则反渗透器前应设活性炭过滤器，以除去游离氯，防止膜的氧化。

(3) 以海水作为供水水源

① 日本某厂预处理系统 (图 7-55)

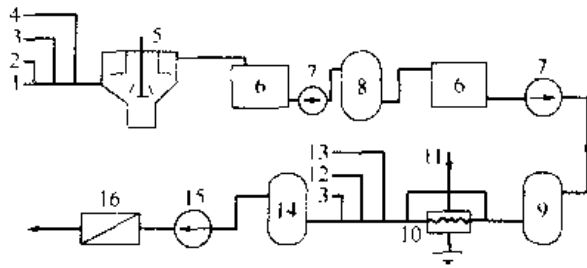


图 7-54 沙特阿拉伯某电厂预处理系统

- 1 原水；2 FeCl_3 ；3 NaClO ；4 助凝剂；5 凝聚澄清池；6 水箱；7 水泵；8 双滤料过滤器；9 精密过滤器；10 加热器；11 蒸汽；12 加酸；13 防垢剂；14 微米过滤器；15 高压泵；16 反渗透器

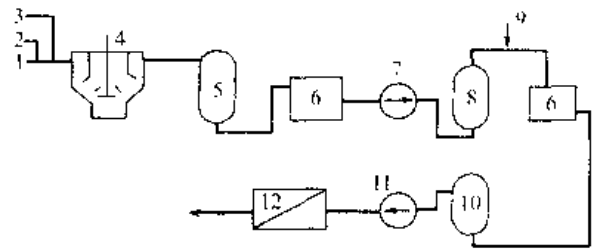


图 7-55 日本某厂预处理系统

- 1 海水；2 加氯；3 加絮凝剂；4 凝聚澄清池；5 过滤器；6 水箱；7 水泵；8 精密过滤器；9 加酸调 pH；10 微米过滤器；11 高压泵；12 反渗透器

② 含砂量较低的海水的预处理系统 (图 7-56)

(4) 以深井水和地表水两种给水水质作为互为备用时的预处理系统 如图 7-57 所示天津大港电厂中空纤维组件预处理系统。

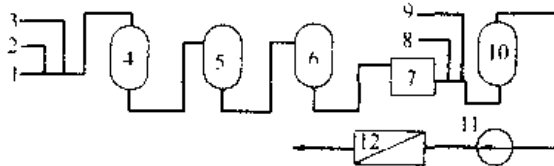


图 7-56 海水预处理系统

- 1 海水；2 加氯；3 絮凝剂；4 一级过滤器；5 活性炭过滤器；6 二级过滤器；7 水箱；8 加酸调 pH；9 加六偏磷酸钠防垢剂；10 微米过滤器；11 高压泵；12 反渗透器

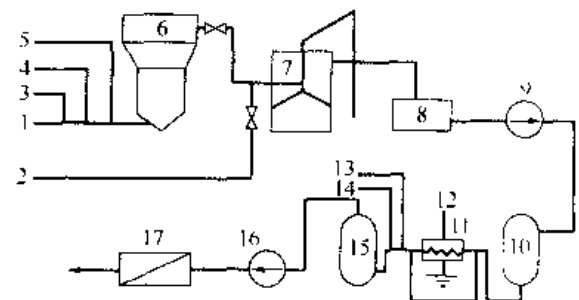


图 7-57 天津大港电厂中空纤维组件预处理系统

- 1 地表水；2 地下进水；3 加氯；4 加石灰；5 加絮凝剂；6 凝聚澄清池；7 滤池；8 清水箱；9 清水泵；10 活性炭过滤器；11 加热器；12 蒸汽；13 加酸调 pH；14 加六偏磷酸钠防垢剂；15 $5\mu\text{m}$ 过滤器；16 高压泵；17 反渗透器

(5) 连续微滤 (CMF) 或连续超滤 (CUF) 预处理系统 近几年来，连续微滤和超滤也用于 RO 和 NF 系统的预处理中，如图 7-58 所示。

7.6.2 反渗透和纳滤装置

反渗透和纳滤装置是该过程中的核心部分，这里要除去绝大部分的盐（纳滤除盐低），同时还能除去有机物、病毒、热原、细菌和微粒等。

装置的核心部分是反渗透和纳滤元、组件。这些元、组件可以是卷式 (SW)、

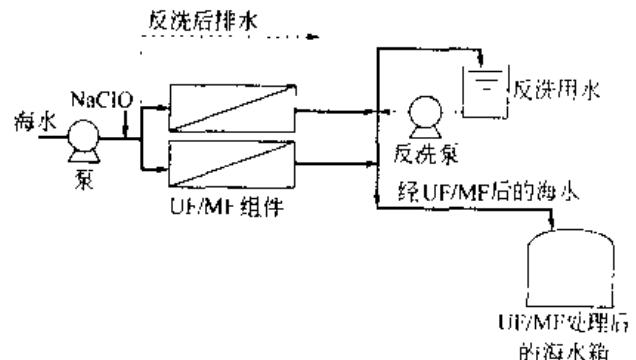


图 7-58 连续微滤 (CMF) 或连续超滤 (CUF) 预处理系统

中空纤维式 (HF)、板框式 (PF) 和管式 (T) 等。在水处理方面的应用, 几乎都采用前两种元、组件。一台反渗透或纳滤装置的元、组件数少至一个, 多至几个、几十个, 甚至更多, 装置内元、组件数的配置各有所异。

7.6.2.1 单组件反渗透或纳滤装置^[21-18]

最简单的反渗透或纳滤装置包括一台升高进水压力的高压泵、一个组件和控制装置回收率的浓水流量调节阀。

图 7-59 所示的为设有产水高位槽冲回路的单组件反渗透或纳滤装置。经预处理后的进水经进水阀流过筒式微米级保安滤器后至高压泵, 由高压泵加压的进水中透过膜的产水进入高 (位) 产水槽; 未透过膜的浓水经流量控制阀排放。对高盐度的苦咸水或海水淡化, 应设停机高位产水槽冲洗回路 (参见停机系统)。

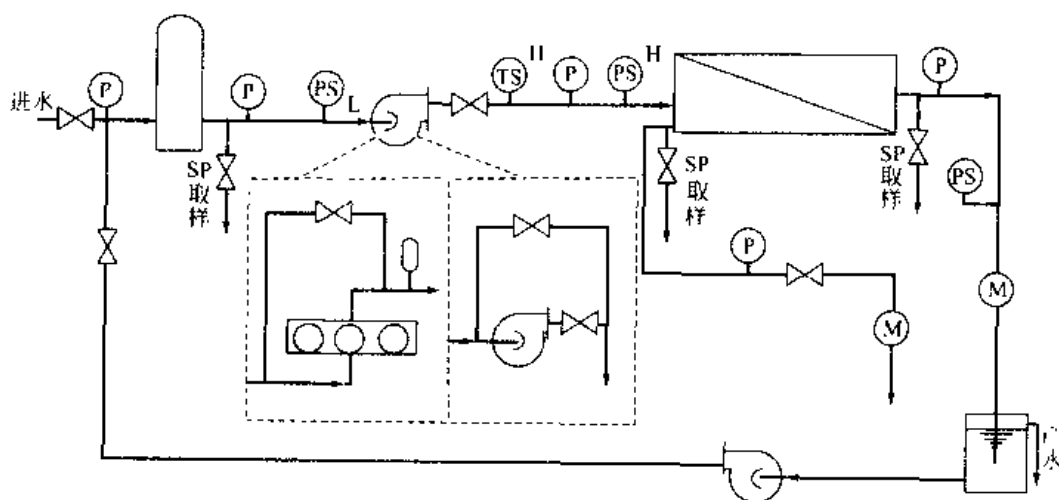


图 7-59 单组件反渗透或纳滤装置

P- 压力显示; PS- 压力传感器; TS 温度传感器; M 流量显示; L- 低压侧; H- 高压侧

装置的配套件及其功能如下。

① 进水阀 该阀在一旦停机时关闭停止供水。

② 筒式滤器 5~10 μ m 滤器用来除去较粗颗粒, 避免损坏高压泵和膜元件。

③ 高压泵 通常采用节流式的多级离心泵或容积式的柱塞泵提供反渗透和纳滤的推动力。前者需设止回阀防止停机时回水冲击而损坏高压泵和元、组件, 可用节流阀控制进组件的流量; 后者需设缓冲器消除脉动压力对膜的损伤和设保险阀防止超压; 若泵的容量大于实际需要值时, 均可设旁通回路 (十分之一总流量), 参见图 7-59。

④ 压力开关 高压泵低压侧的吸入管和装置组件入口管、产水管分别设置低压开关和高压开关, 从而防止供水不足对高压泵的气蚀、高压气体对膜元件的冲击毁坏和进组件压力过高及由此而引起的回收率过高对膜元件的损坏以及产水背压过高导致低压管阀件破裂。

⑤ 流量控制阀 调节浓水排放流量, 控制装置的回收率。若采用针形阀, 要防止阀门被堵。

⑥ 流量计和压力表 设置产水和浓水的流量计, 以量度装置的产水量和借此控制装置的回收率; 在筒式滤器前、后设置压力表, 后者可知高压泵吸入压力, 前后两者的压差作为更换滤芯的依据; 在组件进、出管和产水管设置压力表, 分别控制操作压力, 了解组件进、出口压差和产水管的背压。压力表宜采用充液 (甘油或水) 式, 所有流量计和压力表应有一定的精度和定期校验。

- ⑦ 取样阀 在组件的进水、浓水和产水管处设置取样阀,以监测装置、组件的性能。
- ⑧ pH 上、下限切断开关 若加酸调节进水 pH 时需设置这一开关。
- ⑨ 高温切断开关 若进水设有加温设备则需设置高温切断开关。

此外,可供选择的监控仪器和仪表:①高压泵后设置进水温度连续记录仪;②高压泵之前的进水管设置 SDI 连续监测仪;③高压泵前面进水管设置进水 pH 连续记录仪;④高压泵之前设置具有自动切断功能的余氯监测器;⑤反渗透运行计时器;⑥若预处理中采用了软化,设置硬度报警器;⑦防止软化再生液进入装置,在高压泵前设置高电导切断开关;⑧在组件的进、出口处设置压差计;⑨产水和浓水电导高位报警器。

7.6.2.2 多组件和反渗透装置^[15,21,48]

为满足对产水的不同量和质的要求,多数需采用多组件的装置。三种基本的配置组件的装置可解决多数水处理(淡化和净化)的问题。多组件装置的主要配套件如泵、阀门、流量计和压力表等与单组件的装置相同。

(1) 多组件并联单段(级)反渗透或纳滤装置 这种装置是分段(浓水分级)式或分级(产水分级)式的特例,如图 7-60 所示。这一装置与图 7-59 所示的单级组件装置无多大的区别,所不同的是增加了并联组件数和增设了进、出并联组件的母管。对于中空纤维式装置,每个组件的浓水出口至母管之间须增设为防止并联组件间回收率相对变化的流量平衡管。这种装置常用于高浓度苦咸水和海水一级淡化和小规模的水净化。

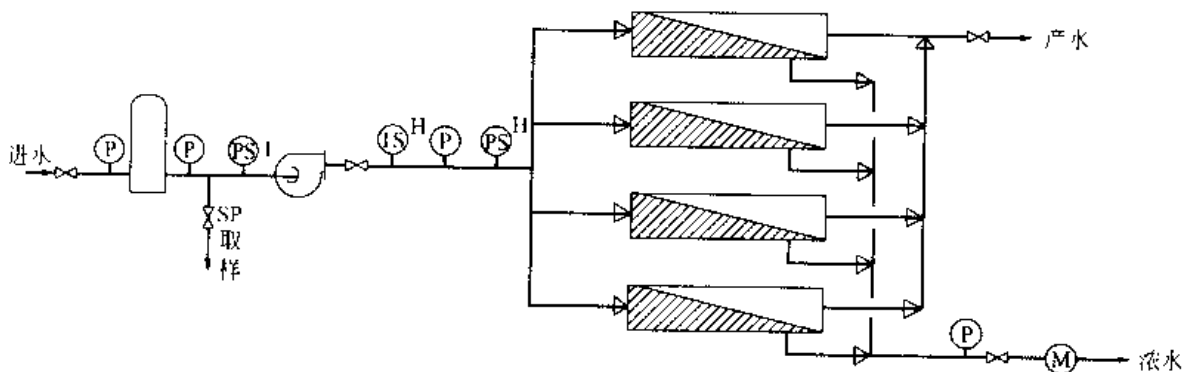


图 7-60 多组件并联单级反渗透或纳滤装置

(2) 分段(浓水分级)式反渗透或纳滤装置 分段(二段)式装置是通常适用于在反渗透产水满足水质要求的前提下提高回收率的应用场合。中空纤维式的二段式装置的回收率可达 75%。而二段式的卷式装置要达到这一回收率,通常若不采用浓水回流的流程,须采用六元件的组件或采用三段式的四元件的组件。图 7-61 所示的为二段式反渗透装置。

这种装置是将多组件并联的第一段的浓水作为第二段的进水,第二段浓水经流量调节阀后排放;第一段的产水与第二段的产水相混后作为装置的产水流入(高位)产水槽。

这种装置通常适用于 $<10000\text{mg/L}$ 的苦咸水淡化和通常为自来水的净化(去离子和其他杂质)所普遍采用。

(3) 分级(产水分段)式反渗透装置 分级式装置常用于海水二级反渗透淡化和二级自来水净化,如通常含盐量 $\leq 500\text{mg/L}$ 的自来水制取 $0.5\sim 1\text{M}\Omega$ (25°C) 的纯水,不需离子交换再次除盐。

这种装置是将多组件并联的第一级的产水作为第二级的进水,第一级浓水排放;第二级的产水就是装置的产水;由于第二级浓水的含盐量低于装置的原始进水,将其返回与原始进水相

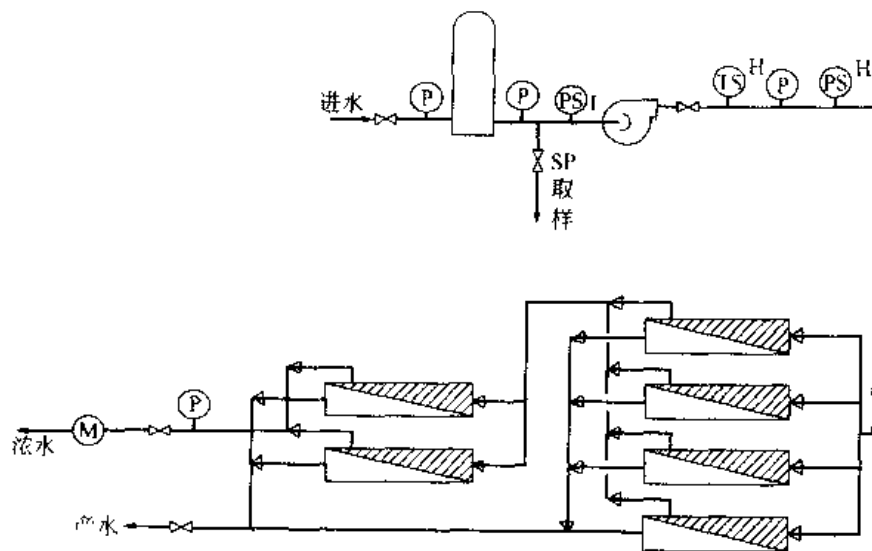


图 7-61 二段式反渗透装置

混后作为第一级进水。这种装置与分段式（图 7-61）相似，所不同的是第一、二级间设置中间水箱和中间水泵，如图 7-40 所示。实际上可将其视为两个分段（或单段）式装置的串联。

在海水二级反渗透淡化制取饮用水时，装置的第一、二级分别采用海水元、组件和苦咸水元、组件。这是因为第二级的进水（第一级产水）的含盐量通常 $< 1000 \text{ mg/L}$ 。基于上述进水的含盐量较低和污染物微不足道，故该级的回收率可高达 90%，但为保持较好的流动状态，需采用多段式。

7.6.3 辅助设备和主要零部件^[16, 48]

7.6.3.1 停机冲洗系统

（1）海水和高盐度苦咸水应用 海水等高盐度水的淡化应用场合，一旦停机要及时进行冲洗。其理由如下：

① 静态的海水对不锈钢的部件腐蚀较甚；② 通常加入的防垢剂产生的亚稳态过饱和微溶盐在四小时内会发生沉淀，须及时冲洗出去；③ 在停机时，反渗透停止，此时膜产水侧的化学位远高于进水侧的化学位而发生（自然）渗透，若无适当体积的产水补充，会使膜失水干燥损坏。

为此，须设高位低盐度的产水洗槽回路。其容量由装置的元、组件的规格、数量和冲洗回路中的管线和滤器的容积所确定。这些元、组件的冲洗水量由有关生产这些产品的公司提供，如 B-10 $\phi 100 \text{ mm}$ (4in) 和 $\phi 200 \text{ mm}$ (8in) 的冲洗水量分别为 11L 和 38L。对于冲洗回路中的管线和滤器的冲洗水量约 5 倍于其容积。

（2）通常纯水制备应用 由于长期运行，膜面会有一些的沉积物（处于疏松的状态），另外，总溶解固体浓度也会高得多，这时用预处理水低压冲洗，可冲走部分沉积物，并使膜表面溶质浓度趋于正常。一般冲洗 15~30min。

7.6.3.2 能量回收装置^[19, 20]

（1）反渗透淡化的能耗 通常以比能耗，即生产单位容积淡水所需的能量 ($\text{kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3$) 来表示。它主要取决于操作压力 p 和回收率 R 。 p/R 就是反渗透淡化的比能耗。工程性反渗透淡化装置用于淡化海水时，比能耗为 $5 \sim 7 \text{ kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3$ ($p = 5.96 \text{ MPa}$; $R = 30\% \sim 35\%$)；苦咸水淡化的相应值为 $1.0 \sim 2.0 \text{ kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3$ ($p = 2.98 \text{ MPa}$; $R = 75\%$)；反渗过程

中,相当部分能量因浓缩水的放空而没有利用,特别是海水淡化,约60%~70%的能量没有利用,所以能量回收从节能和经济性等方面看,是十分重要的,现今海水淡化设计中,都考虑能量回收装置,把占50%~95%左右的高压浓水的能量加以回收。

(2) 用于能量回收的设备有 涡轮机(包括冲击式水轮机)、各种旋转泵(即离心泵和叶片泵)、正位移泵、流动功装置(flow-work device)、水力涡轮增压器(hydraulic turbocharger)和压力交换器等。通常流动功装置适于小型装置的能量回收,而大型淡化厂的能量回收装置形式主要有两种:水力涡轮增压器和压力交换器。前者能量回收效率为35%~70%,后者效率高达90%~95%。回收的能量可直接用于提高海水给水的压力,也可用于提高第一段出来并进入第二段的给水的压力或者两者都用。图7-62~图7-65分别表明常用的几种能量回收设备的原理和应用方式。

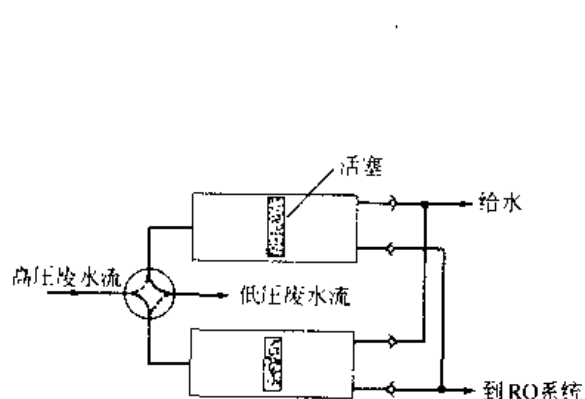


图 7-62 典型的流动功装置

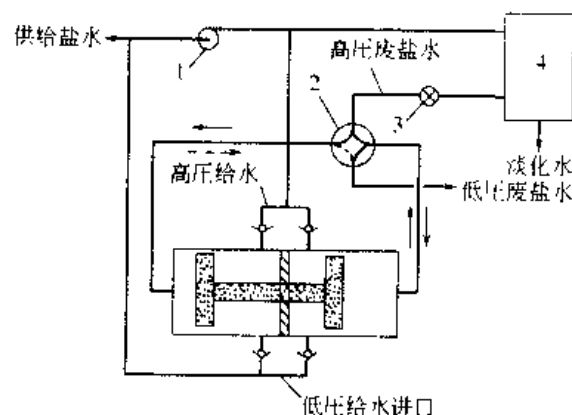


图 7-63 能量回收泵

1 - 泵; 2 - 四通阀; 3 - 控制阀; 4 - RO膜

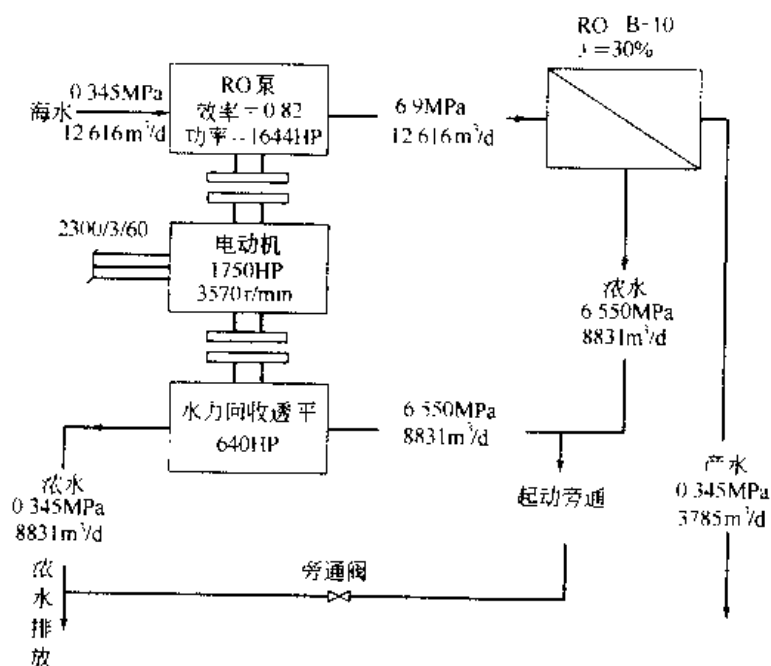


图 7-64 3785m³/d 海水一级反渗透装置的水力能量回收透平
1HP(马力)=735.5W

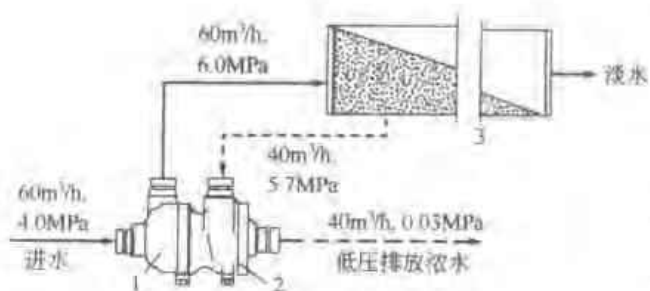


图 7-65 水力涡轮增压器

1—泵部分；2—涡轮部分；3—反渗透装置

在套筒内旋转，两是封盖，封盖上有高低压进出口，转子和端盖间有密封体分为低、高压区；转子转动时，导管中先进入进料海水，它的进入使低压浓海水排掉，转过密封区，高压浓水进入导管，使原来进料海水获得高压排出。由于浓海水和进料海水在导管中运动之间有一隔层，几乎不混合，每一转仅1%~3%的海水是混合的，如图7-66所示。

表 7-33 水力涡轮增压器的型号和规格

型 号	最小流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	最大流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	型 号	最小流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	最大流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
HTCH-25	98	218	HTCH-600	2861	4088
HTCH-50	218	354	HTCH-900	4088	5723
HTCH-75	354	490	HTCH-1200	5723	8175
HTCH-100	490	681	HTCH-1800	8175	11445
HTCH-150	681	1025	HTCH-2400	11445	18350
HTCH-225	1025	1428	HTCH-3600	18350	22890
HTCH-300	1428	2044	HTCH-4800	22890	32700
HTCH-450	2044	2861			

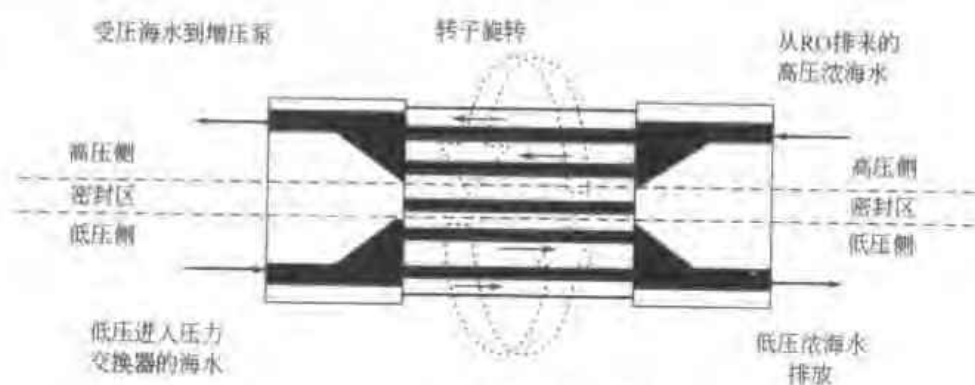


图 7-66 压力交换器工作原理示意

海水脱盐中，通过反渗透膜组件的压力损失约0.16~0.17MPa，通过压力交换器损失约0.13~0.14MPa，管道中损失约0.03~0.04MPa，所以通过压力交换器的获得高压的进料海水只要再增压0.30~0.33MPa，即可以达到高压进料海水所需的压力，如图7-67所示。

压力交换器适于各种类型和规模的海水与苦咸水脱盐中的能量回收，其压力范围在

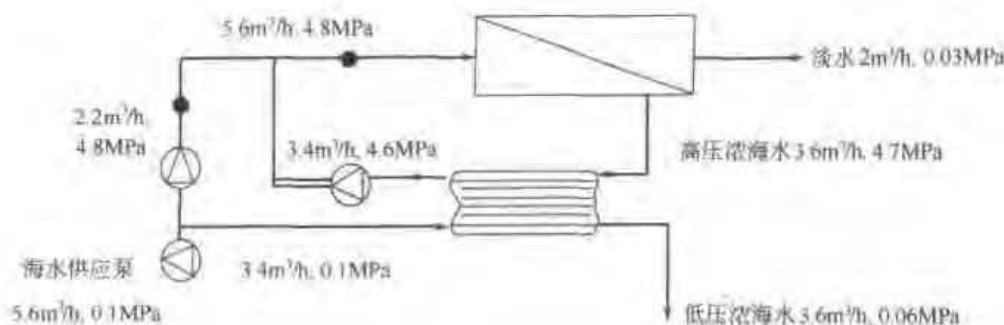


图 7-67 压力交换器回收能量示意

1.4~8.3 MPa。表 7-34 所列的几种型号的压力交换器可供选用，当一只的容量不够时，可选用多只并联，如图 7-68 所示。能量回收的类型及其安装形式见表 7-35。

表 7-34 压力交换器的型号和规格

压力交换器的型号	流量范围/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	压力交换器的型号	流量范围/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
PX-15 (PX-15B)	2.3~3.4	PX-120 (PX-120B)	20.7~27.3
PX-25 (PX-25B)	3.6~5.7	(PX-140B)	27.3~34.1
PX-40 (PX-40B)	5.9~9.1	PX-200	36~45
PX-60 (PX-60B)	9.3~13.6	PX-220	41~50
PX-90 (PX-90B)	13.9~20.4		

注：括号内的型号有最后字母“B”，表示为苦咸水用，其他关于各进出口的压力等要求请见产品说明。

水力涡轮换能器特别适于大型和超大型 SWRO 工厂的能量回收，可使电机、泵、高压设备和电气分配设备投资少 30%~50%，节能、占地小，压力从 6.2~8.3 MPa 可调，最大规格达 1100 m³/h。其中高压涡轮换能器可作为级间加压泵，可获得 60% 的回收率，比常规 40% 回收率成本低 20%，如图 7-69 所示^[88]。

7.6.3.3 高低压设备和部件

(1) 高压泵 高压泵是反渗透过程中的关键部件，其选择对 SWRO 很重要，其性能好坏直接影响到过程的进行和经济性。它与选用其他设备、仪器等一样，必须考虑其可靠性、投资费、机械效率等，还要考虑对环境的影响（噪声）。

主要用泵的品种如下。



图 7-68 并联应用的压力交换器

表 7-35 能量回收的类型及其安装形式

能量回收的类型	安 装 形 式	能量回收的类型	安 装 形 式
水力透平	接入管道系统，为进入往复泵的给水增压	反转泵 (HPRT)	机械地连接到电动机或水泵的轴上
推力透平 (pelton)	机械地连接到电动机或水泵的轴上	压力交换器	安装在管道系统，直接为补给海水加压

① 往复泵 为正位移泵，扬程高，效率高（达 80% 以上），但流量不稳，主要应用于高

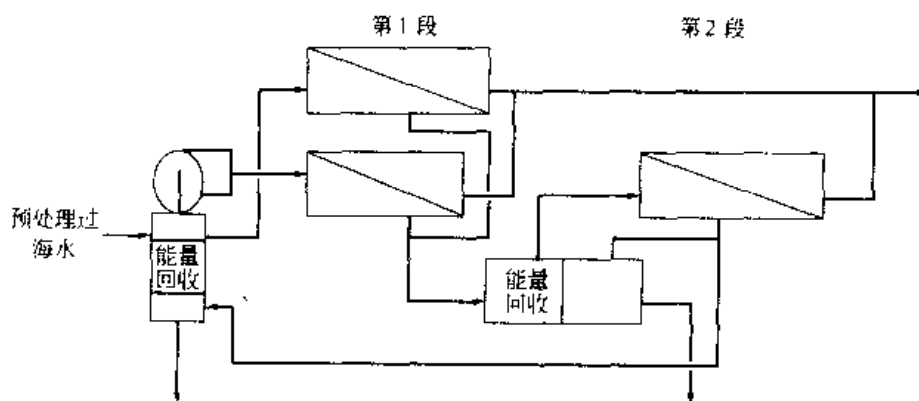


图 7-69 级间加压涡轮的工艺流程

扬程和小流量的场合，如实验室和小型海水淡化装置等场合下的应用。现今往复泵最大出水量大约为 $227\text{m}^3/\text{h}$ ，超出此范围，就要选用多级离心泵。大容量的往复泵，其机械效率可高达 $90\%\sim 94\%$ ，对于电价较高的海区，选用往复泵是经济的。往复泵除了效率比离心泵高之外，还有一个优点，即出水量比较恒定，不像离心泵，出水流量随压力增大而降低。但往复泵出水压力有脉冲，不像离心泵那样稳定。此外往复泵的噪声较大，为了稳定往复泵的压力和流量，在往复泵的进水口或排水管路上必须安装缓冲器（或称稳压器）。目前国产的有宝鸡水泵厂产品，进口的有 Union Pump 等公司的产品。

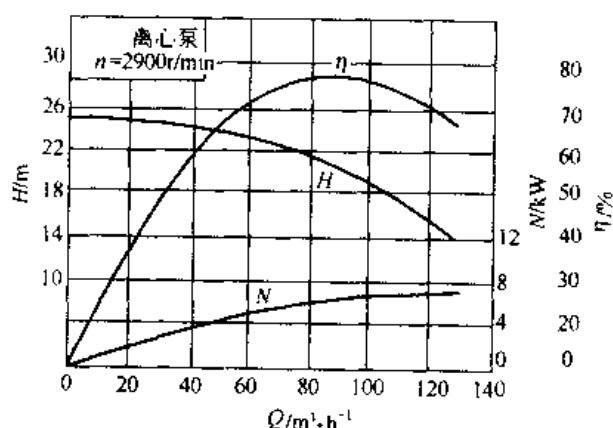


图 7-70 多级离心泵工作曲线示例

② 多级离心泵 结构简单、安装方便、体积小、质量轻、易操作维修，流量连续均匀，且可用阀方便地对流量进行调节，效率在 $50\%\sim 70\%$ 左右。目前绝大多数反渗透系统均采用多级离心泵。目前国产的有杭州南方特种泵厂和杭州中杭泵业有限公司等的产品；进口的有 Osmonics、Grundfos 和 DP-Pump 等公司的产品。图 7-70 给出了这类泵的工作曲线，可供选泵用。

③ 高速泵 是一种高扬程、高转速（1 万~3 万 r/min ）的泵品种，它体积小、质量轻、结构紧凑、占地面积小、流量连续均匀、维修方便等，但加工精度要求高，效率偏低（约 40% ）。

另外有鱼雷泵等（略）。

(2) 加药泵 现多用隔膜计量泵，以机械或电磁形式传动，也有用柱塞泵的。通常将药剂（酸、消毒剂、防垢剂或絮凝剂等）先配成一定浓度的大桶（ $100\sim 200\text{L}$ ）溶液，之后用加药泵计量注入 RO 或 NF 系统。可用如下公式计算：

$$Q_p = PC_{dp} PC_{cp} Q_{max} \quad (7-124)$$

$$\frac{Q_p V_j c_j}{V_i} = c_{ef} Q_i \quad (7-125)$$

式中， Q_p 注入速度， L/d ； PC_{dp} 泵行程百分比； PC_{cp} 泵速度百分比； Q_{max} 泵的最大输出速度， L/d ； V_j 药剂体积； c_j 药剂原浓度； V_i 配药剂桶体积； c_{ef} 进水中药剂浓度； Q_i 进水流速， L/d 。

(3) 阀门 RO系统中用的阀门品种较多,包括节流阀、截止阀、止回阀和取样阀等,有进水和浓水用的高(中)压阀门也有产水部分用的低压阀门,根据需求,可用手动、电动、气动或液动来控制。

高压泵进水装止回阀和闸阀,防止启动时流速太大和停运时回流对泵和膜组件造成不必要的损伤。浓水出口装节流阀,调节和控制回收率在一定范围。产水侧装止回阀,防止停运时,产水回流对组件的损伤。进水、浓水和产水各设取样阀,供取样分析。

另外水泵应设放气阀,柱塞泵应设安全阀和稳压阀等。

(1) 膜元件的承压壳体 卷式反渗透元件使用时要装入相应的承压壳体中。据不同的应用,可选用玻璃钢(FRP)、不锈钢和塑料等材料的壳体,如海水淡化可选FRP的壳体,医用纯水生产可选不锈钢的壳体,直径2in(1in=0.0254m,下文同)和低压用4in的元件可选用廉价的PVC壳体。壳体长度据实际需求设计选定,从单元件壳体直到可容7~8个元件的壳体,通常容6个元件的壳体用得最多。壳体应在1.5倍操作压力下进行安全性试验后,方可使用。高压进出口开在壳体侧面的两端,利于元件装卸和更换。在现场,壳体两端各应有至少1.5m的空间供操作和元件更换之用。

FRP壳体在支架上要有靠垫并固定牢,防止振动使壳体与机架摩擦而造成损伤

(5) 有关材质 反渗透膜污染物的来源之一是这些设备和管阀件的铁腐蚀产物。为此,对于溶液(水)过滤部件,必须采用耐腐蚀材料,应根据承受压力和接触的介质选用。

① 高压部件 凡高压的设备和管阀件等通常采用不同牌号的不锈钢、玻璃钢等耐压、耐腐蚀的非金属材料也常被选用,如组件的壳体。对于海水等含盐量很高的水的过流部件,通常采用SS(SUS)316不锈钢,而对于一般的苦咸水或自来水通常采用SS(SUS)304或1Cr18Ni9Ti(国产)不锈钢。

不锈钢铸件、死角和焊缝等处往往也会出现腐蚀现象。应根据需要和可能进行相应的机械加工和氩弧焊,以改善腐蚀状况。另外,在管道设计时采用 $\geq 1.5\text{m/s}$ 的流速也是防止不锈钢管阀件腐蚀的措施。

② 低压部件 凡低压设备多半采用钢衬胶,也有采用SS(SUS)304不锈钢或1Cr18Ni9Ti和玻璃钢、聚乙烯等。大管径($> \phi 100\text{mm}$)的低压管道常采用钢衬胶管而小管径的多半采用ABS、U-PVC和PVDF等塑料(接触流体为超纯水)。

7.6.3.4 有关仪表

(1) 测量仪表 包括:①流量仪表,测定浓水和产水的流量;②压力仪表,测定保安过滤器进出口的压力;测定反渗透组件进出口的压力;测定高压泵入口的压力;测定产水的压力;③水质仪表,测定进水的SDI;测定进水的、产水的电导率;测定进水的pH;测定进水的游离氯;测定进水的温度。

(2) 控制仪表 包括:①低压开关,于高压泵前的进水设置,以免损坏泵;②高压开关,于高压泵后的进水设置,以免损坏膜元件;③高压开关,于产水侧设置,不应超过进水压力,保护膜元件;④水位开关,控制中间水箱高低液位,启、闭RO系统;⑤硬度在线检测仪,检测软化器出水是否失效;⑥氧化还原电位(ORP)仪,检测游离氯含量的高低;⑦高温开关,进水侧设置,以免温度过高损坏膜;⑧流量开关,浓缩水侧设置,防止回收率太高(浓水流量太小);⑨电导率开关,产水侧设置,过高则排放,保护下流设备和过程;⑩高、低pH开关,进水侧设置,防止系统结垢或膜水解。

另外,根据客户要求可增设其他相关的测量和监控仪表。部分RO常用设和仪表见表7-36。

表 7-36 部分 RO 常用设备和仪表

名 称	国 别	公 司	产品型号(例)	简要说明(例)
高压泵	美国	Osmonics	Tonkaflo	2.0MPa, 1~30m ³ /h(多级离心)
	丹麦	Grundfos	CRN2...60	3.5MPa, 1~30m ³ /h(多级离心)
	荷兰	DP-Pump	DPLHS...6	3.5MPa, 1~50m ³ /h(多级离心)
	美国	Cat Pump	Standard 280...2520	8.0MPa, 0.5~5m ³ /h(柱塞式)
	中国	大连水泵厂	—	多级离心
	中国	长沙水泵厂	—	多级离心
加药泵	中国	沈阳亚泰工业泵公司	—	多级离心
	美国	LMI	Model A, B...	0.4MPa, 0.05~20L/h
	美国	Pulsafeed	—	—
	中国	大连普罗米特公司	—	—
能量回收装置	中国	合肥特殊泵厂	—	—
	美国	Pel	Turbo™	1~1000m ³ /h, 7.0MPa
	美国	Union	UniPro	1~1000m ³ /h, 7.0MPa
	美国	ERI	PX-	1~50m ³ /h, 8.2MPa
阀门电磁阀	美国	Aquamatic ASCO	—	—
	美国	费希尔-罗斯蒙特公司	—	—
	以色列	伯尔梅特公司	—	—
	中国	广东明珠公司	—	—
	中国	宁夏吴忠仪表厂	—	—
	中国	重庆仪表厂	—	—
承压壳体	日本	巴 瓦 门 公 司	—	—
	美国	Advanced Structures	CodeLine	φ4", φ8" 玻璃钢
	美国	Spiral Composites	—	φ4", φ8" 玻璃钢、不锈钢
	美国	Osmonics	—	φ4", φ8" 玻璃钢
流量计(含传感器)	中国	哈尔滨玻璃钢研究所	—	φ4", φ8" 玻璃钢
	美国	Mid West™ Instrument	Model 130	0.01~400m ³ /h
	美国	Seaflo	WT8, WP	—
	美国	EIT	EIT 2400	—
	美国	Signet	—	—
	中国	上海仪器仪表公司	—	自动监控, 人工测试
SDI 仪	美国	Mabar	—	—
	美国	Osmonics	—	不同量程
电导仪	美国	Myron L Comp.	—	—
	美国	Signet	—	—
	中国	雷磁	—	—
压力表	中国	上海仪器仪表公司	—	—
	美国	Signet	—	—
pH 计	美国	Signet	—	—
	中国	雷磁	—	—
游离氯仪	美国	EIT	EIT 8450-1-1-1-2	—
硬度检测仪	美国	Cole Parmer	—	—
温度显示器	中国	上海仪器仪表公司	—	—
	中国	四川仪表厂	—	—
压力开关	美国	Ranco	—	有高低压用的压力腔
	中国	上海远东仪表厂	—	—
水位开关	中国	上海远东仪表厂	—	—
程序控制器	美国	Omron	SysMac-S6	—
	美国	AB	—	—
	德国	西门子公司	—	—
	中国	上海仪器仪表公司	—	—
自动过滤隔膜阀组	美国	Aquamatic(Osmonics)	—	自动反洗、正洗……程序控制
自动软化控制阀组	美国	Autotrol(Osmonics) Kinetico	—	有阀体、流量计、液动阀、盐阀等

注: 1"—25.4mm。

7.6.4 设备的操作与维修

7.6.4.1 元件装配和取换

(1) 元件装配 ①装元件前, 整个系统应清洗、漂洗, 确保无污染物, 取下承压壳体的两个端板; ②打开塑料封袋, 取出元件; ③在每一个元件上游沟槽处放一盐水密封圈, 其开口对着上游; ④从承压壳体的上游放入第一个元件, 元件的盐水密封在上游处, 为了便于装第二个元件, 第一个元件伸在承压壳体外约 15cm 长; ⑤记录元件号码和位置; ⑥在内连接管的 O 形密封环上涂少许甘油, 转动使之均匀, 并将该内连接管插入第一个元件上游的中心管中; ⑦使第二个元件下游与第一个元件的内连接管对齐, 轻推并旋转, 使之插入第二个元件下游的中心管; ⑧与承压壳体平行地推这两个元件进入壳体内, 使第二个元件伸在承压壳体外约 15cm 长; ⑨记录第二个元件的号码和位置; ⑩重复上述装填过程, 直到所需数目的元件装入壳体内; ⑪在第一个和最后一个元件的两外端插入甘油润滑的产水接头; ⑫将下游压力端板连接到产品水接头上并固定; ⑬将上游压力端板连接到产品水接头上并固定; ⑭在两个端板处, 连接上所必要的管道。

(2) 从承压壳体中取出元件 ①从两个端板上拆掉所有管件, 从壳体上卸下两个端板; ②从进水的上游向下游推出元件, 从下游出口一个个取出元件来; 为了从壳体中取出第二个至第六个(最后一个)元件, 必要时可使用一推杆。

注: 装、取元件时, 手要干净或带干净手套, 以防污染; 要小心, 不要产生元件震动, 如跌落, 与其他物品碰撞等; 要仔细, 不要划伤密封端面, 如盐水和产水的密封沟槽和密封面等。

(3) 更换元件 先取再装, 同(2)和(1), 故从略。

7.6.4.2 启动、记录和停运

(1) 启动 ①检查进水水质是否符合要求; ②在低压和低流速下排掉系统中所有的空气; ③检查系统是否渗漏; ④调节进水和浓水的节流阀, 逐渐增大压力和流速到设计值; ⑤取浓水样品分析, 确定有无结垢、沉淀和污染的可能; ⑥检查和试验所有在线传感器, 设定连锁点、时间延时保护和报警等; ⑦系统达设计条件后, 运行 1~2h 全排放, 去掉残存的制膜试剂或杀菌保护试剂; ⑧系统稳定运行后, 记录操作条件和性能参数; ⑨系统停运后, 再启动, 开始也应在低压下用预处理水冲洗, 以冲走静置时膜表面上变疏松的沉淀物等。

(2) 日常记录(表 7-37 供参考) 每天收集记录工厂操作参数和性能数据(自动记录更好), 包括: ①流速, 包括进水、渗透水和浓水; ②压力, 包括进水、渗透水、浓水和级间; ③进水温度; ④操作延续时间; ⑤清洗或非正常事件, 如停车、预处理有问题等; ⑥启动时及以后每 3 个月的间隔, 对进水、渗透水和浓水有一全化学分析; 其中要包括以下离子的浓度: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SiO_2 ; 对渗透水可不分析 Sr、Ba、Fe、Al 等离子; ⑦日常记录一定要有电导(进水、浓水和渗透水)、SDI、浊度、游离氯、pH; ⑧记录标准化, 为了能准确评价工厂性能变化趋势, 收集的数据必须标准化。

标准化的参考点可以是设计的启动条件, 也可以是启动 50~100h 之后所取的实际数据, 标准化可手工计算也可用计算机程序计算, 公式如下:

$$Q_{ps} = \frac{(\overline{\text{NDP}})_r}{(\text{NDP})_i} \times \frac{(\text{TCF})_r}{(\text{TCF})_i} Q_p \quad (7-126)$$

$$S_{ps} = \frac{(\text{NDP})_i}{(\overline{\text{NDP}})_p} S_m \quad (7-127)$$

表 7-37 RO 运行关键参数日常检测（供参考）

参 数	检 测 日 期
沙滤器	进口压力、出口压力 kPa 压降 kPa 游离氯 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
活性炭器	进口压力、出口压力 kPa 压降 kPa 游离氯 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
软化器	进口压力、出口压力 kPa 压降 kPa 再生后流量 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 出口硬度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
保安滤器	进口压力、出口压力 kPa 压降 kPa
RO 进水	SDI 水温 $^{\circ}\text{C}$ 游离氯 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pH TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (电导率 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
浓水	流速 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 压力 MPa 压降 kPa
产水	流速 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (电导率 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 压力 kPa 脱盐率 %
循环水	流速 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 运行时间 h

$$\overline{\text{NDP}} = \frac{p_r + p_p}{2} - p_v - \pi_{t,b} \tag{7-128}$$

$$\pi_{t,b} = \pi_i \times \frac{\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)}{R} \tag{7-129}$$

$$\pi_i = \frac{c_i}{100} \tag{7-130}$$

$$\pi_p = \frac{c_p}{100} \tag{7-131}$$

$$S_p = \frac{c_p}{c_i} \tag{7-132}$$

$$c_i = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-R}\right)}{R} \times c_t \tag{7-133}$$

式中 Q_{ps} ——标准化的渗透流速，gal/min (1gal=3.785L)；
 S_{ps} ——标准化的透盐率，%；
 r ——参考条件；
 t ——非参考条件；
NDP——平均净驱动压力，psi (1psi=6.895kPa，下同)；
TCF——温度校正系数；

- p_i 进水压力, psi;
 p_c 浓水压力, psi;
 p_p 渗透水压力, psi;
 R 回收率, %;
 c_i 进水浓度, mg/L;
 \bar{c}_i 平均进水浓度, mg/L;
 c_p 渗透水浓度, mg/L;
 $\pi_{i,b}$ 平均进水-浓水渗透压, psi;
 π_p 渗透水的渗透压, psi;
 π_i 进水的渗透压, psi。

(3) 停运

- ① 工厂一停运, 马上用渗透水或预处理的进水冲洗整个系统, 若预处理加 SHMP, 则必须用无 SHMP 的水冲洗整个系统;
- ② 系统停车后, 其他辅助系统也停车;
- ③ 停车后, 不能有滴漏现象, 也不能有从渗透侧对元件的背压;
- ④ 若停车时间在一周之内, 每天向系统换新水以减少微生物生长即可;
- ⑤ 若停车时间长于一周, 则应向系统添加消毒液。

7.6.4.3 查找故障

当系统性能超出所规定的范围, 表明系统发生了问题, 这时应查找故障, 采取校正措施, 减少进一步的损失。查找故障的主要方式是分析标准化的性能数据, 找出可能的原因, 再结合分析等手段加以证实, 而后对症下药, 采取有效的措施。这里有在线查找和线外检查两种方式。

(1) 在线查找 在线查找是系统在运行中, 分析渗透流速、透盐率和各级压差的变化趋势, 而后据 RO 查找故障指南 (表 7-38) 进行评价。

表 7-38 RO 查找故障指南

证 证			位 置	可 能 原 因	证 实	校 正 措 施
透盐率	渗透流速	压力降				
大增	降	大增	主要在第 一级	金属氧化物 污染	分析清洗液中金属离子	改进预处理, 酸洗
大增	降	大增	主要在第 一级	胶体污染	测进水 SDI, 清洗液残物 X 射线分析	改进预处理, 高 pH 下阴 离子洗涤剂清洗
增	降	增	主要在最后 一级	钙垢和 SiO_2	检查浓水的 LSI, 分析清 洗液中金属离子	增加酸和防垢剂添加量, 降低回收率, 酸洗
大增、 中增	降	大增、 中增	各级	生物污染	渗透水、浓水细菌计数, 管路和压力容器黏液分析	预处理以 Cl_2 消毒, 换保 安滤器, 以 NaHSO_3 高剂量 冲洗, 甲醛消毒, 低 pH 下连 续供给低浓度 NaHSO_3
降或中增	降	正常	各级	有机污染	破坏性红外分析	改进预处理 (絮凝), 吸附 树脂、活性炭处理, 高 pH 下洗涤剂清洗
增	增	降	主要在第 一级	游离氯侵蚀	进水分析 Cl_2 , 破坏性元 素分析	检修加氯设备和脱氯 设备

续表

症 证			位 置	可能原因	证 实	校正措施
透盐率	渗透流速	压力降				
增	增	降	主要在第一级	膜被结晶物磨损	进水固体显微镜观测,元件破坏性检查	改进预处理,各种过滤器检测
增	增		各级	CA 膜酸水解和降解	进水 pH,膜表面元素分析	校正加酸设备,处理重金属离子
增	大增	降	无规律	O 形环漏,端侧密封胶漏	探管测试,真空检查,通胶体物质	修 O 形环,修或换元件
增	大增	降	各级	回收率太高	检查各流量和压力	降低回收率,校准传感器,增加数据分析

当发现有的压力容器溶质透过率太高时,可用探管试验,如图 7-71 所示,方法是以一细的长塑料管伸入元件的产品水管中,据管子伸入的长度可知该处水样的水质,探管试验的几点信息是:①接近内接头处溶质透过的大量增加通常表明 O 形环渗漏;②整个渗透管中溶质透过的大量增加表明黏合处或 O 形环渗漏;③溶质透过的适度增加表明需要清洗,也可能是在极端条件下操作或是膜降解。

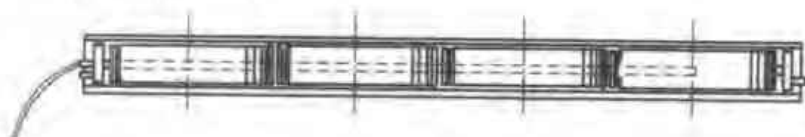


图 7-71 探管试验示意

据探管试验,可确定是否卸开压力容器,检查哪一个元件或 O 形环。

(2) 非在线检查 当探管试验表明某一元件性能低下时,则该元件要从系统中取出进行真空衰减试验和单元件湿试验。

真空衰减试验是堵住元件产品水管一端,从另一端抽真空,没有胶粘线的元件要漏气,所以整体损伤的元件有一相应的真空衰减时间。

单元件湿试验是在元件测试装置上以 1000mg/L NaCl 于 $200 \sim 400\text{psi}$ ($1\text{psi} = 6.895\text{kPa}$) 压力下,浓水流速对 200mm (8in) 元件至少 $8\text{m}^3/\text{h}$ ($35\text{gal}/\text{min}$),对 100mm (4in) 元件至少 $1.4\text{m}^3/\text{h}$ ($6\text{gal}/\text{min}$),回收率应小于 13% ,看损伤元件的性能。

7.6.5 清洗、再生、消毒和存放技术^[18,21,48]

反渗透技术经济性在很大程度上受膜污染的影响。无论预处理系统如何完美,日常操作如何严格,在长期运行中,膜的表面上会逐渐有各种污染物的沉积而引起膜的污染,造成系统性能(脱除率和产水量)的下降、组件进出口压差的升高;引起不定期的停产、事故多发及膜组件的更换等,从而使操作费用大增。所以防止膜污染是反渗透应用中最重要的一方面。膜的定期清洗和消毒是防治膜污染的主要措施之一。

7.6.5.1 膜的清洗

通过 RO 淡化器性能衰降的剖析及事故案例的分析,结果揭示了大多数问题是膜污染引起的,膜元件的机械损坏仅是次要的因素,如表 7-39 所示。其中膜的降解和膜污染都与给水预处理不当有密切关系,因此必须十分重视给水的预处理工作。

表 7-39 淡化器性能衰降的因素

因 素	发生的比例 (%)	因 素	发生的比例 (%)
1. 机械损坏(水击、伸缩管件脱节)	1.1	c. 凝聚剂	1.0
2. 膜降解(氧化与水解)	18.2	d. 微生物	33.5
3. 膜污染		e. 硅结垢或硅污染	10.0
a. 无机胶体	13.8	f. 其他无机物结垢	5.0
b. 有机物	11.4		

(1) 需要清洗的准则 ①装置的产水量下降 10%~15%时；②装置的进水压力增加 10%~15%时；③装置各段的压力差增加 15%时；④装置的盐透过率增加 50%时；⑤装置运行 3~4 个月时；⑥装置长期停运时，在用甲醛溶液保护之前。

出现上述情况之一时，应进行化学清洗。

(2) 查找污染原因 ①操作的正常性(压力、流量、温度、浓度、pH 等)；②机械原因(密封、泵、阀、管道、元件、滤器、仪表等)；③试剂计量(加酸、凝聚剂、防垢剂、消毒剂等)；④分析(进水水质变化、污染指数 SDI、总悬浮物 TSS、总有机碳 TOC 等)；⑤污染物鉴别(元素、色、味、质量、清洗溶解小试、红外光谱 IR、扫描电子显微镜 SEM 等)。

(3) 膜污染特征 不同的污染物，有其不同的表现，不同膜污染的特征见表 7-10。

表 7-10 不同膜污染的特征

污 染 物	原 因	一 般 特 征		
		盐透过率(S_r)	组件压力差(Δp)	产水量(V_p)
金属氢氧化物	$Mn(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 等沉淀，多在最后一级	明显增加	明显增加，为主要表现	明显下降
水垢	浓差极化，微溶盐沉淀，多在最后一级	适度增加	适度降低	适度降低
胶体	SiO_2 、 $Al(SiO_3)_3$ 、 $Fe(SiO_3)_2$ 等	适度增加	增加较明显，为主要表现	适度降低
生物污染	微生物(细菌)在膜表面生长、发生较缓慢	适度增加	适度增加	明显降低，为主要表现
有机物	有机物附着和吸附	较轻增加	适度增加	明显降低，为主要表现
细菌残骸	无甲醛保护而存放	明显增加	明显增加	明显降低

(1) 除去污染物的技术

① 机械清洗 包括正向渗透、高速水冲洗、海绵球清洗、刷洗、超声清洗、空气喷射等。

② 化学清洗 包括用酸、碱、螯合剂、消毒剂、酶、表面活性剂等。

③ 组合清洗 机械清洗与化学清洗结合。

④ 化学清洗常用试剂

a. 酸 有 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、柠檬酸、草酸等。酸对 $CaCO_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 Fe_2O_3 、 Mn_2S_3 等有效，对 SiO_2 、 $MeSiO_3$ 和有机污染物等无效。其中柠檬酸常用，其缺点是与 Fe^{2+} 形成难溶化合物，这可用氨水调节 $pH=1$ ，使 Fe^{2+} 形成易溶的铁铵柠檬酸盐来解决。

b. 碱 有 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 等，对污染物有松弛、乳化和分散作用，与表面活性剂一起对油、脂、污物和生物物质有去除作用；另外对 SiO_2 也有一定效果。

c. 螯合剂 最常用的为乙二胺四乙酸(EDTA)，与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 等形成

易溶的络合物,故对碱土金属的硫酸盐很有效。其他螯合剂有磷酸、葡萄糖酸、柠檬酸和聚合物基螯合剂等。

d. 表面活性剂 降低膜的表面张力,起润湿、增溶、分散和去污作用,最常用的为非离子表面活性剂,如 Triton X-100。

e. 酶 蛋白酶等,有利于有机物的分解。

f. 间断性杀菌剂 Filmtec 推荐对抗污染的膜元件采用间断性杀菌,杀菌剂为 DBNPA (2-双溴-3-氰基丙酰胺),一般在夏季 3~5 天一次,冬季 7 天一次,用量 10~20 mg/L,杀菌时间为 30~60min。

(5) 清洗剂选择原则和配方

① 选择原则 据检测分析污染物的结果,选择合适的清洗剂,同时要使清洗剂与膜类型有相容性,对系统无腐蚀等。表 7-41 所列为膜清洗剂一般选择原则。

表 7-41 膜清洗剂一般选择原则

污 染 物	清洗剂选择原则	污 染 物	清洗剂选择原则
钙垢	以各种酸,结合 EDTA 除去	生物污染物	高 pH 下以 BIZ 或 EDTA 清洗,用 Cl_2 、 NaHSO_4 、 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 或过氧乙酸短期冲洗
金属氢氧化物	以草酸、柠檬酸、结合 EDTA 和表面活性剂处理	有机物	以 IPA 或其他专用试剂,结合表面活性剂处理
SiO_2 等胶体	在高 pH 下,以 NH_4F 类结合 EDTA 及特种洗涤剂 SIP、BIZ 洗涤	细菌	用 Cl_2 或甲醛水溶液冲洗

注: SIP、BIZ 为 Argo 公司的产品名。

② 一些商用配方 见表 7-42。

表 7-42 一些通用的清洗剂配方

配 方	适 用 范 围						
	CaCO_3	Ca, Ba, Sr 的 SO_4^{2-} 盐	金属 氧化物	无机 胶体	微生物 (细菌)	有机物	备注
2.0% 柠檬酸 + 0.1% Triton X-100 + NH_4OH , 使 pH = 4~2.5							CA 膜
盐酸 (0.5%) 或 pH = 4							
2.0% 柠檬酸 + NH_4OH (或 NaOH), 使 pH = 8~4							PA 膜
2.5% 柠檬酸 + 2.5% NH_4HF_2							
1.5% Na_2EDTA + NaOH , 使 pH = 7~5							
2.0% 三聚磷酸钠 + 0.8% Na_4EDTA + 0.1% Triton X-100 + H_2SO_4 , pH = 7.5~8.0							CA 膜
1.0% Na_3PO_4 或三聚磷酸钠 + 1% Na_4EDTA + NaOH , 使 pH = 11.5~11.9							
H_3PO_4 (0.5%)							
草酸 (0.2%~1%) + NH_4OH , pH = 2~1 或 1.0% 的 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{H}$							
1.0% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 或 NaHSO_4 (1%~4%)							
NaOH , pH = 11~11.9 或 1.0% Na_4EDTA							
0.1% Triton X-100 + 0.5% 过硼酸钠 + H_2SO_4 , pH = 7.5							CA 膜
BIZ (0.5%~1.0%)							
2% 三聚磷酸钠 (或 0.1% NaOH) + 0.025% 十二烷基硫(磺)酸钠 + H_2SO_4 , 使 pH = 7.5							
~10mg/L Cl_2 , pH = 5~6							
1.0% 甲醛							

③ 国外一些膜专用清洗剂及使用 见表 7-13。

表 7-43 国外膜专用清洗剂及使用

膜 型	供 应 商	液体清洗剂品名	使 用
PA 膜酸性清洗剂(无机垢)	Argo Scientific King Lee American Fluid	dIPA 103	11b 5gal
		Bioclean 103A	11b 5gal
		KL 1000	11b 10gal
		Diamite LPH	1gal 10gal
		Filtrapure™ Acid Cleaner	11b 15gal
CA 膜酸性清洗剂(无机垢)	Argo Scientific King Lee American Fluid	HPC 103	11b 4gal
		Bioclean 103A	11b 5gal
		KL 3030	11b 4gal
		Diamite CPH	1gal 10gal
		Filtrapure™ Acid Cleaner	11b 15gal
PA 膜碱性清洗剂(有机垢)	Argo Scientific King Lee American Fluid	IPA 411	11b 5gal
		Bioclean 511	11b 6gal
		KL-2000	11b 12gal
		Diamite AFT	1gal 10gal
		Filtrapure™ TF	11b 10gal
CA 膜酸性清洗剂(有机垢)	Argo Scientific King Lee American Fluid	HPC 307	11b 4gal
		Bioclean 107A	11b 5gal
		KL-7330	11b 4gal
		Diamite ACA	1gal 10gal
		Filtrapure™ CA	11b 10gal
PA/CA 膜铁清洗剂	Argo Scientific King Lee American Fluid	N A	11b 12gal
		KL-3000	11b 10gal
		Filtrapure™ Iron Remover	
PA 膜消毒	Argo Scientific King Lee American Fluid	Bioclean 882	1gal 5gal
		Microtreat TF	1gal 1000gal
		Fluicide® 375 Peracetic Acid	1gal 400gal

注: 11b=0.4536kg; 1gal=3.7854L

(6) 一般清洗手续 ①以反渗透产水在 50psi 下 (1psi=6.895kPa, 下同), 以 75% 的最大流速, 逐级冲洗元件 15min。②配制清洗液, 充分混合, 调节 pH 和温度。③以 75% 最大流速泵清洗液到系统中, 全部充满后, 停泵关阀浸泡 15min, 之后循环 45min, 排放。④重复③的步骤到排出的清洗液色淡为止。⑤以进水循环 45min 并排放。⑥以 50% 最大流速, 50psi 下以产品水冲洗 15min。⑦以最高流速, 于 50psi 下, 以产品水冲洗 30min。⑧检查排水的 pH、电导及无泡沫等, 合格后则完成清洗。

7.6.5.2 膜的再生

由于表面的缺陷、磨蚀、化学侵蚀和水解等原因, 膜在使用中性能会逐渐下降, 为了延长膜的寿命, 可对膜进行再生。一般再生前脱盐率应在 80% 以上, 再生后可达 91% 以上。低于 80% 脱除率的膜, 再生效果很差。目前只有醋酸纤维素类和芳族聚酰胺中空纤维有再生剂。醋酸纤维素膜的再生剂为聚醋酸乙烯酯或其共聚物, 芳族聚酰胺中空纤维的再生剂为聚乙烯甲醚/丹宁酸。再生时, 首先要彻底清洗膜组件, 之后配制再生液, 泵入系统中循环, 测定脱除率、产水量和压降等, 当达到所需脱除率后, 以产品水冲洗, 运行到性能稳定为止。

7.6.5.3 膜元件的消毒

(1) 醋酸纤维素类膜的消毒 可使用的消毒剂有如下几种。

① 游离氯 允许 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 连续或间歇接触，也可用 5 mg/L 的浓度冲洗 1 h （半个月一次）。若有腐蚀产物在进水中游离氯会引起膜降解，这时可用 10 mg/L 的 NH_2Cl 代之。

② 甲醛 $0.1\% \sim 1.0\%$ 的甲醛可用于消毒和元件的长期保存。

③ 异二氢噻唑 $15 \sim 25 \text{ mg/L}$ 的溶液可用来消毒和元件的保存。

(2) 芳族聚酰胺复合膜用杀菌剂 对芳族聚酰胺复合膜，由于结构不同，所需要的消毒剂与醋酸纤维素膜的不同，简要地列出如下。

① 甲醛 元件至少运行 24 h 后，才能用甲醛消毒，浓度也为 $0.1\% \sim 1.0\%$ 。

② NaHSO_3 为微生物生长抑制剂，可以 500 mg/L ， $30 \sim 50 \text{ min}$ 的日常冲洗；也可用 1% 的浓度用于元件长期存放。Du Pont 公司用 1.8% 甘油 + 1.5% NaHSO_3 + $200 \sim 300 \text{ mg/L}$ MgCl_2 保存组件。

③ 异二氢噻唑 $15 \sim 25 \text{ mg/L}$ 的溶液，可用来消毒和元件的长期存放。

④ H_2O_2 用 0.2% 的 H_2O_2 或含过氧乙酸的 H_2O_2 来消毒，但应在无 Fe 、 Mn 存在的进水条件下，温度在 25°C 以下，不能用于存放。日东电工推荐： $0.5\% \sim 2\%$ 的 H_2O_2 清洗 2 h 。

⑤ 2-双溴-3-氨基丙酰胺 (DBNPA) Filmtec 对其抗污染膜提出间歇性杀菌，用 $10 \sim 20 \text{ mg/L}$ 的 DBNPA 投入 RO 系统中 $30 \sim 60 \text{ min}$ ，每 $5 \sim 7$ 天一次。

7.6.5.4 膜元件的存放

(1) 短期存放 ($5 \sim 30$ 天) 操作 ①用渗透水配制消毒液冲洗 RO 元件，出口处消毒液浓度达标；②全部充满消毒液后，关阀，使溶液留在壳体内；③据不同消毒剂，每 $3 \sim 5$ 天重复②步骤；④重新使用时，先用低压进水冲洗，产水排放 1 h ，再高压下洗涤 $5 \sim 10 \text{ min}$ ，检查消毒剂是否残存。

(2) 长期存放 同短期存放，应注意的是 27°C 以下每月重复 2、3 步骤一次， 27°C 以上时，每 5 天重复 2、3 步骤一次。

(3) 干存放 元件本来是干的，注意不要日晒，放在干冷处 ($20 \sim 30^\circ\text{C}$)。

7.6.5.5 清洗、消毒装置

反渗透装置与大多数其他水处理设备一样，需要进行定期清洗灭菌。因此，对于上规模的反渗透装置专设这一装置，而对小型的反渗透装置通常利用该装置的高压泵等配套设备，增设临时性的管路进行清洗等操作。

这一辅助装置包括：清洗槽、清洗泵和 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 筒式过滤器等组成，如图 7-72 所示。清洗、灭菌的流程如图 7-73 所示。

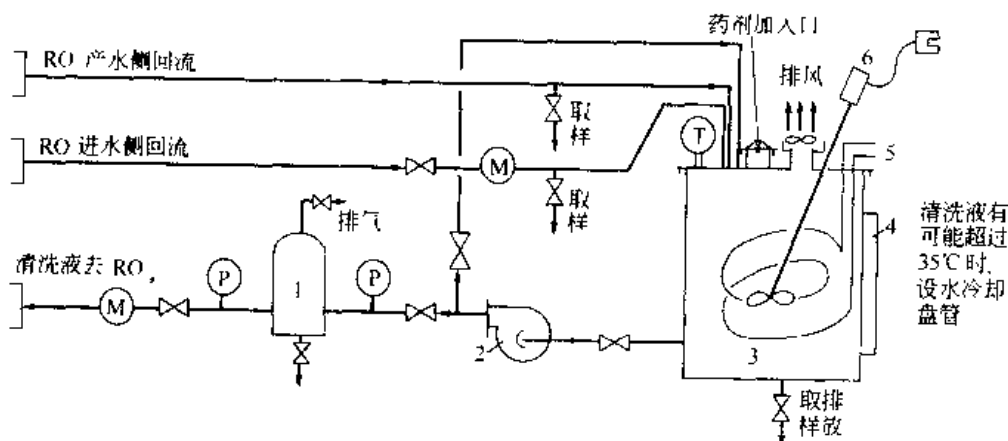


图 7-72 化学清洗、灭菌装置

1—50mm 过滤器；2—清洗泵；3—清洗槽；4—液位指示；5—水冷却盘管；6—搅拌器

量,减少能耗和药耗的重要措施。

目前我国大型纯水制造系统和电厂的锅炉补给水及海水淡化制水系统,普遍采用分散控制,集中监视的DCS控制系统,系统由工业控制机作为操作站,可编程控制器(即PLC)为控制站组成的一个高可靠性和高效率的DCS控制系统,它主要对水质、流量、水温、水压、pH等物理对象有关模拟信号进行实时采集,显示、存储、统计、制表和打印。

制水系统一般分三个部分。

(1) 预处理系统 它包括多介质滤器、交换器、加药计量泵、活性炭滤器、软化器、超滤器、反渗透装置等,其组成主要视原水水源而定。

控制系统的执行阀通常采用气动阀、液动阀、多路组合阀来实现。气动阀需要气源,其特点是可靠性高;液动阀可直接利用系统中的水压来实现开关,其特点是方便;多路组合阀由于体积小,结构紧凑,所以小的制水系统尤其适用。

根据工艺条件的需要,滤器通常有单台或多台组成,滤器清洗是根据滤器的水头损失和污染指数、出水压力差作为系统的控制参数。当滤器运行一段时间后,水头损失逐渐增加,同时污染指数也将提高,当水头损失大于设定值时,计算机发出清洗命令,对于多台滤器将根据指令发出先后,进行顺序清洗,清洗步骤:①空气擦洗;②反洗(或水、汽同时进行);③静置;④正洗。清洗完毕后自动恢复正常工作。图7-74示意表明过滤器的清洗工艺和程序控制流程。

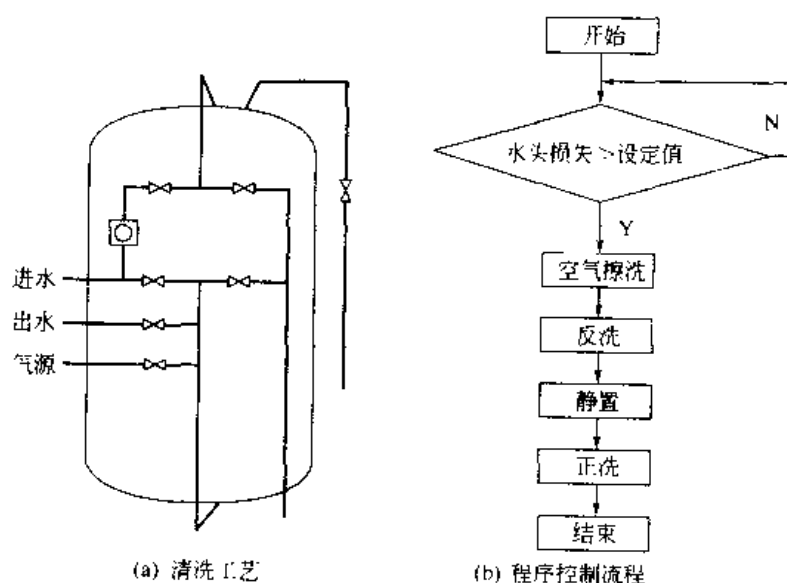


图 7-74 过滤器清洗工艺和程序控制流程

在中央控制室里,通过计算机对各步骤进行动态监视,当清洗到设定值时,计算机发出声光信号,以提示操作人员注意。

软化器也分为单台和多台控制,软化器的再生还原控制参数主要由周期时间、周期总水量、负荷终点来决定,当控制参数达到设定值时,计算机发出再生指令,对树脂进行再生还原,对多台软化器根据再生指令发出先后进行顺序再生,再生步骤:①反洗;②再生;③静置;④正洗。再生完毕后自动投入运行,如图7-75所示。

(2) 预脱盐系统 它包括:反渗透、电渗析、离子交换等,其选择及组合视具体情况综合分析,评价优化,设定选择而定。

反渗透装置在制水工艺中作为预脱盐设备,它的运行好坏对系统影响较大,所以在系统

设计中作为重点进行控制。由于工作压区在 $1.3 \sim 1.6 \text{ MPa}$ ，特别是海水淡化系统压力将达到 $5.5 \sim 7.0 \text{ MPa}$ ，所以必须设置保护措施，除了应设置 RO 高压泵的进口低压、出口高压和膜产水侧的高压保护外，还必须设置开机时的低压冲洗排气和停机时的浓水置换功能，对大型装置还必须设置自动升压程序控制，如 RO 泵采用变频调速升压等措施。

RO 高压泵进口低压、出口高压和膜产水侧的高压采用离散化的数字 PID 调节，使各压力维持在一定压力范围内。如图 7-76 (a) 所示。

(3) 后处理系统 后处理系统的深度除盐工艺中大多采用混合床制水，主要是采用运行周期和同期总水量作为控制参数，同样是选择手动和自动再生，再生程序为：运行、反洗、再生、置换、混合反洗、正洗、各步骤都通过 PLC 进行程序控制清洗再生，并通过大屏幕显示器对各程序进行监控。

(4) 制水系统的自动控制

(1) 制水系统的控制参数即压力、温度、流量、液位、水质等，工控计算机对它们进行监控、报警、记录，同时由 PLC 对温度、计量泵加药量进行 PID 自动调节。如计量泵加药的控制流程如图 7-76 (b) 所示。

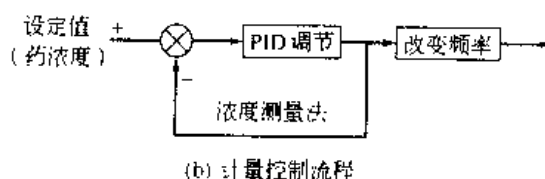
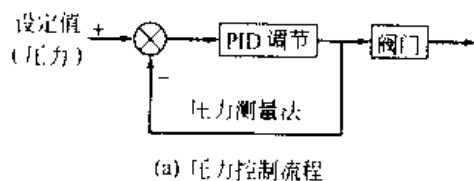


图 7-76 压力和计量控制示意

② 单元级制水系统的控制示意如图 7-77 所示。

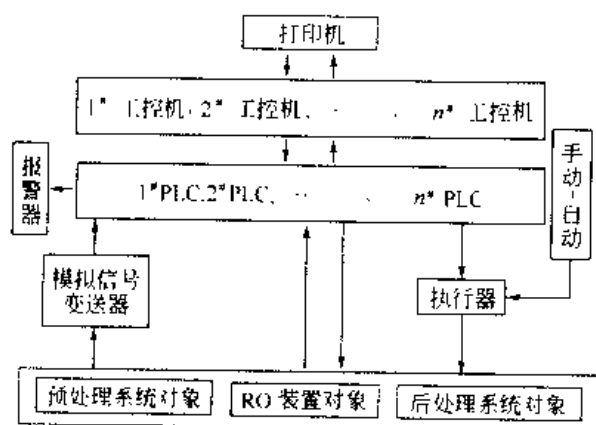


图 7-77 制水系统控制示意

此控制系统硬件设备包括现场测量显示仪表、信号变送器、执行器、计算机模拟量输入/输出通道模板、开关量输入/输出通道模块、可编程控制器 (PLC)、工业控制计算机、打印机、显示器等。

系统软件包括操作员站软件和控制站软件，操作员站软件包括在 Windows 下的组态软件包和生成的组态软件，它包括数据显示模块、数据存储模块、打印模块等；控制站软件包括数据采集模块、滤波模块、控制回路模块、报警模块等。

操作站和控制站的 RS485 通讯进行数据传输。通过显示器可以清楚地显示出系统的总貌图、流程图、趋势图、参数整定图等。同时可实时及定时打印各生产报表。

7.6.6.2 示例

下面以“500m³/d 反渗透海水淡化示范工程”为例 (图 7-78)，说明计算机在水处理过

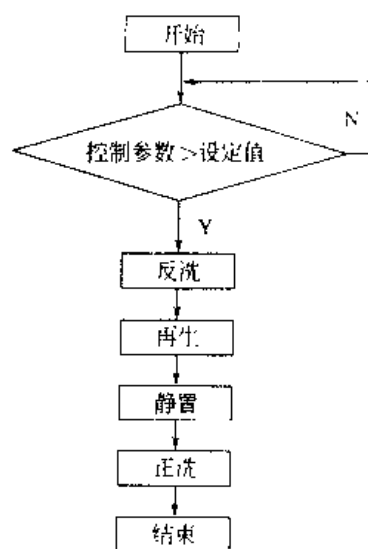


图 7-75 软化器再生程序控制流程

程中的应用。

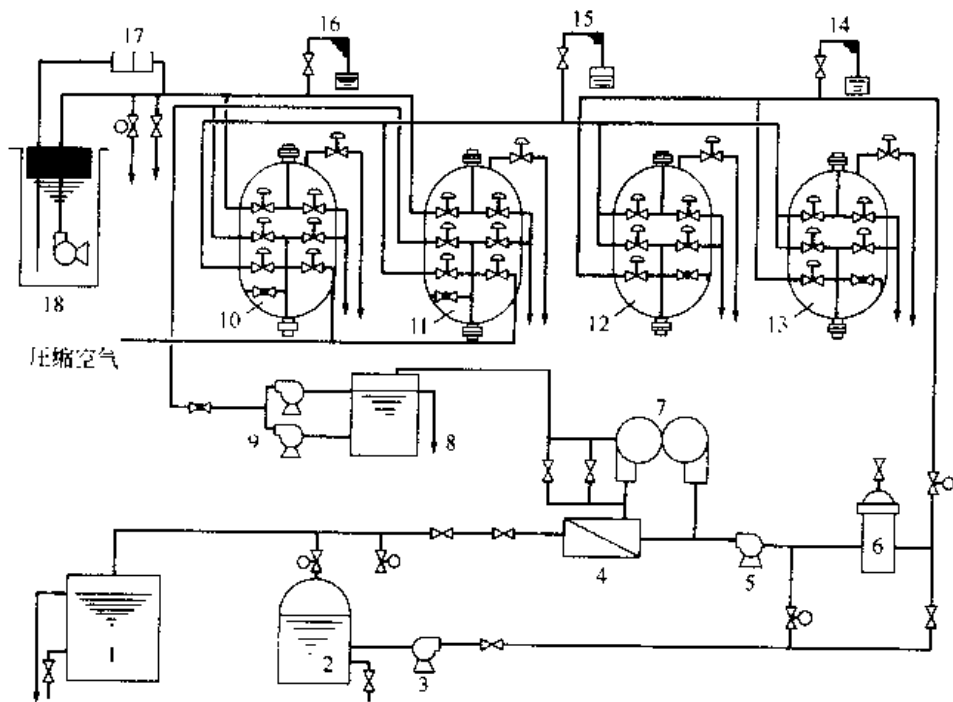


图 7-78 500m³/d 反渗透海水淡化示范工程流程

- 1 淡水箱；2 清洗箱；3 清洗泵；4 反渗透装置；5 高压泵；6 精密过滤器；7 能量回收装置；8 浓水箱；
9 反洗泵；10—机械滤器 (1)；11—机械滤器 (2)；12 活性炭滤器 (1)；13 活性炭滤器 (2)；
14 H₂SO₄ 计量泵；15 NaHSO₃ 计量泵；16 FeCl₃ 计量泵；17 NaClO 发生器；18 海水槽

此系统已应用在浙江舟山群岛的嵎山岛上，由于应用在海岛，所以对计算机的可靠性要求特别高，通过论证，选用操作员站为研华工业控制机，控制站为德国西门子的可编程控制器。

(1) 系统配置

硬件：586 研华工业控制机，内存 32M，硬盘 1.2G，软驱一只，大屏幕彩显一台，LQ-1600K 打印机一台。

德国西门子 PLC：S7-214 PLC 两台，通讯适配器一根。

软件：操作站在 Windows 环境下组态软件包及组态软件，控制站为 PLC 214 的编程软件。

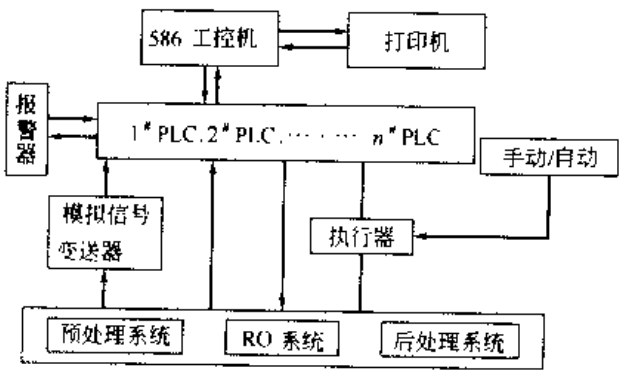


图 7-79 系统控制流程图

(2) 系统控制流程图 (图 7-79)

(3) 系统信号量

① 模拟量信号

水温 0~50℃ 信号为：4~20mA

进水电导 0~100 000μS/cm 信号为：
4~20mA

产水电导 0~1000μS/cm 信号为：
4~20mA

进水流量 0~100m³/h 信号为：
4~20mA

产水流量 $0 \sim 50 \text{ m}^3/\text{h}$ 信号为: $4 \sim 20 \text{ mA}$

排水流量 $0 \sim 100 \text{ m}^3/\text{h}$ 信号为: $4 \sim 20 \text{ mA}$

产水 pH $0 \sim 14$ 信号为: $1 \sim 20 \text{ mA}$

水位 $0 \sim 3000 \text{ mm}$ 信号为: $4 \sim 20 \text{ mA}$

(2) 开关量输入信号 所有与工艺状态有关的触点信号都进入计算机, 用于运行状态在屏幕上的显示。

(3) 开关量输出信号 深井泵、高压泵、反渗透泵等电机通过计算机远程控制。

(4) 控制过程 在 PLC 中的程序按照一定的算法运行, 它包括数据采集、PID 算法运算、控制阀门及开关电机等; 控制站工业控制机通过 RS485 通讯与控制站交换数据, 当启动某一泵时, 在计算机屏幕上就能显示泵的动态效果及所对应的水管水流方向, 所有数据在屏幕上实时刷新, 动态显示某一变量的实时曲线; 当某一量超过允许范围时, 计算机就发出声光报警, 提示操作人员注意。

(5) 报表打印 计算机在运行过程中可随时打印参数运行报表, 同时还具有定时打印功能, 每隔 1h 自动打印。

(6) 存档功能 系统每隔一定时间, 自动存入各工艺参数于硬盘中, 以便于日后查寻数据。

计算机控制系统如图 7-80 所示。

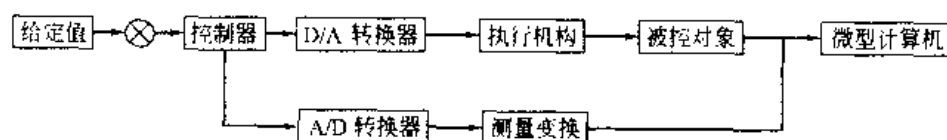


图 7-80 计算机控制系统示意

7.7 反渗透和纳滤在海水和苦咸水淡化中的应用示例^[22~25,27,68,70]

7.7.1 反渗透海水淡化^[1,2,4]

反渗透技术就是 20 世纪 50 年代为海水淡化而提出的, 现在已成为海水淡化最经济的方法, 是海水淡化的主要过程之一。自 20 世纪 60 年代开始美国在海港赖兹维尔比奇设立海水淡化试验场, 日本自 20 世纪 70 年代中在海港茅崎也设立海水淡化试验场, 反渗透法是其核心技术, 这些试验场促进了海水淡化的产业化。

给水的组分对反渗透来讲是一个重要的参数。虽然世界各地海水组分的差异不像苦咸水那样大, 但还是有一定的差别。至于河口附近的海区, 差别就比较大。海水的 TDS 与渗透压有关, 因而限制了 RO 排放浓水的浓度, 进而限制了给水的回收率。此外海水的组分是给水预处理系统设计时的主要考虑因素, 表 7-45 列出一些主要 SWRO 海区海水的 TDS。

表 7-45 主要 SWRO 厂海区海水的 TDS

海区	太平洋	大西洋	地中海	海湾
TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	约 35 000	约 36 000	约 40 000	>42 000

要从海水一级脱盐制取饮用水, 膜组件应有高脱盐率 ($>99\%$)、能承受高驱动压力

(5.5~8.0MPa) 和较高的水通量。目前世界上海水淡化用组件主要是美国 DuPont 公司的“Permasp B-10”芳香族聚酰胺中空纤维组件, 日本东洋纺公司的“Hollosep HM-9255”CTA 中空纤维组件, 以及 Filmtec、Fluid Systems、Hydranautics、Toray 和 Desal 等公司的海水淡化卷式元件等。除小型装置外, 一般海水淡化装置都备有能量回收装置, 可回收 70% 以上的能量。

目前世界上最大的反渗透淡化厂是 DuPont 公司在 Al Jubail 建的 $0.20 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 的淡化厂, 能耗为 $5.9 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 淡水。下面是几个应用实例:

7.7.1.1 日本冲绳 40 000 m^3/d 海水淡化厂简介(大型-1)

(1) 基本要求 由于人口的增加、生活水平的提高、游客的增加等用水需求量不断增加; 经常缺水, 使供水常受到限制; 受地理、地形的制约, 陆路水系水源的开发仍处于严峻状态。因此, 采用不受气候条件左右, 任何时候都能得到淡水的海水淡化技术, 对冲绳是很迫切的和合适的。

采用“反渗透法”的海水淡化设计考虑了下列基本要求: ①工程费、维修管理费要低; 要节省资源、能源; ②不仅是建设单位的处理工程, 还要易于维修管理; ③由于是弥补陆路水系水源的不足, 所以作为总系统要确保与陆路水系净水场的协调、稳妥的处理和运转; ④要考虑环境保护, 妥善处理来自于设备中的污泥或排水; ⑤最新的机械设备和电子仪表设备, 保障人、机协调的运转管理。

(2) 设计概要 ①场所, 北谷町字宫城 1-27; ②建筑面积, 约 9000 m^2 ; ③建筑物, 地下一层, 地上 4 层; ④设施规模, 40 000 m^3/d (生产水量); ⑤淡化方式, 反渗透法 (RO 法); ⑥回收率, 40%; ⑦预处理设备, 直接凝集 2 级过滤方式; ⑧高压泵设备, 水平分割多级漩涡泵; ⑨膜的种类: 卷式, 交联芳香族聚酰胺系复合膜; ⑩膜单元, 5000 $\text{m}^3/\text{d} \times 8$ 台; ⑪排水处理, 沉淀分离排放方式; ⑫脱水方式, 不加药加压脱水方式; ⑬取水方式, 海底取水管方式; ⑭排放方式, 水中扩散排放方式; ⑮总事业费, 约 347 亿日元。

(3) 主要设备部件 见表 7-46。

(4) 设备流程 如图 7-81 所示。

表 7-46 主要设备部件

设 备		部件设计(40 000 m^3/d)
1. 取水、泵水设备	取水管	$\phi 1200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 1$ 条(海底取水管方式)
	取水坑 (沉砂池)	宽 4.5 $\text{m} \times$ 长 10.5 $\text{m} \times$ 高 5.3 m (有效) $\times 2$ 池 (自动除尘机)
	取水泵	Q19.4 $\text{m}^3/\text{min} \times H18 \text{ m} \times 5$ 台(其中备用 1 台)
2. 调整设备	过滤装置	直接絮凝过滤(直接 2 级过滤)
	调整水槽	1 级过滤装置: 32 $\text{m}^2/\text{根} \times 13$ 根(其中一根备用), 双层过滤方式 2 级过滤装置: 33.6 $\text{m}^2/\text{根} \times 9$ 根(其中一根备用), 单层过滤方式 容量 $V = 1000 \text{ m}^3 \times 2$ 槽
3. 反渗透设备	供水泵	Q8.97 $\text{m}^3/\text{min} \times H45 \text{ m} \times 9$ 台(其中一台备用)
	保安过滤器	Q537 m^3/h (其中一台备用)圆盘元件层叠型
	高压泵	Q8.91 $\text{m}^3/\text{min} \times H650 \text{ m} \times 8$ 个单元(无备用)
	反渗透设备	1 单元相当 5131 $\text{m}^3/\text{d} \times 8$ 个单元(无备用)
	附属设备	1 单元 63 个压力容器(7 行 9 排)
	淡水水槽	1 个压力容器内装 6 个膜元件 药品清洗装置、能量回收装置: 反转泵回收 486 kW 容量 $V = 200 \text{ m}^3 \times 2$ 槽

续表

设 备		部件设计(40 000m ³ /d)
4. 排放设备	排放管脱水机	φ700mm×230mm×1条(水中扩散排放方式) 过滤面积:100m ² (加压型滤布固定式)×2台(其中一台备用) 脱水滤饼,约2.5m ³ /d(含水率65%以下)
5. 药品注入设备	氯化铁 次氯酸钠 硫酸 亚硫酸氢钠 氢氧化钠	14m ³ ×2槽及注入泵 20m ³ ×2槽及注入泵 25m ³ ×3槽及注入泵 25m ³ ×2槽及注入泵 8m ³ ×2槽及注入泵
6. 受变电设备	受电方式 自备电机	66kV×10 000kV·A×2台 涡轮机发电:1000kV·A×3300V×1台(维修管理用)
7. 电器仪表设备	中央监视控制 计量、测试设备	监视控制、工程工作站及数据管理用等6台 流程自动控制装置10组,大型屏幕3面,防止停电电源装置4组 项目:流量72点,压力74点,液位26点,水质49点,共221点

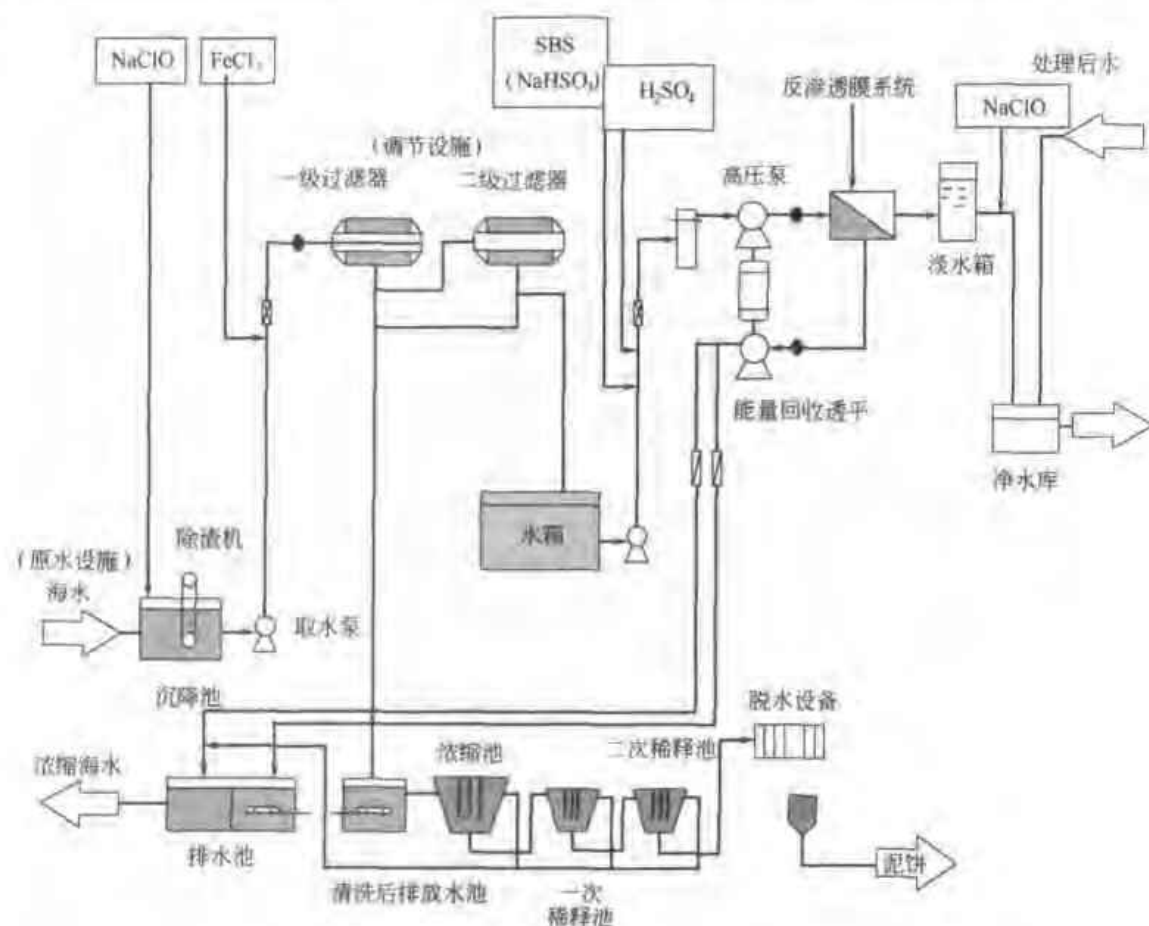


图 7-81 设备流程

(5) 设施的特征 海水淡化设备(施)大致由8个方面组成:取水设备、原水设备、预处理设备、反渗透设备、排放设备、药品注入设备、变电设备及电子仪表设备。下面就这些设备设计上具备的特征,简要说明。

① 海水取水管 为防止海中微生物、贝类等附着,在取水管内繁殖,将取水管的管径做了增径处理从1100mm增加到1200mm。

② 过滤设备 为获得稳定的水质,根据设备的面积和过滤器构造上的条件,采用了横

型压方式 2 段 (2 级) 过滤方式。

③ 能量回收装置 在整个海水淡化装置的运转中所耗的电能, 高压泵占 80% 之多, 该电的费用对造水成本的影响是相当可观的。因此决定选用反转泵型 (法国型) 涡轮能量回收装置。

④ 排水处理设备 主要是过滤器的清洗排水等。由于色度及浊度高, 特别是考虑到污染环境, 采用沉淀浓缩处理, 上层清水与其他的排水一同排放, 沉淀的污泥, 用淡水稀释, 降低盐分浓度后, 通过加压脱水机做脱水滤饼处理。

⑤ 后处理设备 通常将海水淡化装置生产的水作为饮用水供水时, 往往需重新调整 pH 和硬度, 在本计划中, 由于产水 (硬度 10mg/L 以下) $1\text{万 m}^3/\text{d}$ 和邻近的北谷净水场的硬度高 ($150\sim 200\text{mg/L}$) 的陆路水系净水约 $21\text{万 m}^3/\text{d}$ 混合使用, 不需要特别的后处理设备, 通过这样的混合使后者硬度减低, 可说是一举两得。

⑥ 电子仪表设备 由于计算机工程技术进步, 工业电视 (JTV) 等情报可通过映像媒介展现在大型屏幕上 (110in 即 2.79m) 取代了过去的图形监视器, 而且为防止停电还设置了高可靠性的交流电控制电源和直流电控制电源双重互换型的无停电电源装置, 采用了集中监视分散控制方式尽可能减轻操作员的负担。

⑦ 防腐蚀对策 由于几乎所有的设备都长时间地处于易腐蚀的海水环境中, 故都选用等级高、耐海水腐蚀的材料。

⑧ 排放设备 向海中排放淡化后的浓缩海水, 盐分浓度约 5.8%, 约 $6\text{万 m}^3/\text{d}$ 的水量的排放, 采用在海中设置排放塔, 在塔的顶端装上喷嘴, 以向上 45° 的角度向水中喷射的扩散稀释方式, 这样更有效地减小了对海生生物的影响。

(6) 造水成本 造水成本计算是按以下 6 条计算的。

① 总事业费约 347 亿日元; ② 设施规模 $4\text{万 m}^3/\text{d}$; ③ 运转率 90%; ④ 回收率 40%; ⑤ 年限 20 年; ⑥ 国家补助率 85%。

按上述 6 条计算, 估计每 1m^3 淡水约 170 日元。如果没有补助金, 其成本约 344 日元。

在约 170 日元成本中, 动力费占整个成本比例最大, 约 33%, 其次为资本费, 但如果从维修管理费方面来看, 膜更换费用和药品费用比率较高。

7.7.1.2 沙特阿拉伯 5.68 万 t/d 的反渗透淡化厂 (大型-2) 简介

这是日本在沙特阿拉伯的 Jeddah 用东洋纺公司的 Hollosep 10255 FI 膜组件承建的淡化厂。

(1) 流程 (图 7-82)

(2) 主要设计参数

海水: TDS $43\ 300\text{mg/L}$, 温度 $24\sim 35^\circ\text{C}$, 总硬度 7500mg/L (CaCO_3), SDI 4.68, pH 8.16, 甲基橙-碱度 120mg/L (以 CaCO_3 计)。

海水提取: $7100\text{m}^3/\text{h}$ 。

高压供海水: $6700\text{m}^3/\text{h}$; SDI < 3 , pH = 6.60, 余氯 0.2mg/L 。

运行压力: 6.90MPa 。

最高压力: 7.0MPa 。

回收率: 35%。

产水量: $2370\text{m}^3/\text{h}$ (5.68万 t/d , 初始产量 5.88万 t/d)。

脱盐级数: 1 级。

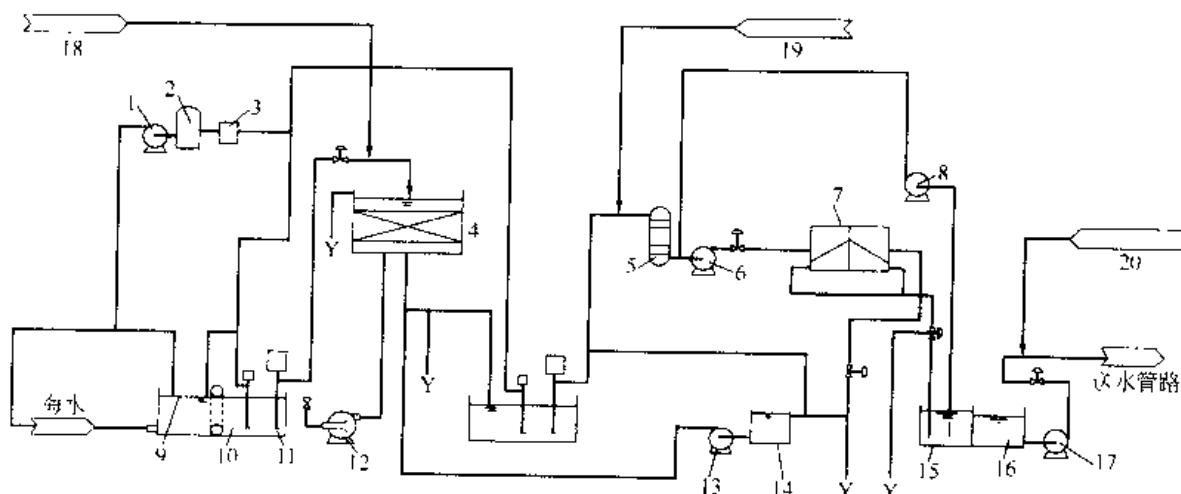


图 7-82 5.68 万 t/d RO 淡化厂流程

- 1 加氯泵；2 氯贮槽；3 氯发生装置；4 复层式过滤器；5 安全过滤器；6 高压泵；
7 RO 组件；8 清洗泵；9 移动式隔栅；10 滤网洗涤泵；11 海水取水泵；
12 反洗用鼓风机；13 反洗用泵；14 反洗水槽；15 清洗槽；16 成品水槽；
17 成品水泵；18 凝乳剂注入设备；19 硫酸注入设备；20 添加石灰水设备

脱盐率：99.2%~99.7%。

能耗：8.2kW·h m⁻³ 淡水（无能量回收）。

(3) 主要设备

海水取水系统：

- 海底取水管道 1 套
- 移动隔栅 2 台
- 海水取水泵 3 台（1 台备用）

预处理系统：

- 双层滤器 14 台
- 袋式保安滤器 12 台（2 台备用）
- 过滤水送水泵 3 台（1 台备用）
- NaClO 发生装置 2 台（1 台备用）
- FeCl₃ 注入装置 2 台（1 台备用）
- H₂SO₄ 注入装置 12 台（2 台备用）
- 反洗鼓风机 1 台
- 反洗用泵 1 台

反渗透系统：

- 高压泵 10 台
- 中空纤维组件系列 10 列

后处理系统：

- 反洗泵 1 台
- 产品水槽 1 只
- 产品水泵 3 台（1 台备用）
- Ca(OH)₂ 液注入泵 2 台（1 台备用）

供电系统:

高、中压配电 380kV, 13.8kV 和 4.16kV

低压配电 480V

电力消耗 20MW

控制系统:

集散式控制系统 (DCS)

紧急用辅助操作盘 (模拟式)

空气设备 (控制用)

其他:

冷却水设备

排水处理设备

分析室

(4) 主要过程要求

① 预处理系统 于离岸 50m, 水下 10m 处通过混凝土管道, 以 $7400\text{m}^3/\text{h}$ 取原海水; 以 1.7mg/L 的 NaClO 消毒, 以 $1.2\sim 1.3\text{mg/L}$ 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来絮凝, 再经由无烟煤和沙粒组成的双介质过滤器过滤和 $10\mu\text{m}$ 的保安过滤器过滤, 进水 SDI 可达 $2\sim 3$, 同时以 10mg/L 的 H_2SO_4 来抑垢。

② 反渗透系统 为一级海水淡化, 由 10 个同样大小的系列组成, 每一系列由一台高压泵, 148 个日本东洋纺的双芯 10255 型中空纤维组件组成; 供水压力 7.0MPa , 流量 $676\text{m}^3/\text{h}$, 浓水压力 6.8MPa , 淡水产量 $237\text{m}^3/\text{h}$, 电导率 $585\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

③ 后处理系统 总淡水产量 $2370\text{m}^3/\text{h}$, 加氢氧化钙 25mg/L 调节硬度和 pH, 有残留游离氯 0.2mg/L 足以消毒, 最终淡水 pH 为 8.5, 电导率 $585\mu\text{S}/\text{cm}$, TDS 322mg/L 。

(5) 注意的问题

① 膜清洗 2~3 次/年;

② 泵、容器、管道和阀门 马达火花, 轻微腐蚀, 龟裂, 附着物;

③ 污染, 间歇加药: $0.15\sim 0.25\text{mg/L}$ 游离氯 (每 8h 1 次, 每次 1h); $0.52\sim 1.5\text{mg/L}$ NaHSO_4 (每 8h 1 次, 每次 2h);

④ 膜降解 CTA 膜无游离氯时易生物降解, 在重金属离子共存时, CTA 膜易氧化降解, pH 过高或过低时, 易水解。

7.7.1.3 泗礁岛 2000t/d 反渗透海水淡化工程简介

(1) 设计依据 淡化水产水量 $2000\text{m}^3/\text{d}$ (15°C); 海水含盐量 $30\,000\sim 32\,000\text{mg/L}$; 淡化水水质符合国家饮用水水质标准; 总溶解固体低于 500mg/L ; 水回收 $38\%\sim 40\%$ 。

(2) 技术路线及工艺流程说明 $2000\text{m}^3/\text{d}$ 反渗透海水淡化工程分为四部分, 即海水取水 ($220\text{m}^3/\text{h}$)、海水预处理、反渗透海水淡化及产品水后处理供水。整体工程的技术路线如下:

海水取水 (海滩打沉井取水) \rightarrow (液氯) 海水池 \rightarrow 增压泵 (混凝剂) \rightarrow 多介质过滤 (还原剂、阻垢剂) \rightarrow 保安过滤 \rightarrow 高压泵 + 压力提升泵 + 能量回收装置 \rightarrow 反渗透海水淡化装置 \rightarrow 产品水后处理 \rightarrow 产品水池 \rightarrow 供水泵 \rightarrow 自来水管网

经海水预处理, 进入反渗透海水淡化系统的海水水质指标要求如下: 污染指数 (SDI) < 4 ; 游离氯 $< 0.1\text{mg/L}$; $\text{Fe} < 0.1\text{mg/L}$; $\text{COD}(\text{Mn}) < 1.5\text{mg/L}$ 。

(3) 反渗透海水淡化 反渗透海水淡化系统由保安过滤器、高压泵、压力提升泵、能量

回收装置、变频控制高压泵柜、反渗透装置及辅助设备组成。反渗透海水淡化采用多组件并联单级式流程,膜元件为美国陶氏公司生产的高性能反渗透海水淡化复合膜元件(共111支),系统实行计算机和可编程(PLC)自动控制,能量回收装置采用美国ENERGY RECOVERY公司生产的压力交换器(PE),可回收反渗透系统高压浓缩水90%~95%的能量,使反渗透海水淡化能耗大幅度降低。系统采用变频控制技术,来控制高压泵的启动、运行、关闭,以节约单位产水的能耗,使反渗透海水淡化系统稳定、可靠地运行。

(4) 产品水后处理及供水 产品水后处理及供水系统由pH调节滤器、产品水池(一期已建)、产品水供水泵、液氯自动注入设备等组成。pH可升至6.5~8.5,维持自来水管网末端余氯量在0.3mg/L以上。

(5) 投资概算 包括海水取水部分、海水预处理部分、反渗透海水淡化除盐部分、产品水后处理部分、中央控制部分、设备运输及现场施工、土建及配套设施等约1300万元。

(6) 成本分析 包括投资成本(1.50元/m³),膜更换费用(0.33元/m³),维修费用(0.17元/m³),药品费用(0.30元/m³),电费成本(2.52元/m³),劳动力费用(0.14元/m³)管理费用(0.04元/m³)等,总制水成本约为5.00元/m³。

7.7.1.4 25m³/h的反渗透淡化厂(中型-2)简介

(1) 流程图(图7-83)

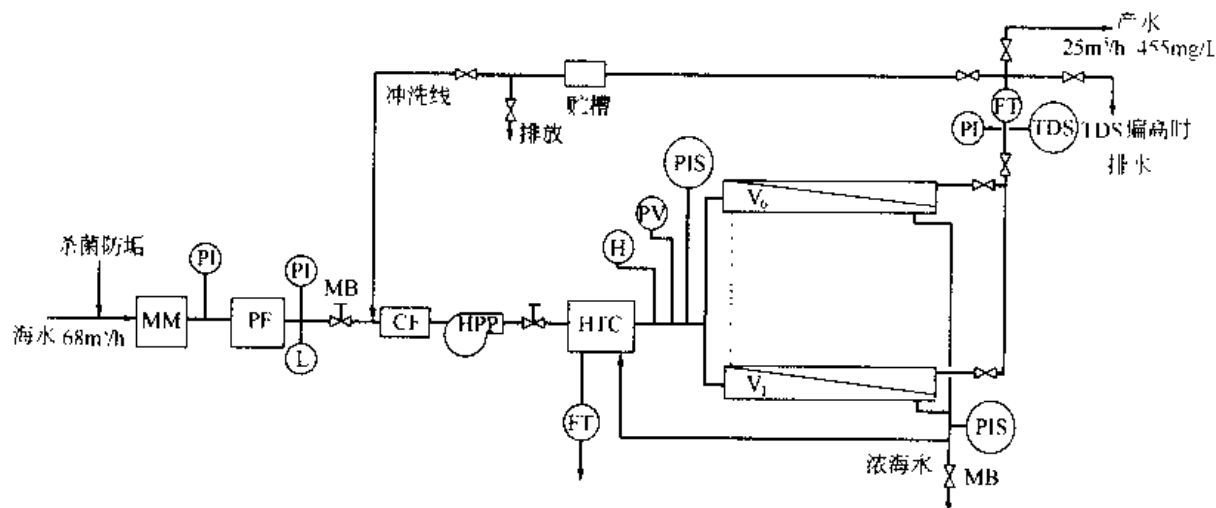


图 7-83 25m³/h 的 RO 海水淡化厂流程

PI 压力显示; PIS 压力表; L 低压开关; H 高压开关(整个系统以 PLC 控制); V₁~V₃ 压力容器(第一容器内有 7 个元件); PV 压力安全阀; TDS 电导监测; FT 流量涡轮计; PF-5μm 预过滤;
MB 机动球阀; MM 多介质过滤; CF 滤芯过滤; HPP-高压泵; HT-水力涡轮换能器

(2) 主要设计参数

海水: TDS 36 000mg/L; 温度 25℃; FI=3.0; [Cl]⁻<0.1mg/L。

海水供水: 68m³/h。

运行压力: 5.5MPa。

产水量: 25m³/h。

产水水质: 300~450mg/L。

回收率: 37%。

脱盐级数: 1 级。

脱盐率: 99.2%~99.5%。

(3) 主要设备

预处理设备：杀菌、防垢、pH 调节系统；多介质过滤自动反冲设施；5 μ m 保安滤器等。

反渗透系统：高压泵，175hp，50Hz，380V，3 相；承压壳体 6 支，每支可容 10in 长（1in=25.4mm 下同），8in 直径的元件 7 只；膜元件，8in 直径，10in 长，卷式，复合膜；能量回收装置一套等。

控制系统：PLC 控制，含软件的程序逻辑控制仪。

(1) 有关材料 电器箱和框架，304SS 焊接，环氧涂层；保安滤器，聚偏氟乙烯增强塑料；进水口低压管、电磁阀、低压开关探头、高压开关探头、高压管件、浓水控制阀、压力表内构件、自动冲洗阀、流量计浮子、传感器和泵节流阀用材，316SS；泵和能量回收涡轮，2205SS 合金；承压壳体，纤维增强塑料；流量计，有机玻璃本体等。

7.7.1.5 小型反渗透淡化器^[10-11]

小型海水淡化器多用于舰船、海上钻井平台和缺水岛屿的用户等，以解决其饮用水问题，一般产量多在 1~3m³/d。对岛屿、大型船只和平台，可采用如下流程：

取水泵→多介质过滤→保安过滤→高压泵→淡化装置→产品水
→浓水

而对于小型船只，可不用笨重的双层滤器，以求轻便、紧凑。

如上所述，脱盐用的小型组件可选用美国 DuPont 公司的 B-10 中空纤维组件（如 6410T）、日本东洋纺的 HoloSep CTA 中空纤维组件（如 HR5155）以及美国 Filmtec、Hydranautics 和 Fluid Systems 等公司的卷式元件（如 FT30SW-2540）。

这种小型装置多选用柱塞式高压泵（带缓冲器和安全阀），应保证泵的出口流量恒定。

对小型船只用装置，可经一次或两次精密过滤（10 μ m，0.5~1 μ m），或一次精密过滤加超滤等，这取决于所处理海水的状况。

对岛屿和大型船只、平台用的装置，应加强预处理。对 CTA 中空纤维预处理的流程可为：

杀菌→絮凝→双层过滤→精密过滤；对芳香族聚酰胺膜，可用杀菌→絮凝→双层过滤→活性炭→精密过滤……的流程，或采用絮凝→双层过滤→紫外→精密过滤的流程等。

下面给出几种小型反渗透海水淡化装置的设计和性能参数供参考（表 7-47）。

表 7-47 几种小型反渗透海水淡化装置的主要参数

进水流量 m ³ ·d ⁻¹	设计产量 m ³ ·d ⁻¹	操作压力 MPa	回收率，%	泵功率 kW	脱盐率，%	所用组件类型
0.2	0.6	5.6	10~20	0.75	99	SW 50
0.4	1.3	5.6	10~20	1.5	99	SW 50
0.6	2.0	5.6	10~20	1.5	99	SW 50
0.1	2.4	5.6	30	1.5	99	RT 11

石油钻井平台用小型海水淡化装置示例如下。

取水 该平台有自备的取水设备，是将海水直接抽到平台下部的贮水箱中，该海水取自渤海湾黄海入海口处，泥砂含量较高而含盐量较低，主要成分为氯化钠、硫酸镁、硫酸钙和重碳酸钙，其含量为 Cl⁻ 11 521mg/L，Na⁺ 6488.1mg/L，SO₄²⁻ 2119.2mg/L，Mg²⁺ 1272.0mg/L，Ca²⁺ 840mg/L，HCO₃⁻ 110mg/L，TDS=22 400mg/L，pH=8。

预处理 由于进料泥砂含量大，浊度 200°，预处理采用二级砂过滤，在第二级前投加阳离子高分子絮凝剂。处理结果，第一级砂沉出口浊度 25°，第二级砂沉出口浊度<2°，然

后再经精密过滤进入柱塞式高压泵。

膜组件 采用 Filmtec SW-2540 膜元件两个串联, 进水流量 $0.6\text{ m}^3/\text{h}$, 设计产量 $2.0\text{ m}^3/\text{d}$ 。

回收率 $14\% \sim 18\%$, 进水最大压力 0.9 MPa 。

最大产水量 $3.0\text{ m}^3/\text{d}$, 高压泵功率 1.5 kW , 一台运转, 一台应急备用。

小型装置的过程控制 对流量控制是靠柱塞泵的恒定流量控制并用进水流量计监视, 产水靠调节出口阀手工调节, 出水水质设电导计监测显示。

维修 主要是泵、电机的维修保养; 清洗是在设计的淡水贮箱中进行, 可根据不同的污染物, 选择药剂配方进行清洗。

7.7.1.6 Lanzarote 岛海水二级脱盐简介

当要求产水含盐量很低 (如 $< 50\text{ mg/L}$) 时, 应考虑二级脱盐, 2000 年完全投入使用的 Lanzarote 岛的第四期海水二级脱盐工程就是一例。它基于 Filmtec SW30-380 海水元件和 Filmtec BW30LE 440 超低压元件, 工厂产水量为 $20\,000\text{ m}^3/\text{d}$, 设有 4 个系列, 每一系列第级 RO 规模为 $5600\text{ m}^3/\text{d}$, 该产水进入第二级 RO, 其产水量为 $5000\text{ m}^3/\text{d}$, 最终产水含盐量 $< 50\text{ mg/L}$ 。

7.7.2 反渗透苦咸水淡化

虽然 RO 是为海水淡化而提出的, 但最早的应用是苦咸水淡化, 随着膜性能的不断提高, 使用越来越广, 遍及美国、日本、阿拉伯、非洲等地, 规模越来越大, 成本也越来越低。现在, 反渗透法苦咸水淡化已成为最经济的淡化方法, 据国际上 1995 年统计, 产量已达 $5 \cdot 10^6\text{ m}^3/\text{d}$, 对解决一些地区的工业用水和市政用水起了关键的作用。通常的反渗透组件, 大多适于苦咸水淡化, 如卷式元件有 Filmtec 公司的 FT 30BW 型, Hydranautics 的 8040 LHY-CPA2、8060MSY CAB1, Fluid Systems 的 TFC8021LP、ROGA 8231LP; 中空纤维组件有 DuPont 公司的 B-9 和东洋纺公司的 Hullosep 的 HA8130 等。苦咸水淡化的回收率一般在 75% 左右, 当然, 据进水水质和预处理等工艺的差异而有所增减。

7.7.2.1 $18\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 反渗透法高盐度苦咸水淡化工程 (大型 1)

(1) 项目概述 沧州化工集团公司 $18\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 高浓度苦咸水淡化工程建于离黄骅港 15 km 的中捷农场内河北沧州化工集团公司沧井公司院内。建造该淡化工程的主要目的是改善沧州化工集团公司 23 万 t/a PVC 生产装置用水水质。该项目于 1999 年 4 月立项, 同年筹备设计建造。

(2) 原水水质成分 (表 7-18)

(3) 主要设计技术指标 淡水产量 $18\,000\text{ m}^3/\text{d}$ (25°C); 原水回收率 75%; 淡水水质符合 GB 5749-85 中华人民共和国饮用水水质标准, 其中总溶解固体 $\text{TDS} < 500\text{ mg/L}$ 。

(4) 工程设计要点 ①原水成分比较复杂, 浊度较高, 故需特别重视预处理环节, 拟采用凝聚和细砂双滤料过滤器对原水进行预处理; ②由于原水硬度和硫酸根离子浓度较高且 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 含量也超过反渗透苦咸水淡化常规水处理进水指标要求, 在工艺过程设计中需考虑添加阻垢剂等措施, 以防止膜组件结垢、污染; ③原水含盐浓度较高, 单机产水量及工程总产水量规模较大, 最大限度地降低单位产水量的电耗具有十分迫切的现实意义, 可以考虑模仿国外采用过的水力涡轮装置作为能量回收装置并用作段与段间升压 (inter-stage feed pressure boosting) 以降低造水成本; ④考虑选用高通量的海水脱盐复合膜元件。

表 7-48 原水水质成分

项 目	浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	项 目	浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	项 目	浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
K ⁺ 、Na ⁺	3597.75	暂时硬度	706.40	NO ₂ ⁻	0.01
Fe(氧化后)	6.17	总碱度	516.12	SiO ₂	9.24
Cl ⁻	6744.00	水温/℃	15.80	Al ₂ O ₃	0.00
CO ₃ ²⁻	0.00	Ca ²⁺	266.07	BOD	0.58
F ⁻	4.55	Mg ²⁺	625.73	硫化物	0.21
HPO ₄ ²⁻	0.11	NH ₄ ⁺	0.64	pH	7.50
Fe ₂ O ₃	0.11	Mn ²⁺	0.00	永久硬度	2700.52
Ba ²⁺	0.04	SO ₄ ²⁻	1235.07	负硬度	0.00
CO ₂	0.00	HCO ₃ ⁻	620.74	TDS	12 397.40
Sr ²⁺	7.00	OH ⁻	0.00	细菌/个·mL ⁻¹	1489
SS	11.65	I ⁻	0.65	大肠杆菌/个·L ⁻¹	<3
总硬度	3204.44	NO ₃ ⁻	0.13		

(5) 工艺流程 该项目的工艺流程简图如图 7-84 所示。

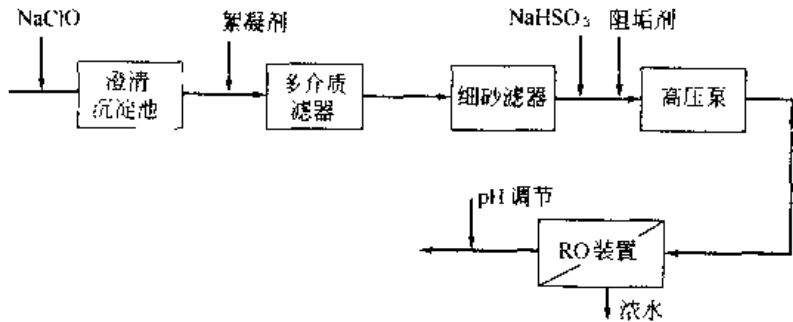


图 7-84 沧州化工集团公司反渗透苦咸水淡化工艺流程

从井群中提取的苦咸水按比例混合后泵入匀质调节池，通过进入调节池的管道用计量泵加入适当量的次氯酸钠，以灭菌和氧化二价铁。为了更理想地滤除二价铁离子，再用计量泵由原水进水管计量泵入氢氧化钠溶液，调节原水 pH 值，经上述处理过的原水用 1 台增压泵输送到水处理车间，经直流电凝聚后进入细砂双滤料过滤器过滤，过滤后的原水依次经泵盐酸调 pH 值，加亚硫酸氢钠和阻垢剂后通过 5 μm 保安过滤器过滤，然后进入高压泵升压送到反渗透装置进行脱盐。反渗透系统膜组件为一级二段排列，中间用 ERT 回收能量并升压。反渗透透过水流入产品水池，而浓缩水经能量回收装置回收能量后排放。

产品水池中的透过水加碱调 pH 值后送往各用水点。

7.7.2.2 15 000m³/d 苦咸水淡化厂（大型-2）

这是美国 Hydranautics 公司在加利福尼亚州阿灵顿谷地承建的厂，将高 NO₃⁻ (90mg/L) 和高 SiO₂ (40mg/L) 含量的地下水经 RO 处理后供市政用水，长远目标是使该谷地的地下水复苏。

(1) 主要设计工艺和参数

进水：TDS 1200mg/L，NO₃⁻ 90~100mg/L，SiO₂ 44mg/L。

进水压力：160~205psi (1psi=6.895kPa)。

RO 系列数：3。

每系列排布（两段）：33：11（共 44 支 6 元件的承压壳体）。

每系列元件数：264。

元件型号: 8040 LSY-CPA2。

元件通量: 第一段 15.9gfd, 第二段 12.0gfd, 平均 15gfd [$\text{gfd} = \text{gal}/(\text{ft}^2 \cdot \text{d}) = 1.7\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。

回收率: 77%。

产水水质: $\text{TDS} < 500\text{mg/L}$, $\text{NO}_3^- < 40\text{mg/L}$ 。

产水水量: $15\,000\text{m}^3/\text{d}$ 。

预处理: pH 调节、防垢剂、精密过滤。

后处理: 脱气。

高压泵能耗: $1.3\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kgal}$ (带能量回收, $1\text{gal} = 3.785\text{L}$)。

造水成本: 1.01 美元。

(2) 工艺流程 (图 7-85)

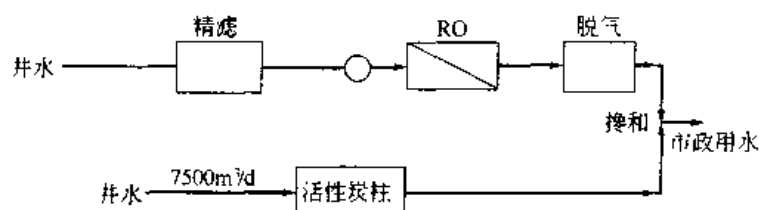


图 7-85 阿灵顿谷地 RO 厂的工艺流程

(3) 过程特点

① 产水节流控制产量以保持能量回收处恒定的浓水压力。由于产量随膜的压密、污染、清洗、进水的盐度和温度而变, 产水节流调产量可保证其他部分的压力和流速稳定。

② 据逐个元件计算, 在第二段的第 5 个元件处会有 SiO_2 饱和, 但只在元件内停留 10s, 经分析如此短时间不会有 SiO_2 结晶析出 (因原水无悬浮物作为晶核)。为了保险和证实之, 在第二级最后出水接一 0.1m(4in) 元件, 证实无 SiO_2 析出, 但若停机时, 浓水没被进水置换而放置, 则有 SiO_2 析出。

③ 尽管进水中只有 0.1mg/L 的 Fe, 但却发现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀较多, 经分析是由于酸性阻垢剂引起的反应所致, 改用分散剂后, 无 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 元件压差降减小。

$15\,000\text{m}^3/\text{d}$ 的 RO 水与 $7500\text{m}^3/\text{d}$ 只经活性炭处理的地下水混合作为市政用水, 此时水质为 $\text{TDS} < 500\text{mg/L}$, $\text{NO}_3^- < 40\text{mg/L}$ 。

7.7.2.3 中型苦咸水淡化实例

某煤矿自备小型电厂锅炉进水处理

取水 原水为煤矿坑井水, 经水泵抽取后泵入平流式沉淀池, 经混凝反应, 澄清后, 进入无阀滤池过滤 (常规处理)。原水水质不同季节变化较大, 一年中最高数据如下: Ca^{2+} 118.43mg/L , Mg^{2+} 19.63mg/L , Na^+ 425.38mg/L , HCO_3^- 494.9mg/L , SO_4^{2-} 730.86mg/L , Cl^- 91.39mg/L , 总含盐量 1880.56mg/L ; 该水质主要成分为重碳酸盐、硫酸钠和氯化钠。

预处理 原水经常规处理后, 再经过机械过滤器和氢离子交换, 进行了部分 Ca^{2+} 离子交换后使水 pH 下降, 再经精密过滤后进入反渗透装置。设计中亦考虑了投加隐蔽剂, 视具体水质而投加。

膜组件 本项目采用 Filmtec 30-BW330 膜元件, 每个组件装 3 个元件, 呈 2:2:1:1 排列, 共 17 个膜元件, 高压泵为格兰富立式泵, 进水流量 $25\text{m}^3/\text{h}$ (泵出口加流量回调) 产

水 $15\text{m}^3/\text{h}$ ，设计回收率 60%。

过程控制 进水流量是靠泵后的回流调节阀控制及采用感应式流量计监测显示，对压力超过设定值，供水不足或断水以及泵电机过载，采用压力控制器来实现装置自动停机并报警。进水、产水质量设数字电导计监测显示。

后处理 经反渗透处理后的水，通过除二氧化碳器除去水中的二氧化碳及氧，然后用氨水调 pH 为中性后进入脱盐水罐中，备用。

该工程除了对电机、泵等机械设备维修外，备有更换的膜元件，专门设置了清洗设备进行清洗维护。

7.7.2.4 小型苦咸水淡化装置

取水 水源为地下苦咸水，抽水到地面贮水池，水质为： Ca^{2+} 120mg/L ， Mg^{2+} 96mg/L ， Na^+ 、 K^+ 706mg/L ， HCO_3^- 553.2mg/L ， SO_4^{2-} 1296.96mg/L ， Cl^- 758.9mg/L ，含盐量 3531.0mg/L ；经图表分析的“常规化合物”主要成分为 Na_2SO_4 ， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ， MgSO_4 ， NaCl ，具有西北地下苦咸水的典型特点。

预处理 由于地下水很清洁，预处理采用煤砂双层滤料过滤后，再经 $5\mu\text{m}$ 精过滤，不投加药剂。

进水流量恒定为 $1.67\text{m}^3/\text{h}$ ，产水 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ ，回收率设定为 30%。

膜组件 采用 Filmtec 30-BW4040 元件两个串联，泵采用柱塞式往复泵，进水最大压力 41MPa ，高压泵功率 2.2kW 。

其过程控制，主要是设计时靠柱塞式往复泵恒定了进水流量并设进水流量计监视，产水靠调节出口阀控制，出水设台式电导仪随时测定。

7.7.3 纳滤海水和苦咸水淡化

7.7.3.1 纳滤-反渗透海水淡化

采用高脱盐率的反渗透膜与纳滤膜技术结合，海水经纳滤膜处理后，可以除去 50% 以上的 TDS，降低海水的渗透压；对 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 等硬度离子和总硬度的脱除率分别大于 98%、95%、89%、77% 和 94%；几乎可以完全脱除浊度和微生物。

海水淡化与纳滤结合不仅可以减少海水高硬度和含各种杂质带来的许多麻烦问题，而且还可以降低进反渗透膜组件的海水盐度，为提高海水淡化回收率创造了条件。

在反渗透海水淡化工序中，用纳滤技术预处理海水，可以较好地解决以上的难题。图 7-86 所示为科威特的吉达海水淡化厂的纳滤-反渗透海水淡化工艺流程^[115]。

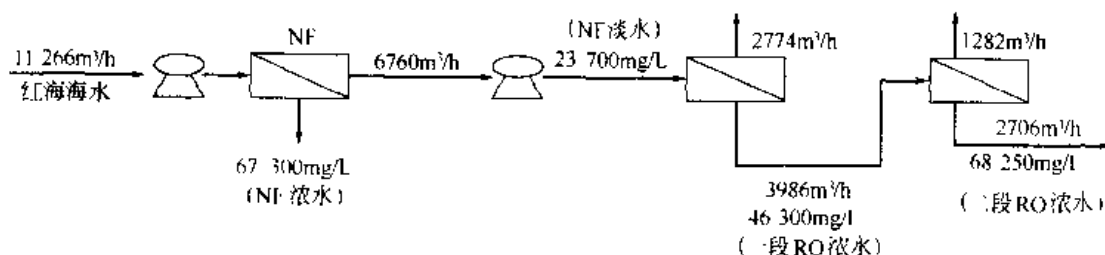


图 7-86 纳滤-反渗透海水淡化工艺流程

据纳滤的特点，提出如下高回收率纳滤-反渗透组合海水淡化工艺^[108, 110, 111, 112]。

以含盐量为 35000mg/L 的海水为基准，新工艺与一级反渗透海水淡化工艺在相同操作

压力下的性能比较见表 7-49。模拟设计计算基础, 海水浓度 35000 mg/L , 反渗透膜的脱盐率为 99% , 纳滤膜的截留率为 50% , 反渗透采用同样的操作压力, 反渗透回收率为 40% , 纳滤的回收率为 60% , 新工艺流程如图 7-87 所示。

表 7-49 高回收率纳滤-反渗透组合工艺与一级反渗透海水淡化工艺比较

项 目	级 RO 工艺	纳滤组合工艺
装置进水流量 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	1000	1000
装置进水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	35000	35000
产水回收率 $\%$	40	62.5
RO 膜进口浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	35000	31915
淡化水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	350	519.15
排放浓盐水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	55659	92013.88
浓盐水排放量 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	600	375
淡化水产量 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	100	625
装置脱盐率 $\%$	99	99.09

高回收率纳滤-反渗透组合工艺特征方程:

装置进水流量 V_1

$$V_1 = \frac{1-Y_2+Y_1Y_2}{Y_1} V_{1r} \quad (7-134)$$

反渗透浓水流量 V_{1r}

$$V_{1r} = \frac{1}{Y_1} V_{1p} \quad (7-135)$$

纳滤浓水流量 V_{2r}

$$V_{2r} = \frac{(1-Y_2)(1-Y_2)}{Y_1} V_{2p} \quad (7-136)$$

装置产水回收率 Y

$$Y = \frac{Y_1}{1-Y_2+Y_1Y_2} \quad (7-137)$$

反渗透进水浓度 c_{1f}

$$c_{1f} = \frac{c_{1p}}{1-r_1} \quad (7-138)$$

纳滤进水浓度 c_{1r}

$$c_{1r} = \frac{1-Y_1(1-r_1)}{(1-r_1)(1-Y_1)} c_{1p} \quad (7-139)$$

纳滤产水浓度 c_{2f}

$$c_{2f} = \frac{1-r_2-Y_1+r_1Y_1}{(1-r_1)(1-Y_1)} c_{1p} \quad (7-140)$$

纳滤排水浓度 c_{2r}

$$c_{2r} = \frac{[1-Y_2(1-r_2)][1-Y_1(1-r_1)]}{(1-r_1)(1-Y_1)(1-Y_2)} c_{1p} \quad (7-141)$$

装置淡水产量 V_{1p}

$$V_{1p} = YV_1 \quad (7-142)$$

装置产水浓度 c_{1p}

$$c_{1p} = Y_1 \frac{(1-r_1)(1-Y_2+Y_1Y_2)}{[1-Y_2(1-r_2)][1-Y_1(1-r_1)]} c_{1f} \quad (7-143)$$

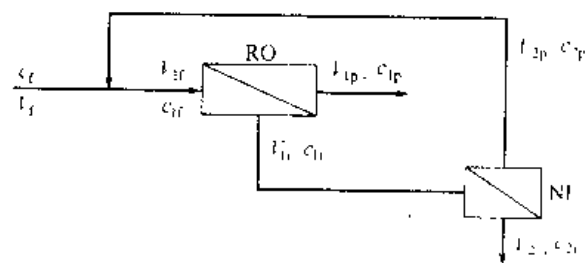


图 7-87 高回收率纳滤-反渗透海水淡化组合工艺

高回收率纳滤-反渗透海水淡化组合工艺的特点：①利用纳滤膜技术去除海水中的成垢组分，解决高回收率条件下反渗透膜面的结垢沉淀问题；②利用纳滤膜的分离特性，减轻膜两侧渗透压差的影响，在现有反渗透膜耐压性能范围内实现高回收率操作。

7.7.3.2 海上石油开采用水纳滤法处理

近海石油开采过程中，需要把海水与原油分开，将原油输送到陆地进行加工处理，而废

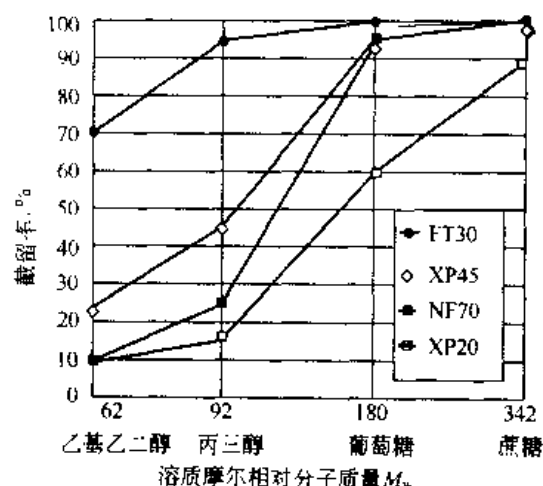


图 7-88 海水反渗透膜和纳滤膜的有机溶质脱除率

水往往就地排放。这些采油废水的排放受到环保部门的严格控制，水质要求符合排放标准。例如美国环保部门规定排放废水中的有机物含量应小于 48mg/L。目前，降低水中有机物含量的主要方法是采用活性炭吸附。虽然反渗透膜技术也可以用于这种废水处理，但它在处理过程中同时也脱除了盐，使浓水的渗透压提高。采用高操作压力限制了反渗透膜技术的应用。采用低脱盐率的纳滤膜技术是较合适的处理方法。废水处理后可以达到排放标准，即有机物含量小于 48mg/L，而且膜通量大，水回收率高。一般要求采用的纳滤膜对 NaCl 的截留率小于 20% [10]。图 7-88 是海水反渗透膜和纳滤膜

对有机溶质脱除率与溶质（有机物）分子量的关系。

在海上石油开采中，通常需要往油井中灌注海水以提高原油的产量。在某些海域中，原油中含有较高的钡离子，钡离子极易与海水中的硫酸根结合生成硫酸钡沉淀，堵塞油井渗油层的渗油管道。纳滤膜能选择性地除去硫酸根离子，而同时可让氯离子通过膜，从而可以大大降低纳滤膜过程中的渗透压。纳滤膜过程与反渗透过程比较，费用相对较低。表 7-50 所列为 XP45 纳滤膜对海水中硫酸盐的脱除率。

表 7-50 XP45 纳滤膜对海水中硫酸盐的脱除率

料液体积下降/%	压力/MPa	硫酸根脱除率/%	料液体积下降/%	压力/MPa	硫酸根脱除率/%
0	1.4	99	50	1.5	99
0	1.4	98	50	1.5	98
25	1.4	99	75	1.7	99
25	1.4	98	75	1.7	98

从表 7-50 可以看到，XP45 膜可以在 75% 这样高的水回收率下运行，而硫酸根的脱除率几乎保持不变。

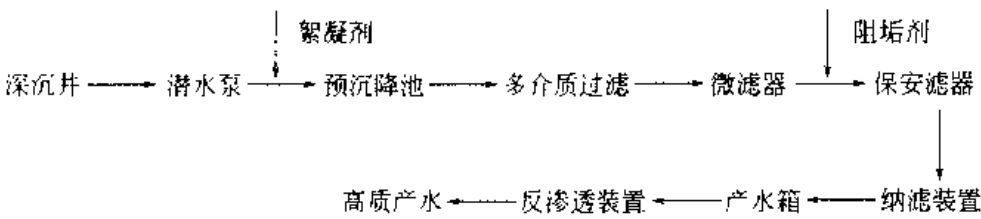
7.7.3.3 海岛地下苦咸水纳滤法脱盐

海岛地下苦咸水的特点是硬度高，同时，由于海水侵入等原因，往往含盐量也很高。海岛淡水水源有限，岛上居民长期以来饮用这种口味极差的地下苦咸水，影响身体健康。表 7-51 所列为山东省长岛县南隍城地下水的水质及纳滤产水水质。

表 7-51 长岛县南隍城地下水水质及纳滤产水水质

测定项目	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂ ⁻	TDS	总硬度 (CaCO ₃ 计)
原水 mg·L ⁻¹	7.33	1193	572.5	22.0	2897	464.4	281.3	19.1	5939	2325
NF 产水 mg·L ⁻¹	1.66	212	17.7	4.18	311	7.9	78.8	1.36	646	49
脱除率 %	77.35	82.23	97.79	98.1	89.26	98.3	72	92.88	89.12	97.9

海岛地下苦咸水的处理工艺包括预沉降、多介质过滤、精滤、纳滤等工序，日产 144t 淡水的南隍城水厂工艺流程如下[7-114]。



装置操作压力 0.75MPa，淡水回收率 56%，吨水耗电 1.43kW·h。海岛地下苦咸水经纳滤处理后，产水已符合饮用要求，直接供岛上军民使用。多余的纳滤淡水，再经反渗透脱盐，制得高质量的纯净水。

7.7.3.4 纳滤法用于饮用水软化和净化[81,87-87.99,103,111,129,142~144]

(1) 基本概况 地球上有人类生存的许多地方并没有人类可以直接利用的合格饮用水，长期饮用高硬度水影响人体健康。采用纳滤处理高硬度的陆源水就可以软化成合格的饮用水，例如，美国佛罗里达州就有许多这样的纳滤水软化工厂，该地区的一般原水特征是：① TDS 约为 500mg/L；② 硬度约为 250mg/L；③ 明显含有有机物，使水有气味和三卤代化合物的前驱物质；④ 含有镭离子。

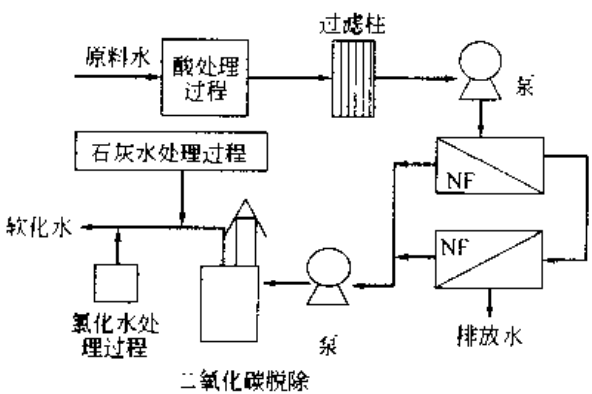


图 7-89 纳滤水软化流程

饮用水生产中广泛采用美国 Film Tech 公司的 NF70 膜作为“水软化膜”。图 7-89 所示为典型的纳滤水软化流程。由于纳滤膜易受水中硅酸盐、锰及铁等离子的污染，原水在进纳滤膜前需要进行预处理，除去这些溶解盐。

原水经纳滤膜分离后，一部分透过膜的水已经被纯化（软化水），而残留下来的部分浓缩水中含有原水中的大部分硫酸盐和碳酸盐，透过膜的软化水进一步氯化处理后，即可制成符合饮用标准的饮用水，而浓缩的浓盐水被排放。NF70 膜的操作压力为 0.5~0.7MPa，能脱除 85%~95% 的硬度和 70% 的单价离子。

由于纳滤膜只需要较低的操作压力，因而生产成本也低，泵和管道设计方面的费用也比反渗过程低，而装置的操作费用和维护费用与反渗透膜相当。表 7-52~表 7-54 是纳滤软化试验的部分数据。

表 7-52 佛罗里达州博因顿奇纳滤试验结果（水回收率 80%，净压力 414kPa）

组 分	供水浓度 mg·L ⁻¹	截留率 %	组 分	供水浓度 mg·L ⁻¹	截留率 %
Ca ²⁺	96	86	HCO ₃ ⁻	270	84
Mg ²⁺	2	92	SO ₄ ²⁻	6	75
Na ⁺	18	50	Cl ⁻	47	55

表 7-52 所列的试验结果令人兴奋，因为有很多地方的天然水含氟量高，不适宜饮用，需要除氟处理。该试验表明，NF 膜不但可以脱除两价阳离子，而且对单价阳离子的脱除率也很高，尤其是氟超标的原水，经纳滤处理后可以达到饮用水的水平。

表 7-53 NF70 水调节膜性能

参 数	供料液	纳滤透过液	参 数	供料液	纳滤透过液
碱度(CaCO_3) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	283	8	硫酸盐 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20	8
氯化物 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	83	22	总固溶物 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	398	151
色度 (CPU)	36	2	总有机碳 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15.1	1.5
钙硬度(CaCO_3) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	281	22	总有机氮 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	25.09	51
总硬度(CaCO_3) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	316	24	7 天生成潜在二氯甲烷 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	630	30

表 7-54 弗吉尼亚·萨福克的 NF70 除氟离子试验

组 分	原水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	产水浓度(1009h) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	组 分	原水浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	产水浓度(1009h) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Ca^{2+}	2	0	SDI	12	7
Mg	1.5	0	硅酸盐	19	10
Na	199	16	TDS	130	32
Cl	15	2.5	F	4	0.4

(2) 巴黎 Mery-Sur-Oise 纳滤饮用水处理厂^[45] 340 000 m^3/d 的 Mery-Sur-Oise 纳滤饮用水处理厂由于用臭氧加活性炭处理的河水仍不能满足饮用水 ($\text{TOC} < 2\text{mg/L}$) 的要求, 1999 年 9 月法国巴黎北区采用纳滤对饮用水深度处理, 工艺流程如下所示。

河水 → 取水池 → 澄清 → 臭氧 → 絮凝 → 双层过滤 → 中间水池 → 低压泵 → 保安滤器

给水水池 → 与生化处理水混合 → UV → NF → 高压泵

① 预处理目的是去掉微粒、胶体、有机物和微生物等保证进入 NF 的水质。经上述预处理和保安滤器, 进入 NF 的水质的 $\text{SDI} < 3$, $1.5\mu\text{m}$ 颗粒 < 10 个/ml, 表示有机污染的 $\text{DOC} \approx 2\text{mg/L}$, 微生物(细菌)降到 $10^4\text{CFU}/100\text{ml}$, 这里 O_3 浓度为 $0.5 \sim 1\text{mg/L}$, 用聚合氯化铝(PAC) (5mg/L) 加阳离子絮凝剂来凝聚, 并用 H_2SO_4 调 $\text{pH} \approx 7$, 并加 2mg/L 的防垢剂 Hypersper Se AFTM, 有 8 只保安滤器, 每只装有 $6\mu\text{m}$ 孔径的 60in 长的滤芯 110 条 ($1\text{in} = 25.4\text{mm}$), 产水 $870\text{m}^3/\text{d}$, 每 24~36h 反洗一次, 反洗压力 0.5MPa , 每 20 天化学清洗一次, 寿命 5 年。

② 该厂有 8 套 NF 装置, 每套装置分三段, 共 190 支压力容器, 每支内装 6 支膜元件, 三段的元件排列为 648 支 321 支 168 支, 所用高压泵 $0.5 \sim 1.5\text{MPa}$ 的压力, 保证任何情况下产水 $860\text{m}^3/\text{d}$, 水回收率 85%, 所用膜元件型号为 NF200B-400, 去 TOC 为 95.5%, 产水中仅有 TOC 0.15mg/L , 农药 $0.44\mu\text{g/L}$, 可透过 30%~60% HCO_3^- 和 20%~55% 的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。

③ NF 的产水经脱气和紫外消毒后, 与生化处理的水混合, 再以 Na_2CO_3 调节 pH , 之后进入给水池。

7.7.4 反渗透和纳滤的其他应用示例

7.7.4.1 反渗透的其他应用示例

(1) 纯水和超纯水制备^[46] 纯水、超纯水是现代工业必不可少而又重要的基础材料之一。在科学研究试验、医药工业、生物工程、电子工业、电力工业、石油化工、通讯业、涂装业及其他高新技术产业中, 具有十分广泛的用途。膜技术, 特别是反渗透技术在纯水、超纯水系统中的应用成功, 大大地改进了以往单一离子交换纯水系统的复杂工艺; 降低

了纯水、超纯水制造成本；水质更纯更稳定；节省酸、碱 95% 以上，环境污染得到极大改善。膜技术在纯水、超纯水制备系统中的中心地位，越来越被更多的行业所认识。同时，纯水、超纯水的技术进步也极大地推动了现代高科技工业的发展。

从纯水、超纯水的角度来看水中的杂质有溶解性无机物、溶解性有机物、溶解性离子化的气体、颗粒、细菌和热原等六大类。而纯水、超纯水的标准，则没有一个统一的标准，各行业纯水、超纯水的大多数定义都带有很浓的行业因素。含有微量氯化钠的水作为静脉注射剂的配制水，不会产生严重的影响，而含有痕量微生物和热原，则可导致极其严重的后果……因此，各行业都有各行业的水质标准，并随着该行业的技术发展，而不断地改进其行业的水质标准。

① 实验室纯水、超纯水系统 无论化学分析还是仪器分析均需要纯水和超纯水，同样在半导体元件和生物工程的研究、试验中也需要超纯水。CAP 和 NCCLS 是实验室行业所规定的纯水超纯水标准，表 7-55 给出了不同等级纯水的主要规格。

表 7-55 CAP/NCCLS 纯水规范

项 目	I 级	II 级	III 级
电导率(最大,25℃) $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	<0.1	<0.5	<10.0
电阻率(最少,25℃) $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	>10.0	>2.0	>0.1
氧化硅(最大) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.05	<0.1	<1.0
活菌、菌落/ml	<10.0	10 ¹	N. A.
pH	N. A.	N. A.	5.0~8.0

注：N. A. 为未检出

② 血液透析用纯水系统 透析液通常由浓缩液与纯水按 1:31 的比例混合而成，透析液流量通常为 500mL/min，以每例病人每周透析 12h 计，则每位病人每周需要 360L 纯水，因此血液透析所需要的纯水是很大的，透析液虽然不像输液那样直接进入人体静脉中，但透析液同人体血液仅仅有一层半透膜隔开，任何分子量小于 10 000Da 的物质，都有可能随透析液进入血液中，由于病人需要长期接受透析治疗，累积耗水量极大，水质对透析效果和透析病人的生活质量影响至关重要。不合格的纯水将会给病人带来各种并发症。同时，血透机非常昂贵，不良的纯水对机器损害很大，有时还可使自动控制系统失灵。这是血透析过程中需要纯水的另一个重要原因。

表 7-56 给出了 AAMI 血液透析用纯水标准。这是根据美国人工脏器协会 (ASAIO) 和医疗仪器促进协会 (AAMI) 肾脏标准分会的建议所制定的。

表 7-56 AAMI 血液透析用纯水标准

序 号	项 目	最高容许值
1	钙 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.0
2	镁 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.0
3	钠 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	70.0
4	钾 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8.0
5	氟化物 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2
6	氯 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5
7	氨胺 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1
8	硝酸盐 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.0
9	硫酸盐 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100.0

续表

序 号	项 目	最高容许值
10	铜、镉、锌 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	各 0.1
11	铝 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	10.0
12	砷、铅、银 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	各 5.0
13	镉 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0
14	铬 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	14.0
15	硒 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	90.0
16	汞 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2
17	悬浮微粒 μm	5 ^①
18	细菌 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	≤ 100
19	电阻率(25℃) $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	≥ 1 (离子交换法)
20	盐透过程(25℃) %	若 RO 方法,盐透过程(即 100% 减去脱盐率) 不应超过该设备开始试验时盐透过程量的两倍

① 冲洗和消毒用水最好 $< 1\mu\text{m}$ 。

③ 制剂用无菌、无热原纯水系统 各国药典规定,制备静脉注射液所需要的水,都必须是无热原反应的,并且是采用蒸馏的方法来制取,到了 1975 年,美国药典将反渗透法同蒸馏法并列作为静脉注入用水的法定方法,并且在以后 20~23 版药典中,被连续采用,从而确定了反渗透法制取注射用水的合法性。

④ 电子工业超纯水系统^[12,13,22,23,27,33] 在整个电子学范围内,研究结果的成功与否,对于超纯水有着很大的依赖性。电子元件中的电路宽度已进入亚微米级别,这意味着任何大于 $0.2\mu\text{m}$ 的颗粒物质都会导致其报废。可以毫不夸张地讲,没有先进的超纯水制备技术,就不可能有发达的电子工业。表 7-57 所列为 ASTM 超纯水推荐标准。能否大量地、经济地制造这类超纯水,对电子产品的大工业生产和产品质量的控制是十分关键的。

表 7-57 ASTM 电子级水标准(草案 8)

项 目	E I	E II	E III	E IV
电阻率(25℃) $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	18(90%时间) 17(10%时间)	15(90%时间) 17(10%时间)	2	0.5
总 SiO_2 (最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	5	50	100	1000
颗粒数(最大, $> 1\mu\text{m}$) 个 $\cdot \text{ml}^{-1}$	2	5	10	100
细菌(最大) 个 $\cdot \text{ml}^{-1}$	< 1	10	50	100
TOC(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	50	200	1000	5000
Cu(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	< 1	5	50	500
Cl(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2	10	100	1000
K(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2	10	100	500
Na(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1	10	200	1000
Zn(最大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	10	50	500	2000
总固体(总大) $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	5	20	200	500

⑤ 中、高压锅炉补给水系统^[34,71] 动力工业可以被视为超纯水的大用户。火力发电厂和核电厂都对水质有较高的要求,特别是那些亚临界和超临界高压锅炉补给水的水质纯度要求更高。从量上讲,热电厂较发电厂补给水更大。

离子交换方法是锅炉补给水处理所采用的主导工艺,20 世纪 70 年代后,反渗透技术进入电力工业后,改变了人们以往的这种想法。近年来,由于反渗透膜大规模工业化的生产和膜性能的提高,使其每吨纯水膜装置的初期一次性投资和以后日常的膜更换费用,与传统的离子交换树脂和设备相比,具有越来越大的竞争能力,反渗透-离子交换联合工艺较全离子

交换法更低。由于反渗透系统的脱盐率通常要达到 95%~97%，这就意味着纯水制造系统的酸、碱耗量仅为全离子交换系统的 3%~5%，在原全离子交换系统前增设反渗透装置，可使离子交换系统的周期造水量提高 20 倍以上。

⑥ 食用纯净水系统 随着水源污染的加剧和人们对饮水健康意识的增强，人们对饮用水提出了新的更高的要求，饮用水与生活其他用水分质供应已逐步被都市市民所接受，政府和许多大集团也积极地推动此项工作的进展。

瓶装水、管道纯净水和家用净水器是实施分质供水的有效途径。我国纯净水的生产起始于 1991 年前后，近年来发展特别迅猛，据不完全统计，1997 年全国纯净水生产企业已达数百家，总生产能力达 500~600 万 t/a。饮用纯净水标准可参见表 7-58。

表 7-58 广东省瓶装饮用纯净水标准 (DB 44/90—1997)

项 目		指标要求
感官要求	色度 度	≤ 5, 并不得呈现其他异色
	浑浊度 NTU	≤ 1
	臭和味	无臭及其他异味
	肉眼可见物	不得检出
理化指标	pH 值, 25℃	5.0~7.0
	电导率(25±1)℃ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	≤ 8
	微粒数($\phi > 0.5 \mu\text{m}$) $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	≤ 50
	高锰酸钾消耗量(以 O_2 计) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 1.0
	氯化物(以 Cl^- 计) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 6.0
	三氯甲烷 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.02
	四氯化碳 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.001
	亚硝酸盐(以 NO_2^- 计) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.002
	氰化物(以 CN^- 计) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.002
	挥发性酚(以苯酚计) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.002
	铜 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.05
	砷 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.010
	铅 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.010
微生物指标	菌落总数 $\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$	≤ 20
	霉菌及酵母菌数 $\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$	不得检出
	大肠菌群 $\text{MPN} \cdot 100\text{mL}^{-1}$	≤ 3
	致病菌(指肠道致病菌、致病性球菌)	不得检出

注：广东省技术监督局 1997 年 9 月 20 日发布，1997 年 11 月 1 日实施。

⑦ 反渗透-电去离子超纯水系统 反渗透-电去离子 (RO-EDI) 超纯水制备系统 (图 7-90)，近年来得到了长足进展，特别在经济的组件化的膜堆开发方面，从而使得这一新技术在经济上同常规的 RO-DI 超纯水系统，具有竞争能力，大规模超纯水系统的无酸、碱化成

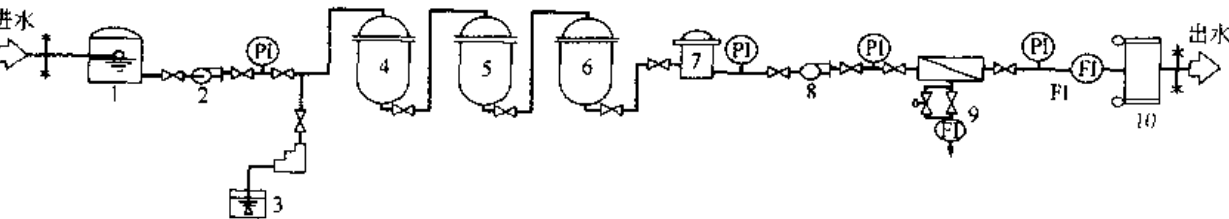


图 7-90 RO-EDI 超纯水制备系统工艺流程图

- 1 原水箱；2 增压泵；3 投药装置；4 多介质过滤器；5 活性炭过滤器；6 软化器；
7 保安过滤器；8 高压泵；9 RO 装置；10 ED 装置

为现实。

电去离子 (electrodionization) 过程第一台商品化设备于 1987 年由美国 MILLIPORE 公司研制成功, 由于电去离子设备能在很高回收率下 ($>90\%$) 连续生产 $15\sim 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超纯水, 它传统的混合床相比, 不需要酸碱再生和由于再生而引起的排放废水。从而该技术和设备在全世界得到了研究和应用, 分别应用于制药工业、电子工业、化学工业和电力工业超纯水的制造。

反渗透-电去离子新工艺, 在我国电子、医药中小型超纯水系统中得到应用, 并逐步发展到电力、化工等大型超纯水系统中, 应用前景广阔。

(2) 反渗透脱水浓缩^{[11]、[24]、[27]} 近年来, 膜分离技术在食品、医药、环保、化工等领域的应用日益扩大, 在浓缩、分离、净化、有用物质的回收等方面的潜力也在逐步挖掘。初步应用, 不仅显示了技术上的可行性, 也充分显示了技术上的优越性。

例如, 用膜分离技术浓缩甜菊苷水溶液, 在工艺流程中可以革除或减少热蒸发设备, 省能, 不仅减少设备投资、节省生产费用、降低成本、提高经济效益, 而且可避免热蒸发引起的焦糖现象和某些有效成分的挥发 (目前已知甜菊苷含九种成分), 并可排出部分无机盐和异味, 提高产品质量。

采用膜分离技术浓缩木糖水溶液是常温下进行, 不会产生焦糖和新色素, 同时, 还能除去木糖水溶液中的部分酸和少量灰分 (无机盐), 减轻交换树脂的负担, 缩短生产周期, 降低成本, 提高木糖醇的质量, 使木糖醇的净化工艺进一步得到完善。

采用膜分离技术浓缩茶叶的水提取液, 完全可以使进料液在密封条件下进行闭路循环, 缩短生产周期, 降低成本, 更好地保留浓缩液中的香气成分, 保证速溶茶的质量。

(3) 电镀废水处理综述^{[11]、[24]} 电镀是许多工业部门中重要的工艺环节。工件电镀后, 附在工件表面的电镀液应以水漂洗, 通常新水从最后的漂洗槽进入, 与镀件成逆向传送, 从邻近电镀槽的漂洗槽排出。排出液含有多种金属离子和药剂, 浓度在 $1000\sim 3000\text{mg/L}$ 左右, 这些物质大多高毒性, 而有较高经济价值, 如 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Au^{+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 等。因此应回收利用, 同时使水能闭路循环, 达到废物资源化和保护环境的目的。

用反渗透法处理电镀废水, 首先于 20 世纪 70 年代初处理镀镍漂洗废水, 其后又应用于镀铬、镀铜、镀锌、镀锡、铝材着色漂洗废水等。反渗透处理电镀废水的最大装置已达 $2300\text{m}^3/\text{d}$ 的处理规模。

① 反渗透法处理电镀废水主要的特点如下。

a. 可以实现漂洗废水的封闭循环处理。在反渗过程中漂洗废水中有价值的重金属离子及其他镀液成分, 基本上可照镀槽电解液成分“原样”浓缩, 而膜的透过水由于除去了绝大部分溶质, 大大降低了溶质浓度, 因而可重新用做漂洗用水。

b. 与其他处理方法相比 (如化学沉淀法、离子交换法等), 由于不向反渗透系统中添加任何化学物质或第二相物质, 因而不会产生污泥与残渣, 不产生二次污染。

c. 与蒸发法和有相变化的处理技术相比, 由于反渗过程可以常温下进行, 因而所需能耗低。

② 电镀废水在实际工程中的应用比其他工业领域中的应用要复杂, 并有其特殊性。

a. 首先, 对多数镀种来说, 由于镀槽电解液具有很高或很低的 pH 值, 如镀铬废水 pH 可达 0.5 而碱性镀锌等 pH 可达 13 以上。因此对膜适用的 pH 范围有严格要求。同时对于镀铬那样的电镀废水及镀锌纯化漂洗废水, 由于镀液中 Cr^{6+} 的强氧化性, 因而对氧化剂敏

感的反渗透复合膜很难适用。从上可以看出电镀废水处理最重要的是对膜的选择，要求膜对 pH 及氧化剂有足够高的化学稳定性。

b. 其次，由于电解液 TDS 大约在 20%~30%，具有很高的渗透压，因而对清洗废水通常只能浓缩到镀槽电解液浓度的 1/4，达不到电解液含量要求。但对于需加温电镀过程来说，上述浓度可作为电解液因蒸发需补充的补给水。但对常温镀槽来说，由于电解液蒸发量很少，因此上述浓度的浓缩液返回镀槽后会降低电解液浓度，破坏正常的电解过程。此时对少量浓缩液必须辅以其他方法进行进一步浓缩，通常采用蒸发法。再次，对于具有絮凝物的电镀废水（如锌酸盐镀锌废水），不能直接用反渗透处理。此时可采用 PE 管过滤或超滤等预处理技术，然后再用反渗透浓缩分离。对许多电镀废水采用类似的集成技术，能获得比单一反渗透技术更好的效果，在经济上更为合理。

c. 最后还需指出，由于膜对各种溶质有不同的选择透过性，因而对各种溶质的分离率有所差别。大量基础研究表明，膜对各种重金属离子能获得相近的分离率，并可达 95%~99%。而对电解液中一些有机物成分如光亮剂等，分离率显著低下，如用 CA 膜，对 H_3BO_3 的分离率仅 41.7%，总有机碳为 79.9%，因此在反渗透的浓缩液中，保留了的各成分比例与电解液有所差别，因此把浓缩液返回镀槽重新应用时，必须对各成分比例适当加以调整。

(4) 二级污水综合处理再用

① 在中东和淡水资源贫乏地区，二级污水综合处理是扩大水资源的重要措施之一。流程之一如图 7-91 所示。从图 7-91 可以看出二级污水经不同的深度处理，可用作消防用水、工厂一般用水、冷却水和锅炉供水，也反映出 RO 所起的重要作用。

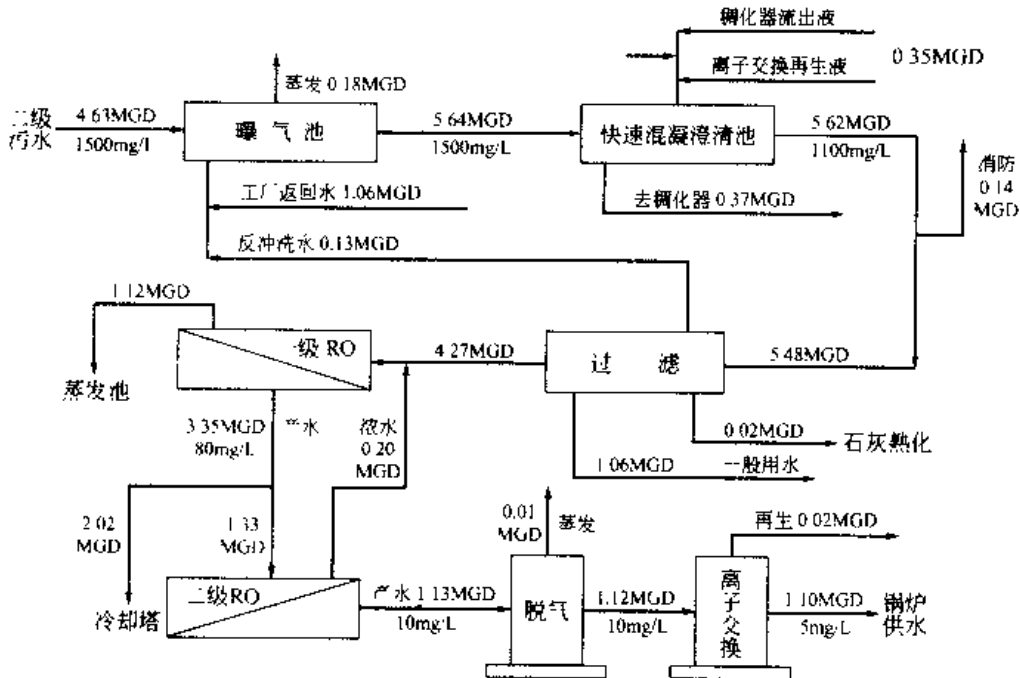


图 7-91 反渗透二级污水综合处理

1MGD(百万加仑/天,即 $Mgal/d$) = $3785m^3/d$; $1gal=3.785L$

② 新加坡裕廊岛 $30000m^3/d$ RO 废水回用厂。该厂通过 RO 使废水回用，成为高级工业用水，是新加坡水资源自给自足战略的举措之一。工艺流程如图 7-92 所示。

a. 预处理：该厂以三级废水为进水，如图所示加 $NaClO$ 控制微生物和藻类生长，以 $FeCl_3$

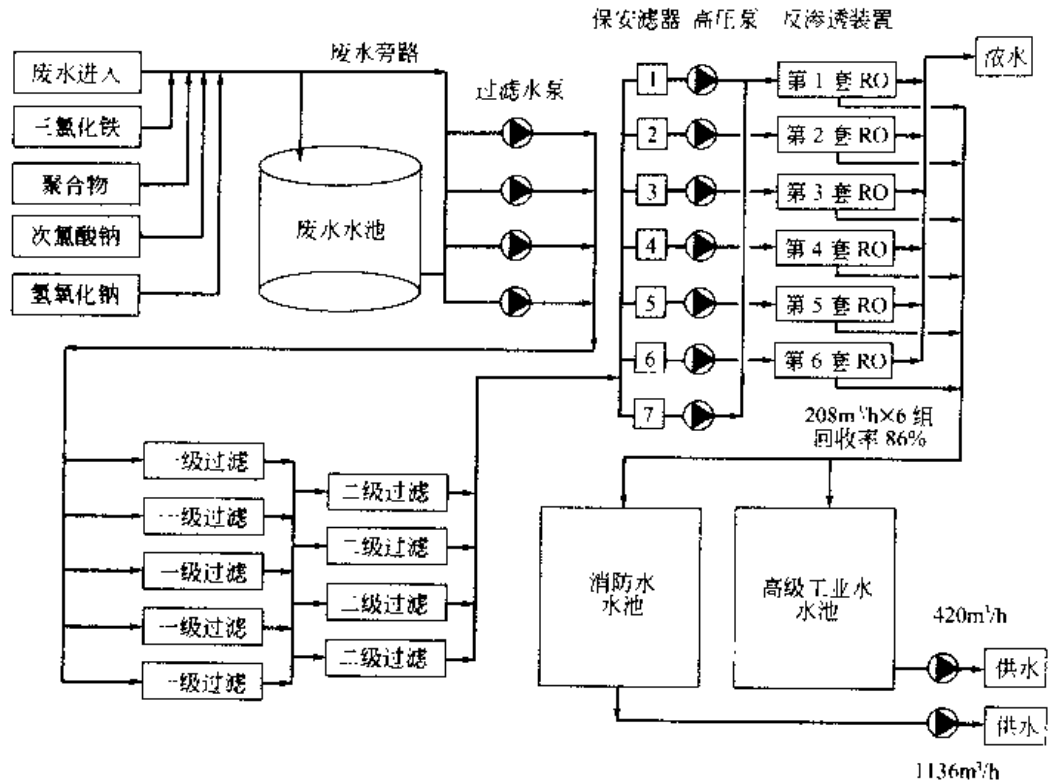


图 7-92 裕廊岛 30 000m³/d RO 废水回用厂工艺流程

和聚合物进行凝聚，以双介质过滤器进行二级过滤，使进水 SDI 稳定在 4 以下，过滤器用氯化消毒后的 RO 浓水进行反洗，反洗前的排污水回用，正洗排水也循环再用，这样预处理部分水的利用率达 99%。进入 RO 之前加入亚硫酸氢钠 (SBS) 去游离氯，并加防垢剂和调 pH。

b. RO: 该厂采用一级 RO 流程，共 6 个系列，每一系列分 3 段使用 52 个压力容器 (7 元件的容器)，排列为 28-16-8，使用了 364 个元件，产水 5000m³/d，6 个系列共用膜元件 2184 个，产水 30000m³/d，膜元件为 FILMTEC™ BW30-365FR 型，抗污染性能好。每一系列的 3 段中，第 1、2 段用一台高压泵，第 3 段有一台段间升压泵，用变频驱动使高压泵保护在所需的压头下，通常进水压力 1.0MPa，245m³/d，产水 208m³/d，浓水 37m³/d，另外第 3 段浓水易污染和结垢，所以每一运行班都应对其进行独立的产品水冲洗。每周在 RO 上游加非氯化性杀生剂一次以防 RO 系统微生物生长。整个 RO 系统回收率 86%，与预处理一起，整个厂的回收率为 85%，约每月进行一次化学清洗。

c. 结果: 该厂用 RO 使适于工业一般用水的三级处理废水变为高级工业用水，保证了工业用水的水质要求，处理前后两种水质比较见表 7-59。

表 7-59 RO 处理前后水质比较 (主要指标)

阶 段	pH	电导率 μS·cm	TDS mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 (Hazen Unit)	总硬度 mg·L ⁻¹	总碱度 mg·L ⁻¹	Na ⁺ mg·L ⁻¹	Cl ⁻ mg·L ⁻¹
处理前	6.6~7.4	700~2200	500~1300	0.4~1.7	13	100~160	40~80	150~200	150~500
处理后	6.8~7.2	66~133	33~70	0.1~0.4	<5	1~3	16~22	10~12	6~21

阶 段	SO ₄ ²⁻ mg·L ⁻¹	SiO ₂ mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	COD mg·L ⁻¹	细菌 CFU·100mL ⁻¹	F mg·L ⁻¹	NH ₃ -N mg·L ⁻¹
处理前	120~160	6~10	<5	20~30	<1000	0.2~1	5~15
处理后	<7	0.1~0.4	<1	2~4	<1	<0.02	0.1~1.0

7.7.4.2 纳滤的其他应用示例

(1) 染料脱盐浓缩^[101, 112, 124~127] 采用纳滤膜渗滤除盐和脱水浓缩过程相结合就可以达到活性染料的纯化和浓缩的目的。活性染料纯化和浓缩的工艺流程如图 7-93 所示。

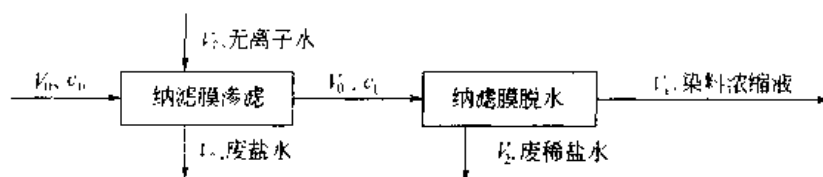


图 7-93 活性染料纯化和浓缩工艺流程

料液首先用纳滤膜渗滤，以除去所含的绝大部分无机盐。渗滤是在恒体积容量条件下进行的，即加入的无离子水的体积与纳滤排出浓盐水的体积相等。经几个渗滤循环以后，可使活性染料液中的盐含量降到 0.2% 以下。经第一步渗滤处理后的料液进入第二步的纳滤脱水过程，使纳滤浓缩液中的染料浓缩 2~3 倍，达到 20%~25%，然后送喷雾干燥，制成染料成品。

采用纳滤技术纯化和浓缩活性染料明显高效节能，处理成本明显低于其他处理过程。

(2) 废水处理与回用

① 重金属废水处理^[118, 121] 电镀镍漂洗水一般含镍 40~300mg/L。采用纳滤-反渗透处理后，浓缩液可返回电镀槽，处理后纯水可再一次用于漂洗。长沙力元电镀泡沫镍漂洗水回收工艺流程如图 7-94 所示。设计漂洗水处理量为 50m³/h。

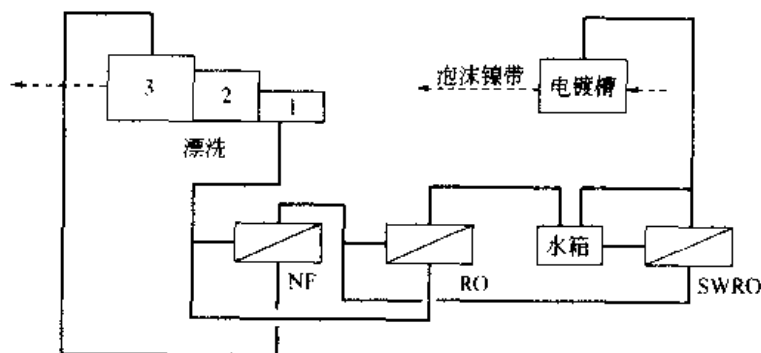


图 7-94 电镀泡沫镍漂洗水回收工艺流程

来自电镀镍漂洗槽 1 的漂洗水经纳滤膜浓缩 10 倍后，再用苦咸水反渗透膜进一步脱水，使浓缩液浓度达到 13g/L 以上，然后再用海水反渗透膜浓缩至含镍 50g/L 后返回电镀槽。后一级的膜过程产水分别返回与前一级的供水混合后，作为前一级的供水。第一级纳滤的产水经离子交换处理后再次返回漂洗槽作为漂洗用水。整个流程实现闭路循环，只需补充因蒸发损失的少量纯水和电镀槽消耗的化学品。

② 造纸废水处理^[121, 135] 纳滤膜技术可以代替吸收和电化学方法去除纸浆厂冲洗水中的深色木质素和来自木浆漂白过程中产生的氯化木质素。因为这些水中污染物多为带负电的有色有机物，它们易被带负电的纳滤膜所截留。纳滤膜对色度的去除率大于 98%，并且对膜也不易产生污染。此外，在处理过程中，对阳离子（如 Na⁺）的脱除率并没有严格的要求。采用超滤/纳滤处理牛皮纸制造过程产生的废水效果就很好。

含有硫酸木质素等有色化合物的废水，采用纳滤膜处理效果也很好。纳滤膜的通量甚至

比聚砜超滤膜的通量还大3倍,同时又能除去90%以上的COD(化学需氧量)。这说明,带负电的纳滤膜能很好地截留带负电的硫酸木质素。与聚砜超滤膜相比,由于纳滤膜膜面存在电排斥力,废水中的有机物对纳滤膜的吸附污染要比聚砜超滤膜小得多。自然,纳滤膜的膜通量也就要大得多。此外,纳滤膜也可用于纤维漂白所产生废水的处理。

③ 有机废水处理^{[17]~[19]} 有机化工废水因含有无机盐,处理有一定难度。采用纳滤处理可以截留高分子量有机物,让一价的盐溶液透过膜,从而达到盐与有机物分离浓缩的目的。含有机物的浓缩液再进行湿氧化处理,透过液再经生化处理。

采用NF40膜也可对无机和有机化合物进行选择分离。纳滤膜能从氯化钠溶液中有效地分离蔗糖。蔗糖的截留率大于90%,而盐的截留率小于20%。对含酚体系的试验表明,离子化程度对溶质的去除有很大的影响。pH值低于8时,酚未被离子化,膜的截留率小于5%;但pH值为11时,酚被离子化,截留率可以增加到71%。

乳清废水是一种极严重的污染源,它含有4%~6%氯化钠,6%固溶物和45 000mg/L的BOD(生物需氧量)。采用纳滤处理,透过液可以再次循环使用或排放,截留的固溶物可以加到常规的乳清生产线中。主要流程如图7-95所示。该工艺不仅解决废水排放问题,而且效益明显。

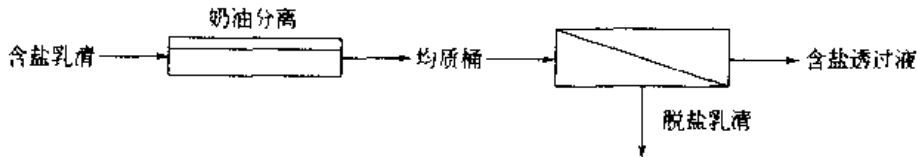


图 7-95 含盐乳清废水的纳滤处理流程

④ 污染地下水处理^{[11]~[13]} 工业废水和农业排放水造成水环境污染问题越来越受到人们的关注。工农业废水进入水域,往往导致有机物含量增加。这些有机物容易与水处理过程中的氯反应生成致癌性物质——三卤代烷(THMs)。纳滤膜能够有效去除这些有毒有机物、痕量除草剂、杀虫剂、重金属、天然有机物及部分硬度物质、硫酸根等物质。在美国佛罗里达州采用纳滤膜脱除饮用水中97%的有机卤,并且使总有机炭(TOC)含量降低90%以上。

一般的纳滤处理过程为:

原水→预处理(絮凝、过滤等)→微孔膜过滤(超滤)→纳滤→产品水

采用纳滤处理的优点是水质好而且稳定,化学药剂用量少,占地面积小,节能,节劳力,易于管理和维修,并且基本上可以达到零排放。表7-60所列为纳滤膜去除水中农药的部分数据。

表 7-60 纳滤膜去除水中农药的部分数据^[16]

名 称	最大允许量, mg · L ⁻¹	脱除率 %
阿特拉津(Atrazine)	0.09	99
苯他松(Bentazone)	--	99
敌敌畏(Dichlorvos)	--	99
乐果(Dimethoate)	<0.03	99
二硝酚(DNOL)	0.1	99
敌草隆(Duron)	--	99
抗蚜威(Pirimicarb)	0.03	99
草甘膦(Glyphosate)	0.10	99
二甲四氯丙酸(Mecoprop)	--	99
瑞毒霉(Metalaxyl)	--	99
苯噻草(Metamitron)	<0.03	99
赛克津(Metribuzin)	<0.03	99
五氯酚(Pentachlorophenol)	0.05	99

(3) 二级污水深度处理 纳滤过程在市政废水中应用已日益受到重视。在市政总废水中最令人关注的是溶解固溶物的去除。传统的市政废水处理很难去除这些物质。反渗透和纳滤等膜过程可以去除有机物、色度和总溶解固溶物,是废水资源化的一种重要手段。为了保持高的膜通量和产水水质,前段必须进行较好的预处理。膜一旦污染后,有较好的清洗再生方法。污水处理的主要流程包括前段的常规处理,如絮凝沉降、过滤、消毒等,后段采用膜法处理,如反渗透和纳滤等。膜法的产水可用于工业过程用水、地下水回注水、灌溉用水及路面和厕所的冲洗用水等。图 7-96 所示为二级污水纳滤处理流程示意。

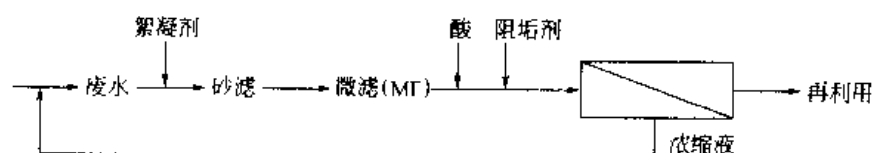


图 7-96 二级污水纳滤处理流程示意

(4) 医药领域的应用 [1, 2, 3, 4, 134, 137]

① 抗生素的纯化与浓缩 抗生素的相对分子质量多数在 300~1200 之间。抗生素的生产过程为先将发酵液澄清、用选择性溶剂萃取,再通过减压蒸馏得到抗生素产品。

纳滤膜技术可以从两个方面改进抗生素的浓缩和纯化工艺。

a. 用纳滤膜技术浓缩未经萃取的抗生素发酵滤液,除去水和无机盐,然后再用萃取剂萃取。由于水、无机盐和小分子有机物透过膜进入渗透液,抗生素得到预纯化和浓缩,这样可以大幅度提高设备的生产能力,大大减少了萃取剂的用量。

b. 用溶剂萃取抗生素后,用耐溶剂纳滤膜浓缩萃取液。透过膜的萃取剂可以循环使用,这样可以节省蒸发溶剂所需设备的投资及蒸发所需的热能、改善操作环境。

纳滤浓缩抗生素发酵液工艺(图 7-97)已成功用于红霉素、金霉素、万古霉素和青霉素等多种抗生素的浓缩和纯化过程中。

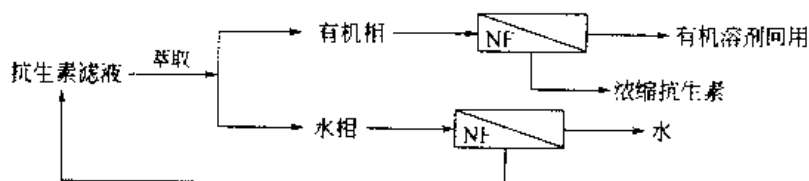


图 7-97 纳滤浓缩抗生素发酵液工艺

发酵生产 VB_{12} 的传统工艺很复杂,产率低。如用微滤代替传统的过滤,经微滤过的发酵清液再用纳滤膜浓缩 10 倍以上,这样就可大大减少萃取剂的用量,提高设备的生产能力。萃取后的水相中还含有少量 VB_{12} 和一定量的溶剂,通过纳滤膜进行截留,减少产品的损失。粗产品纯化过程中所使用的溶剂,也可以用纳滤膜处理回用。

② 多肽的纯化与浓缩 多肽是由蛋白质水解或氨基酸合成制得的。生产中,通常采用色谱柱或层析从有机溶液或水溶液中纯化多肽产品,然后进行蒸发浓缩。采用纳滤膜技术代替蒸发,优点是可以低温操作、效率高、操作简便,在浓缩过程中同时也纯化了多肽。基本流程如图 7-98 所示。

③ 氨基酸的分离纯化 氨基酸是一种两性化合物,分子中既有正电荷基团,又有负电荷基团。净电荷从正电到负电的转变点的 pH 值称为氨基酸的等电点(isoelectric point,

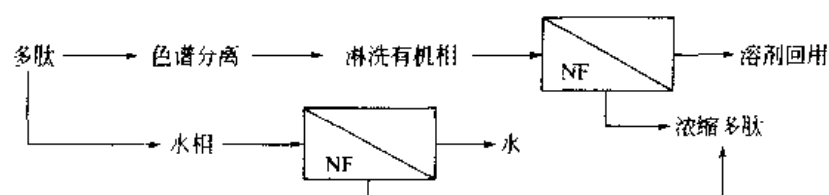


图 7 98 多肽纯化与浓缩流程示意

IEP)。

在等点前后，氨基酸荷电性能发生改变。当溶液 pH 低于等电点的 pH 时，氨基酸荷正电荷，纳滤膜的截留率低；pH 大于等电点的 pH 时，氨基酸荷负电荷，纳滤膜的截留率明显提高。所以可以通过控制 pH 的方法，采用纳滤分离和纯化氨基酸。例如，天冬氨酸、异白氨酸和鸟氨酸的等电点分别是 2.8、5.9 和 9.7。荷电型纳滤膜对氨基酸的截留率大小是 pH 值的函数。如 pH 为 5.0 时，膜对天冬氨酸的截留率为 40%，而对异白氨酸和鸟氨酸的截留率小于 10%。尽管截留率之间的差别不是很大，但已足够实现不同氨基酸的分离。

纳滤在这方面的应用还可包括环糊精、乳酸酯、酵母、有机酸等的生产或副产物的回收。

(5) 食品加工 在食品加工业中，纳滤膜用于食品废水的脱水浓缩和除盐。在这些应用中，纳滤膜技术有许多优于传统技术的特点：①能耗低、成本低；②加工温度低，热损小；③系统设计简单。纳滤膜过程的投资和操作费用比反渗透过程更低。

许多食品加工过程中，产品（例如糖、蛋白质等）在冲洗、漂白、去皮等操作中大量损失，进入废水中。回收废水中的产品（涉及增收的产品和增加的处理费用）具有很大的吸引力。如奶酪加工中，纳滤膜最重要也是最成功的应用是乳清脱盐。在奶制品加工中产生的含盐乳清存在严重的排放问题。乳清含有 4%~6% 的氯化钠和 6% 的乳清固体物。由于含盐，不能与正常乳清混合，同时也不能直接排放。采用 XP45 纳滤膜的渗滤过程可以从赛达酪干酪浮清的盐馏分中除去氯化钠，同时浓缩乳清。以往，含有大量盐的干酪阻碍渗透去除干酪凝乳中的水，只能得到含盐乳清。这种乳清约含 1% 的有机固体和 7.5% 的氯化钠，需要进行特殊的处理。现在采用纳滤渗滤技术就可以对含盐乳清进行脱盐和浓缩。可溶性盐透过纳滤膜，可以再利用或排放，截留的浓缩物则返回重新利用。

(6) 其他应用 纳滤的应用领域还有很多，可能采用纳滤的潜在应用有：从含催化剂的溶剂中回收催化剂；从废糖液中回收糖；对糖脱色树脂再生液进行再处理，回用水；从废酸、碱溶液中回收酸、碱；从含金属离子的盐水中回收溴；生产低盐淡色酱油等。

7.8 反渗透和纳滤过程的经济性

7.8.1 成本考虑的基础 [1,79,81,82]

决定反渗透水处理成本的关键因素是反渗透系统的投资成本和操作成本。由于反渗透应用范围广（从海水淡化到超纯水制备），进料组成差别大，产品质量要求不一，工厂规模大小悬殊（从 $0.2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 的海水淡化厂到每小时几升的实验装置），采用工艺和设备也有差异，商业环境（能源、劳力等）和时期不同，同时工艺技术变化仍十分快，所以很难有一

成熟的标准成本方程式来进行计算。因此只能对一定的应用、一定的规模提供有一定准确性的方法供参考,下面大部分资料为1994年前的,现在有不少的变化,成本下降较大,仅在最后给出几个当前的例子。设计者可据实际情况,进行适当的修正,使经济性评价更实际,更准确。成本评价包括的范围如图7-99所示。

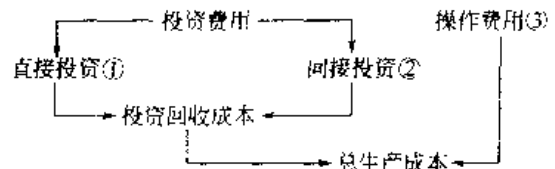


图 7-99 成本评价范围示意

① 直接投资包括现场开发、水的成本、用具、设备和土地等。

② 间接投资包括额外建筑、偶然事故等。

③ 操作费用包括能量、膜替换、劳力、备件、试剂、过滤器等。

为了具体、实际和有代表性,通常选择一常用的海水淡化、苦咸水淡化和低压反渗透三种应用情况,中等规模的容量,计算其成本。对于大型和小型的工厂可适当选择规模因子来估算,如以 $3800\text{m}^3/\text{d}$ 的产量为代表,用规模因子 n 来估算 $380\sim 190\,000\text{m}^3/\text{d}$ 的工厂成本。

$$\text{规模校正系统} = \text{基本系统} \times \left(\frac{\text{实际系统规模}}{\text{基本系统规模}} \right)^n$$

$$\text{直接投资成本} = \text{直接投资成本} \times \left(\frac{\text{实际系统规模}}{\text{基本系统规模}} \right)^n$$

例如,海水、苦咸水和低压反渗透的 n 值可分别取 0.95、0.87 和 0.85。高的 n 值表示随规模增大,节省不显著,这也表明小型装置的经济性。

7.8.2 直接投资成本

7.8.2.1 现场开发

现场开发包括建筑物、路、墙、其他与安装有关的建设,通常估价为 26.42 美元 (m^3/d) ;若在已有的工厂内安装反渗透系统,这部分费用可不计。

7.8.2.2 供、排水成本

这里指的供、排水是进水供应和浓水排放。

对进水供应的影响因素有供应系统(水井、管路)的复杂性,贮槽的多少和进水回收率的高低等;浓水排放取决于排放方式(排海、地上分散、排入污水沟、注井、蒸发结晶等)及路程的长短。表 7-61 所列为较宽范围的估算。

表 7-61 供、排水成本估算范围

应 用	代表性成本 美元 $\cdot \text{m}^3/\text{d}$	范围 美元 $\cdot \text{m}^3/\text{d}$
海水淡化	23.80	13.20~264.20
苦咸水淡化	23.78	13.20~132.20
低压 RO	22.84	13.20~118.90

给水预处理是 RO 安全运行的关键,然而预处理系统的设备投资费又是很高的,它占总投资费 40% 以上(参见表 7-62)。

表 7-62 加勒比 SWRO 厂的投资费 ($22\,700\text{m}^3/\text{d}$)

项 目	投资费 兆美元		项 目	投资费 兆美元	
	回收率 40%	回收率 60%		回收率 40%	回收率 60%
厂地	1.7	0.6	产水泵	0.6	0.6
引水和排水	3.0	2.0	其他	2.2	1.9
预处理	12.9	10.1	总计	28.3	23.9
高压泵与能量回收	4.0	3.1	预处理投资费 %	45.6	42.3
膜	1.9	5.6	单位投资费/美元 $\cdot \text{m}^3/\text{d}$	1246	1052

7.8.2.3 共用设备

共用设备指与动力供应有关设备和外部排放管路等, 大概估算见表 7-63。

表 7-63 共用设备成本估算

应 用	代表性成本 美元·m ⁻³ ·d ⁻¹	范围/美元·m ⁻³ ·d ⁻¹
海水淡化	42.27	26.42~118.90
苦咸水淡化	29.06	13.20~79.20
低压 RO	15.85	7.93~26.12

7.8.2.4 系统设备

这是投资的主要部分, 包括预处理系统、膜组件(含膜元件更换)、反渗透系统(含泵、管路、电气、控制、能量回收、元件压力容器和底座等), 运输安装及与工程设计有关的费用等。因实际情况而变动, 如进水易结垢等, 预处理费用会偏高; 膜元件更换周期短, 膜元件费用则偏高; 运输距离远、转运次数多, 则运输安装费用就高。估价范围和各部分占的百分比见表 7-64。

表 7-64 系统设备成本估算

应 用		海水淡化	苦咸水淡化	低压 RO
设备费	代表性成本 美元·m ⁻³ ·d ⁻¹	882.43	409.51	198.15
	范围/美元·m ⁻³ ·d ⁻¹	660.50~1188.90	198.15~528.40	105.68~290.62
设备费百分比	预处理	15	20	15
	膜组件	15	15	20
	RO 系统	60	55	55
	运输安装	5	5	5
	设计等	5	5	5

7.8.2.5 土地

一般可不计, 在特别贵的情况下可予以考虑, 因一般情况下是建设在土地很便宜的地方。

7.8.2.6 其他

这包括特殊要求的场合, 如超纯水制备中, 后处理很复杂, 应另加考虑。

7.8.3 间接投资成本

相对说来, 间接投资是次要的, 且有很大的不确定性。这包括额外费用(临时设施、建筑、合同人费用、现场指导、系统安装等)和偶然事故等, 一般前者约占总直接投资的 12%, 后者占 10%。

7.8.4 操作成本

7.8.4.1 能耗

这是最大的单项成本, 包括低压供水、预处理、高压供水、仪表等的能耗费用, 其中主要为高压泵的能耗, 代表性的成本见表 7-65。

表 7-65 能耗的成本

应 用	代表成本/美元·m ⁻³	范围/美元·m ⁻³	应 用	代表成本/美元·m ⁻³	范围/美元·m ⁻³
海水淡化	0.42	0.11~1.75	低压 RO	0.07	0.04~0.08
苦咸水淡化	0.11	0.08~0.25			

对单级和二级系统, 能耗费用 (美元 m^3) 计算如下:

$$(\text{能耗费用})_{\text{单级}} = 0.191 p_r E_r F_{R1}^{-1} P_e^{-1} (100 - E_r) \quad (7-144)$$

$$(\text{能耗费用})_{\text{二级}} = 0.191 p_r E_r \frac{100}{F_{R1} + F_{R2}} P_e^{-1} (100 - E_r)$$

式中, p_r 为操作压力, psi (1psi = 6.895kPa); E_r 为电费, 美元 $(\text{kW} \cdot \text{h})$; F_{R1} 为第一级回收率, %; F_{R2} 为第二级的回收率, %; P_e 为泵和马达的效率; E_r 为能量回收百分比。

7.8.4.2 膜更换

这是操作费用中另一关键因素。膜寿命多取 3~7 年, 若操作失误或进水突变引起元件损坏, 则对总成本影响较大。通常代表性成本和范围如表 7-66 所示。

表 7-66 膜更换的代表性成本和范围

应 用	代表成本 美元 $\cdot \text{m}^3$	范围 美元 $\cdot \text{m}^3$	应 用	代表成本 美元 $\cdot \text{m}^3$	范围 美元 $\cdot \text{m}^3$
海水淡化	0.11	0.05~1.70	低压 RO	0.05	0.05~0.50
苦咸水淡化	0.05	0.05~1.30			

膜元件更换费用 (美元 m^2) 公式如下:

$$(\text{膜更换成本})_{\text{单级}} = 0.723 M_0 M_p^{-1} M_L^{-1} \quad (7-145)$$

$$(\text{膜更换成本})_{\text{二级}} = 0.723 \times 100 / F_{R1} M_0 M_p^{-1} M_L^{-1}$$

式中, M_0 为元件费用, 美元/只; M_p 为组件产量, gal/d (1gal/d = $4.38 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{d}$); M_L 为元件寿命, a。

7.8.4.3 劳力

这也是关键操作费用之一。由于各地劳力价格不一和反渗透工厂所需操作人数又不同, 因而变化很大。代表性成本及范围见表 7-67。其计算公式为:

表 7-67 劳力的代表性成本及范围

应 用	代表成本 美元 $\cdot \text{m}^3$	范围 美元 $\cdot \text{m}^3$	应 用	代表成本 美元 $\cdot \text{m}^3$	范围 美元 $\cdot \text{m}^3$
海水淡化	0.08	0.04~0.20	低压 RO	0.05	0.03~0.12
苦咸水淡化	0.08	0.04~0.20			

$$\text{劳力成本 美元 } \text{m}^3 = 0.0287 L_n S W P_e^{-1} (L_{OH} + 100) \quad (7-146)$$

式中, L_n 为单位小时劳力费用, 美元/h; S 为每天几班, n/d (n 为班数); W 为每班工人数; P_e 为工厂产量; L_{OH} 为额外劳力份额, %。

表 7-65 中的代表性成本计算基础见表 7-68:

表 7-68 劳力成本计算基础

项 目	海 水 淡 化	苦 咸 水 淡 化	低 压 RO
班次/班 $\cdot \text{d}^{-1}$	1	1	1.3
工人数 人 $\cdot \text{班}^{-1}$	2	2	1.0
劳力费用/美元 $\cdot \text{h}^{-1}$	14.5	14.5	14.5
额外劳力份额/%	30	30	30

7.8.4.4 备件

这主要指维修更换件, 如泵、阀的部件、控制系统的部件等, 但不包括试剂、过滤器和膜组件的消耗和更换, 所以这部分很低, 对海水和苦咸水淡化可取 0.02 美元 m^3 , 对低压 RO 可取 0.01 美元 m^3 。

7.8.4.5 试剂

因进水的不同,试剂变动较大,设计中应特别注意。若添加量太大,不仅成本高,且预处理部分也要加大,不经济,应另选别的途径。一般代表性的成本见表 7-69,其依据的试剂价格列在表 7-70 中。

表 7-69 试剂的代表性成本

应 用	代表成本 美元·m ⁻³	范围 美元·m ⁻³	应 用	代表成本 美元·m ⁻³	范围 美元·m ⁻³
海水淡化	0.01	0.01~0.16	低压 RO	0.02	0.01~0.05
苦咸水淡化	0.01	0.01~0.14			

表 7-70 主要试剂单价及其产水的成本

试 剂	单价 美元·kg	产水成本 美元·m ⁻³	试 剂	单价 美元·m	产水成本 美元·m ⁻³
消泡剂	2.54	0.003	NaOH	0.51	0.005
H ₂ SO ₄	0.78	0.01	NaSO ₃	0.13	0.005
防垢剂	4.36	0.01	Cl ₂	0.33	0.003
SHMP	0.77	0.005			

注: SHMP 为六偏磷酸钠。

7.8.4.6 5~25μm 滤器

据进水的不同,其使用寿命变化很大,从而其成本也随之变化,通常代表性的值见表 7-71。

表 7-71 滤器更换成本

应 用	代表成本 美元·m ⁻³	范围 美元·m ⁻³	应 用	代表成本 美元·m ⁻³	范围 美元·m ⁻³
海水淡化	0.01	0.01~0.14	低压 RO	0.005	0.003~0.03
苦咸水淡化	0.01	0.005~0.05			

7.8.4.7 其他

对一些具体的应用,还应考虑非正常的成本,如超纯水生产中要求离子交换床 (IXB)、紫外线 (UV) 消毒和脱 CO₂ 等。

7.8.5 投资回收成本

总投资成本是决定项目可行性的关键,而生产成本取决于投资占的比例。投资回收成本基于利率和设备寿命,计算如下:

$$\text{投资回收成本} = \frac{\text{总投资成本} \times 1000i \left(1 + \frac{i}{100}\right)^r}{3.785 \times 365(100 - D_r) \left[\left(1 + \frac{i}{100}\right)^r - 1 \right]} \quad (7-147)$$

式中, i 为年利率, %, 通常取 12%; r 为寿命, 年, 通常取 15 年; D_r 为停运时间百分比, %, 通常取 15%。

7.8.6 评价成本的方法

7.8.6.1 一般方法

通常的评价方法是用各部分的校正方程式对每一部分进行校正的成本为基础而求得。

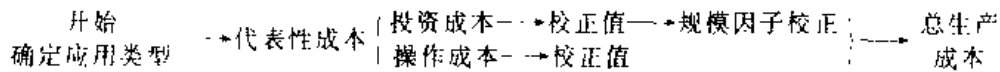
$$\text{校正的投资成本 [美元} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})] = LD + SD + WS + U + EQ \quad (7-148)$$

式中, LD、SD、WS、U 和 EQ 分别为校正的土地、现场开发、供水、设施和设备成本。

$$\text{校正的操作成本(美元} \cdot \text{m}^3) = O_E + O_M + O_L + O_A + O_C + O_F \quad (7-149)$$

式中, O_E 、 O_M 、 O_L 、 O_A 、 O_C 、 O_F 分别为校正的能耗、膜更换、劳力、备件、试剂和滤器等的成本

这样总成本的评价顺序如下:



7.8.6.2 反渗透代表性成本评价示例

表 7-72 所示为代表性成本的综合, 对每一具体的应用, 可以此表为依据, 再考虑校正值以及相应的规模大小的校正, 则可得出最终的生产成本。

表 7-72 RO 代表性成本综合

成本范围	应 用		
	海水淡化	苦咸水淡化	低压 RO
1. 投资成本(美元 $\cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)			
(1) 直接投资			
现场开发	26.42	26.42	24.12
水	23.78	23.78	52.84
设施	42.27	29.06	15.85
设备	852.43	409.51	198.15
土地			
总直接成本	944.90	488.77	291.26
(2) 间接投资			
临时建筑	126.98	58.65	35.19
偶然事件	27.49	18.88	29.33
总间接投资	224.47	197.53	64.52
总投资	1169.37	596.30	355.78
2. 操作费用(美元 $\cdot \text{m}^3$)			
能耗	0.42	0.11	0.04
膜更换	0.11	0.05	0.05
劳力	0.08	0.08	0.05
备件	0.02	0.02	0.04
试剂	0.04	0.04	0.02
滤器	0.01	0.01	0.01
其他			
总操作费用	0.68	0.31	0.18
投资回收成本	0.56	0.28	0.17
总生产成本	1.24	0.59	0.35

7.8.7 敏感性分析

敏感性分析是研究投资和操作费用中各项的变化对总生产成本的影响程度, 以指导投资和各种操作, 使之效益最佳。

7.8.7.1 投资成本的敏感性研究

图 7-100 所示为总投资与总生产成本的关系, 可以看出, 总投资相同的变化, 对苦咸水和低压 RO 的总生产成本的影响比海水的大。图 7-101 表明总投资与工厂产量的关系。

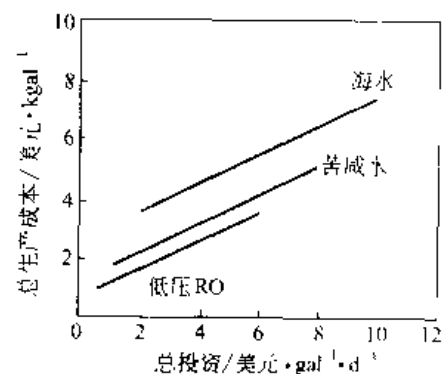


图 7-100 总投资与总生产成本的关系
(1 gal = 3.7854 L)

7.8.7.2 总生产成本与工厂产量的关系

图 7-102 表明总生产成本与工厂产量的关系, 可以看出, 随着产量的增大, 总生产成本

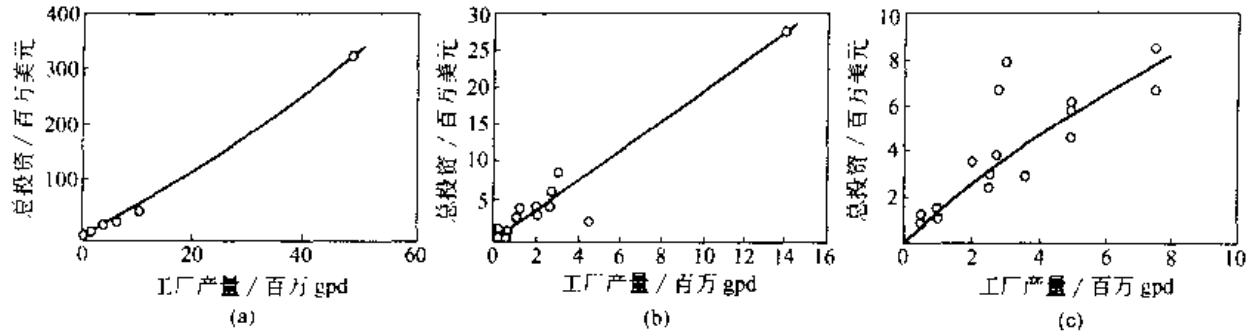


图 7-101 总投资与工厂产量的关系
 $1 \text{ gpd} = 3.7854 \text{ L} \cdot \text{d}$

对产量变得不太敏感。

7.8.7.3 操作费用敏感性研究

(1) 能耗的影响 能耗是操作费用中关键参数之一，它是电能、操作压力和回收率的函数。

① 电能价格 图 7-103 表明电能价格与总生产成本的关系。可以看出海水淡化对电力价格很敏感，因此采用能量回收或与发电结合来降低成本。

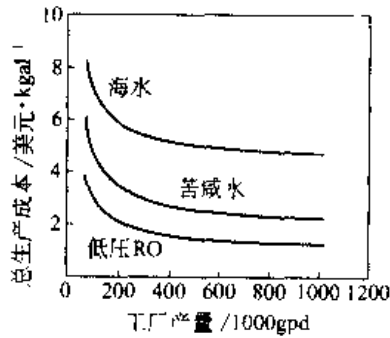


图 7-102 总生产成本与工厂产量的关系
 $1 \text{ gal} = 3.7854 \text{ L}$, $1 \text{ gpd} = 3.7854 \text{ L} \cdot \text{d}$

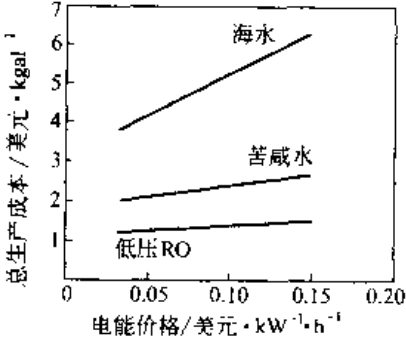


图 7-103 电能价格与总生产成本的关系
 $1 \text{ gal} = 3.7854 \text{ L}$

② 操作压力 图 7-104 表明操作压力与总生产成本的关系，可以看出压力对海水淡化的影响比对苦咸水和低压 RO 的更大，这与能耗与压力成正比相一致。

③ 回收率 图 7-105 表明回收率与总生产成本的关系。一般地，海水最佳回收率范围在 30%~45%，苦咸水在 60%~85%，而低压 RO 可取 70%~90%。

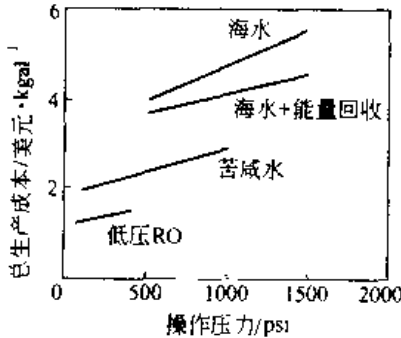


图 7-104 操作压力与总生产成本的关系
 $1 \text{ gal} = 3.7854 \text{ L}$, $1 \text{ psi} = 6.895 \text{ kPa}$

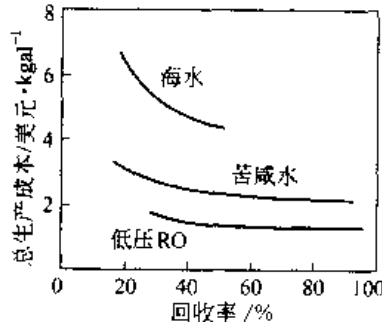


图 7-105 回收率与总生产成本的关系
 $1 \text{ gal} = 3.7854 \text{ L}$

(2) 膜组件性能的影响

① 膜组件是通过投资费用（购膜组件）和操作费用（膜更换等）影响总生产成本。图 7-106 表明膜组件价格与总生产成本的关系，可以看出随着组件价格不断下降，故其对总生产费用的影响也不断减小。

② 图 7-107 表明膜组件产率与总生产成本的关系。在达到一定值之后，对成本的影响就小得多。但膜污染使通量下降，则会引起成本的提高。

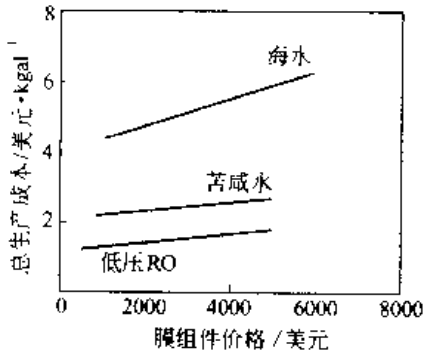


图 7-106 膜组件价格与总生产成本的关系
1gal = 3.7854L

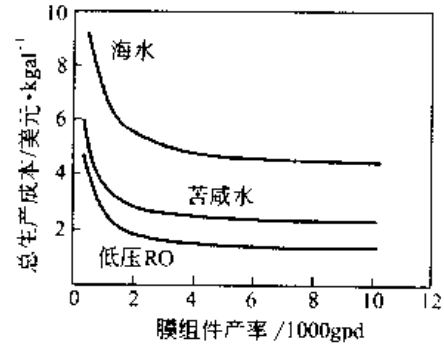


图 7-107 膜组件产率与总生产成本的关系
1gal = 3.7854L, 1gpd = 3.7854L/d

③ 膜寿命与总生产成本的关系示于图 7-108 中，一般 3 年以上寿命对成本影响较小，但若操作失误，使膜寿命缩短而要常换膜组件，显然可使成本大增。

(3) 劳力的影响 图 7-109 表明劳力费用与总生产成本的关系。可以看出，预处理的改进，膜工艺技术的突破等，使劳动力费用大大降低。

(4) 药剂费用的影响 图 7-110 表明药剂费用与总生产成本的关系。其与劳力影响很相似。但遥远地区，运费等会很高而使之敏感，其他如滤器、备件或其他费用的影响方式与上类同，不再多述。

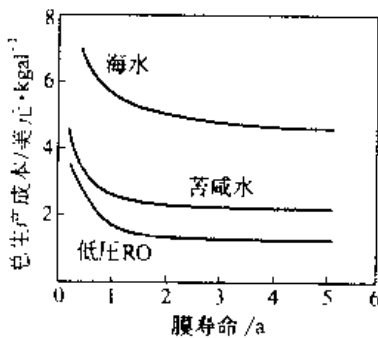


图 7-108 膜寿命与总生产成本的关系
1gal = 3.7854L

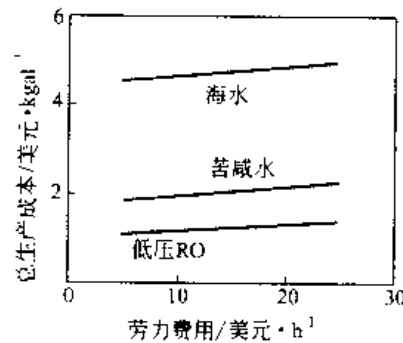


图 7-109 劳力费用与总生产成本的关系
1gal = 3.7854L

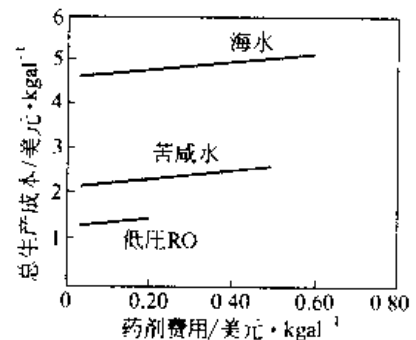


图 7-110 药剂费用与总生产成本的关系
1gal = 3.7854L

7.8.8 小规模特种系统

小系统与大系统在许多费用上是十分不同的。这表现在如下几个方面：在投资设备费中的仪表控制，对大系统来讲占比例很小，但对小系统来讲比例就相当高了。

在操作费用中，小系统在能耗（一般无能量回收）、劳力等方面的费用比大系统高得多。

小系统的膜更换成本比大系统也高得多,用直径 0.1m (4in) 元件的小系统更甚。

通常低压 RO 小装置价格在 300~1000 美元,家用 RO 从 80~800 美元,小型船用 RO 装置据大小和复杂程度可达 10 000 美元以上。

另外有管式和板式装置,以循环方式用于高负荷或高黏度的场合,比常规的 RO 系统要贵得多。

7.8.9 国内外 RO 代表性成本示例

7.8.9.1 DuPont 公司的资料

DuPont 公司淡化成本(1982 年)取决于:经济条件、市场条件、工厂规模、区域劳力比率、试剂费用、电力价格、现场准备、产品水质、供水可用性和财务手续等。见表 7-73。

表 7-73 DuPont 公司海水淡化成本/美元·(1000gal)⁻¹

项 目	苦咸水(大型)	海 水
能耗[0.06 美元/(kW·h)]	0.36	1.80
试剂	0.09	0.11
劳力	0.12	0.19
维修	0.05	0.22
膜更换	0.10	0.90
折旧(12%, 20 年)	0.48	1.75
总成本	1.20	5.00
投资	1.25 美元/gpd	4.5 美元/gpd

注: 1 gpd=1 gal/d=3.785L/d。

7.8.9.2 苦咸水脱盐

20m³/h, 75%回收率, 70%运行时间; 电价 0.08 美元/kW·h; 水泵效率 60%, 马达效率 94%, 压力 1.6MPa; 防垢剂 7mg/L, 1.5 美元/lb (1lb=0.4536kg); 保安滤器滤芯, 2 美元/支, 每月换一次; 元件产水 1m³/h, 1000 美元/支; 用水和废水 0.065 美元·m³; 清洗剂 400 美元/年, 8 人·时, 20 美元/(人·时)。在以上条件下产水操作费用为:

项目	费用 美元·(1000gal) ⁻¹	项目	费用 美元·(1000gal) ⁻¹
能耗	0.34	用水和废水	1.16 ^①
试剂	0.12	清洗	0.01
滤芯	0.02	维修劳力	0.07
膜更换	50.27	总计	1.99

7.8.9.3 马尔他 20 000m³/d 海水淡化厂成本 (表 7-74)

表 7-74 马尔他 20 000m³/d 海水淡化成本

项 目	成本 美元·m ⁻³	占比例 %	项 目	成本 美元·m ⁻³	占比例 %
电费	0.43	40	消耗品	0.01	1
膜更换	0.11	10	操作费用	0.65	60
人工	0.05	5	固定资产投资	0.43	40
备件	0.04	3	总成本	1.08	100
药剂	0.01	1			

注: 此为 1985 年计算值, 现膜等价格低得多, 成本也要低得多。

① 此例中该项占主要地位, 其他情况一般能耗为最高。1gal=3.7854L。

7.8.9.4 佛罗里达州 7.57 万 t/d 海水淡化投标概略 (1998)^[35] (表 7-75)

表 7-75 佛罗里达州 7.57 万 t/d 海水淡化投标概略

项 目	投 标 者				
	DuPont	Enova	Parsons IDE	Progress-Lumes	Stone & Webster
工厂规模 MGD (m ³ ·d ⁻¹)	20 7.57 万				
海水浓度 mg·L ⁻¹	39 000	362 000	26 250	26 250	26 250
水电双用的	否	是	是	否	否
方法	SWRO	MEI	MVC SWRO	SWRO	SWRO
总投资 百万美元	78.60	185.10	91.80	69.30	93.20
RO 产量 MGD	21	0	12.2	23	21
蒸馏产量	0	26.67	9.80	0	0
总能耗 kW·h·kgal ⁻¹	16.25		27.19		17~20
第一年水价 美元·kgal	2.85	5.85	3.18	2.29	2.90
国家投资 5 千万美元时					
第一年水价 美元·kgal	2.00		2.41	1.54	2.18
	(2.12)		(2.38)	(2.21)	(2.11)

注: MGD 为 10⁶ gal d⁻¹, 1 gal=3.7854 L。7.8.9.5 新建大型 SWRO 工厂的回收率和产水价格^[90~92] (表 7-76)

表 7-76 新建大型 SWRO 工厂的回收率和产水价格

地 点	淡化水容量 m ³ ·d ⁻¹	投产时间	回收率 %	总水价 美元·m ⁻³
Eilat, 以色列	20 000	1997	50(单级)	0.72
Eilat, 以色列	20 000	设计中	45(单级)	0.81
Larnaca, 塞浦路斯	40 000	2001.3	50(部分两级)	0.83
Tampa, 佛罗里达	91 500	2002	60(部分两级)	0.55

7.8.9.6 长岛 1000m³/d SWRO 示范工程的成本概要 (元/m³ 淡水)^[119]

膜更换费	0.28	折旧费	1.68
维修费	0.23	劳力	0.14
试剂费用	0.40	合计	3.13
电费 (用电 5.0kW·h m ⁻³)	2.40~3.48 元 (kW·h) ⁻¹		

从 7.8.9.4~7.8.9.6 可见, 现在的淡化成本比 20 世纪 80 年代有大幅度降低。

7.9 展望

反渗透技术近 40 年的飞跃发展是膜科学技术的重大进步之一。自 20 世纪 50 年代提出, 20 世纪 60 年代研究开发获突破, 20 世纪 70 年代中空纤维式和卷式元件工业化, 20 世纪 80 年代复合膜工业化, 到 20 世纪 90 年代低压膜的工业化, 同时带动了超滤和纳滤技术的发展。反渗透已成为海水淡化、苦咸水淡化、纯水和超纯水制备的最经济的手段。尽管反渗透发展如此之快, 应用如此之广, 但其潜力还没有充分发挥, 有待进一步加以开发。

首先是膜材料和制膜工艺。现在的膜材料仍局限在纤维素衍生物和芳香族聚酰胺范围内, 在耐水解、耐生物降解、耐氯和其他氧化剂、耐热和耐污染等方面还有大量的研究开发工作可做; 当然进一步提高水通量、脱盐率和降低操作压力也是要进一步努力的方向, 从节能角度讲, 这一方面尤为重要。

第二, 组器技术上, 随着膜性能的改进, 如何充分发挥其性能, 这必须进行组器用材的合理选择、组器结构的优化及其制备技术的提高和完善。

第三, 相应的过程的工艺开发, 这主要指开发适应新的高性能膜组器应用的预处理工艺, 如新的防垢、消毒、防污染的工艺技术、药剂和设备等, 这是反渗透成功应用所必不可少的。

第四、扩展应用领域,随着膜性能的改进,除现有的应用领域外,应充分发挥 RO 的分离和浓缩作用,扩大到废水、非水溶液体系(如有机溶剂体系)、废热、专一分离和浓缩等领域,使反渗透在促进经济发展、改善人民生活质量、环境保护和资源再利用等方面的可持续发展中发挥更大的作用。

参 考 文 献

- 1 Merten U. Desalination by Reverse Osmosis. Cambridge, MA: MIT Press, 1966
- 2 Sourirajan S. Reverse Osmosis. New York: Academic Press, 1970
- 3 Kesting R. Synthetic Polymeric Membranes. New York: McGraw Hill, 1971. 60
- 4 Cacey R., Loeb S. Industrial Processing with Membranes. New York: Wiley Interscience, 1972. 58
- 5 Lonsdale H., Podall H. Reverse Osmosis Membrane Research. New York: Plenum, 1972. 18
- 6 Sourirajan S. Reverse Osmosis and Synthetic Membranes. Ottawa, Canada: NRCC Press, 1977. 1
- 7 Turbak A. Synthetic Membranes. Vol. 1 and 2. In: ACS Symposium Series. No. 153 and No 154. Washington D C: ACS, 1981. 56
- 8 Lonsdale H K. Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. New York: Reide Publishing Co., 1986. 39
- 9 Lloyd Douglas R. Material Science of Synthetic Membranes. In: ACS Symposium Series. No. 269. Washington D C: ACS, 1985. 273
- 10 Porter Mark C. Handbook of Industrial Membrane Technology. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990. 260
- 11 Winston Ho W S., Sirkar Kamallesh K. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 240
- 12 Sourirajan S. 膜分离科学与技术, 1984 (4): 11
- 13 高以矩, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989. 8
- 14 松浦剛. 合成膜の基礎. 東京: 喜多見書房, 1981. 26
- 15 朱长乐等. 膜科学技术. 杭州: 浙江大学出版社, 1992. 33
- 16 Byrne W. RO a Practical Guide for Industrial Users. New York: Tall Oaks Publishing Inc, 1995. 19
- 17 劳顿巴赫 R 等. 膜分离方法. 黄怡华等译. 北京: 化学工业出版社, 1981. 12
- 18 冯伯华等. 化学工程手册. 第四卷. 北京: 化学工业出版社, 1989. 18~90
- 19 冯敏. 工业水处理技术. 北京: 海洋出版社, 1992. 623
- 20 朱长乐等. 薄膜过程. 北京: 化学工业出版社, 1987. 90
- 21 Amjad Z. Reverse Osmosis. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 37
- 22 木村尚史. 膜分離技術手冊. 東京: IPC, 1992. 15
- 23 刘双进. 污水处理新技术. 北京: 海洋出版社, 1984. 5
- 24 邵刚. 膜法水处理技术. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 126
- 25 清水博主编. 中垣正幸主審. 膜處理技術大系. 東京: フジ・テクノシステム 株式會社. 1991. 447
- 26 Sourirajan S, Matsuura T. Reverse Osmosis Ultrafiltration, Principles. Ottawa, Canada: NRCC Press, 1985. 1
- 27 Parekh B. Reverse Osmosis Technology. New York: Marcel Dekker, 1988. 126
- 28 Spiegler K., Laird A. Principles of Desalination. New York: Academic Press, 1980. 56
- 29 Rautenbach R., Albrecht R. Membranes Processes. New York: John Wiley & Sons, 1989. 9
- 30 Baker R W, Cussler E L., et al. Membrane Separation Systems. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation, 1991. 68
- 31 石松, 高从堉. 我国膜科学技术发展概况. 见: 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集. 大连: 1991. 17
- 32 Reid C E, Breton B J. J Appl Polym Sci, 1959 (1): 133
- 33 Reid C E, Koppers J R. J Appl Polym Sci, 1959 (2): 264
- 34 Hoffer E, Kedem O. Desalination, 1967 (2): 25
- 35 Hoffer E, Kedem O. Desalination, 1968 (5): 167
- 36 Matsuura T, Sourirajan S. J Appl Polym Sci, 1973 (17): 3683
- 37 Matsuura T, Sourirajan S. J Appl Polym Sci, 1973 (17): 3661
- 38 Richter J W, et al (DuPont Co). USP 3 567 632, 1971. 3

- 39 Strathmann H. 水处理技术, 1984, 10 (6): 39~50
- 40 高从增等. 水处理技术, 1993, 19 (1): 15~19
- 41 Khulbe K C, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59 (7): 1151
- 42 Bottino A, et al. J Membrane Science, 1994 (95): 289
- 43 Kapadia R N, Pandya V P. Desalination, 1980 (34): 199~215
- 44 Filmtec FT 30 Membrane Elements design Guidelines & Design Options, Filmtec, 1993
- 45 Use of Computer Program for RO System Design, Hydranautics, 1996
- 46 Computer generated performance projection software Version 3. 24, Trisep Corporation, 1996
- 47 肖刚. 净水技术, 1996 (3): 22~27
- 48 胡振华. 反渗透水处理技术. 宁波: 国家海洋局宁波海洋学校, 1996, 7
- 49 Hassan Ata M, et al. In: Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Washington D C, 1991, 1
- 50 王建平. 船用反渗透海水淡化技术. 见: 第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 杭州: 1996, 498
- 51 Alabdul'aly A I. In: Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Sciences, Abu Dhabi, 1995 (5): 17
- 52 Martin John W. In: Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Washington D C, 1991, "Brackish Water Desalination" 1
- 53 徐荣安. 国产反渗透离子交换纯水系统的开发试验. 见: '91 全国纯水技术研讨会论文. 无锡: 1991, 1
- 54 燕鹏飞. 电力设计水处理技术, 1995 (4): 4
- 55 Sasaki T. Nitto Technical Report, 1996 (72): 108
- 56 Wilf M, et al. "Membrane Softening" 1. In: Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Washington D C, 1991
- 57 宋玉军, 孙本惠. 纳滤膜的应用. 见: 中国膜工业协会首届学术报告会论文集. 北京: 1995, 270
- 58 Cadotte J E, King R, et al. J Macromol Sci Chem, 1981 A1 (15): 727
- 59 Loch S, Sourirajan S. Adv Chem Ser, 1963 (38): 117
- 60 Evangelista F, Jonsson G. Chem Eng Comm, 1988 (72): 69, 83
- 61 Schock G, Miquel A. Desalination, 1987 (64): 337
- 62 Rautenbach R, Dohm W. Desalination, 1987 (65): 259
- 63 Doshi M, Gill W, Khand V. AIChE J, 1977 (23): 765
- 64 Prasad R, Sirkar K. Ind. Eng Chem Process Des Dev, 1985 (24): 350
- 65 Soltanesh M, Gill W. Chem Eng Comm, 1982 (18): 311
- 66 Fredkin E, Banks R. Desalination, 1989 (75): 141
- 67 Klunko K, Light W, Cummings C. Desalination, 1985 (54): 3
- 68 Ericsson Al Arrayedh M B, Ohtani M. Desalination, 1985 (55): 319
- 69 Wiley D, Fell C, Fan A. Desalination, 1985 (52): 249
- 70 Lozier J, Oklejas E, Silbernagel M. Desalination, 1985 (75): 71
- 71 Schutte C, Spencer T, et al. Desalination, 1987 (67): 244
- 72 Watson B, Hornburg C. Desalination, 1989 (72): 11
- 73 Bindoff A, Davies C, et al. Desalination, 1987 (67): 453
- 74 Cadotte J E, Forester R, Kim M, et al. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. Desalination, 1988 (70): 77
- 75 Watson B, Hornburg C. Desalination, 1989 (72): 11
- 76 Bui K, Dick R, et al. Am J Enol Vitic, 1986 (37): 297
- 77 Chian E, Bruce W, Fang H. Environmental Sci Technol, 1975 (9): 364
- 78 Slater C, Ferrari A, Wisniewski P J. Environmental Sci Health, 1987 (A22): 707
- 79 Williams M, Deshmukh R, Bhattacharyya D. Environmental Prog, 1990 (9): 118
- 80 Al-Marafie A M R, Darwish M A. Desalination, 1989 (71): 45

- 81 Strathmann H. RO and ED in Water Desalination. In: Proceedings of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi; 1995 (1); 61
- 82 Darwish M A. Desalination Processes: A Technical Comparison. In: Proceedings of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi; 1995 (1); 119
- 83 Altmann T. DPMS Desalination Plant Management System. In: Proc. of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi; 1995 (3); 43
- 84 Hirose M, Ito H, et al. Ultra-low-Pressure RO Membrane "ESIO". In: Proc. ICOM'96, Yokohama, Japan; 1996. 178
- 85 Magara Y, Kunikane S, Itoh M. Japanese Approach on Membrane Technology Application to Public Water Supply. In: Proc. ICOM'96, Yokohama, Japan; 1996. 1042
- 86 Macharg J P. Desalination & water Reuse. 2001, 11 (1); 42
- 87 海上格, 莱夫 J. 压力交换器. CN1272166A. 2000, 11, 1
- 88 Dwranceau S J, Foster J, Losch H J, et al. Desalination & water Reuse. 1999, 8 (4); 34
- 89 Etienne Brauns. Desalination & water Reuse. 2001, 10 (4); 18
- 90 Mark wiff, Ken Klink. Desalination & water Reuse. 2001, 11 (3); 15
- 91 时钧, 袁权, 高从塘. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001. 247
- 92 Winston Ho W S, Sirkar K K. 膜手册. 张志城等译. 北京: 海洋出版社. 1997. 288
- 93 Moch L r, et al. Desalination & water Reuse. 2000, 10 (3); 44
- 94 關野政昭, 藤原信也. 日本海水学会志, 1999, 53 (6); 139
- 95 岩崎英夫, 永井正彦. 日本海水学会志, 1999, 53 (6); 128
- 96 Pankratz T, Durham B. Desalination & Water Reuse. 2001, 11 (3); 32
- 97 Van Hoof S C J M, et al. Desalination & Water Reuse. 2001, 11 (3); 44
- 98 Redondo J. Desalination & water Reuse. 2001, 11 (2); 37
- 99 Raman L P, Cheryau M, Rajagopalan N. Consider nanofiltration for membrane separations. Chemical Engineering Progress. 1994, (3); 68
- 100 Rautenach R, Groschl A. Separation potential of nanofiltration membranes. Desalination. 1990 (77); 73
- 101 邢丹敏, 张伟, 孙同升等. 复合纳滤膜的性能研究. 见: 第二届全国膜与膜过程学术报告会, 杭州: 1996. 45
- 102 高从塘, 俞三传, 张建飞等. 纳滤. 膜科学与技术, 1999, 19 (2); 1
- 103 Teorell T. Progr Biophysics. 1953 (3); 305
- 104 Meyer K H, Sievers J F. Helv Chim Acta. 1936 (19); 649
- 105 Fair J C, Osterle J F. Reverse electrodialysis in charged capillary membranes. J Chem Phys. 1971, 54 (8); 3307
- 106 Wang W L, Tsuru T, Nakao S I, et al. Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space charge model and the comparison with Teorell Meyer Sievers model. J Membr Sci. 1995 (103); 117
- 107 Dresner L. Some remarks on the integration of the extended Nernst Planck equations in the hyperfiltration of multi-component solutions. Desalination. 1972 (10); 27
- 108 关 Winston H W, Sirkar K K 膜手册. 张志城等译. 北京: 海洋出版社. 1997. 249
- 109 Wartson D, Hornburg C D. Low energy membrane nanofiltration for removal of color organics and hardness from water supplies. Desalination. 1989 (72); 11
- 110 Eriksson P K. Nanofiltration what it is and its application. technical publication. Minneapolis M N, Minnesota: Film Tec Corp. 1991. 1
- 111 Amy G L. Removal of dissolved organic matter by nanofiltration. J Environmental Engr. 1990 (116); 269
- 112 Tan L, Sudak R G. Removing color from a ground water source. J Amer Water Works Assn. 1992 (84); 79
- 113 Hofman J A M H, Beerendonk E F, Folmer H C, et al. Removal of pesticide and other micropollutants with CA, PA and ultra-low pressure RO membranes. Desalation. 1997 (113); 209
- 114 张国亮, 陈益棠. 纳滤膜软化技术在海岛饮用水制备中的应用. 水处理技术, 2000, 26 (2); 67
- 115 Hassan AM, Al-Sofi M AK, Al Amoudi A, et al. A new approach to membrane & thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes. Desalination & Water Reuse. 1998, 8 (1); 53

- 116 陈益棠, 章宏梓. 高回收率反渗透海水淡化工艺. 见: 2001 年膜技术应用国际会议论文集. 上海及杭州: 2001, 577
- 117 陈益棠, 陈波. 高回收率反渗透海水淡化. 见: 第四届全国膜和膜过程学术报告会. 南京: 2002, 654
- 118 Sourirajan S, Takeshi Matsuura. Reverse Osmosis Ultrafiltration Process Principles. Ottawa: National Research Council Canada, 1985, 885
- 119 陈益棠, 王寿根, 楼永通等. 膜分离技术在电镀漂洗水处理中的应用. II 镍的浓缩回收. 见: 2001 年膜技术应用国际会议论文集. 上海及杭州: 2001, 429
- 120 Cassano A, Drioli E, Molinari R, et al. Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes. Desalination, 1996 (108): 193
- 121 Bindoff A, Davies C J, Kerr C A, et al. The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping. Desalination, 1987 (67): 455
- 122 Zaidi A. Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry. Water Sci Technol, 1992 (25): 263
- 123 Ikeda K, Nakano T, Ito H, et al. New composite charged reverse osmosis membranes. Desalination, 1988 (68): 109
- 124 高从堦, 张建飞, 鲁学仁等. 纳滤纯化和浓缩染料试验. 水处理技术, 1996, 22 (3): 147
- 125 Treffry Goatley K, Burkley C, Groves G. Reverse osmosis treatment and reuse for textile dyehouse effluents. Desalination, 1983 (47): 313
- 126 Porter J, Goodman G. Recovery of hot water, dyes and auxiliary chemicals from textile wastestreams. Desalination, 1981 (49): 185
- 127 Brandon C, Jermigan D, Gaddis J, et al. Closed cycle textile dyeing: full scale renovation of hot wash water by hyperfiltration. Desalination, 1981 (39): 301
- 128 严希康. 生化分离技术. 上海: 华东理工大学出版社, 1996, 115
- 129 Pepper D. RO-Fractionation membranes. Desalination, 1988 (70): 89
- 130 袁其朋, 马润宇. 膜分离技术处理大豆乳清废水. 水处理技术, 2001, 27 (3): 161
- 131 罗敏等. 纳滤工艺用于淋浴水回用的试验研究. 见: 第三届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 北京: 1999, 527
- 132 高以恒, 姚仕仲, 刘淑秀等. UF、NF 处理酵母废水可行性研究. 水处理技术, 1997, 23 (1): 12
- 133 潘巧明等. 水处理技术, 2000, 26 (6): 340
- 134 宋玉军, 孙本惠. 纳滤膜的应用. 见: 中国膜工业协会首届学术报告会论文集. 北京: 1995, 270
- 135 吴麟华. 分离膜中的新成员——纳滤膜及其在制药工业中的应用. 膜科学与技术, 1997, 17 (5): 11
- 136 毕可英, 刘玉荣. 纳滤技术浓缩分离 1,6-二磷酸果糖氯化钠水溶液的研究. 水处理技术, 1995, 21 (5): 271
- 137 蔡邦肖. 纳滤膜技术在螺旋霉素生产中应用初探. 膜科学与技术, 1999, 19 (5): 55
- 138 Leither G F. Breaking the Cost Barrier for Seawater Desalting. Desalination Water Reuse, 1998, 8 (1): 14
- 139 任建新. 膜分离技术及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003, 1
- 140 王世昌. 海水淡化工程. 北京: 化学工业出版社, 2003, 73
- 141 Bartels C R. The treatment of produced water by nanofiltration membranes. In: International Conference on Membranes. Chicago: 1990
- 142 Gullhem M. Combined membrane and sorption process for selective ion removal. EP 0253287, 1987
- 143 李灵芝等. 水处理技术, 1998, 24 (2): 88
- 144 Cadotte J E, Forester R, Kim M, et al. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. Desalination, 1988 (70): 77
- 145 Ventresque C, Giscion V, Bablon G, et al. An outstanding feat of modern technology: the Mery Sur-Oise NF treatment plant (340 000m³ d). Desalination, 2000 (131): 1
- 146 關野政昭, 熊野淳夫, 藤原信也. 高效率逆渗透法海水淡水化技術. 造水技術, 1999, 25 (1): 45
- 147 木原正浩, 房岡良成, 山村弘之. 高回收逆渗透法海水淡水化技術. 造水技術, 1999, 25 (1): 18
- 148 Mark wiff, Ken Klink. Desalination & water Reuse, 2001, 11 (3): 15

第8章 电渗析海水淡化技术与工程

8.1 电渗析法概述

在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,从而使电解质离子自溶液中部分分离出来的过程称为电渗析。

电渗析(ED)技术是开发较早并取得重大工业成就的膜分离技术之一。初期的研究可以追溯到两个世纪以前。大多数历史性的报道,都是从1748年法国学者A. Noller首次发现水能通过膀胱膜自然地扩散到乙醇溶液的试验开始的。这项实验发现和证实了水能透过动物膜的渗透现象。1854年Graham发现了渗析现象。1863年Dubrunfaut制成了第一个膜渗析器,成功地进行了糖与盐类的分离。1903年Morse和Pierce把两根电极分别置于透析袋内部与外部的溶液中,发现带电的杂质能更迅速地从凝胶中除去。1924年Pauli采用化工设计的原理,改进Morse的试验装置,力图减轻极化,增加传质速率。虽然他们都是采用非选择性透过膜,但这些开拓性的工作,为以后实用电渗析的开发产生了启迪性的作用。1940年Meyer和Strauss提出了具有实用意义的多隔室电渗析装置的概念。特别是1950年Juda和McRae研制成功了具有高选择透过性的阳、阴离子交换膜以后,便奠定了电渗析技术的实用基础。

世界上第一台电渗析装置于1952年由美国Ionics公司制成,用于苦咸水淡化,接着便投入商品化生产。随后美国、英国均制造并应用电渗析装置淡化苦咸水,制取饮用水与工业用水,并陆续输送到其他国家。日本在20世纪50年代末就注重这一技术的开发,研究方向主要在于海水浓缩制盐。由于性能优良的单价离子选择性透过膜的研究成功与工艺技术的精湛,使日本在电渗析海水浓缩制盐技术方面至今保持领先地位,目前年产食盐160万t。1970年后,日本亦将电渗析用于苦咸水淡化。1974年在野岛建造了日产饮用水120t的海水淡化装置。1972年美国Ionics公司推出了频繁倒极电渗析装置,每10~15min电极极性调换一次,提高了装置的运行稳定性。近年来美国Ionpure Technology公司又生产了连续去离子电渗析装置,即在电渗析淡化隔室中填充离子交换树脂或离子交换纤维,直接连续地制取高纯水,而树脂不用再生。现在世界上研究电渗析的国家有美国、日本、前苏联、英国、法国、意大利、德国、加拿大、以色列、荷兰、中国和印度等。在技术上,美国和日本领先。日本年产离子交换膜大约 $3.5 \times 10^5 \text{ m}^2$ 。20世纪70年代以后,前苏联发展也很快,年产离子交换膜大约 $2.5 \times 10^5 \text{ m}^2$,其中85%为异相离子交换膜。

在电渗析天然水脱盐和海水浓缩技术日臻完善的同时,特殊离子交换膜的研制又成了新的热点。美国DuPont公司于1966年研制出全氟磺酸离子交换膜,即Nafion膜,用于氯碱工业。日本旭化成公司随后又研制出全氟羧酸离子交换膜,并于1975年建成了年产4万t烧碱的离子交换膜生产装置。目前离子交换膜法的烧碱产量约占世界总产量的1/4。

将阳离子交换膜和阴离子交换膜结合为一体称双极膜。在直流电场的作用下,双极膜可以解离水,在阴膜一侧得到 OH^- ,在阳膜一侧得到 H^+ 。这样可将水溶液中的盐直接转化

为酸和碱。由于双极膜过程洁净、高效、节能，应用前景广阔，十多年来对双极膜及过程的研究备受重视，对阴、阳膜中间界面层的研究已获重大突破，膜电压明显降低。目前虽然出现了小型试用双极膜装置，但就膜性能与应用工艺的稳定性来说，仍处于开发阶段。

我国电渗析技术的研究始于1958年。在20世纪60年代初，以国产聚乙烯醇异相膜装配的小型电渗析装置便投入海上试验。1965年，在成昆铁路上安装了第一台苦咸水淡化装置。1967年聚苯乙烯异相离子交换膜投入生产，为电渗析技术的推广应用创造了条件。20世纪70年代以后，电渗析技术发展较快，在离子交换膜、隔板、电极等主要装置部件与本体结构的研究方面都有所创新，装置在向定型化、标准化发展，在系统工程设计和装置的运行管理方面也积累了比较丰富的经验。1976年在上海金山石化建成了日产初级纯水6600t的电渗析制水车间，1980年在西沙建成了日产淡水200t的电渗析海水淡化站。我国离子交换膜的年产量稳定在 $4.0 \times 10^7 \text{ m}^2$ ，约占世界脱盐用离子交换膜的1/3。

当今世界范围内电渗析装置的总造水能力已达1254513t/d，仅1997年度新上电渗析装置的产水能力就达33823t/d。但对于海水淡化，由于耗电量高而受到限制。据国际脱盐协会(International Desalination Association)1999年统计报告，在海水、苦咸水淡化诸多方法中，蒸馏法占据42.2%的市场份额，反渗透法占有41.1%，而电渗析法仅占4.1%的市场份额。目前电渗析技术在特种化工分离和废水资源化方面的应用受到了高度的重视。

8.2 基础理论

8.2.1 电渗析原理

渗析是指溶液中溶质通过半透膜的现象。自然渗析的推动力是半透膜两侧溶质的浓度差。在直流电场的作用下，离子透过选择性离子交换膜的现象称为电渗析(ED)。

离子交换膜是由高分子材料制成的对离子具有选择透过性的薄膜。主要分阳离子交换膜(CM，简称阳膜)和阴离子交换膜(AM，简称阴膜)两种。阳膜由于膜体固定基带有负电荷离子，可选择透过阳离子；阴膜由于膜体固定基带有正电荷离子，可选择透过阴离子。阳膜透过阳离子，阴膜透过阴离子的性能称为膜的选择透过性。

电渗析过程最基本的工作单元称为膜对。一个膜对构成一个脱盐室和一个浓缩室。一台实用电渗析器由数百个膜对组成。

图8-1简明地示出电渗析器工作原理。

电渗析器的主要部件为阴、阳离子交换膜，隔板与电极三部分。隔板构成的隔室为液流经过的通道。淡水经过的隔室为脱盐室，浓水经过的隔室为浓缩室。若把阴、阳离子交换膜与浓、淡水隔板交替排列，重复叠加，再加上一对端电极，就构成了一台实用电渗析器。

若电渗析器各系统进液都为NaCl溶液，在通电情况下，淡水隔室中的 Na^+ 向阴极方向迁移， Cl^- 向阳极方向迁移， Na^+ 与 Cl^- 就分别透过CM与AM迁移到相邻的隔室中去。这样淡水隔室中的NaCl溶液浓度便逐渐降低。相邻隔室，即浓水隔室中的NaCl溶液浓度相应逐渐升高，从电渗析器中就能源源不断地流出淡化液与浓缩液。

淡水水路系统、浓水水路系统与极水水路系统的液流，由水泵供给，互不相混，并通过特殊设计的布、集水机构使其在电渗析内部均匀分布，稳定流动。

从供电网供给的交流电，经整流器变为直流电，由电极引入电渗析器。经过在电极溶液

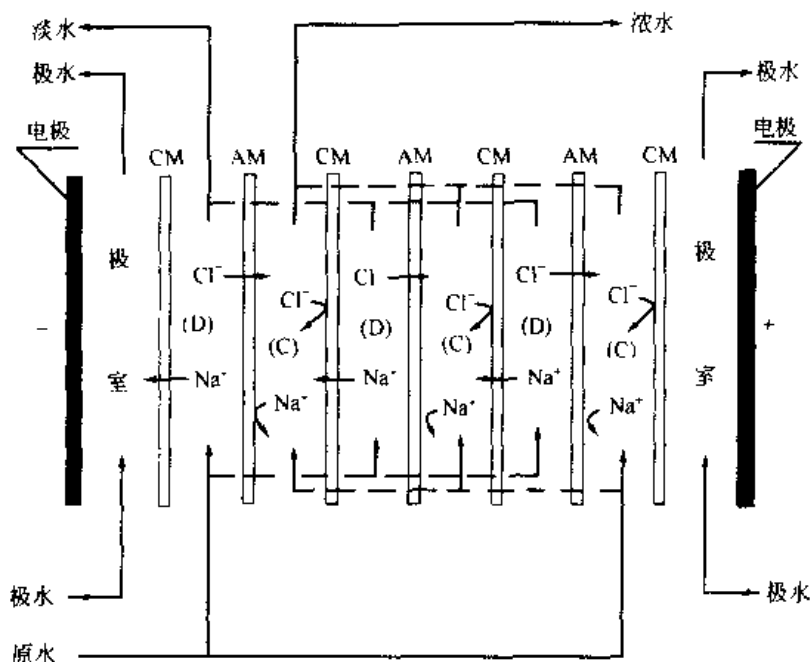


图 8-1 电渗析器工作原理示意

D—脱盐室；C—浓缩室

界面上的电化学反应，完成由电子导电转化为离子导电的过程。

用夹紧板紧固在一起的膜堆部分称为电渗析器。电渗析器要进行工作，必须有水泵、整流器等辅助设备，还必须有进水预处理设施。通常把电渗析器及辅助设备总称为电渗析装置。

就过程基本原理而言，电渗析技术至少有以下四方面的用途。

① 从电解质溶液中分离出部分离子，使电解质溶液的浓度降低。如海水、苦咸水淡化制取饮用水与工业用水；工业用初级纯水的制备；废水处理等。特别苦咸水淡化是目前电渗析技术最成熟、应用最广泛的领域。

② 把溶液中部分电解质离子转移到另一溶液系统中去，并使其浓度增高。海水浓缩制盐是这方面成功应用的典型例子。又如化工产品的精制、工业废液中有用成分的回收等也属于这方面的应用。

③ 从有机溶液中去除电解质离子。目前主要用于食品和医药工业。在乳清脱盐、糖类脱盐和氨基酸精制中应用得比较成功。

④ 电解质溶液中同电性具有不同电荷的离子的分离和同电性同电荷离子的分离。使用只允许一价离子透过的离子交换膜浓缩海水制盐，是前者工业化应用的实例；后者因无实用的膜，处于开发研究阶段，如卤水中锂的分离已研究多年。

8.2.2 电渗析能耗

电渗析过程的能耗包括：①传递离子组分的能耗；②输送溶液通过电渗析装置的动力能耗。两项中哪一项能耗占主导地位，就决定总的能耗成本。

(1) 分离分子混合物的最小能耗 电渗析和其他分离过程一样，从混合物中分离各种化合物需要最小的能耗。对于从盐溶液中分离盐，能耗为：

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{\alpha_w^0}{\alpha_w} \right) \quad (8.1)$$

式中, ΔG 为溶液中去除 1 mol 水所需要的 Gibbs 自由能电量; R 为气体常数; T 为绝对温度 K; α_w 、 α_w' 分别为纯水和溶液中水的活度。用溶解离子组分的浓度表示一价盐溶液中水的活度, 从一价盐溶液中去除水的最小能耗由式 (8-2) 给出:

$$E_{th} = \Delta G = 2RT(c_f - c') \left[\frac{\ln(c_f/c'')}{(c_f/c'') - 1} - \frac{\ln(c_f/c')}{(c_f/c') - 1} \right] \quad (8-2)$$

式中, ΔG 为生产 1L 淡水所需的 Gibbs 自由能电量; c 为盐浓度; 下角 f 为供给液; “'” 和 “''” 分别表示淡水和浓水。因而:

$$\Delta G = \sum_i n_i z_i F \Delta \psi \quad \text{当 } i = 1, 2, 1, \dots$$

式中, F 为 Faraday 常数; z 为离子 i 的价数; n 为离子 i 的物质的量, mol; $\Delta \psi$ 为浓、淡水浓度产生的电位差。

(2) 离子迁移的实际能耗 一个电渗析隔室的总电压降部分为浓差电位, 其他部分电位用于克服隔室的欧姆电阻。欧姆电阻是由离子从一种溶液迁移到另一种溶液时与水及膜摩擦而产生的, 其能耗是不可避免的 (以发热的形式)。克服欧姆电阻的电位降能显著高于浓差电位。因此, 电渗析的实际能耗比最小理论能耗高得多。动力能耗是用来提取、输送供给液进入预处理设备并通过电渗析膜堆。这三项中哪一项能耗占主导地位取决于过程参数和供给液浓度, 从而它就决定了整个能耗成本。

从溶液中去除盐所必要的实际能耗与通过膜堆的电流和电极间的电压成正比。

$$E_{\text{prac}} = I^2 N R_e t \quad (8-3)$$

式中, E_{prac} 为实际能耗; I 为通过膜堆的电流; R_e 为一组膜堆的电阻; N 为膜对数; t 为时间。

电流与透过离子交换膜从供给液迁移到浓水的离子数成正比。

$$I = \frac{z F Q_i \Delta c}{\eta} \quad (8-4)$$

式中, Q_i 为供给液的体积流量; Δc 为供给液与淡水的浓度差; η 为电流效率。将以上两式相结合, 给出电渗析的能耗, 它是电流、膜堆电阻 (即隔室中膜和溶液的电阻)、电流效率和脱盐率的函数。

$$E_{\text{prac}} = \frac{I N R_e t z F Q_i \Delta c}{\eta} \quad (8-5)$$

式 (8-5) 表明, 电渗析的能耗与从溶液中去除的盐量成正比。它也是膜对电阻的函数。电阻是每张膜和隔室中溶液电阻的和。由于溶液的电阻与其离子的浓度成反比, 因此在多数情况下, 隔室的总电阻取决于淡水的电阻。随着脱盐过程的进行, 淡水浓度降低, 而电阻增加。假定淡水的浓度比供给水和浓水的浓度低得多, 则能耗为:

$$E_{\text{prac}} = \frac{I N b V \lg(c_f/c')}{\eta} \quad (8-6)$$

式中, V 为淡水总体积; b 为常数。一个由阳、阴离子交换膜, 淡水, 浓水构成的电渗析膜对, 其淡化苦咸水的膜对电阻在 $5 \sim 500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内。对于其他应用场合, 膜对电阻会更

高或更低。在要求浓度极低的应用中, 淡水电导可通过用离子导电网加以改善。

(3) 动力能耗 电渗析系统的运行, 需要 2~3 个泵来输送淡水、浓水和极水。其能耗取决于水溶液的体积和压力, 可表达为:

$$E_p = k_d Q_d \Delta p_d + k_c Q_c \Delta p_c + k_e Q_e \Delta p_e \quad (8-7)$$

式中, E_p 为动力能耗; k 为与泵效率有关的常数; Q 为体积流量; Δp 为压力损失; 下标的 d、c、e 分别代表淡水、浓水、极水。

浓淡室的压力损失取决于流速和隔室设计。当溶液的盐浓度相当低时, 循环液通过系统的能耗变得相当重要甚至起决定作用。

其他能耗是在电极的化学反应过程。在多隔室膜堆中, 电极能耗一般小于总能耗的 1%, 因而可以忽略。

8.2.3 Donnan 平衡理论

(1) Donnan 平衡理论的描述^[1,2] Donnan 提出的平衡理论早期用于解释离子交换树脂和电解质之间离子相互平衡的关系。离子交换膜实际上就是片状的离子交换树脂, 所以这一理论经常被用于解释膜的选择透过性机理。

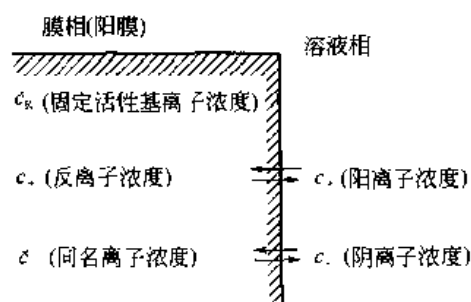


图 8-2 阳膜的 Donnan 平衡

将固定活性基离子浓度为 \bar{c}_R 的离子交换膜置于浓度为 c 的电解质溶液中, 膜相内与固定交换基平衡的反离子会解离, 解离的离子扩散到液相, 同时溶液中的电解质离子也扩散到膜相, 发生离子交换过程。图 8-2 所示为阳膜置于溶液的情况, \bar{c}_R 为膜相固定活性基离子的浓度。离子扩散迁移的结果, 最后必须达到一个动态平衡的体系, 即膜内外离子虽然继续不断地扩散, 但它们各自迁移的速度相等, 而且各种离子浓度保持不变。这个平衡就称为 Donnan 平衡。Donnan

平衡理论研究膜-液体系达到平衡时, 各种离子在膜内外浓度分配关系。

如果只考虑电解质, 当离子交换膜与外液处于平衡时, 膜相的化学位 μ 与液相的化学位 μ 相等。

$$\mu = \bar{\mu}$$

假设膜-液之间不存在温度差与压力差, 液相和膜相中电解质的活度分别为 α 和 $\bar{\alpha}$, 则:

$$\mu_0 + RT \ln \alpha = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{\alpha} \quad (8-8)$$

对电解质来说, 定义:

$$\alpha = (\alpha_+)^{v_+} (\alpha_-)^{v_-}$$

式中, v_+ 为 1mol 电解质完全解离的阳离子数; v_- 为 1mol 电解质完全解离的阴离子数。

由于 $M_0 = \bar{M}_0$, 则式 (8-8) 可写成:

$$(\alpha_+)^{v_+} (\alpha_-)^{v_-} = (\bar{\alpha})^{v_+} (\bar{\alpha})^{v_-} \quad (8-9)$$

为了分析简化, 假设膜相和液相中的活度系数都为 1, 并以浓度代替活度, 对 1-1 价电解质而言:

$$v_{+} = v_{-} = 1$$

$$\text{则: } c^2 = (c_{+})(c_{-}) - (\bar{c}_{-})(\bar{c}_{+}) \quad (8-10)$$

膜相内离子浓度满足电中性的要求, 对阳膜:

$$\bar{c}_{+} = c_{+} + \bar{c}_{R} \quad (8-11)$$

从式 (8-10)、式 (8-11) 解, 可得:

$$c_{-} = \left[\left(\frac{\bar{c}_{R}}{2} \right)^2 + c^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\bar{c}_{R}}{2} \quad (8-12)$$

$$c_{+} = \left[\left(\frac{\bar{c}_{R}}{2} \right)^2 + c^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\bar{c}_{R}}{2} \quad (8-13)$$

由于离子交换膜的活性基浓度可高达 $3 \sim 5 \text{ mol/L}$, 显然, $\bar{c}_{-} > c_{-}$ 。即对阳膜来说, 膜内可解离的阳离子浓度大于阴离子浓度。

(2) Donnan 平衡对膜选择性的解释 为了解释膜的选择透过性, 这里首先引入离子迁移的概念。离子在膜中的迁移数 t 和离子在自由溶液中的迁移数 t 的概念相同。它是反映膜对某种离子选择透过数量多寡的一个物理量。与膜的固定活性基所带电荷相反的离子称反离子, 与膜的固定活性基所带电荷相同的离子为同名离子。某种离子在膜中的迁移数是指该种离子透过膜迁移电量占全部离子 (反离子和同名离子) 迁移总电量之比。假定膜内阴、阳离子的淌度相等时, 迁移数可用该种离子浓度来表示 (也可用它们所迁移的电量来表示)。仍以上述体系为例, 即有阳离子在阳膜中的迁移数:

$$t_{+} = \bar{c}_{+} / (c_{+} + \bar{c}_{+})$$

阴离子在阳膜中的迁移数:

$$t_{-} = \bar{c}_{-} / (c_{-} + \bar{c}_{-})$$

$$\frac{\bar{t}_{+}}{t_{-}} = \frac{c_{+}}{\bar{c}_{-}}$$

$$\frac{\bar{t}_{+}}{t_{-}} = \frac{\left[\left(\frac{\bar{c}_{R}}{2} \right)^2 + c^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\bar{c}_{R}}{2}}{\left[\left(\frac{\bar{c}_{R}}{2} \right)^2 + c^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\bar{c}_{R}}{2}}$$

显然 $\bar{t}_{+} > t_{-}$, 即对阳膜来说, 阳离子在膜内的迁移数大于阴离子在膜内的迁移数。

若当 $\bar{c}_{R} \gg c$ 时, 对于阳膜:

$$\frac{\bar{c}_{+}}{c_{-}} \rightarrow \infty \quad t_{+} \gg \bar{t}_{-}$$

以上推导可以得出如下结论:

- ① 离子交换膜的固定活性基浓度越高, 则膜对离子的选择透过性能越好;
- ② 离子交换膜外的固定溶液浓度越低, 膜对离子的选择透过性能也越好;
- ③ 由于 Donnan 平衡, 总有同名离子扩散到膜相中, 离子交换树脂膜对离子的选择透过性不可能达到 100%;
- ④ 电渗析脱盐或浓缩过程得以实现, 实质上是借助于电解质离子在膜相与溶液相中迁移数的差。

8.3 离子交换膜

8.3.1 离子交换膜分类

离子交换膜是离子交换树脂的片状形式。它是由带固定电荷的高度溶胀的凝胶体组成。离子交换膜有两种：阳离子交换膜，带固定负电荷；阴离子交换膜，带固定正电荷。常用淡化用膜，阳膜的固定基团为磺酸基，阴膜为季铵基，固定基团连接在由苯乙烯和二乙烯苯缩聚形成的高分子聚合物母体上，如图 8-3 所示。

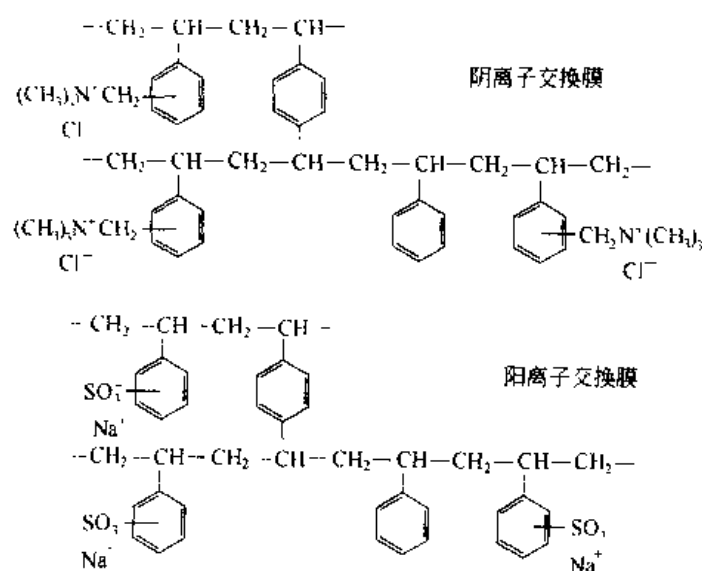
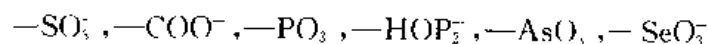
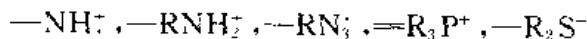


图 8-3 基于聚苯乙烯和聚二乙烯苯的阴离子、阳离子交换膜

固定离子电荷的种类和密度决定膜的选择渗透性和电阻，对膜的机械性能有显著影响，特别是膜的溶胀度受固定离子电荷密度的影响很大。在阳离子交换膜中，常使用下列基团作为固定电荷：



在阴离子交换膜中常使用下列基团作为固定电荷：



磺酸基 $-\text{SO}_3^-$ 几乎能在整个 pH 值范围内解离，而羧基 $-\text{COO}^-$ 在 $\text{pH} < 3$ 的范围内不解离。季铵基 $-\text{R}_3\text{N}^+$ 在整个 pH 值范围内完全解离，而伯胺基 $-\text{NH}_2$ 解离很弱。因而离子交换膜有弱酸弱碱、强酸强碱型之分。商业化的阳离子交换膜主要含 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ 基；阴离子交换膜主要含 $-\text{R}_3\text{N}^+$ 基。

离子交换膜可以分为两类，即均相膜和异相膜。异相膜是由离子交换树脂制备的，把离子交换树脂与成膜聚合物混合，再通过例如干铸或压延等方法可制成膜。这类膜电阻相对较高，且机械强度较差，特别是在高度溶胀情况下。在聚合物中引入离子基团可获得均相膜，电荷在膜上是均匀分布的，为减少过度溶胀，这些聚合物要进行交联，并且膜体使用增强材料。

8.3.2 离子交换膜的制备

(1) 异相膜的制备 把粉状树脂与黏合剂以一定比例混合制成片状的膜，黏合剂采用热

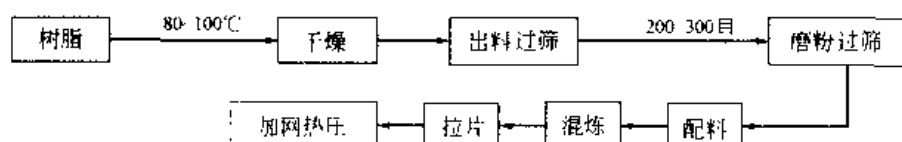
塑性的高分子聚合物，通常是线性的聚烯烃及其衍生物，也可用可溶于溶剂的聚合物，如聚氯乙烯、过氯乙烯、聚乙烯醇等。天然与合成橡胶也可作为黏合剂。根据黏合剂的性能，可采用不同方法制膜：①将粉状离子交换树脂和黏合剂及其他辅料混合后通过延压和模压方法成膜；②将离子交换树脂粉分散在作为黏合剂的聚合物溶液中，浇铸成膜后，蒸去溶剂；③将离子交换树脂粉分散在仅部分聚合的成膜聚合物中，浇铸成膜，最后完成聚合过程。

除表 8-1 中配方成分外，还可以根据应用对象的不同要求，适当添加防老剂、抗氧化剂等成分。在配方中，聚乙烯起黏合剂作用；树脂粉为膜的基体；聚异丁烯起黏合和增柔作用，赋予膜弹性；硬脂酸钙作脱模剂和稳定剂；酞菁蓝为染料，使阴膜带上天蓝色，以区别于阳膜的本色。

表 8-1 异相膜配方

原料名称	阳膜配料 %	阴膜配料 %	原料名称	阳膜配料 %	阴膜配料 %
聚乙烯	21	23	聚异丁烯	4.2	5.8
阳离子交换树脂粉	73.7	0	硬脂酸钙	1.1	1.2
阴离子交换树脂粉	0	70	酞菁蓝		0.2

工艺流程和成膜条件：



首先，按配方要求进行称料，将聚乙烯放入双辊混炼机中在 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下混炼，一旦塑化完全，即加入聚异丁烯进行机械接枝。混合均匀，便加入硬脂酸钙，最后进树脂粉，反复混炼均匀，接着可在延压机上拉成所需要厚度的膜片。最后，将两张尼龙网布分别覆盖在膜片的上下，送入热压机中，于 $10.0\sim 15.0\text{MPa}$ 压力下热压约 45min ，即成实用的膜。

(2) 半均相膜制备 半均相膜的制备是首先用黏合剂吸浸单体进行聚合，然后导入活性交换基团制成含黏合剂的热塑性离子树脂，最后经如同上述异相膜那样的工艺加工成膜。

离子交换树脂非常分散地均匀分布在黏合剂中，形成互相缠绕的结构，不易脱落，另一方面，可以省去磨粉工序，简化制膜工艺，而且避免粉尘对环境污染和树脂的损失，聚氯乙烯半均相膜制膜制备工艺流程如图 8-4 所示。

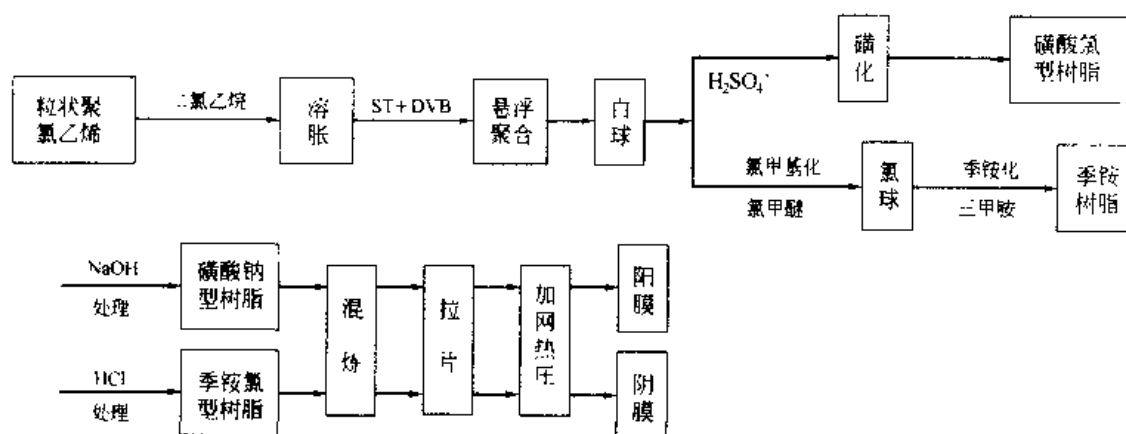


图 8-4 聚氯乙烯半均相膜制备工艺流程示意
ST·苯乙烯；DVB·二乙烯苯

(3) 均相膜的制备 均相膜的制造实际上是直接使离子交换树脂薄膜化，也就是使离子交换树脂的合成与成膜工艺的結合。均相膜的制造大致有 4 个过程：①膜材料的合成反应过

程：②成膜过程；③引入可反应基团；④与反应基团反应形成荷电基团。这4个过程可或先或后，或几个过程合并在一起，在制膜过程中可以让溶剂挥发成膜，也可以单体聚合。

具体制备均相膜时，大致有如下几种方法。

① 从单体聚合或缩聚反应开始制膜。如配料中把已有荷电基团的苯酚磺酸与苯酚、甲醛按一定比例配制进行部分缩聚反应，把它吸浸于多孔支衬材料中或涂布于网布，再进一步缩聚形成阳离子交换膜。如图8-5所示。



图 8-5 苯酚磺酸阳膜的制备工艺流程示意

如甲基丙烯酸环氧丙酯阴膜的制备^[1]，在配料中加入环氧反应基团，配成的料液刮于尼龙网布上，上下衬以涤纶纸，在油压机上加热聚合形成基膜，把聚合反应过程、成膜过程、引入反应基团过程三步合成一步，制成的基膜浸入三甲胺溶液，就可得到阴膜。

如涂浆法制备均相膜。把苯乙烯（单体）、二乙烯苯（交联剂）、聚氯乙烯树脂（黏合剂）、邻苯二甲酸二辛酯（增塑剂）、过氯化苯甲酰（引发剂），按一定比例配成糊状液均匀刮到氯纶网布上，按一定条件加热制成基膜。如图8-6所示。聚氯乙烯树脂在其中仅起黏合剂作用，与形成的聚乙烯二乙烯苯聚合物形成缠绕结构，并且与聚氯乙烯网也互相黏合。

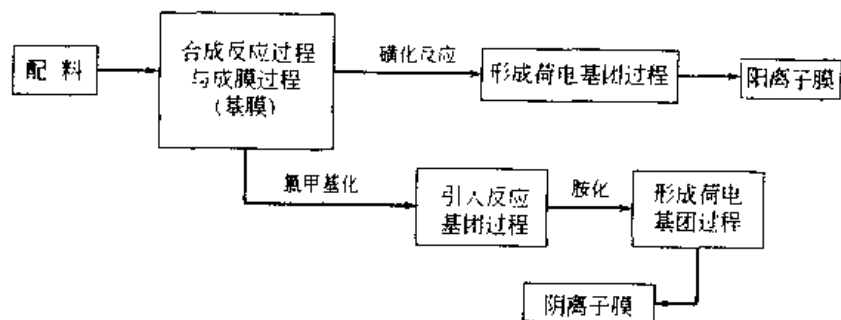


图 8-6 涂浆法均相离子膜的制造工艺流程示意

对阳膜的制造，因基膜中的苯环本身有反应基团，可发生磺化反应，引入磺酸基团。对阴膜的制造，基膜在无水 SnCl_4 条件下，与氯甲醚进行甲基化反应引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应基团，再进行胺化反应形成正的荷电基团。

② 制成膜状体后导入离子交换基团。本身有反应基团的高聚物通过成膜过程制成膜基材，再经活化反应导入离子交换基团，直接制成离子交换膜。例如纤维素、聚乙烯醇，它们结构中含有类似仲醇性质的多羟基，所以能进行酰化和酯化反应使离子交换基团直接导入膜内。又如聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯化聚醚、聚乙烯亚胺、丁苯乳胶、氯醇橡胶等先制成聚合物薄膜，由于膜内存在特定官能团，因此也可直接导入离子交换基团于结构内，成为离子交换膜。如氯磺化聚乙烯薄膜碱化制得阳膜，氨化和甲基化制成阴膜。

③ 高分子聚合物中导入离子交换基团再成膜^[5]。直接把含有交换基团的高分子溶液一步法直接制成离子交换膜。如聚砜或聚醚砜经磺化后制成磺化聚砜和磺化聚醚砜，把磺化后聚醚砜溶于二甲基甲酰胺中，涂于网布上，待挥发去溶剂即成阳膜。

④ 在惰性高分子衬底基膜上制成均相膜。还有一类均相膜，以惰性高分子膜为基体，基膜可以是聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等线性高聚物，经有机溶剂溶胀后，吸

(2) 离子交换膜的商品性能 一般商品膜常提供以下几项性能指标。

① 交换容量 指每克干膜所含活性基团的物质的量, 其单位为 mol/g , 是离子交换膜的关键参数。一般交换容量高的膜, 选择透过性好, 导电能力也强。但是由于活性基团一般具有亲水性, 因此当活性基团含量高时, 膜内水分和溶胀度会随之增大, 从而影响膜的强度。有时也会因膜体结构过于疏松, 而使膜的选择性下降。一般膜的交换容量约为 $2 \sim 3 \text{ mol/g}$ 。

② 含水量 指膜内与活性基团结合的内在水, 以每克湿膜所含水的质量分数表示。膜的含水量与膜交换容量和交联度有关, 如上所述, 随着交换容量提高, 含水量增加, 交联度大的膜由于结构紧密, 含水量也会相应降低。

提高膜内含水量, 可使膜的导电能力增加, 但由于膜的溶胀会使膜的选择透过性下降。一般膜的含水量约为 $20\% \sim 40\%$ 左右。

③ 膜电阻 离子交换膜的重要特性之一, 它直接影响了电渗析器工作时所需要的电压和电能消耗。实际应用中, 膜电阻常用面电阻 (单位膜面积的电阻) 表示, 其单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 为比较膜的特性, 也常用电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 或电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 来表示。对膜电阻的要求因用途而异。一般讲, 在不影响其他性能的情况下电阻越小越好, 以降低电能消耗。

通常规定在 25°C 下, 于 0.1 mol/L KCl 溶液或 0.1 mol/L NaCl 溶液中测定的膜电导作为比较标准。

④ 选择透过度 离子交换膜对离子的选择透过性一般用反离子迁移数和反离子对膜的选择透过度表示。

膜内离子迁移数即某一种离子在膜内的迁移量与全部离子在膜内迁移量的比值。或者也可用离子迁移所携带电量之比来表示。

某种离子在膜中的迁移数可由膜电位计算:

$$\bar{t}_R = \frac{E_m + E_m^0}{2E_m^0} \quad (8-14)$$

式中 E_m^0 在一定条件 (一般是 25°C , 膜两侧溶液分别在 0.1 mol/L KCl 和 0.2 mol/L KCl) 下, 理想膜的膜电位, 可由奈恩斯特公式计算;

E_m 在以上条件下的实测膜电位。

膜的选择透过度为反离子在膜内迁移数实际增值与理想增值之比。

$$P = \frac{t_R - t_R^0}{t_R^0 - t_R^0} = \frac{t_R - t_R^0}{1 - t_R^0} \quad (8-15)$$

式中 t_R 反离子在膜中迁移数;

t_R^0 反离子在溶液中的迁移数, 可从有关手册查到;

t_R^0 反离子在理想膜中的迁移数, 即 100% 。

用以上方法计算所得到的反离子迁移数和选择透过度, 在一定程度上能客观地反映离子交换膜选择透过性的优劣。

一般要求实用的离子交换膜选择透过度大于 85% , 反离子在膜中的迁移数大于 0.9 , 并希望膜在高浓度电解质中仍有良好的选择透过性。

⑤ 机械强度 膜的机械强度是膜具有实用价值的基本条件之一, 其指标为爆破强度和

抗拉强度。

爆破强度是指膜受到垂直方向压力时,所能承受的最高压力。以单位面积上所受压力表示。

抗拉强度是指膜受到平行方向的拉力时,所能承受的最高拉力,以单位面积上所受的拉力表示。

膜的机构强度主要决定于膜的化学结构、增强材料等。增加膜的交联度可提高其机械强度,而增高交换容量和含水量会使强度下降。一般实用膜的爆破强度应大于0.3MPa。

(3) 膜的传质特性数据 在电渗析过程中离子在电场力的作用下通过膜,除电迁移外,还有其他一些传质过程。传质特性参数定量地描述了各个过程的强度。

离子交换膜的传质特性参数包括迁移数 t_+ (或 t_-)、水的电渗系数 β 、水的浓差渗透系数 K_w 、盐的扩散系数 K_s 。这些传质特性参数是评价膜的重要指标。

表8-3列出几种膜的传质特性参数数据^[8]。根据这些数据可对电渗析过程的电流效率、脱盐率、浓缩效果和耗电量等进行估计。

表 8-3 几种膜的传质特性参数数据

膜 名 牌 号	t_+	$K_s, \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$	$K_w, \text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$	$\beta, \text{ml} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{h}$
Selemion CMG	0.95	0.008	0.019	0.0035
Selemion AMG	0.98	0.005	0.009	0.0025
Selemion CMV	0.95~0.97	0.006~0.008	0.13~0.019	0.0034~0.0036
Selemion AMV	0.95~0.97	0.005~0.007	0.010~0.013	0.0028~0.0030
Selemion ASV	0.97~0.98	0.004~0.005	0.007~0.009	0.0021~0.0026
Selemion ASR+	0.991	0.00065(12℃)	0.0116(11℃)	0.0027(12℃)
Selemion CMR ¹	0.987	0.0026(12℃)	0.0129(11℃)	0.0029(14℃)
PE 3361 ²	>0.95	0.0146	0.024	0.0057
PE 3362 ²	>0.95	0.0065	0.024	0.0013

(1) 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心实测;未注明者温度为25℃

8.3.4 商品化离子交换膜

国产商品化离子交换膜性能见表8-4,国外商品化离子交换膜性能见表8-5。

表 8-4 国产商品化离子交换膜性能

膜名称	牌 号	厚度/mm	含水量/%	交换容量/ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	面电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	选择透过性/%	化学稳定性	爆破强度/MPa	主要用途
苯乙烯异相膜	3361(阳)	0.1~0.5	35~50	≥ 2.0	≤ 12	≥ 92	一般	>0.3	水脱盐,一般化工分离,中等酸、碱性废水处理
	3362(阴)		35~45	≥ 1.8	≤ 13	≥ 90			
聚氯乙烯平均相膜	KM(阳)	0.25~0.45	35~45	1.3~1.8	15	≥ 90	一般	>0.1	通用电渗析处理,一般化工分离、提纯,一般酸、碱废水处理
	AM(阴)		25~35						
聚砜型均相阴膜	S203	0.2~0.3	20~35	1.1~1.5	< 8	> 90	耐酸性很好	>0.5	渗析法回收废酸

续表

膜名称	牌 号	厚度 mm	含水量 %	交换容量 ^① (mol · g ⁻¹)	面电阻 (Ω · cm ²)	选择透过性 (%)	化学稳定性	爆破强度 MPa	主要用途
过氯乙烯 均相阴膜	M813-4 M813-6	0.2~0.3 0.2~0.3	43 53	1.49 1.80	<15 <3		耐酸性	≥0.3	渗析法回收 废酸
聚苯醚均 相阳膜	P102	0.2~0.4	28~35	1.5~1.8	<10	98	耐酸 耐温	≥0.6	电解隔膜
乙丙橡胶 均相阳、阴膜	KM AM	0.45~0.50	33~34 26	2.5~3.0 2.5~2.6	5~6 13	96 83	较好	≥0.5	脱盐、化 工过程、废 水处理
四氟乙烯 均相阳、阴膜	NF-1(阳) NF-2(阴)	0.15~0.25	25~30	1~2	<20	98	极好	≥0.5	废水处理, 化工提取,电 池隔膜

① 以干膜质量计。

表 8-5 国外商品化离子交换膜性能¹⁹

公 司	膜	类型	结构性能	交换容量 (mol · g ⁻¹)	底 衬	厚度 mm	含水量	膜面电阻 Ω · cm ²	选择透过性 (1.0~0.5 mol/LKCl)
日本 Asahi 化学 工业有限公司	K100 A111	阳 阴	苯乙烯-DVB 苯乙烯-DVB	1.4 1.2	有 有	0.24 0.21	24 31	2.1 2~3	91 15
日本 Asahi Glass 有限公司	CMV AMV ASV DMV Flemion	阳 阴 阴 阳 阳	苯乙烯 丁二烯 一价离子透过 渗析 全氟化	2.4 1.9 2.1	PVC PVC	0.15 0.11 0.15 0.15	25 19 24	2.9 2~4.5 2.1	95 92 91
美国 Ionac 公司	MC 3470 MA 3475 MC 3142 MA 3148	阳 阴 阳 阴		1.5 1.4 1.1 0.8	Tergal Tergal Tergal	0.6 0.6 0.8 0.8	35 31 18	6~10 5~13 5~10 12~70	68 70 85
美国 Ionac 公司	61AZL386 61AZL389 61CZL386 103QZL386 103PZL386 204PZL386 204SXZL386 204U386	阳 阳 阳 阴 阴 阴 阴 阴		2.3 2.6 2.7 2.1 1.6 1.9 2.2 2.8	改性丙烯 改性丙烯 改性丙烯 改性丙烯 改性丙烯 改性丙烯 改性丙烯	0.5 1.2 0.6 0.63 1.4 0.57 0.5 0.57	46 48 40 36 43 46 46 36	约 6 约 6 约 21 约 8 约 7 约 1	
美国 Du Pont 公司	N117 N901	阳 阳	全氟化 全氟化	0.9 1.1	无 PTFE	0.2 0.4	16 5	1.5 3.8	96
美国 Pall RA1 公司	R-5010-L R-5010-H R5030-L R-5030-H R 1010 R-1030	阳 阳 阴 阴 阳 阴	LDPE LDPE LDPE LDPE 全氟化 全氟化	1.5 0.9 1.0 0.8 1.2 1.0	PE PE PE PE 无 无	0.24 0.24 0.24 0.24 0.1 0.1	40 20 30 20 20 10	2~4 8~12 4~7 11~16 0.2~0.4 0.2~0.4	85 95 83 87 86 81
德国 Rhone Pou- lenec Chemie GmbH 公司	CRP ARP	阳 阴		2.6 1.8	Tergal Tergal	0.6 0.5	40 34	6.3 6.9	65 79

续表

公 司	膜	类 型	结构性能	交换容量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	底 材	厚度 /mm	含水量	膜面电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	选择透过性 /%(1.0/0.5 mol/LKCl)
日本 Takuya- ma Soda 有限公司	CL-25T	阳		2.0	PVC	0.18	31	2.9	61
	ACH-45T	阴	低 H^+ 迁移	1.4	PVC	0.15	24	2.4	90
	ACM	阴	耐化学	1.5	PVC	0.12	15	4~5	—
	AMH	阴	一价离子透过	1.4	—	0.27	19	11~13	—
	CMS	阳	一价离子透过	>2.0	PVC	0.15	38	1.5~2.5	—
	ACS	阴	耐污染	>1.4	PVC	0.18	25	2~2.5	—
	AFN	阴	渗析	<3.5	PVC	0.15	15	0.4~1.5	—
	AFX	阴	全氟化	1.5	PVC	0.14	25	1~1.5	—
	Netsepta-F								

8.4 电渗析器

8.4.1 电渗析器的主要部件

目前世界上淡化应用的电渗析器都是压滤型的。在海水浓缩制盐与稀有金属的富集提取方面也部分采用水槽形电渗析器。

图 8-8 示出了压滤型电渗析器的结构。这是我国自己设计、生产的最常用的结构形式。本节关于电渗析器结构与参数的讨论,都指这种形式的电渗析器。

离子交换膜、隔板和电极是构成电渗析器的三种主要部件。

(1) 电渗析器隔板

① 隔板的作用

a. 支撑膜面,将阴、阳离子交换膜隔开,以形成膜堆内部淡水和浓水的流经通道;

b. 隔板网搅拌液流,减小膜-液界面的扩散层厚度,提高极限电流密度;

c. 隔板与膜上的布水孔叠加形成膜堆布、集水内管,使液流均匀分布到淡、浓水室;

d. 隔板框与离子交换膜一起构成隔室的密封周边,保证隔室内部液流不外漏。

② 隔板的种类 按液体流动方向是否沿流程变化可分为无回路隔板(图 8-9)和有回路隔板(图 8-10)两种。前者液流在流道上方向不变,后者则要改变若干次方向。有回路隔板流程长,水头损失大,流量小,适用于小产量的一次脱盐电渗析器;无回路隔板流程短而

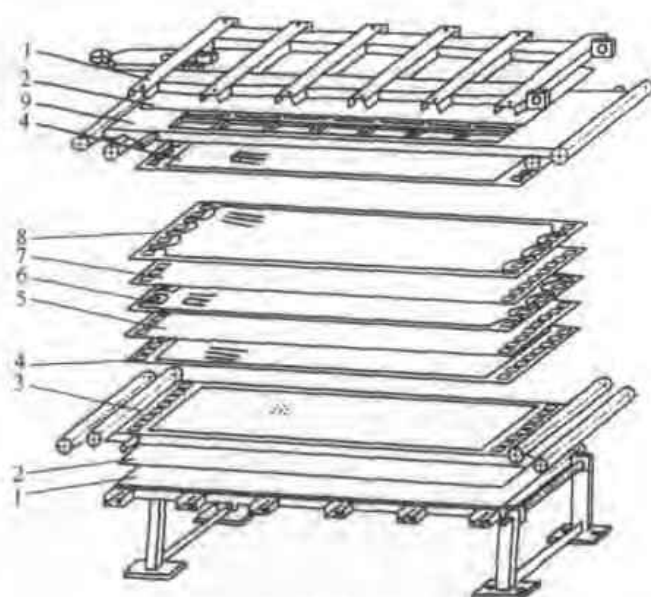


图 8-8 压滤型电渗析器结构

1—夹紧板; 2—绝缘橡皮板; 3—电极(甲); 4—加网橡皮圈;
5—阳离子交换膜; 6—淡(浓)水隔板; 7—阴离子交换膜;
8—淡(浓)水隔板; 9—电极(乙)

流道宽，水头损失小，适用于各种脱盐工艺流程。世界上这两种隔板均有生产。美国的 Ionics 公司生产的电渗析器为曲折式有回路隔板（图 8-11），水流阻力很小，适用于高流速应用。西欧和日本的产品多数是无回路隔板。目前我国生产网式无回路隔板。

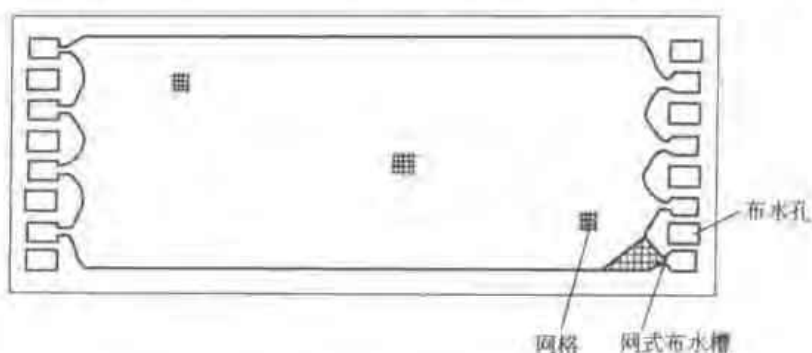


图 8-9 无回路隔板

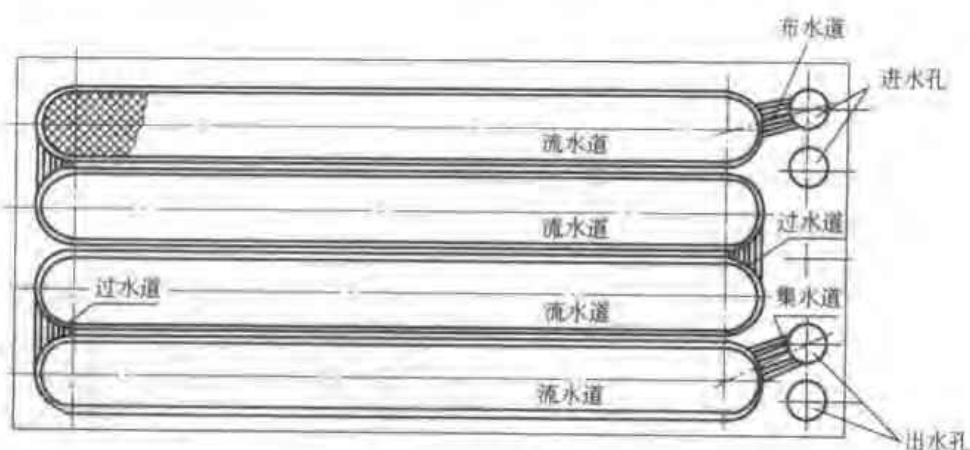


图 8-10 有回路隔板

隔板由非导体和非吸湿材料制成。这类材料要有一定的弹性，保证有良好的密封性能和绝缘性能。常用材料有天然或合成橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯等。均相离子交换膜较薄，弹性差，以选配天然橡胶或合成橡胶隔板为宜。异相离子交换膜较厚，弹性好，通常配以聚氯乙烯或聚丙烯等隔板。国产聚丙烯隔板由 95% 聚丙烯加 5% 的聚乙烯制成。

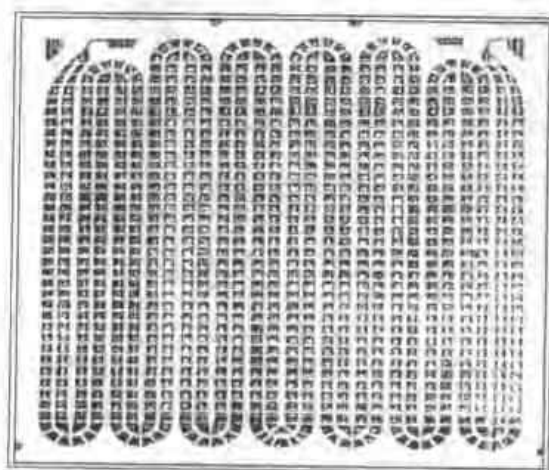
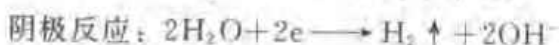
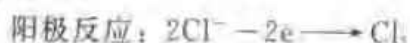


图 8-11 曲折式有回路隔板（Ionics 公司）

(2) 电渗析电极 天然水脱盐的电极反应通常如下：



所以，阳极水 pH 值降低，且具有很强的

氧化腐蚀性；阴极水 pH 值升高，且易形成沉淀结垢。

电极材料要求导电性能好、机械强度高、电化学性能稳定、价格低廉、加工方便。常用电极材料的电化学性能和适用水质见表 8-6。

表 8-6 常用电极材料的电化学性能和适用水质^[10-11]

电极材料	有害离子	有益离子	适用水质	公害
二氧化钌		Cl ⁻ 高有利	限制较小	无
石墨	SO ₄ ²⁻ 和 HCO ₃ ⁻ 引起氧化损耗	Cl ⁻ 越高损耗越小	广泛	无
不锈钢	Cl ⁻ 有穿孔腐蚀作用	NO ₃ ⁻ 、HCO ₃ ⁻	Cl ⁻ < 100mg/L 的 SO ₄ ²⁻ 和 HCO ₃ ⁻ 水型	无
铅	Cl ⁻ 、HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ 越高越好	少 Cl ⁻ 的 SO ₄ ²⁻ 水型	Ph ⁺

铅电极在天然水脱盐过程应尽量避免采用。二氧化钌电极具有广泛的应用范围,但是阳极反应以释氧为主的场合,仍可优先选择不锈钢电极。

(3) 电渗析器的附属设备

① 直流电源 直流电源可由整流器或直流发电机供给。国内大都采用三相桥式无级调压硅整流器,交流电输入通过隔离变压器,直流输出设有正、负极开关或自动倒极装置。整流器设有稳压和过电流保护装置。

② 仪表仪器 电流表、电压表、压力表、流量计、电导仪及其他水质分析仪器。

③ 水泵水槽 设有淡水、浓水和极水槽及相应的输液管线和水泵,设置膜堆清洗系统。

8.4.2 电渗析器的组装

(1) 电渗析器的组装方式 下面介绍几个常用术语。

膜对——由阴膜、淡水隔板、阳膜和浓水隔板各一张组成的最小电渗析工作单元。

膜堆——由若干膜对组成的总体。

水力学段——电渗析器中淡水水流方向相同的膜对部分。

电学级——电渗析器中一对电极之间的膜堆。

端电极——置于电渗析器夹紧装置内侧的电极。

共电极——电渗析器膜堆内前后两级共同的电极。

电渗析器有以下三种组装方式。

① 一级一段电渗析器 即一台电渗析器仅含一段膜堆,也就是仅有一级,使用一对端电极,通过每个膜对的电流强度相等。这种形式的电渗析器产水量大,多用于大、中型制水场地。在我国一级一段电渗析器多组装有 200~360 个膜对。

② 一级多段电渗析器 通常一级中常含 2~3 段。这种电渗析器仍用一对电极,膜堆中通过每对膜的电流强度相同。级内分段是为了增加脱盐流程长度,提高脱盐率。这种形式的电渗析器单台产水量较小,压降较大,脱盐率较高,适用于中、小型制水场地。

③ 多级多段电渗析器 使用共电极使膜堆分级。一台电渗析器含有 2~3 级、4~6 段,如二级四段、二级六段。也可以级、段数相同,如二级二段、三级三段。将一台电渗析器分成多级多段组装是为了追求更高的脱盐率,多用于单台电渗析器便可达到产水水量和水质要求的场合,小型海水淡化器和小型纯水装置多用这种组装。

若用一台整流器供电,则电渗析器各级之间电压降相等,每级各段之间电流强度相等。做到各级、段的操作电流都比较接近极限电流,需要通过试验数据的分析计算、调整各级、各段的膜对数来解决。

级内分段要用浓、淡水倒向隔板来改变浓、淡水在膜堆的流动方向,如图 8-12 所示。

(2) 电渗析器的安置方式 安置方式有立式(膜堆竖立)和卧式(膜堆平放)两种。有回路隔板的电渗析器都是卧式安置的,无回路隔板的大多数是立式安置的。一般认为立式的

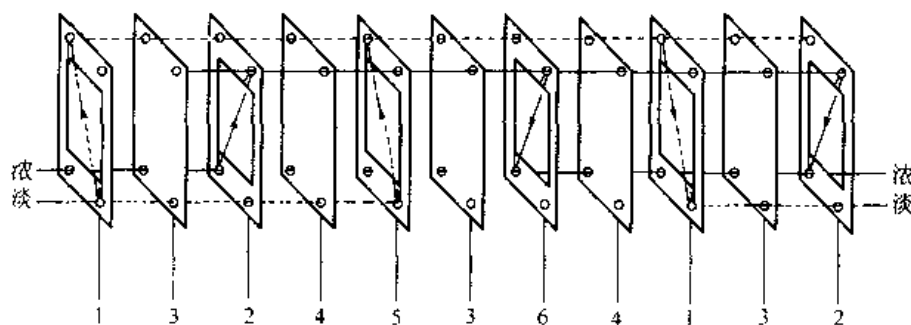


图 8-12 电渗析内水流倒向示意

1—淡水隔板；2—浓水隔板；3—阳膜；4—阴膜；

5—三孔淡水改向隔板；6—二孔浓水改向隔板

电渗析器具有水流流动和压力都比较均匀、容易排除隔板中的气体等优点，但卧式组装方便，电流密度比立式安装要稍低一点。

为防止设备停止运行时内部形成负压，可在电渗析器出口管路上安装真空破坏装置。

8.4.3 国产电渗析器的规格和性能

国产电渗析器规格和性能见表 8-7～表 8-9。

表 8-7 DSA 型电渗析器规格和性能

项 目	DSA I			DSA II			
	1×1 250	2×2 500	3×3 750	1×2/200	2×2 400	3×3 600	4×4 800
膜装膜对数/对	250	500	750	200	400	600	800
产水量 ^① /m ³ ·h ⁻¹	35	35	35	13.2	13.2	13.2	13.2
脱盐率 ^② /%	≥50	≥70	≥80	≥50	≥75	87.5	93.75
工作压力/kPa	<50	<120	<180	<50	<75	<150	<200
外形尺寸/mm	2550×1370×1100			2300×1010×520			
安装形式	立式	立式	立式	立式	立式	立式	立式
本体质量/t	2	2×2	2×3	1	1×2	1×3	1×4
标准图号	91S430(—)			91S430(—)			
隔板尺寸/mm	800×1600×0.9			400×1600×0.9			
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜			异相阳、阴离子交换膜			
电极材料 ^③	钛涂钎(石墨、不锈钢)			钛涂钎(石墨、不锈钢)			

① 不锈钢电极只允许用在极水中氯离子浓度不高于 100mg/L 的情况下。

② 表中电渗析脱盐率和产水量的数据是指在 200mg/L NaCl 溶液中，25℃ 下测定的数据。

表 8-8 DSB 型电渗析器规格和性能

项 目	DSB II		DSB IV			
	1×1 200	2×2 300	1×2 200	2×2 300	3×4 300	3×6 300
膜装膜对数/对	200	300	200	300	300	300
组装形式	一级一段	一级二段	一级一段	一级二段	三级四段	三级六段
产水量 ^① /m ³ ·h ⁻¹	8.0	6.0	8.0	6.0	3.0	1.5~2.0
脱盐率 ^② /%	≥75	≥85	≥50	≥70~75	≥80~85	90~95
工作压力/kPa	<100	<250	<50	<100	<200	<250
外形尺寸/mm	600×1800× 800	600×1800× 800	600×1000× 800	600×1000× 1000	600×1000× 1000	600×1000× 1000
安装形式	立式	立式	立式	立式	立式	立式

续表

项 目	DSB II		DSB IV			
	1×1 200	2×2 300	1×2 200	2×2 300	3×4 300	3×6 300
本体质量 t	0.56	0.63	0.28	0.35	0.35	0.38
标准图号	91S430(三)			91S430(四)		
隔板尺寸 mm	800×1600×0.5			100×1600×0.5		
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜			异相阳、阴离子交换膜		
电极材料 ¹⁾	不锈钢(石墨、钛涂钉)			不锈钢(石墨、钛涂钉)		

1) 不锈钢电极只允许用在极水中氯离子浓度不高于 100mg/L 的情况下。

2) 表中电渗析脱盐率和产水量的数据是指在 200mg/L NaCl 溶液中, 25℃ 下测定的数据。

表 8-9 DSC 型电渗析器规格和性能

项 目	DSC I			DSC IV		
	1×1 100	2×2 300	4×4 300	1×1 200	2×2 200	3×3 210
膜装膜对数 对	100	300	300	100	200	210
组装形式	一级一段	二级二段	四级四段	一级一段	二级二段	三级一段
产水量: m ³ ·h ⁻¹	25~28	30~40	18~22	1.8~2.0	1.5~2.0	1.4~1.8
脱盐率: %	28~32	45~55	75~80	50~55	70~80	85~90
工作压力 kPa	80	120	200	120	160	200
外形尺寸 mm	910×960× ×2150	1550×960× ×2150	1500×960× ×2150	960×620 ×900	950×620 ×1210	960×620 ×1350
安装形式	立式	立式	立式	卧式	卧式	卧式
本体质量 t	1.1	2.3	2.5	0.2	0.3	0.4
标准图号	91S430(五)			91S430(六)		
隔板尺寸 mm	800×1600×1.0			100×805×1.0		
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜			异相阳、阴离子交换膜		
电极材料 ¹⁾	石墨(钛涂钉、不锈钢)			石墨(钛涂钉、不锈钢)		

1) 不锈钢电极只允许用在极水中氯离子浓度不高于 100mg/L 的情况下。

2) 表中电渗析脱盐率和产水量的数据是指在 200mg/L NaCl 溶液中, 25℃ 下测定的数据。

8.5 极化和极限电流密度

8.5.1 极化现象

当水在淡水室中流动时, 由于膜和水之间有摩擦力, 从而形成一层滞留层(或称界面层)。在直流电场作用下, 由于离子通过膜的迁移速度要比它在溶液中的迁移速度快得多, 结果使淡水室一侧膜表面滞留层中的离子浓度小于溶液中的浓度, 施加的电流强度越大, 滞留层中的离子浓度就降低得越多, 当电流提高到某一程度, 滞留层中浓度趋近于零, 于是就发生大量水分子电离, 产生 H^+ 和 OH^- 离子来负载电流, 这就是所谓极化现象, 浓度分布如图 8-13 所示。膜表面产生极化现象时的电流密度称为极限电流密度。极化现象造成后果是:

- ① 使部分电能消耗在水的电离过程中, 降低了电流效率;
- ② 当水中有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子存在时, 使膜上过快生成沉淀, 沉淀首先出现在浓缩室 (图 8-14), 从而增大了膜电阻, 增加了耗电量, 降低出水水质, 缩短膜的使用期限;

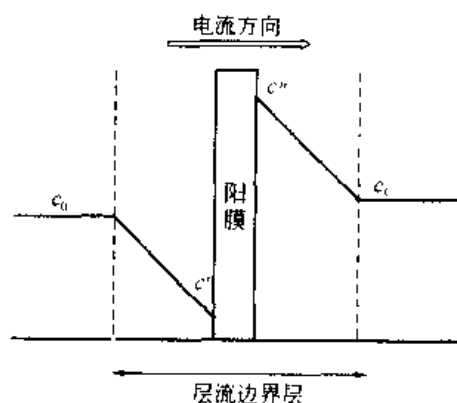


图 8-13 阳膜两侧边界层中的浓度分布

c_0, c_c —淡化室、浓缩主体溶液浓度,

c', c'' —淡化室、浓缩室

膜-液界面溶液浓度

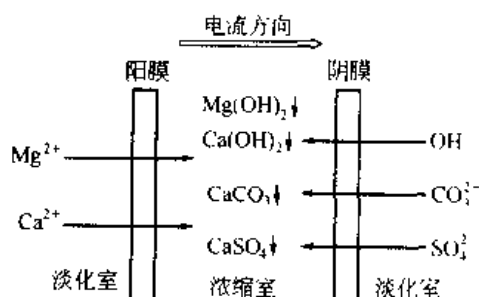


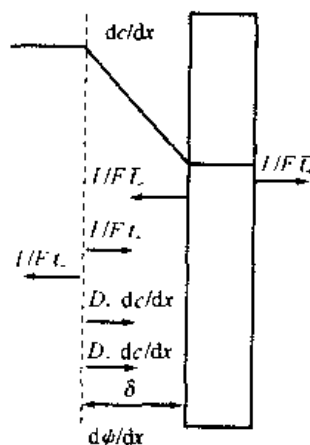
图 8-14 极化沉淀示意

- ③ 极化严重时, 料液发生中性紊乱, 淡水呈酸性, 浓水呈碱性。在电渗析器的运行过程中应当防止发生极化。

8.5.2 极限电流密度及极限电流系数

对界面层极限电流表达式, 目前并不一致。例如, 有的文献认为, 正离子在膜内的迁移量 $\frac{I}{F}t_+$, 等于溶液界面层内正离子的电迁移量 $\frac{I}{F}t_+$ 加上正离子的扩散量 $D_+ \frac{c_0 - c_1}{\delta}$;

$$\frac{I}{F}t_+ = \frac{I}{F}t_+ + D_+ \frac{\Delta c}{\delta}$$



—— 电位梯度

—— 浓度梯度

—— 电流方向

—— 物质流方向

图 8-15 电流和离子在界面层的迁移

式中, t_+, t_- 为正离子、负离子在溶液中的迁移数; t_+, t_- 为正离子、负离子在膜内迁移数。

如图 8-13 所示, 当 $c' \rightarrow 0$, $\Delta c = c_0$ 时, 由上式得极限电流为:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FD_-}{t_+ - t_-} \times \frac{c_0}{\delta} \quad (8-16)$$

但此式没有考虑负离子对正离子的电吸引作用。 D_+ 为单种正离子的扩散系数, 而电解质作为整体的扩散, 电中性条件迫使两种离子具有相同的扩散速度。因电吸引的作用, 将对扩散较快的离子起阻滞作用, 对较慢的离子起加速作用。

现以 I-I 价 (即正离子、负离子皆为 1 价) 电解质为例进行推导, 如图 8-15 所示, 浓度 $c_+ = c_- = c$ 。

在溶液的界面层中正离子移向膜面, 其通量为 J_+ :

$$J_+ = D_+ \left(\frac{dc}{dx} + \frac{Fc\psi}{RTdx} \right) \quad (8-17)$$

对于负离子, 电场力使其迁移方向与因浓差造成的物质流

移动方向相反, 故

$$J_{+} = D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{Fz\psi}{RT dx} \right) \quad (8-18)$$

对膜来说, 正离子在膜内向右迁移, 平衡时

$$J_{m+} = J_{+}$$

负离子在膜内向左迁移, 表示 $J_{m-} = -J_{-}$
在膜内

$$\frac{J_{m+}}{J_{m-}} = \frac{t_{+}}{t_{-}}$$

所以

$$\frac{J_{+}}{-J_{-}} = \frac{t_{+}}{t_{-}}$$

此式代入式 (8-17) 和式 (8-18), 分别得到

$$J_{+} = -J_{-} \frac{t_{-}}{t_{+}} = D_{+} \left(\frac{dc}{dx} - \frac{Fz}{RT} \times \frac{\psi}{dx} \right)$$

$$\frac{dc}{dx} + \frac{J_{+} t_{-}}{D_{+} t_{+}} = \frac{Fz}{RT} \times \frac{\psi}{dx}$$

$$J_{+} = J_{m+} = D_{+} \left(\frac{dc}{dx} + \frac{dc}{dx} + \frac{J_{+} t_{-}}{D_{+} t_{+}} \right)$$

$$= 2D_{+} \frac{dc}{dx} + \frac{D_{+} t_{-}}{D_{+} t_{+}} J_{+}$$

移项后得:

$$J_{+} \left(1 - \frac{D_{+} t_{-}}{D_{+} t_{+}} \right) = 2D_{+} \frac{dc}{dx}$$

因为溶液中离子的扩散系数与迁移数成正比

$$\frac{D_{+}}{D} = \frac{t_{+}}{t_{-}}$$

故

$$J_{+} = J_{m+} = \frac{2D_{+} t_{-} t_{+}}{1 - \frac{t_{-} t_{+}}{t_{+} t_{-}}} \times \frac{dc}{dx}$$

又可化为

$$\begin{aligned} J_{m+} &= \frac{2D_{+} t_{-} t_{+}}{t_{-} t_{+} - t_{+} t_{-}} \times \frac{dc}{dx} \\ &= \frac{2D_{+} t_{+} t_{-}}{(1 - t_{+}) t_{+} - t_{+} (1 - t_{-})} \times \frac{dc}{dx} = \frac{2D_{+} t_{+} t_{-}}{t_{+} - t_{-}} \times \frac{dc}{dx} \quad (8-19) \end{aligned}$$

同理可导出

$$J_{m-} = -\frac{-2D_{+}t_{+}\bar{t}}{\bar{t}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} \quad (8-20)$$

J_{m+} 与 J_{m-} 两矢量方向相反。

对于 1-1 价电解质的扩散系数:

$$D_{\pm} = \frac{2D_{+}D_{-}}{D_{+}+D_{-}} \quad (8-21)$$

因为

$$\frac{D}{D_{+}+D_{-}} = \frac{1}{\frac{D_{+}}{D}+1} = \frac{1}{\frac{t_{+}}{t_{-}}+1} = \frac{t_{-}}{t_{+}+t_{-}} = t \quad (8-22)$$

所以

$$D_{+} = 2D_{\pm}t_{-}$$

同理

$$D_{-} = 2D_{\pm}t_{+}$$

将式 (8-22) 代入式 (8-19) 得:

$$J_{m+} = -\frac{D_{+}t_{-}}{\bar{t}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx}$$

因为

$$I = F(J_{m+} + J_{m-})$$

所以

$$\begin{aligned} I &= \frac{FD_{+}\bar{t}_{+}}{\bar{t}_{+}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} + \frac{-FD_{+}\bar{t}_{-}}{\bar{t}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} \\ &\quad - \frac{FD_{+}t_{+}}{\bar{t}_{+}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} + \frac{-FD_{+}\bar{t}}{(1-t_{-})-(1-t_{+})} \times \frac{dc}{dx} \\ &\quad - \frac{FD_{+}t_{+}+t_{-}}{\bar{t}_{+}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} = \frac{FD_{+}}{\bar{t}_{+}-t_{+}} \times \frac{dc}{dx} \end{aligned} \quad (8-23)$$

从而导出阳膜的极限电流表达式:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FD_{+}}{\bar{t}_{+}-t_{+}} \times \frac{c_0}{\delta} \quad (8-24)$$

式(8-24)形式上与式(8-16)相似。但极限电流公式的扩散系数应该是电解质的扩散系数 D_{\pm} , 而不是单种离子的扩散系数 D_{+} 和 D_{-} , 因为不同的 D 计算结果将不一致, 尤其对非 1-1 价电解质。同理可导出阴膜的极限电流公式:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FD_{\pm}}{\bar{t}-t_{+}} \times \frac{c_0}{\delta} \quad (8-25)$$

电解质扩散系数的计算可用式(8-26)^[12]:

$$D_{\pm} = \frac{(z_{+}+|z_{-}|)D_{+}D_{-}}{z_{+}D_{+}+|z_{-}|D_{-}} \quad (8-26)$$

式中, z 为离子的价数。

以 NaCl 溶液的极限电流密度为基准来比较其他溶液体系的极限电流密度的大小, 用极限电流系数 $\bar{\Phi}$ 表示, 定义 $\bar{\Phi} = \frac{(i_{\text{lim}}/c)_i}{(i_{\text{lim}}/c)_{\text{NaCl}}}$, 下标 i 代表 NaCl 以外的其他电解质。以阳膜为例来比较极限电流密度实测值 $\bar{\Phi}$ 与理论计算值 $\bar{\Phi}$ 。

$$\Phi' = \frac{\frac{FD_{\pm}c_0}{(t_+ - t_{\text{NaCl}})\delta}}{\frac{FD_{\text{NaCl}}c_0}{(t_+ - t_{\text{NaCl}})\delta}}$$

式中, D_{\pm} 是指该电解质的扩散系数, 其不同于该电解质中阳离子的扩散系数 D_+ 或阴离子扩散系数 D_- 。

假定阳膜的 $t_+ = 1$, 则:

$$\bar{\Phi}' = \frac{D_{\pm}}{D_{\text{NaCl}}} \times \frac{t_{\text{NaCl}}}{t_-} \quad (8-27)$$

D_{\pm} 根据式 (8-26) 计算, 并与 NaCl 的 D_{\pm} 比较得出 $\frac{D_{\pm}}{D_{\text{NaCl}}}$ 。表 8-10 所示为不同体系的极限电流系数。

表 8-10 不同体系的极限电流系数

盐	t_+	t_-	$\frac{D_{\pm}}{D_{\text{NaCl}}}$	$\bar{\Phi}$	Φ
NaCl	0.396	0.604	1	1	1
KCl	0.4906	0.5094	1.24	1.51	1.47
NH ₄ Cl	0.4913	0.5087	1.24	1.50	1.47
LiCl	0.336	0.664	0.85	0.76	0.77
CaCl ₂	0.435	0.562	0.83	0.81	0.82
MgCl ₂	0.410	0.59	0.78	0.73	0.80
Na ₂ SO ₄	0.586	0.614	0.76	0.71	0.75
MgSO ₄	0.399	0.601	0.53	0.45	0.53
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.480	0.52	0.95	0.70	1.10
NaNO ₃	0.412	0.588	0.97	0.93	0.97
NaBr	0.39	0.61	1.01	1.02	1.00

理论计算与文献测定值基本符合, 其中 (NH₄)₂SO₄ 体系误差较大, 因为溶液中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 部分形成 [(NH₄)₂SO₄]⁺ 络合离子, 所以它的扩散系数计算以及电迁移的性能都有变化。

8.5.3 影响极限电流的因素

(1) 温度的影响^[13] 电解质溶液温度每升高 1℃, 电阻率大约下降 2%~2.5%, 大多数电解质溶液的黏度每升高 1℃, 约下降 2.5%, 所以通常扩散系数每升高 1℃, 也增加 2%~2.5%。此外扩散层厚度随温度上升而变薄。严格说来, 水温对极限电流密度的影响并非线性关系。然而大量的研究结果表明, 在电渗析系统固定的情况上, 水温和极限电流密度按线性关系处理可以满足工艺设计的要求, 其经验公式可表示为

$$i_{\text{lim}} = A + Bt$$

式中 A ——水温 0℃ 时的极限电流密度, mA/(cm²);

B ——极限电流密度的温升系数;

t ——水温, ℃。

(2) 溶液体系的影响

① 对于成分不同的电解质体系 (如对于 A⁺、B⁺、Y⁻ 三种离子组成的混合体系) 的极限电流可用下式表达:

$$i_{\text{lim}} = \frac{c_0 (X_A D_{AY} + X_B D_{BY}) F}{(\bar{t}_Y - t_Y) \delta}$$

式中 X_A, X_B ——溶液中 AY 和 BY 的摩尔分数；

D_{AY}, D_{BY} ——溶液中 AY 和 BY 的扩散系数；

t_Y, \bar{t}_Y ——阴离子 Y 在溶液中和膜中的迁移数；

δ ——界面层的厚度；

c_0 ——本体溶液中电解质的浓度。

图 8-16 所示为以 NaCl、KCl 混合电解质的实验结果。

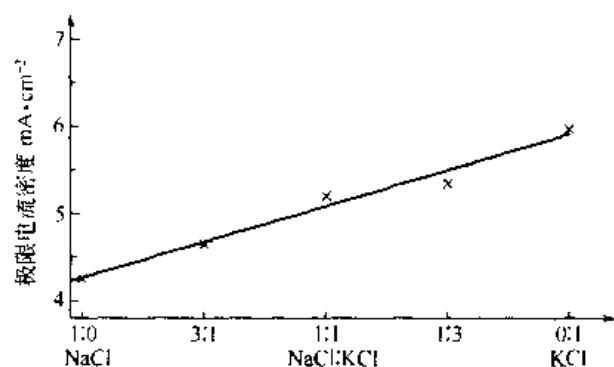


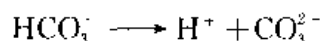
图 8-16 NaCl 和 KCl 的组成比与极限电流密度间的关系

② 对于碳酸氢盐型水质，如 NaHCO_3 ，

其 $t_+ = 0.530$, $t_- = 0.47$, $\frac{D_1}{D_{\text{NaCl}}} = 0.78$ (D_1 为 NaCl 以外电解质的扩散系数)，计算出极限电流密度系数为 0.89，实测值为 0.30，碳酸盐型的极限电流密度最低。

在 NaHCO_3 溶液中，阴离子基本上是以 HCO_3^- 的形态存在的。随着外加电流密度的升高，当脱盐室阴膜侧扩散层内阴离子的浓度降到相当低时，由于 CO_3^{2-} 的淌度比 HCO_3^- 大 60%，并且所带电荷为 HCO_3^-

的 2 倍，因此容易发生类似于水解离的 HCO_3^- 的解离现象：



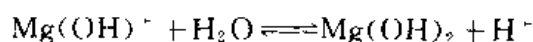
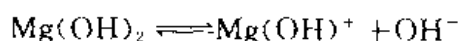
解离出的 CO_3^{2-} 代替 HCO_3^- 传递电荷。由于碳酸氢根离子的解离常数（数量级为 10^{-6} ）比水解离常数（数量级为 10^{-14} ）大得多，所以在脱盐室阴膜面上水解离之前就发生了碳酸氢根离子的解离。故此电流密度可称为碳酸氢根解离极限电流密度。

HCO_3^- 离子较 H_2O 分子提前发生解离的这种特性导致浓缩室阴膜面容易析出 CaCO_3 沉淀。透过阴膜的全碳酸 ($\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) 量急剧增加，相应浓缩液中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子积急剧增大，超过溶度积，故析出 CaCO_3 沉淀。但此时并没有发生水解离现象。因此用电渗析法处理应严格控制在 HCO_3^- 解离极限电流密度以下，绝不可按氯化钠水型那样控制在水解离极限电流密度下操作。

③ 存在促进水解离的离子或物质的体系。如海水电渗析经常发现淡室出口处阳膜表面有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

实验证明，在 MgCl_2 体系中当阳膜极化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀后，淡室里再改通 0.1 mol/L NaCl 溶液进行实验，pH 的变化显著要比原 NaCl 溶液提前出现，再在淡水室通过 EDTA 溶液，清除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，然后再通过 0.1 mol/L NaCl 溶液，此时阳膜的水解离现象又恢复正常^[1]，所以 Mg^{2+} 是导致离子交换膜水解离加剧的催化剂。

在阳膜表面形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 两性氧化物



它具有加速水解的作用，降低水解离的活化能，即降低了水解离的阈值电位。类似的阳离子

还有 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 等。若设法预先从溶液中除去这些离子和及时消除膜上出现的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀,就可延缓或防止水解离的发生和发展。

8.5.4 极限电流密度经验式

推算极限电流密度主要有 Wilson 与 Mason-Kirkham^[1] 两种方法,这两种方法提出的计算式都以试验数据为基础进行整理。Wilson 法为我国所习用。

1960 年 Wilson 提出了如下极限电流密度经验式^[16]:

$$i_{\text{lim}} = kvc_m \quad (8-28)$$

式中 i_{lim} —— 极限电流密度, mA/cm^2 ;

v —— 淡水流速, cm/s ;

c_m —— 淡水进出口平均对数浓度, mol/L ;

k —— 水力学常数。

$$c_m = \frac{c_{\text{di}} - c_{\text{do}}}{\ln \frac{c_{\text{di}}}{c_{\text{do}}}}$$

式中 c_{di} —— 脱盐式进水浓度, mol/L ;

c_{do} —— 脱盐式出水浓度, mol/L 。

由于推导过程中做了很多假设,实践中发现有一定的偏差。我国电渗析工作者,习惯用电渗析的进水浓度、淡水水流速度直接与极限电流强度 i_{lim} 相关联。这样从已知的进水浓度与所要求的产水量便可以直接算出极限电流强度,经验式写成:

$$i_{\text{lim}} = kc_{\text{di}}^m v^n$$

式中, m 为浓度指数 (一般为 $0.95 \sim 1.00$); n 为流速指数 (一般为 $0.5 \sim 0.7$)。

对于定型设计的电渗析器,选定离子交换膜后,上式中各常数主要随原水离子组分和温度的不同而异。原水水型、水温确定后,在一定原水浓度和流速范围内, k 、 m 、 n 为定值。

电渗析进水离子组分不同,对极限电流有很大的影响,可将天然水划分为四种水型。

I-I 价水型。一价 Na^+ 、 K^+ 阳离子和一价 Cl^- 阴离子分别占天然水中阳离子、阴离子总浓度的 50% 以上。

II-II 价水型。二价 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 阳离子和二价 SO_4^{2-} 阴离子分别占天然水中阳离子、阴离子总浓度的 50% 以上。

碳酸氢盐型。 HCO_3^- 占天然水中阴离子的总浓度的 50% 以上。

不均衡价型。不同于上述三种水型的混合离子天然水。

另外,为了获得基准数据,采用人工配制的 NaCl 型水质进行电渗析极限电流试验。 NaCl 水型为纯水中加入 NaCl 制成。

这样,不同的水型可以采用不同的极限电流表达式。

例如,对于我国最常用的 DSA II-1 \times 1/200 型电渗析器 (表 8-7),在 25°C 下,极限电流的计算式为:

NaCl 水型

$$i_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.5446 c_m v^{0.66} \quad (8-29)$$

碳酸氢盐型

$$i_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3^-} = 0.2893 c_m^{0.958} v^{0.658} \quad (8-30)$$

式中, i_{lim} 为极限电流, A; c_m 为淡水进出口平均浓度, mmol/L; v 为淡水流速, cm/s。

NaCl 水型

$$i_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.00593 c_d v^{0.66} \quad (8-31)$$

碳酸氢盐型

$$i_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3} = 0.0047 c_d^{0.558} v^{0.658} \quad (8-32)$$

式中, c_d 为淡水进水浓度, mg/L。

水温对极限电流有明显的影响。在我国水淡化电渗析器采用异相膜的情况下, 电渗析极限电流温度校正经验式为:

$$f = 0.987^{T - T_0} \quad (8-33)$$

式中 f —— 极限电流温度校正系数;

T_0 —— 测定极限电流时的水温, $^{\circ}\text{C}$, 采用本节的经验式或数据时取 25°C ;

T —— 设计运行的水温, $^{\circ}\text{C}$ 。

根据用 NaCl 水型作出的极限电流表达式, 再用极限电流水型系数进行校正, 可以得出用于各种水型的极限电流计算式, 这是目前国内经常采用的推算极限电流的方法。

用上述四种天然水型与人工配制的 NaCl 水型的溶液进行大量的极限电流试验, 然后把数据校正到相同的温度, 就可以统计计算出不同水型天然水的极限电流水型系数, 见表 8-11。

表 8-11 常温下的极限电流水型系数参考数据

水型	NaCl	I-I 水型	II-II 价型	不均价型	碳酸氢盐型
水型系数 ϕ	1.00	0.95	0.66	0.70	0.59

这样推算极限电流的经验式可写成下式, 误差一般在 $\pm 5\%$ 以内:

$$i_{\text{lim}} = k c_m v^{\phi} f \quad (8-34)$$

8.5.5 极限电流测定方法

我国推荐采用 V-A 曲线法测定电渗析器的极限电流。为了排除膜堆因配水不均产生局

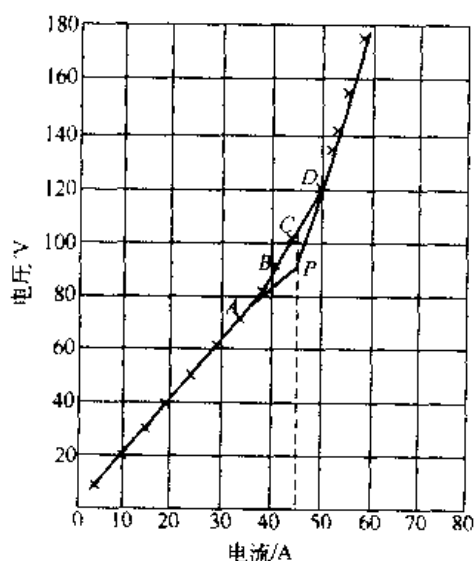


图 8-17 V-A 曲线

部极化, 一般建议将电渗析器组装成一级一段膜堆, 含 100 对膜。采用实际应用的一级一段膜堆进行测试也是可行的。多级多段组装的电渗析器, 用整台测试难以获得准确的数据, 必须分级试验。为排除电极电压波动的影响, 试验前要在膜堆与电极之间插入厚度为 0.2mm 的铜片, 使铜片与离子交换膜接触的有效面积不少于 0.5cm^2 , 以利于导电。这样所测取的电压为膜堆中所有膜对的总电压降。若使用新的离子交换膜, 注意充分转型是很重要的。经过浸泡的离子交换膜, 还需在试验水质下通水、通电 2~4h, 每对膜施加电压在 0.5V 以下, 并每小时倒换电极极性一次。测试时, 还需重新配制所要求的原水。

将被测溶液泵入电渗析器。待溶液浓度和温度恒定、流量稳定, 且淡水、浓水和极水进口压力平衡的情况下, 可通电并记录数据。使用无级可调整流器。初始电压选在每对膜 0.1~0.2V, 以后

每次升高电压的量控制在 0.1V 左右。两次调压的时间间隔为淡水流在隔室停留时间的 3 倍。在其间准确、快速地记录施加电压、相应的电流强度和流量、压力等数据。在适当的电压区间, 采取水样进行分析。至每对膜电压降在 2V 左右时, 即停止试验。

利用所记录的电压、电流数据, 在算术坐标上作 V-A 曲线, 如图 8-17 所示。将图中各点连接成曲线, 作曲线的切线 AP 和 DP 交于 P 点, 由 P 点作平行于 x 轴和 y 轴的直线交曲线于 B、C 两点, C 即为标准极化点, 与 C 对应的电流强度即为极限电流。

图 8-17 中, 曲线 AD 段, 为极化过渡区。在 A 点已开始极化, 所以在海水淡化或高硬水脱盐范围中, 也有的把 A 点或 B 点选作极点化。有时作出的 V-A 曲线没有明显的 AD 段极化过渡区, 这时可直接取两直线的交点为极化点。

8.6 电渗析淡化工艺过程设计

8.6.1 基础计算式

(1) 流速和流量 一个淡水隔室的流量为:

$$F_d = 10^{-3} t W v$$

式中 t 淡水隔板厚度, cm;

W 淡水隔板宽度, cm;

v 淡水流速, cm/s;

F_d 一个淡水隔室的淡水流量, L/s。

若一段膜堆组装 N 对膜, 则膜堆总流量为:

$$Q = 3.6 N F_d$$

从已知的电渗析器的组装形式与产水量, 可以用式 (8-35) 分段计算淡水隔室的水流速度:

$$v = \frac{10^6 Q}{3600 N t W} = \frac{278 Q}{N t W} \quad (8-35)$$

式中 Q 一段膜堆的淡水流量, m^3/h ;

N 一段膜堆的组装膜对数。

(2) 脱盐率

$$\epsilon = \frac{c_{di} - c_{do}}{c_{di}} \times 100\% \quad (8-36)$$

式中, ϵ 为脱盐率; c_{di} 、 c_{do} 分别为电渗析器进口、出口浓度, 取相同浓度单位。

(3) 电流效率 电流效率 η 为电流通过膜堆产生的盐分实际迁移物质的量 (mol) 与通过膜堆的电化摩尔质量数之比。

$$\eta = \frac{ZQ(c_{di} - c_{do})F}{NI}$$

式中 Z 离子电价;

Q 淡水流量, L/s;

c_{di} 、 c_{do} 淡水系统进、出电渗析器的浓度, mol/L;

I 电流, A;

N 组装膜对数;

F ——法拉第常数。

我国在工程应用中，习用如下计算式：

$$\eta = \frac{Z26.8Q(c_{di} - c_{do})}{NI} \quad (8-37)$$

式中， Q 为淡水流量， m^3/h ； c_{di} 、 c_{do} 单位为 mol/L 。

电流效率不直接取决于膜堆电阻和电压降。影响电流效率的主要因素有：

- ① 膜的选择透过性；
- ② 因浓差引起的电解质透过膜的扩散，这与膜的性能和设计所取浓、淡水浓度比有关；
- ③ 因浓差引起水透过膜的渗透和电渗失水；
- ④ 极化状态下引起的 H^+ 和 OH^- 迁移；
- ⑤ 电流通过布水槽的内漏和通过膜缘的外漏以及液流通过布水槽的内漏或膜堆漏水。

所以电流效率不仅是重要的设计计算数据，也是检查膜堆性能的重要参数。

(4) 直流耗电

$$W = \frac{UI}{Q} \times 10^{-3} \quad (8-38)$$

式中 W ——直流耗电， $kW \cdot h/m^3$ ；

Q ——淡水流量， L/s ；

U ——施加膜堆直流电压， V ；

I ——施加电流， A ；

Q ——电渗析产水量， m^3/h 。

8.6.2 四种脱盐流程

电渗析脱盐流程有以下四种形式。

(1) 一次式脱盐流程 一次式是指使用单台电渗析器就能达到制水产量与质量要求的一种简单流程形式。这种系统的优点是可以连续供水，辅助设备少、动力消耗少。膜堆多采用一级多段或多级多段组装。这种流程形式对产水量和脱盐率的调节能力很少，所以多在产水量小而脱盐率要求较高的情况下采用。如一次式小型海水淡化装置或制造纯水和高纯水时用电渗析预脱盐就采用这种流程。

(2) 多级连续式脱盐流程 多级连续式脱盐流程，如图 8-18 所示。淡化给水经多台单级或多台多级串联的电渗析器后，一次脱盐达到预定的脱盐要求，直接排出成品水。该法具有连续出水，管道简单等优点。动力消耗在总电耗中占比例较小。缺点是操作弹性小，在给水中含盐量变化时适应性差。该流程是国内最常用形式之一，常采用电定压操作。根据产水量、原水及产品水水质等要求，可采用单系列多台串联或多系列并联的流程，适用于中、大型脱盐场地。

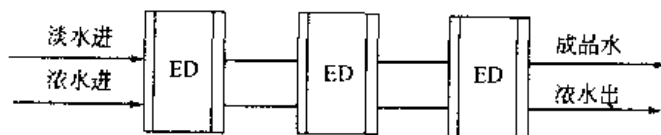


图 8-18 多级连续式脱盐流程

(3) 部分循环式脱盐流程 部分循环式脱盐流程如图 8-19 所示，即电渗析器出口的脱

盐水部分地返回到电渗析器淡水进水槽,使淡水进水浓度降低,从而可以减少串联的级(段)数。当淡水给水浓度或成品水水质要求有较大的波动时,该流程可以通过调节补充水流量、成品水回流量和操作电流密度等来适应其变化。

显然,电渗析器中的淡水流量不等于产水量,可根据具体设计项目的要求选定合适的回流比。此脱盐流程比一次连续式灵活,在进水浓度明显波动的情况下,仍能达到产品水质的要求。但配管复杂,动力耗电比一次式要大。这种流程常采用定电流操作,电流强度取决于进水浓度和流速。

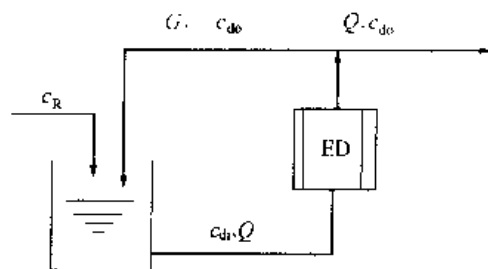


图 8-19 部分循环式脱盐流程

(4) 循环式脱盐流程 循环式脱盐流程如图 8-20 所示。它是将一定量的原水注入淡水循环槽内,经电渗析器多次反复脱盐。

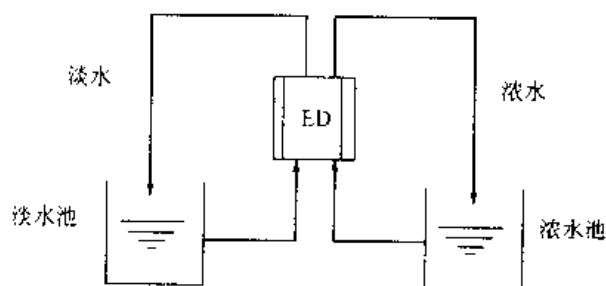


图 8-20 循环式脱盐流程

当循环脱盐到预定的成品水水质指标后,输送至成品水槽。它适用于脱盐深度大,并要求成品水水质稳定的小型脱盐站。该流程适应性较强,既可用于高含盐量水的脱盐,也适用低含盐量水的脱盐,特别适用于给水水质经常变化的场合,它始终能提供合格的成品水。例如流动式野外淡化车、船用脱盐装置

等多采用此流程。其次,小批量工业成品料液的浓缩、提纯、分离和精制也常用之。但它需要较多的辅助设备,动力消耗大,且只能间歇供水。实际装置一般采用定电压操作,即以脱盐终止时极限电流所对应的电压作为操作电压,可保证在整个脱盐过程操作电流密度低于极限电流密度。

8.6.3 流程设计计算

(1) 一次式脱盐流程 对于一级一段组装的电渗析器,可以从给定的产水量计算所组装的膜对数 N 。

$$N = \frac{100Q}{tWv} \quad (8-39)$$

式中 Q ——淡水流量, L/s ;

t ——隔水室流道厚度, cm ;

W ——隔水室流道宽度, cm 。

也可以从产水量和水质计算膜对数 N 。

$$N = \frac{z(c_d - c_{d0})QF}{\eta i A_p} \quad (8-40)$$

式中 z ——离子电价;

Q ——淡水流量, L/s ;

c_d, c_{d0} ——淡水系统进、出膜堆的浓度, mol/L ;

F ——法拉第常数;

η ——电流效率;

i ——操作电流密度, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;

A_p ——单张膜的有效通电面积, cm^2 。

(2) 多级连续式脱盐流程 对于多级连续式脱盐流程来说, 如果串联的一级一段电渗析器组装的膜对数相等, 隔室流速相同, 则在极限电流下每级的脱盐率基本不变, 在计算上可视常数处理。

若单级的脱盐率为 ϵ_p , 要求脱盐系统的脱盐率为 ϵ , 则串联级数 n 可按下式计算:

$$n = \frac{\lg(1-\epsilon)}{\lg(1-\epsilon_p)} \quad (8-11)$$

(3) 部分循环式脱盐流程 部分循环式脱盐流程如图 8-19 所示, 进入电渗析器的液流浓度 c_{di} 不等于原水的浓度 c_R , 且随回流量 G 的增加而降低; 电渗析器的流量也不等于产水量 Q 。部分产水回流的目的在于提高脱盐系统的脱盐率 ϵ , 使其大于电渗析器的脱盐率 ϵ_p , 降低产水浓度的 c_{do} 。从物料平衡可给出如下计算式。

电渗析器进水浓度:

$$c_{di} = \frac{c_R Q + c_{do} G}{Q + G} \quad (8-12)$$

回流量:

$$G = Q \frac{\epsilon - \epsilon_p}{\epsilon_p (1 - \epsilon)} \quad (8-13)$$

以上各式的流量取相同单位, 同样各种浓度也取相同单位。

(4) 循环式脱盐流程 循环式脱盐流程中, 随着淡水循环槽浓度的变化, 系统主要工艺参数不是常数, 为了简化计算, 采用对数平均电流密度 i_m 作为一个批量的操作电流, 并假定电流效率不变, 则所需膜对数计算式为:

$$N = \frac{(c_{di} - c_{do}) Q F}{\eta i_m A_p} \quad (8-14)$$

其中

$$i_m = \frac{i_1 - i_n}{\ln \frac{i_1}{i_n}}$$

式中, i_1 、 i_n 分别表示循环起始和终止电流密度。

在讨论各种脱盐流程所需膜对数时, 没有考虑膜的物化性能在应用过程中的下降, 也忽略了盐的浓差扩散和电渗失水。当处理高浓度原水时, 这是不容忽略的, 产水量中应考虑水迁移项。

8.7 电渗析淡化工程设计

8.7.1 工程参数(水量)计算

(1) 电渗析装置产水量 电渗析装置的产水量由式 (8-15) 确定:

$$Q_p = r_1 r_2 r_3 Q'_p \quad (8-15)$$

式中 Q_p ——电渗析设计产水量, m^3/h ;

Q'_p ——用水高峰期的电渗析平均产水量, m^3/h ;

r_1 ——安全稳定运行系数, 取 $r_1 = 1.1 \sim 1.3$;

- r_1 温度系数, 采用表 8-12 的经验数据, 适用于低浓度苦咸水;
 r_2 自用水量, 包括膜堆清洗、倒极、泄漏等用水, 取 $r_2 = 1.05$ 。

表 8-12 温度系数经验数据 (设 20℃ 时 $r_2 = 1$)^[2]

20℃ 的脱盐率 %	温度 /℃							
	5	10	15	20	25	30	35	40
71.7	1.36	1.2	1.08	1	0.96	0.81	0.77	0.71
70	1.23	1.11	1.06	1	0.91	0.87	0.80	0.77
83	1.13	1.08	1.04	1	0.97	0.93	0.90	0.87
93	1.08	1.05	1.03	1	0.98	0.97	0.95	0.94

除非采用部分连续循环式设计以外, 对于一个较佳的固定系统设计, 电渗析装置产水量的调节能力是不大的。一般可限定 $\frac{Q_p'}{Q_p} \leq 1.25$, 否则难于保证出水水质或水量。对于用水量波动大的现场, 应考虑设计备用系列或备用台。如饮料行业, 用水高峰期持续时间较长, 应直接以高峰期用水量进行电渗析产水量的设计。

(2) 预处理水量 原水需经一级或多级预处理才能进入电渗析器。预处理水量的设计可按下式确定。

$$Q_0 = (Q_p + Q_c + Q_e) a \quad (8-16)$$

式中 Q_0 总预处理量, m^3/h ;
 Q_p 电渗析产水量, m^3/h ;
 Q_c 电渗析浓水排放量, m^3/h ;
 Q_e 电渗析极水排放量, m^3/h ;

a 预处理设备自用水量系数, 一般取 $a = 1.05 \sim 1.10$ 。

极水的排放量与极水组分、极框设计和运行条件有关, 一般可取淡水产量的 5%~20%。

(3) 原水回收率 电渗析装置的原水回收率若从预处理量进行计算更为合适。由于预处理自用水量相差较大, 习惯上常以进入电渗析器的各路水量为依据进行计算, 原水回收率 K 可写成:

$$K = \frac{Q_p}{Q_p + Q_c + Q_e} \times 100\% \quad (8-17)$$

(1) 浓水排放量 脱盐用电渗析器浓、淡水隔板的设计相同, 也就是说在电渗析器中浓水与淡水的流量相等。若将浓水全部排放, 则原水回收率仅有 40% 左右。提高原水收率的关键是减少浓水排放量。

在工程设计上通常采用浓水部分循环的方式来减少浓水排放量。一种方式是将浓水出水部分返回浓水池, 部分作高浓度废水排放, 运行时维持浓水池浓度基本不变, 浓水排出量恒定, 补充到浓水池中经预处理的原水量与浓水排放量相等。采用这种方式时, 极水通常为一个独立的系统, 并对极水采用酸化等措施。另一种方式是浓水部分循环, 但不直接排放浓水废水, 而是将浓水废水部分返回浓水池, 部分返回极水池, 用浓水作极水, 最后以极水废水排放。采用这种方式时极室多采用较高的速度, 若极水放量不够, 仍需从极水池排出少量浓水。

如图 8-21 所示, 浓水池中的浓度 c 由式 (8-48) 计算:

$$c = \frac{(Q_1 \varepsilon + Q_2 + Q_3) c_0}{Q_2 + Q_3} \quad (8-18)$$

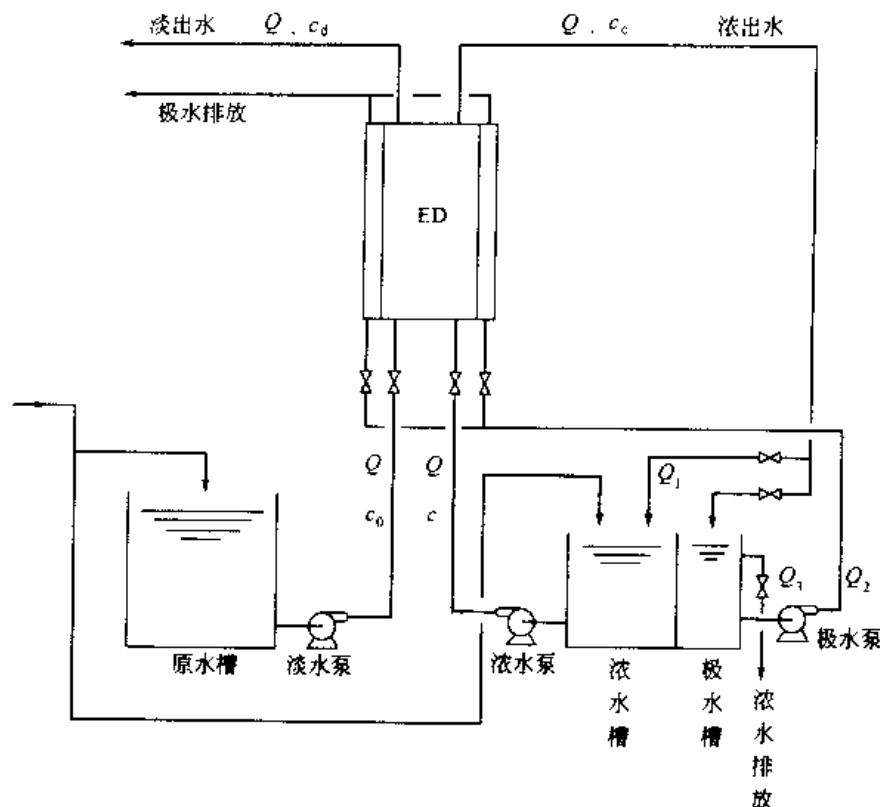


图 8-21 浓水部分循环系统示意

- 式中 c ——浓水池浓度, mg/L ;
 c_0 ——原水浓度, mg/L ;
 Q ——电渗析淡水系统或浓水系统流量, m^3/h ;
 ϵ ——电渗析脱盐率;
 Q_1 ——浓水循环量, m^3/h ;
 Q_2 ——极水排放量, m^3/h ;
 Q_3 ——多余浓水排放量, m^3/h 。

显然

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_2 + Q_3 = Q - Q_1$$

式中, $Q_2 + Q_3$ 为浓水排放总量, Q_3 有时可取为 0。

若定义浓缩倍率

$$B = \frac{c_c}{c_0} \quad (8-49)$$

式中 c_c ——浓水出水浓度, mg/L ;

c_0 ——原水浓度, mg/L 。

则

$$B = 1 + \frac{Q\epsilon}{Q_2 + Q_3} \quad (8-50)$$

提高浓缩倍率, 也就是提高原水利用率的关键在于减少浓水排放量。浓水排放量由电渗析浓水系统所允许的最高浓度所限定。天然水中的 Ca^{2+} , HCO_3^- 在电渗析过程得到进一步的浓缩, 达到一定的浓度会在离子交换膜面产生沉淀结垢。一般用兰格利尔饱和指数

(Langelier Saturation Index, LSI) 作为浓水浓度的控制指标。若 LSI 为正值, 则水溶液为结垢型的; LSI 为负值, 表明水溶液不结垢或腐蚀倾向。常规电渗析系统, 浓水 LSI 不大于 0。EDR 系统 LSI 可允许高达 2.2。在电渗析系统中, 可通过增加浓水排放量来减小 LSI。在预处理中去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 或向浓水系统加入化学药品, 如防垢剂和酸等, 也可以降低 LSI。

处理高硬度高硫酸根型的天然水时, 要十分注意控制 CaSO_4 的沉淀。 CaSO_4 难以酸洗去除。在预处理步骤中去除部分 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 或在浓水流中加入六偏磷酸钠可以在较小浓水排放量下保证膜堆不结垢。六偏磷酸钠可使 CaSO_4 暂时成为稳定的胶体状, 使 CaSO_4 的溶度积由 $K_{sp} \leq 1.9 \times 10^{-4}$ 提高到 $K_{sp} = 10 \times 10^{-4}$ 。六偏磷酸钠的加入量为 5~10mg/L。

(5) 极水 极水流速的选取应考虑能利用冲出电极反应的产物, 并保持极水压力与浓、淡水压力相平衡。极水流速一般选取 20~40cm/s, 在海水或高硬苦咸水淡化中, 若极水不加酸化措施, 甚至可以用于 50cm/s 以上。使用板状电极时, 常增设湍流促进器。减小极框的厚度可降低极区电压。

极水的选用常见有以下三种方式。

① 原水作极水。在天然水电渗析脱盐中这种方式较少采用。若采用这种方式, 则预处理水量大, 原水回收率低, 仅在原水水源丰富且原水为高硬、高硫酸根水型时采用。海水淡化、海水浓缩制盐时, 电渗析极水多选用原海水。

② 浓水作极水。这是天然水脱盐中通常极水选用的方式 (图 8-21)。

③ 采用阴极水单独循环的方式, 常向极水中加入 HCl 或 H_2SO_4 , 调节 pH 为 2~3, 以防止阴极室产生沉淀结垢。

电渗析阳极排出的 O_2 与阴极排出的 H_2 积累到一定的浓度, 遇明火即可爆炸, 加之考虑 Cl_2 的有害影响, 电渗析装置安装车间在设计上应保证其具有良好的通风条件, 中、大型场地应安装排气设备, 电渗析极水出口可置于室外, 或将极水废水进行中和处理或采用废气吸收措施。

8.7.2 进水水质要求

为防止膜堆污染及隔室堵塞, 保证电渗析系统安全稳定运行, 我国提出了如下电渗析器进入水水质指标^[1]:

- ① 水温 5~40℃;
- ② 耗氧量 <3mg/L (KMnO_4 法);
- ③ 游离氯 <0.2mg/L;
- ④ 铁 <0.3mg/L;
- ⑤ 锰 <0.1mg/L;
- ⑥ 浊度 <3mg/L (1.5~2.0mm 隔板 ED);
<0.3mg/L (0.5~0.9mm 隔板 ED);
- ⑦ 淤塞密度指数 $\text{SDI} < 3 \sim 5$ (ED);
 $\text{SDI} < 7$ (EDR)。

使用淤塞密度指数测定仪 (也称污染指数测定仪) 来测定 SDI, 承压罐内采用孔径 0.45μm 直径 47mm 的微孔滤膜。在测试系统中通入氮气, 保持在恒压 0.21MPa 下过滤原水, 记下初始滤出 50ml 所需时间 t_0 , 保持继续滤水, 待 10min (含 t_0) 以后, 再继续滤出

500ml 水样的时间为 t_{10} ，用式 (8-51) 计算 SDI：

$$SDI = \left(1 - \frac{t_0}{t_{10}}\right) \times \frac{100}{10} \quad (8-51)$$

8.7.3 预处理系统

预处理方式的选择应考虑原水的来源。地下水处理比较简单，一般可用砂滤器过滤。地表水的处理比较复杂。一般应采用加氯、凝聚、澄清、过滤流程。澄清器的出水口游离氯应维持 0.1~0.5mg/L。地表水和地下水预处理后，当采用 0.5~0.9mm 隔板电渗析器时，在进入电渗析器以前通过 10~20 μ m 的精密过滤器。

国内外报道的部分原水预处理系统汇集于下，供选用参考。

(1) 地下水→一级过滤→电渗析 作为一级过滤器的是砂滤器或双介质过滤器。地下水多采于深层，比较洁净。

(2) 地下水→一级过滤→二级过滤→电渗析 作为一级过滤器的是砂滤器或无阀滤池，作为二级过滤器的是精密滤器、微孔管过滤器等。这种系统用在地下水水质较浑、悬浮物较多的情况。

(3) 自来水或净化污染水→活性炭→过滤→电渗析 这种系统主要用于含有少量有机物的原水，活性炭用于除去原水中的有机物，之后的过滤器可以是精密过滤器，防止活性炭细微颗粒等机械杂质进入电渗析器。美国、日本等以次一级生化处理厂出水为原水的电渗析处理系统也按此系统进行试验。

(4) 地下水→曝气 $\xrightarrow{\text{加 Cl}_2}$ 活性炭→滤筒式过滤器→电渗析 这种系统用来除去水中的 H_2S ，加氯都是起这个作用。活性炭用来除去微量的 H_2S 、胶体硫以及游离氯。

(5) 地下水→曝气 $\xrightarrow{\text{加石灰}}$ 凝聚、沉淀→过滤→电渗析 这种系统用来除去水中的硬度及铁，曝气可除去水中的 H_2S 及铁。加石灰凝聚、沉淀并过滤用来除去水中的暂时硬度，它用于原水水质较差的情况下，含铁及暂时硬度高的水。

(6) 地下水→曝气 $\xrightarrow{\text{加石灰}}$ 凝聚、沉淀→过滤→活性炭→滤筒式滤器→电渗析 这种系统是由系统 (5) 发展而来的，可用来除去水中的 H_2S 、胶体硫和硫化铁。美国 Ionics 公司曾报道某地苦咸水含 H_2S 量 190mg/L，也能用曝气、通氯或加石灰去除。

(7) 地下水 $\xrightarrow{\text{加石灰和苏打}}$ 凝聚、沉淀→过滤→电渗析 这种系统用来除去水的硬度和铁、锰。一般认为，这种系统在处理地下水具有典型性，工程投资较低。

(8) 地下水→弱酸阳离子交换→强酸阳离子交换→电渗析 此系统用离子交换作为预处理，除去水中的大部分硬度和部分碱度。由于大部分阳离子全部转化为 Na^+ ，电渗析的极限电流可以提高，在电渗析器内不产生水垢。在地下水进入离子交换之前，设有沉淀池以除去水中的细沙等杂质。

(9) 河水 $\xrightarrow{\text{加 Cl}_2}$ 凝聚、沉淀→过滤→活性炭→滤筒式滤器→电渗析 此种系统用于受工业污水污染的水源。加 Cl_2 杀灭微生物和细菌，凝聚、沉淀和过滤除去水中的大部分悬浮物及胶体，活性炭吸附除去水中的有机物，精密过滤除去细小悬浮物。

(10) 河水→拦污栅→自动转筛 $\xrightarrow{\text{加 Cl}_2}$ 沉淀→凝聚、沉淀→过滤→电渗析 此种系统用

于很脏的地面水,除含大量悬浮物和胶体物质外,并含有许多漂浮杂质,这些杂质借栅筛、沉淀、凝聚沉淀过滤等除去,水中的有机物加 Cl_2 使其氧化分解。

目前天然水淡化直接使用超滤或微滤作原水预处理的报道很少,其中产水成本是考虑的因素之一。较洁净的无机物废水可直接用微滤作预处理,这种料液一般不需要氧化杀菌。小型电渗析装置为减少体积或占地面积,可用微滤或超滤器作预处理。反渗透海水淡化以超滤作预处理的应用实例,可为在电渗析系统中的应用提供技术和经济数据。

8.7.4 场地布置

脱盐场地包括由电渗析器组成的脱盐部分、原水吸取和预处理部分、水的输送管路和贮水池以及配电、控制和整流器等必需的生产运行设备;此外,从运行管理和维护考虑,还应设有酸(盐、碱)清洗系统、水质分析台以及设备安装、维护和备件、药品贮备的场所。场地的总体布置,就是使这些部分在占地面积小、操作管理方便、运行安全可靠、投资费用少等前提下合理地组合在一起。目前国内尚未形成统一的场地设计规范,以下仅提出场地布置的一些建议。

(1) 电渗析脱盐部分 这一部分由主体设备电渗析器组成。小型场地可将电渗析器、预处理设备及后处理设备(包括离子交换器)合建在同一室内。产水量小于 $200\sim 500\text{m}^3/\text{d}$ 的,多采用多级多段组装的电渗析器。中、大型场地可建造专门安装电渗析器的运转室,适于选一级一段组装的大型电渗析器。

电渗析器之间和电渗析器与其他设备和构筑物之间应保持一定的距离,以方便操作管理和维修。这个距离以电渗析器压紧以后和本体直接相连部件的外缘部分计起。电渗析器之间的距离可分两种情况考虑。一是在固定支架上就地安装的情况。对于立放电渗析器来说,系列内各台之间的距离应尽量缩小,能方便两台之间接管连接就可以了。两台电渗析器若取直管连接,距离可取 $0.4\sim 0.6\text{m}$,若取弯管连接,即保证每台电渗析器膜堆内部水流都自下而上,则距离可取 $0.9\sim 1.1\text{m}$ 。系列之间的距离可取电渗析器的高度(不含支座高度)的 $1.5\sim 2.0$ 倍,以便于翻转放平。平放电渗析器系列之间和系列各台之间都可取为电渗析器宽度的 $2.0\sim 3.0$ 倍。另一种情况是电渗析器在专用场地上安装,然后吊装就位,则不论是立放或平放的电渗析器只要和周围的电渗析器保持大约 $0.8\sim 1.0\text{m}$ 的距离就可以了。人们经常提到的立式放置的电渗析器占地面积小就是指的这种情况。一般取系列之间的距离大于系列内相邻两台之间的距离。

若车间墙壁上不设置管道、阀门,或仅设置高位管架,作为通行检修的通道,电渗析器与墙内壁的距离可取 $1.0\sim 1.3\text{m}$,非通行通道不应小于 0.4m 。

小型场地多种设置布置在同一房间内时,电渗析器、水箱、整流器之间的距离不应小于 2.0m ,水泵也应考虑尽量与运转室隔开。

电渗析器的进水压力必须保持稳定,应设有专门的供水泵或高位水池供水,进水管路应安装阀门、流量计和压力表。

采用定期调换电极极性的运转方式时,多台或多系列并联的电渗析器,宜采用在母管上装置调向阀门。电渗析器起始运行压力一般控制不超过 0.20MPa 。为了深度脱盐而采用多台串联时,若进水压力过高,可设置中间水箱以接力供水。直接采用中间升压泵的设计要慎重,必须同时设置运行故障的报警和控制系统。采用 $400\text{mm}\times 1600\text{mm}$ 的电渗析器,一般一个串联组含电渗析器为 $3\sim 4$ 台,采用 $800\text{mm}\times 1600\text{mm}$ 电渗析器时,一般一个串联组为

2~3 台。

为防止电化腐蚀和漏电，在预处理设备进水阀门以前的管路可采用金属管，进水阀门以后与电渗析器相连接的管路应采用工程塑料管和衬胶管。电渗析器进水前段应设置冲洗排水阀。开泵时此阀门应开启状态，以排除管道中的存水，避免将水锈带入电渗析器。我国许多中、小型场地，在预处理设备出水阀以后，通常采用 UPVC 或 ABS 管路。小型电渗析器的本体连管大都采用增强塑料软管。

与电渗析器进、出水口直接相连的管段，采用可伸缩的软管或曲绕接头，可避免因拆装错位给安装接管带来的麻烦。为防止设备停运时膜内部形成负压使设备变形，在电渗析器出口的最高位置设有真空破坏阀。另外，电渗析器不准有背压。

应设置酸（盐、碱）洗设备和管路系统以及反冲洗管路系统。有的场地在反冲洗时，采用同时加入空气的方法。

要考虑电渗析器备用数量。组装 3~5 台的场地可备用一台电渗析器及部分部件。对于大型场地，特别是如发电厂等供水不得中断的场地，也可考虑安置一备用系列。

中、大型场地可设置校验台，供水管路可与主供水管路连在一起，出水管路可返回原水池。将经过维修或拆洗重新组装好的电渗析器先就位于校验台位置，进行压力、流量、脱盐率、电流效率等主要参数的实验检查，认为合格后再吊装到运行位置投入应用。

(2) 预处理 从取水开始，设备应尽量按多级预处理及脱盐流程的顺序进行布置，力求节约管路、布置紧凑。无阀滤池、大型机械过滤器和不需要经常维修的设备宜建在室外，在寒冷地区要采用防冻措施。在炎热地区，室外塑料接管不得曝晒，可设置在地沟内。规模小的预处理设备可建在室内，可采用与电渗析脱盐部分同层楼面或不同层楼面的布置形式。若采用不同层楼面布置，预处理设备应布置在底层。为防止外来的金属离子进入电渗析器，钢壳过滤器普遍要用衬胶处理。所建水池也要采用防腐蚀和防渗漏措施，常采用瓷砖或塑料板衬里、喷涂树脂的方法。贮水槽可用不锈钢或工程塑料制作，钢板焊接而成的必须采取防腐措施。

(3) 管道系统 场地管道系统的布置应考虑安装、检修方便和生产运行安全，并注意整齐和美观。中、小型场地，所用管径小，管道数量小，通常采用设支架沿墙明敷的方式。这种方式安装、检修都较方便，造价也低。对于中、大型场地，可设置管沟敷设，这种方式管道集中，排列整齐，但检修不够方便。

有的中、大型场地，由于产水量大，管道数量多，加之采用自控或部分自控措施，倒极用管路和气动控制管路繁杂，可设置管廊集中布置。这种布置投资较大，但电渗析运转室显得整齐。

(4) 配电部分 这一部分主要包括整流器和配电控制柜。这些设备应集中安置在环境干燥和通风、采光良好的控制室内。电渗析运转时，由于存在不可避免的膜堆少量渗漏水或拆洗部件的大量冲洗水，使得整个环境湿度较大。控制室内通常布置配电或控制设备，所以防潮、防溅水问题必须特别注意。

除少部分用于海岛和舰、船的电渗析装置用直流发电机发电以外，电渗析所用直流电一般来自整流器。国内已建成的场地普遍采用无级调压的三相桥式全波硅整流器。在采用可控硅整流器时，应注意可控硅的导通角与整流器额定电压之间的关系。即在设计可控硅整流器时，其额定电压、额定电流值应与电渗析器的所需值基本一致。交流电输入整流器应通过隔离变压器，使所连接的电渗析器与外部动力电网不形成电流回路，以保证用电安全。整流器

的输出应有正、负极开关，或自动调换极性的装置，还应装有稳流和过流保护装置。

电渗析器的供电是一个非常重要的问题。它由电渗析本体在该应用条件的极限参数所制约，供电电流都低于极限电流值。使用多台并联电渗析器可采用分台供电的方式。多台串联的电渗析器，因每台的参数不同，应采用分台供电的方式。多系列多级串联的电渗析器，如整流器容量允许，也可同一整流器连接两台进水浓度相同的电渗析器。

脱盐场地在所有设备安装完毕以后，要进行调试。为满足对电渗析器做极限电流的需要，应设置一台大容量的整流器，其输出的电压电流比正常应用时的操作电压电流大两倍左右。设置校验台的场地，这台大容量的整流器可与校验台连接。

8.8 电渗析系统和运行

8.8.1 操作参数的选取与调整

电渗析淡化装置运行中的常故障是极化沉淀。极化沉淀会造成严重后果：电流效率降低、膜面结垢使膜堆电阻上升、进水阻力增加、产水量和水质下降、膜使用寿命缩短，甚至沉淀结垢可堵塞部分进水隔室，使运行被迫停止。所以从系统设计到运行管理始终把防止极化沉淀放在首位考虑，以保证装置稳定经济运行，其关键措施是合理设计原水预处理系统和正确选取电渗析装置操作参数。电渗析的操作电流密度要低于极限电流密度，操作电流密度一般取极限电流密度的70%~90%。对于高硬度或高碱度的原水，可取其下限；对于稀释的海水型的原水可取其上限。采用EDR装置，允许采用接近极限电流密度的操作电流密度。起始操作电流的选取最为重要，它是判断参数变化和装置发生故障与否的根据，以现场实用原水对装置测定的极限电流量为准确。

随着电渗析装置运行时间增长，操作参数会发生缓慢变化，表现为膜堆电阻增加、进水压力上升等，这属于正常现象。设计和操作都合理的系统，应做到电渗器一年不拆洗、离子交换膜使用寿命在3年以上。这需要及时调整操作参数，并进行必要的就地清洗。不管是手动运行还是自动控制运行，操作参数变化后的调整可依照如下的原则。

(1) 电流上升时

- ① 淡水系统浓度上升，而浓水系统浓度不变，电压勿需调动；
- ② 浓水系统浓度上升，而淡水系统浓度不变，则需降低电压，使电流恢复到额定值；
- ③ 浓、淡水系统浓度不变，流量上升，电压一般不用调动；
- ④ 浓、淡水系统浓度及流量均无变化，而脱盐率下降，可能是浓、淡水互漏或膜破裂，要停机检修。

(2) 电流下降时

- ① 浓水系统浓度下降，而淡水系统浓度不变电流下降不超过10%，一般电压无需调动，超过此范围，可将电流调到额定值；
- ② 淡水系统浓度下降，而浓水系统浓度不变，电压无需调动；
- ③ 浓、淡水浓度均无变化，而流量下降且不超过额定值的5%~10%，可无需调动，超过此范围，应将流量调到额定值；
- ④ 浓、淡水系统的浓度和流量均无变化，而脱盐率持续下降，可能膜堆发生了局部极化，应首先采取就地清洗措施，若效果不大，应拆槽清洗。

(3) 进水压力升高时 如脱盐率不变, 可继续运行, 如压力升高 30%~50%, 且脱盐率下降, 流量调不到额定值, 要就地清洗或拆槽清洗。

就地清洗是指用清洗液在膜堆内循环清洗的方式, 电渗析器不移位、不拆槽, 分酸洗和碱洗两种方法, 在流程上需预先设计清洗管线、循环槽和泵。

① 酸洗是消除沉淀的有效方法。酸洗周期根据除盐率下降的具体情况而定, 一般为 1~4 周一次。国内酸洗一般采用浓度为 1%~2% 的盐酸, 若浓度大于 3%, 会使离子交换膜受损。酸洗一般采用循环酸洗法, 浓水、淡水与极水室酸洗分开进行, 防止电极大块沉积物冲进膜堆。酸洗系统设有酸洗槽和耐腐泵。酸洗时间一般为 1~2h 或酸洗到进出电渗析器的酸液 pH 值不变为止。酸洗后用清水冲洗到进出水的 pH 值相等。清洗结束后, 把淡水、浓水和极水阀门缓慢打开, 调整到额定值, 然后再升高电压到工作电压, 淡水经检验合格后即可继续供水。

② 对有机污染物和有机沉淀物进行碱洗或盐碱洗。盐碱洗液由 9% NaCl 和 1% NaOH 组成, 碱洗时间 30~60min, 升温效果更好, 如 30~35℃。结束后应用清水冲洗到进出水 pH 值基本不变为止。

若同时要酸洗, 必须在碱洗后, 用清水清洗合格后才能进行。碱洗和酸洗可用同一系统分别进行, 一般不必另设装置。若酸洗、盐碱洗效果达不到预定要求, 应把电渗析器拆开清洗, 重新组装使用。

8.8.2 控制沉淀物生成

电渗析进水达到进水水质指标, 并在极限电流以下操作, 仍有可能产生沉淀析出。膜浓水侧扩散层中的浓度高出主体溶液两个数量级, 沉淀首先在浓缩扩散层中产生。常用以下方法控制沉淀: ① 控制原水回收率, 即控制浓缩液最高浓度。海水淡化原水回收率一般为 40%~50%, 苦咸水为 75% 左右。这影响了原水利用率, 好处是降低了膜两侧的浓度差, 利于提高电流效率; ② 浓水、极水以 HCl 酸化, 调整 pH4~6, 这是硬度、碱度较高的苦咸水淡化通常采用的方法, 特别是 HCO_3^- 水型的原水; ③ 加入阻垢剂, 防止沉淀。

如果在前处理中部分去除硬度和碱度离子可获得更好的效果, 如下两例。

【例 8-1】^[16] 建于利比亚班加西市 19 200m³/d 电渗析脱盐装置采用如下流程: 井水→弱羧酸阳离子交换→电渗析→后处理→生活用水。

鉴于原水暂时硬度和 SO_4^{2-} 含量较高, 为了提高原水回收率, 又不使浓水室中产生沉淀结垢, 在原水进入电渗析器前, 采用弱羧酸阳离子树脂预软化, 其有以下优点。

① 羧酸树脂与阳离子的交换顺序是 $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, 交换过程主要除去 Ca^{2+} 和少量的 Mg^{2+} , 并除去 HCO_3^- 碱度。 HCO_3^- 转化为可溶性 CO_2 。



这样原水中总离子含量就减少了, 减少的量相当于原水中碱度的量。又因为树脂主要除去 Ca^{2+} , 这样就减少了形成 CaSO_4 沉淀的条件, 可使浓水浓度提高到一个较高的程度。

② HCO_3^- 比 Na^+ 、 Cl^- 迁移性能要差, 预先除去迁移性能较差的离子, 可允许电渗析使用较高的操作电流密度, 获得较高的脱盐率。

③ 弱的羧酸树脂再生容易, 稍有过量的酸存在, 就可以有效地再生, 再生费用较低。

【例 8-2】^[19] 建于意大利布林迪西市 5000m³/d 电渗析脱盐装置采用如下流程: 原水→

弱酸树脂→强酸树脂→电渗析→强酸树脂→弱碱树脂→脱 CO_2 →生活用水。其特点是电渗析脱盐段操作电流密度高,整个系统操作灵活,适当改变运转流程,可将不同的原水淡化为合格的饮用水。

电渗析前置离子交换段为原水预处理段。原水首先进入羧酸阳离子交换器以除去全部 HCO_3^- 和部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,接着进入 Na^+ ,使原水中的主要成分变为 NaCl 。两种树脂的用量比取决于原水中碱度与硬度的比。羧酸阳离子树脂用少量的酸就可以转换成 H^+ 型,再生羧酸树脂的用酸量低于过去常用的向电渗析浓水加酸调节 pH 的量。磺酸树脂用电渗析浓水中的 NaCl 再生成 Na^+ 型。原水经过前置离子交换以后,含盐量大约降低了10%,而且降低的全部为硬度和碱度离子,因此下段电渗析过程中阴膜上的极化沉淀将大大减轻。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换成 Na^+ 也降低了过程电阻,即减少了脱盐过程的功率消耗,同时允许电渗析在较高的操作电流密度下运转,以获得较高脱盐率。

8.8.3 EDR 运行方式

美国 Ionics 公司将其开发的10~30min自动倒换电极极性并同时自动改变浓、淡水水流流向的电渗析称为EDR (Electrodialysis Reversal)。国内外目前大型电渗析苦咸水淡化装置、初级纯水制备装置几乎都采用EDR,它比2~4h定期调换电极极性操作方式对克服极化沉淀更为有效,EDR具有如下优点。

- ① 每小时3~4次破坏极化层,可以防止因浓度极化引起的膜堆内部沉淀结垢。
- ② 在阴膜朝阳极的面1.生成的初始沉淀晶体,在没有进一步生长并附着在膜面上以前,便被溶解或被液流冲走,不能形成运行障碍。
- ③ 由于电极极性频繁倒换,水中带电荷的胶体菌胶团的运行方向频繁倒换,减轻了黏泥性物质在膜面上的附着和积累。
- ④ 可以避免或减少向浓水流中加酸或防垢剂等化学药品。
- ⑤ 运行过程中,阳极室产生的酸可以自身清洗电极,克服阴极面上的沉淀。
- ⑥ 比常规倒极电渗析操作电流高,原水回收率高,稳定运行周期长。

8.8.3.1 EDR 装置工艺流程

EDR装置和常规倒极电渗析管路设计相同。因频繁倒极时,需要同时调换浓、淡水的水流系统,所以水流要以电磁阀或气动阀控制。图8-22所示为多级连续式EDR装置流程示意。经前级处理的原水,由给水泵打入 $10\mu\text{m}$ 的精密仪器,再分配给浓、淡和极水系统。淡水系统水流为串联连续式。浓水系统水流为循环式,一部分水量排放,循环部分的水量在浓水泵前进入浓水系统,与原水相混合,倒极期间的不合格淡水返回原水池。运行时,电渗析阳极出水 and 阴极出水混合后排入极水箱,在极水箱中混合后排放。阳极过程产生的氯气和氧气及阴极过程产生的氢气也被极水带入极水箱,在极水箱上安装小型脱气机,将这些气体排出室外。

8.8.3.2 提高原水回收率的措施

(1) 浓水循环 EDR装置以倒极周期内不产生附着在膜面上的沉淀为最高浓度控制指标,所以浓水允许的最高浓度比常规倒极电渗析要高,大部分浓水可以循环使用。标准的EDR装置不采用加化学药品来防止沉淀的方法。增加倒极频率可允许更高的浓水浓度,从而得到更大的原水回收率,一般EDR的原水回收率可达80%~85%。在处理含 CaSO_4 或 HCO_3^- 过高的水时,向浓水系统加入六偏磷酸钠或酸,对控制沉淀结垢非常有效,并可使

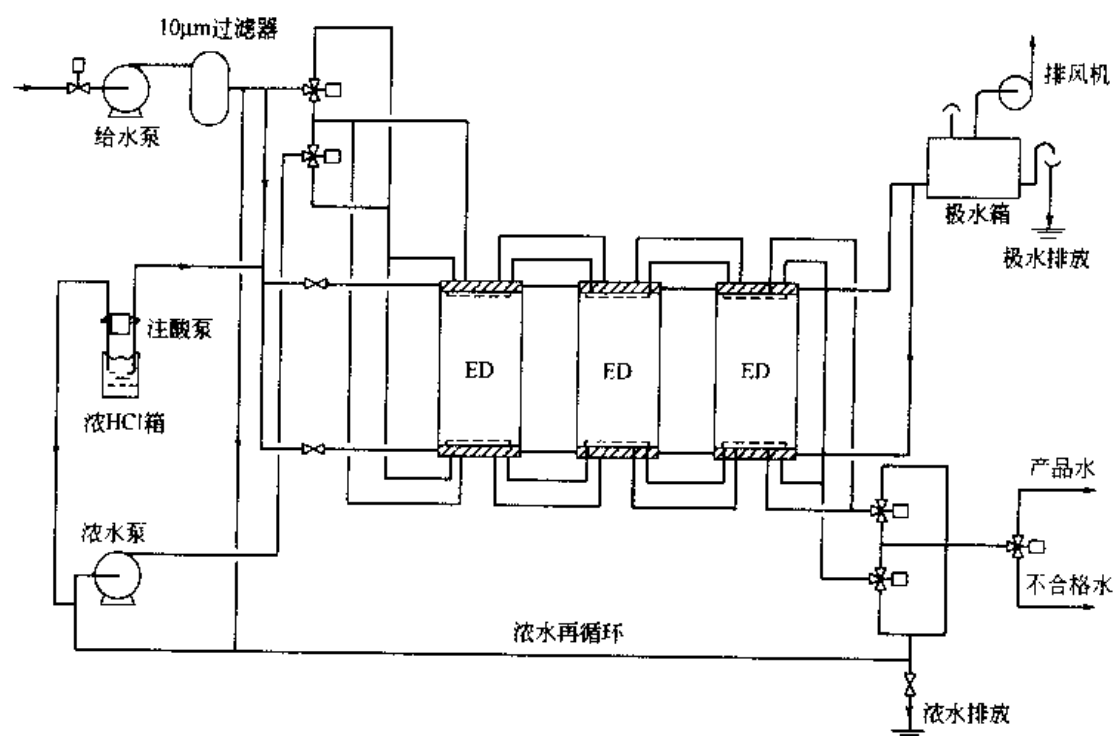


图 8-22 多级连续式 EDR 装置流程示意

原水回收率提高到 90%。

(2) 分级倒极 EDR 倒极期间，膜堆的脱盐水流和浓缩水流要进行交换，原浓水室的浓水要降低到产品水要求才能排入淡水池，这期间不合格的淡水要返回原水池中。20 世纪 70 年代 EDR 应用初期，是将 EDR 装置串联的各级同时倒换电极极性。以标准的 EDR 系统来说，15min 倒换一次电极，倒换时间 90s，即在运行中有 1/10 的时间不能生产合格淡水。20 世纪 80 年代初以后，EDR 装置采用分级倒极，其程序是从装置进水阀门开始依次进行调向。对于每一级来说，进水阀门换向、倒换电极极性、出水阀门换向分别进行控制；对于系统来说，以第一级进水阀门换向后，水流流至哪一级，哪一级才进行换向。即在这样短的倒极时间内，最后一级或几级的容水量仍能作合格淡水排出，缩短了排放不合格淡水的時間，也降低了不合格淡水的浓度，使之不再作废水排放，返回到原水池中，从而提高了原水的回收率。当然，这需要较高的自控技术才能实现。

(3) 调整倒极频率 EDR 装置自动倒极频率是可以调整的。工业用大型 EDR 装置的倒极周期一般在 15~30min 之间。我国研制的小型纯水 EDR 装置，倒极周期在 15~60min 之间，在多数应用现场，延长运行周期也能保证装置稳定运行，这就缩短了产生不合格淡水的時間，提高了原水的回收率。

EDR 装置在自身清洗阴极沉淀方面有突出的特点。电极极性倒换以后，新的阳极原来的阴极。阳极过程产生的酸有助于溶解附着在电极和极室中的沉淀物质。为了使阳极水酸性更强，应使阳极水大部分时间处于不流动状态，以增加 H^+ 浓度，使 pH 值低于 2~3。阳极产生的气体会在极室聚集，增加了电极过程电阻，这就增加了电极区电压降。为减轻这一问题，使阳极水短时间流动，冲击这些气体，以液流带出极室。极室可以设计得很薄，厚度 3mm 就可以了。阴极水流速度较高，便于冲击出沉淀物。EDR 的极水用量为原水的 5% 左右。

8.9 应用实例

8.9.1 沙漠苦咸水淡化车

国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心在1986年11月与兰州石油机械研究所联合开发了车载式日产40t淡水沙漠电渗析苦咸水淡化装置。该装置采用二系列批量循环式电渗析脱盐技术,适用于10 000~20 000mg/L的沙漠高盐度苦咸水淡化,适于处理沙漠石油钻井队生活用水或钻井泥浆用水。

图 8-23 所示为 DHS40-1 型电渗析沙漠苦咸水淡化车脱盐部分的工艺流程。苦咸水经供水泵从抽水罐中抽出，送入加热沉降罐，经沉降加热后由苦咸水循环泵送入电渗析器，经电渗析器淡化后将淡化水送入淡水贮罐。

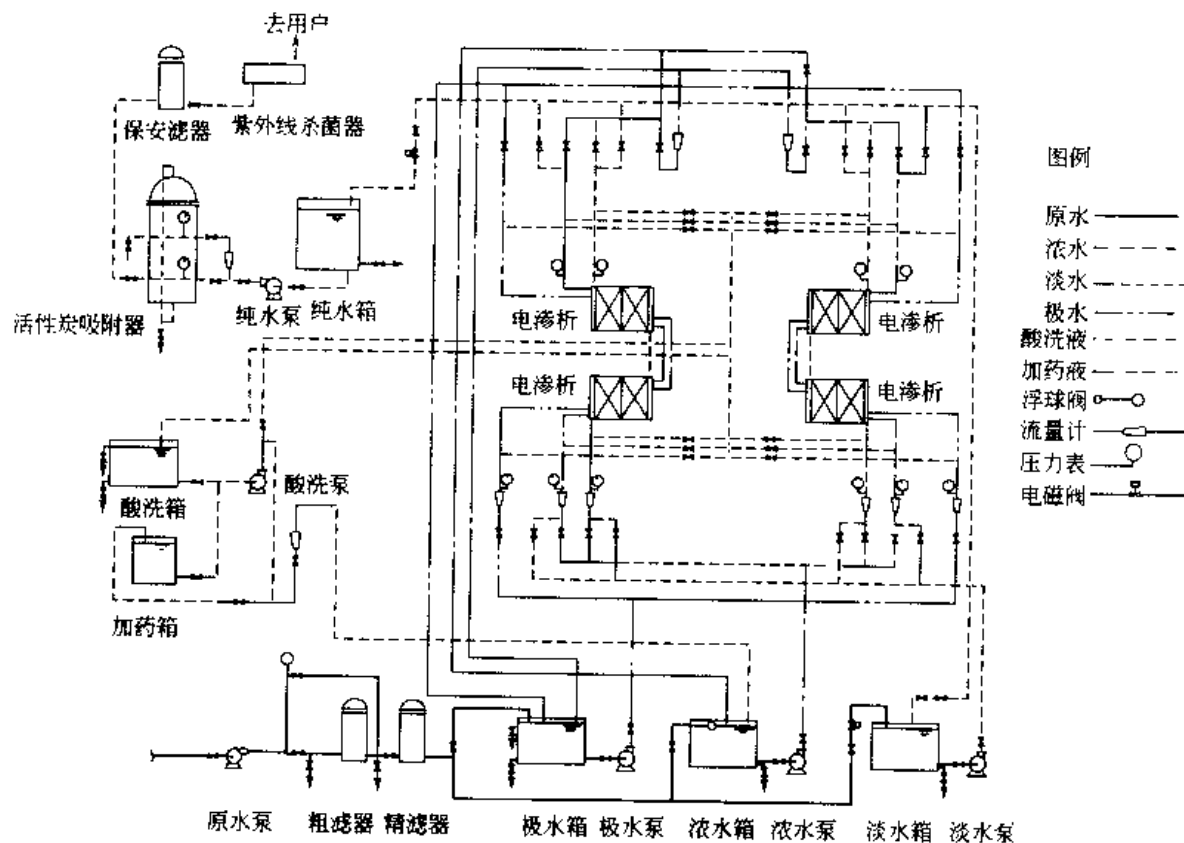


图 8-23 DHS40-1 型电渗析沙漠苦咸水淡化车脱盐部分的工艺流程

脱盐部分设备集装于恒温机房撬装内，包括两套4台电渗析器，浓水箱、极水箱、淡水箱、酸洗箱、泵、可控硅整流器及操作控制台。整个系统安装在9个撬座上，外加一个苦咸水吸水槽。撬装坚固，便于在沙漠地区运输。整个系统可在沙漠中全年全天候操作。

该装置采用针对沙漠高浓度苦咸水淡化研制的 400mm×1200mm 高电流密度电渗析器, 每台一级二段 250 对膜组装。

沙漠钻井苦咸水淡化装置于1986年11月8日通过鉴定，并交付使用。此后有十余套装置投入现场应用，新疆沙漠钻井苦咸水与淡化水水质的分析结果见表8-13。

表 8-13 新疆沙漠钻井苦咸水与淡化水水质分析结果

分析项目	苦咸水 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	淡化水 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	脱除率 %
钠(Na)、钾(K)	10 773.57	164.96	98.5
钙(Ca)	1891.30	9.62	99.5
镁(Mg)	634.85	4.13	99.3
氯化物(Cl)	20 811.77	201.50	99.0
重碳酸盐(HCO_3)	349.81	54.92	84.3
硫酸盐(SO_4)	1035.85	67.78	93.5
总矿化度	35 528.55	503.01	98.6
pH 值	7.4	6.9	

8.9.2 海水淡化装置

淡水日产量为 200t 的海水淡化装置于 1981 年 6 月在我国西沙某岛建成并投入运行, 结束了采用轮船向该岛运输淡水的历史。流程设计为: 海水→预处理→电渗析→脱硼树脂→次用水。淡化装置的主要特点是:

① 电渗析部分采用一次式连续脱盐流程, 即 10 台电渗析器串联, 将 3500mg/L 的海水脱盐至 500mg/L, 吨水耗电 16kW·h;

② 电渗析器的运行稳定性依靠选用合理的操作参数控制, 运行过程不加任何化学药品;

③ 根据饮用水卫生要求, 安装了脱硼离子交换设备, 将淡水含硼量由 4.7mg/L 降至 0.5mg/L 以下, 是世界上惟一配有脱硼设备的海水淡化装置。

8.9.2.1 脱盐流程

西沙日产 200t 淡水电渗析海水淡化装置流程^[20]如图 8-24 所示。

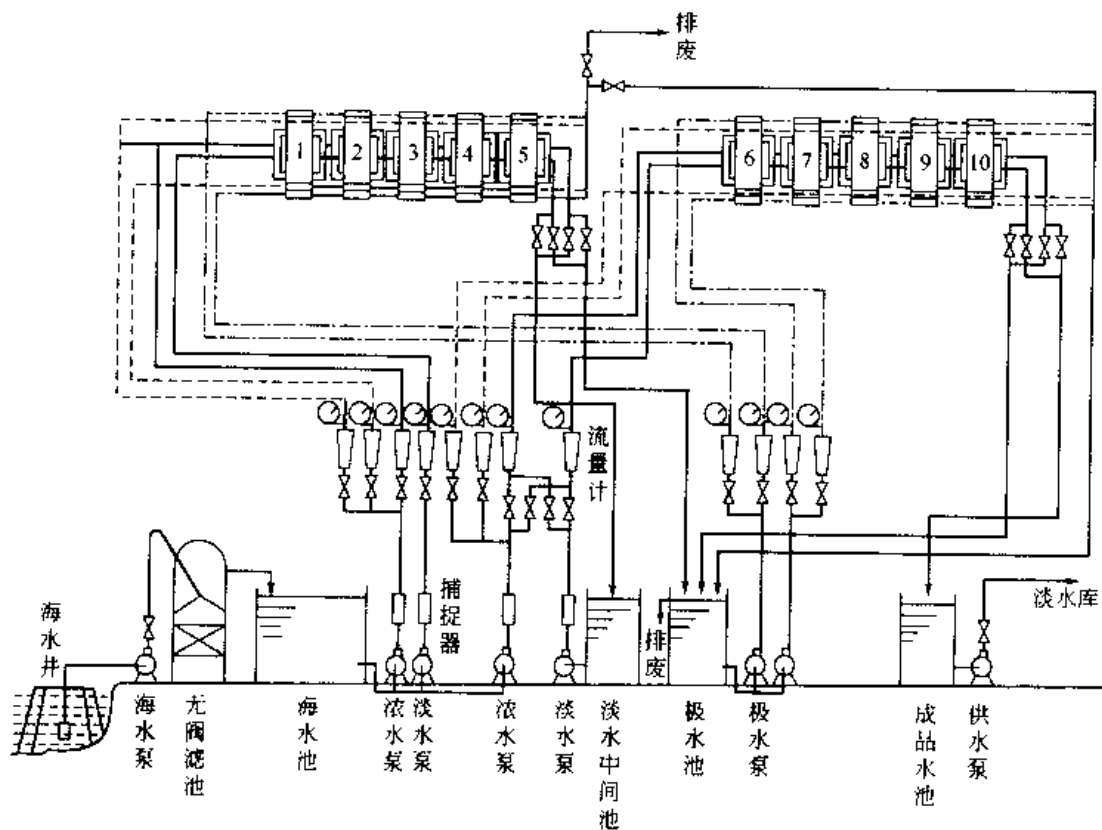


图 8-24 西沙日产 200t 淡水电渗析海水淡化装置流程

在海边设置取水井,用海水泵将原海水打入无阀滤池,使滤出水浊度 $<2\text{mg/L}$,然后进入海水池,进入电渗析器前还要经过纤维布过滤器。无阀滤池采用细砂和无烟煤双层滤料,主要技术参数见表8-14。

表 8-14 无阀滤池主要技术参数

项 目	参 数	项 目	参 数
过滤面积 m^2	2.1×2.1	反冲洗周期/h	72
产水量 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	40	反冲洗时间/min	4
滤速 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	10	反冲洗强度 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	15
填料高度/mm	100(石英砂粒度 0.5~1.0mm)	进水浊度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<25
	300(石英砂粒度 1.2~1.6mm)	滤出水浊度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<2

西沙地处南海,常年水温高,礁盘上的海水存有大量珊瑚虫、菌藻、微生物以及多种有机和无机悬浮物。这些杂质的存在,对电渗析的运行稳定性会产生不利的影响。为了杀灭和除去这些物质,提高滤出水的质量,特设置了一套将阳极水引入海水取水井的系统,利用阳极水中含有的次氯酸杀灭这些海洋生物。

电渗析脱盐部分采用10台电渗析器串联流程。电渗析器的主要技术数据见表8-15。1~5台为第一串联组,6~10台为第二串联组。在两组之间设置淡水中间水池。启动第一组水泵后,浓、淡水泵把海水池的海水分别通过纤维布过滤器、浓淡水流量计而进入第一组串联的1~5级电渗析器。第一组的极水泵把极水池的极水分别通过两个并联的流量计,一路串联流经1~5级的阳极室,一路串联流经1~5级的阴极室,然后回流至极水池。当第5级淡水出口浓度为 4000mg/L 时,即把淡水放入淡水中间池,产水量约为 $9.2\text{m}^3/\text{h}$ 。第5级出口的浓水、极水回流到极水池,循环使用,多余水量溢出。启动第二组水泵后,第二组的淡水水源用第一组流入淡水中间池的淡水(半成品),浓水仍然用海水池的海水,分别通过第二组串联的6~10级电渗析器。当第10级淡水出口流量为 $8.4\text{m}^3/\text{h}$,浓度 $\leq 500\text{mg/L}$ 时,即达到脱盐要求,流入成品水池。

表 8-15 电渗析器技术参数

类 型	压滤式,立式装置	类 型	压 滤 式
组装形式	一级一段	隔板细节	外型 $0.4\text{m} \times 1.60\text{m}$,有效面积 0.48m^2
组装膜对数	I组300对,II组200对	膜间距	0.93mm
隔室流速	I组 2.87cm/s ,II组 4.0cm/s	离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜
隔板形式	PP材料,无回路填双层纺织网	电极材料	丝状钛涂钉

在流程设计参数和操作参数的选取中,充分考虑了节约能耗和安全稳定运行两个重要因素。淡化器均采用一级一段组装,现场水温在 $25\sim 30^\circ\text{C}$,淡水隔室流速在 $4\sim 6\text{cm/s}$ 时,单级脱盐率在40%以上[按极限电流(图8-17上A点)取值]。脱盐范围在 $35\,000\sim 500\text{mg/L}$,脱盐流程只需8台电渗析器即可。由于操作电流要低于极限电流,实际串联的台数要多一些,选取10台串联流程。根据电渗析海水脱盐的特点,可分为两个脱盐浓度段。第一段 $35\,000\sim 8000\text{mg/L}$,极限电流很高,不会产生操作电流大于极限电流的问题,称为非极化控制段。在脱盐过程中,这一段的耗电量占总耗电的70%以上。电渗析膜堆电阻不变时,电渗析消耗的功率与操作电流的平方成正比,所以适当增加膜对数,采用较低的电流密度运行,可以大大降低过程耗电。第二段 $8000\sim 500\text{mg/L}$,由于耗电比例较少,应求得较高的脱盐率,采用较高的操作电流比较有利,但受到各级极限电流的控制,故称为极化控制段。

在 10 台电渗析器串联流程中, 第一串联组的 5 台电渗析器采用 300 对膜组装, 第二串联组的 5 台电渗析器采用 200 对组装, 就是基于以上考虑。

西沙海水淡化装置已运行多年, 运行数据见表 8-16。

表 8-16 西沙海水淡化装置运行数据

组别	台别	电流 A	电压 V	压力 MPa				流量 /m ³ · h ⁻¹				含盐量 /mg · L ⁻¹		水温 /℃
				淡水	浓水	极水	柜水	淡水	浓水	极水	柜水	进口	出口	
第一组	1	155.0	162	0.107	0.097	0.103	0.105	10.4		7.5×2	0.7×2	30876	24277	32
	2	158.0	162									24277	16583	
	3	148.0	162									16583	9711	
	4	75.0	110									9711	6275	
	5	55.0	110									6275	3860	
第二组	6	36.0	75	0.124	0.105	0.110	0.110	9.0	7.2×2	7.5×2	0.9×2	3900	2700	34
	7	27.0	75									2700	1650	
	8	17.0	70									1650	1091	
	9	9.5	60									1090	710	
	10	7.0	60									710	450	

8.9.2.2 脱硼

海水中的硼主要以正硼酸的形式存在。大洋海水含硼量平均为 4.6mg/L。近海水由于受地表水影响含硼量较低, 如青岛大公岛海域含硼为 3.9mg/L。 H_3BO_3 电离常数的文献值是 $k_1=7.3 \times 10^{-10}$, $k_2=1.8 \times 10^{-13}$ 。由于电离度很小, 所以在电渗析过程中难以去除 (表 8-17, 表 8-18)。从表 8-18 可以看出, 西沙海水淡化站电渗析淡化水含硼 4.6mg/L。除硼、溴在我国饮水卫生标准中未提出外, 其他微量元素都符合饮水卫生标准。

表 8-17 电渗析进出水水质

项 目	原水浓度 /mg · L ⁻¹	淡水浓度 /mg · L ⁻¹	浓水浓度 /mg · L ⁻¹	项 目	原水浓度 /mg · L ⁻¹	淡水浓度 /mg · L ⁻¹	浓水浓度 /mg · L ⁻¹
Na ⁺	3080	1230	48 600	NO ₃ ⁻	208	93	3560
Ca ²⁺	31	10	640	TDS(180℃)	9330	3840	148 000
Mg ²⁺	18	7	39	pH	9.0	8.4	8.7
K ⁺	3.1	1.1	58	Se ²⁻	0.34	0.14	5.2
Cl ⁻	1460	660	21 600	Sr ²⁺	0.30	0.1	3.8
HCO ₃ ⁻	73	48	437	B	15	14	18
SO ₄ ²⁻	4250	1640	69 600				

表 8-18 西沙电渗析海水淡化水质卫生检验数据

项 目	硼 /mg · L ⁻¹	溴 /mg · L ⁻¹	氟 /mg · L ⁻¹	砷 /mg · L ⁻¹	铅 /mg · L ⁻¹	锌 /mg · L ⁻¹
海水	4.75	65.7	1.2	未检出	-	0.145
电渗析浓水	4.85	107.8	1.4	—	0.1	1.130
电渗析淡水	4.60	1.6	0.4	—	—	0.125

对于电渗析淡化水饮水卫生问题国内外都进行过许多实验研究。1972 年前苏联对奥木斯克区国营农场居民进行调查, 这些居民长期饮用含硼 4.56mg/L 的井水, 结果发现居民的胃液酸度下降, 儿童大便中的肠激酶活性显著降低。1975 年前苏联对海洋调查船上饮用电渗析淡化水两个月的 8 名人员进行检查, 未发现被试验者的健康受到不良影响。1978 年上海第二军医大学曾在海岛进行了一次调查, 对饮用含硼量 2.23~3.32mg/L 的电渗析淡化水的 26 名人员进行各项健康检查, 发现被试验者平均每人每升尿液中含硼量增加 5.74mg, 其

他检查指标未发现与调查前有明显差异。他们认为电渗析淡化水可作为饮用水短期应用（3个月以内），长期饮用必须脱硼。联合国卫生组织规定了饮用水中含硼量不超过 1.0mg/L ，我国饮水标准虽没有硼的指标，为对饮水者健康负责，仍研制了一套脱硼装置，使淡化水的硼含量从 4.6mg/L 降到 0.5mg/L 以下^[24]。

电渗析淡化水脱硼采用 564 型硼特效树脂，设计为单床顺流再生脱硼系统（图 8-25）。

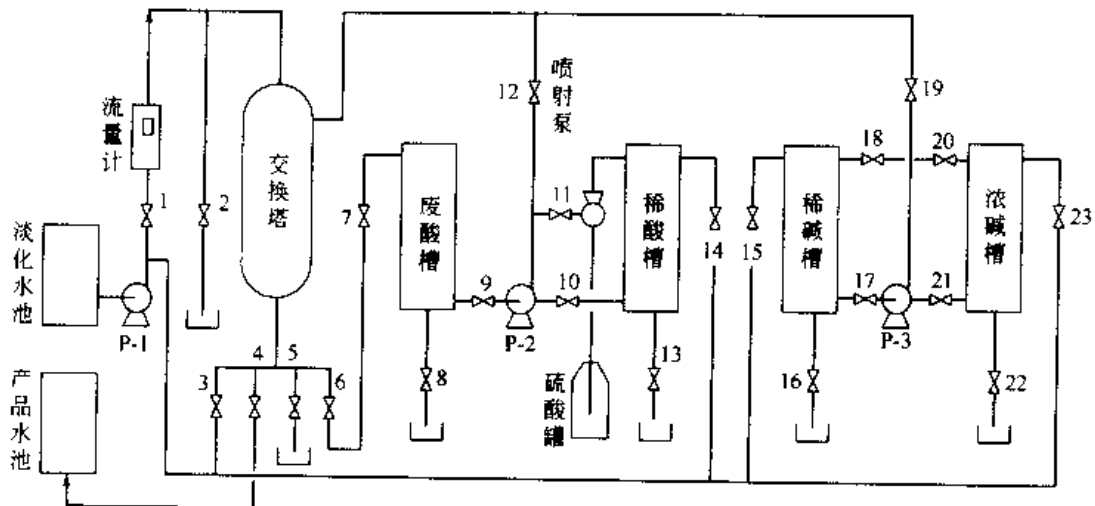


图 8-25 单床顺流再生脱硼系统流程

- 1—流量计进水阀；2—反洗水排出阀；3—反洗水进口阀；4—产品水出口阀；5—止洗水排出阀；6—废酸排出阀；
7—废酸槽进口阀；8—废酸槽排污阀；9—废酸进泵阀；10—稀酸进泵阀；11—稀酸回流阀；12—酸泵出口阀；
13—稀酸槽排污阀；14—稀酸槽配水阀；15—稀碱槽配水阀；16—稀碱槽排污阀；17—稀碱进泵阀；
18—稀碱回流阀；19—碱泵出口阀；20—浓碱回流阀；21—浓碱进泵阀；22—浓碱槽排污阀；
23—浓碱槽配水阀；P-1—潜水泵；P-2—酸泵；P-3—碱泵

564 型树脂理化性能如下：

酸、碱交换容量	2.4~2.7mmol/g(干树脂)	湿真密度	1.07g/mL
硼交换容量	3.3mg(B)/mL(湿树脂)	含水量	55%左右
比表面积	16m ² /g(干树脂)	粒度范围	16~50目
表观密度	0.74mg/L(湿树脂)		

引进离子交换塔的吸附原液为电渗析淡化水，含硼量为 4.6mg/L ，温度 $25\sim 29^{\circ}\text{C}$ 。pH 值为 7.5，总含盐量 $400\sim 600\text{mg/L}$ 。电渗析淡化水由水泵以 $8\text{m}^3/\text{h}$ 的流量打入固定床离子交换塔顶部，顺流而下，经过离子交换树脂层，水中的硼被树脂吸附，脱硼产品水流入贮水池。以 0.5mg/L 为穿透点，每隔 5h 从流出液中取样分析含硼量，当交换塔流出液中的硼浓度达 0.5mg/L 时，停止进水，进行再生操作。

图 8-26 所示为第一周期（新树脂未加处理直接使用）和第二周期的吸附曲线。可见达到含硼 0.5mg/L 穿透点时，处理水量可达 625 床体积，与小试验结果一致。

负载树脂要用强酸才能解离硼醇络合物，洗脱硼，并恢复醇基的取代能力。由于树脂含有氨基，用酸再生时每个氨基得到一个质子，所以还必须用碱中和氨基上的质子，恢复自由

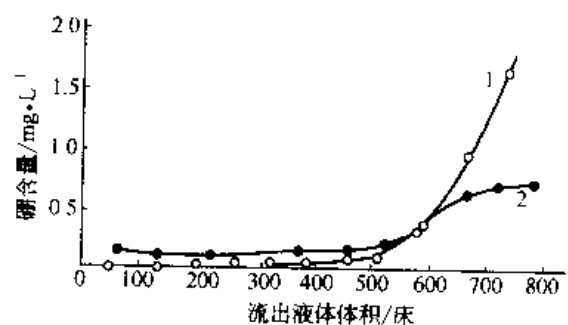


图 8-26 吸附硼的曲线

1—第一周期；2—第二周期

氨基的形式,才能恢复树脂对硼的交换能力。1L564树脂需要 50g H_2SO_4 和 40g NaOH 再生,洗脱液中硼的最高浓度接近 2g/L。再生过程酸、碱液和冲洗水总量不超过 10 床体积,产水率达 98% 以上。

负载树脂的再生按如下顺序进行。先将 1mol/L 硫酸打入离子交换塔,接着以 $3\text{m}^3/\text{h}$ 的流量引入电渗析淡化排出硫酸,流出液的酸度较高部分收在废酸槽中,其余排放废液池,当流出液的 pH 值为 2~3 时,停止进水,将 1mol/L NaOH 溶液送入离子交换塔,使树脂恢复游离氨基,同时中和树脂床中的残余酸。接着以 $3\text{m}^3/\text{h}$ 流量的电渗析淡化水排除残余碱,接收一部分流出液用于下次配碱,大部分排入废液池与废酸中和后排入海中,当流出液的 pH 值达 8 时,停止进水,再生结束。在再生过程中,每隔 2min 取一份样品,分析其含硼量和酸碱度。

为了保护海岛不受酸、碱性废水的污染,尽量做到中和排放。将硫酸淋洗废液接收储存,待下一周期淋洗再生前将其通过树脂床。氢离子被树脂中和后以中性溶液排入大海,这样还可节省部分的再生硫酸。再生时的碱液流出液,高浓度部分接收储存,用于配制下一周期再生用的碱液,其余部分排入废水池与废酸中和后排入海中。

8.9.3 海水浓缩制盐

电渗析浓缩海水-蒸发结晶制取食盐是目前电渗析处于第二位的的应用。由于该工艺占地

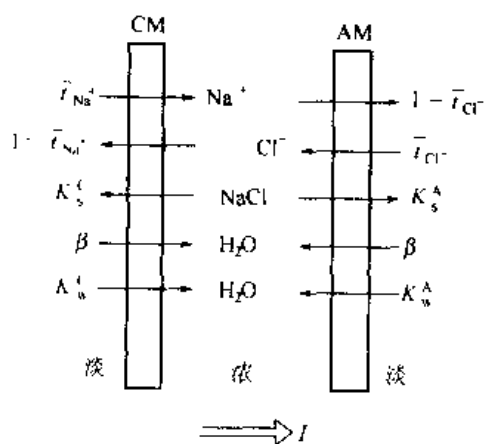


图 8-27 透过膜的传质过程

t_{Na^+} 阳膜离子迁移数; t_{Cl^-} 阴膜离子迁移数;
 β 水的电渗析系数; K_s^{A} 阳膜盐的扩散系数;
 K_s^{C} 阴膜盐的扩散系数; K_w^{A} 阳膜水的渗透系数;
 K_w^{C} 阴膜水的渗透系数

面积少,不受气候条件的影响,且产品纯度高,30 多年来经济技术指标取得了很大进展。日本在 20 世纪 60 年代末,电渗析浓缩卤水的浓度为 170g/L,吨盐耗电为 $350\text{kW}\cdot\text{h}$;至目前,卤水浓度可达 200g/L,吨盐耗电降到 $150\text{kW}\cdot\text{h}$ 。据称极限耗电指标为吨盐 $120\text{kW}\cdot\text{h}$ 。现在日本用电渗析法年产食盐 $1.5\times 10^6\text{t}$,其他国家年产 $4.0\times 10^7\text{t}$ 。

8.9.3.1 浓缩基础计算式

取由一张阳膜和一张阴膜组成的浓缩室来分析离子迁移情况,如图 8-27 所示。图中数字“1”的含义是:阴离子与阳离子迁移数之和为 1。

先讨论由电迁移引起的浓缩室浓度升高 dm_c (mol)。通过 96 500C 电量, Na^+ 和 Cl^- 迁入浓室的量:

$$\text{Na}^+ : t_{\text{Na}^+} - (1 - t_{\text{Cl}^-}) = t_{\text{Na}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1$$

$$\text{Cl}^- : t_{\text{Cl}^-} - (1 - t_{\text{Na}^+}) = t_{\text{Cl}^-} + t_{\text{Na}^+} = 1$$

通过电流密度为 i (mA/cm^2) 时,在 dt 时间浓室 NaCl 浓度的升高:

$$dm_c = (t_{\text{Na}^+} + t_{\text{Cl}^-} - 1) \frac{idt}{F} \quad (8-52)$$

由浓、淡室浓度差 Δc 引起浓差扩散,使浓室浓度降低的量为 dm_d (mol)

$$dm_d = -(K_s^{\text{A}} + K_s^{\text{C}}) \Delta c dt = -K_s \Delta c dt \quad (8-53)$$

则

$$dm = dm_c + dm_d$$

$$= \left[(t_{Na^+} - \bar{t}_{Cl^-} - 1) \frac{i}{F} + K_w \Delta c \right] dt \quad (8-51)$$

可由下式计算电流效率:

$$\eta = \frac{[(t_{Na^+} - \bar{t}_{Cl^-} - 1)] - K_w \Delta c \frac{F}{i}}{1} \quad (8-55)$$

伴随电迁移过程, 单位膜面积水的电渗析量 dV_e (cm³) 为:

$$dV_e = \beta i dt \quad (8-56)$$

由浓差引起的水的渗透量 dV_d (cm³) 为:

$$dV_d = K_w \Delta c dt \quad (8-57)$$

水向浓室的总迁移量 dV (cm³) 为:

$$dV = dV_e + dV_d = (\beta i + K_w \Delta c) dt \quad (8-58)$$

按下式可求出浓室最高浓度 c :

$$c = \frac{dm_c + dm_d}{dV_e + dm_d} = \frac{[(\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1)] \frac{i}{F} + K_w \Delta c}{\beta i + K_w \Delta c} \quad (8-59)$$

不同膜的 t 、 K_e^A 、 K_e^C 、 K_e^D 、 K_w^W 及 β 数据查表 8-3。

利用表 8-3 的数据, 以式 (8-59) 进行计算。若采用 ASR、CMR 膜, 计算得浓缩海水的最高浓度为 210g/L; 用 PE3361、PE3362 国产异相膜, 计算得浓缩海水的最高浓度为 150g/L。国内几家单位用国产异相膜作现场实验, 最高浓缩浓度为 145g/L, 与计算值十分接近。

8.9.3.2 工艺技术

(1) 生产流程 如图 8-28 所示, 制盐的整体系统包括海水引入和过滤、电渗析、多效蒸发结晶, 盐包装和干燥及公用设备 (发电机、蒸汽轮机和锅炉等)。电渗析器和其他设备的耗电由涡轮发电机提供, 该发电机由锅炉产生的高压蒸汽推动。从涡轮排出的低压废蒸汽可为电渗析产生的浓缩液的蒸发供热。

(2) 电渗析器 Asahi Chemical, Asahi Glass 以及 Tokuyama 是日本三家生产制盐用电渗析器的公司。表 8-19 列出了这三家公司电渗析器的规格和性能。海水浓缩用电渗析器采用钛镀铂或钛镀钌电极。隔室的浓、淡水流量比大约 1:5, 减少膜堆漏电是设计的关键, 目前倾向于全部以压滤式电渗析器取代水槽式电渗析器。

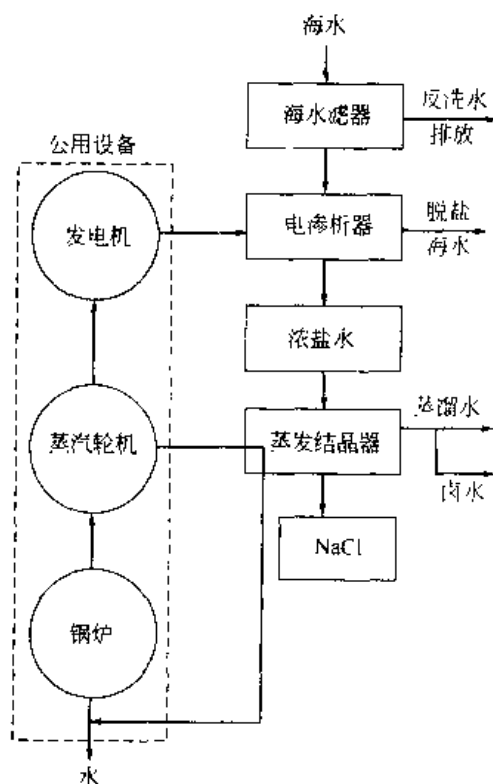


图 8-28 海水浓缩制盐生产流程示意

表 8-19 海水浓缩电渗析器

项 目	Asahi Chemical	Asahi Glass	Tokuyama
规格			
电渗析器型号	HM III 系统	CS 5	TSX 200
每膜堆中膜对数/对	300	300	176
每台中的膜对数/对	2700	2400	
膜堆数/堆	9	8	
有效面积/m ²	1.4	1.8	
标准运行条件			
电渗密度 A/(dm ²)	3	3	3
稀液流速 cm/s	4	5	6
温度/℃	25	25	25
设计性能			
NaCl 产量 t/d/台	50	55	90
NaCl 浓度 g/L	200	200	200
电流效率/%	89	87	92
直流电耗 kW·h/t	150	149	150

(3) 操作参数 操作电流密度增加, 浓缩浓度提高, 但随着操作电压的提高, 使耗电量增大。实际运行的压滤式电渗析器的操作电流密度为 $30 \sim 35 \text{ mA/cm}^2$, 水槽式为 200 mA/cm^2 。温度同样影响浓度与耗电指标, 温度升高, 膜和溶液的电导增大, 溶液黏度降低, 在相同操作电流密度下电压降低, 这都使降低耗电有利; 但随着温度升高, 电解质和水的浓差扩散系数急剧上升, 影响了浓缩效率, 所以适宜的操作温度为 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

(4) 离子交换膜 膜堆中膜的电阻占了较大的部分, 因此要求离子交换膜具有较低的电阻, 并要求有较高的选择透过性。阴离子交换膜有两种类型: 一种是 4-乙烯吡啶和二乙烯苯的共聚物, 另一种是氯甲基苯乙烯与二乙烯苯共聚物。氯甲基基团用胺试剂处理。阳离子交换膜的结构是苯乙烯-磺酸盐和二乙烯苯的共聚物。

由于多价离子如 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等在浓室易于沉淀结垢阻碍过程继续进行, 而且多价离子的迁移, 使 Na^+ 、 Cl^- 离子迁移相应减少, 因此对电渗析海水制盐要求膜对单价离子有较好选择透过性。通过将带有不同电荷的聚电解质加到渗析室膜表面的方法, 解决了膜对多价离子的阻挡问题。

8.10 电渗析淡化的经济性

8.10.1 产水成本

通常以技术成熟、应用广泛的淡化工程来讨论电渗析的过程经济性问题。电渗析产水成本包括两大部分: 一是总投资费用; 二是运转费用和维护费用。

(1) 总投资费用 包括直接投资包括装置费、附属设备及管件费、安装调试费、人员培训费以及取水设施、土地和厂房建设费等; 间接投资费包括设计费、建设期资金利息、税金(进口关税及增值税)、不可预见费等。

以淡化技术制取饮用水或工业用水已成为一种新兴水工业。在计算总投资时, 国际上已改变过去将总投资费按工程使用年限平均分摊的计算方法, 而采用年投资回收分摊的方法进行计算。年投资回收分摊 = 总投资 \times 年投资偿还率。年投资偿还率 A 以下式计算:

$$A = \frac{(1+i)^n i}{(1+i)^n - 1}$$

式中 n ——投资回收年限，一般取 15；

i ——利率，取决于银行利息和对通货膨胀的预测。

(2) 运转费用和维修费用 包括耗电费、膜更换费（取膜寿命 3~5 年）、预处理和膜清洗化学药品费、年维修费、工人工资和管理费、流动资金利息等。则

$$\text{产水成本} = \frac{\text{年投资回收分摊} + \text{年运转费} + \text{年维修费}}{\text{年总产水量}}$$

8.10.2 经济操作电流密度

电渗析操作电流密度，不仅直接影响运转费用，也直接影响装置费用。可分 3 种情况。

(1) 与膜面积成函数关系的装置投资费用 $f(A)$ 给定进水浓度、产水浓度和产水量，所需膜面积与操作电流密度成反比。

(2) 与电耗成函数关系的运转费用 $f(E)$ 电渗析直流耗电量与操作电流密度成正比。

(3) 与产水量成函数关系的设备费 $f(Q)$ 这部分投资与操作电流密度无关。如土地、厂房、预处理设施费用、输液设备和费用，人工费等。

总投资费用为上述三项函数之和

$$I_t = f_1(A) + f_2(E) + f_3(Q)$$

根据上述讨论，可将总投资费用改写成：

$$I_t = f_1\left(\frac{1}{i}\right) + f_2(i) + f_3$$

总投资费用 I_t 对电流密度求导

$$\frac{dI_t}{di} = -\frac{f_1}{i^2} + f_2 = 0$$

经济电流密度 i_{op} 为

$$i_{op} = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8-60)$$

可用作图的方法获得经济操作电流密度。分别作 $f_1(A)$ 与 i ， $f_2(E)$ 与 i ， $f_3(Q)$ 与 i 的曲线图，即可求得（图 8-29）。在经济操作电流下运转，产水成本核算最低。

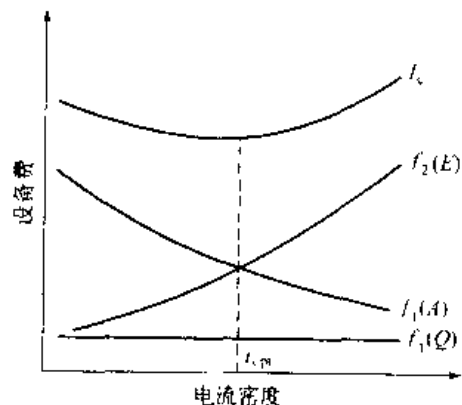


图 8-29 总投资费与操作
电流密度的关系

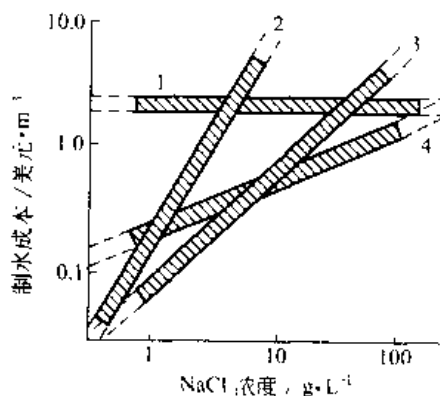


图 8-30 几种脱盐过程费用比较曲线

1—蒸馏；2—离子交换；
3—电渗析；4—反渗透

8.10.3 几种淡化过程的比较

离子交换、电渗析、反渗透和蒸馏法等几种脱盐过程的制水成本都是进水浓度的函数。Strathmann 给出了上述几种脱盐过程费用比较曲线(图 8-30)。该图示出,对于浓度低于 $400 \sim 500 \text{ mg/L}$ 以下的溶液脱盐,离子交换是最经济的过程,但脱盐过程的费用随进水浓度的提高而急剧增加。进水浓度在 $500 \sim 5000 \text{ mg/L}$ 左右时,电渗析脱盐是最经济的过程;当浓度高于 5000 mg/L 左右时,反渗透脱盐过程的费用较低。进水浓度对蒸馏过程费用影响较小,当浓度高达 $100\,000 \text{ mg/L}$ 时,多级蒸馏成为最经济的过程。电渗析耗电参考数据见表 8-20。

表 8-20 电渗析耗电参考数据

水 源	脱盐范围 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		耗电 $[\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^3 (20^\circ\text{C})]$		
	原 水	产 水	直 流	动 力	合 计
海水	35 000	500	12.0	4.0	16.0
苦咸水	5000~10 000	500	2.5~4.0	2.5~3.0	5.0~7.0
苦咸水	1000~5000	500	0.3~2.5	0.5~2.5	0.8~5.0
自来水	500~1000	200~300	0.2~0.5	0.4~0.6	0.6~1.0
自来水	500	20~50	0.1~0.2	1.1~1.5	1.2~1.7

国外资料报道,苦咸水脱盐制取饮用水 (500 mg/L),制水成本为 $0.2 \sim 0.5$ 美元/ m^3 。采用国产电渗析装置的制水成本要低于这个数据。在相同设计要求下,进口装置的费用为国产装置的 3~4 倍。这是电渗析装置能占领国内市场的主要原因。

符 号 说 明

A 膜面积, m^2	N 膜对数
A_k 交换容量, mol/g (干膜)	Q 流量, m^3/h
c 浓度, mol/L	R 电阻, Ω
D 扩散系数, cm^2/s	t 离子迁移数
E 电位, V	v 流速, cm/s
F 法拉第常数, $96\,500 \text{ C/mol}$	W 能耗, $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^3$
F_d 一个淡水隔室的流量, L/s	z 离子价数
I 电流, A	μ 化学位, J/mol
i 电流密度, mA/cm^2	β 水的电渗析数, $\text{ml}/(\text{mA} \cdot \text{h})$
J 传质速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	δ 扩散边界层
K 一般定义的常数	η 电流效率, %
K_s 盐的浓差扩散系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mol})$	ϵ 脱盐率, %
K_w 水的浓差扩散系数, $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mol})$	Λ 摩尔电导, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
L 流程长度, m	

上标

— 膜相 ●

● 例如 t_+ 表示膜相中阳离子迁移数。

下标

c 浓缩液
d 淡化液
e 电极
f 进液

lim 极限
s 盐
w 水

参 考 文 献

1. Donnan F G. The Theory of Membrane Equilibrium in Presence of a Non-dialyzable Electrolyte. *Z Electrochem*, 1911, 17: 572
2. Donnan F G, Guggenheim E A. Exact Thermodynamics of Membrane Equilibrium, *Z Physik Chemie*, 1932, A162: 346 - 360
3. 化工部晨光化工研究院. 海水淡化, 1980 (2): 60~62
4. 张冲, 葛道才. 海水淡化, 1977 (2): 6~8
5. 晨光化工研究院. 海水淡化, 1977, (2): 1~2
6. 张维润等. 电渗析工程学. 北京: 科学出版社, 1995. 81~89
7. 中华人民共和国行业标准. 电渗析技术异相离子交换膜. HY T 034.2 - 1994. 北京: 海洋出版社, 1995
8. 莫剑雄. 净水技术, 1989 (2): 9~14
9. Winwton Ho W S, Sirkar K K. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhol, 1922. 242~243
10. 曲敬绪等. 不锈钢在某些溶液中的阳极行为. 水处理技术, 1981, 7 (3): 13~16
11. 莫剑雄等. 对电渗析器用铅电极的探讨. 水处理技术, 1982, 8 (2): 19~25
12. 安德罗波夫. 理论电化学. 北京: 高等教育出版社, 1982. 142
13. 张维润, 石松. 电渗析技术资料选编. 北京: 中国建筑工业出版社, 1977. 153~161
14. 田中良修. 日本海水学会志, 1976, 29 (5): 209
15. Mason E A, Kirkham. Design of electrodialysis equipment. *Chem Eng Symposium Series*, 1959, 55 (24): 173~198
16. Wilson J R. *Demineralization by Electrodialysis*. Butterworths, London: Scientific Publication, 1960
17. 中华人民共和国行业标准. 电渗析技术. 脱盐方法. HY T 304.4 - 1994. 北京: 海洋出版社, 1995
18. Solt G S. Design of the world's largest electrodialysis installation. *Proc. 3rd Inter. Symp. On Fresh Water from the Sea*, 1970, 2: 267~280
19. Balice V, et al. The 5000m³/d combined ion exchange-electrodialysis desalination plant at bridisis. *Proc. 4th Inter. Symp. On Fresh Water from the Sea*, 1973, 3: 151~168
20. Katz W Z. The Electro dialysis Reversal (EDR) Process. *Desalination*, 1979, 28 (1): 31~34
21. Katz W E. Desalination by ED and EDR-State-of-the Art in 1981. *Desalination*, 1982, 42 (2): 129~132
22. Song Shu, et al. Design and field trials of a 200m³/d sea water desalination by electrodialysis. *Desalination*, 1983, 46: 191
23. 宋德政等. 西沙 200m³/d 脱硼装置的设计和运行. 水处理技术, 1986, 12 (1): 24~26

第4篇 核能海水淡化技术与工程

第9章 核能海水淡化概述

全世界日益紧张的能源危机,导致了人们开发潜在替代能源的动力。根据联合国统计,现在探明的石油天然气等矿物燃料储量只能够用到30~50年,如果考虑世界经济的可持续稳定地增长和石油资源在石化行业的特殊地位以及石油天然气资源不可再生的事实,那么其储量只够用50年左右,能源危机迫在眉睫!最有潜力替代矿物燃料的能源就是原子能。其少量的部分核聚变产生的能量足够人类用50年以上。在超大规模的发电厂经济指标中,核能早已经超越了石油等为燃料的传统发电厂。另外,核能还有不产生温室气体和二氧化硫、氧化氮等造成酸雨灾害的大气污染物的优点。所以,世界各地越来越重视核能的利用,核电站的规模和数量也在直线上升。

随着核电站的日益增加,就提出了其余热的利用问题。早期,只是核电站的工艺需要,安装了小规模的海水淡化厂,以便给核反应堆的冷却系统供应淡水,大部分的余热直接排放到大海。在利用反渗透技术的场合,甚至直接利用核电站产生的电,而全部余热直接排放。这不仅导致能源的巨大浪费,而且也对海洋和大气环境造成不可低估的污染。

世界经济的持续发展和人们生活水平的不断提高,引起世界淡水资源的紧张。甚至,在一些国家和地区造成淡水资源极度紧张的局面。淡水资源的贫乏已经成为世界很大一部分地区和国家经济进一步发展的障碍。其重要性已经得到绝大部分国家的认同。

淡水资源的紧张局面,迫使那些饱尝淡水紧缺带来疾苦的国家和地区千方百计开源节流,试图解决这一严重问题。但是,在大部分地区,尤其在那些淡水资源绝对量紧缺的地区,海水和苦咸水的淡化成了惟一的出路。进行海水淡化要求提供稳定可靠的廉价能源。

近十多年来,世界各地产生了利用原子能生产淡水的浓厚兴趣。其原因有,原子能在能源多样化组合中的经济竞争能力、限制矿物燃料的使用以保护环境、原子能的利用在经济发展中带来的其他好处。作为对此趋势的反应,作为核能和平利用方面的权威机构,国际原子能机构担负起了核心作用。自从1989年,国际原子能机构就核能海水淡化的各个方面的可行性问题组织感兴趣的成员国家联合进行研究。并不断更新成员国之间的海水淡化技术和核反应堆与淡化装置的连接方式。1992年开始协调相关的国家在核能海水淡化经济可行性等诸多方面,和传统矿物燃料提供能源的工艺进行了详细的比较研究。1991年应五个北非国家(阿尔及利亚、埃及、利比亚、摩洛哥和突尼斯)对技术支持的要求,开始了核能淡化的地区性科研项目并在1995年结束。研究结果达成了共识,即在很多淡水资源紧缺的地区,核能海水淡化无论从技术方面还是经济方面都是可行的,有必要建立核能淡化的示范装置,以建立在不同条件下工艺技术和经济可行性的信心。很多国家已经启动了核能海水淡化示范工程项目。1997年,就核能海水淡化的有关问题在韩国举行了研讨会。以后几乎每年国际

原子能机构都举办有关核能淡化的国际研讨会, 2002 年的“核能淡化新进展”国际会议在摩洛哥召开, 2003 年 3 月又在意大利召开了“核能淡化技术与经济工作会议”。在国际原子能机构的倡导下, 相关的成员国都在致力于将核能用于大规模海水淡化以解决水资源的不足。

9.1 核能海水淡化涉及的三种技术

核能海水淡化涉及三种技术, 即核技术、淡化技术和它们之间的结合技术^[1]。

核能在淡化领域的利用主要有两个问题, 其一是核反应堆类型的选择, 其二是核燃料循环方式(铀的获得到放射废弃物的处置)。其选择不仅要满足产淡水和发电的要求, 而且, 还要考虑所在国家自然资源 and 技术的实用价值。如果从纯技术角度考虑, 那么任何类型的核反应堆都可以用来核能淡化。但是从海水淡化和发电具体组合形式等因素考虑, 其中的一些类型更适合, 并有可能实际应用于海水淡化领域。因为技术先进和配置完整, 水冷反应堆得到了特殊的瞩目。这些反应堆有很好的应用历史, 并且因使用天然的铀或低浓缩铀作为燃料, 其燃料容易获得。

9.2 具体工艺的选择

核能淡化具体工艺的选择取决于海水或苦咸水的水质、产品水水质要求和工艺的经济性。

经实践检验可大规模商用的海水淡化过程有多级闪蒸(MSF)、多效蒸馏(MED)等蒸馏法的淡化工艺和反渗透(RO)膜技术工艺。压汽蒸馏(VC)装置利用热法和蒸汽的机械压缩工艺, 其应用仅限于小型和中型规模的淡化装置。这些工艺都具有其固有的优点和缺点。当海水淡化的单套装置的产能足够大时(如 20000t/d), 多级闪蒸更容易被接受。但是, 反渗透正逐渐增加其在海水淡化领域的份额, 多效蒸馏、压汽蒸馏和混合(蒸馏法和反渗透)系统也有扩展其应用的趋势。这是因为淡化厂没有必要一味走扩大单套装置产量的路线。

核能淡化的定义: 核能淡化是指以核能作为海水淡化装置的能源的一种淡化技术, 这种能源及可以是电能也可以是热能。相关设备可以专用于淡水的生产, 也可以是水电联产。在后一种情况下, 反应堆产出的总能量中, 仅有一部分用于生产淡水。这两种场合, 核反应堆和淡化系统都位于同一地点, 这意味着最少限度的共用或分摊设备、后勤、操作人员、海水的取水口和排放设施等。

9.3 核能海水淡化的方式

核能海水淡化可以连接核反应堆和淡化装置成单一用途的淡化厂, 只生产淡水, 也可以在核电站同步生产淡水和发电, 实现电水联产。

当核反应堆用来给淡化供给蒸汽时, 核反应堆和淡化装置的连接方法从经济和技术上受到很大的影响。为了最优化的连接方式, 核反应堆的规模和类型、淡化工艺的详细参数、发电作为副产品的需求和价值等必须仔细评估。

9.4 核能海水淡化的安全考虑

核能海水淡化厂的安全主要取决于核反应堆的安全和核电站和淡化系统间的接口引起的安全因素。

必须保证淡化装置对蒸汽需求的变化不能引起核电站的危险。必须具备足够的安全测试手段,以防任何有害的放射物质释放到产品淡水中。这些测试结果的有效性必须由风险评估分析确认足够安全。另外,水质标准和控制要涉及到所有关联的部分。

作为核能淡化的实践,哈萨克斯坦和日本安装的设备到1999年有100核反应堆年的积累,没有发现有关安全的事故。国际原子能机构的多个成员国就相关问题的多种研究工作正在进行,以便采用最新的核能技术和淡化技术,获得核能淡化的技术经济可行性示范资料。国际原子能机构通过技术合作(TC)和合作研究项目(CRP)的技术支持,大力推动着这些工作,包括试验工作及现有的核电站和淡化系统的连接等工作。

核能淡化涉及的三种技术都非常成熟,也有丰富的实践经验。之所以没有广泛应用,其主要原因也是安全因素的考虑。核能淡化到今日,只在小规模范围内有限应用,对大规模应用只是停留在可行性研究阶段。所以在第一次大规模生产应用中安全因素尤其重要。

9.5 核能海水淡化的技术、安全、经济和组织

9.5.1 电与水比例的周密考虑

决策者需要考虑的最重要的技术问题是拟建核能淡化厂的地区电和淡水的需求量。这个信息是选择反应堆的用途为联产还是专供淡化厂的能源问题的关键因素。反应堆类型选择的主要考虑因素有:①水电联产反应堆——既发电又产淡水,操作弹性小,投资中等或大,建设周期长;②热反应堆——建设周期短,适合最优化连接反应堆和淡化装置,设计简单,投资少。

淡化工艺的选择主要取决于考虑的反应堆类型和饮用、工业、商用等终端用途需要的水质指标等。多级闪蒸和多效蒸馏等热淡化装置产水水质好,远超过世界卫生组织对饮用水水质的要求,可以直接应用到工业工艺用水。反渗透工艺一般只能提供符合世界卫生组织饮用水标准的淡水。

如果选择了联产核反应堆,那么需要仔细考虑发电与产水的比例。这个比例可以表达为每天生产1t淡水所需的电量。这个参数受到核反应堆设计情况的限制,很大程度上影响反应堆的选择。发电与产水比例的需求因国家不同而有区别,也随一年四季季节的变化而有所不同。

核能淡化厂的安全主要取决于核反应堆的安全、核电站与淡化系统接口引起的安全因素,也受到两者之间瞬间相互作用的影响(主要与装置的启停、意外事故造成的停机和短暂波动等因素有关)。核能淡化还有放射物质万一释放到产品淡水中可能带来的安全问题。这个问题可以通过合适的设计手段来有效克服。如,多重屏障和压差的合理设计可以防止放射物质泄漏到海水淡化厂。

过渡系统和淡化厂有关部分的放射性必须连续监控。监控产品水出口是安全防范的一个

很重要的反馈参数。而且,意外的事故造成的相关情况需要立刻传到操作系统,在含有超标放射物质的淡水大量输送之前果断停机。

从淡水输送的角度看,在接近人口密集的地区建立淡化厂较好。但是,从核电站安全考虑,核能淡化厂最好远离人口密集区。相对一个国家对水和能源供应的总的政策,如何平衡上述两个矛盾的因素非常重要。如果核能淡化厂准备建立在接近人口密集区,那么必须通过相关人员紧急疏散计划来实现安全保证。

核能淡化厂需要职能部门处理水的供应和水质控制,可在传统核电站应用的核控制系统中一并处理。调整的职能部门必须面对核能淡化系统带来的环境影响。因为淡化厂排放盐水和一些化学物质,而这些是原来的核电站所没有的。虽然对这些排放物的管理已积累了很多的经验,但是,还需要仔细的评估,保证不会出现不良影响的明显放大。

9.5.2 选择核能淡化的决定因素——经济竞争力

产品成本、当地货币所占的比例、总投资、现金流、回收期 and 回报率、产品价格、产品对使用者的价值等是评价经济指标的因素。融资、资源节约程度、技术经济的最优化和淡化厂的建设日程计划等也是重要指标,需要详细评估。

产品淡水的成本在绝大多数情况下是以所有淡化成本构成部分的总和来评价的。这些包括设备投资(30%~50%)、能源成本(50%~30%)、运行和维修成本(15%~25%)。对单一目的的核反应堆供热系统的工厂来说,能源成本是建设和运行核反应堆系统并产出能量的所有时间段的总成本。对联产的核能淡化,其能源成本的计算较为复杂,是因为核电站生产两种产品,即电和热。

和单一目的的工厂相比,联产的形式具有多种经济优越性。因为共享一些设备和设施,相应的财政投资低。当然,相应的燃料、人工成本也低,因为它们整个成本分摊在两种产品中。然而,联产形式也有诸如低操作弹性、适应能力稍低、难于找到最优化的厂址、建设周期长等缺点。

对于联产形式来说,成本分派方式有几种。一种是直接分摊到两个最终产品,即电和水。另一种是一部分能源成本通过中间产品,如蒸汽分配到淡化厂。这种技术比较复杂和难于处理。考虑到这些问题,国际原子能机构开发了对使用人员方便的专门用于核能淡化的计算机程序,即淡化经济评估程序(desalination economic evaluation program, DEEP)来帮助相关的评估活动。这个程序考虑的是由简化的核反应堆和淡化厂组成的简易流程和其电子制表软件(电子数据表),包括工厂规模、成本的计算方法在内的诸多因素。这些方法一般都可以推广应用到典型的现代先进设备、工艺中。通过这个程序可以计算出单一用途的和联产形式的水和电的成本,可以很容易比较核能淡化和石油等矿物燃料做能源的淡化方式。联产形式的能源成本在水和电之间的分摊是使用电的信贷方式(即以电价来衡量)评估的。

这个电子数据库有三种主要的用途。

① 在给定的基础条件和工程经验提出的众多设计方案中,很容易进行横向比较。
② 对给定的地区,容易快速方便地找出成本最低的选项,提供规定水质的淡化水和(或)发电方式。

③ 根据水质和厂址特定的参数如温度、盐度等的不同,给出海水淡化和发电的大致成本。

淡化经济评估程序(DEEP)的研究表明,主要能源的正确选择对海水淡化厂的经济性

具有很大的影响。当规模加大时,因为核能的燃料循环成本明显低于矿物燃料的成本,淡化的核能对矿物燃料能源的优势增加。燃料成本在产品总成本的比例,在矿物燃料的工厂非常明显地高于核电站。而且,这种现象随着石油天然气储量的逐渐减少和其价格的不断上涨而更加显著。

9.6 启动核能海水淡化产业必须考虑的相关问题

核能海水淡化项目需要组织机构来安排必要的程序,不仅在政府的高度,而且也要在用户、产业、研究和开发及有关的教育部门的范围内都需要这些职能。如果核能淡化项目对一个国家来说是第一次核能引进(或建设),那么第一个要完成的任务是建立国家组织机构来计划和协调核能项目。

需要总结国家所有相关基础设施,作为基础资料备份,以备互相之间影响程度的分析。工业基础设施必须提供后勤服务、安装和建筑等,以便获得国家参与的最佳效果。一些关键因素如人员培养、技术信息和服务、核能淡化的许可证制度和规范等必须考虑进去。

必须指出,通常缺乏公众的支持,新的核设施的引进是非常困难的。应准确告知公众核能计划的性质和在国外的经验,如,成本、安全措施、环境影响和对当地社会的潜在好处。电力供应、余热的合理应用、高品质的淡水供应等可能进一步吸引额外的产业和业主的到来。

当一个国家决定启动核能淡化项目时,所有必要组织机构均应设立,负责核能海水淡化项目的国家机构和研究机构的建立是他们的职责。有关核能海水淡化项目的推动会遇到国内和国际的法律方面的要求。国际原子能机构(IAEA)成员国共同接受的条约和协议书有^[2]:

- ① 核安全协议书(1996年生效);
- ② 核废料管理安全和放射性废料安全管理的联合协议书(1997.9.29签约);
- ③ 核事故早期报告条约(1986年生效);
- ④ 核事故和放射性污染紧急状况下的相互援助协议(1987年生效);
- ⑤ 核物质身体保护的协议(1987年生效);
- ⑥ 核废弃物和其他相关物质海洋污染防治条约(1975年生效)。

9.7 国际原子能机构成员国引进核能海水淡化的步骤

9.7.1 明确相关政策条款

成员国一旦选择核能海水淡化,必须明确相关的特殊政策条款。

这项工作包括国家能源和水政策的总结,国家发展政策和有关部门、国际和地区关系的政策。国家政策必须清晰地确定国家能源和水供应计划的目标。这个政策必须直接指向提供长期基本的实践和有效的解决方案。面临的关键领域有:

- ① 自主能源发展计划;
- ② 能源和水资源的本土开发;
- ③ 能源和水供应的优化管理;
- ④ 需求的增长和环境保护。

国家发展计划必须面对发展中国家的参与、国家基础设施和人力资源计划等。国家的合

理参与很大程度上和所签核能淡化合同类型有关,即BOO(建设-拥有-运行)、BOT(建设-运行-交钥匙)和其他类型。制定政策的官员还必须考虑整个核项目过程中国家参与程度的演变协调要求等。

对有关水供应管理问题的政策条款,必须给予特殊的考虑。水资源管理必须基于合理的政策和策略。水的再利用和污水处理应该是拓宽水供应的重要手段,而海水和苦咸水淡化能增加高品质淡化水的供应和特殊工业用途水的供应。

水市场的建立和合理的价格机制能鼓励私营企业等部门起到越来越重要的作用,包括必要的金融资源、先进的管理经验。这些对国家资源的成功开发和应用是非常有用的。

人力资源的储备和制度上的准备是制订可持续水策略的另一种有效步骤。妇女、儿童、非政府组织和本土人口必须在可持续水供应策略中考虑进去,因为他们将成为用水的主体。

9.7.2 策划核能和水供应发展的长期规划及相应的财政经济计划

因为核电站、海水淡化厂和它们的附属设备都投资巨大,所以政府对核应用和海水淡化项目的许诺对减少项目的不确定性和关联的障碍非常重要,也能改善融资外部环境。成员国政府应该策划核能和水供应发展的长期规划,以及相应的财政经济计划。

在绝大多数发展中国家日益增加的外汇需求,使额外的辅助财政计划成为必要,以满足核项目计划的融资需求。最可能的办法应该是BOT途径了。

核能淡化项目编入国家水供应计划之前,国家对整个用水结构的仔细分析必不可少。如果国家用水平衡难于达到,核能淡化计划将会起到部分作用。在计划的详细论证阶段,必须考虑下面的因素,这些常常是可行性研究阶段遇到的问题:①淡化规模;②能源类型;③项目时间表进度;④融资;⑤国家基础设施和参与;⑥相关人力资源和培训计划;⑦厂址选择;⑧许可证考虑事项;⑨公众接受程度;⑩工程管理;⑪预期的好处和约束;⑫国际·双边合作。

9.7.3 选择厂址

选择合适的厂址是执行核能淡化工程的重要阶段。产品的使用中心和可能的厂址之间的距离是选址中需要考虑的重要因素。从海水淡化的角度考虑,这个距离一般比核电站更有意义,因为水的运输成本比电的输送成本高很多。另外,还要考虑海洋学和地形条件,海水水质以及海水的提升和浓水的排放等。选择厂址时,还应考虑淡化厂对环境的潜在影响。

厂址评估程序之前,可参照的标准必须齐备。根据每个国家的具体情况,有关厂址选择的国家或国际标准都可以采纳。国际原子能机构(IAEA)制定的厂址选择手册《the Code of Practice on Siting》和《厂址选择安全指南》等系列文件是很好的可选标准。

对海水淡化本身来说没有特殊的安全和厂址选择标准。但核能海水淡化厂将位于核电站附近,在选择核电站的位置时也应该包括核能淡化厂的厂址选择事项。然而,核能淡化厂的盐水和化学物质的排放须仔细控制,以免海洋环境的污染。放射性物质在淡化厂引水口的控制非常重要,因为产品水中放射性含量的要求非常严格,这对公众对安全顾虑的解除也是至关重要的。

9.7.4 可行性研究

可行性研究的主要目的是确认核能淡化工程在技术、经济和国家制度环境中的完全可行

性。主要内容如下。

① 必须分析现在和将来的淡水和电力市场。这不可避免地涉及电力和水供应发展计划。

② 商用可供反应堆的选择和淡化厂的类型及其产能的确认，本地在工程参与方面的可能性的考虑，融资前景和技术引进因素。

③ 特别要注意哪些内容、系统、部分和设备是国内工业可以提供的。这个调查将提供参照的数据和能够在合同中接受的合同款的评估信息。这项工作必须按各个供应项目的可能性做仔细的分析。合同中由供方提供的货物和服务要分类成如下种类：货物和服务必须由当地提供的、国家工业能够生产的、国内供应特别重要的和必须从国外进口的。

④ 需要新的基础设施来满足海水淡化和发电所需的核能的引进。大规模的能源和海水淡化计划程序上的准备必须得到很好的理解且是齐备的。必须建立相应的组织机构，以便按预先制定的项目政策、范围、规模、日程表、预算和人力资源需求执行。

⑤ 核电站的安全和控制，它作为海水淡化的能源用途的重要性，也是一个程序上考虑的问题。核能淡化项目实施的早期阶段就需要公众参与的观念，必须得到认可。

⑥ 最后，可研报告必须确定工程进度表，考虑国家的特定条件和融资分析来满足设备投资需要，以及工程资金的可能来源等。

工程的资金需要包括估算的总工程投资成本和业主的成本。资金需要必须分为外国和本国货币需要部分。当地资金的重要性和难度不能低估。

9.7.5 建设工厂

核能淡化海水工厂的建设，包括到合同执行完成为止的过程。如果没有决策阶段大的延误，那么工厂建设的总的过程大约需要 4~5 年时间。一般地说，一个淡化装置建设和试运行大约需要 2~3 年时间，小的单一用途的核电站需要 3~4 年时间，中、大型联产工厂需要 5~7 年时间。

建立以高素质的工程师和经验丰富的专业人员组成的当地组织对核能淡化厂的建设来说是非常重要的任务。合同文本准备和各项指标选定之前，淡化厂的建设要约方式的选择是业主必须作出的关键决定。

核能淡化的建设要约形式一般包括如下几种：交钥匙工程（即建设合同）、分包、多级分包和第三方的工程（即第三方负责包括投资、建设、运行等所有相关任务，然后为当地的政府卖电力和淡水产品）。如果业主的第一个核能淡化工程是没有相应经验的，那么最好工程管理任务交给具有丰富的实际经验的主合同方，按交钥匙的工程合同方式执行，或通过有丰富经验的建造师按分包合同方式运行。但是，业主始终不能将项目控制和工程监理的直接责任推到任何一方，而是要准备以最有效的途径履行自己的职责。

选择合同类型以后，必须尽快准备合同的详细条款。合同详细条款的制定是核能淡化厂建设的第一阶段任务。买方以自己的工作人员为主，以吸收其他人员充实的方法组成小组，最好制定详细的合同条款。

基于制定的详细合同条款，买方邀请可能的供方参与投标。招标书应该包括合同，合同样本必须包括项目的管理、组织、商务、法律和技术方面在内的工程实施全过程所有重要的细节，并且必须在最后的合同文本里得到解决。

对潜在供方提供的投标书的评估工作是最后在供方的选择问题上应考虑的最重要的任务。一些方面，尤其在影响国家政策和财政的事项，可能涉及到政府的高度参与。评估按技

术保证、经济指标、合同条件、组织计划、国家参与和技术引进等内容分别进行后汇总。

合同准备阶段的所有任务以最终合同的签订而结束。合同谈判阶段的第一任务是准备合同样本和清晰而准确的合同条件,确认供方义务包括供应范围、服务、担保、保证、各项条款的接受程度、适应拟建核能淡化厂的标准和规范等内容。绝对不能留下任何“尾巴”,绝对不能按“以后友好协商决定”的思路办事!

核能淡化在融资保证的前提下才可行。所涉及的融资安排必须由买方和金融机构之间直接谈判,卖主通常提供保证。这在得到最好的贷款形式上是至关重要的。

9.7.6 工程管理

工程管理是工程顺利实施、满意的淡化产品的重要保证。工程管理从核能淡化工程的决策开始,至设备运行和维修责任的移交结束。业主对整个项目过程的质量分析负责。其要调整的主体通过监理手段的监督功能和审查工程的质量分析和质量控制是否有效来执行。设计图的审查、工程监督和控制是业主的责任。业主应当检验供应是否按合同的范围和要求满足所有条件。

核能海水淡化厂所在地基础设施的条件和国家参与政策,决定国家产业在制造核反应堆设备和部件、淡化装置设备和部件及其系统安装工作中所做贡献的范围和水平。

淡化设施安装和所有部分功能测试检查完成后,需要进行装置的接受系统测试、检验工厂性能、电力输出量和产品水的水质以及产品是否符合设计要求。这个测试分四部分进行,即,运行准备、启动、可靠性测试和性能测试。验收测试合格后工厂可以移交给业主。系统试运行期间,运行和维修人员的最后培训要重新按预先达成的协议充分落实。

工厂的交接手续完备后,业主必须对核能淡化设施的运行和维修负全部责任。虽然在一般情况下,尤其在淡化设施运行的初期,会从淡化设施的设计和安装公司得到技术支持,从设备和部件制造商那里得到工厂的维修方面的服务,业主都不能和任何一方分担其责任。

9.7.7 设施运行

良好的设计、安装、培训,合格的专业运行和维修人员,可以提高核能淡化设施运行的安全和可靠性。

淡化装置的运行包括海水取水系统、淡化设备、配套设备、产品水处理厂和其他辅助设施的运行。完备的化学分析实验室是必须的,以便日常分析,尤其是淡水中放射性物质的含量等与人们生命安全密切相关的各项指标的实时监控。

一个国家首次引进核能淡化技术,最好培训足够的工作人员并保证他们受训的时间长度和深度。核能淡化厂的存续时间内,培训、再培训运行和维修人员应该成为持续的日常工作。业主必须做好这种准备,不仅为了首次建设的核能淡化设施的需要,而且也为核能淡化计划的陆续实施做好技术储备。第一次核能淡化的培训很大程度上成为该国在核能淡化领域的最有价值的坚实的基础。核能淡化厂的运行和维修人员必须具备分析工厂性能和提出设计改进建议的能力,以便提高工艺流程的有效性。这也有利于在后续的核能淡化项目中,充分发挥他们的才能,大大缩短核能淡化设施的筹备时间和建设周期,同时,可以在最大限度利用本国制造能力、大幅度降低引进技术方面起到决定性的作用。

总之,核能淡化在其第一次引进时,需要10~15年的时间,其造水成本也相应比一般

可行性研究分析中的理想数据会有不同程度的差异。但是随着其技术的进一步应用,产品水的成本会很快降下来。就算第一次,如果考虑问题周到、各项管理和计划能够严格执行,也能够获得良好的结果。不过作为核能利用的一项技术,必须对其安全因素给予足够的重视。毕竟核能淡化在大规模海水淡化领域还是个空白。

参 考 文 献

- 1 Breidenbach L. Validation and Improvements of the IAEA's CDEE Spreadsheet. CSA 98CL9040. Final Report, Simmerath, Germany; 1998. 37
- 2 International Atomic Energy Agency. Introduction of Nuclear Desalination. A Guide Book. Technical Reports Series No. 400. Vienna; IAEA. 2000

第 10 章 核能海水淡化技术与工程

10.1 海水淡化用反应堆

10.1.1 当代的重要能源——核能

人类 100 多万年进化发展的过程，就是一部不断向自然索取更多能源的历史，在现代社会中能源的人均消耗已经成为衡量一个国家生产水平和生活水平的重要标志之一。按现在的开采水平估计，世界上的煤、石油、天然气资源将在几十年内逐渐枯竭。如果不加紧开发新能源，几十年后，人类将怎么办？

我国是一个发展中国家，人均能耗仅为发达国家的几十分之一。国民经济要大发展，首先能源要有个大发展。我国的煤、石油、水力等虽然丰富，但是人口众多，人均占有量不到世界平均值的二分之一。而且，我国能源资源分布极不均匀。60%以上的煤矿集中在东北，70%的水力资源在西南。而人口、工业多集中在东南沿海地区。“北煤南运、西电东送”的难题一直是制约我国经济发展的巨大障碍。煤、石油、天然气还是重要的化工原料，用做燃料非常可惜。同时，由于大量燃烧煤炭和石油所引起的环境污染和生态平衡问题越来越受到人们的重视。因此，当今的时代需要发展新型的能源。

科学家们经过多年研究，发现除了煤、石油、天然气等燃料以外，还有很多可以利用的能源，比如风能、太阳能、地热能、潮汐能、生物质能、海水温差等。但是，以上这些能源很难在短期内实现大规模的工业生产和应用。只有核能才是一种可以大规模使用的安全和经济的工业能源。从 20 世纪 50 年代以来，美国、法国、比利时、德国、英国、日本、加拿大等发达国家都建造了大量核电站，核电站发出的电量已占世界总发电量的 16%，其中法国核电站的发电量已占该国总发电量的 75%，在这些国家，核电的发电成本已经低于煤电。国际经验证明，核电是一种经济、安全、可靠、清洁的新能源。

核电站的建设和运行是一项复杂的高技术。目前，我国已基本掌握了这门高技术，能够设计、建造我国自己的核电站了。并且已经拥有一批具有安全管理和运行经验、专业齐全的技术人才。

10.1.2 核能及其机理

原子是由质子、中子和电子组成的。世界上一切物质都是由原子构成的。任何原子都是由带正电的原子核、和绕原子核旋转的带负电的电子构成的。一个铀-235 原子有 92 个电子，其原子核由 92 个质子和 143 个中子组成。50 万个原子排列起来相当一根头发的直径。如果把原子比作一个巨大的宫殿，其原子核的大小只是一颗黄豆，而电子相当于一根大头针的针尖。一座 100 万 kW 的火电厂，每年要烧掉约 330 万 t 煤，要用多列火车来运输。而同样容量的核电站一年只用 30t 燃料。

原子核一般是由质子和中子构成的。最简单的氢原子核只有一个质子。原子核中的质子

数（即原子序数）决定了这个原子属于何种元素，该原子的原子质量数值是质子数和中子数之和。

质子数 P 相同而中子数 N 不同的一些原子，或者说原子序数 Z 相同而原子量不同的一些原子，它们在化学元素周期表上占据同一个位置，称为同位素。所以，“同位素”一词用来确指某个元素的各种原子，它们具有相同的化学性质。同位素按其质量不同通常分为重同位素（如铀-238、铀-235、铀-234 和铀-233）和轻同位素（如氢的同位素有氘、氚）。

在 50 多年前，科学家发现铀-235 原子核在吸收一个中子以后能分裂，同时放出 2~3 个中子和大量的能量，放出的能量比化学反应中释放出的能量大得多，这就是核裂变能，也就是所说的核能。

原子弹就是利用原子核裂变放出的能量起杀伤破坏作用，而核电反应堆也是利用这一原理获取能量。所不同的是，它是可以控制的，而被人类用于满足人们生活需要的和平用途。

两个较轻的原子核聚合成一个较重的原子核，同时放出巨大的能量，这种反应称为轻核聚变反应。它是取得核能的重要途径之一。在太阳等恒星内部，因压力、温度极高，轻核才有足够的动能去克服静电斥力而发生持续的聚变。核聚变反应必须在极高的压力和温度下进行，故称为“热核聚变反应”。

氢弹是利用氘氚原子核的聚变反应瞬间释放巨大能量起杀伤破坏作用，正在研究的受控热核聚变反应装置也是应用这一基本原理，它与氢弹的最大不同是其释放的能量是可以控制的。

铀是自然界中原子序数最大的元素。天然铀由几种同位素构成：除了 0.711% 的铀-235（235 是原质量数值）、微量铀-234 外，其余是铀-238。铀-235 原子核完全裂变放出的能量是同量煤完全燃烧放出能量的 2 700 000 倍。也就是说 1g 铀-235 完全裂变释放的能量相当于 2.7t 优质煤完全燃烧时所释放的能量。

核能的获得主要有两种途径，即重核裂变与轻核聚变。U-235 有一个特性，即当一个中子轰击它的原子核时，它能分裂成两个质量较小的原子核，同时产生 2~3 个中子和 β 射线、 γ 射线等，并释放出约 200MeV 的能量。

如果有一个新产生的中子，再去轰击另一个铀-235 原子核，便引起新的裂变，以此类推，这样就使裂变反应不断地持续下去，这就是裂变链式反应，在链式反应中，核能就连续不断地释放出来。

与铀相同数量的轻核聚变时放出的能量要比铀裂变大几倍。例如 1g 氘化锂（Li-6）完全反应所产生的能量约为 1g 铀-235 裂变能量的 3 倍多。实现核聚变的条件十分苛刻，即需要使氢核处于几千万度以上高温，才能使相应的核具有动能实现核聚变反应。

10.1.3 核反应堆

核反应堆是核电站的关键设备，链式裂变反应就在其中进行。它是一个能维持和控制核裂变链式反应，从而实现核能-热能转换的装置。核反应堆是核电厂的心脏，核裂变链式反应在其中进行。

1942 年美国芝加哥大学建成了世界上第一座自持的链式反应装置，从此开辟了核能利用的新纪元。

反应堆由堆芯、冷却系统、慢化系统、反射层、控制与保护系统、屏蔽系统、辐射监测系统等组成。

堆芯中的燃料 反应堆的燃料，不是煤、石油，而是可裂变材料。自然界天然存在的易于裂变的材料只有铀-235，它在天然铀中的含量仅有0.711%，另外两种同位素铀-238和铀-234各占99.238%和0.0058%，后两种均不易裂变。

另外，还有两种利用反应堆或加速器生产出来的裂变材料铀-233和钍-232。用这些裂变材料制成金属、金属合金、氧化物、碳化物等形式作为反应堆的燃料。

燃料包壳 为了防止裂变产物逸出，一般燃料都需用包壳包起来，包壳材料有铝、锆合金和不锈钢等。

控制与保护系统中的控制棒和安全棒 为了控制链式反应的速率在一个预定的水平上，需用吸收中子的材料做成吸收棒，称之为控制棒和安全棒。控制棒用来补偿燃料消耗和调节反应速率；安全棒用来快速停止链式反应。吸收体材料一般是硼、碳化硼、镉、银铟镉合金等。

冷却系统中的冷却剂 为了将裂变的热导出来，反应堆必须有冷却剂，常用的冷却剂有轻水、重水、氨和液态金属钠等。

慢化系统中的慢化剂 由于慢速中子更易引起铀-235裂变，而中子裂变出来则是快速中子，所以有些反应堆中要放入能使中子速度减慢的材料，就叫慢化剂，一般慢化剂有水、重水、石墨等。

反射层 反射层设在活性区四周，它可以是重水、轻水、铍、石墨或其他材料。它能把活性区内逃出的中子反射回去，减少中子的泄漏量。

屏蔽系统 反应堆周围设屏蔽层，减弱中子及 γ 剂量。

辐射监测系统 该系统能监测并及早发现放射性泄漏情况。

反应堆的结构形式是千姿百态的，它根据燃料形式、冷却剂种类、中子能量分布形式、特殊的设计需要等因素可建造成各类型和结构形式的反应堆。目前世界上有大小反应堆上千座，其分类也是多种多样。按能谱分有由热能中子和快速中子引起裂变的热堆和快堆（快中子堆）；按冷却剂分有轻水堆，即普通水堆（又分为压水堆和沸水堆）、重水堆、气冷堆和钠冷堆。按用途分有：①研究试验反应堆，是用来研究中子特性，利用中子对物理学、生物学、辐照防护学以及材料学等方面进行研究；②生产堆，主要是生产新的易裂变的材料铀-233、钍-232；③动力反应堆，利用核裂变所产生的热能广泛用于舰船的推进动力和核能发电。

10.1.3.1 研究实验反应堆

研究实验反应堆是指用做实验研究工具的反应堆，它不包括为研究发展特定堆型而建造的、本身就是研究对象的反应堆，如原型堆、零功率堆、各种模式堆等。研究实验反应堆的实验研究领域很广泛，包括堆物理、堆工程、生物、化学、物理、医学等，同时，还可生产各种放射性同位素和培训反应堆科学技术人员。研究实验反应堆种类很多，举例如下。

游泳池式研究实验堆 在这种堆中水既作为慢化剂、反射层和冷却剂，又起主要屏蔽作用。因水池常做成游泳池状的长圆形而得名。

罐式研究实验堆 由于较高的工作温度和较大的冷却剂流量只有在加压系统中才能实现，因此，必须采取加压罐式结构。

重水研究实验堆 重水的中子吸收截面小，允许采用天然铀燃料，它的特点是临界质量较大，中子通量密度较低。如果要减小临界质量和获得高中子通量密度，就用浓缩铀来代替

天然铀。

此外，还有固体慢化剂研究实验堆、均匀型研究实验堆、快中子实验堆等。

10.1.3.2 生产堆

主要用于生产易裂变材料或其他材料，或用来进行工业规模辐照。生产堆种类有产钚堆、产氚堆、产钚产氚两用堆、同位素生产堆及大规模辐照堆。如果不是特别指明，通常所说的生产堆是指产钚堆。该堆结构简单，生产堆中的燃料元件既是燃料又是生产钚-239的原料。中子来源于用天然铀制作的元件中的铀-235。铀-235裂变中子产额为2~3个。除维持裂变反应所需的中子外，余下的中子被铀-238吸收，即可转换成钚-239，平均烧掉一个铀-235原子可获得0.8个钚原子。也可以用生产堆生产热核燃料氚。用重水型生产堆生产氚要比用石墨生产堆生产氚高7倍。

10.1.3.3 动力反应堆

世界上动力反应堆可分为潜艇动力堆和商用发电反应堆。核潜艇通常用压水堆作为其动力装置。商用规模的核电站用的反应堆主要有压水堆、沸水堆、重水堆、石墨气冷堆和快堆等。

压水堆：采用低浓（铀-235浓度约为3%）的二氧化铀作燃料，高压水作慢化剂和冷却剂。核电站中使用最多的就是压水堆，它也是目前世界上最为成熟的堆型。压水堆中首先要有核燃料。核燃料是把小指头大的烧结二氧化铀芯块，装到锆合金管组装在一起，成为燃料组件。每个组件中有一束控制棒，控制着链式反应的急缓程度和反应的开始与终止。

压水堆以水作为冷却剂。水在主泵的推动下流过燃料组件，吸收了裂变产生的热能以后流出反应堆，进入蒸汽发生器，在那里把热量传给二次侧的水，使它们变成蒸汽送去发电，而主冷却剂本身的温度就降低了。从蒸汽发生器出来的主冷却剂再由主泵送回反应堆去加热。水的这一循环称为一回路，一回路的高压由稳压器来维持和调节。

沸水堆 采用低浓（铀-235浓度约为3%）的二氧化铀作燃料，沸腾水作慢化剂和冷却剂。

重水堆 重水作慢化剂，重水（或沸腾轻水）作冷却剂，可用天然铀作燃料，目前达到商用水平的只有加拿大开发的坎杜堆，我国正建一座重水堆核电站。

石墨气冷堆 以石墨作慢化剂，二氧化碳作冷却剂，用天然铀燃料，最高运行温度为360℃。这种堆已有丰富的运行经验，到20世纪90年代初期已运行了650个堆年。

快中子堆 采用钚或高浓铀作燃料，一般用液态金属钠作冷却剂。不用慢化剂。

10.1.4 核电站

核电站就是利用一座或若干座动力反应堆所产生的热能来发电或发电兼供热的动力设施。反应堆是核电站的关键设备，链式裂变反应就在其中进行。目前世界上核电站常用的反应堆有压水堆、沸水堆、重水堆和改进型气冷堆以及快堆等。但用得最广泛的是压水堆。压水堆是以普通水作冷却剂和慢化剂，它是从军用堆基础上发展起来的最成熟、最成功的动力堆堆型。

核电厂用的燃料是铀。用铀制成的核燃料在“反应堆”的设备内发生裂变而产生大量热能，再用处于高压力下的水把热能带出，在蒸汽发生器内产生蒸汽，蒸汽推动汽轮机带着发电机一起旋转，电就源源不断地产生出来，并通过电网送到四面八方。

10.1.5 核安全

10.1.5.1 反应堆的固有安全性

桌子上摆着一个美丽的花瓶，主人会小心翼翼地保护它，因为万一碰倒它可能摔成一堆碎片。而如果桌子上摆的是一个不倒翁，主人就不必那么小心，碰一碰它，它摇头晃脑地动了一会就回到原来的状态。两个形状差不多的东西为什么在被碰倒时会有不同的结果呢？这是因为花瓶和不倒翁有着不同的结构原理。在反应堆的设计中，人们总是千方百计地使反应堆具有类似不倒翁的特性，即当外界破坏了反应堆的平衡时，在一定范围内反应堆能不靠外界干预可自行回到原来的状态。反应堆的这种特性称作固有安全性。当然，反应堆的固有安全原理，要比不倒翁复杂得多。

10.1.5.2 确保核电站安全的措施

为了确保压水反应堆核电站安全，核电站从设计上采取了所能想到的最严密的纵深防御措施。

(1) 为防止放射性物质四处逸设置了四道屏障

① 燃料芯块：抗辐射的固体芯块可将大部分的裂变产物包容。

② 密封的燃料包壳：核燃料芯块和放射性裂变产物都被密封在锆合金包壳内（燃料棒），防止放射性物质进入一回路水中。

③ 坚固的压力容器和密闭的一回路系统：燃料棒若有少量破损，其放射性物质被包在20cm厚的密封钢质反应堆压力容器及整个一回路系统内，防止放射性物质漏到反应堆房中。

④ 安全壳：即使是在一回路压力边界事故工况下，泄露的放射性物质也将被密封在安全壳厂房内，以防对外环境的污染。安全壳的构造包括：90cm厚的预应力混凝土及6mm厚的密封钢衬里。

(2) 在出现可能危及设备和人身安全情况时的多重保护

① 进行正常停堆；

② 因任何原因未能正常停堆时，控制棒自动落入堆内，自动紧急停堆；

③ 如因任何原因控制棒未能插入，高浓度硼酸水自动喷入堆内，实现自动紧急停堆。

对一切重要设备都采取了类似的多种保护措施，如设置了两路独立的可靠的外电源，当一路外电源因事故停电时，可自动切换到另一路供电。万一两路外电源同时断电，核电站里还有由可快速启动的应急柴油发电机组提供的紧急备用电源。

(3) 专设安全设施 人们常用“万无一失”来形容一件事物的安全可靠，而核电站为这极不可能出现的“一失”做出了周密准备，这就是专设安全设施。就压水堆而言，假设是管壁很厚的一回路主管道断裂了。这时多种专设安全设施投入工作，首先向堆内高压注水，防止堆内“烧干”；压力降低后，低压注水系统工作，继续向堆内注水冷却。与此同时，安全壳与外界自动隔离；安全壳部顶的喷淋系统自动喷淋冷水，降低安全壳的温度和压力；消氢系统投入工作，除去可能引起爆炸的氢气。

10.1.5.3 核电站的纵深防御措施

核电站的设计、建造和运行，采用了纵深防御的原则，从设备上和措施上提供多层次的重叠保护，确保放射性物质能有效地包容起来不发生泄漏。纵深防御包括以下五道防线。

第一道防线：精心设计，精心施工，确保核电站的设备精良。有严格的质量保证系统，建立周密的程序，严格的制度和必要的监督，加强对核电站工作人员的教育和培训，使人人

关心安全，人人注意安全，防止发生故障。

第二道防线：加强运行管理和监督，及时正确处理不正常情况，排除故障。

第三道防线：设计提供的多层次的安全系统和保护系统，防止设备故障和人为差错酿成事故。

第四道防线：启用核电站安全系统，加强事故中的电站管理，防止事故扩大。

第五道防线：厂内外应急响应计划，努力减轻事故对居民的影响。

有了以上互相依赖、相互支持的各道防线，核电站是非常安全的。

10.1.5.4 质量保证体系

核电站有着严密的质量保证体系。对选址、设计、建造、调试和运行等各个阶段的每项具体活动都有单项的质量保证大纲。另外，还实行内部和外部监督检查制度，监督检查质量保证大纲是否起到应有的作用。

质量保证体系对参加核电站工作的人员的选择、培训、考核和任命有着严格的规定。以操纵员为例，要求选择基本素质好，有一定学历和工作经验的人员，经过课堂、核电站模拟机和核电站实际运行培训，再通过国家级的考试领取操纵员执照，然后才能上岗。上岗工作以后，还要进行再培训和定期考核，不合格都将被吊销执照。

10.1.5.5 建立国家核安全监督机构

1981年10月我国成立了国家核安全局，作为国家的核安全监督机构，其基本职能是依照我国的法律、法规，对民用核设施实行独立的安全审评和监督。国家环境保护总局、劳动部和卫生部分别负责对环境质量、职业安全和人身安全进行独立的监督检查和审评。

10.1.5.6 制定和完善核安全防护法规体系

国务院已颁布《中华人民共和国民用核设施安全监督管理条例》，国家环境保护总局、核安全局、卫生部等部门颁布实施了有关核电厂厂址选择、设计、运行、质量保证、辐射防护和废物管理等安全规定，以及辐射防护基本标准等。中国核工业总公司颁布了一系列技术标准。以后还将颁布一些法规，逐步形成完善配套的核安全防护标准体系。

10.1.5.7 实行核设施安全许可证制度

核电站在建造和运行前其营运单位要向国家环境保护总局提出安全许可证申请书，提交初步和最终安全分析报告并向国家环境保护局提交环境影响报告书。国家环境保护总局将组织有关专家对报告书进行审评，就存在问题向核安全和环境保护专家委员提出咨询，并征询国务院有关部委和地方人民政府的意见，在建造、运行条件完全符合国家有关规定后才颁布建造和运行安全许可证。营运单位只有获得安全许可证才能开展相应的工作。

10.1.5.8 核电厂发生自然灾害时能安全停闭

在核电厂设计中，始终把安全放在第一位，在设计上考虑了当地可能出现的最严重的地震、海啸、热带风暴、洪水等自然灾害，即使发生了最严重的自然灾害，反应堆也能安全停闭，不会对当地居民和自然环境造成危害。在核电厂设计中甚至还考虑了厂区附近的堤坝坍塌、飞机坠毁、交通事故和化工厂事故之类的事件，例如一架喷气式飞机在厂区上空坠毁，而且碰巧落到反应堆建筑物上，设计要求这时反应堆还是安全的。

10.1.5.9 核电站能否发生爆炸

核燃料中有效成分是铀-235，铀-235同样也是原子弹中的核炸药，那么核电站会不会像原子弹那样爆炸呢？不必担心，绝没有这种可能性！

核燃料中铀-235的含量约为3%，而核炸药中的铀-235含量高达90%以上，正像啤酒

和白酒都含有酒精，白酒因酒精含量高可以点燃，而啤酒则因酒精含量低却不能点燃。一样原子弹同样是一项高技术产品，形成核爆炸有非常严格的条件。原子弹必须用高浓度的铀-235或钚-239作核装料，以一套精密复杂的系统引爆高能烈性炸药，利用爆炸力在瞬间精确地改变核装料的形状或位置，才能形成不可控的链式裂变反应，发生核爆炸。这种苛刻的条件，在核电站里是不可能有的。压水型反应堆具有设计所赋予的内在安全的特性。更何况核反应堆还有多重的安全保护系统，确保反应堆不会失控。

10.1.5.10 核事故分类

一般来说，在核设施（例如核电厂）内发生了意外情况，造成放射性物质外泄，致使工作人员和公众受超过或相当于规定限值的照射，则称为核事故。显然，核事故的严重程度可以有一个很大的范围，为了有一个统一的认识标准，国际上把核设施内发生的有安全意义的事件分为七个等级。

表 10-1 国际核事件分级简表

级 别	说 明	标 准	实 例
1	极小事故	放射性物质大量外泄，可能有严重的健康影响和环境后果	1956年苏联切尔诺贝利事故
2	严重事故	放射性物质明显外泄，可能需要全面实施当地应急计划	
3	具有厂外风险的事故	放射性物质有限外泄部分，实施当地应急计划堆芯严重损坏	1957年英国温茨凯尔事故，1979年美国三哩岛事故
4	主要在核设施内的事故	放射性物质少量外泄，公众受到相当于规定限值的照射，一般不需要采取保护行动，堆芯部分损坏，对工作人员有急性健康影响	1980年法国圣朗事故
5	严重事件	放射性物质极少外泄，公众受到小部分规定限值的照射，无需采取保护行动，现场产生高辐射场或防污安全系统可能失去作用	1989年西班牙范德路斯事故
6	事件	无厂内外放射性影响，但可能出现重新评价安全效能的后果	
7	异常	安全系统偏离规定的功能范围	

由表10-1可以看出，只有1~7级才称为“事故”，5级以上的事故需要实施场外应急计划，这种事故世界上共发生过三次，即前苏联切尔诺贝利事故、英国温茨凯尔事故和美国三哩岛事故。

美国三哩岛事故 反应堆的堆芯部分熔化，是迄今压水堆核电厂发生的最严重的事故。然而，事故对环境和居民没有造成任何危害，也没有造成工作人员伤亡，事实证明压水堆核电厂的各项安全措施是有效的和可靠的。

前苏联的切尔诺贝利事故是迄今世界核电史上最严重的一次事故。堆芯烧毁，石墨砌体燃烧，由于化学爆炸造成大量放射性物质外泄，32名工作人员（包括抢救人员）死亡。这座反应堆是与压水堆结构完全不同的石墨水堆。核电站周围30km范围内的13.5万人撤离。事故使邻近前苏联的芬兰、瑞典、波兰等国空气的辐射水平比天然本底增高了4~10倍，但是这只相当于限值的百分之几。离该电站最近的大城市基辅，水源未被污染，居民生活正常。

10.1.5.11 目前世界核电站简介

目前世界上的主要核电站见表10-2。

表 10-2 目前世界上的主要核电站

国家或地区	在役反应堆		在建反应堆		1999 年核电供应	
	机组数目	总装机容量 MW	机组数目	总装机容量 MW	TW·h	份额 %
阿根廷	2	935	1	692	6.59	9.04
亚美尼亚	1	376	-	-	2.08	36.36
比利时	7	5712	-	-	46.6	57.71
巴西	1	626	1	1229	3.98	1.25
保加利亚	6	3538	-	-	14.53	47.12
加拿大	14	9998	-	-	69.3	12.44
中国	3	2167	7	5420	14.4	1.15
捷克和斯洛伐克	4	1648	2	1826	13.36	30.77
芬兰	4	2656	-	-	22.07	33.05
法国	59	63 103	-	-	375	74
德国	19	21 122	-	-	160.1	31.21
匈牙利	4	1729	-	-	14.1	38.3
印度	11	1897	3	606	11.45	2.65
伊朗	-	-	2	2111	-	-
日本	53	43 691	4	4515	303.26	34.65
韩国	16	12 990	4	3820	97.82	12.84
立陶宛	2	2370	-	-	9.86	73.11
墨西哥	2	1360	-	-	10	4.21
荷兰	1	449	-	-	3.4	4.02
巴基斯坦	1	125	1	300	0.07	0.11
罗马尼亚	1	650	1	650	4.81	10.69
俄罗斯	29	19 843	3	2825	110.91	11.41
斯洛伐克	6	2408	2	776	13.12	47.02
斯洛文尼亚	1	632	-	-	4.48	37.48
南非	2	1842	-	-	13.47	7.98
西班牙	9	7470	-	-	56.47	39.99
瑞典	11	9432	-	-	70.1	46.8
瑞士	5	3182	-	-	23.52	36.03
英国	35	12 968	-	-	91.19	28.87
乌克兰	14	12 115	4	3800	67.35	43.77
美国	104	97 145	-	-	727.7	19.8
合计 ^①	433	349 063	37	31 128	2398	-

① 合计中包括中国台湾省的 6 台在役机组，装机容量为 4884MW，1999 年核电产出为 36.91TW·h，占台湾省电力总产出的 25.32%；2 台在建机组（2×600MW）。

注：统计数据截止至 1999 年 12 月 31 日。报告仅对运行核电站的国家进行评审。

10.1.5.12 目前我国大型核电站

广东岭澳核电站

岭澳核电有限公司成立于 1995 年 9 月，是中国广东核电集团有限公司全资下属企业，作为独立法人，负责广东岭澳核电站的建设、运行和管理。岭澳核电站是继大亚湾核电站投产以后，国务院决定在广东地区兴建的第二座大型商用核电站，规划建设四台百万千瓦级核电机组。首期工程为两台，由岭澳核电有限公司负责建设和营运，总投资约 40.25 亿美元。按照工程总体进度，两台机组原计划于 2002 年 7 月和 2003 年 3 月投入商业运行。在岭澳核电站工程全体建设者的努力下，岭澳核电站 1 号机已于 2002 年 5 月 28 日比计划提前 18 天高质量地投入商业运行，2 号机组的建设进展也比原进度计划提前。

田湾核电站工程

田湾核电站工程是依据中俄两国政府协议,在核能领域进行的高科技合作项目,是列入我国“九五”计划的重点工程之一。厂址位于江苏省连云港市连云区田湾,厂区按4台百万千瓦级核电机组规划,并留有再建2~4台的余地。一期建设2台单机容量106万kW的俄罗斯AES-91型压水堆核电机组,设计寿命40年,年平均负荷因子不低于80%,年发电量为140亿kW·h。单台机组的建设工期为62个月,计划分别于2004年和2005年建成投产。

田湾核电站工程于1999年10月20日正式开工。目前,工程前期和设计阶段工作已经完成,1号机组土建和主要设备制造基本完成,进入全面设备安装和单系统调试阶段,2号机组正值土建施工和设备制造高峰期,辅助配套项目全部开工,部分已完成土建施工,交付安装与调试。工程二级进度计划节点目标全部按期或提前实现,工程质量满足设计规范要求,工程投资处于有效控制中。

10.1.5.13 我国核电厂的安全性

1986年4月26日,原苏联的切尔诺贝利核电站4号反应堆,发生了反应堆问世以来最大的事故,造成了人员伤亡。目前国际上技术最为成熟的核岛设计多采用压水式反应堆,我国大亚湾核电站和岭澳核电站采用的压水反应堆会不会发生这类事故呢?可以肯定地回答,由于结构和原理的不同,压水堆是不会出这类事故的(见表10-3)。

表 10-3 压水反应堆核电站与切尔诺贝利核电站的比较

压水反应堆核电站	切尔诺贝利核电站
在世界核电站中有一半以上使用这种反应堆,反应堆性能比较稳定,堆内无易燃物质	使用原苏联特有的压力管式沸水冷却石墨慢化反应堆,在低功率下,性能不够稳定。堆内有大量石墨,在高温下易燃烧
采用压力容器结构。焊缝和密封接头较少	采用压力管结构,堆内有1663根压力管,密封接头很多
结构紧凑,万一回路发生破裂,实现堆芯紧急冷却比较简便	体积庞大,一回路发生破裂时,较难实现堆芯紧急冷却
保护系统反应快	保护系统反应慢
有防止放射性物质外泄的坚固的安全壳,安全壳可承受设计事故压力	只有部分一回路设备放置在混凝土屏蔽层后面,反应堆厂房不能承受内压,不能防止放射性物质外泄

切尔诺贝利核电站采用前苏联独有的RBKM-1000型石墨慢化沸水堆。它由装有金属铀燃料的1663根压力管,穿过直径12m、高7m的石墨砌体而构成。该堆没有安全壳。石墨砌体温度高达700℃,易燃,遇水也将产生易燃气体,这些都是不安全的因素。该电站管理不严,反应堆操纵人员连续地严重违反操作规程,引起这次事故。放射性物质没有安全壳的约束直接向外泄漏,以致引起严重污染。

切尔诺贝利核电站事故的直接原因:①操纵人员严重违反操作规程,切断了反应堆保护系统;②反应堆长期强行在低功率下运行,处于不稳定状态;③功率失控几秒钟内上升了几百倍;④燃料包壳因过热而爆裂;⑤导致蒸汽爆炸和压力管全部断裂;⑥结果引起锆水反应和石墨燃烧。

这样的事故几乎不可能在我国的核电厂中发生,原因有三。首先堆的特性不同,除了上面提到的石墨的不安全因素外,该堆缺乏固有安全性。第二,建筑结构不同,我国核电厂都有壁厚1m左右、内衬6mm厚钢板的安全壳,即使反应堆出事故,安全壳也能把放射性物质包容起来。第三,根据三哩岛事故和切尔诺贝利事故的教训,各国都加强了运行管理,我国采取了严格的操纵人员培训、考核制度和运行管理制度,以杜绝操作失误。在设计中,把

人的差错考虑在内,即在万一操纵错误的情况下也不会发生大的事故。

10.1.5.14 辐射对人有哪些影响

任何人都生活在放射性环境中,天空、大地、山川草木、房屋、建筑、粮食蔬菜,甚至人体本身都存在放射性。在这样的辐射水平长期照射下,对人类并未造成什么不良影响,但过量辐射对人体可能造成危害。不同射线过量照射的危害不同。如 α 射线,它的穿透力很低,只有吸入体内才能造成伤害。而 β 射线的大剂量照射可导致皮肤损伤, γ 射线或中子流等穿透力很强的辐射危害较大,一次大剂量全身照射可能引起急性辐射损伤或急性放射病(见表10-4)。

表 10-4 一次全身大剂量辐射照射对身体的影响

剂量当量水平	对 人 体 的 影 响
小于 0.25Sv	未观察到临床效应
0.25~0.5Sv	可以引起血液的变化
0.5~1Sv	血液发生变化且有一些损伤
1~2Sv	损伤,并可能发生轻度急性放射病,容易治愈
2~4Sv	明显损伤,能引起中度急性放射病,能治愈
4~6Sv	能引起重度急性放射病,虽经治疗受照者有 50% 可能在 30 天内死亡,其余 50% 能恢复
大于 6Sv	引起极重度放射病,可能因此而死亡

注:每希[沃特](Sv)的剂量相当于 100 个人体伦琴当量,1Sv=1J/kg。

由表 10-5 可见,核电站的建设只要不发生意外情况,对人体的辐射影响是微乎其微的。

表 10-5 生活中的辐射与核电站周围辐射比较

类 别	辐射量 $\text{mSv} \cdot \text{a}^{-1}$	类 别	辐射量 $\text{mSv} \cdot \text{a}^{-1}$
我国某些高本底地区	3.7	土壤	0.15
砖瓦房	0.75	坐飞机北京-欧洲往返一次	0.04
宇宙射线	0.45	肺部透视一次	0.02
水、粮食、蔬菜、空气	0.25	核电站周围	0.01

10.1.6 海水淡化用反应堆

原则上说,任何类型的核反应堆都可以用于核能淡化。无论是作为能源的电力供应还是热的供应,都不存在技术上的难题,尤其在电力供应的反渗透方法结合的场所。

但是考虑到淡化厂特殊的安全要求和淡水水质中放射性物质含量的要求等因素,压水堆和重水堆核聚变是最可靠、最安全、最有可能和核能海水淡化连接的技术,也是当今世界上最为成熟的核能技术。

我国的核供热堆技术居世界领先水平,这种供热堆特别适合与海水淡化结合,实现单日的造水,下面介绍清华大学的壳式供热核反应堆和北大青鸟公司推介的池式堆。

10.1.6.1 清华大学壳式供热核反应堆^[2]

我国核供热堆技术研究始于 20 世纪 80 年代初。在国家大力支持下,经“七五”、“八五”和“九五”科技攻关,清华大学核能技术设计研究院已开发成功拥有自主知识产权的低温核供热堆技术。1989 年第一座 5MW 核供热堆在清华大学建成运行。随后又开展了核供热堆热电联产、制冷空调和海水淡化等综合应用研究及 200MW 商用核供热堆的开发工作。1996 年 12 月 200MW 商用核供热堆获得了国家核安全局颁发的建造许可证,这标志着我国

核供热堆技术已进入商用化应用阶段。

鉴于淡水供求矛盾日趋尖锐, IAEA1989 年成员国大会决定将核能海水淡化技术发展列为重要优先课题。此后经多次国际专家会议研究评议, 认为中国发展的核供热堆与多效蒸馏 (MED) 淡化工艺相耦合是近期能实现的核能海水淡优选技术方案之一。该方案尤其适用于发展中国家 (包括北非、中东等) 的实际情况。在我国政府和 IAEA 大力推动和支持下, 我国与摩洛哥王国联合开展在摩坦坦 (Tan-Tan) 地区建设核能海水淡化示范厂的可行性研究。1998 年 10 月, IAEA 组织专家对该项研究进行最终审评, 认为: 核供热堆与 MED 工艺相耦合的核能海水淡化技术是先进、可行的, 不存在影响该项目实施的任何技术上的障碍; 核供热堆具有良好的固有安全特性和非能动安全性, 完全满足 IAEA 对核安全的要求, 并具有很大的安全裕度; 核反应堆与淡化厂耦合设计措施能确保淡水生产品质; 核能海水淡化厂运行决不会污染环境和危害公众安全。

2002 年清华大学完成了《山东烟台核能海水淡化工程预可行性研究报告》, 根据该报告, 计划建设的核能淡化厂主要由三部分组成: 热功率为 200MW 的核供热堆、日产 160 000m³ 的淡化厂及相关辅助设施。核供热堆产生的热量通过主换热器传给中间隔离回路水介质, 然后再通过蒸汽发生器产生 126℃ 饱和蒸汽经蒸汽供应回路输送至海水淡化厂, 海水经预热-蒸馏-冷凝等物理过程产出淡水。

项目总投资约 14.5 亿元, 其中反应堆部分约 7 亿元, 总工期约 4 年。目前该项目已经进入可行性研究阶段。其主要技术经济指标见表 10-6, 描述如下。

表 10-6 山东烟台核能海水淡化工程主要技术经济指标

序 号	项 目	数 量	备 注
1	项目规模		
1.1	海水淡化厂 (产水量) m ³ · d	16 万	
1.2	核供热堆 (热功率) kW	20 万	
1.3	建筑面积 m ²	19800	
1.4	总占地面积 m ²	60000	
1.5	人员编制 人	108	
2	主要设计参数		
2.1	核供热堆		
	设计寿命 年	40 (可延至 60)	
	年可用率	>90	
2.1.1	反应堆主回路		
	压力 MPa	2.5	
	温度 ℃	155~212	
2.1.2	中间回路		
	压力 MPa	3.0	
	温度 ℃	135~165	
2.1.3	蒸汽回路		
	蒸汽压力 MPa	0.24	
	蒸汽温度 ℃	126	
2.2	淡化厂		
	设计寿命 年	30	
	海水温度 ℃	20	
	容量 m ³ · d	2~8 万	
	产水纯度 (TDS) mg · l ⁻¹	<25	
3	主要设备、部件规格		

续表

序 号	项 目	数 量	备 注
3.1	核燃料组件		
	形式	12×12 缺角	
	燃料棒直径/mm	10	
	活性区高度/mm	1900	
	燃料富集度/%	1.8, 2.1, 3.0	
	组件数/个	120	
3.2	燃料总装量(UO ₂)/t	18.042	
	反应堆压力容器		
	内径/m	4.82	
	净高/m	13.32	
	主要材料	SA516	
3.3	钢安全壳		
	内径/m	7.0(上部), 5.12(下部)	
	净高/m		
	主要材料	14.42 16MnR 或 SA516	
3.4	主换热器		
	总换热面积/m ²	437.5×6	
	传热管材料	SA321	
3.5	蒸汽发生器		
	总传热面积/m ²	1224.7×2	
	传热管材料	锅炉钢	
3.6	海水淡化装置		
3.6.1	蒸发器		
	总传热面积/m ²	1 58760×2	
	传热管材料	SS1.4565	
3.6.2	海水预热器		
	总传热面积/m ²	34626×2	
	传热管材料	SS1.4565	
3.6.3	末端冷凝器		
	总传热面积/m ²	5292×2	
	传热管材料	SS1.4565	
1	工程总投资/万元	145 381	
4.1	工程基础价/万元	126 667	
4.2	工程建成价/万元	143 492	
4.3	初装核燃料费(3.4)/万元	11000	

20WM 核供热堆

核供热堆是我国自主开发成功的新一代先进反应堆。该堆采用先进堆安全原理和一系列先进技术,因此具有良好的固有安全特性和非能动安全性,并且系统简化、运行可靠。其主要设计特点如下:

- ① 一体化布置,大大降低冷却剂压力边界的泄漏概率及其后果;
- ② 自稳压设计,利用蒸汽分压原理及维持非凝结气体压力实现各种功率下自稳压运行,省去了复杂的需要加热和喷淋调节的稳压器;
- ③ 全功率自然循环冷却,不需要外部动力,不设置主循环泵,简化主回路系统,增加运行的安全可靠;
- ④ 非能动全系统,余热排出系统采用自然循环冷却,不需要外电源就可保证执行其安全功能,使反应堆处于安全状态;

⑤ 控制棒动压水力驱动，简化堆体结构，排除了弹棒事故，是一种安全、经济、先进的新型驱动方式；

⑥ 冷却剂不含硼溶液，可保证在全寿期内，具有负的慢化剂温度系数，确保堆功率的自保护和自稳定的能力，并且简化了系统、减少腐蚀，利于运行安全和退役处理；

⑦ 纵深设防，多重屏障，反应堆置于双重承压壳内，并设有中间隔离回路，可有效防止放射性物质外漏；

⑧ 操作简便，对任何设计基准事故，不需要操纵员干预，大大降低误操作的可能性；

⑨ 运行参数低，设计裕度大，在瞬态或事故工况下，过程参数变化平缓。

海水淡化厂

淡化厂包括海水提取和预处理、淡化、防结垢、真空、淡水调质及饮用水分配等系统。

海水淡化工艺采用竖管式发泡多效蒸馏技术。这是一种高温低能耗的先进淡化工艺，30效产水比即每吨蒸汽可生产的淡水量（GOR）可达22吨。是与核供热堆直接耦合的最简单、高效的工艺。

淡水品质和安全保障

核能海水淡化厂的安全保障首先要保证核装置运行的安全可靠。为此，选用具有新一代先进反应堆安全特性的核供热堆作海水淡化的热源。核供热堆设计在任何时候和任何工况下均能确保：

- ① 反应堆能被安全停闭并保持安全停闭状态；
- ② 反应堆堆芯始终淹没在水中，堆芯剩余发热能安全排出；
- ③ 放射性物质向环境释放远低于规定限值；
- ④ 实际上排除了堆芯熔化事故，不需要厂外应急计划。

同时为确保生产的淡水不会受到放射性物质的污染及提高淡水供应的保证率，设计中采取了下述技术措施：

- ① 在反应堆与淡化厂之间设置三道实体隔离屏障；
- ② 中间回路运行压力高于反应堆冷却剂系统压力，这又形成一道压力屏障防止放射性水外漏；
- ③ 中间回路及蒸汽供应系统均设置放射性监测及隔离措施；
- ④ 中间回路、蒸发回路和淡化系统均为双列设置，以提高可运行性；
- ⑤ 选择合适耦合参数，以提高效率并防止结垢；
- ⑥ 反应堆和淡化厂均设计成具有良好的自调性。

10.1.6.2 北大青鸟新能源投资公司池式堆^[3]

池式堆的优越性

深水池供热堆是20世纪80年代我国的一项专利发明，又经过近20年的深入研究，现在设计出的供热反应堆，特别是DPR-3型深水池供热堆已十分成熟。在这期间，经过了国家能源和环保部门专家，6次专门开会研究和评审，一致认为这种深水池供热堆技术成熟、更加安全、运行可靠、容易实施和建设，造价低、供热成本低，非常适用于民用供热。

深水池供热堆的主要特点是不将反应堆堆芯置于密闭的压力容器内，而是将堆芯放在一个常压水池的深处，利用水层的静压力提高堆芯出口水温，以满足低温供热的温度要求。在供热用反应堆的这种设计原理上的创新，带来了核动力工程设计上的许多优越特性。

- (1) 水静压力提高沸点 当堆芯以上有10m水深时，水的饱和温度可提高20℃（即沸

点由常压下的 100°C 变为 120°C), 如再加深 10m , 可再提高 14°C (即为 134°C), 加深至 30m 时, 饱和温度可达 114°C 。利用这一特性可以将冷却堆芯的水温提高到 100°C 以上, 而堆内不出现沸腾。这种办法使没有压力容器的低温供热堆的设计成为可能。

(2) 自然循环能力增强 反应堆冷却水的自然循环是保证反应堆安全的重要手段, 一座反应堆的自然循环能力由以下关系式决定:

$$N_s = 4.43 c_p \rho \beta^{3/2} \Delta t_c^{1/2} \Delta H_c^{1/2} A \xi^{-1/2}$$

式中 N_s 反应堆自然循环功率;

c_p 比定压热容;

ρ 密度;

β 线膨胀系数;

Δt_c 堆芯冷却剂出入口温差;

ΔH_c 堆芯与热交换器高度差;

A 堆芯冷却剂流通截面积;

ξ 冷却剂流动阻力。

反应堆的自然循环能力与 A 成正比, 而 A 随反应堆功率 (或堆芯体积) 的 $2/3$ 次方变化, 所以, 当反应堆功率增大以后, 自然循环能力降低。深水池供热堆 3 型 (DPR-3) 是一种改进设计, 它的功率冷却方式采用了强迫循环, 而反应堆的剩余发热仍然保持自然循环冷却方式。这样不仅反应堆有更好的安全性, 而且使 200MW 较大功率工程设计中的很多困难迎刃而解。

从以上可以看到, 自然循环能力与 ΔH_c 的 $1/2$ 次方成正比, 加深的池水使自然循环能力增强, 可以在较大的功率规模下, 不依靠外界提供动力即可导出剩余发热。

(3) 大的水容积提高反应堆安全性 水池加深扩大了池水容积, 这正是大型商用供热堆安全上的需要。在现代压水堆核电站的改进设计中, 为了在出现事故时能吸收过多的能量和保持堆芯不会裸露, 都增设了许多水池。由于反应堆是处在压力系统中, 很难直接扩大水容积, 事故时需要一定的动力从系统外向压力容器中注水。而深水池的设计却使堆芯直接淹没在大量的池水中, 即使发生事故, 其瞬态变化缓慢, 允许有足够长的时间去采取纠正措施。

(4) 常压安全性 反应堆堆芯不放在加压容器内还有一个最大的好处, 就是在出现异常情况时, 例如, 在失去外电源, 失去水流冷却条件, 温度升高或功率增长时, 不会导致压力升高 (反应堆水池是处在常压状态), 不存在超压的危险, 也没有急剧失压的可能; 而且由于是低压相变, 当水变成蒸汽时, 汽、液两相比较大的密度差导致强的负反馈, 可迅速有效地抑制反应堆功率或温度的升高, 进而降低功率并导致停堆。这是深水池常压反应堆有别于其他密封加压反应堆的特殊具有的安全性能。

(5) 造价低、可靠性高 深水池是由深埋地下的钢筋混凝土制成, 与钢制压力容器相比, 它的性能可靠、坚固、耐久、没有辐照损伤问题、制造容易、成本低廉。水池表面不加压力, 没有密封加压要求, 省去了很多压力系统和设备, 也省去了许多预防失压的安全设施, 很多系统得以简化, 很多设备可采用有使用经验的常规设备, 这不仅大大降低反应堆造价, 而且提高了运行可靠性。

(6) 池式反应堆的设计和建造简易可行 世界上建有几百座常压池式反应堆, 主要是为实验研究、教学和培训的目的而建设的, 有些就建造在城市或大学校园内。在几十年的运行中, 都很安全。法国有一座大型的池式反应堆, 功率为 70MW , 就建造在巴黎市市区边界

附近，距城市中心（巴黎圣母院）仅17km，已安全运行30多年。

我国的池式研究用反应堆，是在1960年开始设计和建造，于1964年在北京就已建成了2MW和3.5MW的两座池式反应堆。这两座反应堆至今仍在运行，已经过了38年运行考验。池式堆用于供热的实验是在1983年进行的。当时清华大学将2MW的池式实验堆稍加改造，将反应堆的发热送到附近各厂房，供暖一个冬季，取得很好的效果。这是我国第一次核供热实验。这种实验说明，池式堆发展成低温供热堆将是简易可行的，我国完全具备这种反应堆的设计、建造和运行的能力与条件。

以上特性说明，深水池供热堆作为海水淡化和城市供热的低温热源具有其他技术方案所没有的优异性能。

池式堆供热、海水淡化方案简介

由北大青鸟新能源投资公司完成的《天津滨海新区核能供热及海水淡化工程预可行性研究报告》提出了建设200MW的低温池式供热堆，其中1/8的热量作为10000t/d海水淡化的能源，其余在冬季供天津滨海新区采暖使用。工程总投资约4.6亿元，其中核反应堆部分约3亿元，海水淡化工程约1.6亿元。深水池供热核反应堆的主要参数见表10-7。海水淡化装置的主要参数见表10-8。

表 10-7 深水池供热核反应堆主要参数

项 目	参 数	项 目	参 数
热功率 MW	200	堆芯燃料部分高度 mm	1130
水池内径 m	9	池顶水面压力 MPa	0.1
池水深度 m	20	堆芯进口/出口水温 $^{\circ}\text{C}$	78~98
燃料组件数目 盒	177	二回路进口/出口水温 $^{\circ}\text{C}$	74~94
组件内燃料元件数目 根	92	供热回路供/回水温度 $^{\circ}\text{C}$	90~61
燃料元件外径 mm	9.5	淡化回路供/回水温度 $^{\circ}\text{C}$	90~70

表 10-8 海水淡化装置主要参数

项 目	参 数	项 目	参 数
海水淡化装置类型	低温多效蒸馏	海水总需求量 $(\text{t} \cdot \text{h})^{-1} \cdot \text{台}^{-1}$	767~1082
淡化水总产量 $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	20000	海水盐含量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	32000
产品水质 TDS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100	浓盐水盐含量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	70000
海水淡化的回收率 %	51	最高蒸发温度 $^{\circ}\text{C}$	67.5
设计水温 $^{\circ}\text{C}$	20	蒸发器直径 m	2
设备利用率 %	95	蒸发器效数	15
装置台数 台	2	系统造水比	11
单台产水量 $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	10000	每台设备占地尺寸 m	88×12×13.5
额定进料量 $(\text{t} \cdot \text{h})^{-1} \cdot \text{台}^{-1}$	767		

10.2 国际原子能机构的软件包 DEEP（脱盐经济评价程序）

10.2.1 DEEP 软件包的产生及其目的

淡水的严重短缺在世界很多国家和地区困扰着人们的日常生活，严重制约着当地的经济。海水淡化是弥补淡水缺口的一种有效的手段。海水淡化是个能耗较高的工艺，而核能是可供选择的能源之一。

世界范围内水短缺日益加重的趋势，给核能淡化的研究和应用提供了契机。社会经济的可持续发展等因素的考虑，使国际原子能组织从1989年开始了核能淡化项目的研究工作，以支持各成员国的核能淡化项目的推进和各个成员国之间相关成果共享的合作进程。

原则上讲，各种类型的核反应堆都可以用做核能淡化的电力或热能的能源。同时，作为传统能源的潜在替代方式，也必须考虑和传统能源方式之间的经济技术诸多方面的比较研究。因为所需要考虑的情形过多，且核能淡化的理想规模一般比较庞大，其详细的可行性研究是对最终决策的选择所必须的。所以，需要有一个简单、快捷的方法对各种能源和核能的转化模式做大致的评估。国际原子能机构推出的海水淡化的脱盐经济评估程序（desalination economic evaluation programm DEEP）就是在这种背景下诞生的。

DEEP的前身CDEF（co-generation, desalination economic evaluation）是通过国际原子能机构与美国通用原子（General Atomics）公司的合同开发的，并且由国际原子能机构出版了一些研究成果^[1]。经过几年的试用阶段，更为成熟的软件DEEP于1998年验收。这个版本DEEP1.0开始软件更容易被使用人员掌握，2000年又推出了更新的版本DEEP2.0，也就是现在被广泛应用的DEEP程序。

DEEP主要计算发电和产品淡水的平均成本、成本的具体构成、能耗和各个可选模型净输出电力。工厂的具体指标可以通过调整包括设计规模、能源利用方式和成本等输入数据的方式进行模拟。

DEEP程序考虑的是由简化的核反应堆和淡化厂组成的简易流程和其电子制表软件（电子数据表）。包括了工厂规模、成本的计算方法在内的诸多因素，这些方法一般都可以应用到广泛范围内的设备、典型的现代先进工艺面容易执行。通过这个程序可以计算出单一用途和联产形式的水和电的成本，可以很容易比较核能淡化和石油等矿物燃料做能源的淡化方式。联产形式的能源成本在水和电之间的分摊是使用电的信贷方式（即以电价来衡量）评估的。

这个电子数据库有三种主要的用途。

- ① 根据给定的基础条件和工程经验提出的众多设计方案中，很容易进行横向比较。
- ② 对给定的地区，容易快速方便地找出成本最低的选项，提供规定水质的淡化水和（或）发电方式。
- ③ 根据水质和厂址特定的参数如温度、盐度等的不同，给出海水淡化和发电的大致成本。

淡化经济评估程序DEEP的研究表明，主要能源的正确选择对海水淡化厂的经济性具有很大的影响。当淡化设备规模加大时，核能对矿物燃料能源的优势也更加明显，因为核能的燃料循环成本明显低于矿物燃料的成本。燃料成本在产品总成本的比例，在矿物燃料的工厂非常明显地高于核电站。而且，这种现象随着石油天然气储量的逐渐减少和其价格的不断上涨而更加显著。

10.2.2 DEEP软件包涉及的技术范围

核能淡化涉及三种技术，即核技术、淡化技术和它们之间的结合技术。

核能在淡化领域的利用主要有两个问题，其一是核反应堆类型的选择，其二是核燃料循环方式（铀的获得到放射废弃物的处置）。各个部分包括技术选项的选择，不仅要满足产淡水和发电的要求，而且，还要考虑所在国家自然资源和技术储备的实用价值。如果从纯技术

角度考虑,那么任何类型的核反应堆都可以用来核能淡化。但是从海水淡化和发电具体组合形式等因素考虑,其中的一些类型更适合,并有可能实际应用在这个领域中。因为应用先进状况和配置的完整性,水冷反应堆得到了特殊的瞩目。这些反应堆有很好的应用历史,并且其使用天然的铀或低浓缩铀作为燃料而容易获得。

核能淡化具体工艺的选择取决于海水或苦咸水的水质、产品水的水质要求和工艺的经济性。

为了与矿物燃料发电厂做相应的比较,DEEP软件包也考虑了不同类型火力发电厂的发电和海水淡化工艺。表10-9是DEEP软件包考虑的不同的能源选择方式。

表 10-9 DEEP 软件包考虑的能源

编 号	能 源	简 称	英文全称(中文名称)	厂类型
1	核能	PWR	pressurised light water reactor(压力式轻水反应堆)	联产
2	核能	PHWR	pressurised heavy water reactor(压力式重水反应堆)	联产
3	煤	SSBC	superheated steam boiler(过热蒸汽锅炉)	联产
4	油 气	SSBOG	superheated steam boiler(过热蒸汽锅炉)	联产
5	燃料	GT	open cycle gas turbine(开环汽轮机)	联产
6	燃料	CC	combined cycle(联合循环)	联产
7	核能	HR	heat reactor (steam or hot water)(供热反应堆)	只供热
8	燃料	B	boiler (steam or hot water)(锅炉)	只供热
9	核能	GTMHR	gas turbine modular helium reactor(汽轮机模拟氦反应堆)	发电厂
10	燃料	D	diesel(柴油机)	发电厂
11	核能	SPWR	small PWR(小型压力式轻水反应堆)	联产

注:联产,即水电联产(co-generation plant),燃料指矿物燃料。

经实践检验的可靠的大规模商用海水淡化过程有多级闪蒸(MSF)、多效蒸馏(MED)等蒸馏法的淡化工艺和反渗透(RO)膜技术工艺。压汽蒸馏(VC)装置利用热法和蒸汽的机械压缩工艺,其应用仅限于小型和中型规模的淡化装置。这些工艺都具有其固有的优点和缺点。当海水淡化的单套装置的产能足够大时(如4000t/d),多级闪蒸更容易被接受。但是,反渗透逐渐增加其在海水淡化领域的份额,多效蒸馏、压汽蒸馏和混合(蒸馏法和反渗透)系统工艺也有扩展其应用的趋势。考虑到这些,DEEP仅处理和多级闪蒸(MSF)、多效蒸馏(MED)及反渗透(RO)工艺连接时的情况。对表10-9列出的各种能源选择,DEEP可以自动完成和如表10-10所列的海水淡化工艺。

表 10-10 DEEP 软件包考虑的海水淡化工艺类型

淡化工艺	简 称	英 文 全 称
蒸馏法	MED	multi-effect distillation
	MSF	multi-stage flash
反渗透	SA-RO	stand-alone reverse osmosis
	C-RO	contiguous reverse osmosis
混合工艺	MED/RO	multi-effect distillation with reverse osmosis
	MSF/RO	multi stage flash with reverse osmosis

注:SA-RO表示核能只在同一厂址供电降低电成本,而C-RO表示充分利用核电站和淡化装置在同一地址的所有好处。

10.2.3 DEEP 软件包考虑的工艺流程

DEEP软件包考虑的12种能源选择,几乎都可以和其考虑的6种海水淡化工艺有机结合起来。其中,重要的工艺有如下组合^[3],如图10-1~图10-29所示。

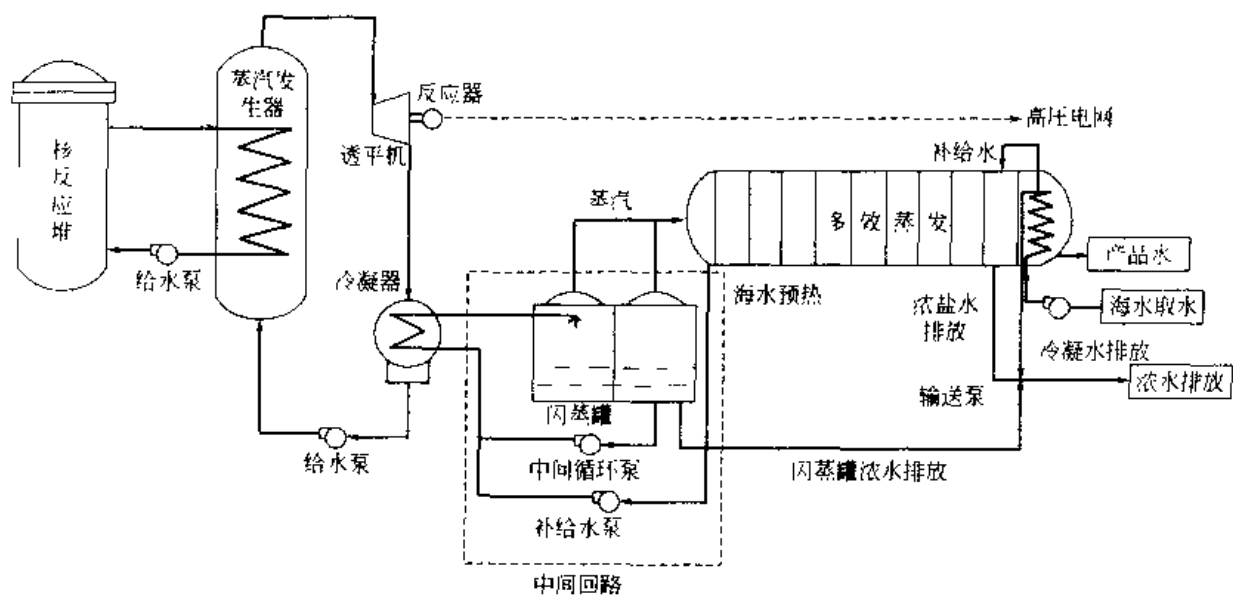


图 10-1 核反应堆背压蒸汽循环系统和多效蒸馏 MED 连接工艺示意

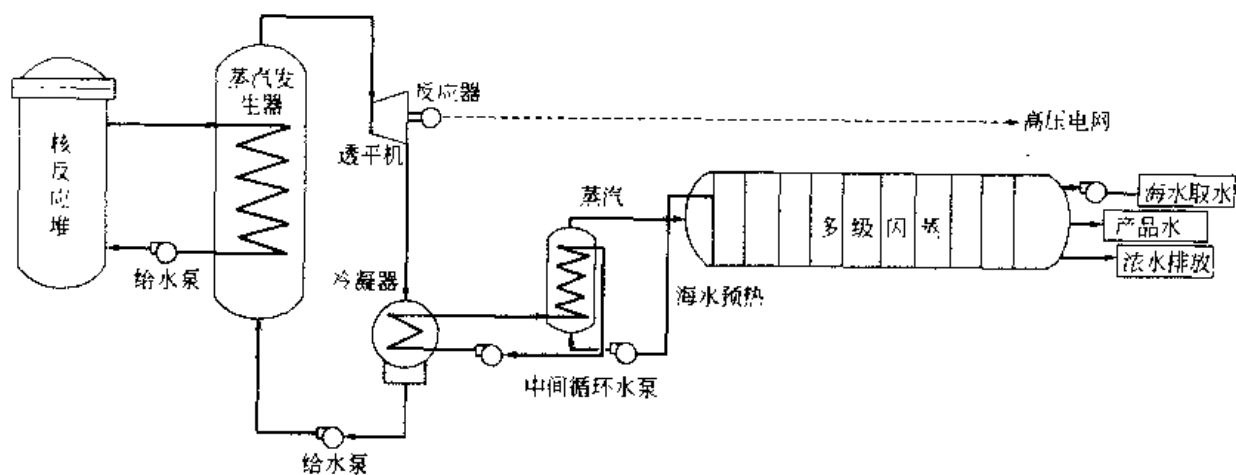


图 10-2 核反应堆背压蒸汽循环系统和多级闪蒸 MSF 连接工艺示意

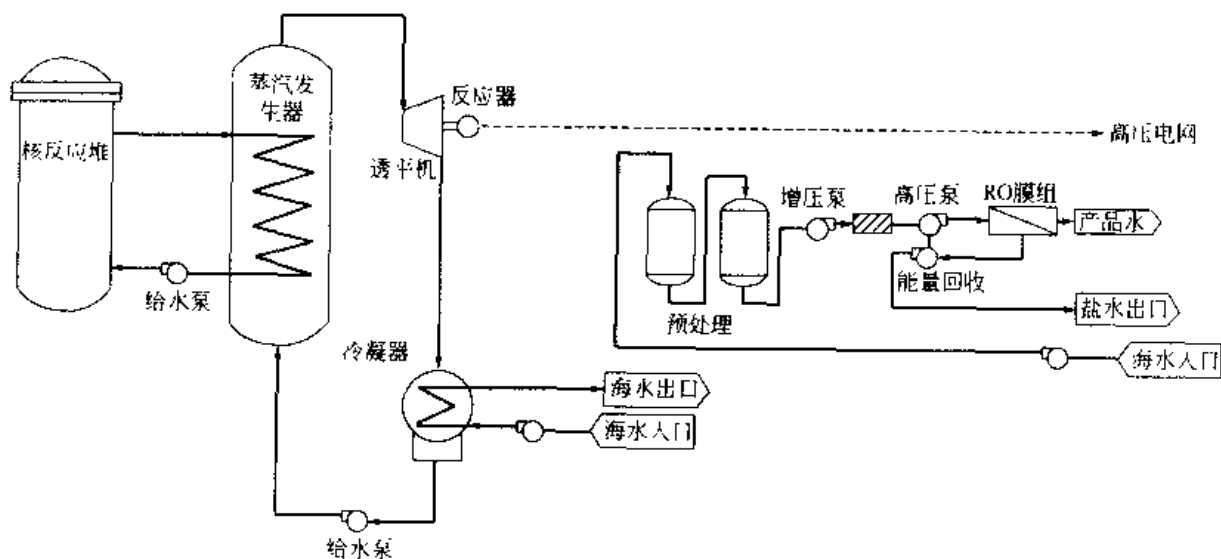


图 10-3 核反应堆和独立反渗透系统 (SA-RO) 连接工艺示意

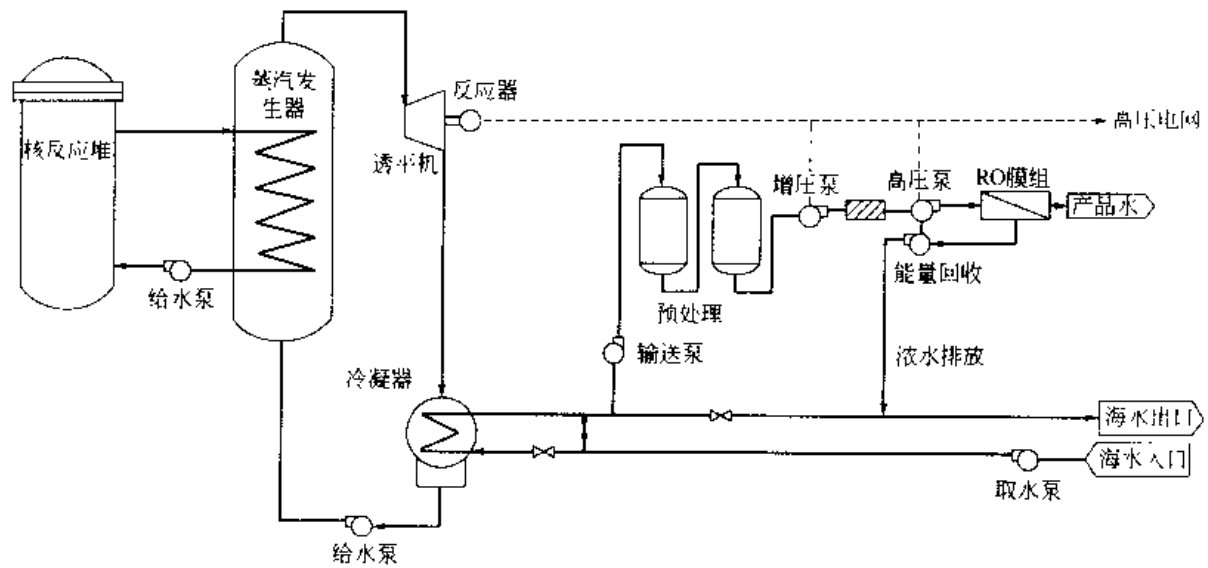


图 10-4 核反应堆和 C-RO 连接工艺示意

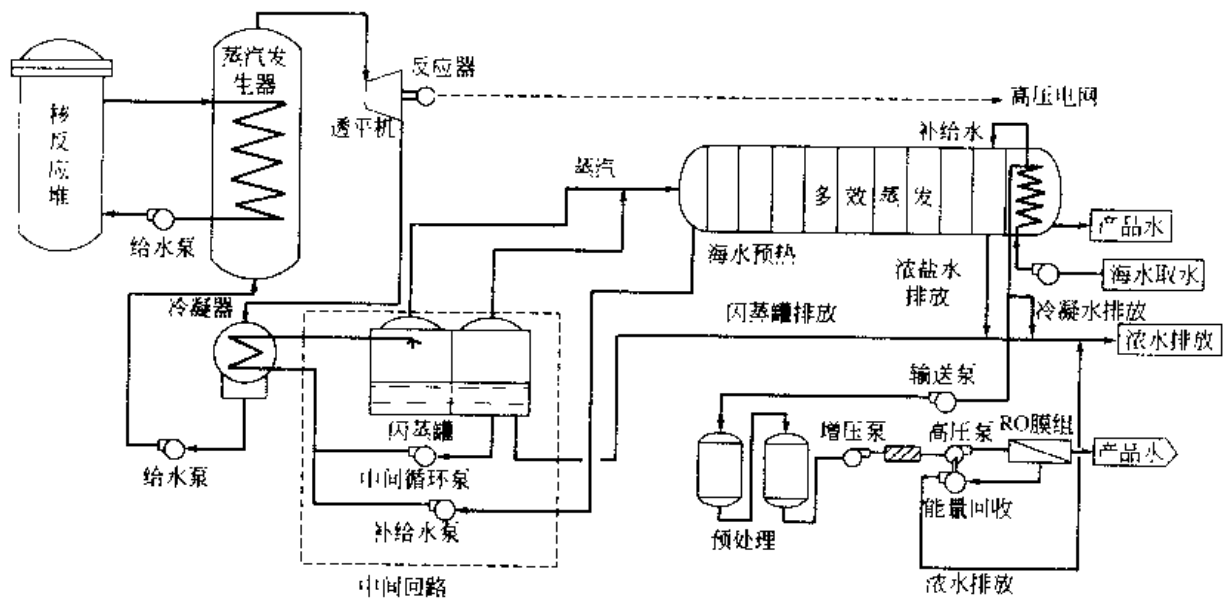


图 10-5 核反应堆和 MED-RO 混合工艺连接示意

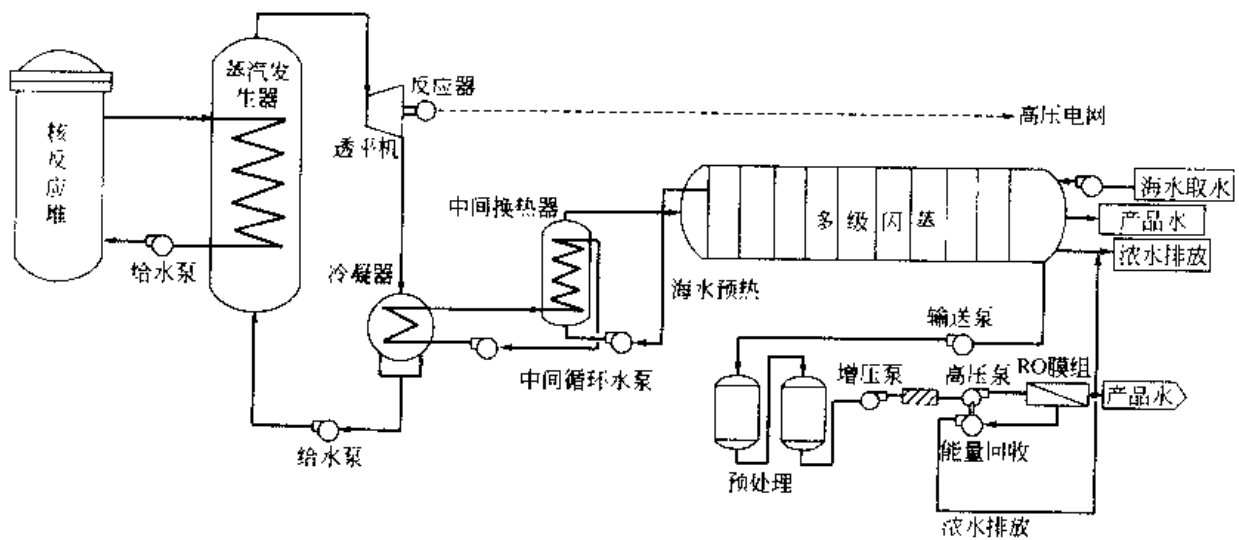


图 10-6 核反应堆和 MSF-RO 混合工艺连接示意

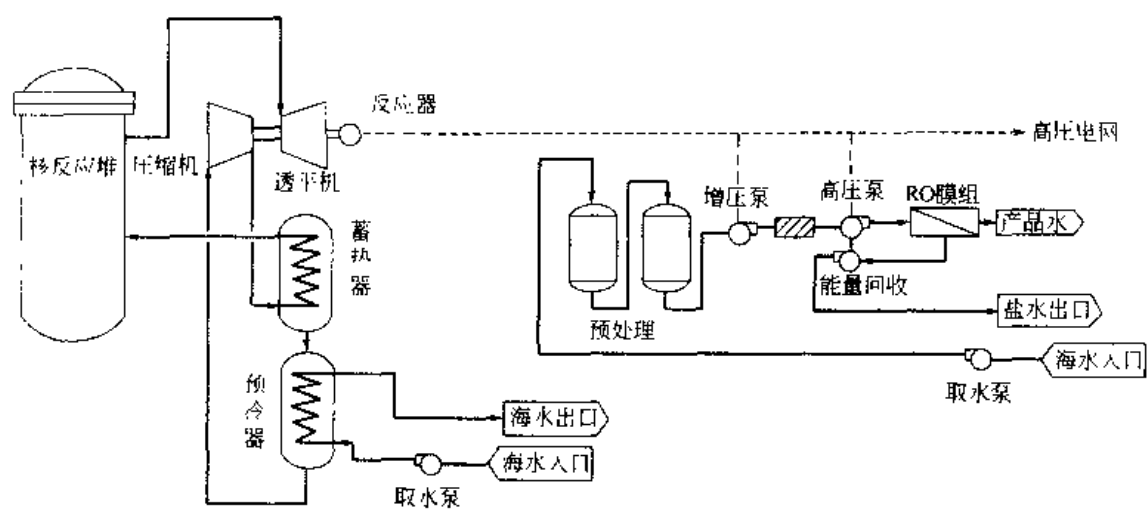


图 10-7 气冷核反应堆与独立反渗透 (SA-RO) 连接工艺示意

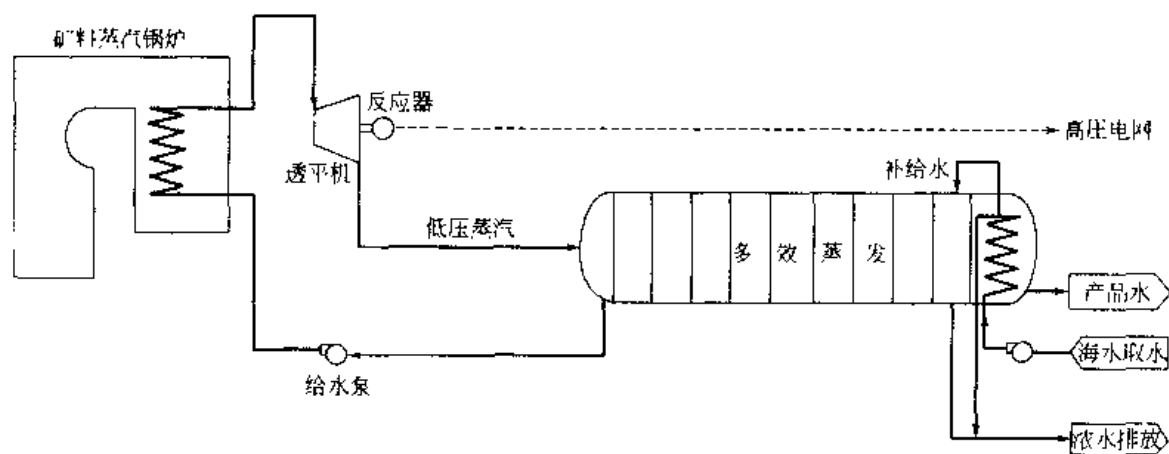


图 10-8 矿物燃料蒸汽锅炉和 MED 连接工艺示意

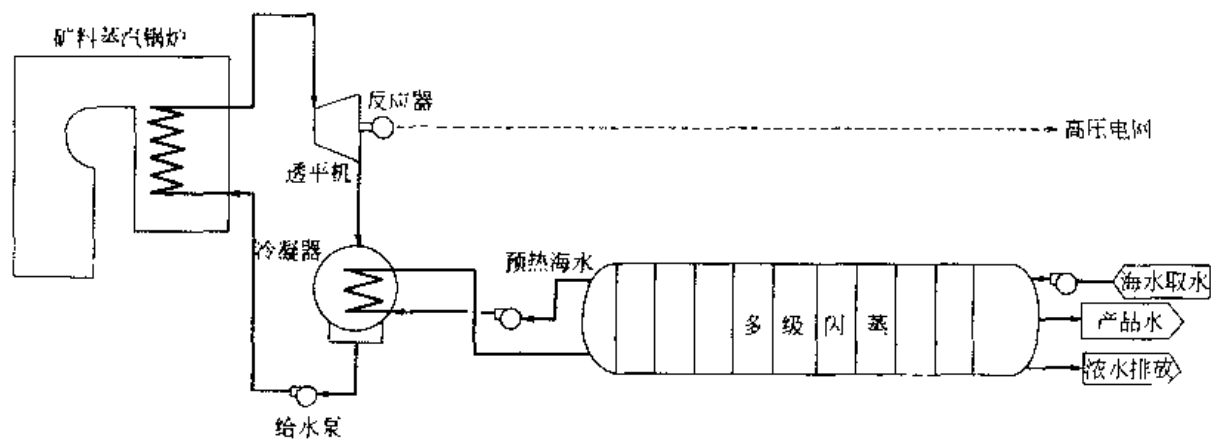


图 10-9 矿物燃料蒸汽锅炉和 MSF 连接工艺示意

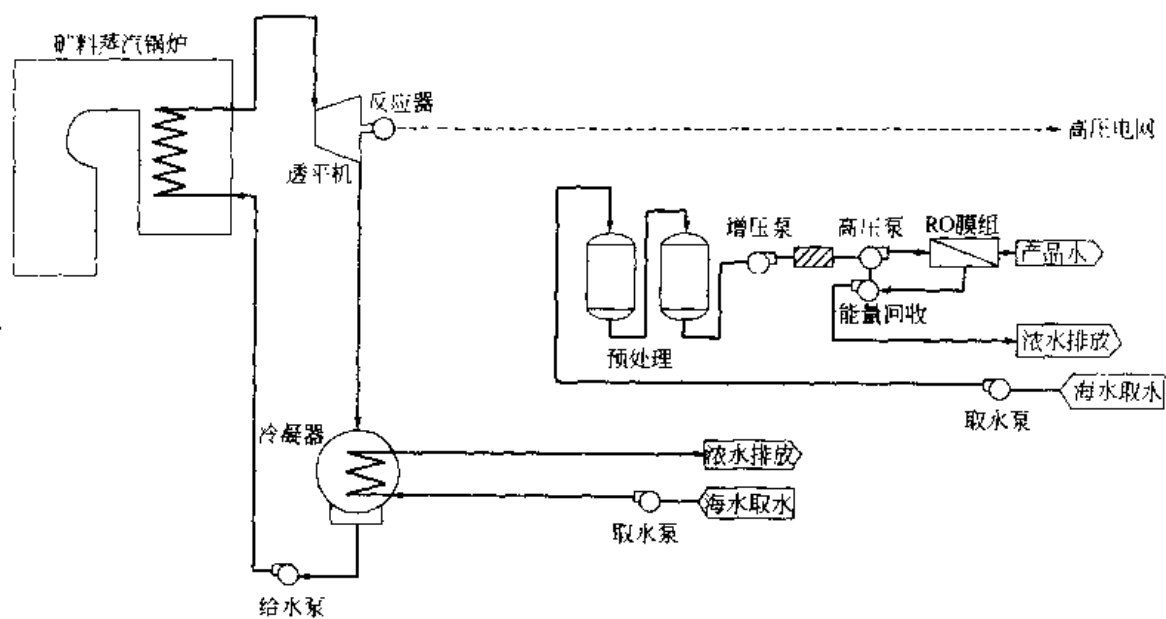


图 10-10 矿物燃料蒸汽锅炉和 SA-RO 系统连接工艺示意

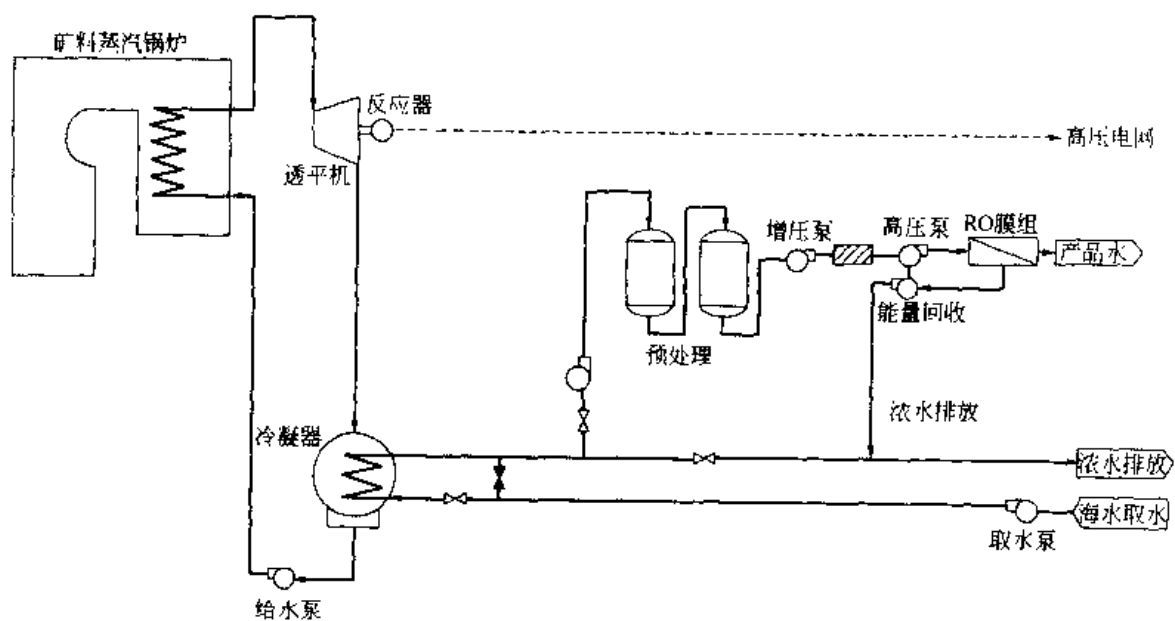


图 10-11 矿物燃料蒸汽锅炉和 C-RO 系统连接工艺示意

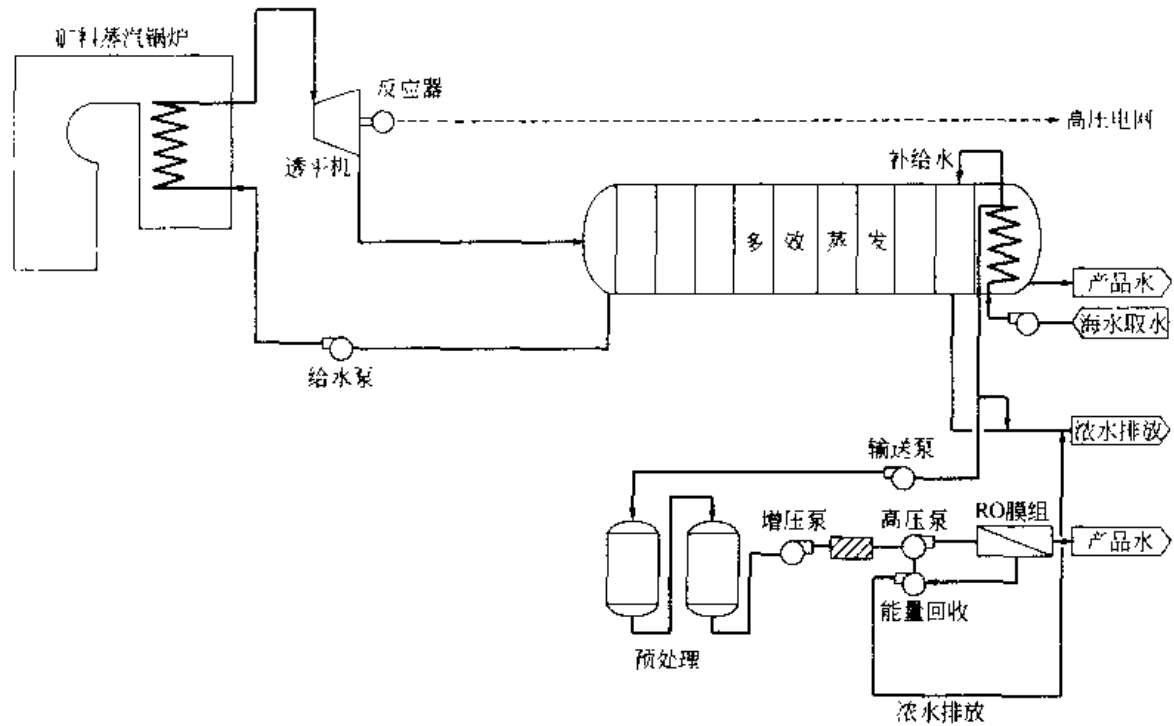


图 10-12 矿物燃料蒸汽锅炉和 MED/RO 混合工艺连接示意

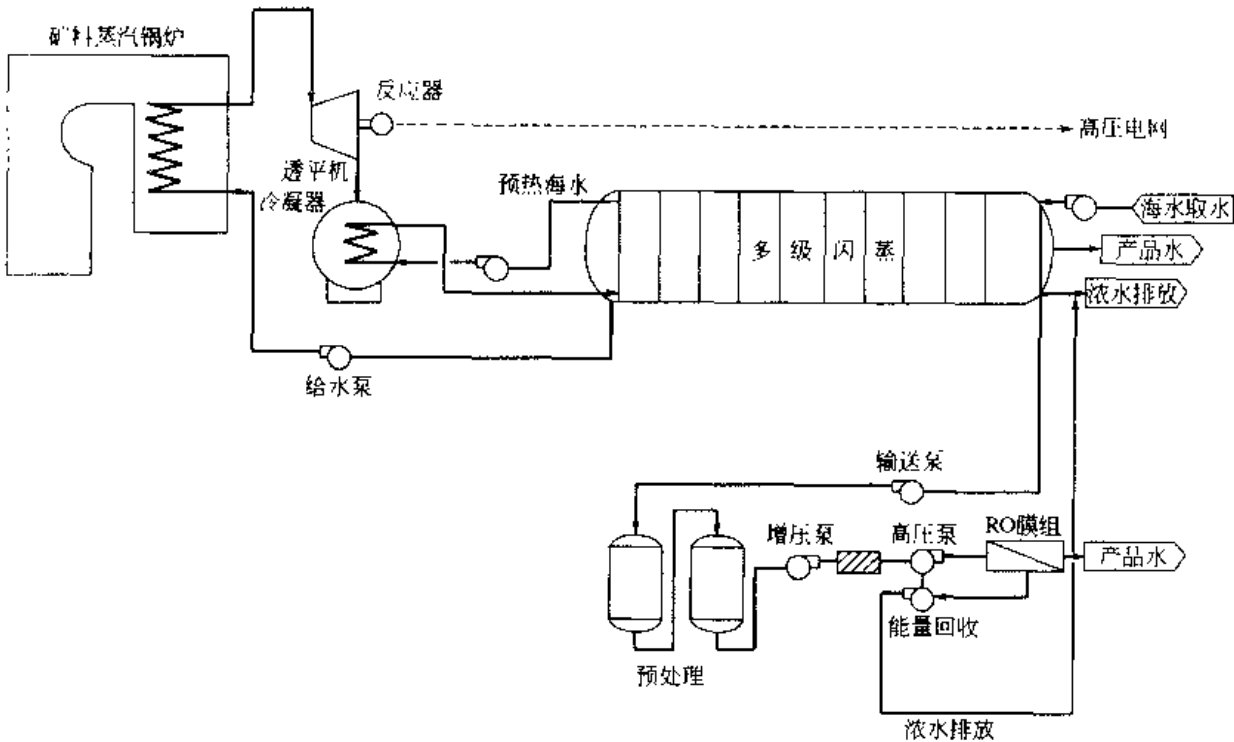


图 10-13 矿物燃料蒸汽锅炉和 MSF/RO 混合工艺连接示意

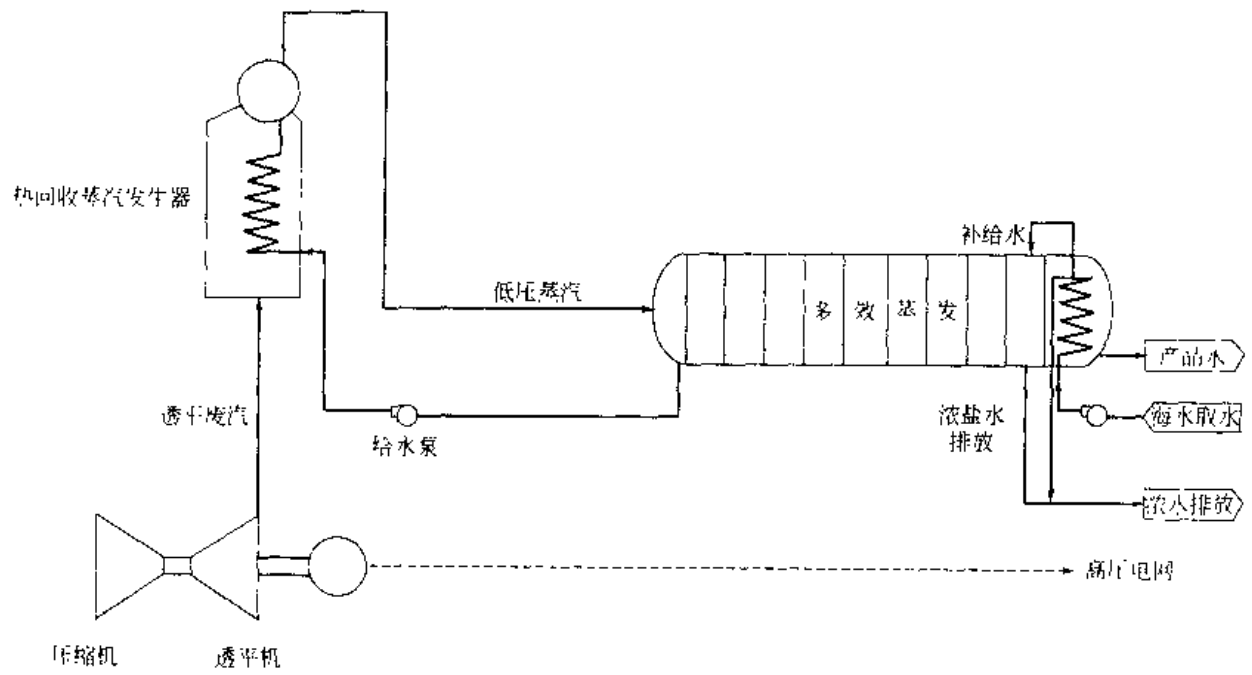


图 10-14 气轮机和 MED 连接工艺示意

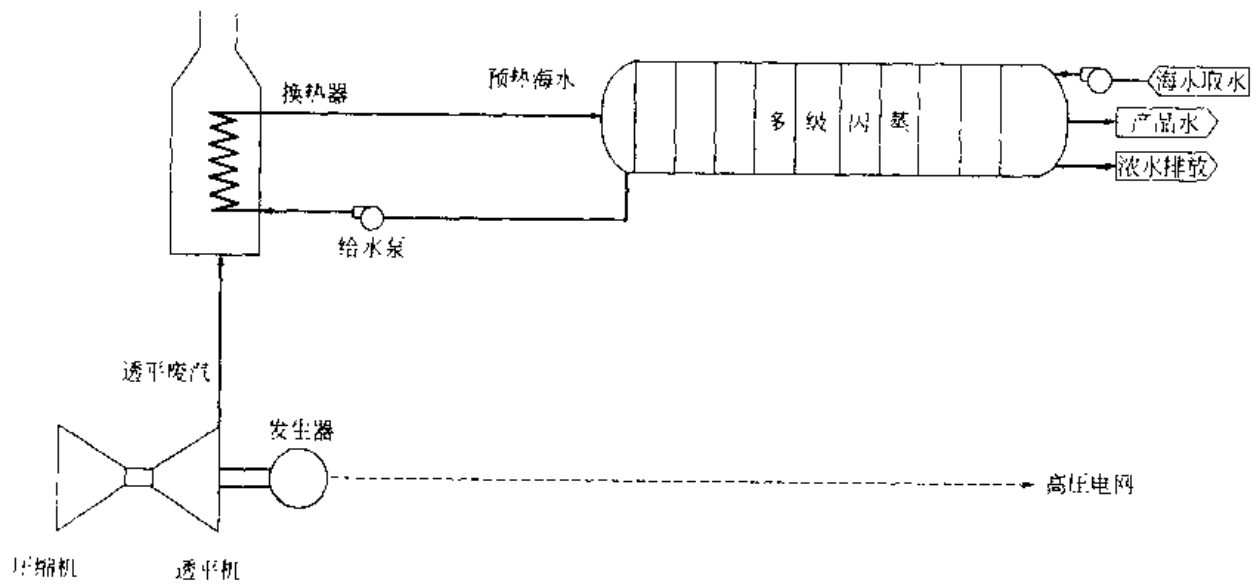


图 10-15 气轮机和 MSF 连接工艺示意

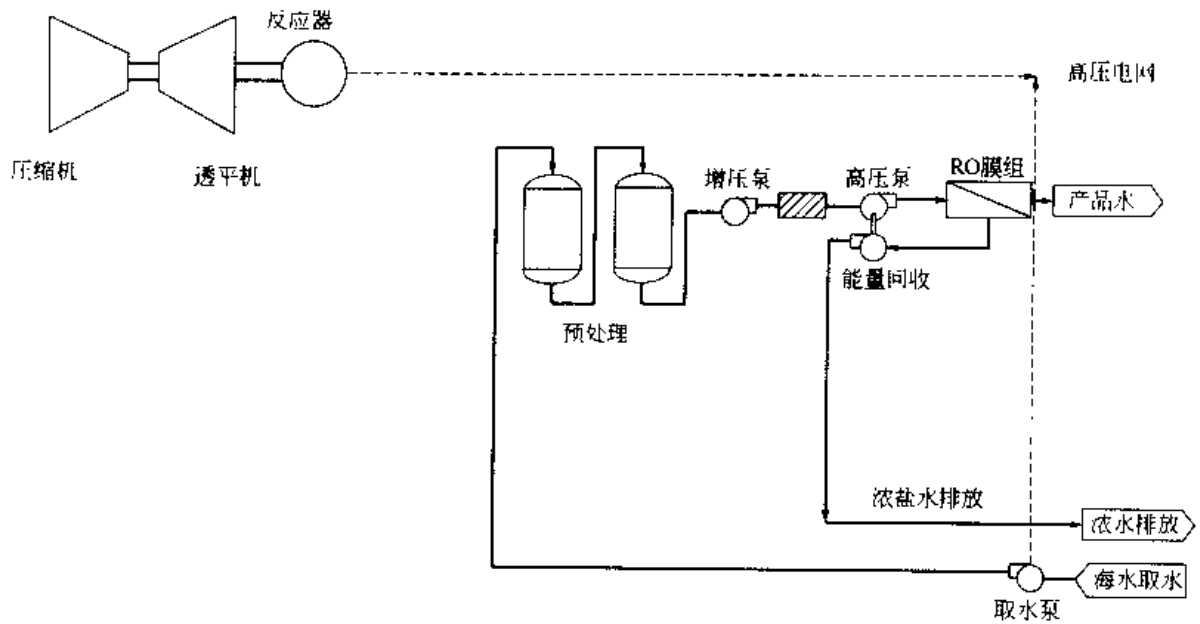


图 10-16 气轮机与独立反渗透（SA-RO）连接工艺示意

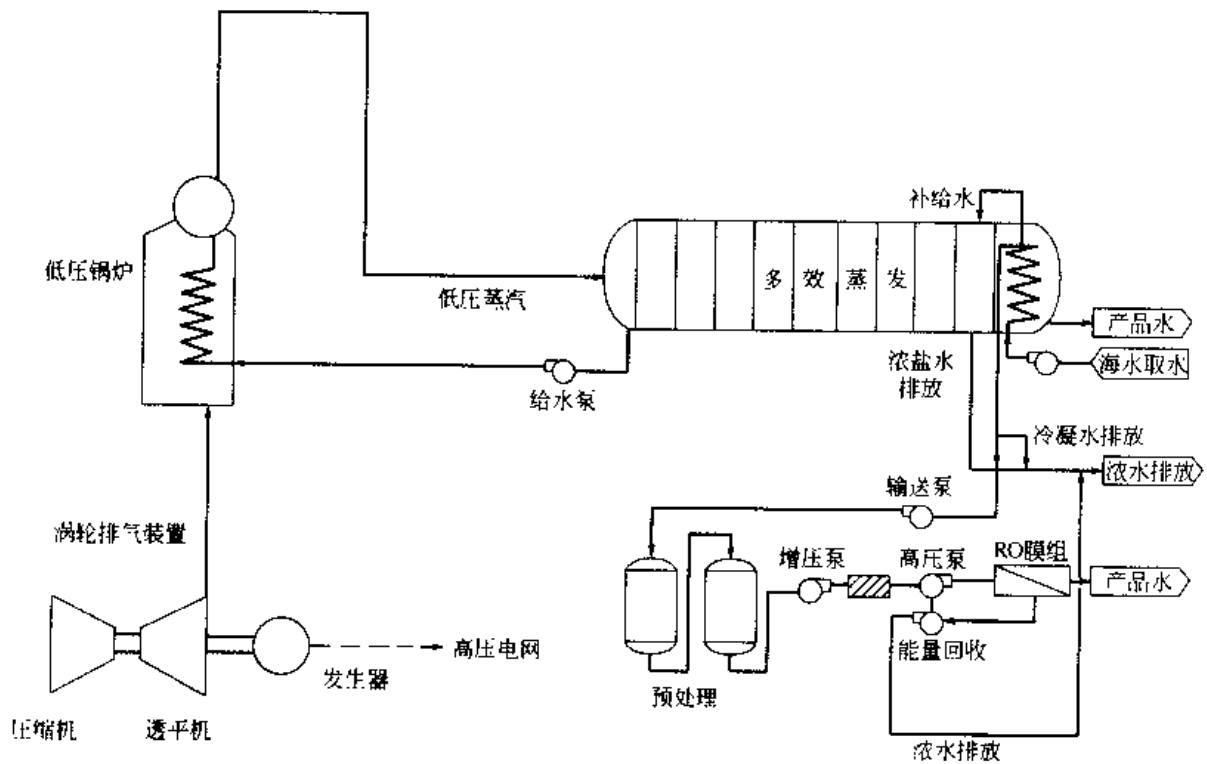


图 10-17 燃气轮机与 MED/RO 混合工艺连接示意

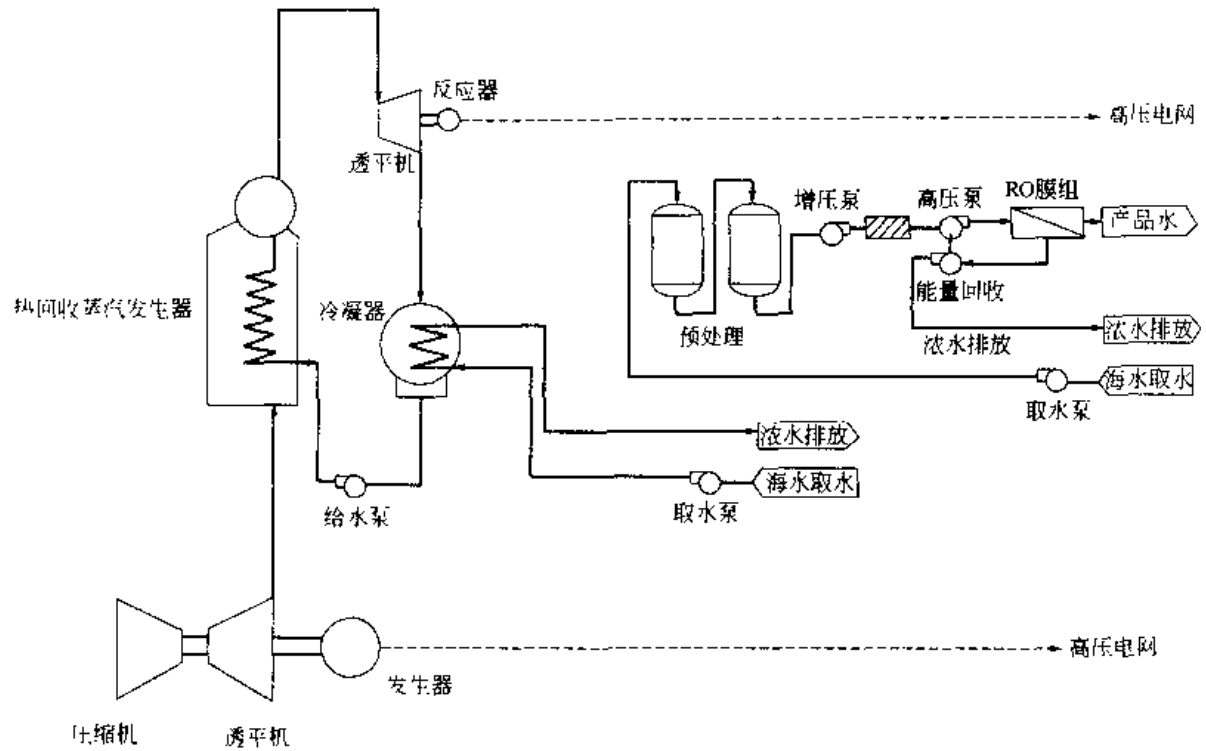


图 10-21 矿物燃料联合循环和独立反渗透 SA-RO 工艺连接示意

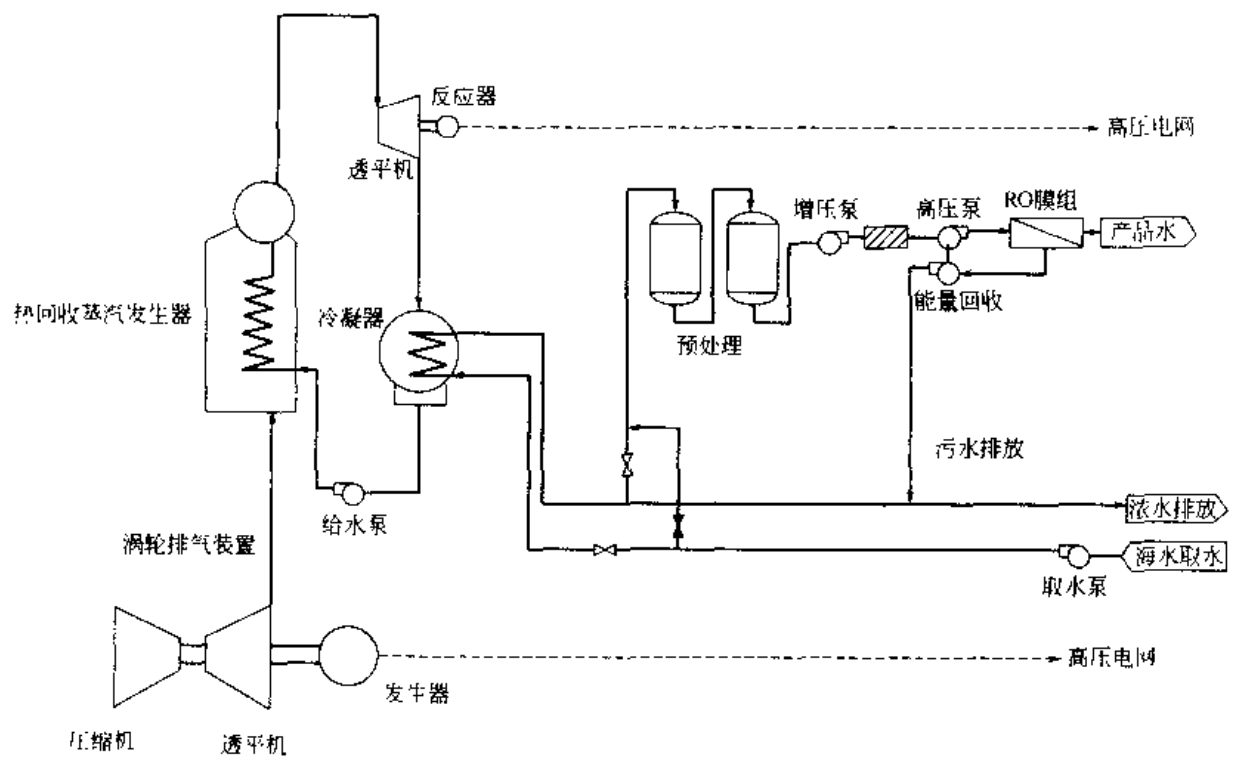


图 10-22 矿物燃料联合循环与 C-RO 工艺连接示意

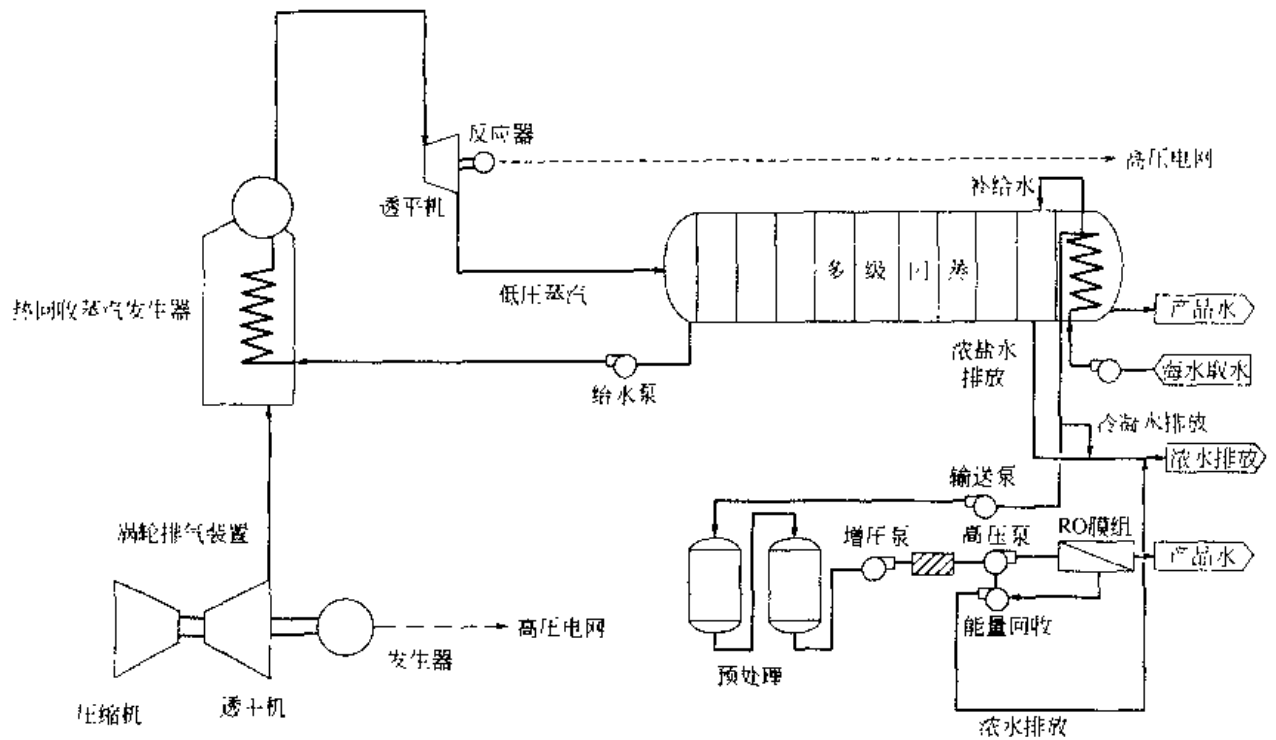


图 10-23 矿物燃料联合循环与 MED-RO 混合工艺连接示意

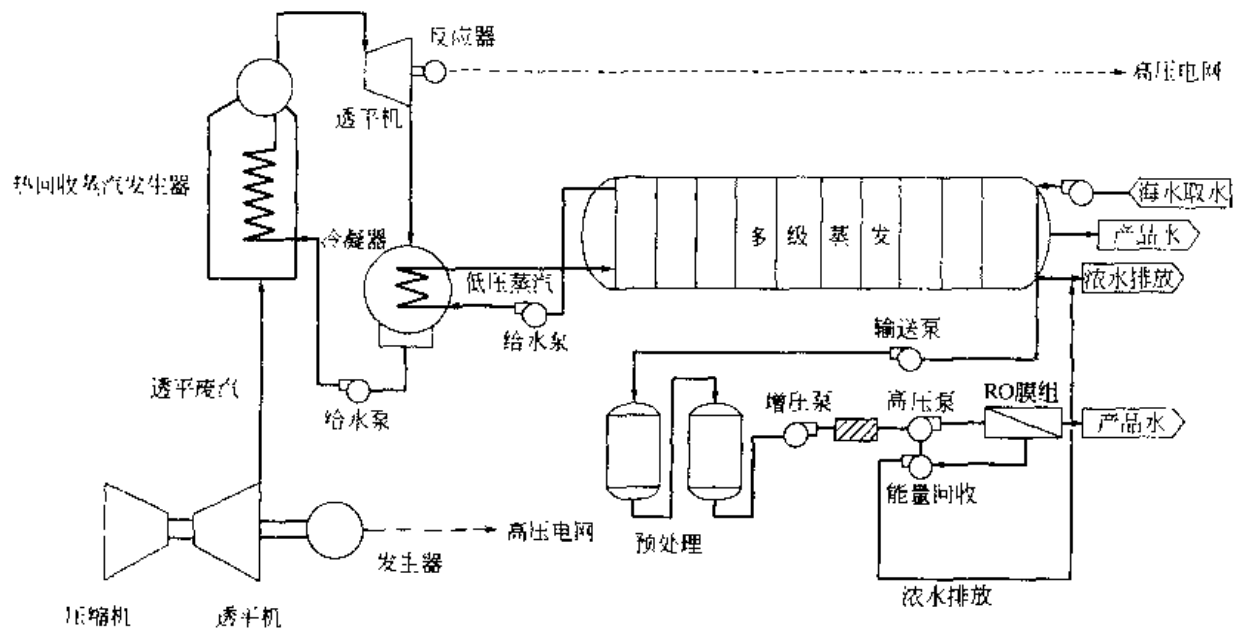


图 10-24 矿物燃料联合循环系统与 MSF/RO 混合工艺连接示意

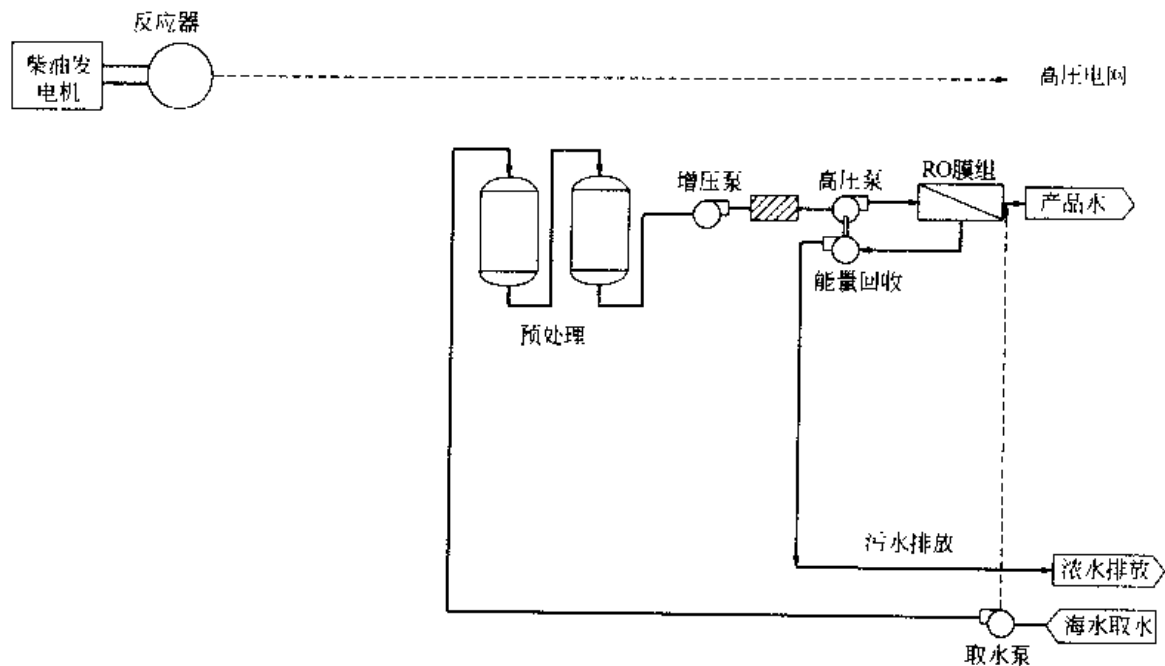


图 10-25 柴油发电机与 SA RO 工艺连接示意

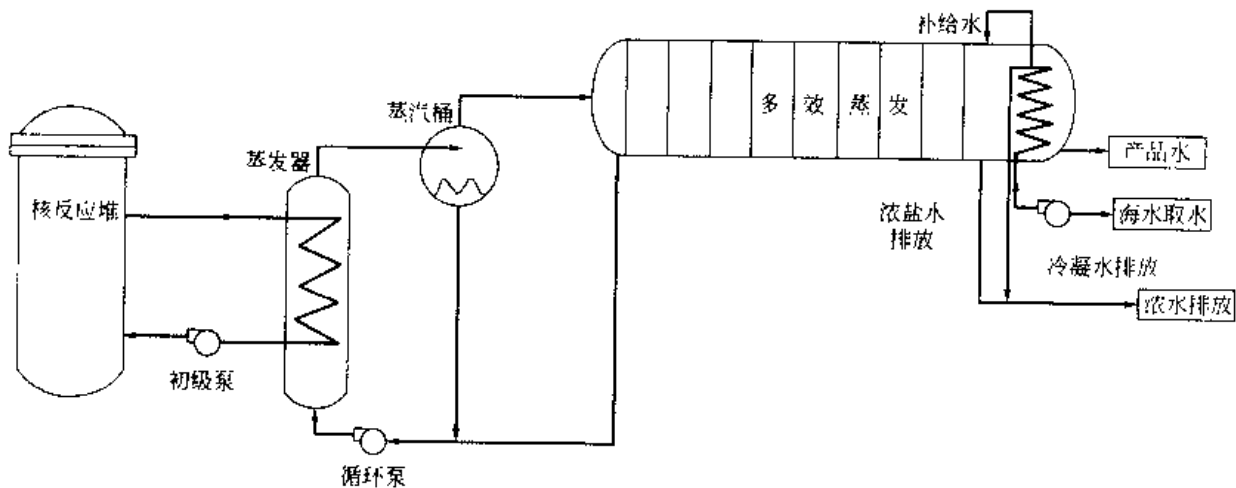


图 10-26 核反应堆与 MED 工艺连接示意

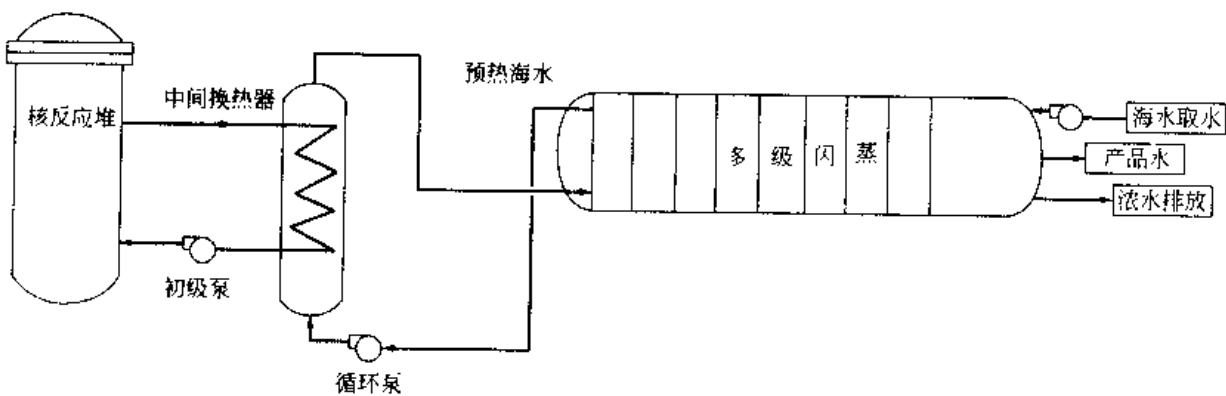


图 10-27 核反应堆与 MSF 工艺连接示意

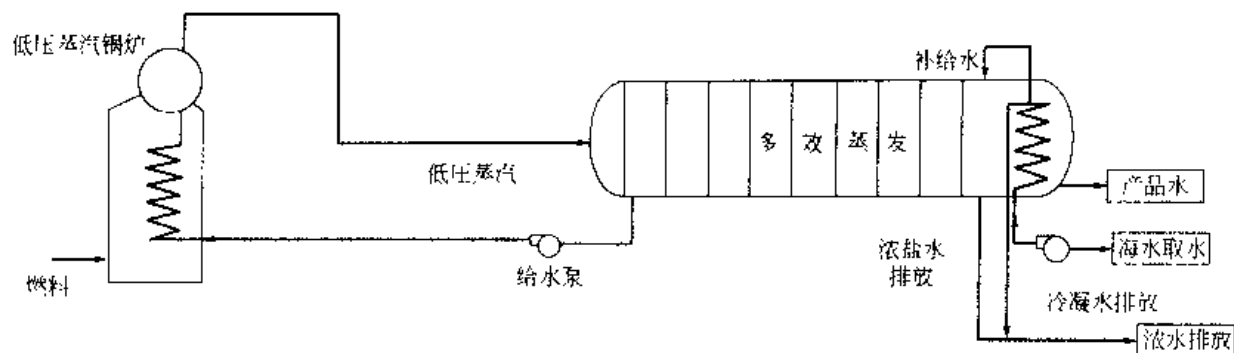


图 10-28 矿物燃料供热锅炉与 MED 工艺连接示意

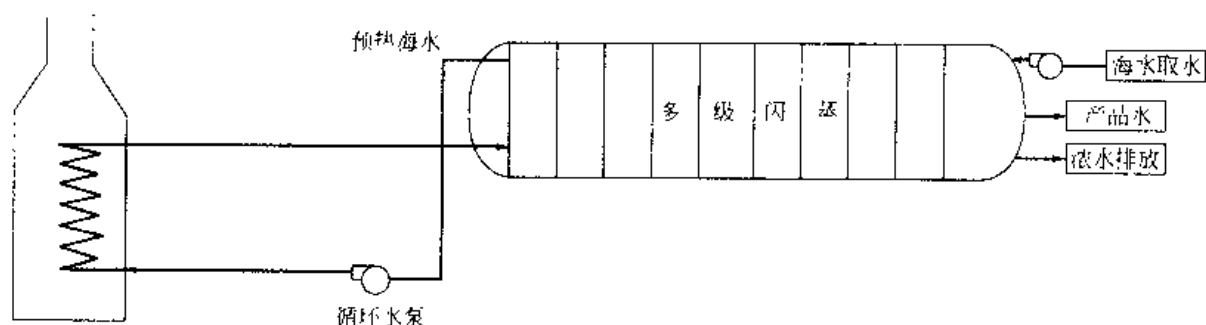


图 10-29 矿物燃料供热锅炉与 MSF 工艺连接示意

10.2.4 DEEP 软件包使用上需要注意的事项

应用 DEEP 软件包的时候，用户应始终有个概念，即 DEEP 软件包是以简化的模型为基础的。所以，在实际工程计划中，最后的工程投资概算、产品成本、能耗等因素，必须按实际设计方案、合同设备供应商等具体情况做更准确的评估。

DEEP 大量采用了默认值，具体厂址情况和海水情况、具体设计和 DEEP 模型之间的差异、工艺等的区别，应该适当调整其默认值。例如，DEEP 主要考虑了世界上淡水比较短缺的三个典型的地区。它们相应的默认值列于表 10-11。

表 10-11 DEEP 软件包考虑的核能淡化的三个地区和选取的参数默认值

地区	地理位置	海水平均温度 / ℃	TDS / mg · L ⁻¹	人力成本 / 美元 · 年	
				经理	工人
1	欧洲南部(法国和意大利南部、希腊和西班牙)	20	38 000	160 000	80 000
2	北非、红海、东南亚	25	41 000	60 000	30 000
3	阿拉伯海	30	45 000	60 000	30 000

从表 10-11 中可以看出，默认值的设置中没有考虑中国的情况。这是因为我国不能算淡水资源绝对短缺的国家，也是因为我国核能利用相对滞后。在我国考虑核能淡化时必须考虑如上因素，适当调整相应的 DEEP 默认值。

核能淡化与传统矿物燃料做能源的海水淡化相比较时，必须对传统矿物燃料的价格给予格外的重视。因为核能的燃料价格比较稳定且可以保持很长时间的稳定状态，而且，核能燃料的成本占产品成本的比重很小，所以可以基本不考虑其价格的变动。但是，世界石油价格的变动比较大，尤其严重受到世界局部战争和恐怖活动的频繁程度的影响。世界经济发展速度的变化和动荡也会对石油价格产生很大的影响。上述不稳定的因素或多或少地影响石油价格，其有时助长价格的飙升，有时也抑制石油价格。

但是，有一点是肯定的。那就是，世界石油天然气资源随着不断的开采正日益减少，而对石油、天然气的需求却日益增加！更进一步，石油天然气的应用还必须保证为以后相当长的时间内社会经济发展提供化工原料的供应。所以，从总的趋势看石油价格是在缓慢的上升。根据世界权威机构预测，现在的石油价格正在以每年平均 2% 的速度稳步增长。这个趋势随时间的推移将会越来越严重。所以必须认真考虑石油天然气价格上涨因素。因为核能淡化的使用寿命一般比较长，足够延伸到地球上所有石油天然气资源枯竭为止。

自从 DEEP 软件包问世以来，世界很多国家科学家对核能淡化的经济性、和核反应堆与各种工艺淡化系统的连接方式和其他一般参数对经济效益的影响做了大量的工作，并得出一些概念性的结论。

① 除小规模核能淡化以外，一般核能淡化比一般的传统燃料淡化方式更优越，而且随时间的推移其优势会更明显。

② 一般来说，海水淡化的反渗透 (RO) 工艺优于蒸馏法的多效蒸馏 (MED) 和多级闪蒸 (MSF) 工艺。而 RO 和 MED 工艺对 MSF 工艺的经济优势更明显。

③ 无论从经济因素还是安全因素考虑 RO 工艺最适合核能淡化的大规模实际应用。

④ 理论上最经济的淡化工艺是 C-RO 工艺。

⑤ 压水堆 (PWR) 和重水堆 (PHWR) 核反应堆是最适合核能淡化的反应堆，其中 PHWR 的效率比 PWR 高很多。

⑥ 核能淡化的经济成本主要取决于选择的工艺和产能。

另外，考虑软件可改善的前景，软件高手可以适当编程序，以完善和进一步改进 DEEP 的性能。DEEP 软件可通过国际原子能机构获得，只要与国际原子能机构签署版权协议、且使用 DEEP 不用于营利目的，都可以得到免费的 DEEP 程序。获得该程序之后，可以根据项目的实际情况修改其 Excel 设置，通过输入变量的调整得到与实际情况接近的设计输出。至于 DEEP 程序的使用，在得到程序的同时可免费得到说明书，也可以通过国际原子能机构的网站下载使用说明书。其使用对于懂英文的人来说是十分简单的。

10.3 核能海水淡化的选择

核能海水淡化的选择涉及到核能的选择、核反应堆的主要或次要用途的选择以及核能海水淡化的工艺的选择和各种不同工艺的有机结合等方面问题的选择。

10.3.1 能源选择

作为较为清洁的能源，核能具有传统矿物燃料所不具备的优点。

① 不释放温室气体，基本上不排环境污染物。

② 补充燃料的周期长，能够连续长时间稳定运行。

③ 有持久的能源供应，不像煤炭或石油一样受到有限使用年限的多重限制。核裂变燃料用完以后，会发展释放能量更高的核聚变技术，其使用年限可以用无穷来形容。

另外，核能比其他的能源还有如下的优点。

① 超大规模或在某些地区比其他能源有很强的竞争性。

② 核反应堆产生的热能和电能都可以用来海水淡化，所以海水淡化工艺设计方面有很大的选择余地。

③ 几乎所有类型的核反应堆都可以用于核能海水淡化, 所以规模和装机容量可以有很大范围。

④ 核电站和海水淡化系统都在其基本负荷状态下稳定运行, 所以两种技术天生具有技术上的吻合性, 这会提高系统结合时的额外效率。

⑤ 最近发展的中小型核反应堆非常适合于发展中国家发电的需要。这些发展中国家(主要是非洲)预计将来严重短缺淡水资源, 而海水淡化是最有希望的解决问题的方式。

从国家经济发展和生活安全等方面考虑, 发展核能同时也是能源多元化必不可少的步骤, 也是避免石油危机非常有效的安全措施。

10.3.2 核能用途的主次问题的选择

核能的商业用途主要有两个方面, 即发电和供热, 其中发电的核电站占主导地位。发电主要用于生产和居民生活, 而供热主要用于城镇居民生活, 也有用于化工生产的工艺供热的。无论发电还是供热, 核反应堆都可以用来海水淡化。问题是其主要用途是单纯用于发电供城镇的生产和生活用, 还是专门用于海水淡化, 或是供电和海水淡化两用, 或是主要用于发电而附带海水淡化?

核能的商业利用一般都是投资巨大的工程, 一切和它有关的项目, 包括附带的辅助项目最好筹建初期就要考虑进去。核能淡化的场合, 包括核能的次要用途是海水淡化的项目, 也要在筹建、设计阶段就要考虑进去。否则, 将给系统的稳定运行、效率的提高和系统的安全性带来不必要的麻烦。

核能利用用途的主次问题对核能淡化来说非常重要。一般来说, 除非像非洲和阿拉伯半岛等淡水资源绝对短缺的沙漠地区以外的地方, 建专用核能淡化的核反应堆就很不划算。

如果当地淡水资源不是那么紧缺, 城市污水处理系统比较完善和便于重复使用, 那么应该首先选择开源节流、重复使用水资源的策略。因为建一座核电站的投资就完全可以建几套相关的市政设施。这样做不仅经济, 而且环保又安全。

在那些淡水资源极度紧张, 石油资源又不富余的地区, 如非洲, 可以考虑专用核能淡化的核反应堆。但是最好与核电站联建。

在那些淡水资源极度紧张, 但石油资源比较富余的地区, 如海湾地区, 在相当长的时期内无需考虑专用核能淡化的核反应堆。因为那些地区的石油资源很丰富, 且价格较便宜, 核能淡化无法在短期内与传统能源竞争。

其他淡水资源相对短缺的地区(世界上绝大部分可用淡水资源紧缺的地区), 可以考虑以发电为主, 核能淡化为辅的核反应堆。

10.3.3 热电淡化方法的选择

确定核能利用用途的主次关系和它们之间相对比例之后需要考虑的是, 核能淡化采用热法或者膜技术的问题。

一般来说, 核能发电优势比较明显。所以, 核电站尽量多发电, 少排出蒸汽, 核能淡化采用膜技术是比较合理的安排。但是, 也有例外。对这方面问题的研究表明, 当发电量相对值逐渐增加时, 所产生淡水的成本先下降到最低点, 然后反而上升。这是因为, 蒸汽量少的时候, 蒸汽在工程上只能成为废气, 而利用热法淡化相当于充分利用了蒸汽的多余热能。但是, 随着蒸汽量的不断提高, 其消耗的是发电的有效能量, 而不会成为废气, 相应地提高了

热法的成本。

10.3.4 对产品水质要求的影响

核能淡化产品淡水水质的要求,对核能淡化的工艺选择具有很重要的影响。如果,对淡水的要求只是符合世界卫生组织的饮用水标准(或相应的国家标准),那么简便、经济的反渗透工艺比较合算。如果,对淡水产品水质要求很高,如工业工艺用水或锅炉补充水等,那么一级的反渗透工艺无法满足对产品水质的要求,而二级反渗透工艺就意味着产品水成本的大幅提高,所以多效蒸馏工艺也许是最好的选择。

而如果需要的是高品质的纯净水(蒸馏水级别的)和一般的饮用水两种产品,那么多效蒸馏 MED 和反渗透 RO 工艺的结合,既可以提供符合要求的两种规格的淡水,又可以降低淡水的成本到最低。

10.3.5 所在地区对核能淡化的影响

核能淡化所在地区对具体核能淡化的选择体现在如下几个方面。

① 所在地区的能源结构的不同,极大地影响是否采用核能淡化。如前面所述,在海湾地区,很长的时间内,核能淡化根本不具备竞争力,作为商业用淡化装置,其失去实际应用意义。而在非洲,好多发展中国家迫切需要核能淡化的推广应用。这就难怪国际原子能机构的非洲成员国那么迫切要求该机构发挥其应有的作用。国际原子能机构核能淡化项目的积极开展与非洲的经济发展和其淡水资源之间存在的尖锐矛盾不无关系。

② 地区限制还与传统石油燃料的运输成本有关。如果一个地区离石油丰富的地区很遥远,或其运输很不方便,那么核能淡化就可以发挥其燃料成本和使用量很少的优点。

③ 地区的不同也代表着相应地区海水水质,主要是含盐量(TDS)和海水污染程度的不同。尤其在热带地区 TDS 值有时高达将近 5 万,如果选择反渗透工艺,那么必须考虑含盐量过高而引起的能耗增加和淡水成本的上升因素。如果一个地区的海水严重污染,尤其是富含油等有机物或浮游生物,那么采用反渗透工艺会增加其预处理成本和膜更换成本。而反渗透技术是现代大规模海水淡化的第一选择。这样会影响核能淡化的经济性,相应提高其他淡化方式的竞争力。

④ 地区的不同同时也意味着相应海水温度的不同和海水温度随季节变化而变化幅度的不同。海水温度的提高意味着反渗透淡化成本的降低和淡水含盐量变得相对升高。

10.3.6 电水需求比

足够的电力和可用淡水资源的供应是社会经济可持续发展所必不可少的。对于发展中国家来说,对电力和自来水供应增长的要求更为显著。任何国家都必须制定与本国社会经济发展相适应的电力发展规划和淡水供应计划。

核能开发和应用作为长期的庞大工程。大中型核电站的规划到建设投入运行,少则需要十年时间,多则需要十五年以上的长期艰苦的努力。而核电站的寿命可以长达五十年。所以任何国家引进和推广核能淡化技术之前必须对自己的电力和淡水供应做出详细的规划。对单一核能淡化项目,需要根据中远期的具体情况,确定核能的发电和淡化比例。应该充分考虑该地区电力和淡水供应中长期趋势的同时,也应仔细分析电力和淡水供应除核能以外的其他

途径及其前景。

如果海水淡化的比重较大,且准备主要采用反渗透技术,那么应该从总的电力输出减去反渗透海水淡化装置消耗的电能,得出核电站的净输出电力。

10.3.7 经济性

核能海水淡化的经济性,不仅要考虑核能作为商业应用的经济性,而且也要考虑核能的引进和推广对社会带来的社会效益。

之所以选择核能作为能源的淡化方式,主要是因为其比传统燃料作能源的方式更经济,同时这种竞争能力具有随时代的发展日益显著的趋势。

非洲沙漠地区的国家更迫切需要核能淡化是因为对他们来说核能是最经济的能源,也是国家能源战略的需要。

国际原子能机构多个成员国对各种场合不同情况的计算结果表明,在大中型海水淡化的核能淡化一般都比传统燃料优越。在小型海水淡化装置中,核能淡化也有相当的竞争力。

10.3.8 核能海水淡化的工艺选择

核能海水淡化的规模一般很大,所以只能考虑超大规模化的海水淡化工艺。现在可供核能淡化选择的商业化的海水淡化工艺有反渗透(RO)、多效蒸馏(MED)和多级闪蒸(MSF)工艺。

单从产水成本考虑,MSF工艺的产品水成本远远比反渗透和多效蒸馏工艺的产水成本高。而反渗透工艺成本一般最低,多效蒸馏工艺的成本比较接近反渗透工艺。所以,一般的DEEP软件包应用评估中着重考虑了反渗透和多效蒸馏工艺。

选择多效蒸馏而不选择多级闪蒸工艺还有保证产品淡水不含放射性物质的考虑。因为在MED工艺中产品淡水侧的压力大于核反应堆产生的蒸汽一侧的压力,蒸汽中可能含有的放射性物质不易渗透到产品淡水中。而在多级闪蒸工艺两侧的压差正好要倒过来,如果蒸汽中含有放射性物质,就有扩散或渗透到产品水中的危险,而这种情况是万万不能出现的。

但是,选择MED工艺时,必须充分考虑如下事实。

① 多效蒸馏MED工艺的超大规模的应用实际上不大成熟,也许不久的将来能够得到解决,但是现在的情况来说,其超大规模的应用确实存在一定的风险。

② 多效蒸馏MED的工艺一般是在盐的浓度远离饱和浓度的区域运行。但是其浓度是平均浓度,而其蒸馏是以盐水的薄膜形式进行的,所以不同部位的浓度差距比较大,在某些部分不可避免地产生结垢现象。换句话说多效蒸馏MED工艺的稳定长期连续运行存在不容易控制的缺点。这样会造成装置频繁启停。而核电站需要在较高的负荷下长期稳定运行才能保证其安全和效率。与核反应堆连接核能海水淡化装置部分当然也要和核反应堆运行规律一致,即要长期稳定运行。否则,会造成不必要的安全隐患,也会影响整个系统的效率。从这一角度考虑,如果蒸馏法是次要的淡化方式,那么应适当考虑稳定运行方面比较安全的多级闪蒸工艺。

海水的核能淡化领域,反渗透RO工艺比起蒸馏法的多效蒸馏MED和多级闪蒸MSF工艺,具有得天独厚的明显优势。

① 一般情况下,反渗透RO的海水淡化成本最低。

② 用于核能淡化时,几乎不需要对原来的核反应堆进行任何改造,而蒸馏法根据需求应做一些改进。这一点对刚刚起步的核能淡化领域来说很有现实意义。

③ 对核反应堆运行的影响最少，这一点在安全性至关重要的核电方面尤其重要。

④ 不会存在放射性物质渗漏到产品水的忧虑。除非引水口的设计错误选择在放射性物质排放口。而在蒸馏法的场合，就算比较安全的多效蒸馏工艺，也不能完全保证带放射性物质的蒸汽不会渗漏到产品一侧，所以必须设置额外的中间隔离层。

⑤ 当核反应堆事故或正常停机维修阶段，除非在该地区该核电站是惟一的发电厂，核能反渗透装置可以通过电网得到电能正常运行，无须配置备用发电装置来满足正常供水要求。而在蒸馏法的多效蒸馏和多级闪蒸工艺，如果要保证在任何时候都产淡水供应城市日常工作和生活需要，那么必须考虑核电站的事故或正常停机维修状况，配备应急的备用蒸汽锅炉。这样会增加淡水生产成本，追加额外的投资和相关的人力物力和安全投入，也增加占地量。

而蒸馏法的多效蒸馏和多级闪蒸工艺在满足高标准的淡水需求时具有明显的优势，如特殊的工艺用水和锅炉补充水等要求 TDS 在 20mg/L 以下的情况。

当海水的核能淡化需要满足不同淡水用途时，反渗透 RO 和蒸馏法 MED 或 MSF 工艺联合应用是理想的选择。这样一来，蒸馏法产生的淡水可以满足水质要求高的用途，而反渗透 RO 产品可以供居民生活用。即可以满足不同的用水需求，也可以最大限度降低海水淡化成本。

对某一特定的海水淡化工艺，也要根据不同的情况要有不同的考虑。对反渗透工艺，尽量利用核反应堆产生的冷却水中的热能和废蒸汽预热海水的方式降低反渗透操作压力，降低淡化成本。对于蒸馏法，根据选择的不同类型的核反应堆和核反应堆用途的主次的不同，选择高温或低温操作的设计方案。

10.3.9 安全可靠

任何生产活动都需要重视安全和正常运行的可靠性。对核能淡化来说，安全可靠具有比一般的化工过程更突出的重要性。它不仅关系到核能淡化能否生存的至关重要的意义，同时关系到能否保证核安全和杜绝核污染的严重问题。

核能淡化的所有选择必须首先保证核安全。如果危及到核安全和放射性物质的安全问题，就不能考虑。蒸馏法的设计必须考虑系统的启停和突然事故带来的蒸汽需求的变化完全保证不影响核反应堆的运行安全。

10.3.10 厂址的选择

一般淡化装置尽可能安装在居民聚居地。但是考虑核安全的需要一般要远离城镇。电力输送成本一般较低，而淡水的输送成本较高。所以核能淡化厂的选址必须周密考虑上述因素和海水的取排放等因素。

10.4 核能海水淡化工程设计

核反应堆给海水淡化系统供应能量，可以是热能即蒸汽，也可以是机械能或电能。热能用于多级闪蒸 (MSF) 和多效蒸馏 (MED) 工艺，电能用于反渗透 (RO) 工艺，机械能用于压汽蒸馏 (VC) 工艺。当然所有海水淡化工艺的辅助设施都用不同程度的电能。

根据 1998 年的统计^[1]，世界上 32 个国家 434 座核电站在运行，总装机容量为 349GW，占世界总发电量的 17%。其中少部分核电站同时供应市政系统供热（热水或蒸汽）、海水淡

化或工业用途, 总共 5GW。这些主要分布在保加利亚、加拿大、德国、匈牙利、日本、哈萨克斯坦、俄罗斯、捷克和斯洛伐克、瑞士、乌克兰、美国等地。专用于供热的核反应堆在中国和俄罗斯有试验装置。

到 1998 年全世界累计有 500 堆年的核能淡化和供热历史, 这些经验表明实际应用中放射性物质没有对生产和人们生活构成威胁。

下面对核能淡化工程设计作详细的说明^[1]。

核能淡化可以是单一目的的, 也可以是水电联产的。在单一目的的核能淡化厂, 核反应堆输出的能量全部用于海水淡化, 淡水是系统的唯一产品。在水电联产场合, 只有一小部分的能量用于海水淡化, 系统同时输出电力和淡水两种产品。图 10-30 是单一目的和联产核能淡化工艺示意。

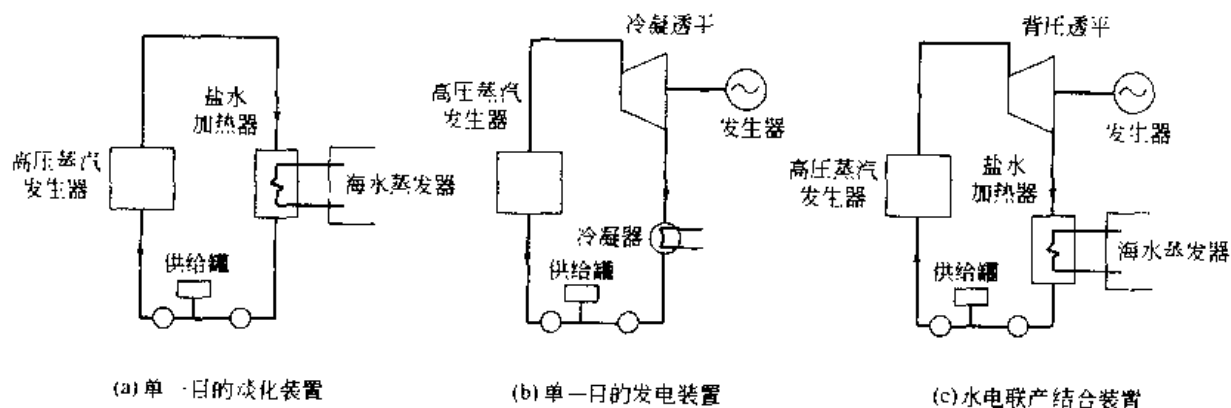


图 10-30 单一目的和联产核能海水淡化工艺示意

核能在核电站的应用和蒸馏法海水淡化及反渗透膜技术淡化技术应用都非常成熟, 且在大量的大中小规模的商业运营中得到令人满意的成功。所以核能淡化工程设计的关键技术是如何有机结合核电站和海水淡化装置的问题。

当核反应堆给海水淡化系统供应热能时, 核反应堆和淡化系统的连接方式受到技术和经济的很大影响。最合适的连接方法取决于核反应堆的容量和类型、淡化工艺的具体指标和联产的电力需求和电力价格等因素。

10.4.1 海水淡化装置和核电站连接

核电站的供电方式非常适合以电能为主的反渗透 (RO) 和压汽蒸馏 (如 MVC) 淡化工艺。反渗透 (RO) 和机械压汽蒸馏 (MVC) 工艺的电能都可以来自发电厂内, 也可以从城市电网获得。在核能淡化场合, 电能可在发电厂内供应可以免去电的输送成本, 对高能耗的海水淡化很有市场。因为核电站发电和海水淡化厂生产淡水之间没有多少互相制约的关系, 所以厂址的选择和海水淡化装置规模都可以有很大的选择余地。而核电站和只用电力的淡化厂不必在同一厂址安装, 是因为电的输送成本比淡水的输送成本低得多。这在核电站远离用水地点时是必须考虑的。

但是, 水电联产核电站的海水淡化厂, 比独立的反渗透海水淡化厂有着很明显的优势。淡化厂可以和核电站共享海水取水口和盐水排放设施及其他辅助设施, 减少相应的操作人员数量。同时, 可以充分利用核电站冷却系统的热, 预热海水降低操作压力, 降低淡化成本。这种情况下的淡化厂称为同胞 (contiguous) 厂。

核电站的冷却用海水一般作为废热排放到大海。在同胞厂的反渗透海水淡化装置中,可以充分利用受热升温的冷却海水,作为反渗透(RO)装置的进水,提高淡化厂的效率。这样一来,核电站的废热用于提高反渗透(RO)淡化装置的效率。因为操作温度的提高使反渗透膜在相等压力下的水通量增加,在膜面积相同的条件下,可以多产淡水。通过合理的预处理、系统的设计和最优化技术,整个系统效率的提高和淡水成本的进一步降低就很有希望。当然,同胞反渗透厂的最优化方式和独立的反渗透装置有所不同。

10.4.2 海水淡化装置和供热用核反应堆连接

在海水淡化装置和供热用核反应堆连接的场合,核反应堆产生的蒸汽或热水直接供应蒸馏法淡化工艺,而不发电。电力对水泵等辅助设备来说是必需的,所以从另外途径保证供应,如城市电网。这种结合方式需要核反应堆和淡化厂尽量靠近,以便减少供热用管道设备和安装投资,减少热能在输送途中的损失。

在一般发电用核反应堆产生的蒸汽是高温高压蒸汽,而供热用核反应堆只要求产生低温蒸汽或热水供蒸馏法淡化工艺。蒸馏法海水淡化一般有高温限制,如 140°C 以防止在更高的温度下出现过度的结垢现象。温度更高的条件下防止结垢的技术还不大经济。事实上,供热用的核反应堆生产 130°C 或以下的蒸汽比较适合蒸馏法海水淡化工艺。

淡化装置和供热的核反应堆连接时,主要考虑的是供应的蒸汽状况,这对不同的蒸馏法淡化技术有着举足轻重的影响,分别叙述为如下几个方面。

10.4.2.1 采用高温多效蒸馏工艺(HT-MED)

饱和压力为 $0.2\sim 0.37\text{MPa}$ ($120\sim 140^{\circ}\text{C}$)的蒸汽可以用于多级闪蒸(MSF)和高温多效蒸馏(HT-MED)淡化装置,获得高的造水比(GOR)。为了防止过度的结垢现象,最高盐水温度有如下限制,对盐水循环型多级闪蒸(MSF)工艺为 121°C ,对盐水不循环的多级闪蒸(MSF)工艺为 135°C ,对高温多效蒸馏(HT-MED)工艺为 130°C 。这些温度限制视具体情况如海水的条件等不同会有所不同。这些温度是蒸馏法淡化工艺的温度高限,为了防止碱性结垢物的沉积,必须经过加酸的预处理工序。高温阻垢剂的添加在温度高达 110°C 条件下也可以稳定运行,不过清洗需要使用海绵球。

在多级闪蒸MSF工艺中,盐水加热器起到防止放射性物质渗漏到淡水中的第二屏障的作用。盐水加热器中的盐水压力一般都维持在比加热用的蒸汽高的水平,所以如果盐水加热器出现裂痕,盐水往加热器壁外的蒸汽一侧泄露,而不是蒸汽往盐水渗漏。当盐水加热器的裂痕存在,那种反压同时消失的时候蒸汽中可能附带的放射性物质泄露到产品水中。

现在核能海水淡化领域的多数专家从产品淡水成本因素考虑,倾向于采用多效蒸馏(MED)工艺,而不是多级闪蒸(MSF)工艺,所以分类时归结为高温多效蒸馏工艺。

10.4.2.2 采用低温多效蒸馏工艺(LT-MED)

低压 $0.03\sim 0.04\text{MPa}$ ($69\sim 76^{\circ}\text{C}$)蒸汽能够被有效利用于低温多效蒸馏(LT-MED)淡化装置,运行时盐水最高温度能够达到 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ 。在这种条件下核反应堆和蒸馏法海水淡化装置的连接比较温和。这是因为操作是在低温、低压下进行的。

在核反应堆和多级闪蒸(MSF)及多效蒸馏(MED)工艺连接的场合,必须设置隔离带,高品质的淡水在密封环境,盐水在敞开的循环系统,如图10-31和图10-32所示。在隔离带,介质从核反应堆得到的热量传递给盐水而盐水得到升温。隔离带的介质可以是高压热水,也可以是开水。但是高压热水的隔离带,设备投资和操作成本都很高,所以开水-闪蒸

循环系统从经济上是最可行的方案。

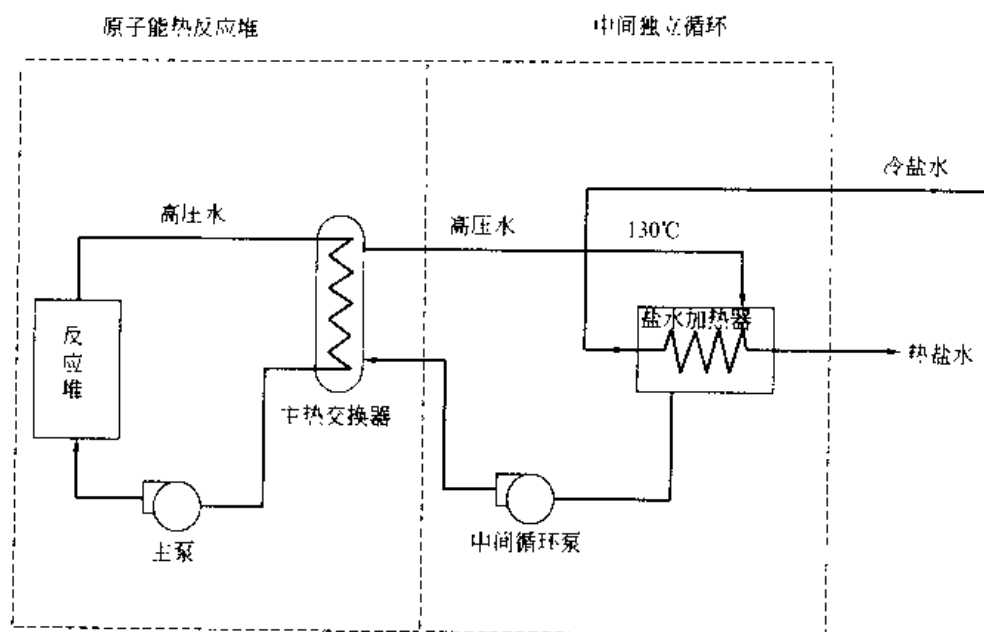


图 10-31 核反应堆和多级闪蒸 (MSF) 工艺连接时需要设置的中间隔离带

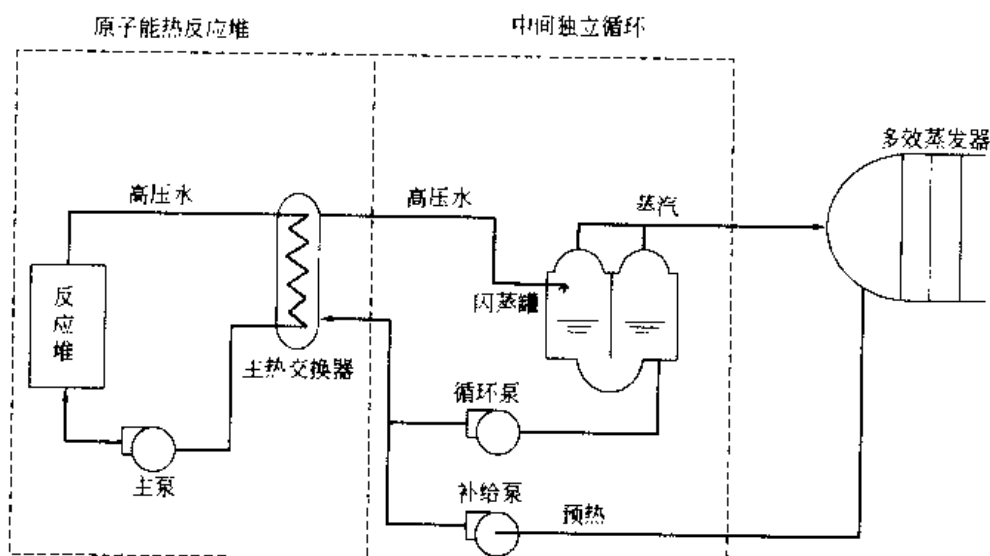


图 10-32 核反应堆和多效蒸馏 (MED) 工艺连接时需要设置的中间隔离带

10.4.2.3 采用低温蒸发工艺 (LTE)

核反应堆产生的废热和重水堆 PHWR 缓冲系统产生的废热可以有效利用于海水淡化的低温真空蒸发装置, 这种装置在 94.7kPa (710mmHg) 的真空下蒸发 (对应温度约 40℃), 十分接近于典型发电厂的排热温度。这种低温真空蒸发海水淡化系统流程如图 10-33 所示。这种工艺可以在不对进料海水进行任何化学处理的前提下产生 10mg/L 的高纯水, 由于操作温度低可以使用廉价的材料制造蒸发壳体 (如碳钢环氧衬里)。然而由于蒸发温度低, 它的总传热系数也低, 淡化的产能不高。尽管如此, 这种工艺在产能规模要求较低的场合如沿海城市的工厂自用水或商业中心用水还是显示了良好的应用前景。

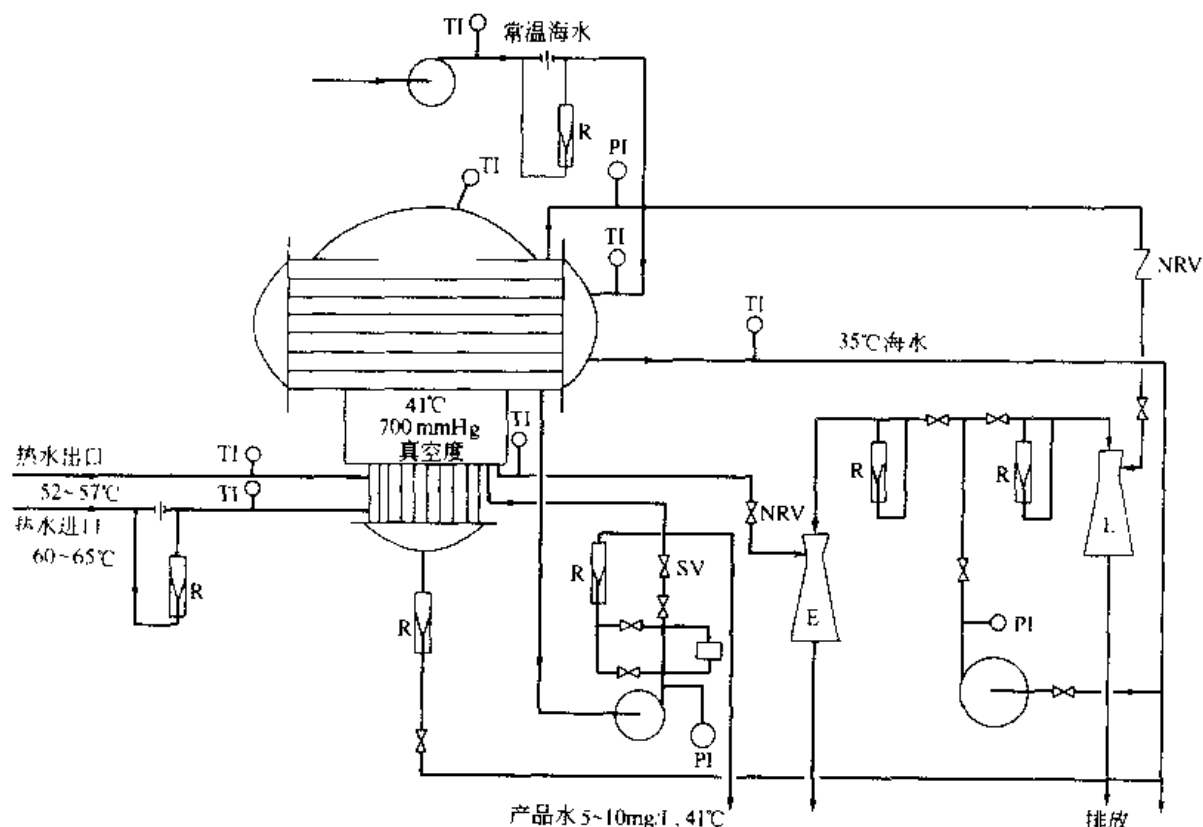


图 10-33 低温真空蒸发海水淡化系统流程

1mmHg = 133.322Pa

R 转子流量计; TI—温度指示器; PI—压力指示器;

NRV—止回阀; SV—三通管; E—排放器

10.4.3 海水淡化装置和热电联产的核反应堆连接

在热电联产的核电站, 蒸汽可以从发电厂第二回路适当的位置引出, 用于海水淡化装置。但是必须设置保护层防止放射性物质的渗漏^[8]。热电联产有并联式和串联式两种模式。

在并联式联产厂, 核反应堆产生的一部分蒸汽驱动蒸汽涡轮发电, 而另一部分蒸汽输送到海水淡化厂。这种安排虽然可以增加两种能源之间的可伸缩性, 但是总的能耗仍然是单独海水淡化和发电的总和。

在串联式布置的情况下, 蒸汽首先通过提升的背压透平发电, 然后送到淡化工艺。这种方式的总的能耗比并联式联产方式少。从热力学角度分析, 这种连续式联产方式有利于将绝大部分蒸汽的热能通过涡轮发电机转变为机械能或电能, 然后才用于蒸馏法海水淡化装置的热源使用。通过提高涡轮的背压, 可以提高输送到淡化装置的蒸汽温度, 但是会降低发电量。所以在串联式组合中, 必须选择好涡轮的背压以提高整个工厂的经济效益。

图 10-34 所示为多级闪蒸 (MSF) 淡化厂和核电站通过隔离带传热介质连接示意。图 10-35 所示为多效蒸馏 (MED) 淡化厂和核电站连接示意。它利用闪蒸循环作为隔离带。

如果利用水电联产核电站的部分电能运行 RO 或 MVC 海水淡化装置, 再利用蒸汽运行蒸馏法的海水淡化, 这种混合技术的合理应用不仅可以降低产品淡水成本, 而且能够提供多种品质的淡水。图 10-36 所示为 MSF-RO 混合技术淡化厂示意。

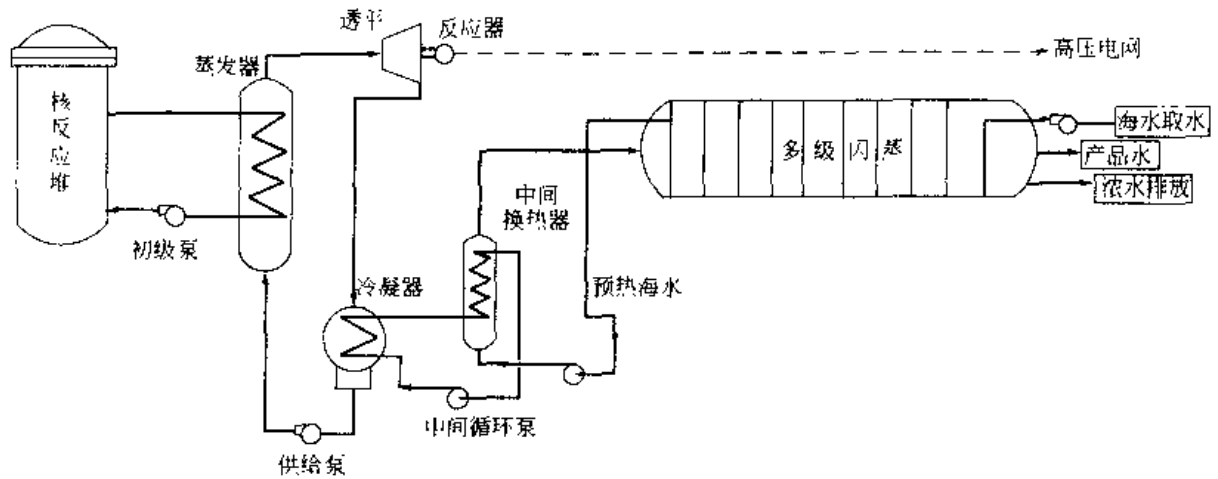


图 10-34 多级闪蒸 (MSF) 淡化厂和核电站通过隔离带传热介质连接

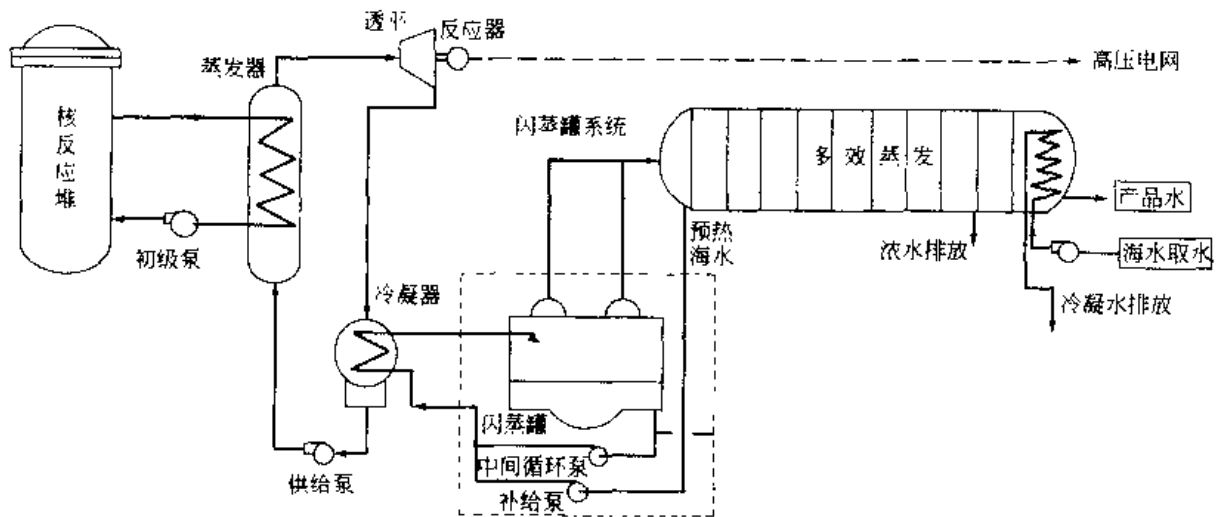


图 10 35 多效蒸馏 (MED) 淡化厂和核电站连接

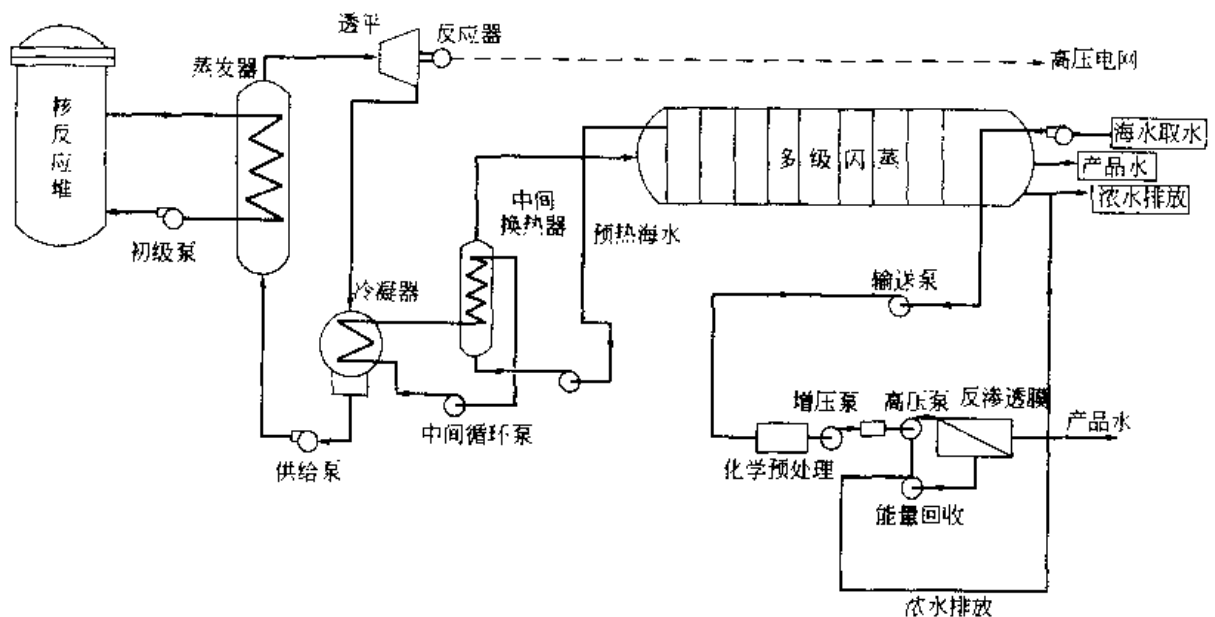


图 10-36 MSF-RO 混合技术海水淡化厂示意

10.4.4 核反应堆与海水淡化装置连接的设计要求

核能淡化是投资巨大、操作时间需要几十年、涉及核安全、还没有超大规模海水淡化成功经验的重大工程。所以，比起一般的项目多很多特殊的设计要求。

10.4.4.1 设计的安全要求

核能淡化厂的安全主要取决于核反应堆的安全和核电站与淡化系统之间结合部位。在选择蒸馏法海水淡化的场合，必须保证在淡化装置的蒸汽用量的负荷变化，不会引起核电站的危险。对隔离带和淡化系统的放射性水平，必须配备监控防范的措施。在重水堆（PHWR），加热蒸汽和产品水中氚的含量要定期检测。必须采用足够保险的手段保证不存在放射性物质向产品淡水的渗漏。这种保证包括事故发生时放射性物质不同程度的泄露情况。现代核反应堆的设计虽然非常保险，但是，所有有关部门的安全和质量标准以及严格的规章制度的认真执行也对核能淡化的应用有非常重要的意义。

淡化厂放射性物质泄露的防止，对蒸馏法海水淡化的场合是最基本的技术要求。最少要设置两个机械保护措施，核反应堆第一冷却系统和盐水之间反压的存在也必须同时具备。对于压水反应堆，第一道防线是蒸汽发生器，第二道防线可以是背压透平的冷凝器。对供热用核反应堆，必须给予仔细的安排，设置足够的防线防止放射性物质泄漏到产品淡水和空气中。最适合做供热用核反应堆的是那些具有封闭的第一冷却循环系统的低温轻水堆（PWR）和重水堆（PHWR）。在这些系统，热能是通过蒸汽发生器或第一热交换器等中间介质完成的。这种安排给核反应堆冷却介质或蒸汽和淡化厂之间提供一道防线。沸水堆（BWR）等直接供应核反应堆核心产生的蒸汽的方式绝对不适合核能淡化，除非至少再设置一道防线。

10.4.4.2 设计的使用年限

核能淡化的设计年限应该和核反应堆和淡化装置的使用年限相当。核电站的核心部分的寿命长达40多年。随着使用年限的推移，一些部分可能经受磨损、腐蚀、放射作用、热的老化或机械压力等而不同程度的损耗。损坏的部分根据技术和经济的分析可以维修或更换。现代的核电站的设计一般通过采用合适的经过实践检验的原料，避免过度的压力、腐蚀、放射损害，维持工艺水的水质和其他操作参数，避免关键部位的早期损坏。

一般淡化装置的经济设计寿命是25年左右。当然，一些大型多级闪蒸（MSF）海水淡化装置已经运行30多年，其寿命还没有结束。多效蒸馏（MED）的容器和管道和MSF的情况相似。采用铝材管道的MED系统必须计划好每15年左右更换一次。在反渗透（RO）淡化装置中膜和保安过滤器的滤芯寿命更短，必须定期更换（实际上这一点和一般的反渗透系统没有两样）。一些膜的寿命现在可以长达5年。

10.4.4.3 运行弹性

在一个发电厂，水电要求的比例随一天不同时间和年度季节的变化而变化。因为电是不能储存的，所以只能调整送到蒸汽涡轮的蒸汽满足不断变化的电力需求。因此，根据当地的具体情况，水电联产的核能淡化必须考虑一定程度的操作弹性，以免当蒸汽涡轮或淡化厂产量降低或停机时产品供应的中断。这种防范措施可以采用备用冷凝器或备用热源。

相对而言，反渗透（RO）和机械压汽蒸馏（MVC）淡化工艺和核电站的连接具有很大的操作弹性，因为其间主要是电力连接部分。相反，多级闪蒸（MSF）和多效蒸馏（MED）淡化装置和核电站连接方式，其两种工厂之间的操作紧密相关。

在水电联产的核电站，淡化厂对蒸汽需求的暂时变化包括操作弹性，需要满足不同的电力和淡水的需求。在低电力负荷条件下，蒸汽供应、MSF 和 MED 工艺的系统维修方法等必须仔细考虑。短暂的波动一般出现在负荷的变化，变化范围根据所在地的不同有所不同。电力需求的变化在多数国家都非常显著，很大程度上取决于夏季的空调的使用，夏季用电量猛增，而冬季的用电量仅有夏季高峰期的 30% 或更少。

水电联产的核电站和蒸馏法淡化装置连接的潜在困难之一是，对蒸汽供应到发电需要的流量的依赖性。蒸馏法海水淡化工艺适应负荷变化的应变能力差。一般对一套蒸馏法淡化装置来说，在负荷变化缓慢的条件下，保证在正常负荷 70%~110% 范围内运行是没有问题的。蒸汽流量突然的大幅降低给蒸馏法淡化装置的稳定运行带来困难，因为盐水流量可能无法满足所需要的最低限制。这种困难在多套淡化装置平行设计的场合，可以通过调整整个淡化系统如暂停部分装置保证剩下部分运行稳定的方法在一定程度上加以克服。并且，根据一天不同时段和一年不同季节的变化，需要给予足够的重视。但是，蒸馏法的经济效益极大地依赖于其单套装置的生产规模，设置多套装置无疑影响整个淡化系统的经济效益。而在反渗透工艺中，规模达到一定程度后其经济效益受单套装置产能的影响很小，适合核能淡化系统要求的多套设计要求。

10.4.4.4 可靠性与实用性

当蒸馏法淡化装置的蒸汽供应由核能提供时，淡化装置的可靠性要求是装置设计中必须满足的。电力或淡水供应的突然中断对核能淡化整个系统来说，不仅有严重的安全隐患，而且直接影响装置的经济效益。可靠性要求的满足必须在核能淡化设计阶段就要解决。这种安全要求可以通过多个不同的途径加以解决。

一座水电联产的核能淡化厂由相互作用的三个部分组成，即核能蒸汽供应系统(NSSS)、蒸汽涡轮发电系统和淡化装置。如果相互连接有效性相当高，那么蒸馏法淡化系统和涡轮发电系统的连接可提供整体上较高的有效性。蒸馏法核能淡化系统还需要配置备用热源，以便在核反应堆停机时也能够照常运行，保证连续稳定的淡水供应。如果淡化装置要停机，那么备用冷凝器的准备是必须的，以备核反应堆产生的蒸汽排放。

蒸馏法和反渗透 RO 混合的淡化技术与核能蒸汽供应系统(NSSS)的连接能够获得很高的系统实用性。核反应堆停机期间，因为没有蒸汽的供应，蒸馏法淡化装置也要停机。而反渗透 RO 海水淡化装置可以通过电网得到电能而继续稳定运行。

10.4.4.5 设计限制

核电站能够给几乎是任何规模的淡化装置提供能源。海水的取水口和盐水的排放以及排放盐水引起的海水温度和盐度对环境的影响等因素都不同程度左右淡化装置与核电站的连接。供热用核反应堆产生的蒸汽的温度和压力也对淡化工艺系统的选择和核反应堆与淡化系统连接方式的具体安排有一定影响。

10.4.5 输送蒸汽方法：背压式和抽取式

从核电站供应蒸汽到蒸馏法淡化装置有两种解决办法，即背压和抽取的方式，分别如图 10-37 和图 10-38 所示。水电联产厂需要高的电水比，那么最好选择背压式。反之采用抽取蒸汽的方式比较合适。在背压式组合，根据设计，核反应堆产生的所有蒸汽供应到涡轮透平，产生的低品位蒸汽直接被送到盐水加热器释放其剩余的蒸发潜热，冷凝水回到热源。这种安排需要的投资低，在额定的产能条件下运行效率高，但是不能改变电力和淡水产量比

例。在和多级闪蒸工艺连接时,蒸汽的流量要尽量保持稳定,运行负荷尽量保持基本设计值。而和多效蒸馏工艺连接时允许的浮动范围更宽一些。

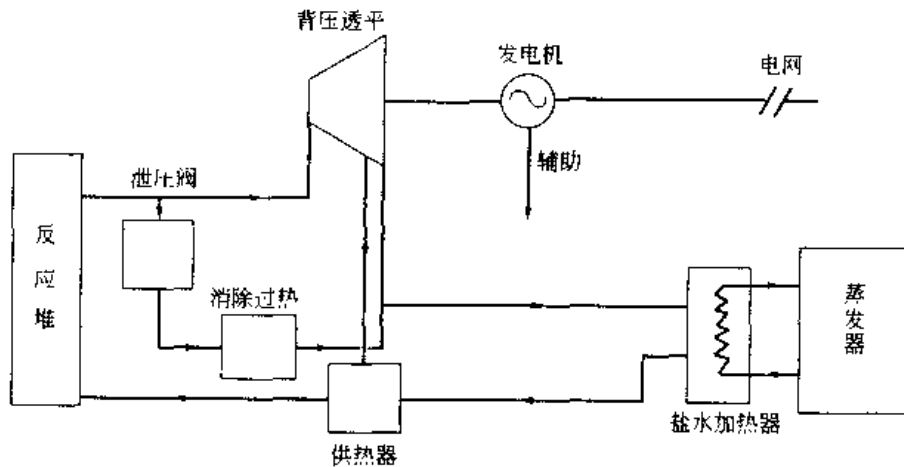


图 10-37 背压式蒸汽供应方法

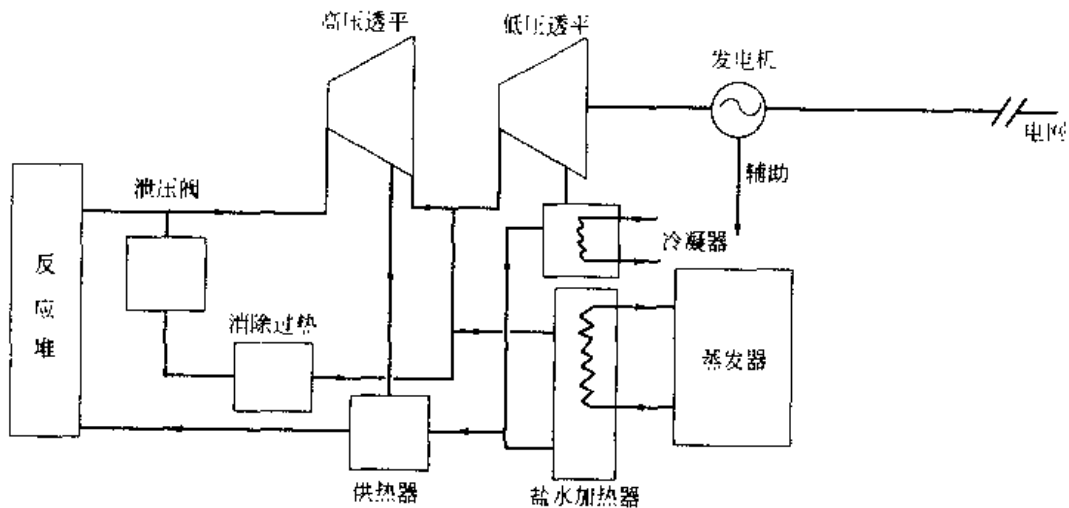


图 10-38 抽取式蒸汽供应方法

抽取蒸汽的方式中,根据具体设计,核反应堆产生的蒸汽通过高压涡轮发电机膨胀,压力降到设计值时,然后分成两股物流。一部分输送到盐水加热器,另一部分输送到低压涡轮并进一步膨胀到真空冷凝器中。这种安排能够保证淡化装置一直得到较高压力的蒸汽,而独立于电力负荷。

以上两种方式可以理解为基于特定的国家和地区水电比例的具体要求。近年建设的典型的发电厂和大规模淡化装置在海湾地区国家和印度的应用情况列于表 10-12 中。这些虽然是矿物燃料的发电厂和海水淡化装置的结合情况,但是照样对水电联产的核能淡化有指导意义。

10.4.6 其他需要考虑的问题

核能淡化可以按一个项目计划、设计和建设。这样整个工厂包括核反应堆和淡化装置之间接口部分都可以充分协调。这种安排对于设计最优化和总成本有效性控制方面都是直观和希望的程序。但是,有时淡化装置的计划 and 执行,可能是在核电站运行以后的事。在第二种

情况下,需要进行设计调整以便将现有的核电厂与海水淡化装置连接起来。设计调整取决于两个部分相互连接的具体方式。从总的成本分析考虑,这种方式不是最佳路径,但是这种方式有淡化厂的建设周期短、投资要求低、国家自己的工业参与预期高等优点。

表 10-12 近年建设的水电联产大型装置

厂址	淡化类型	淡化产能 $t \cdot d^{-1}$	发电容量/MW	运行年份
Jeddah(SWCC)	一期 SWRO	56 800	921	1988
	二期 SWRO	56 800		1997
	MSF	227 100		1980
Yanbu Medina	二期 SWRO	128 000	150(BTG)	1995
	MSF	144 000		1994
Al Khobar III	MSF	280 000	475(BTG)	1997
Shoiba II	MSF	454 000	575(BTG)	1997
Abu Dhabi	MSF	273 000	732(EST)	1996
Dubai	MSF	273 000	450(GT-CS)	
Az Zour	MSF	262 400	300(EST)	1989
Jamnagar	MED	48 000	350(GT-CS)	1999

注:1.表中厂址一栏1~4项在沙特,5~6项在阿联酋,第7项在科威特,第8项在印度。

2. BTG, backpressure turbine generator, 背压汽轮发电机。

3. EST, extraction steam turbine, 抽汽汽轮机。

4. GT-CS, gas turbine combined cycle, 燃气轮机联合循环。

也可以考虑如下几种方式从核电站供应蒸汽到淡化厂。

① 低压蒸汽可以通过现有的低压涡轮发电机以产生较高压力乏汽的方法供应,但是这种蒸汽压力一般只有 0.02MPa 左右。这种场合发电量的损失较少,所产生的蒸汽成本也比较低。但是蒸汽压力的下降意味着最高盐水温度的下降和低的造水比。

② 蒸汽也可以在输送到低压汽轮机的途中引出。这种场合,蒸汽的能量较高,一般超过低温加热要求的温度,而带来相对较高的发电量的损失。但是,通过增加级或效数量的办法,在淡化厂能够得到高的造水比(GOR)。

③ 低压蒸汽可以在汽轮机组的抽汽口上按需要的压力引出。在这种耦合结构中,淡化装置停机时,发电机组的负荷能够恢复到满负荷状态。这种汽轮机的安排可提高水电两种产品之间比例的弹性。

④ 背压汽轮机和凝汽轮机可以按并联的方式安装。背压汽轮机按设计要求产生的蒸汽,可以直接输送到淡化装置。这种方式允许核电站和所有类型的蒸馏法淡化装置的连接,并且保持恒定的淡水产量。然而,这种方式需要安装两种不同的汽轮发电机,而导致设备投资的提高和相关费用的大幅上升。

⑤ 在核能淡化厂,核反应堆和淡化装置的连接,带来一般核反应堆和淡化装置两者本身原来没有的内容。这些额外的部分主要是热能输送系统、备用供热设施和蓄热水池系统。热的输送是通过盐水的再循环、淡水或蒸汽的循环。这些系统包括泵、管道和阀门、仪表、控制器件等配件和热交换器。

10.4.7 船用核能海水淡化厂

驳船上安装核能海水淡化厂的设计方案,是针对中小规模淡水需求的海岸地区。这个方案来源于核动力船只的经验。在船上安装完毕后,核能海水淡化厂正常运行准备就绪后

运到需要的地区。核动力船的设计和运行经验对驳船上安装核能海水淡化厂方面很有指导意义。这样的核能淡化装置（一般位于自然或人工的岛礁上）的运行条件，比一般的核能应用如破冰船等要低得多。从运行、可靠性、安全程度等方面考虑，漂浮着的核能淡化设施更适合。

漂浮的核能淡化方案包括如下三种选择。

- ① 核电站和淡化厂两者都安装在同一条驳船上。
- ② 核电站和淡化厂安装在不同的驳船上。
- ③ 核电站安装在驳船上，而淡化厂建设在海岸的陆地上。

各种安排各有各的优点和缺点。这要根据需要的淡水产能、选择的淡化工艺、厂址的具体条件、当地的参与要求程度等因素作出具体的评估。

漂浮的核能海水淡化厂的设计和安全考虑，与建设在陆地上的核能海水淡化厂是不同的。在船上的摇晃和倾斜影响工艺设备的设计，同时会造成热交换机效率的下降或多或少引起泵的起泡现象。必须保证船摇晃静态倾斜幅度在 15° 内、动态倾斜度大到 45° 状态下维持 7s 甚至长到 14s 的情况下，装置能可靠运行。

漂浮的核能淡化厂的运行条件非常恶劣，包括腐蚀性很强的环境和各种外部的事件，和建设在陆地上的核电站情况大不相同。有限的空间是主要的障碍之一，所以装置要设计紧凑、质量要轻而且可靠。另外还要考虑容易安装和拆卸、维修快速方便。设计要保证在船只倾向各个方向时都可以完全收集蒸馏水或产品淡水。

另一个成功运行漂浮的核能淡化的要求当然是整个寿命期内后勤供应支持的有效性。这种服务可以采用中心分发给多个漂浮核能淡化厂的方式，也可以是自给自足的方式。

10.4.8 海水淡化的石油燃料和核能能源的比较

矿物燃料海水淡化方式和核能海水淡化的一个重要的区别是，产品成本中能源所占的份额。从原理上可以看出，传统的锅炉设备投资低而运行成本高，相反核电站的设备投资高运行成本低。所以，当产能急剧增大、利率降低和高负荷条件下长期运行时，核能对传统锅炉的优势是明显的。核反应堆的运行成本低，部分归结为核反应堆能够比锅炉在更长的时间内高负荷稳定运行。核反应堆的寿命是一般锅炉寿命的两倍以上。另外，核反应堆的燃料成本很低，所以能够接受反应堆较低的总效率（一般核电站的效率只有 33% 左右，高的有 40% 多，最高的才 54%）。随着相关技术的发展和核燃料工业规模的扩大，在核反应堆存续时期内，核燃料环节的成本还会进一步降低。

传统燃料的成本很大程度上取决于运输成本，而核反应堆的燃料运输成本所占比例很小，所以厂址的地理位置的不同对核能成本影响很小。核反应堆不排放废气，这对工业非常发达地区和国家以及疗养胜地等特别重要，同时对 A 类京都协定书国家履行自己的义务非常重要。

核能的主要不足是，只有在大规模基础负荷条件下才具有经济竞争力，这影响其在很多发展中国家的广泛应用。核反应堆的经济规模至少要达到好几百兆瓦水平，所以在一些地区虽然矿物燃料成本较高，但是无法筹集核能应用所需要的庞大开支而无法利用。

核能海水淡化的另一个不足是，核反应堆和蒸馏法海水淡化装置之间结合方式比传统燃料发电厂的场合更为复杂。在传统燃料的海水淡化厂，热能蒸汽可以直接从背压式或抽取式的涡轮透平引出，然后供应多级闪蒸 MSF 或多效蒸馏 MED 工艺的淡化厂。但是，为了确

保不发生放射性物质向产品淡水里的泄漏,在核能淡化的场合必须设置中间的隔离带,分开可能含有放射性物质的核反应堆产生的蒸汽和淡化系统。这无疑会带来额外的投资,影响整个系统的效率。

汽轮发电机和淡化厂共同连接到同一热源,需要大规模的蒸汽产能,对核反应堆非常有利。核能供应的低品位蒸汽需要比单位发电量更多的蒸汽通过汽轮机。在电水产出比相同的情况下,核反应堆汽轮机出口的蒸汽温度低,淡水成本也相应的低。仅仅用于发电的核能厂的热效率低,原因是更多的热在冷凝单元当废热排放。

10.5 核能海水淡化工程实例

海水的核能淡化实际经验集中在哈萨克斯坦和日本。世界各地还有一些正在建设或设计中的海水淡化用核反应堆,但是离正常运转还有时日。下面简要介绍核能淡化在哈萨克斯坦和日本的实际应用。

10.5.1 哈萨克斯坦核能海水淡化^[9]

哈萨克斯坦 Aktau 发电海水淡化联营厂位于里海东海岸的 Mangyshlak 半岛的一个干旱地区,建在离城市 12km 处,附近地区有多个现代工业企业。独立的饮用水处理厂则位于城市附近。联营工厂基于 BN-350 快堆的核电站与矿物燃料电站组成,它们共同向一台凝汽轮机和 3 台背压汽轮机供应蒸汽。来自背压汽轮机的低压蒸汽 (0.6MPa) 用做多效蒸馏淡化装置第一效蒸发器的热源。如果发电厂供应的热供应淡化厂后还有富余,那么送到附近的工业企业和公用设施使用。输送管道铺设于两个发电厂和供热网之间,输送蒸汽到工业地区的供热系统。

该核电站自从 1973 年运行以来累计运行 10 万 h。核反应堆每年正常停机两次,每次 20 天,以便定期更换核燃料和正常维修。核反应堆停机期间,矿物燃料发电厂供应海水淡化装置需要的热。这种海水淡化装置热能的供应交换运行了 20 年以上,到至今没有任何问题出现。图 10-39 所示为哈萨克斯坦核能淡化厂 (LMFBR-MED) 的蒸发器。

海水淡化厂拥有两条蒸馏生产线,一条供饮用 (TDS 高到 200mg/L)、另一条供锅炉补充水和其他工业用途 (TDS=2~10mg/L)。表 10-13 所列为其淡水产品的主要水质指标。其中产品水的水质不取决于热能的来源是核能还是矿物燃料。

BN-350 核反应堆很重要的优点是,其 1999 年退役为止向环境施放的放射性水平很低。其正常的气体中放射性物质释放的平均值仅为允许限度的 2%~3%。气体中散发的物质有氫、氦和氮,这些物质半衰期都短,对公众健康不构成危险。无论是正常的运行经验,还是核反应堆基础设计的分析以及对设计以外意外事故或非正常运行可能产生的后果的仔细分析结果表明,对淡化产品水水质不构成危险。

10.5.2 日本的核能海水淡化

根据 1998 年底的统计,日本总共有 53 座隶属于 10 个发电企业的核电站正在运行。所有核电站位于海边以便海水作为最终的排热手段。其中一些核电站安装了海水淡化装置,为锅炉提供高品质的淡水和现场淡水使用的需要。当然,还有后处理和矿物质补充程序。

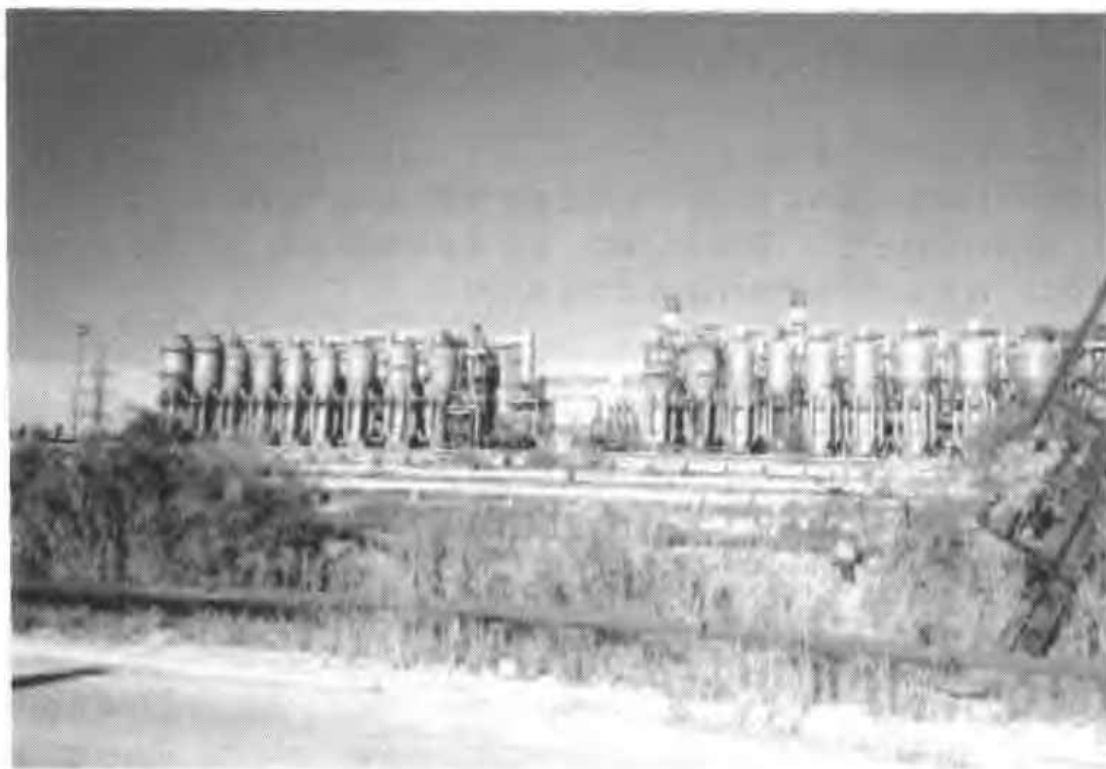


图 10-39 哈萨克斯坦核能淡化厂 (LMFBR-MED) 的蒸发器

表 10-13 哈萨克斯坦核能海水淡化厂淡水产品主要水质指标

项 目	WHO 标准	蒸馏水(G 线)	蒸馏水(A 线)
TDS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500	1.96	198.6
温度/ $^{\circ}\text{C}$	无	45	28
色度/TCU	15	—	—
浊度/FTU	5	—	—
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	无	4.05	326.7
pH 值	6.5~8.5	8.46	8.07
总硬度(CaCO_3)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	300	0.78	96.0
氟离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	25.0	0.48	55.6
硫酸根/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	400	0.31	33.2
钙离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无	0.08	7.6
镁离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无	0.09	8.2
钠离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20.0	0.18	48.5
铝离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.3	—	—
铜离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	0.013	0.06
铁离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.3	0.033	0.09
锌离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.0	—	—
钒离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.5	—	—
硝酸根离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10.0	—	0.27
放射性 $\alpha/\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1	—	—
放射性 $\beta/\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	—	—

注: 1FTU=1NTU=0.13mg/L=0.25EBC, EBC 为国际浊度单位。

TCU 为 true color unit 的缩写, 1TCU=1 色度。

— 表示没有检测到。

日本第一次建造的核电站是1966年开始运行的气冷核反应堆（GCR）。但是直到1978年才有和核能连接的海水淡化装置在Ohi核电站开始运行。这个工厂由Kansai电力公司安装，发电量为1175MW的轻水反应堆（PWR），配备了产能为1300m³/d的多级闪蒸（MSF）装置。到1998年为止，日本总共有10个核能海水淡化厂安装和运行，它们分别由Kansai、Shikoku、Kyushu等三家电力公司承建，其中8个海水淡化厂还在运行。海水淡化产能从1000m³/d到2600m³/d不等，海水进口的平均盐度为35000mg/L，海水平均温度为17℃。表10-14列出了日本正在运行的核能海水淡化厂^[10]。图10-40所示为在Ohi的核能海水淡化厂（PWR-MSF）。



图 10-40 在Ohi的核能海水淡化厂（PWR-MSF）

表 10-14 日本正在运行的核能海水淡化厂

厂名	厂址	用途	开始运行 反应堆时间/淡化时间	净输出/MW	淡水产能 /m ³ ·d ⁻¹	工艺和类型
Ikata-1,2	Ehime	发电/淡化	1977~1982/1975	566	2000	PWR/MED,MSF
Ikata-3	Ehime	发电/淡化	1994/1992	566	2×1000	PWR/MSF
Ohi-1,2	Fukui	发电/淡化	1979/1973~1976	1175	3×1300	PWR/MSF
Ohi-1,2	Fukui	发电/淡化	1991~1993/1990	1180	2×1300	PWR/RO
Genkai-4	Fukuoka	发电/淡化	1997/1988	1180	1000	PWR/RO
Genkai-4	Fukuoka	发电/淡化	1995~1997/1992	1180	1000	PWR/MED
Takahama	Fukui	发电/淡化	1985/1983	870	1000	PWR/RO

在日本的核能海水淡化出现了三种工艺，即多级闪蒸（MSF）、多效蒸馏（MED）和反渗透（RO）工艺。多级闪蒸（MSF）工艺主要在早期使用，而多效蒸馏（MED）和反渗透（RO）工艺在晚期的应用中占了主导地位。这符合世界海水淡化工艺的发展过程，在海水淡化技术比较成熟的时候，人们自然选择了效率更高的MED和RO工艺，而在早期，比较安全的MSF得到青睐。不过，因为实际应用的规模太小，所以对将来超大规模海水核能淡化的具体应用没有直接的指导意义。在正在运行的八个淡化厂中有两个多级闪蒸（MSF）工艺、三个多效蒸馏工艺和三个反渗透（RO）工艺。这些核能淡化厂的运行经验主要归纳为

如下几点。

① 这些核能海水淡化厂运行时间超过 20 年, 到目前为止运行非常成功, 还没有出现过严重的事故。没有出现放射性物质泄漏到产品淡水中的事件。这些核能淡化厂成为供应高品质的锅炉补充水和生活用水的重要和有效的设施。

② 虽然淡化厂的产能规模很小, 但是这些运行数据也适合现在和将来的大规模核能淡化。这些数据为海水的核能淡化提供了可靠的支持。

③ 与核电站连接的海水淡化厂的设计和矿物燃料发电厂连接的方式相同。

10.5.3 和核能海水淡化相似的核能用途

核能可以以热(蒸汽)和电能的方式给海水淡化提供能源。与核能海水淡化相似的核能用途有核能供热系统。一般情况下核电站的大部分负荷用来发电, 利用其中一小部分用来供当地的工业区热源或给城市供热。这是因为从热力学角度分析, 从涡轮抽取低温低压蒸汽成本比较低, 相当于充分利用废气中的热能的缘故。

用核能供应热水或蒸汽, 在一些工业中和城市供热手段中有 20 多年的历史, 而至今没有发生严重的事故。其中也有专门用于供热核反应堆, 但是大部分是核电站的附属设施。表 10-15 所列为正在运行的供热核反应堆, 表 10-16 所列为筹建中的核能供热项目^[11]。

表 10-15 正在运行的供热用核反应堆

国 家	类型或名称	厂 址	用 途	定 位	开始运行 时间反应堆 / 供热时间	净输出 / MW(e)	供热能力 / MW(th)	界面温度 / °C (供水/回水)	备 注
保加利亚	Kozloduy	Kozloduy	发电/区 域供热	商业运行	1974~1982/1990	4×480	20	150/70	
中国	NHR-5	北京	区域供热	实验堆	1988~1993 1989	2×953 —	5	90/60	
匈牙利	PAKS 1-4	Paks	发电/区 域供热	商业运行	1984~1987	3×433 1×430	30	130/70	4×V-213 WWER
		Obninsk	区域供 热	实验堆	1954~		10	130.70	
	WEER-1000	Novovoronezh	发电区 域供热	商业运行	1972~1973 1981	2×385 1×950	230	130.70	
	WEER-1000	Balakovo	发电区 域供热	商业运行	1986~1993	4×950	230	130.70	
俄罗斯	WEER-1000	Kalnin	发电区 域供热	商业运行	1985~1987	2×950	230	130/70	
	WEER-440	Kola	发电区 域供热	商业运行	1973~1984	4×411	55	130/70	
	EGP-6	Bibino	发电区 域供热	商业运行	1974~1977	4×11	133	150/70	
	BN-600	Belojarsk	发电区 域供热	商业运行	1981	2×560	220	130/70	
	EGP-6	Petersburg	发电区 域供热	商业运行	1974~1981	4×925	约 170	130/70	
	RBMK 1000	Kursk	发电区 域供热	商业运行	1977~1986	4×925	约 170	130/70	
斯洛文尼亚	Bohunice 3,4	Bohunice Trnava	发电区 域供热	商业运行	1985~1987	2×408	240	150/70	4×V 213 WWER
瑞典	Beznau 1,2	Beznau	发电/区 域供热	商业运行	1969~1971/ 1983~1984	1×365 1×357	80	128/50(水)	

表 10-16 筹建中的核能供热项目

国家	类型或名称	厂址	用途	阶段	开始运行时间 反应堆/供热	净输出 MW(e)	供热能力 MW(th)	界面温度/℃ (供水/回水)
保加利亚	Belene	Belene	发电 区域供热	设计		2×1300 2×953	400	130/70
中国	NHR-200	大庆	区域供热	建设筹备		-	200	90/60
日本	HTTR	O-arai	供热	运行	1998		30	95/39.5
	RUTA	Apartity	区域供热 空调	设计			4×55 4×55	85/60
	ATEC-200		发电 区域供热	设计		50~180	70~10	150/70
	VGM		供热	设计			200	90/约 500
俄罗斯	KLT-10		发电 区域供热和淡化	设计		35	110	
	AST-500	Voronezh	区域供热	停建			500	150/70
	AST-500	Tomsk	区域供热	停建			500	150/70

这些项目的设计和实际应用经验对核能淡化的设计和实际应用具有现实的指导意义,尤其对蒸馏法海水核能淡化的具体设计和实际推广很有帮助。

总之,核能海水淡化的实际应用处于小规模尝试阶段,其技术推广到超大规模的海水淡化项目时需要格外仔细,考虑到涉及核安全,应该把安全因素始终放在第一位。

10.6 核能海水淡化的经济性

10.6.1 核能海水淡化的经济指标

核能淡化经济性评估的主要作用是给决策者以技术、财经、管理、行政等方面的支持。这些评估的对象可以是不远将来的工程,也可以是长期的总体规划。

经济评估的好处是在决策的过程中,可以排除一些类型的方案和减少大量可供选择的途径。通过技术、基建、周期、人员和其他相关因素的分析,经济性评估最终把各种因素归纳到货币的形式表现出来,供决策者参考。经济比较可以在不同项目或工程方案之间进行,也可以针对单元的产品进行。公正的评价是基于不同方案相应的时间、地点、产品的质量 and 数量等因素的。

下面的几个经济指标是经济分析的主要表达方式。

① 产品成本 这是最重要的,也是最常用的经济分析指标,表达为给定的工厂或给定的工程在给定的时期内,生产单位产品的成本。

② 使用当地货币的百分比 与产品成本有关的特殊指标,是指在投资和产品成本中,当地货币所占的百分比。如果有相同成本的两种可供方案,那么尽量选择当地货币所占比例高的方案。这种情况在核能淡化的经济比较中有现实意义,因为作为长期的庞大工程,多利用本国货币,可以提高项目正常进行的安全性。

③ 投资 一般情况下,投资作为产品成本指标中的一个构成要素不应该以独立的指标来单独考虑。但是投资作为融资方面的问题,在核能淡化中,容易受到淡化设施业主的风险控制政策的限制。例如,如果存在产品成本相同的不同方案,那么投资少的方案在一般情况下是最合适的。因为相应的风险最小,又容易融资。这种考虑还取决于融资的实际容易程度、业主对风险的态度等。有时,业主更愿意选择产品成本高,但是投资低很多的方案。因为核能淡化是投资巨大、投资成本所占比例很高的技术,所以这项指标也是非常重要的参考

标准。

上述三种指标又带来如下三种相关指标。

④ 现金流、回报期和利息 这些指标通常和私人投资者更有关系，而大的公众投资方如政府作为业主影响小一些。这些指标取决于投资和日常支出，也取决于产品价格。

⑤ 产品价格 产品利润不同产品价格也不同。成本是业主为生产的支出、价格是用户买产品时支付给业主的。

⑥ 产品对用户的价值 淡化水和其他水相比远具有更高的价值，这是因为产品水的高品质和控制产品水质的难度和淡水的珍贵。

成本、价格和价值都用相同的货币表达，它们之间虽有或多或少的不同，但是一般情况下差距不大。

价格和价值这两种指标和其他指标有所不同，一般不会受到工程的业主、设计者和管理者等的影响，而主要受当地流行经济条件的影响。这些是需要通过定量分析后具体确定的。

发电和淡化的能源成本方面，比较核能和其他能源涉及到复杂的评估过程，包括厂址、规模和时代变化等因素。大容量核电站的建设和运行在不久的将来完全可能，且其发电成本与其他能源相比便宜，特别是传统燃料运输成本比较高的场合。而且，随着时间的推移，核能的这种优势将会越来越大。传统燃料发电厂发电成本很大程度上取决于燃料的运输成本。传统燃料储量的逐渐减少引起的燃料价格上涨极大地影响其发电和海水淡化成本。另外，很多国家还要考虑传统燃料的消费税，以便降低影响环境的有毒气体如一氧化碳、二氧化硫、氧化氮等的排放。这将导致传统燃料工厂的除尘、除烟气等设备的安装，大幅度提高设备投资和运行成本。

对核电站来说其主要成本是总的资金投资成本。核燃料及其处理成本占很少的一部分，而且其价格水平在相当长的时期内比传统燃料稳定得多。所以，将来核能是发电和海水淡化领域吸引力越来越大的清洁能源。

10.6.2 产品水的成本及其组成

核能利用是一种长期的规划，评估核能淡化产品水的目的可能有如下几种。

① 比较淡化的不同途径（包括对核能淡化的否定，即避免选择淡化方式），找出淡化的最优化的设计方案。

② 为将来的融资和现金流作准备。

③ 价格制定。

④ 规划国家经济发展（特别是核能淡化项目，而非特定的工程）。

⑤ 为将来的工程项目提供情报。

产品评估的特殊目标将决定评估的准确度、详细程度和评估的参考时间等需要注意的影响评估结果的各种因素。

产品水的成本在绝大多数场合，是通过合计所有成本构成得到的。它包括：

① 淡化厂的设备投资，包括建设期的利息；

② 淡化厂的能源成本；

③ 运行和维修成本；

各个部分对产品水总成本的贡献取决于诸如产能、淡化工艺类型、厂址具体条件、能源类型等多种因素。至今为止的海水淡化经验表明，淡化成本中设备投资占 30%~50%，能

源成本(能耗)占50%~30%,运行和维修成本占15%~25%。

淡水的储存、运输和分送成本也要考虑,以便确定运到用户的成本,因为一般情况下这些没有包括在淡化水的成本里。这些共用设施的成本在很多时候是和其他水源作为公用设施分摊的。这种成本很大程度上取决于具体的厂址,必须根据具体的厂址具体分析。

能耗成本是供应到淡化厂的热、蒸汽、电力等的成本。对单一目的热源(如供热用核反应堆或燃料锅炉),能耗的成本是安装、运行该能源设施的总成本。在联产厂,能源成本的计算比较复杂,因为发电厂产出电和水两种产品。在联产的核能发电和淡化厂,影响经济效益的因素包括:设备投资成本、燃料成本、运行和维修成本、基础设施建设成本、建设厂的工期、工厂负荷系数、发电净容量以及淡化产能、工厂经济寿命、国外和国内贷款的利率、保险费率、国外和国内规模放大因子、折旧率、汇率、合同条件,包括融资和支付条件等因素。

利率和保险在核能淡化厂产品水的成本中占很大的比例,所以合理安排和寻找合适利率贷款非常重要。负荷系数也是影响较大的因素,因为核能淡化中设备投资所占比例很高。能源成本在产品水成本中的份额直接决定于核电站实际经营的成本。淡化装置年平均维修服务、化学试剂消耗、易损件的更新等应该包括在运行和维修费用(O&M)中。运行成本中劳力的成本在小规模产能的淡化厂也很重要。

10.6.2.1 影响产品水成本的主要因素

影响产品水成本的主要因素与影响核电站发电成本的因素相似。它们包括:

(1) 资本费用 资本费用部分包括所有和淡化厂相关的所有投资。核电站设备投资的一部分也应该分摊到淡化厂。当然,根据评估方法的不同,核电站所占的成本部分可以归于淡化厂的设备投资,也可以归于淡化厂能源成本。为简便起见,一般情况下选择后一种处理方式。

在绝大部分场合,设备投资(C_c)是产品水成本中最大的一块,通常称为平均设备投资成本(levelizing the capital cost),可以计算为单位产品的成本:

$$C_c = I(CRF) / P$$

式中, I 为总的设备投资; CRF 为设备折旧; P 为年平均产量。

① 资本费用 一座核能淡化厂的资本费用 I ,包括厂址、核能生产蒸汽或发电系统、核反应堆和淡化系统连接部分、中间隔离带热交换(蒸馏法)、旁路设备和淡化装置费用。设备投资成本也包括所有因设计、申请许可证、土建、构筑物、安装、试车所需的支出。总投资是直接和间接成本的总和,包括合同额、建设和扩展期的利息。表10-17给出了核能淡化设备投资成本的主要组成部分,并以一般设备成本计算方式表述。

表 10-17 核能淡化设备投资成本的主要组成部分

成 本	内 容
直接成本	厂址及建筑 核反应堆系统(PWR, PHWR 等) 蒸汽发生系统 涡轮发电机(联产)和工厂的平衡系统 核反应堆和淡化厂连接系统,包括中间隔离带 发电设备 淡化装置

续表

成 本	内 容
直接成本	工厂其他设备
间接成本	建设管理、装备和服务 工程办公室与服务 现场办公和服务
基础成本	直接成本+间接成本+业主成本+备品备件+不可预测费用
总成本	基础成本+增值税+建设期间利息

基础成本 (Base cost) 有时又称为 Overnight cost。投资的资本化是以一定日期为准的。最方便的方法是以交付日期为基准, 这时, 设备总投资 I 可以表达为:

$$I = \sum I_m (1 + d)^{D - D_m}$$

式中 \sum ——包括退役在内的工厂所有直接和间接支出的总和;

I_m ——各项支出;

d ——年利息或利率;

D ——投资资本化的日期 (按年);

D_m ——各项支出日期 (按年)。

单一目的的海水淡化厂设备投资 I 的典型值, 大规模海水反渗透 SWRO 和低温多效蒸馏 MED 装置为 800~1000 美元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 多级闪蒸 MSF 和高温多效蒸馏 HT-MED 高一些。发电厂设备投资分别是: 在矿物燃料发电厂为 600~1500 美元/kW, 而在核电站是 1500~3000 美元/kW。这些数据是根据最近的实际经验和可行性研究数据得出的大致范围。具体数据的计算, 从厂的产能、厂址的经济和物理条件、特殊的技术要求和相关的其他因素综合考虑估算。

如果评估方法采用了部分核电站投资成本分摊于淡化厂投资成本的形式, 那么总投资必须包括这一部分。这时候, 在水电联产的淡化厂, 设备总投资 I 为 900 美元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) (原来是 800 美元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 即:

$$800 \text{ 美元}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) + 600 \text{ 美元}/\text{kW}(\text{e}) \times 4 \text{ kW} \cdot \text{h}(\text{e})/\text{m}^3/(24 \text{ h}/\text{d}) = 900 \text{ 美元}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$$

同理, 以高温多效蒸馏 HT-MED 为 900 美元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)、耗能 $6 \text{ kW} \cdot \text{h}(\text{e})$ 、核电站投资为 2800 美元/kW 为准时, 淡化设施的总投资应为 1600 美元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。

基础建设成本部分也是和上述情况类似。其一部分归于给定的淡化厂, 而其余部分归于整个国家淡化、能源供应和其他淡水供应等相应规划。基础建设成本中应该包括相关计划研究、支持核能淡化的研究和发展 (R&D) 需要的活动、工作人员的学习和培训、国家基础设施建设、国家参与和项目推进活动、技术引进和规范 and 申请许可证的成本。这些因素是不好直接评估的, 所以最好以推动国家整体发展带来的益处角度考虑问题。理论上, 这项成本分别列于确定的分项, 但是实际操作中比较复杂。由于其对设备总投资 I 中所占的比例比较小, 因此可以归于其他项中给予考虑。

② 资本回收系数 资本回收系数 CRF 通常按年折旧率计算, 即:

$$\text{CRF} = d/[1 - (1 + d)^{-n}]$$

式中, d 是年息 (贴现率) 或利率; n 是工厂寿命 (以年计)。

工厂的寿命是确定折旧率的基础, 也是影响产品淡水成本的重要因素。寿命长产品设备投资成本高, 反之亦然。一般淡化装置的经济寿命是 25 年左右, 而发电厂的经济寿命是 30

年或更长。评估过程的一个很重要的一点是,工厂的经济寿命和其自然绝对寿命的区别。因为工厂运行的后期,一般有可能出现新的技术、高的维修成本等原因而废弃工厂或改造。

③ 年平均产量 年平均产量 P , 其实际情况是到了工厂寿命完结时才能知道的。项目的早期阶段对此只能估算。方法一般是累计每天或每小时的额定产量, 一年按 365 天 (或 8760h), 然后乘以预期的负荷因子。

$$P = 365 P_n (LF)$$

式中, P_n 是按天算的额定产量; LF 是负荷因子。

LF 和工厂的实际产量有关, 它代表一个事实, 即工厂或工厂的一个部分年实际产量达不到其在一年时间理论的按额定产能计算的产量。反渗透 RO 装置的 LF 是 0.90~0.92, 而多效蒸馏 MED 和多级闪蒸 MSF 装置的 LF 为 0.7~0.8。后者可以通过配置备用热源适应发电厂输出的方法提高到 0.9。蒸馏法和反渗透工艺混合的淡化厂的 LF 值位于反渗透 RO 工艺和蒸馏法 MED (或 MSF) 工艺之间。

发电厂是根据每日不同时间段和年季节变化而引起的电力需求变化情况而调整运行状况的。负荷的波动对提高工厂的经济效益是不利的。尤其在核电站和淡化系统。因为很高的设备投资成本造成较高的固定成本, 所以需要尽可能地按满负荷运行以保证其效率。减少负荷波动引起的影响的方法有多种。其中之一是联产厂的建立。当然, 根据淡化工艺的类型, 淡化系统和核电站的有机结合可以提高后者的有效性, 进而降低电力和淡水的成本。

(2) 利率和贴现率 利率是投资所需资金的年成本, 而贴现率是需要为此付出的资金额。原则上两者相同, 特别是所有投资是根据项目的寿命通过相同利率和期限的借贷融资的。如果项目的融资是通过或长或短的偿还期、或者是不同利率的借贷完成的, 那么贴现率可能和利率有所不同。这要看单一贷款的利率或不同贷款来源的利率。

贴现率的准确数值经常由政府 (有时甚至是武断) 根据经济和融资的角度谨慎考虑后确定。通常贴现率的考虑范围是 5%~10%, 以给定时间的不变价格计算, 而不予考虑通货膨胀。而实际运行情况多的是 7%~8%。

影响产品成本较大的因素中利率和贴现率是主要的非技术性因素。根据上面的讨论知道, 它们对产品的设备投资具有双重影响。即, 设备投资的资金 I 和设备成本的年度分摊。所以, 对它们具体数值的确定需要仔细的推敲。

(3) 能源和燃料成本 根据评估方法的不同, 淡化厂的能源成本可以是能源成本或燃料成本。前者是普通的方法, 这种场合, 产品水成本中的能源部分等于供应能源的核电站的建设和运行成本。在联产厂, 核电站成本的一部分归于海水淡化厂, 计为能量成本。

① 淡化工艺的能耗 海水淡化的反渗透 SWRO 主要需要机械能 (在大部分情况下是通过电能得到), 效率高的大型装置 (10000 m³/d 以上) 耗电量大约为 4 kW·h (±10%) / m³ 淡水, 其中不包括泵打淡水出海水淡化厂的电。

多效蒸馏 MED 和多级闪蒸 MSF 工艺主要需要热能, 通过供应中低压蒸汽 (低于大气压或低于 0.3 MPa)。一般也需要机械能或电能, 用于泵、真空系统等, 通过电力或气泵 (利用中高压蒸汽) 供应。消耗的蒸汽经济价值稍微低于用该蒸汽产生的净输出电量。在效率高的 MED 装置蒸汽能耗为 4.5 kW·h (±15%) / m³, 多级闪蒸 MSF 装置中高出 80%。另外还消耗电能 (或机械能) 1~2 kW·h / m³ (MED) 和 2.5~4.5 kW·h / m³ (MSF)。

② 不同来源的能源成本 供应淡化厂的能源成本直接和核电站或火力发电厂的发电成本相关。所以低的核燃料成本是核能优越于传统燃料的关键因素，核能燃料成本一般是 $0.5 \sim 1.0$ 美分/(kW·h)，而核电站发电总成本为 $3.5 \sim 6$ 美分/(kW·h)。高限值相对于规模小、厂址偏僻、技术落后或运行状况差、或来自电网的价格。

矿物燃料，如煤炭的成本包括从矿井运输到现场的成木，所以和厂址的位置很有关系，且随距离的增加而上升。在一般情况下，其燃料成本比核能发电的核燃料成本高出 $2 \sim 3$ 倍。但是，几乎所有在这方面的优势（甚至全部）都被其高的设备投资成本所吞噬。这样发电的总成本在给定的容量和厂址条件下，只有微小的差别，如 0.1 美分/(kW·h)。对于大规模反渗透海水淡化 SWRO 工艺来说，这个优势只有 2 美分/m³ 淡水，有时还不如传统矿物燃料。

多效蒸馏 MED 和多级闪蒸 MSF 工艺的能耗一般比反渗透 RO 工艺高，所以表现在淡化水成本的差距按理也更大。但是，因为蒸馏法淡化系统和供热用核反应堆连接时，需要更复杂的热力连接方式和影响热效率的中间环节，燃料方面的优势进一步被吞噬，优势也很难说。

③ 能源和燃料成本组成 从以上数据可以得到单位淡水产品 (1m³) 能源成本范围，反渗透海水淡化 SWRO 为 $13 \sim 17$ 美分，多效蒸馏 MED 为 $17 \sim 43$ 美分，多级闪蒸 MSF 为 40 美分。这些数据包括所有和淡化厂能源供应有关的成本。范围宽是因为主要条件的不同、规模、位置和其他条件的不同引起的。大部分情况下燃料成本大约占上述数据的 $15\% \sim 50\%$ ，这取决于燃料对能源总成本的贡献。

(4) 运行和维修成本 表 10-18 所列为核能淡化厂的运行和维修 (O&M) 成本组成。其中，工资、保险和其他一些费用是固定成本，它们和年运行时间及负荷程度无关。其他成本，如消耗品、维修材料和修理成本取决于负荷程度和运行时间等因素。剩下的成本，如化学试剂、膜更换、备件等含有固定的和可变的成分。

表 10-18 核能海水淡化厂的运行和维修成本组成

成本种类	内 容
运行和维修材料和装备、修理成本等	修理和更换所需的维修材料和装备、包括预处理的化学试剂等的消耗品
工资	核能淡化厂的工人和管理人员、维修活动短期需要的特殊技术报酬
保险	保险费
检查	常规检查费用
其他成本	其他所有和运行及维修相关的成本

10.6.2.2 计划和设计参数

海水淡化系统的设计参数有两种，一种是影响海水淡化装置经济效益的，主要是外部参数，另一种是受到海水淡化装置经济效益限制的，如通过经济效益最优化考虑后要决定的。

前者包括产品水质、产率、工程进度和位置（后者决定了海水水质、盐度、组成和温度，也包括其他环境的、地理学的和基础设施状况）、海水淡化厂类型（联合的或独立的）和海水淡化工艺。这些参数可能包括业主要求或输入数据，强调业主的倾向和可能产生的限制。即使通过合适的方法确定它们只是影响经济效益的一种，但是几乎上述所有因素都有同时相互影响，进而引起相应的经济效益考虑。例如，业主可能妥协接受较高的产品盐度（比如 TDS 为 400mg/L ，而不是初始的 250mg/L ）以便降低只有百分之几的淡水成本。

第二种参数是海水淡化厂的内部指标。在蒸馏法海水淡化厂，产品水成本受到效或段数、蒸发（馏）最高温度 TBT 和造水比 GOR 的影响。而在反渗透 RO 淡化厂，受到膜结

构和类型、通水量、回收率和脱盐率、运行温度和压力等因素的影响。这些参数对淡水成本有很大的影响,所以,它们的值必须通过优化应用技术和实际经验的判断。

通常最优化的目的是确认能够带来最佳结果(一般指最低产品水成本)的参数。最优化分析得出的结果是工程执行的依据。最优化过程中相关的选项是通过各方面考虑权衡(延伸到可能出现的情况)其优点和缺点的。最后,计算出所有具有前途的备选方案对应的产品成本,通过离散比较或最小化分析得到最好的方案。

最优化分析的一个问题是,结果对输入数据值变化的敏感性。这些数据的微小的变化可能引起得出的结果、定性和定量结果的较大的差异。所以输入数据的确定要仔细而准确。这对工程最优化阶段还不准确知道有些输入数据值的情况下有些困难。

另一问题会出现在水电两用淡化厂,因为淡水的成本和发电成本可能相互矛盾。通过最优化分析找到最低的淡水成本,可是在这些条件下(少数几个可能的参数组中的一个)发电成本比另一种(或其他)方案高。这时候需要一种办法来解决相关问题并确定最好的方案。

(1) 产量 产量有时表述为产能,其经济性和装置的经济规模有关。大规模产能的主要优点表现为四个方面。

① 成本百分比的下降 其中最典型的是劳工成本,如产能为 $400\,000\text{m}^3/\text{d}$ 的淡化厂工人大约需要产能为 $12\,000\text{m}^3/\text{d}$ 的时候的4倍,而不是将近30多倍。

② 投资的相对减少 投资的增长没有产能的增长那么大。如产能为 $400\,000\text{m}^3/\text{d}$ 的海水淡化反渗透(SWRO)装置的投资只有产能为 $12\,000\text{m}^3/\text{d}$ 时的20~23倍,降低原先的设备投资成本30%~40%。在两用SWRO厂中,设备投资 I (美元)和产能 $P_v(\text{m}^3/\text{年})$ 之间的关系在上述范围内大致可以标示为

$$I = 30P_v^{-0.6}$$

③ 受能源经济规模的影响产品成本下降 设备的能源效率一般随着它们的规模的增大而提高。

④ 间接改善的好处 工程的间接成本一般随项目规模的扩大而相对降低。即总成本中百分比相应降低。

(2) 产品水的含盐量 产品水的含盐量可以解释为海水淡化的努力目标,低的含盐量意味着耗用能量和设备达到高的盐的去除率。在 $600\sim 50\text{mg/L}$ 范围内,每降低 100mg/L ,成本要追加2美分/ m^3 淡水。

(3) 高回收率 高的回收率能够降低给定产量淡化厂的海水进水量,所以,泵的能耗、取水和盐水排放设备规模(包括引水泵,在RO装置也包括能量回收装置)和预处理设备和化学试剂消耗量也相应减少。这种节省方式如果处理不好,效果反而不如不用。高的回收率意味着在主要的淡化系统的高盐水浓度,特别是在盐水排放口一边。结果是增加主淡化系统的能耗、增加主淡化系统盐水排放一侧的结垢生成的风险,特别是反渗透工艺中反过来影响产品水水质。

(4) 混合工艺海水淡化系统的参数 特殊性质设计参数可以在混合工艺的海水淡化厂实现,如多效蒸馏(MED)和反渗透(RO)工艺的合理结合利用。这种思想的来源是各个工艺优点的有机结合的理念。实际上,这种组合除比较特殊的环境条件的情况外,很少能够显示出其经济性。显然,如果在一些主要的条件下,一种淡化方法比其他方法更为经济,那么引入不那么经济的系统是错误的。其次,对给定的产能,一种淡化系统具有最经济的规模。再其次,一种淡化工艺的装置容易安装、运行、控制和维修。在核能淡化的场合,似乎只有

两种情况是混合工艺的淡化厂可能是经济的。其一是多效蒸馏 (MED) 工艺比反渗透 (RO) 工艺更具竞争性。而反渗透 RO 工艺通过利用 MED 冷却水提高效益并具有优于单独的 MED 或单独的 RO 的可能。但是这种可能性不大, 除非同时考虑小规模 MED 和大规模的反渗透 RO 工艺。第二种可能是预期存在发电负荷的大幅波动, 所以和核反应堆连接的 MED 装置的性能没有保障。连接另外的 RO 系统可以提供追加的淡化产能, 同时可以提高发电负荷恢复 MED 装置的效益。

10.6.3 成本估算的方法

10.6.3.1 单目的海水淡化厂

单目的核能海水淡化厂主要由单独为海水淡化厂提供热和动力的能源 (核反应堆) 构成。在这种情况下海水淡化的单位成本是通过寿命期内的项目总费用除以淡化水的总产量而得到的。这等同于每年的项目成本除以每年的总淡水产量。

给定产量的海水淡化厂的单位成本是基于特定利率和通货膨胀率下的投资和运行费用而计算出来的。当单目的海水淡化厂与其他供水方式相比较时, 淡化厂的单位生产成本可能偏高。但是, 需要考虑如下因素。

- ① 输送点的位置, 对于海水淡化厂来说, 应尽可能的离消费中心最近。
- ② 供水的持续性和可靠性。
- ③ 淡化水的水量 and 水质。

还应考虑海水淡化增加了当地淡水资源总量, 而其他的供水方式是消耗现有水资源的。

10.6.3.2 联产工厂

同时生产电和高质量淡水的联产工厂又叫双目的工厂, 与单目的工厂相比具有如下的优点。

① 由于设施分摊投资费用降低 海水取水和浓水排放, 占地面积和现场准备的费用降低, 其他附属设施如泵、压缩机、照明、变压器和管理办公楼可以公用。对于热法海水淡化过程还省去了蒸汽发生器及最终冷凝器。

② 燃料消耗较低 总的燃料消耗降低, 因为在双目的工程中的主要设备通常较大而有较高的效率。同时, 共享的设施、公用的子系统和短距离的输送也节省了能量。

③ 需要更少的人力 由于联合运行公用设备, 双目的海水淡化厂的运行人员要少于单独运行的电厂和淡化厂的人员。

然而, 双目的海水淡化厂也有如下的缺点。

① 总的弹性降低 它的操作弹性可能比单目的工厂低。优化水、电的联合生产存在一个经济压力。特别是当核电站操作是经济的, 淡化厂也要求在设计工况下运行。然而, 这种设计和操作可能降低工厂的操作弹性并在某种情况下带来负面影响。确实, 有些设计提供了水与电比例的可变性, 但往往是通过降低效率或增大投资实现的。

② 可利用系数降低 任何干扰其中一种产品事故都会对另外一种产品产生干扰或导致其停工, 造成单位产品的成本增加。可以通过将 SWRO 接到电网上或增加蒸汽旁路系统以备汽轮机产生故障时将蒸汽引到蒸发淡化装置中来提高利用率和降低成本。同样, 也可以增加辅助冷凝器, 在淡化装置出现故障时仍然可以运行发电装置。但是, 这些改进都需要额外的投资。

③ 场地和投运时间上难以优化 从淡水的运输、分配和供应的角度, 海水淡化厂的厂

址和投运时间难以与电厂一致,这又是一种劣势。

双目的工厂与单目的工厂的经济比较不能仅仅通过相应的投资和运行成本的平衡来达到,还应考虑其所在位置的总体环境。应该注意到,即使双目的工厂经济方面的优势在成本定量分析中得以完美表达,也难以对以上不足给以经济的定量。因此,在成本计算中仅仅部分考虑这些不足。

对于双目的工厂有一个问题,在考虑以上的优点和不足的前提下,如何计算每种产品的真实成本?通过评估双目的工厂的靠边成本和固定成本可得出两种产品(电和水)的成本总和。要对单一产品找出它的单独成本,由于它们分担了那么多的公用部分还是困难的。主要的困难在于难以对输送到海水淡化厂的能源给出一个科学的价格。有几种技术将双目的工厂的两种产品成本进行分摊,或分摊到送往海水淡化厂的中间产品——蒸汽上。

(1) 电力信贷法 电力信贷法是应用最广泛的方法。它是基于假定双目的工厂与单目的海水淡化厂使用同等型号的核反应堆或一次热源,首先计算出参比单目的工厂的净发电量(E)和发生的总投资(C),从中得出每度可售电力的单位价格($C_{kw,h}$, $C_{kw,h}=C/E$)。然后计算出双目的工程的产水量(W)、净可售电量(E_2)以及它的全部开销(C_2),由于在双目的电厂中海水淡化消耗能量,因此, $E_2 < E$, $C_2 > C$ 。淡化水付出这部分费用并可在日后的净可售电成本($C_2 - E_2 \times C_{kw,h}$)中收回。因此可得出淡化水的成本为

$$C_{water} = (C_2 - E_2 \times C_{kw,h}) / W$$

而可售电力的成本与参比的单目的电厂是一样的。

(2) 边际水成本法 该法与前一方法的差异在于它是将双目的工厂与普通的参比工厂进行比较,它假定双目的工厂具有同等的净可售电量。因此,双目的工厂的一次能源就比参比工厂的一次能源要大。结果,由于规模效益得出的水成本就低一些,它将规模扩大和资源共享的好处都分给了淡化厂。这种估算方法在过去的可行性研究中仅仅用了几次。

(3) 基于有用能分摊的成本分摊法 系统中的有用能是能量的一种计量方法。它是将一个系统从目前的热力学状态带到与环境稳定平衡的状态下,可实现机械功的上限。机械的有用能和电的有用能比热容的有用能高,而高温蒸汽的有用能比低温蒸汽的有用能高。

尽管传统上已经基于能量和热力学第一定律进行热力学分析,利用有用能逼近可以更加精确地评估系统的性能。能量既不能自生也不能自灭,因此它是不可耗竭的。有用能分析描述了系统的潜能是如何用于做机械功和这种潜能是在什么地方散失的。

在有用能成本分配方法中,联产工厂的总开销 C_2 被分成如下成本因子。

- ① 直接发电开销, C_{Ee} , 被单独分配给发电。
- ② 为海水淡化厂工期的生产开销 C_w , 被单独分配给造水。
- ③ 生产电和蒸汽的公用开销, C_{com} 。
- ④ 其余的产水开销, $C_{w'}$ 。

$$C_2 = C_{Ee} + C_{sx} + C_{com} + C_{w'}$$

根据工厂有用能流动的以上各种因子的计算方法参见文献[2],其原则是对于 C_2 贡献率较大的 C_{com} 是根据电和水的有用能消耗量来分担的。

看起来在有用能分配的方法中,所有规模和资源共享的好处是在电与水中间当量分摊的,而在电力信贷法中,水得到的好处更多一些;在边界水成本法中,水得到的好处最多。

10.6.3.3 国际原子能机构的淡化经济评估程序(DEEP)

有关 DEEP 的情况见 10.2。

10.6.3.4 其他的成本分析程序

美国盐水局 (OSW) 在 1972 年出版的《淡化规划者手册》中包括了一个成本分析程序^[1]，它包括了对所有的直接投资成本和间接投资成本列表，也包括了对年折旧在内的年际运行成本列表。淡化的总成本通过年运行总成本与年生产总量的商得出。

美国水研究和技术开发局对该程序进行更新后用于造水成本的计算，更新的程序被国际淡化协会 (IDA) 所认可，目前可以从 IDA 得到这个计算海水淡化水成本的软件包。它可用来计算三种商业海水淡化技术的成本，这三种技术包括 MSF、MED、RO。这个软件算出来的成本不包括产品税储存、分配和管理的成本。基于 IDA 成本分析软件得出的三种技术的海水淡化成本分析示例结果见表 10-19。

表 10-19 IDA 海水淡化成本分析示例结果

项 目	RO	MED	MSF	项 目	RO	MED	MSF
产水容量 $m^3 \cdot d^{-1}$	20 000	20 000	20 000	电价 美分 $\cdot kW \cdot h^{-1}$	8	8	8
海水总固溶物 $mg \cdot L^{-1}$	37 000	37 000	37 000	总投资 百万美元	25.61	44.72	14.31
1.1 负荷因子 %	90	90	90	水成本 美元 $\cdot m^{-3}$	1.26	1.37	1.71
利率 %	8	8	8				

10.6.4 成本估算的可靠性

必须根据特定的国家和现场情况估算海水淡化成本，要考虑到包括当地基础设施、目前的趋势、现场特征等在内的多种因素和条件。必须分清用于经济比较的成本估算和用于现金流量研究、定价和日后项目评估的成本分析。在估算日后的财经需求时还要考虑通货膨胀对付款计划的影响。

核能海水淡化的经济性与当地的多种因素有关，与水、电的市场价格走向有关，也与对影响项目经济的一系列社会因素有关。双目的工厂的复杂程度、综合程度和容量都不断提高，在评估这些工厂时需要采用多种评估方法。对于同一项目可采用多种评估方法，而每种评估方法都有其目的，例如以下评估方法。

评估时的成本 这是在报道海水淡化投资和运行费用的海水淡化文献中最常用的方法，它给出了可行性研究、项目筛选和评标的数据。在项目后期，当真正的工程投资和运行费用而不是假设的工程终身运行费用出来之后，其数据就变小了。

后期的、接近项目完工的成本 通过引入项目快要完工时的通货膨胀率估计值，输入更加精确的数据，可将成本估算程序提高到另一个精度等级。当项目从投标到建成需要几年时间或者允许步进式付款和对通货膨胀允许额外收费的情况下，这种评估程序具有特别重要的意义。

恒定美元下的等同成本 通货膨胀使评估复杂化并导致模糊的结果。在评估的时候采用已知的恒定通胀率是绕开这个问题的常用办法。

不管采用何种评估方法，算出的都是淡化水的总成本，而不是它的销售价格。

10.6.5 与化石燃料海水淡化厂的经济比较

正确选择海水淡化的能源对海水淡化系统有较大的影响。双目的核能海水淡化厂具有某种优势。改进单目的和双目的海水淡化厂的负荷因子对核能厂较化石燃料厂有更多的好处，因为核能厂的投资成本更高。因此，核能厂优化的负荷因子会比传统能源厂高。高的负荷因

子对海水淡化经济学有好处,它可以使淡化水的投资及运行维护费都降下来。因此,蒸发淡化过程与核能偶合可能会更好,尽管这种方案的能量成本并不比其他方案低。

同时,在核能电站中单位电力产生的可用废热都比其他电站要多,对蒸馏法海水淡化来说能产的淡化水也多,由于经济规模致使水成本降低。

核能海水淡化的经济性不随区域地理情况有很大的变化,这个特征对于化石燃料贫乏的地区是十分重要的,核能海水淡化在区域能源保障方面提供了额外的自由度。

这些因素对于降低水电联产的核能海水淡化成本有利。从另一方面说,即便单目的核能电站发出的电比传统电厂便宜,也有许多不利因素。

首先,在多数核能蒸发系统中,需要一个额外的偶合系统将发电的蒸汽循环系统的热量传给海水淡化系统。这意味着额外的设备、输送能和传递热的有用能损失。这种偶合系统在化石燃料的双目的海水淡化厂中不是必需的,即便有他们的要求也不那么严格,也没那么昂贵。

其次,核电厂的特殊选址要求可能导致将水从海水淡化厂送到用户花很多的钱,因为大容量的水长距离输送的成本在 $(0.1 \sim 0.2)$ 美分 $(\text{m}^3 \cdot \text{m})$ 的量级上。

在从核能、电网和化石燃料电站中为海水淡化选择能源时,知道当地货币与外汇在水成本中的比例很重要,这对于缺少外汇的发展中国家更有实际意义。对于大量进口化石燃料的国家,外汇在能源成本中的比例相对较高,此时可选择核能,尽管其总成本不比其他方案低。

10.6.6 水的成本和价格

10.6.6.1 淡化水的价值

淡化水对消费者的价值取决于多种因素,例如,缺水的程度、水的用途、淡化水的水量和盐度、其他水源的质量和价格等。因此,对于豪华宾馆和军事基地水的价值应该是很高的,而对于大量使用的农业灌溉用水,往往期盼着低的价格。

许多情况下,很难准确地评估淡化水的价值。然而应该合理的假设,由于淡化水的可用率和可靠性高、水量和水质可以很好的受控,其真实价值应高于其他水源。特别是其他水源质量较差,如盐度和硬度超标的情况下更是如此。

总的来说,在淡化水的真实价值比它的成本要高的情况下,使用淡化水就是明智的选择。淡化水的潜在用户在下决心付费购买淡化水时应考虑到这一点。同样,政府在决定其淡化政策和淡化规划时也应考虑这个因素。

10.6.6.2 水和电的价格

价格是消费者向供方付出的货币,它与成本是不同的。通常情况下,价格水平应界于成本与前述的产品价值之间。这样生产者和消费者都可受益。如果消费者自己生产水,其价格等于成本。此外,如果当局给予征税或补贴,对供应者和消费者的价格就不一样了。

对于双目的淡化厂,情况会更复杂。即便在正常的市场条件下,一种产品可能以中等利润销售而另外一种产品的利润会很高。如果一种产品,如电,以好的价格销售,另外一种产品如淡化水以低于其成本价销售,工厂总体上还会有净利润。在这种情况下,前者实际上补贴了后者。如此可能误导信息,认为海水淡化的成本很低,从而产生错误的决策。

10.6.6.3 现金流量、回收期 and 收益率

这三种判据紧密关联。关心它们的主要是投资者和业主,而消费者和政府对它的关注程度较小。对于吸引投资他们都有自己的判别标准。

现金流量 在财务平衡表和时间进度表上以金钱数量的方式给出投资组成和其他花销需

要付费、什么时间收到回报。

回收期 从投资开始的现金负流量到现金净流量为零的时间跨度。

收益率 投资通过产品销售得到回收的当量复合利率。

这些判据以及其他的判据与产品的价格、投资额、开工率和工厂寿命强烈关联。它们在对产品定价和寻求融资的时候十分有用。

应当注意到,当启动了长期的、多工厂的项目时,投资要持续多年的时间。在这种项目中的单个投资者要忍受相当长的回报期,尤其是在产量不断扩大的情况下,因为在项目后期的现金流存在产品销售和不断投资中相互抵消。

10.6.7 融资

大型海水淡化厂的总投资在每天生产 1t 淡水 1000 美元的水平,同样的,每千瓦装机功率的化石燃料电厂也要 1000 美元左右的投资,对于核能电厂,其投资要高出 50%~200%。对于核能海水淡化的融资,其方法类同于核电厂的融资,也与其他工业项目的融资相似,此处不再赘述。

参 考 文 献

- 1 International Atomic Energy Agency. Nuclear Power Reactors in the World. Reference Data Series No. 2. Vienna: IAEA, 1999. 102
- 2 清华大学核能研究院. 山东烟台核能海水淡化项目与可行性研究报告. 北京: 清华大学, 2001
- 3 北大青鸟新能源投资公司等. 天津滨海新区核能供热及海水淡化工程预可行性研究报告. 第二卷. 北京: 北京大学, 2003
- 4 International Atomic Energy Agency. Methodology for the Economic Evaluation of Co-generation/Desalination Options. IAEA Computer Manual Series No. 12. Vienna: IAEA, 1997. 2
- 5 International Atomic Energy Agency. Desalination Economic Evaluation Program User's Manual. Vienna: IAEA, 2000. 165
- 6 International Atomic Energy Agency. Examining the economics of seawater desalination using DEEP Code. IAEA-TECDOC 1186. Vienna: IAEA, 2000. 75
- 7 International Atomic Energy Agency. Introduction of nuclear desalination-Aguidebook. Technical Reports Series No. 400. Vienna: IAEA, 2000. 77
- 8 International Atomic Energy Agency. Safety aspects of nuclear plants coupled with seawater desalination units. IAEA TECDOC 1235. Vienna: IAEA, 2001
- 9 Muralev, A. Experience in the Application of Nuclear Energy for Desalination and Industrial Use in Kazakhstan. IAEA-TECDOC-1056. Vienna: IAEA, 1998. 205
- 10 Goto, T. Operating experience gained with nuclear desalination plants by Japanese electric power companies. Nuclear Desalination of Sea Water. Proc. Symp, Taejon. Vienna: IAEA, 1997. 367
- 11 International Atomic Energy Agency. Nuclear Heat Applications: Design Aspects and Operating Experience. IAEA TECDOC 1056. Vienna: IAEA, 1998. 338
- 12 LEITNER & ASSOCIATES. Sea Water Desalting Costs: An IDA Computer Software Program. Massachusetts: IDA, 1992. 28

第5篇 其他海水淡化技术与工程应用

第11章 太阳能和风能海水淡化技术

太阳能和风能的利用早在中世纪就开始了,但用于海水淡化是19世纪的事。用太阳能和风能进行海水淡化,对一些小型应用场合是值得考虑的,关键是成本问题。

11.1 太阳能海水淡化

太阳能既是一次能源,又是可再生能源。它资源丰富,即可免费使用,又无需运输,对环境无任何污染^[1]。太阳能的能量密度(辐照度)最高达 $1\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$,平均 $200\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$,我国西北某些地区太阳能辐射强度可达 $6700\text{MJ}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})$,华北和东北部分地区的太阳能辐射强度也在 $5400\text{MJ}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})$,太阳能资源非常丰富。在交通不便且缺乏市电的地区,加上清洁环保特性,太阳能无论提供热能还是电能技术已相对成熟,特别是随着太阳能采集技术的提高,太阳能采集成本逐渐降低,这为大规模利用太阳能技术奠定了基础^[2]。

太阳能海水淡化首先是从太阳光获取低价的能量,第二是据该能量选择合适的海水淡化方法,另外是界面系统使该过程最佳化。太阳能淡化分直接法和间接法两种。直接法是将集能部分和脱盐部分集于一体的方法。而间接法是将集能部分和脱盐部分分开的方法。一般来说,直接法占地面积较大,且效率低,在早期的海水淡化中应用较多^[3],目前开发的太阳能海水淡化系统主要以间接法为主。

11.1.1 太阳能采集系统

太阳能采集系统主要有集热器和太阳能电池。集热器按是否聚光,可以划分为聚光集热器和非聚光集热器两大类。非聚光集热器(平板集热器,真空管集热器)能够利用太阳辐射中的直射辐射和散射辐射,集热温度较低;聚光集热器能将阳光会聚在面积较小的吸热面上,可获得较高温度,但只能利用直射辐射,且需要跟踪太阳。太阳能电池则有单晶硅、多晶硅和非晶硅几种类型。20世纪50年代,太阳能利用领域出现了两项重大技术突破:一是1951年美国贝尔实验室研制出6%的实用型单晶硅电池;二是1955年以色列Tabor提出选择性吸收表面概念和理论并研制成功选择性太阳能吸收涂层。这两项技术的突破,为太阳能利用进入现代发展时期奠定了技术基础^[4,5]。

11.1.1.1 平板集热器

平板集热器是在17世纪后期发明的,但直至1960年以后才真正进行深入研究和规模化应用。在太阳能低温利用领域,平板集热器的技术经济性能远比聚光集热器好。目前大量使用的是液体集热器,国内外使用普遍的是全铜集热器和铜铝复合集热器。为了减少集热器的热损失,可以采用中空玻璃、聚碳酸酯阳光板以及透明蜂窝体等作为盖板材料,但这些材料价格较高,一时难以推广应用。

11.1.1.2 真空管集热器

为了减少平板集热器的热损,提高集热温度,国际上在20世纪70年代研制成功真空管集热器,其吸热体封闭在高真空的玻璃真空管内,大大提高了热性能。有的在真空集热管的背部还加装了反光板。

11.1.1.3 聚光集热器

聚光集热器主要由聚光器、吸收器和跟踪系统三大部分组成。按照聚光原理区分,聚光集热器基本上可分为反射聚光和折射聚光两大类,但推广应用数量远比平板集热器少,商业化程度也低,由于造价高,限制了它们的广泛应用。

11.1.2 直接法太阳能海水淡化

直接法太阳能海水淡化是受云雨变换这一自然现象启示,最早为人类所了解的海水淡化方法

11.1.2.1 直接法太阳能海水淡化技术概况

直接法太阳能蒸馏淡化技术主要是指直接从太阳能采集热量,使海水(或介质淡水)加热蒸发的方法。最原始的是顶棚式(槽式)太阳能蒸馏装置,其结构简单,但占地面积大,

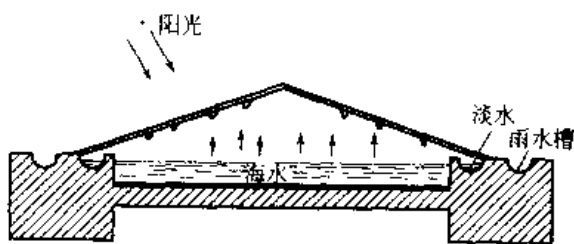


图 11-1 顶棚式太阳能蒸发器

产水率一般为 $2 \sim 4 \text{ kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 装置形式如图 11-1 所示,称为双斜面温室型。顶棚的倾角 $15^\circ \sim 18^\circ$, 材料多用玻璃,因其透光性好,有 85% 透过,仅有约 10% 反射,5% 吸收,有足够的机械强度,造价也较低;而透明塑料薄膜,透光性既差,且经日光曝晒,容易老化脆裂,成本也高,故少采用。池底吸热材料,国

外多用聚丁烯橡胶,密封材料用硅橡胶,集水槽用不锈钢、铝或聚烯烃等材料。太阳光透过玻璃顶棚,照射到涂有黑色吸热体(丁基橡胶)的盛水池底面上,太阳的辐射热量被池底吸收,再传给盛于池中的海水(2~3cm 厚),使水温升高(可达 $60 \sim 70^\circ\text{C}$)。透明顶棚吸收太阳能很少,加之外界空气流动,因而温度较低,池内海水产生的蒸汽,遇到较冷的顶棚,就在内壁凝结成水滴,借助重力作用,沿顶棚斜面流入淡水集水槽中。

太阳能海水淡化虽然方法很古老、简单,但由于利用自然能源,操作费用最省,很适宜在气温高、日照时间长的地区进行海水淡化或咸水淡化,故此法目前仍然受到人们相当重视,澳大利亚、希腊、意大利、美国、智利、印度、巴基斯坦等不少国家,都在进行太阳能淡化的研究。太阳能淡化的缺点是装置占地面积大,单位面积产水量低,受地区及气象条件影响大^[1]。

早在 1872 年,Charles Wilson 在智利建立了一顶棚式太阳能蒸馏装置,用了 4760 m^2 玻璃,生产 $19 \text{ m}^3/\text{d}$ 淡水供锅炉和饮用,即 $4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的产水速率。

日本于 20 世纪 70 年代末在香川县直岛镇的屏风岛建造过 $2 \text{ m}^3/\text{d}$ 的试验厂,运行表明每吨淡水所耗泵动力 1 kW ,再考虑运行、维修、管理、消费品等,每吨淡水要 450 日元。存在问题有长期运行槽内盐水黏稠、底部有黏泥,表明藻类生长和结垢,盖板有破损,槽底不均匀下沉发生渗漏等。所以海水过滤、杀菌消毒、防垢、结构材料和淡化器结构都应进一步考虑。

安装在墨西哥的海水淡化系统集热面积为 680 m^2 ,淡化能力为 $12 \text{ m}^3/\text{d}$,太阳能集热器运

行温度在 $35\sim 110^{\circ}\text{C}$ 之间。同时法国也有集热面积为 670m^2 ，产淡水 $10\text{m}^3/\text{d}$ 的工程实例^[1]。

目前最大的太阳能海水淡化装置，占地面积 $17\,837\text{m}^2$ 。上千平方米的太阳能淡化装置全世界有十多个。

海上救生用的小型太阳蒸馏器，20 世纪 60 年代之初已实际使用。以塑料薄膜制造，可折叠，膨胀后约为直径 0.6m 的圆球，自重约 0.5kg ，可漂浮在海面上。有风的晴天， 8h 约产淡水 1.3kg 。是海上提供救生用水的有效装置^[1]。

11.1.2.2 影响直接法太阳能淡化器产水量的主要因素

(1) 太阳的辐射强度 太阳与地面垂直照射时，每平方厘米面积每分钟接受的热量为 8.15J ，是一常数。与地面成 45° 交角，反射部分占 4% ；成 20° 交角，反射部分占 12% ；而 5° 交角，则反射掉 12% 。所以太阳的辐射强度，首先决定于地理位置，另外，也与当时当地的天气情况有关。日照强烈，则水温高，蒸发快，产水量大。但在一天之中，产水高峰不在气温最高的正午时间，因这时顶棚温度也高，蒸汽难于冷凝，到下午或傍晚以后，顶棚温度已经降低，而池内水温仍高，这时才大量冷凝产水。当池内水温与顶棚壁温相等时，产水量为零。

(2) 淡化器密封程度 如果密封不严，蒸汽泄漏，则产水量大大减少，尤其是刮风天气，影响更为显著。

(3) 淡化器绝热情况 淡化器的底部与侧面需与环境绝热，以减少对地面及大气的热扩散，使吸收的太阳热充分用于水的汽化。

(4) 池内水深 因相同的辐射热量，能使浅层水温提高较多，故浅水层比深水层产水量多。根据报道推荐，水深以 $3\sim 5\text{cm}$ 为宜。

11.1.3 间接法太阳能海水淡化

间接法是指用集热器回收太阳热能，通过蓄热加热淡化器的方法，或用光电池板转化为电能，再驱动淡化器。集热器主要有太阳池和真空管太阳能集热器等，淡化器可以是多效蒸发器、多级闪蒸器、高温电渗析器或反渗透淡化器等。

11.1.3.1 蒸馏淡化技术

将传统的多级闪蒸、低温多效蒸馏应用到太阳能海水淡化中必须解决海水的进口温度、流量等技术问题。在应用多级闪蒸时尽量提高海水的进口温度，以便有足够的温差和考虑到沸点升高时足够的级数，但多级闪蒸操作弹性在 $80\%\sim 110\%$ ，不适合于造水需求可变的场合；应用低温多效进行海水淡化，必须考虑效间蒸汽量，低温多效应用蒸汽在效间反复蒸发冷凝，而低温蒸汽的比容较大，因此，同等负荷下，低温多效的占地面积要大于多级闪蒸。太阳能蒸馏淡化真空系统和流体输送所需动力可以来自太阳能发电、风力发电或商用电力。

(1) $10\text{m}^3/\text{d}$ 太阳能多效蒸发装置 表 11-1 所列为日本机械系统振兴协会 20 世纪 70 年代末在香川县多度津镇的高见岛建的 $10\text{m}^3/\text{d}$ 多效蒸发淡化装置的说明，实际运行结果，没有达到表中所提出的指标^[1]。

表 11-1 $10\text{m}^3/\text{d}$ 太阳能多效蒸发淡化装置说明

项 目	性 能
集热器	有效面积 336m^2 ，温度 100°C ，效率 40.9%
蓄热槽	温度梯度型， 48m^3 ， 100°C ，热损失 $1^{\circ}\text{C}/16\text{h}$
淡化装置	16 效水平管液膜型，最大造水量 $16.4\text{m}^3/\text{d}$ ，造水比 12，淡水水质 50mg/L 以下

(2) 25m³/d 太阳能蒸发装置 在 Toulon 试验过 25m³/d 太阳能蒸发装置样机, 热海水是集热器提供的, 泵用电是光电池板提供的, 每吨热能耗 60 000kcal (2.5×10^8 J) (60~70℃), 泵能耗每吨 1kW·h。

(3) 太阳能辅助的多效蒸馏工厂 阿联酋水电部与日本新能开发机构联合项目太阳能辅助的多效蒸馏工厂于 1985 年运行, 其示意如图 11-2 所示。

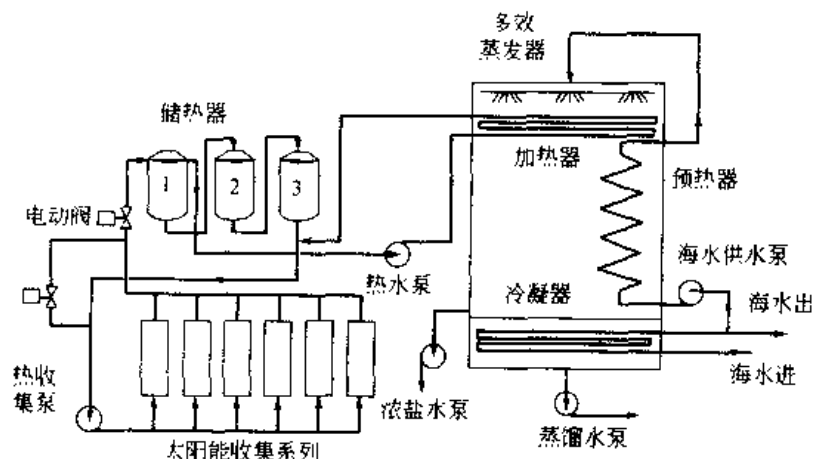


图 11-2 太阳能辅助的多效蒸馏工厂

所用的收集板是由真空管太阳能吸热器组成, 每块板规格见表 11-2。

表 11-2 真空管太阳能吸热器的收集板规格

项 目	规 格	项 目	规 格
选择涂层	吸收率 $\alpha \geq 0.91$, 散射率 $\epsilon \leq 0.12$	操作重/kg	67.5
吸收面积/m ²	1.75	循环流速/L·h ⁻¹	700~1800
外形尺寸/mm	2860×985×115	最大操作压/MPa	0.6
净重/kg	61		

总吸热器面积 1862m², 所产生的热水送到上部总容积为 300m³ 的三个储热器中, 其中高温水从其顶部供入多效蒸发器中, 低温的水从储热器底部再到太阳能收集器去加热, 流量约 80m³/h, 0.26MPa; 供入蒸发器的高温水, 加热海水后, 要重新返回太阳能收集器去加热; 被加热的海水从第 1 效直到第 18 效不断预热和蒸发, 最后由海水冷却器冷却成蒸馏水, 因蒸发而变浓的盐水从多效器的下部排出, 设计条件如下。

室温: 平均 30℃, 最高 48℃, 最低 7℃; 相对湿度 10% (最小) ~100% (最大)。

风速: 5m/s (收集器设计用), 30m/s (结构考虑), 太阳辐照 20.9MJ/(m²·d)。

海水温度 35℃, 盐度 52 000mg/L。

蒸发器规格为: 产量 130m³/d, 18 效, 预热器 17 个, 性能比 12.1, 热水温度 99℃, 热耗 177.23kJ/kg 淡水。

设工厂利用率 86%, 设备寿命 20 年, 柴油发电机 10 年, 投资费用 2 136 667 美元, 年度操作费用 36 479 美元, 则制水成本为 8.06 美元/m³, 其中投资为 6.89 美元/m³, 操作维修费用为 1.17 美元/m³。

(4) 太阳能膜蒸馏脱盐 膜蒸馏过程发生在微孔疏水膜两边, 太阳能加热的海水或咸水在膜的一面蒸发, 蒸汽透过疏水膜的孔达到膜另一侧, 冷凝后得淡水。其优点是进水不必化学处理, 不易结垢, 对污染不敏感, 操作压力低, 可回收冷凝热, 结构紧凑等, 但至今没有

工业化实用的组件,德国 C. Bier 等提出卷式膜蒸馏组件,但仍停留在小型阶段,过程如图 11-3 所示^[6]。

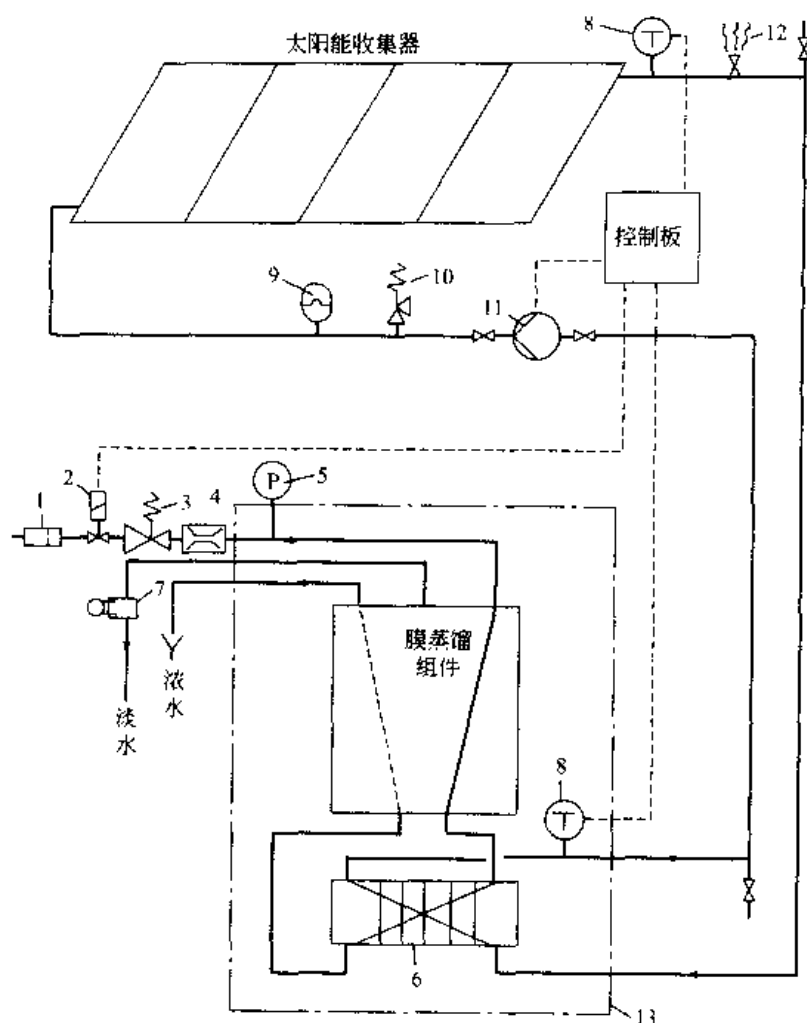


图 11-3 太阳能膜蒸馏脱盐过程示意

1-过滤器; 2-电磁阀; 3-调压阀; 4-流量计; 5-压力表; 6-热交换器; 7-电导率仪;
8-温度计; 9-膨胀控制器; 10-安全阀; 11-水泵; 12-脱气; 13-隔热

装置说明如下。

尺寸: $1.0\text{m} \times 1.5\text{m} \times 0.8\text{m}$ 。

卷式组件: 直径 4600mm , 长 500mm , 膜面积 10m^2 。

进水: $0.02 \sim 0.04\text{MPa}$, 无油和表面活性剂, 流速 300L/h , 温度 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

产水: $15 \sim 25\text{L/h}$, 电导率 $< 10\mu\text{S/cm}$ 。

组件内水温: $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

热源水温: $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

平均热能输入: $150 \sim 200\text{W} \cdot \text{h/L}$ 。

平均太阳辐照强度: $5\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2$ 。

每天工作时间: 6h 。

电耗: 100W 。

11.1.3.2 反渗透淡化技术

反渗透淡化运行的必要条件之一是需有驱动高压泵的电能。太阳光发电技术在海水淡化

系统中的应用,使反渗透法能够在无商用电源或电力紧张的地区特别是海岛和沙漠地区淡化海水、苦咸水成为可能。20世纪80年代,以太阳能电池为源的反渗透海水淡化装置开始在世界运行。太阳能反渗透海水淡化主要由太阳能供电系统和反渗透系统组成,太阳能供电系统则由太阳能电池、蓄电池和直交变换器组成;脱盐系统则由海水取水、预处理、反渗透系统和排水系统等组成。

20世纪80年代初用德国 GKSS 板式淡化器的太阳能光电池 RO 脱盐性能见表 11-3^①。

表 11-3 太阳能光电池 RO 脱盐性能

太阳能光电池		RO 脱盐单元	
峰电功率	2.5kW	GKSS 板式 RO 单元	1
电压	24V(D.C.)	膜面积	8.2m ²
电池面积	30m ²	操作压力	4.0MPa
使用时间	8h	苦咸水进口流量	400L/h
日产电能	2.5kW·h/d	电能输入	0.8kW
现场辐照强度	7kW·h/(m ² ·d)	淡水输出	1.5m ³ /d
		能耗	4kW·h/m ³

注: D.C. 直流电

1995年, D. Veiner 等对光电池-水泵-RO 脱盐系统进行优化,其工艺如图 11-4 所示。方案中用了 5 个 15m×5m 的光电池阵列,最高电压 $V_m=224.0V$,最大电流 16.3A;交流马达用电 180V,电流 17A,转速 1450r/min;苦咸水脱盐耗电 1.5~2.6kW·h/m³。该优化用商业性数据验证过,但没有实际进行过。



图 11-4 光电池-水泵 RO 脱盐系统工艺

阿联酋的 Y. M. Hamud 等对太阳能在农村应用的经济性与柴油动力进行了比较,认为太阳能利用是很好的,条件是太阳能工厂年度工作 3000h,投资成本不大于 4200Dh/kW^①是经济的,若年度工作 5000h,投资成本在 7000Dh/kW 经济上也是可行的。

1993 年日本在冲绳市的濑阳建成日产 15m³ 的太阳能反渗透海水淡化系统,其太阳能供电系统由单晶硅太阳能电池、蓄电池和直交变换器组成,吨水电耗 9kW·h。

美国佛罗里达太阳能中心在佛罗里达的 St Lucie 禁猎区建立了光电池反渗透脱盐系统,1995 年为 4000 名参观者每天提供 0.757m³ 的饮用水。图 11-5 所示为系统示意,设备占地面积在 13.9m² 以内,淡水贮槽 3.8m³,电能由 36 个光电板提供总输出功率为 2.7kW,蓄电于 21 个总容量为 1050A·h 的铅酸蓄电池中,电压 48V(D.C.),供水泵用 48V 的电,0.1kW,其他泵用 12V 的电,还有数据收集系统,收集电流、电压、产水量、可用的太阳辐照等数据。

11.1.4 盐度梯度太阳池脱盐

热法脱盐能耗很高,所以用低成本的废热或太阳能是发展方向之一,盐度梯度太阳池

① Dh (Dirham) 为阿联酋货币单位,1Dh≈1.4 美元。

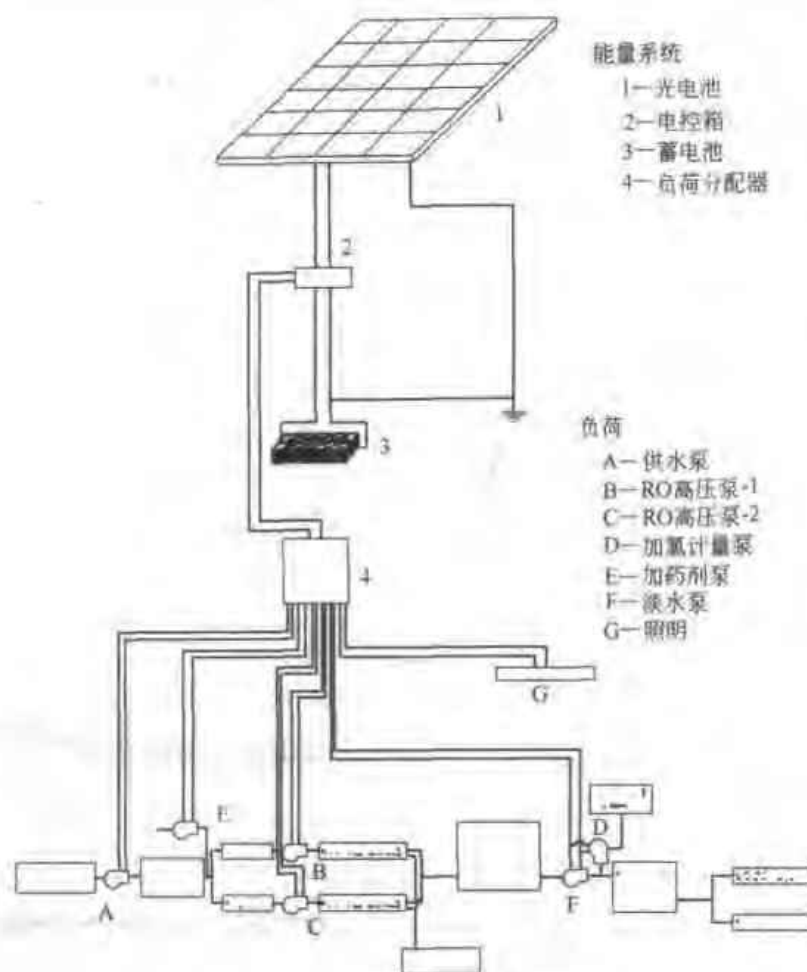


图 11-5 光电池反渗透脱盐系统示意

(salinity-gradient solar ponds, SGSP) 是最有希望的技术之一, 它提供了很方便和很便宜的太阳能收集和热储存方式, 可为脱盐提供动力, 以下为简单介绍^[8]。

11.1.4.1 盐度梯度太阳池简介

SGSP 使太阳能收集和较长期储存相结合, 结构简单, 成本低廉, 可作为一可靠热源供工农业之用。典型的 SGSP 由三部分构成: 上部为表面区域或对流区域 (UCZ), 中部为主要梯度区 (MGZ) 或无对流区 (NCZ), 下部为储存区或低对流区 (LCZ), 如图 11-6 所示。

UCZ 为低盐溶液或淡水; MGZ 为盐度梯度的热绝缘层, 该层梯度应足够大, 使之无对流产生, 即当下层吸热时, 由于盐度高, 密度仍大于上层, 从而使底部组成不变; LCZ 为均相浓盐水溶液。由于水透光, 到达底部的能量仅靠传导释放, 而若梯度层相当厚, 热向上传导很慢, 靠梯度层的绝热性, 结合水的高热容量, 使太阳池成为热收集器和储热器。

太阳池热效率是 LCZ 可释放的热量与太阳入射到池表面能量之比, 它主要取决于池水澄清度, 池构型和上下层温差 (ΔT)。当然池水越清越好; ΔT 应适度, 太大散热多, 热效低; LCZ 储热层越厚, 波动越小, 但启动越慢。

11.1.4.2 太阳池的运行

以 El Paso 太阳池为例, 该池 3000m^2 , 总深度 3.25m , 其中 UCZ 0.7m , MGZ 1.2m , LCZ 1.35m , UCZ 为 $1\%\sim 4\%$ 的盐水, LCZ

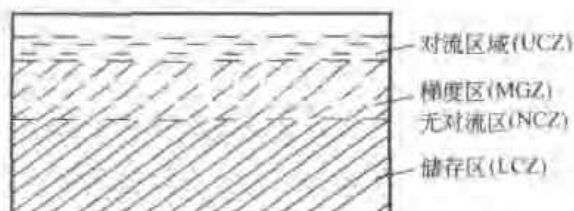


图 11-6 盐度梯度太阳池 (SGSP) 示意

为近饱和的盐水 (26%)。

盐度梯度的建立如下: 先用饱和盐水部分放满池子底部, 在此上面通过一扩散器加入淡水, 在 1 天内则建立起盐度梯度, 也建立起温度梯度, LCZ 的温度每天可升高一度, 2 个月内可达 80°C , 图 11-7~图 11-10 分别表明太阳池的密度分布、温度分布、年温度变化和日温度变化等。

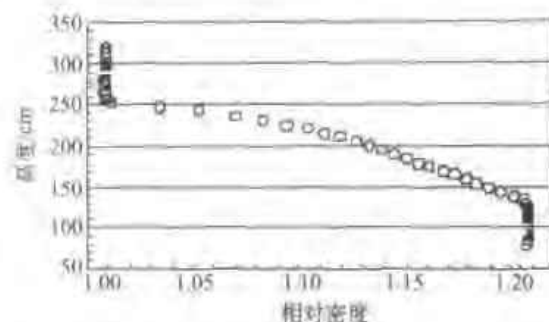


图 11-7 太阳池的密度分布

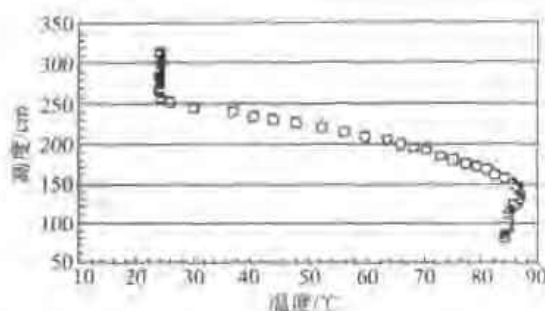


图 11-8 太阳池的温度分布

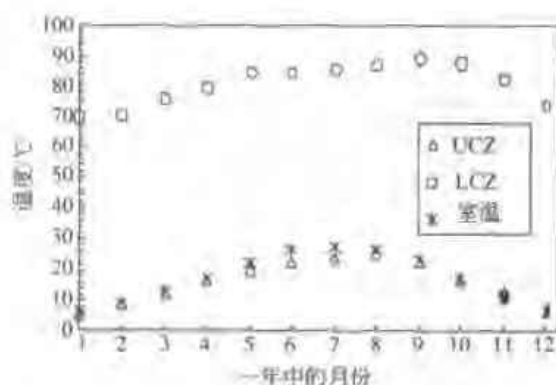


图 11-9 UCZ 和 LCZ 年温度变化

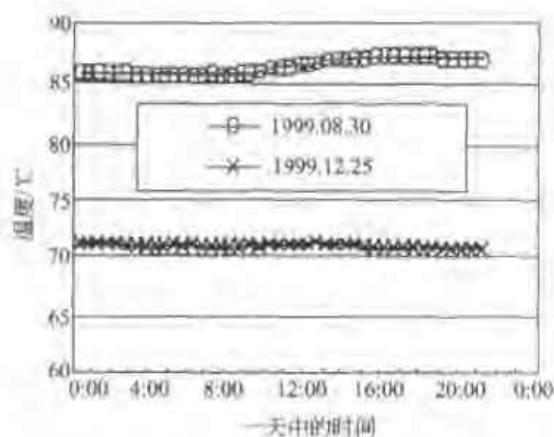


图 11-10 LCZ 的日温度变化

从池中取热的方式有两种, 一是从 LCZ 泵出热盐水到相近的热交换器, 二是将淡水泵入 LCZ 中的热交换器, 这些都通过一扩散器进行, 以避免引起热损失。

11.1.4.3 太阳池脱盐

太阳池脱盐现在仅是处于可行性研究。如太阳池与多效和多级闪蒸相结合, 试验了三效四级闪蒸单元, 可用低质量热能, 用喷射泵代替真空泵, 蒸发器与冷却器外壳用玻璃钢, 热交换管束用不锈钢或钛管。试验了各种操作条件如不同的盐水浓度 (TDS 1400~58 000mg/L), 不同盐水温度 (热源 $77\sim 87^{\circ}\text{C}$, 冷端 $11\sim 36^{\circ}\text{C}$), 不同的流速 ($15\sim 270\text{L}/\text{min}$), 两种冷却方式 (冷却塔冷却和以太阳池表面水冷却), 排放水温 and 浓度 ($35\sim 51^{\circ}\text{C}$, TDS 为 3000~311 000mg/L) 等。

当冷却塔进水 $11\sim 36^{\circ}\text{C}$, $30\sim 130\text{L}/\text{min}$ 时, 蒸馏产水 $3.785\text{L}/\text{min}$ ($24\sim 34^{\circ}\text{C}$), 水流速 $2\sim 14\text{L}/\text{min}$, 最高盐水温度 $63\sim 80^{\circ}\text{C}$, 闪蒸范围 $16\sim 37^{\circ}\text{C}$, 真空度 $560\sim 610\text{mmHg}$ ($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$) 实验发现用太阳池表面水作冷却用水的好处是省电 10%, 冷却效果好, 还增加闪蒸范围。

用 JMP 软件统计分析产水率 (PD) 和性能比 [每 1000BTU 输入热能产的蒸馏水质量

(1b) 「PR」的影响因素,发现闪蒸范围、产水温度和排出浓盐水温度影响最大(表 11-4)。

表 11-4 影响 PD 和 PR 的主要参数

主要参数	PD	PR	主要参数	PD	PR
太阳池盐水温度	-	-	排盐水温度	-	○
太阳池盐水流速	-	-	冷却水温	-	-
最高盐水温度	-	-	产水 TDS	-	-
闪蒸范围	○	○	产水水温	-	○
进水 TDS	-	-	第一效水循环速度	○	-
进水温度	-	-	真空度	-	-
排盐水 TDS	○	-			

注: - 影响不显著; ○ 影响显著。

还试验了盐水浓缩和回收系统 (BCRS), 它用太阳池提供热能, 为盐水浓缩形成微晶后泵入太阳池底部, 重新使用, 这样盐可不必排放, 属清洁脱盐技术。

11.2 风能海水淡化

风能用于脱盐是有限的, 大多数情况下, 用风能先发电, 而后用于标准脱盐单元。当然也有直接将风力的机械能用于海水淡化的^[11,12]。

直接用于海水淡化的有将风力涡轮的旋转能直接驱动反渗透泵或蒸汽压缩单元。这种直接连接有一些问题, 如风力波动则影响到泵的流量或压缩机的压缩的稳定等。

20 世纪 90 年代初德国 Walter Graef 提出了 ROWEP20 型风能 RO 设计, 它用 HAP 液力轴向泵与风力机组匹配, 采用用东洋纺中空纤维 RO 组件, 整个装置效率 81%, 耗电 $1\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$, 成本为 0.77 美元 $\cdot \text{m}^3$ 。

间接法的例子是风能反渗透淡化, 表 11-5 列出了德国一工厂风能 RO 淡化的主要技术数据^[13]。

表 11-5 风能 RO 淡化主要技术数据

风能转化器		RO 脱盐单元	
标称功率/kW	6	GKSS 板式 RO 单元/个	3
标称风率 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	9	膜面积 m^2	30
叶片直径/m	10	操作压力/MPa	8.0
桅杆高/m	10	进海水流量 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	930
		输入电能/kW	4
		平均产水量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	6
		能耗 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$	11

参 考 文 献

- 1 谢光明. 中高温太阳选择性吸收表面. 太阳能, 2000 (1): 22
- 2 黄素逸. 能源科学导论. 北京: 中国电力出版社, 1999. 5
- 3 郑宏飞. 太阳能海水淡化. 自然杂志, 2000, 22 (1): 33
- 4 苏润西. 太阳能海水淡化技术. 海洋技术, 2002, 21 (4): 27
- 5 黄泰石. 能源, 1992 (14): 7

6. Bier C., Plantikow U. Solar-Powered desalination by membrane distillation. IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995 (5): 397
7. Huggins J., Dunlop I., Demetrius X L. Photovoltaic-Powered RO Water Desalination. IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995 (5): 381
8. Liu H., Walton J C., Swift A H P. Desalination coupled with salinity gradient solar ponds. Desalination, 2001, 136: 13
9. 佐藤根弘之. 造水技術. 1986, 12 (2): 23
10. 王俊鹤, 李鸿瑞, 周迪敏等. 海水淡化. 北京: 科学出版社, 1978. 88
11. Petersen G., Fries S., Mohn J., et al. Wind & Solar Powered RO Desalination Units. Desalination, 1981, 39: 125
12. Libert J J., Maurel A. Desalination and Renewable Energies A Few Recent Developments. Desalination, 1981, 39: 363~372
13. 石橋多聞等. 造水技術. 日本造水促進中心. 東京: 株式會社アグネ, 1983. 131

第 12 章 其他制取淡水技术

12.1 电容吸附法脱盐

12.1.1 脱盐原理

电容吸附法脱盐是利用双电层放电对溶液中的离子进行分离的一种新颖的脱盐方法，英文缩写为 CDI (Capacitive Deionization)。也称充电富集法或电偶层电极脱盐法。早在 20 世纪 60 年代，B. B. Arnold^[1] 等就开始了这方面的研究工作，为了提高处理容量，必须采用双电层容量较大的多孔电极，目前研究报道的主要有多孔炭^[1] 和炭气凝胶^[3] 电极等。该法具有设备简单、无污染、节能、操作方便的特点。但技术尚处在实验室研究阶段，未见有工业化应用的报道。

利用所谓的静电力进行脱盐的原理如图 12-1 所示，图中 (a)、(b) 分别为充电、放电时的情形。连接在金属、石墨等集电极上的一对活性炭电极，隔着具电绝缘性但能让液体自由通过的隔离物，相互对应地配置着。充电时在外加直流电压让含有离子的原水流过时，通过静电力分别把液体中的正、负离子成分吸向正、负板。此时外加电压的值，必须控制在电极表面上水不发生电解（理论分解电压为 1.23V）的状态。实际上，考虑到电极内部及接续部分的阻抗所造成的电压降部分，端子间的外加电压为 2V 左右。在吸附达到饱和状态的适当的时刻，让两极短路或者反过程接续（即放电）时，吸附的离子成分便发生脱附。这样，通过反复地进行充电、放电的周期性操作，脱盐装置入口（原水）的离子浓度是固定不变的，而出口浓度却呈周期性变化的状态。把出口的流路按照通电的状态进行相应的切换时，便能够轮流地得到除去了离子的清净液体与从电极表面上回收的离子成分的浓缩液。

实际的电极，可以使用活性炭。例如，可以使用把石油沥青用氢氧化钾活化而制成的高比表面积活性炭^[4] 及纤维状活性炭等。如果是粉末状活性炭，预先用适当的黏结剂等加工成薄片状以后再使用。

基本结构与电偶层电容器没有什么本质上的不同，是把电极、隔离物、集电极三者重叠在一起之后，卷起来（卷筒型）或者层积起来（层积型）制成的^[7~9]，与电偶层电容器之间的最大区别在于，在本方式中不断地让溶液从电容器中通过。即本节中所叙述的装置，可以叫做“通液型电容器 (Flow Through Capacitor)”。由于通常要让水流过，在电偶层电容器中一般使用的铝材等会溶解出来，在本场合下便不能使用。而且，即要保持作为电容器所必要的结构，又需要在容易通水的技术方面下一些功夫。

电极材料一般用纤维状活性炭，或使用粉状活性炭，加入适当的黏合剂（如特氟隆树脂等）充分混炼以后，延压成厚度 0.5~1.0mm 左右的薄片状电极使用。电极隔膜是用电绝缘性材料，但是必须能够透水。而且，希望其具有不容易堵塞的结构。这是因为，离子成分有时在被浓缩的场所形成沉淀，在隔离物附近析出的概率最大的缘故。通常使用尼龙纤维之类高分子材料。集电极不一定要求其具有透水性能，但为了让聚集在电极活性炭上的电荷能够迅速地移动，要求其导电性能卓越。典型的是使用将膨胀石墨压成薄片状的材料制作。

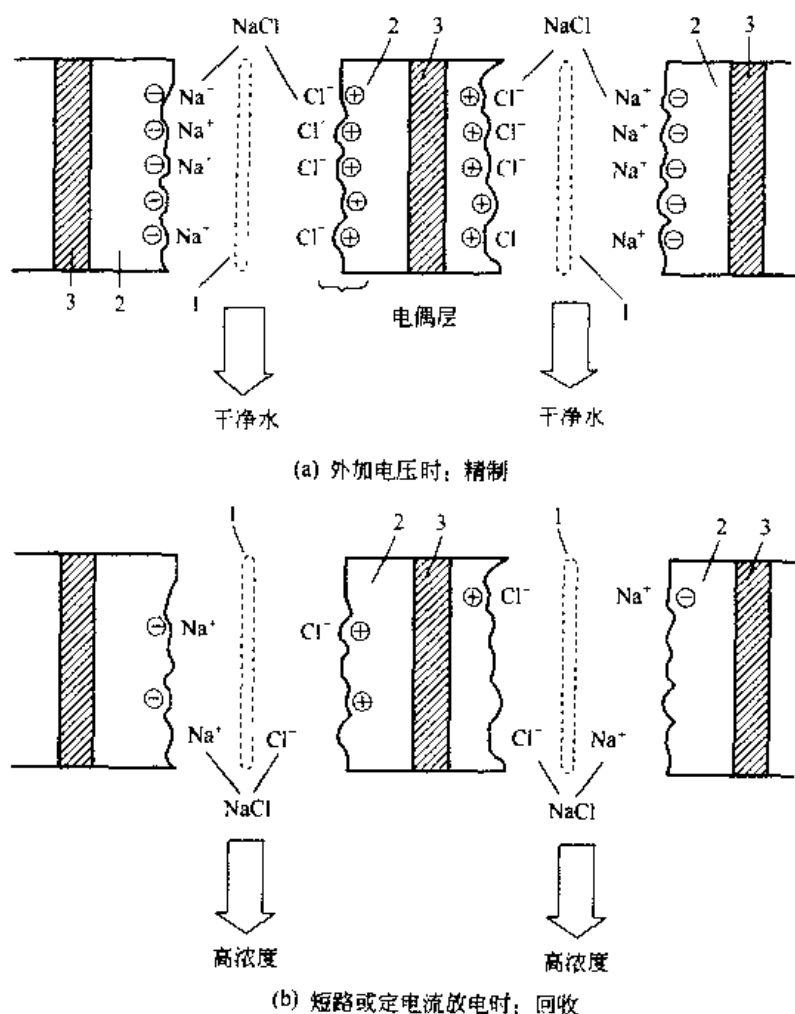


图 12-1 电容吸附法脱盐原理

1—隔离物；2—活性炭电极；3—集电极

12.1.2 脱盐特性

利用小型装置可研究典型的脱盐特性。首先，为了调查电极活性炭的 BET 法比表面积的影响，使用了在比表面积不同的各种粉末活性炭中加入了作为黏合剂的 PTFE（聚四氟乙烯）以后，成型成厚度约 1mm、长宽各 50mm 的薄片状成型物（每片质量 1.5g）^[10]。改变

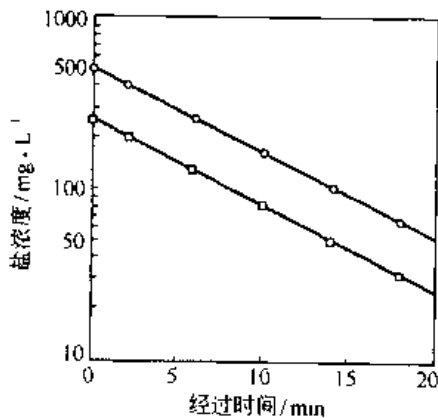


图 12-2 流出曲线

流速，让 10mmol/L 的氯化钠溶液通过，用内插法求得离子去除率为 90% 时的流速，离子去除率随流速提高而下降。将不同时刻富集柱流出液的电导率（或浓度）对时间或流出体积作图，即得到流出曲线。外加直流电压与出口浓度随时间而变化的关系如图 12-2 所示。由图可知，外加直流电压为 2V 左右时，能获得充分的脱盐效率。即使让通液速度在 2~10ml/min（总体积流量 SV：2.4~12L/h）范围内变化，得知脱盐率与累积通液量之间的关系仍然几乎未变。由此可见，捕捉离子的速度很快。让盐浓度在 1~1000mmol/L 范围内变化时，

在电极上捕捉的离子总量相同,但高浓度时得到的脱盐率急剧下降。所以,与使用离子交换树脂的场合一样,为了获得充分的脱盐率,必须规定处理液的浓度在 100mmol/L 以下。

为了调查除去速度与浓度之间的关系,使不同初浓度 (250mg/L 、 500mg/L) 的氯化钠溶液进行液体循环的间歇操作。结果表明,浓度与经过时间的对数关系呈线性衰减,而且直线的斜率与浓度无关,为定值。这表示除去离子是按一次反应进行的,从直线的斜率所求得的速度常数 k 的数值为 0.047 。这意味着离子的去除率与原水的浓度无关,在一定时间内能获得一定的值^[3]。

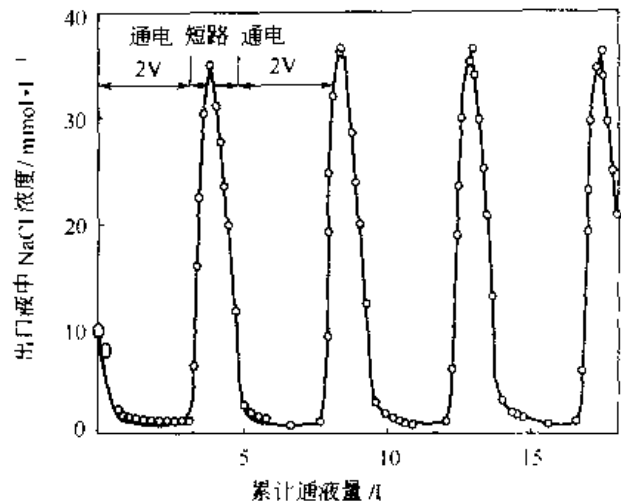


图 12-3 出口浓度的变化与通液量之间关系

在使用活性炭纤维场合,使用 286 片切成电极尺寸为外径 90mm 、内径 25mm 程度的电极片,以及同样尺寸的薄片(厚 0.12mm)与尺寸略大一些的尼龙隔离物,将它们适当地相互层积构成液型电容器。图 12-3 所示为出口浓度的变化与通液量之间关系的一个典型的例子。离子浓度从一通电以后开始激烈地减少,当去除率达 90% 左右以后逐渐增加。停止通电后,一旦让两个端子短路,被捕捉在电极上的离子排出,离子浓度经过峰值(接入口浓度 4 倍)的最大值以后,逐渐减少。通过反复地再次通电、短路,出口浓度便发生周期性的变化。通过在装置的出口设置阀门,在监测浓度的同时,适当地进行分取,便能够分成净水与浓缩两部分。

由此可见,影响去除率的主要因素有:①电压,在其他条件相同的情况下,电压越高,去除率就越高,富集率也越高(即脱附液的浓度也越高);②浓度,其去除率与原水中的盐浓度有密切关系,即在低盐浓度领域,去除率随盐浓度升高而增大,但在高浓度领域,去除率随盐度升高而呈下降趋势;③阴离子, NaCl 和 Na_2SO_4 的去除效果是不同的 Na_2SO_4 比 NaCl 更容易去除,这可能是因为阴离子的体积或电荷数不同所引起的;④流量,在较低的流量下可以获得较高的去除率^[4]。

充电富集有两个性能指标。

① 富集容量 可以根据富集的盐的物质的量(摩尔)与富集柱中填充的活性炭体积求出富集容量。设法提高富集容量是今后研究的主要方向。

② 电能消耗 通过充电富集电流曲线的积分和适当的计算,可得到去除单位摩尔盐量消耗的电能,由电流曲线可知,充电富集达到饱和时仍有很大的电流,表明系统中存在短路电流或电解电流,占比例比充电电流还大。因此,消除短路电流或电解电流是降低充电富集法能耗的关键^[5]。

12.1.3 应用领域

通液型电容器装置可以考虑使用在用于除去离子成分的既存的一些技术领域(离子交换树脂、反渗透膜、电渗析)之中。如处理含硬度成分比较多的水道水,原水中总溶解性物质(TDS)的含量为 500mg/L 、出口的回收率为 80% 时,产品水质与处理速度之间成直线关系。处理速度就是通液速度,直接表示装置的处理能力。在这种场合,要获得 90% 以上的

除盐率必须把通液速度控制在 2L/min 以下。

另外, 为了调查除去金属成分的性能, 在 TDS 为 200mg/L 的水道水中, 分别加入 50mg/L 的铬及镍、铜三种成分, 试验结果见表 12-1。由表可见, 对金属成分的除去率特别高, 都达到除去了 96% 以上的水平。而且, 被除去的金属成分, 几乎 100% 地能够通过短路操作而回收。

表 12-1 用通液型电容器对金属成分的除去率的例子

成 分	入口浓度 mg · L ⁻¹	出口浓度 mg · L ⁻¹	除去率 %
铬	50	0.018	99.9
镍	30	1	96.7
铜	25	0.01	99.9

注: 液体的组成为在总溶解性物质 (TDS) 为 200mg/L 的水道水中, 加入各种金属成分。

12.1.4 存在问题及展望

通液型电容器在原理方面可以认为最接近于电渗析。但与电渗析用的分离膜相比, 电极材料便宜、初期成本低廉。大量生产以后, 成本能降到什么程度成为广泛使用的关键。运转费用方面, 处理 1t 水也仅需要大约 0.5kW · h 的电费, 可以说是很大的优点。

此外, 与一般离子交换树脂相比, 不需要任何再生用化学药品这一点是最大的优点。再则, 与反渗透膜相比, 它的特点是难以发生结构性的堵塞之类电极故障, 运转费用也便宜。但是, 要知道在这些优点的反面还有一些缺点。如除去率比现有的技术低, 不能除去像二氧化硅那样离子化程度弱的物质等。而且, 掌握电极种类、寿命, 液体的温度、浓度和 pH 值等工艺条件, 充放电的控制方式 (电压、电流) 与除去离子的能力之间的关系等非常重要。

作为今后的展望, 本技术对于已有的除离子技术来说, 与其说去竞争, 还不如期望它从相互补充的方面去发展。

12.2 气体水合物法

12.2.1 水合物法的基本原理

天然气、液化气或某些低级脂肪烃类气体, 如甲烷、乙烷、丙烷、乙炔及氟里昂等, 一般难溶于水, 但同水混合时, 能形成气体水合物 (以下简称水合物)。这样, 当这些气体 (通常称做水合剂) 同海水混合时, 在保持生成水合物的温度和压力情况下, 即形成不含盐分但含 5%~15% (摩尔分数) 水合剂的水合物, 并以类似于冰的结晶从海水中析出。经分离和洗涤后, 提高温度, 使该水合物结晶融化、分离即得淡水。例如丙烷能生成一种笼状化合物, 其中每个烃分子就带有 17 个水分子。

12.2.2 水合物的结构^[2]

12.2.2.1 水合物结构 I 型

图 12-4 所示为水合物结构 I 型的单位结晶模型。这是属于立方晶系, 且以一定的晶格常数作为一边组成立方体。在单位结晶中, 水分子以 5 角 12 面体的多面体 (以 A 表示) 和

6 角 2 面与 5 角 12 面结合的 14 面体（以 B 表示）的两种结构形式排列。多面体 A 的中心位于单位结晶立方体的各顶点或中心（图中的黑点），而 B 的中心则位于图中的白点位置。所以在单位结晶中，水分子是以 2 个多面体 A 及 6 个多面体 B 的形式排列，且在各自内部的空洞中包接其他各种分子而稳定化。

多面体 A 的水分子数有 20 个（水分子位于多面体的各顶点），多面体 B 的水分子数有 24 个。这两个多面体又共有一个水分子，由于共有 4 个多面体，故使得每个单位结晶的空洞中包接其他各种分子而稳定化，每个单位结晶内的水分子数构成 46 个。即水合物结构 I 可表示为 $1A \cdot 6B \cdot 16H_2O$ 。

当 A、B 两多面体内部空洞中包接有各种水合剂时，在 A 空洞情况下，水合物组成为 $8M \cdot 46H_2O$ 。在 B 空洞情况下，组成仅为 $6M \cdot 46H_2O$ ，即各自具有 $M \cdot 2\frac{3}{4}H_2O$ 及 $M \cdot 7\frac{2}{3}H_2O$ 的理想组成，式中 M 表示为水合剂的一个分子。为了有别于前者，称后者（ $M \cdot 7\frac{2}{3}H_2O$ ）为 I 型的变型，以 I_1 表示。

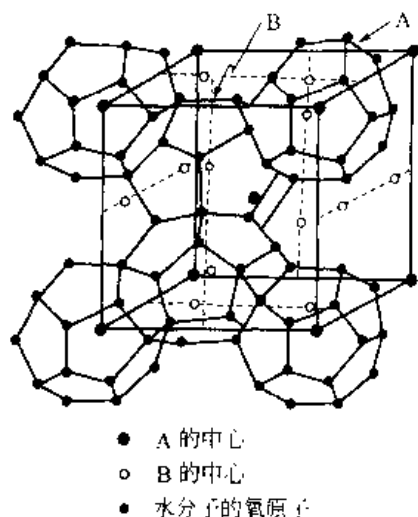


图 12-4 水合物结构 I 型的单位结晶模型

12.2.2.2 水合物结构 II 型

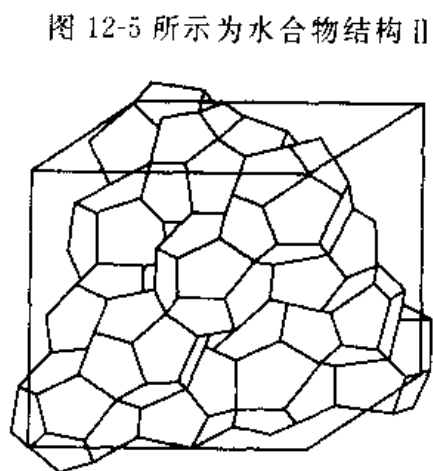


图 12-5 水合物结构 II 型的单位结晶模型

图 12-5 所示为水合物结构 II 型的单位结晶模型。结构 II 型较结构 I 型具有更复杂的结构，但依然是立方晶系。在结构 II 型单位结晶中，以 5 角 12 面体形式排列，在其空隙则以 6 角 4 面与 5 角 12 面结合的 16 面体的形式排列，但这时的 5 角 12 面体（以 C 表示）较结构 I 型的 A 稍倾斜些。5 角 16 面体（以 D 表示）则是水合物中所见的 4 种多面体中最大的一种。在结构 II 型的单位结晶中，多面体 C 及 D 的数目各自为 16 及 8，水分子数为 136，故结构 II 型的单位结晶组成可表示为 $16C \cdot 8D \cdot 136H_2O$ 。如果由被包接在多面体 D 内部空洞中的水合剂组成的水合物结晶是稳定的话，则该结晶组成应具有 $8M \cdot 136H_2O$ ，即 $M \cdot 17H_2O$ 的理想组成。

四种能生成水合物的典型化合物的性质列在表 12-2 中。

表 12-2 能生成水合物的典型化合物

水合物生成体	水合物分解的临界条件		生成热 $kJ \cdot mol^{-1}$	$n_H \quad n_{H_2O}$
	温度 $^{\circ}C$	压力 kPa		
CH_2Cl_2	17.7	182.4	87.86	8
CH_3Br	14.4	50.6	83.68	8
$CHCl_2F$	8.9	101.3	138.07	17
$CH_3CH_2CH_3$	5.0	496.5	108.78	17

注：n 为物质的量，mol

表 12-3 所列为部分水合剂同水合物结晶结构的关系。

表 12-3 部分水合剂同水合物结晶结构的关系

水合剂	结构	晶格常数/nm	水分子数	空洞数及其直径 nm	包接的水合剂数	分子体积 ml. · mol ⁻¹	组成式水合数
甲烷 乙烷	I	1.20	16	8 { 2.52 6.59	2 6	30~55	$M \cdot 5 \frac{1}{3} H_2O$
R-22 R-31	I ₁	1.20	16		— 6	55~63	$M \cdot 7 \frac{2}{3} H_2O$
丙烷 异丁烷	II	1.73	136		— 8	63~92	$M \cdot 17 H_2O$
R-12	II ₁		136		16 8		$M \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$

注：R-12、R-22、R-31 氟氯烃制冷剂。

12.2.3 水合物生成条件^[12]

12.2.3.1 水合剂的选择

在上述结构中的结合水分子之间的距离，结构 I 型是 0.281nm，结构 II 型是 0.278nm，据此，用几何方法求得各多面体内部的空洞大小，再减去水分子的范德瓦尔斯力的作用范围，即得各多面体内部空洞的自由直径数值（表 12-4）。

表 12-4 水合物空洞的自由直径

结 构	结构 I 型		结构 II 型	
	空洞 A	空洞 B	空洞 C	空洞 D
直径/nm	0.52	0.59	0.48	0.69

这样，水合剂分子的大小必须适于空洞 A~D 的直径，且结构 I 及结构 II 的结晶形成都取决于水合剂分子的长度大小，即适合于 A 或 B 空洞的水合剂分子组成结构 I 型，适合于 D 空洞的水合剂分子组成结构 II 型，更大的水合剂分子则不能生成水合物。

又由于水合物结晶是由水分子的氢原子彼此结合而成（即以氢键形式结合），所以凡有害于这一结合形式的分子，即极性强的分子，都不能生成水合物。

在水合物法中，水合剂的选择是决定经济效果的主要因素之一。合适的水合剂，应满足下列条件：

- ① 能在常温、常压附近生成水合物；
- ② 化学性质稳定；
- ③ 在水中的溶解度小，且生成水合物的水合数大；
- ④ 水合物生成速度快及易形成大的结晶；
- ⑤ 毒性小，不易燃；
- ⑥ 价格低廉。

12.2.3.2 水合物形成条件预测

水合物形成条件可从经验确定的气-固平衡常数来计算：

$$K_{eq} = \frac{Y}{X_s} \quad (12-1)$$

式中 Y — 无水情况下气体中烃的摩尔分数；

X_s — 无水情况下固体中烃的摩尔分数；

K_i ——每一种烃的经验确定的平衡常数。

水合物的气-固平衡常数与温度和压力有关，可建立在任何温度下预示水合物形成的模型：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (12-2)$$

式中 μ_i ——在水合条件下组分 i 的化学位；

μ_i^0 ——纯组分 i 的化学位；

R ——通用气体常数；

α_i ——组分 i 的活度。

在水合物中水的化学位计算如下：

$$\mu_{WH} = \mu_{WML} + RT \sum_i n_{iL} \ln(1 - \sum_j y_{ij}) \quad (12-3)$$

式中 μ_{WH} ——在充满水的水合物中水的化学位；

μ_{WML} ——在空的水合物中水的化学位；

n_{iL} ——在基本晶体中每一个水分子的 i 型空穴数；

y_{ij} —— i 型空穴被 j 型分子占有的分数。

$$y_{ij} = \frac{C_{ij} f_j}{1 + \sum_k C_{ik} f_k} \quad (12-4)$$

式中 C_{ij} ——每一客体分子的惟一温度函数；

C_{ik} ——与 i 型空穴有关的温度函数；

f_j, f_k ——气相中 j 和 k 的逸度；

k ——从 1 到组分数的序数。

要预示水合物形成条件，应满足如下条件：

$$\mu_{WL} - \mu_{WH} = \mu_{Wg}, \quad T_L = T_H = T_g, \quad p_L = p_H = p_g \quad (12-5)$$

式中， p 为绝对压力；L、H 和 g 分别表示液态水、水合物和气体。

除了现代先进的精确测量水合物及形成条件仪器外，许多计算机软件和程序可利用，这些方法和程序基于水合物相的 Van der Waals 和 Platteeuw 模型对液体的 UNIQUAC 方法，对气相的 Soave-Redlich-Kwong 状态方程。

12.2.3.3 水合物生成条件

水合物生成条件可结合图 12-6 加以说明，该图是丙烷-水（或食盐溶液）系的温度-压力平衡图。图内的 CE 线是丙烷的凝聚线，其上方水合剂为液体（ M_L ），下方水合剂为气体（ M_g ）。ACB 线是丙烷-水的水合物生成线（ $A'C'B'$ 及 $A''C''B''$ 线各为丙烷不同浓度氯化钠系的水合物生成线）。ACBD（或 $A'C'B'D$ 及 $A''C''B''D$ ）线的左上方区域为水合物的生成范围，其中 CBDE（或 $C'B'D'E$ 及 $C''B''D''E$ ）区域是气体水合物存在的稳定区，而 ACE（或 $A'C'E$ 及 $A''C''E$ ）区域则为 M_L 同水生成水合物区。这样，水

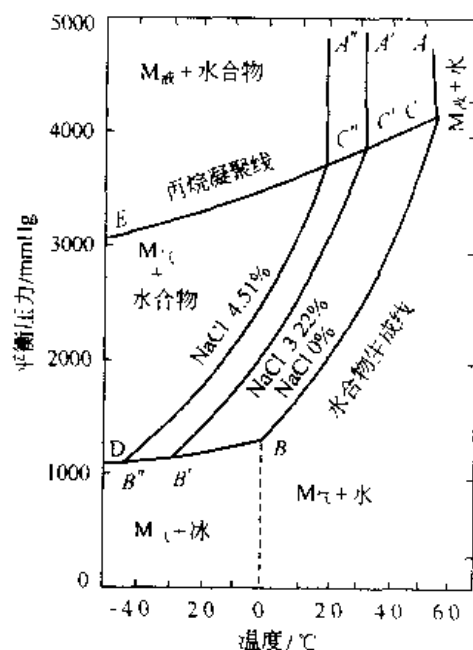


图 12-6 丙烷-水（或食盐溶液）系的温度-压力平衡图
1 mmHg = 133.322 Pa

合物生成线 ACB (或 $A'C'B'$ 及 $A''C''B''$) 就可分为 M_{*} 同水生成水合物的平衡线 AC (或 A' 及 $A''B''$)，及 M_{*} 同水生成水合物的平衡线 CB (或 $C'B'$ 及 $C''B''$) 两段。 C 点通常称为水合物临界分解点，是水合物的特性指数。有关各种水合物的临界分解点及各水合剂-水系的温度-压力平衡图列示在表 12-5 及图 12-7 中。

表 12-5 水合物的临界分解点和水合剂在水中的溶解度

水合剂	相对分子质量	临界分解点及该时的溶解度			101.325Pa 下的溶解度				在 0.2MPa 及 25℃ 时溶解度 % (质量分数)	水合物结构
		T	P _c	溶解度 % (质量分数)	5℃		15℃	25℃		
					盐分 0	盐分 6.3%				
异丁烷	58.124	2.8	1300	—	—	—	—	—	—	II
丙烷	44.094	5.69	4.141	0.06	—	—	0.08	0.0075	—	II
R-11(CCl ₂ F)	137.382	6.5	410	—	—	—	—	0.11	—	II
R-21(CHClF)	102.933	8.69	760	1.82	2.7	1.65	1.239	1.0	2.1	II
R-12B(CClBrF ₂)	165.384	9.9	1272	0.34	—	—	0.15	—	—	II
R-12(CCl ₂ F ₂)	120.924	12.1	3748	0.16	0.06	0.03	0.04	0.028	0.056	II
R-112B(CH ₂ ClBrF)	144.962	13.1	1748	—	—	—	—	—	—	II
B-152A(CH ₃ CHF ₂)	66.034	15.3	3420	—	—	—	—	—	—	II
CO ₂	44.010	24.0	760	—	—	—	—	—	—	I
		10.0	3374	—	—	—	—	—	—	I
乙烷	25.030	14.5	—	—	—	—	—	—	—	I
Cl ₂	70.914	28.3	6390	—	—	—	—	—	—	I
		28.7	4570	2.61	—	—	0.84	—	—	I
SO ₂	64.066	12.1	25840	—	—	—	—	—	—	I
R-22B(CHBrF ₂)	130.928	9.9	2052	—	—	—	—	—	—	I ₂
溴甲烷	94.951	14.5	1140	2.87	—	—	1.85	—	—	I
R-31(CH ₃ ClF)	68.483	17.9	2143	4.17	—	—	1.72	—	—	I ₁
R-22(CH ₂ ClF)	86.476	17.6	6452	—	0.74	0.44	—	0.31	0.62	I ₁
氯甲烷	50.492	21.0	3800	3.00	—	—	0.80	—	—	I ₁

① 根据冷冻剂国际命名法，两位数表示甲烷系，叁位数的百分数 1 表示乙烷系。此外个位数表示分子式中的 F 原子数，十位数是分子式中 H 原子数加 1，数字的末尾 B (或 b) 表示分子式中的 Br 原子数。例如：R-12B₁ 为 $CClBrF_2$ ；R-21 为 $CHCl_2F$ ；R-142B 为 CH_3CBrF_2 。

从图 12-6 中还可以看出，水合物的生成线还取决于溶液的盐浓度，随着盐浓度的增加而向低温、低压方向移动。有关盐浓度与水合物生成温度的依从关系，可参见图 12-8，显然，由于盐的存在，使之成直线下降，且类似于冰点下降情况，并有 $(-0.56^\circ\text{C} + 0.01^\circ\text{C}) \text{NaCl}\%$ 的线性关系。如在盐浓度为 6% 时运转操作，其生成温度 (即临界分解温度) 就比纯水时的生成温度低 3.36°C 。

12.2.3.4 丙烷气体水合物形成和分解

在 0°C 以上的温度，丙烷作为一结构物质，在低压下呈气态，高压下为液态，沿气-压力曲线为气-液态平衡混合物，如图 12-9，丙烷和水与气态 V 、液态水 L_1 和液态丙烷 L_2 相关的关系，由曲线 EBC_2 表示 (三相蒸气压曲线)，这一曲线是一曲面的 P - T - X 图的截面的 P - T 投影，代表两种液相及气和富水液，如图 12-9 中插入部分所示，气压曲线 FC_1 终结在纯丙烷的临界点 C_1 ，三相蒸气压曲线 EBC_2 终结在点 C_2 ，这是气体与富丙烷液体的临界点。

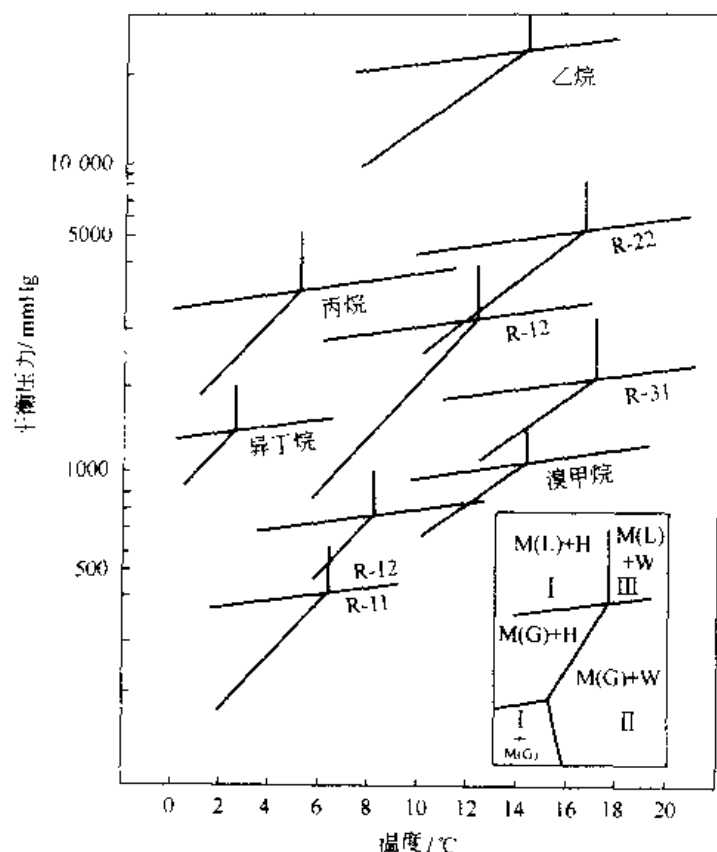


图 12-7 各种水合物的临界分解点及各水合剂-水系的温度-压力平衡图

1mmHg = 133.322Pa

在 0°C 和 0.16MPa 下丙烷蒸汽和液体水形成水合物。当压力增加，形成水合物的温度也提高，直到曲线 $V-L_1-L_2$ 与曲线 $V-L_2$ 相交，在这四相点，故存在四相，体系是不变的，在三相蒸汽压曲线之上和四相点温度之下，液态丙烷和液态水形成水合物。

在 0~10°C 范围内计算了丙烷形成热，其范围在 132.72~138.15 kJ/mol。如先前所述，大部分丙烷水合物是呈水合物结构 II 的形式。

当颗粒表面笼状主晶格破坏接着丙烷气在表面脱吸附，则发生丙烷水合物分解，作为表面发生分解的结果，颗粒收缩，丙烷水合物颗粒分解速度可计算如下：

$$-\frac{dn_H}{dt} = K_d A_p (f_{eq} - f_R^V) \quad (12-6)$$

式中 n_H —— 形成气体的水合物数目；

$(f_{eq} - f_R^V)$ —— 组分（丙烷）在三相平衡压力下逸度和本体气相的逸度之差；

K_d —— 实验确定的动力学常数；

A_p —— 颗粒的表面积；

n_H —— 在水合物中丙烷的物质的量，mol。

丙烷水合形成热与其分解热相同。

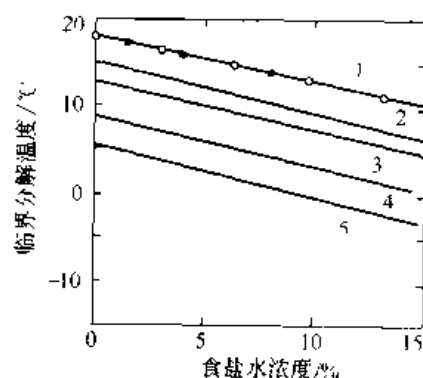


图 12-8 盐浓度与水合物生成温度的依从关系

1— 为 R-22；• 为 R-31；

2 溴甲烷；3— R-12；

4 R-21；5 丙烷

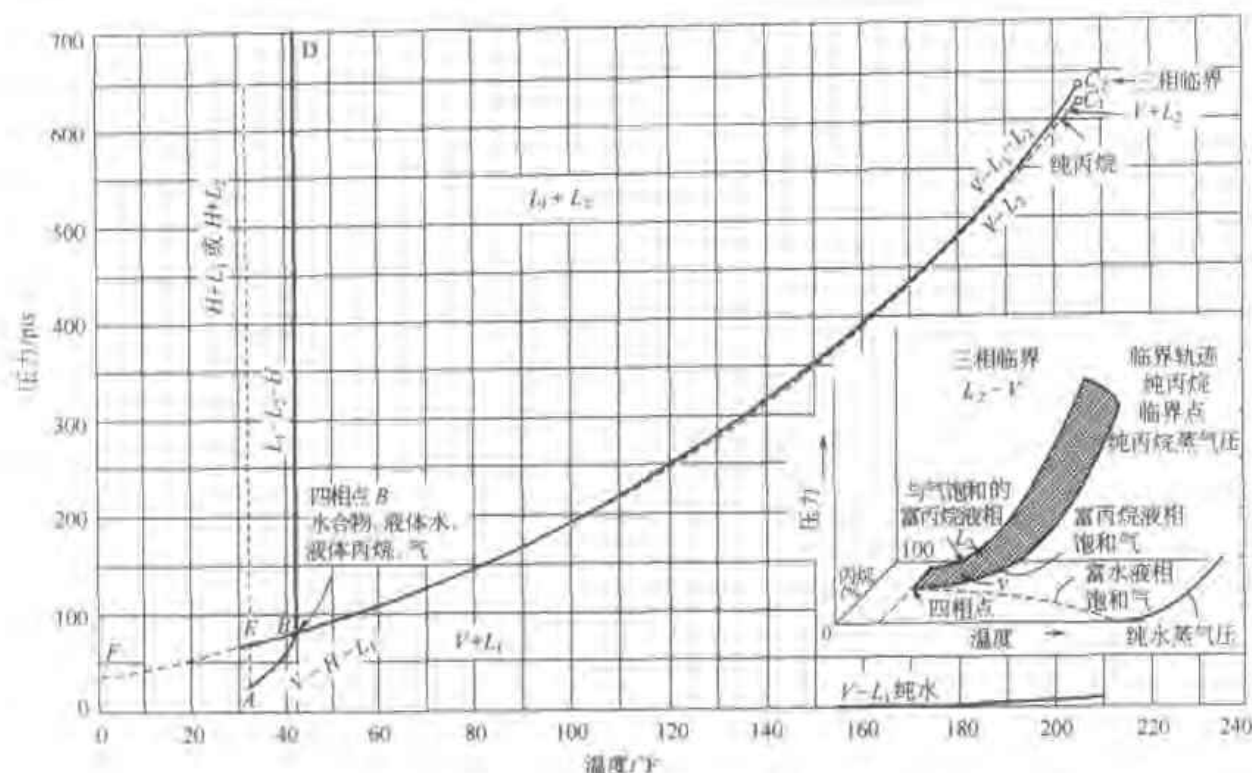


图 12-9 丙烷和水系统的相关系

1 psia = 6.895 kPa

12.2.4 水合物的性质

12.2.4.1 水合剂的溶解度

表 12-5 中列出了各种水合剂的溶解度。由表可见，水合剂的溶解度与水合剂的种类、压力、温度、盐浓度有关。

水合剂的溶解度与操作中的回收工艺有很大关系。溶解度小，水合物结晶成长速度慢；溶解度大，结晶成长速度快。如 R-21 极易生成 0.5mm 粒径的水合物结晶，而 R-12 则在 10h 后才能达到 0.1mm 粒径的结晶。对于溶解度大，结晶生长快的水合剂，生产速度也快，但水合剂的回收装置及费用也就相应增大。

12.2.4.2 水合物热力学性质和生成热

在水合过程中释放的能量使水的比容增加 26%~32%，气体分子进入水合物结构中的空穴时迫使水分子拉开。

$$E = \int_{V_0}^V p dV \approx (V - V_0)^2 / 2xV_0 \quad (12-7)$$

式中， E 为水晶格膨胀消耗的能量，对结构 I ($5^{12}6^2$) $E_1 = 36 \left(10^7 \frac{\Delta a}{a} \right)^2$ ，对结构 II ($5^{12}6^4$)， $E_2 = 107 \left(10^7 \frac{\Delta a}{a} \right)^2$ ； a 为初生态水合物恒定晶格能； V_0 ， V 为气体分子进入水合物结构前后的体积变化； x 为与压力有关的量。

用来转化水分子成基本水合物晶胞的能量 E_c 为

$$E_c = nQ_c$$

式中， n 为水合物中水与气的摩尔比， Q_c 为水的融化（凝固）热，J/mol。

压缩形成水合物的气体使之结合为水合物用的能量 E_p

$$E_p = RT \ln \frac{p_{\text{sat}}}{p} \quad (12-8)$$

式中, p_{sat} 为在水合物中作用于气体分子的压力, kg/cm^2 ; p 为形成水合物所需压力, kg/cm^2 , 然而, 在一定温度 (高) 下水合物形成能可表示为

$$Q = Q_k \pm \Delta t \frac{dQ}{dt} \quad (12-9)$$

式中, Q_k 为在平衡曲线上在第二个四相点条件下的水合形成能。

水合物的生成热可以根据图 12-6 中的 BC 线 (或图 12-7 中各相应的 II 线) 的斜率求得。部分水合物生成热数值列示于表 12-6 中, 其中 R-21、R-12 及 R-142B, 每一水分子的生成热几乎同冰的生成热相等, 所需能量与冷冻法一致。

表 12-6 部分水合物生成热

水 合 物	结 构	生成热 / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		水 合 剂	水
甲烷	I	14.5	2.18
乙烷	I	16.3	2.20
R-22	I _h	20.3	1.62
R-31	I _h	21.1	1.84
丙烷	II	32.0	1.65
R-21	II	32.9	1.44
R-12	II		1.39
R-142B	II	--	1.51
冰			1.44

注: $1\text{cal} = 4.184\text{J}$ 。

12.2.4.3 水合物形成、成核和生长动力学及结晶成长速度

水合物形成过程与结晶有许多相似之处, 过程可分为成核和生长, 成核过程导致临界大小稳定的水合核的形式, 在稳定核形成后立即发生生长过程。

在水合物形成的开始阶段, 水分子和水合物形成气体分子的相互取向形成临界大小的结晶核, 水分子围绕水合物形成气体分子成有序的不稳定的集束, 进入这一不稳定集束的水分子数取决于水合物形成气体分子的大小, 不稳定的集束以面共享面成团聚结直到超过临界大小, 当这一聚结超过临界大小时, 它就是水合物生长的一个核。

事实上, 水合物核的临界大可要求一定值的功能, 当温度下降, 达到水合物形成平衡, 核就形成, 这是由于力的平衡点转变到分子吸引取向力大于分子热运动破坏力的结果, 结晶核的形成总是发生在一界面处, 如液态水-气、液态水-液化气、水滴表面-凝聚在气体中的水, 在水中分离出的气泡、水-金属界面的溶于水中的气体分子在此发生吸附。

核的临界体积 V_{cr} 可用下式计算:

$$V_{cr} = \frac{2aV_h}{\Delta\mu} \quad (12-10)$$

式中 a --- 表面能;

V_h --- 气体水合物摩尔体积;

$\Delta\mu$ --- 化学位差。

水合物生长中气体消耗速率 $\frac{dn}{dt}$ 由如下方程计算

$$\frac{dn}{dt} = \sum_i \frac{dn_i}{dt} = \sum_i N_h K_i A_p (f_g^i - f_{eq}^i) \quad (12-11)$$

式中 N_h ——水合物形成气体的数目；

$K_i (f_g^i - f_{eq}^i)$ ——单个的水合物成长速度常数和驱动力的乘积；

f_g^i ——在溶液中 i 组分的溶解气体的逸度；

f_{eq}^i ——气体混合物在三相平衡压力下 i 组分的逸度；

A_p ——水合颗粒的面积。

水合物结晶的成长速度因水合剂的种类不同而有显著差别，其中以 R-21 水合物结晶的成长速度为最大。R-21 水合物结晶的成长的线速度可由式 (12-12) 表示：

$$dr \cdot d\tau = 0.2c^{-\frac{2}{3}} Q^{\frac{2}{3}} \quad (12-12)$$

式中 r ——晶粒的平均直径，mm；

τ ——滞留时间，h；

c ——淤浆浓度，(体积)%；

Q ——有效热量，kcal (h·L) (1cal=4.184J)。

又在充分搅拌的条件下，丙烷水合物的生成速度是过冷却度的 2.2 倍。对于正丁烷及异丁烷，目前已证实，仅异丁烷能形成水合物，而正丁烷则不能形成水合物。当异丁烷同正丁烷混合时，若其中异丁烷的含量低于 72% (临界点)，将不形成水合物。这一现象对于使用丁烷混合冷冻剂的冷冻法很有实际意义，这是因为如果控制在此临界点以下，将达到只生成冰结晶，而防止水合物生成的目的。

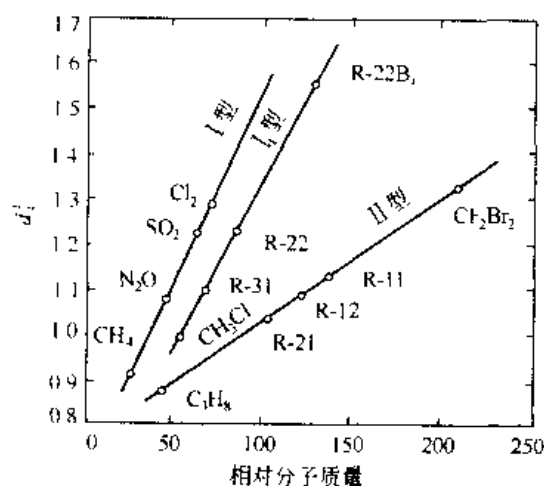


图 12-10 水合物结晶的相对密度

12.2.4.4 水合物结晶的相对密度

在淡化装置内生成的水合物结晶一般都很小，在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 粒径范围内。各水合物结晶的相对密度如图 12-10 所示。水合物结晶相对密度的测定值，与根据水合剂分子量及晶格常数计算的相对密度数值相等。

由于水合物结晶的相对密度与水的相对密度相接近，致使利用沉降或上浮形式进行分离产生困难，目前采用离心过滤方法分离。而分离方法的研究，仍是本方法的课题之一。

12.2.5 水合物法海水淡化^[12]

12.2.5.1 水合物脱盐过程

水合物形成时仅水分子从盐水中结合出去而盐仍留在溶液中，这是水合物脱盐的基础，水合物脱盐基于以下几个基本过程。

- ① 初始的海水脱气并冷却到形成合适的水合物的温度；
- ② 据水合物形成气体的性质，在所选压力下发生水合反应；
- ③ 分离水合物结晶，洗去盐水并溶化该结晶；
- ④ 所得的脱盐水以及浓盐水都进行脱气；

⑤ 调节水合物形成条件的温度和压力，之后气体循环。

12.2.5.2 水合物法海水淡化概况

水合物法海水淡化，目前尚处于小型试验阶段。1965年首次建成日产 76m^3 的水合物法海水淡化试验装置，采用丙烷为水合剂。水合物的分离及洗涤是采用旋风分离装置及对流洗涤装置（淡水自顶部下淋），但所得丙烷水合物的结晶很小（ $20\sim 40\mu\text{m}$ ），淡水纯度较差（ 1000mg/L 以上）。1966年又建立了 38m^3 的水合物法海水淡化试验装置，其流程如图12-11所示。在此流程中，海水经热交换预冷后，在反应器中同丙烷接触生成水合物，多余的丙烷被水合物生成热所蒸发而除去，含有水合物结晶的盐水淤浆经过滤、洗涤而得水合物结晶；然后同被压缩凝结的丙烷蒸气作用而分解成水和丙烷；再用倾泻法进行分离。将溶解在水及浓海水中的水合剂除去并加回收，以减少水合剂损失。此方法的优点是具有灵活性，除应用丙烷外，还可以应用其他水合剂，如R-12等。

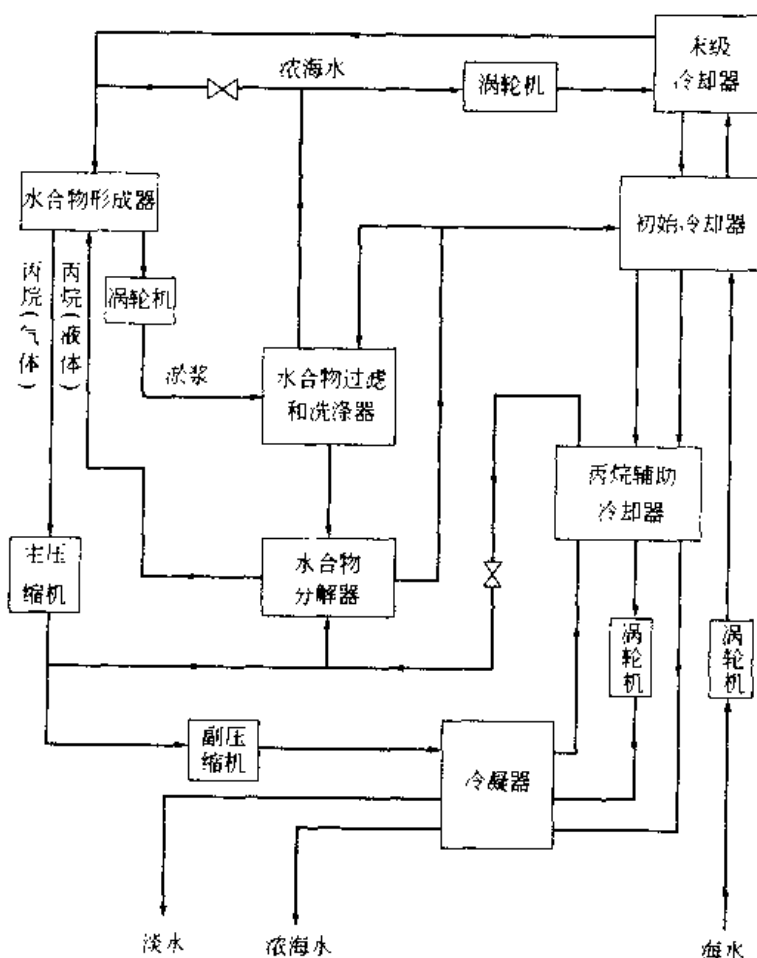


图 12-11 水合物法海水淡化试验装置流程

丙烷和 R-12 虽然价廉, 但结晶成长速度慢, 晶粒又小, 因而结晶的分离成为此方法实际应用的难题。为此, 又采用了结晶成长性能较好, 临界分解点接近常温、常压的 R-21 作为水合剂, 建成日产淡水 2.4m^3 和 24m^3 的水合物法淡化试验装置。图 12-12 所示为该淡化装置的流程。海水经脱气, 热交换后进入育晶槽, 与水合剂及部分回流的浓海水混合成水合物, 淤浆再进入离心机进行分离与洗涤。育晶槽的温度由压缩机的抽气使部分水合剂气化来控制。离心机分离出的浓海水, 部分回流, 其他经热交换器和水合剂回收塔后放出。经分离和洗涤的淤浆进入分解器, 由被压缩的水合剂气体进行分解, 产生的水合剂复至育晶槽循环

使用,淡水除部分作洗涤用外,其余经热交换器及回收塔后作为产品放出。此流程中,由于采用 R-21 水合剂,水合物的分离较容易。但由于 R-21 在水中的溶解度较大,因而回收水合剂的设备费用和操作费用较高。

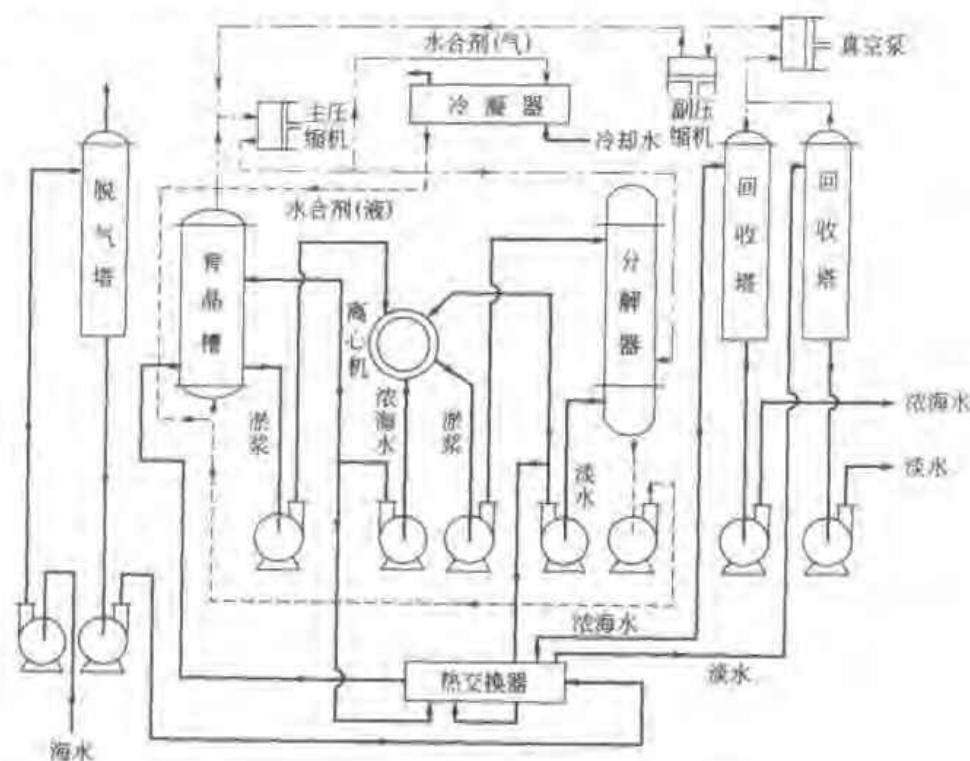


图 12-12 R-21 水合物法淡化试验装置流程

除此以外，还针对多种水合剂作了水合物生成条件的测定；在水中溶解度的测定；有关水合物结晶及作为该研究基础的冰结晶的研究；水合物结晶的分离和洗涤方法的研究等。但与其他淡化方法相比，水合物法的发展历史尚短，未解决的问题还很多，今后尚需进行各种工程方法的试验与研究，才能使该法进入实际应用阶段。

12.2.5.3 流化丙烷气水合物脱盐技术^[13]

该技术 (FPGH) 将水合物脱盐的上述的几个过程合并到一个塔中进行, 塔内包括 4 部分: 丙烷气水合物形成反应器、结构分离部分、多级结晶洗涤部分以及结晶分离和分解部分, 如图 12-13 所示。

海水先进入过滤器，并脱气，再经热交换器（在这里以脱盐水和浓盐水冷却），冷却的海水与结晶洗涤水混合，在该混合物中注入雾化的液体丙烷，这时反应中保持 1.7°C ， 490kPa 压力以利于水合物形成，并使成核继续增长，未反应的液体丙烷吸收水合热，保持反应器温度恒定，使流化床中反应不

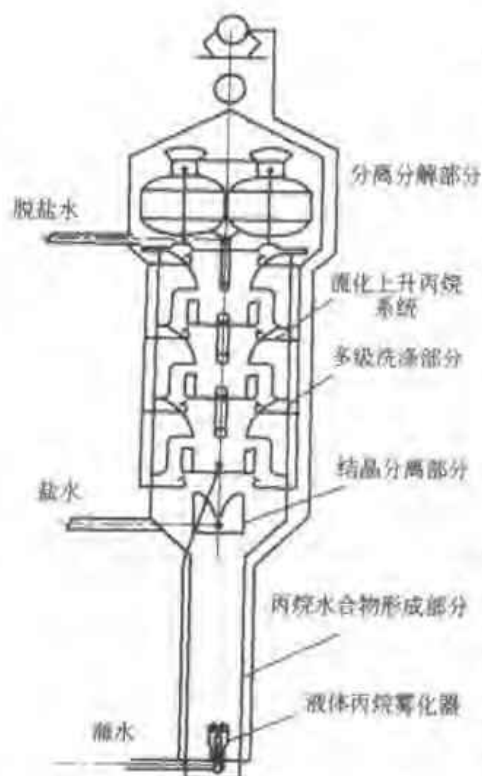


图 12-13 流化丙烷气水合物脱盐塔示意

断进行；基于水合物与盐水的密度差，使流化床中反应不断进行；基于水合物与盐水间的密度差，水合物上升到达结晶分离部分，并在流化丙烷气流下继续上升到多级水洗部分，洗涤的纯水来自最上层水合物分解部分，洗涤后的水如上所述与冷海水混合。

在分离和分解部分，洗涤后的结晶分别交替地到分离器和分解器中，以连续地分离和分解。

分解中产生的部分丙烷气被压缩到进气流化系统，其他丙烷气脱水、液化并再循环回水合物生成反应器中。

最终盐水和脱盐水都进行脱气去掉少量的丙烷。每生产 1m^3 淡化水要海水 4.3m^3 ，丙烷 143.8kg ，水合物生成（分解）热 $434\ 811.3\text{kJ}$ ，液体丙烷在反应器中蒸发热 374.11kJ/kg 。

12.2.5.4 水合物法优缺点

水合物法具有冷冻法的一切优点：耗能量低，不产生沉淀，腐蚀较轻等。此外，还有比冷冻法优越之处，即操作温度较冰结晶温度高，根据所用水合剂不同，操作温度在 $0.7\sim 13.4^\circ\text{C}$ 之间，因而较冷冻法能量损耗也更少。若能选择某种水合物，使其在中等压力及高于环境温度的条件下形成水合物结晶，则可省去辅助冷冻系统，而直接用冷水除去热量，这是该法的努力方向。

水合物法的缺点是结晶粒子易形成压缩性的结块，使结晶的分离、洗涤困难；所得淡水中尚残存微量水合剂，淡水水质也较差。

由于低能耗和设施紧凑的优点，在水合物脱盐方面不断有新的设计和专利。能耗仅消耗在冷却进料盐水、水合物分解、压缩水合物形成气体以及在操作压力下将盐水打入反应器，这一过程能耗大约在 $5\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^3$ 淡水。

由于水合物法别具特点，如选用氯甲烷和 R-12 作水合剂时，甚至可利用表层海水和深层海水的温差，使海水淡化费用降低，将来当有发展前途。

12.3 嵌镶离子交换膜压渗析

嵌镶膜是用阳离子高聚物电解质同阴离子高聚物电解质互相交错、组合而成的膜，因其构型如同嵌镶的图案，故称为嵌镶膜。有人曾用它作为生物模拟膜，自 20 世纪 70 年代以来，嵌镶膜正在以崭新面貌出现成为压渗析设备的主要部件。压渗析之吸引着人们的注意，是因为它有超过电渗析和反渗透的潜力，但是，目前尚未制得有实用价值的嵌镶膜^[34]。

12.3.1 嵌镶膜脱盐的基本原理

为了便于说明嵌镶膜的脱盐作用，先从纯水通过磺酸阳膜说起，当用压力使纯水通过阳膜时，膜中的解离离子（或称反离子，即 Na^+ 离子）因为受到水力推动，随水流作用方向移动，而其固定基团（ RSO_3^- ）则不能作同方向移动。已知 RSO_3^- 同 Na^+ 离子是异性相吸的，所以 Na^+ 离子只能作短距离移动。结果，在膜的下界面带正电荷（ σ^+ ），膜的上界面带负电荷（ σ^- ），从而产生流动电位差（或称静电位）。倘若把上述纯水换成盐水，当盐水受压向下流动时，膜中的反离子（即 Na^+ 离子）即随着压力方向移动，接着盐水中的 Na^+ 离子不断地补充反离子留下的空位，与此同时，盐水中的 Cl^- 离子因为受到膜中固定基团（ RSO_3^- ）负电荷的 Donnan 排斥（详见 3.4.7 节）和流动电位差（ σ ）的阻挡，则不能继续

随 Na^+ 离子迁移, 其结果是 Na^+ 与 Cl^- 离子的移动都受到抑制, 倘若使盐水继续受压流动, 则膜上面的盐水变浓, 膜下面的盐水变淡。倘若用盐水通过嵌镶膜, 如图 3-8 所示, 显而易见, 盐水中的 Na^+ 与 Cl^- 离子就如同下阶梯一样, 分别通过各自的通道迁到膜的下界面层, 并立即电中和, 再经扩散离开膜面, 结果在膜的下面变成浓水, 膜上面变成淡水, 因为嵌镶膜中的两个离子交换基团能分别为 Na^+ 和 Cl^- 离子的迁移提供通量, 所以脱盐效率高。

嵌镶膜的构型对于脱盐效果高低关系很大, 一张较为理想的嵌镶膜应具备下列条件: ①阳离子交换树脂和阴离子交换树脂各自所占的小区块宜从膜的上面通到膜的下面, 通道可以变曲, 但要上下贯通; ②阴、阳离子交换树脂的区块应尽量靠近, 以防止产生流动电位差, 否则流出来的离子电荷不容易呈电中和; ③各个小区块的尺寸应尽量小, 以便提高离子迁移效率, 但也不宜靠得太紧, 否则两种电荷相反的活性基有电中和的可能性, 其间距离在 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间; ④膜的厚度宜为 $100 \mu\text{m}$ 。

12.3.2 嵌镶膜的制造方法

早在 20 世纪 60 年代, 已有嵌镶膜问世, 例如使异相阳离子交换膜同阴离子交换膜边靠边地拼接。也有人用阴、阳离子交换树脂粒各半, 以嵌镶构型埋在硅橡胶膜中。到 20 世纪 70 年代, 制膜方法有了发展, 但与理想膜尚有差距, 下面介绍几种方法, 仅供参考。

12.3.2.1 丁苯橡胶膜

取丁苯橡胶 (苯乙烯占 46%) 25%、四氢呋喃 25% 及甲苯 30% 组成膜液, 在室温流延, 液层厚 $500 \mu\text{m}$ (干后为 $80 \sim 100 \mu\text{m}$), 于室温蒸发 5min, 先浸入甲醇 1h, 继而浸入乙醚-无水四氯化锡-二氯乙烷 24h, 用二氯乙烷、甲醇洗涤, 得交联底膜, 对此底膜按照两种工艺流程进行化学反应: ①氯甲基化、磺化、季铵化; ②磺化、氯甲基化、季铵化。最终得出后一种流程较好的论点。反应条件为: 用 1% 氯磺酸-四氯乙烷 200ml/g 于 0°C 磺化干膜, 用无水氯化锌-氯甲基甲醚 200ml/g 于 0°C 反应 8h 进行氯甲基化, 最后用三甲胺-苯溶液于 40°C 反应 5h。

12.3.2.2 相转化-交联法

相转化-交联法 (phase inversion techniques) 是在相分离法基础上发展起来的。其特点是利用一种高聚物电解质与另一种带有母体的高聚物配制成均匀膜液, 经过流延、干燥成为底膜。在此底膜中, 高聚物母体均匀地分散在前一种高聚物电解质里, 再进一步对膜进行交联及化学反应便可得到嵌镶膜。

例如, 取苯乙烯磺酸钠及 2-甲基-5-乙烯吡啶, 使它们分别与丁二烯共聚, 生成共聚物。研究者利用前者能溶于水, 后者能溶于醇的性质 (水与醇容易混溶), 故可方便地制成均匀膜液, 经流延、干燥, 尔后进行交联、季铵化, 即得嵌镶膜。

也可以取苯乙烯磺酸钠与 2-甲基-5-乙烯吡啶, 分别与丙烯酰胺共聚, 生成共聚物。同前所述, 把它们分别溶于水和醇, 再经混合、流延、干燥成型。可用甲醛作交联剂, 但不宜采用 HCl 气体交联, 以免发生吡啶环中氮的质子化作用, 导致聚 2-甲基-5-乙烯吡啶在残余水中溶解。最后, 对交联膜进行季铵化, 得嵌镶膜。

操作时, 取 2-甲基-5-乙烯吡啶-丙烯酰胺共聚物溶于甲醇, 另取苯乙烯磺酸钠-丙烯酰胺溶于水, 醇与水的质量比应为 3:1, 同时应调节这两种聚电解质有相同的体积, 以便使它们各自的区块为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 。也可以加入适量的聚丁二烯, 用以填补膜中可能出现的针孔。可以在多孔聚酯薄膜上流延成型, 蒸发溶剂 15~20min 后, 得到底膜。将此膜与聚甲醛同置于密闭式烘箱中, 于 160°C 加热进行气相交联反应数小时, 得交联膜; 再用氯甲烷于 85°C 季

铵化反应 2h, 即得嵌镶膜。此外, 也可把醛溶液 (含有 $K_2S_2O_8$) 事先加在刮膜液中, 最后对成型膜加热交联。

该法的优点是: ①操作比较方便, 能够制备较薄的膜; ②可以通过改变高聚物的分子量, 或加入表面活性剂, 调整两者区块的大小; ③可以通过加入溶剂造成必要的微孔及加入填充防止针孔; ④能任意改变膜的厚度, 以便调节水溶液的流量; ⑤可以通过控制蒸发速度或后处理条件 (时间), 使之生成不对称膜; ⑥通过控制交联度改变膜的溶胀度, 以及加入甘油润滑剂提高膜的可塑性等。用这种膜装在压渗析器中试验, 有一定的效果。

12.3.2.3 光聚合法

取苯乙烯、二乙烯基苯及引发剂 (二苯乙醇酮) 制成共聚物底膜, 将此底膜浸入含有引发剂的 1-乙烯吡啶中溶胀, 继而用光照射得接枝共聚膜, 再浸入溴丁烷于 45℃ 季铵化 48h, 最后浸入浓硫酸于 75℃ 磺化 15min, 得嵌镶膜。

另有辐照接枝法等。

12.3.3 压渗析淡化试验

有人曾用实验性压渗析淡化器对盐水进行脱盐试验, 该设备用 60 张乳胶型聚电解质膜 (膜总有效面积 $0.93m^2$) 及不锈钢网 (200 目) 式框板 (周边有布水道) 交替组合而成。组装方式分三级, 第一级进口为 13 张隔板, 第二级为 10 张, 第 3 级为 7 张。NaCl 进液浓度为 $0.049mol/L$, 于 $10.3MPa$ ($102atm$) 条件下, 在制取的水中 NaCl 浓度为 $0.0041mol/L$, 废水中 NaCl 为 $0.0574mol/L$ 。透过速度为 $0.356m^3 \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$, 产水量 $0.0497m^3 \cdot d$ 。该装置已间断运行多年。

12.4 冰山取水

1977 年 10 月 2~6 日在美国爱达荷州立大学召开了国际首次冰山用于淡水生产、气候改良及其他应用的会议, 会议上对用南极冰山供水的需求、用冰山进行微环境改善 (用于养殖)、用来发电和换热以及娱乐等方面都有一些文章进行评论, 有些涉及到技术可行性, 如冰山的勘测、特性、运输等, 也有的提到法律问题和对环境的影响, 但经济可行性还很难下结论, 由于这是一个涉及范围大的工程问题, 难于少数人去完成, 另外由于日后对环境问题的重视、脱盐技术的进步对冰山利用的兴趣渐淡。下面仅对冰山利用进行简要介绍^[1-4]。

12.4.1 开发冰山利用的出发点

地球上水资源仅 2% 为淡水, 而其中仅 1% 为液态, 99% 为固态的冰和雪, 南极占后者的 90%。南极每年产生冰山达数十万个, 部分被向北的海流带入大洋中溶化, 南极每年产生的冰大于溶化的冰山, 不会使冰山耗尽, 使地球失去平衡, 现在地球上许多地区缺水严重, 取冰山之水有需求。

取南极冰山, 不违反南极条约, 并可促进海洋学、气象学、冰山学、流体力学、海洋生物、海洋环境、海洋建造业等的发展和合作。

取南极冰山仅是融化的地点不同, 不像脱盐工厂对环境有负影响 (盐度和温度升高), 且经济上不比其他淡化法昂贵。

冰山的探测、定位、拖运及运输中的保护等是可行的。

12.4.2 冰山的探测

已知在南极有许多冰架可产生冰山, 分别漂流于大西洋、太平洋和印度洋。而合适大小的冰山为 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \text{ m}^3$, 即 1200~1400m 长, 300~500m 宽, 250~300m 深 (图 12-14, 图 12-15), 所以用卫星进行定位和初步探测, 之后由特定装备的船进行现场观测, 也可以在冰山上放置传感器进行必要的监测和监控。

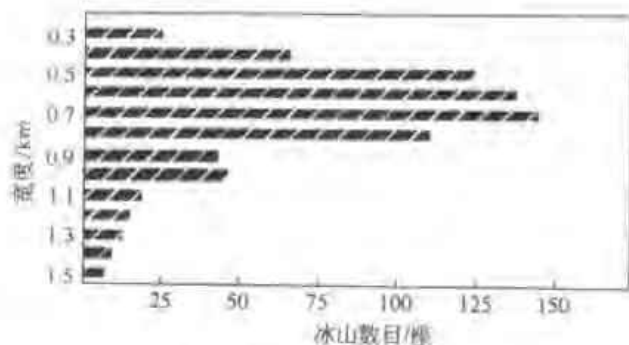


图 12-14 冰山的宽度分布

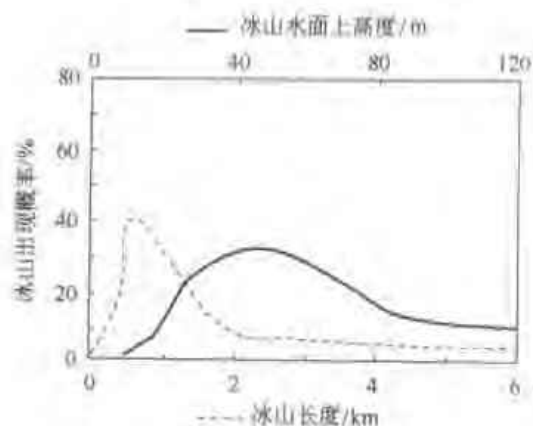


图 12-15 冰山长度和高度的分布

12.4.3 冰山的运输和保护

设最小的冰山 $1 \times 10^8 \text{ m}^3$, 取最佳航速 1 节 (1 海里/h = 1.853km/h), 拖力要 600~700t, 以现有最大拖船 (拖力 125t), 要 5~6 艘才行, 所以建造 200t 拖力以上的拖船甚至核能驱动的拖力 1000t 的拖船是必要的。冰山拖船的初部设计如图 12-16 所示, 图 12-17 所示为冰山的拖曳示意。

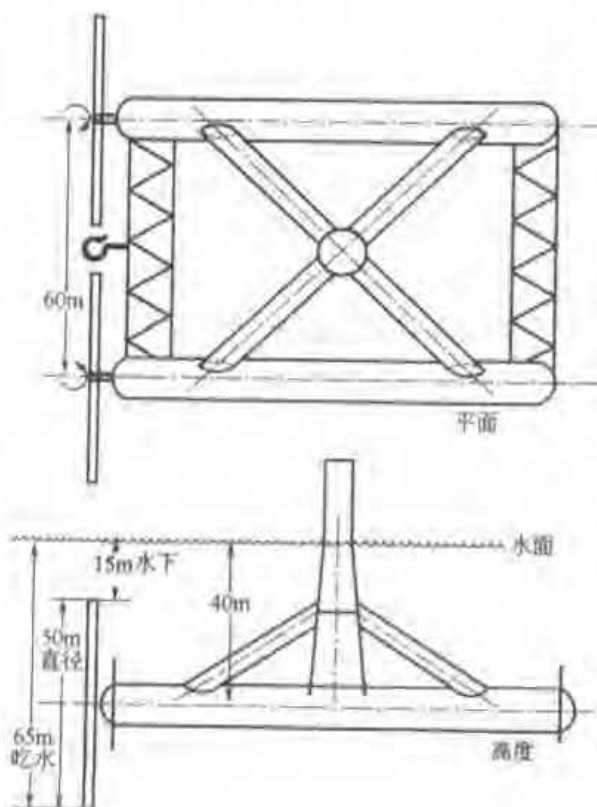


图 12-16 冰山拖船的初步设计

设运输路程 6000 海里 (1.1 万多公里), 则在海上时间要 9 个月, 若无任何保护, 在冰山到达目的地后, 几乎无实际意义, 所以必须进行保护, 以减少太阳、温海水、波浪作用等引起的融化, 防止在运动和移动中的摩擦, 这需将冰山置入一几乎无热交换的冷水池中, 池的外壳有隔热作用, 同样运输中还应防止冰山的崩裂和消融塌方。

12.4.4 冰山淡化厂

冰山到达目的地后, 厂址也很重要, 应离岸越近越好, 能锚固定, 防止潮汐、风浪和拉动作用。

冰山溶化也不容易, 方法有向空气中喷水热交换, 与海水进行热交换, 用太阳池加热海水后热交换, 与脱盐后的海水热交换或

脱盐的淡水来融化,也可利用工业过程的废热来融化冰山……融化的冰山水可用管子输送到岸上,也可用专门的船运输。在融化和运输过程中应尽力防止淡水流失。

12.4.5 经济性

基于最差的设想情况,对 $1 \times 10^6 \text{ m}^3$ 的冰山建厂约为 0.9 亿美元,而脱盐厂要 2 亿美元,再考虑拖曳消费,估计成本为 0.6 美元/ m^3 淡水,而脱盐厂成本 0.8 美元/ m^3 淡水。若冰山再大,拖力再大,价格更便宜。Cicero 提出拖曳冰山的经济性(表 12-7)。

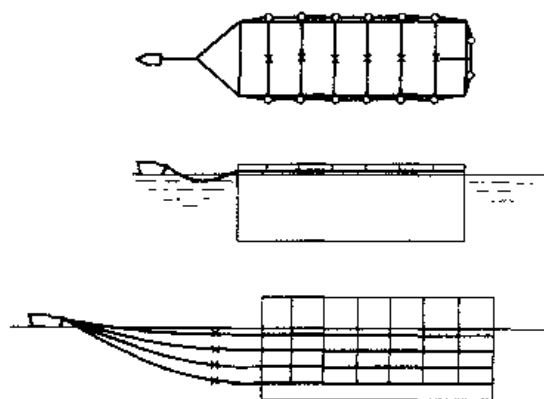


图 12-17 冰山的拖曳示意

表 12-7 拖曳冰山的经济性

项 目	方案 1	方案 2	方案 3
冰山大小 km^3	1.0	0.5	0.1
每天产水 $\times 10^6 \text{ m}^3$	2.2	1.2	0.2
所需投资 亿美元			
1. 冰山水	6.575	4.055	0.884
2. 脱盐水	18	10.64	2
操作费用 $\text{mills} \cdot \text{m}^3$			
1. 到 Aden(垂丁)	60	78	312
2. 到 Jeddah(吉大)	202	232	527

① 1mill 为千分之一美元。

1951 年 John Lsaacs 提出用南极冰山作为洛杉矶的辅助水源,实际上 19 世纪末秘鲁就用南极冰山作为冷却和淡水源。Lsaacs 想像用几条拖船产生 8000HP(马力)的拖力拖动 2.56 km^3 的冰山,行程 1600km 到洛杉矶,前半段工程可利用 Humboldt 寒流,到洛杉矶要 1 年,体积减少一半,设拖曳费 100 万美元,而产生的水要 1 亿美元,考虑加工输送等到洛杉矶客户要 0.003 美元/ m^3 。而自来水价格 0.02 美元/ m^3 。若借助风和海流运送冰山到秘鲁或澳大利亚的沙漠区域价格更便宜。

1973 年美国国家科学基金会支持 John Hult 和 Neil Ostrander 研究南极水山用于美国西南部的潜力,他俩的结论是到洛杉矶客户要 0.01 美元/ m^3 。这是自来水价格的一半,而且卫星探测结果冰山大多数长 1~2km,宽 0.5~0.8km,这比假设的小得多。

进而虽然南极条约中没有提及冰山,但若任意取冰山,其后果难以想像。

冰山运输中裂开而融化的可能性很大,另外冰山下的隔热围层在湍动状态下很难保证无损,运输中海流和波浪的影响也不很清楚。

如何使冰山变为可用的淡水?有的提出用加热的电缆,有的提出用爆炸,用坝围之,但没有一项被令人满意地接受。

近几年来,在这方面报道甚少。

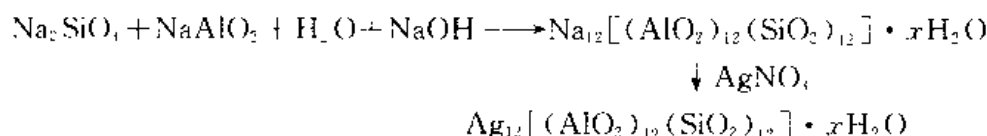
12.5 应急救生离子交换药剂

离子交换法脱盐有许多专著和相关书刊的详细论述,在此不再赘述。

目前离子交换法在海水淡化方面的惟一实际应用,是利用应急救生的离子交换药剂由海水制取少量饮用水,以解决飞机失事和船舶遇难落水人员的应急用水。此法在军事上具有一定意义^[21]。

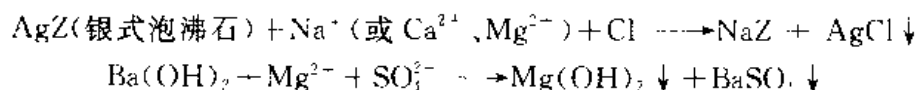
应急救生离子交换药剂的主要成分是银式泡沸石以及无水氢氧化钡、强酸性氢型阳离子交换树脂、活性炭和石墨等。将上述组分混压制成块,置于一个带有过滤装置的塑料袋内,即成应急救生离子交换药剂制成品。

银式泡沸石是人工合成的无机离子交换树脂。其制法是:由硅酸钠和偏铝酸钠反应,生成钠式泡沸石,然后以硝酸银转型而成。反应式如下:



其他高交换容量的离子交换树脂,也可以替代银式泡沸石,作为药剂的主要成分。

应急使用药剂时,先使适量海水与药剂在塑料袋内振荡接触,此时氢型酸性阳离子交换树脂吸水膨胀,促进整块药剂崩解,扩大与海水的接触面积,银式泡沸石则除去海水中的氯、钠、钙、镁离子。而氢型强酸性阳离子交换树脂也能除去钠、钙、镁等离子。氢氧化钡的作用是除去镁、硫酸根离子,这些作用如下列反应式所示:



由于上述反应,海水中的主要成分(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子)都成为不溶性的沉淀物,这些沉淀物经塑料袋内的过滤装置分离除去后,滤过水便是可供饮用的淡水。

药剂中的活性炭是起脱色除臭作用。石墨的作用仅作为压制的脱模剂。

12.6 溶剂萃取淡化

某些液体有机化合物与水合物有些相似,它在一个温度下能从盐溶液中萃取水,而在另一温度下则放出水。

胺类特别是仲胺和叔胺具有满意的溶解度与温度的关系,它们的溶解热大约在 104.50J/g (与水的熔化热和汽化热比较相当小)。用胺类萃取海水要求用软化法除去镁,因为溶剂的碱性高,可能引起镁盐沉淀。

溶剂萃取原是分离低浓度组分的一种方法。1953年才开始用于分离海水中的盐和水。这是各种淡化方法中能量转换最经济的一种方法,但在其他方面还存在一些有待解决的问题,所以至今仍处于中间工厂的试验阶段,最大的装置为日产淡水 77t 。^[22]

12.6.1 溶剂萃取法的基本原理

溶剂萃取法用于海水淡化有两条途径,一是利用萃取剂除去海水中的盐而得淡水。鉴于海水组成的复杂性,至今还不能应用少数几种溶剂,很简便地达到这一目的。另一途径是用

萃取剂萃取出海水中的水，再使溶剂与水分离而得淡水。这是目前实际采用的方法。

分离萃取剂的溶剂与水，主要是利用水在溶剂中的溶解度随温度急剧变化的特性。即在溶解度大的温度范围内进行萃取，再改变至另一溶解度小的温度范围内，使水从溶剂中分离出来。图12-18所示为一个较典型的溶剂溶解度曲线。由图中可以看出，如果萃取温度为 38°C ，则溶剂中溶解有近30%的水（A点）；随着温度升高，水在溶剂中的溶解度沿AB线下降，当温度升至 75°C 时，溶剂中仅溶解8%的水（B点），多余的水就从溶剂中分离出来（C点）。将水中的少量溶剂分离回收后即可取得淡水。

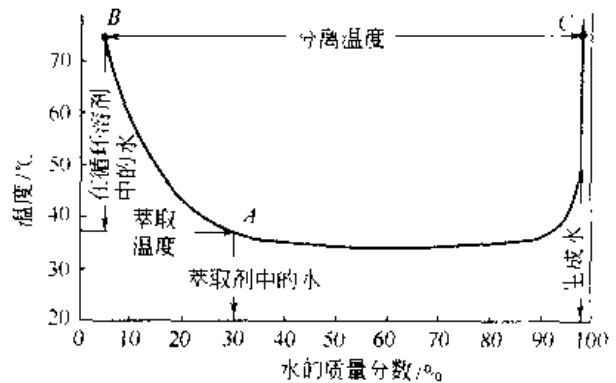


图 12-18 萃取法中典型的溶剂溶解度曲线

另一种分离溶剂与水的方法，是加入某些盐析剂（如丙烷等），使水与溶剂的结合能减弱，而将水从有机相中分离出来。

二次萃取法也可用于海水淡化。第一次用亲水的极性溶剂，如正丁醇，来萃取海水中的水。正丁醇可萃取其本身质量80%的水，而水相中仅有痕迹量的正丁醇。第二次再用憎水溶剂，如苯、乙烷等来萃取第一次的萃取剂，并使淡水析出。两种溶剂可经分馏分离后循环使用。

12.6.2 萃取剂的选择

到目前为止，已知的萃取剂均为有机溶剂，而能萃取水的有机溶剂，主要是利用溶剂分子能与水形成氢键的原因。而根据形成氢键的条件，就要求溶剂的分子含有强电负性的原子或基团。属于这一特性的溶剂，包括多种酯、醛、酮、醇、醚及胺等。它们都具有强电负性的原子或基团，如氧、氮、磷等均能与水分子形成氢键。根据对几百种溶剂进行试验的结果，发现含氮化合物，特别是一些胺类，具有较好的性质。一些胺类化合物的溶解度曲线如图12-19所示。

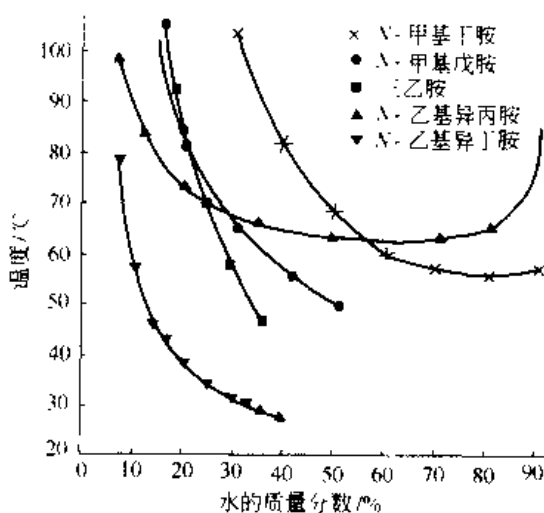


图 12-19 一些胺类化合物的溶解度曲线

由图可看出，各种胺类都具有一定的溶解度，但互相差别很大，并不是所有胺类都能作为海水淡化的萃取剂。如N-甲基丁胺与N-甲基戊胺虽然都具有萃取水的能力，但前者温度升高时，溶剂中仍保留有较多量的水；而后的溶解度曲线趋于垂直，虽然温度改变很大，溶解度的改变并不大。所以都不是萃取法的理想溶剂。三乙胺、N-乙基异丁胺与N-乙基异丙胺则可以作为萃取剂用。三乙胺适合较低温度下操作，N-乙基异丙胺适合较高温度的操作。

萃取剂的选择是溶剂萃取法的关键。由于还没有找到一种理想的萃取剂，因此还不能进入大规模的应用阶段。现有的溶剂，在水中都有一定的溶解度，致使部分溶剂损耗影响淡水水质。因此，寻找新的萃取剂，仍是这一方法的研究重点。理想的萃取剂，应能满足下列条件：

- ① 溶解水的性能好，且溶解度随温度改变显著；
- ② 萃取剂在水中溶解度小，相分离效果好；
- ③ 萃取性能受原水的含盐量影响小；
- ④ 回收容易；
- ⑤ 毒性小；
- ⑥ 价格低廉，来源容易。

12.6.3 混合萃取剂

为使溶剂萃取操作能在所需的指定温度范围内进行，可以采用混合溶剂进行萃取。混合溶剂中应用最多的是三乙胺-甲基二乙胺体系。图 12-20 所示为这一混合体系的溶解度曲线。三乙胺的萃取温度为 18°C ，甲基二乙胺的萃取温度为 55°C ，当两者按不同比例混合时，萃取温度就可以在 $18\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间进行选择。所以混合剂的作用，使本方法有良好的适应环境温度的能力。

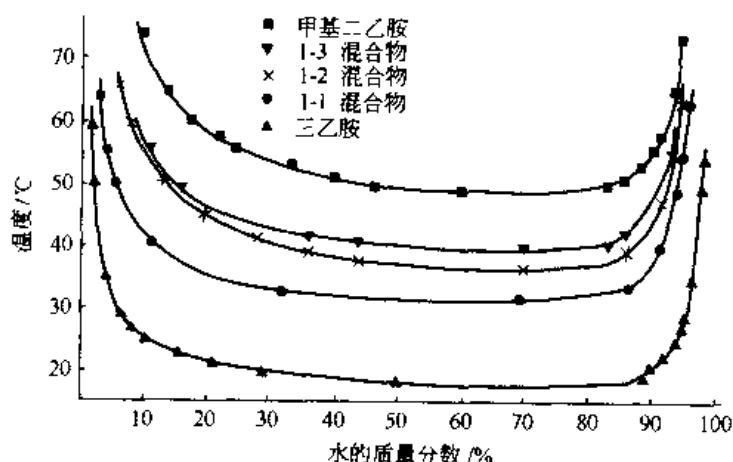


图 12-20 混合体系的溶解度曲线

1-3、1-2、1-1 混合物为混合比例不同的甲基二乙胺与三乙胺的混合物

12.6.4 原水含盐量对萃取性能的影响

原水含盐量对萃取剂的萃取性能有较大的影响。图 12-21 所示为不同浓度的氯化钠溶液中水在二异丙胺中的溶解度。所以溶剂萃取法用于稀盐水要比浓盐水效果好。现在一般认为，用于 $5000\sim 10\,000\text{mg/L}$ 的咸水淡化比较适宜。

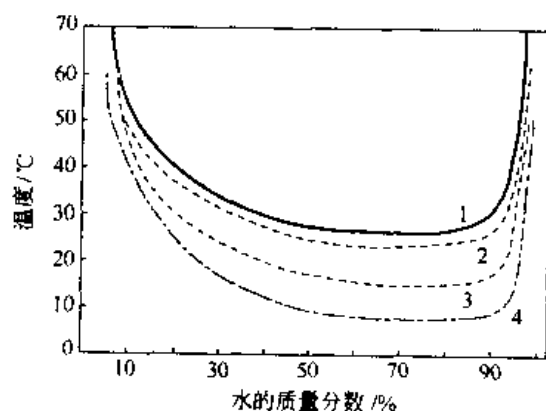


图 12-21 不同浓度的氯化钠溶液中水在二异丙胺中的溶解度

1 0% NaCl; 2 1.0% NaCl; 3 5.0% NaCl;
4 10.0% NaCl

12.6.5 萃取剂的回收

除大部分溶剂循环使用外，淡水和浓盐水的溶剂也需回收，这样可以减少萃取剂的损耗，同时有利于提高淡化水质。现在一般用水蒸气汽提法进行溶剂回收。图 12-22 所示为应用三个汽提塔的汽提体系的流程。其中两个塔用于汽提淡

水, 一个塔用于汽提浓盐水。塔底由蒸汽加热, 而塔顶逸出的混合蒸汽可用于加热后一塔。回收的混合蒸汽至萃取体系循环使用, 淡水与浓盐水经热交换后放出。

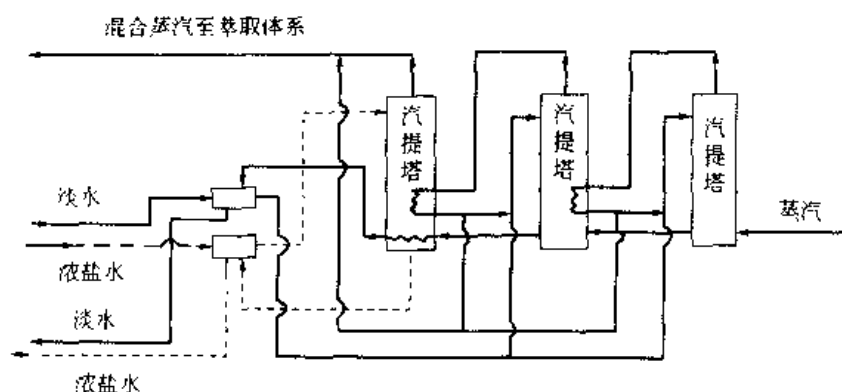


图 12-22 应用三个汽提塔的汽提体系的流程

含有 3200mg/L 二异丙胺的水, 经上法汽提后, 浓度降至 2.5mg/L, 作为饮用水, 已不至于引起脂肪胺中毒。

12.6.6 盐析剂

盐析剂的作用是破坏溶剂-水的氢键结构, 因此, 非极性溶剂, 例如低沸点烃(丙烷、丁烷)及苯等都可用做盐析剂。图 12-23 与图 12-24 分别为二异丙胺-丙烷-水体系及正丁醇-正丁烷-水体系的盐析效应。由图可见, 随着盐析剂量的增加, 水层的量也随着增加。

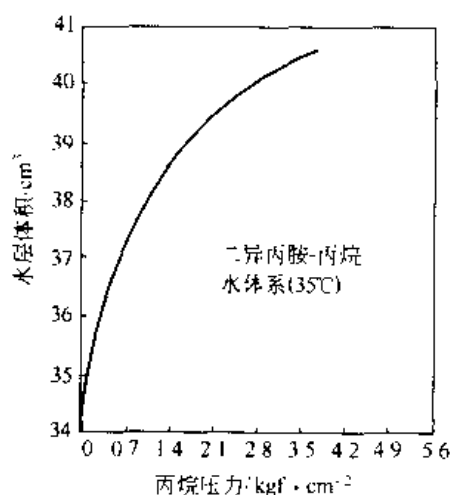


图 12-23 二异丙胺-丙烷-水体系的盐析效应
1 kgf·cm² = 98.0665 kPa

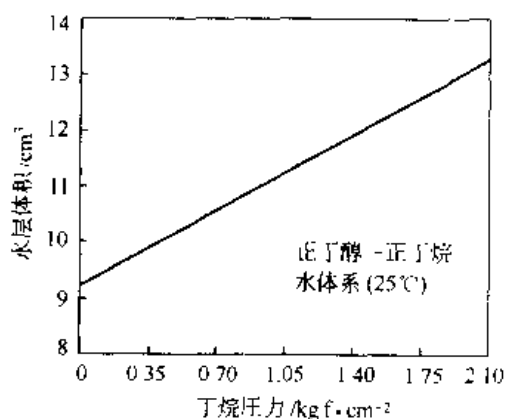


图 12-24 正丁醇-正丁烷-水体系的盐析效应

选用的盐析剂, 除需考虑到能有效地打开溶剂-水的氢键结构外, 还要来源容易, 成本低廉。

12.6.7 溶剂萃取法海水淡化过程

一个典型的溶剂萃取法海水淡化流程如图 12-25 所示。海水从萃取塔的上部进入, 溶剂从萃取塔的底部进入而与水逆流接触。离开萃取塔的温度为 T_1 的萃取液分成两路流入热交换系统, 分别与溶剂及分离的水进行热交换, 并在进入相分离器前用蒸汽加热至分离温度

T₂，相分离器流出的淡水经汽提器除去少量的溶剂后得淡水（在采用回流情况下，部分淡水在进入汽提器前由萃取塔上部流入）。溶剂则进入热交换器冷却后循环使用。排出的浓海水中的溶剂回收，可用汽提法，也可采用活性炭吸附。整个过程由萃取、分离与溶剂回收三部分组成。

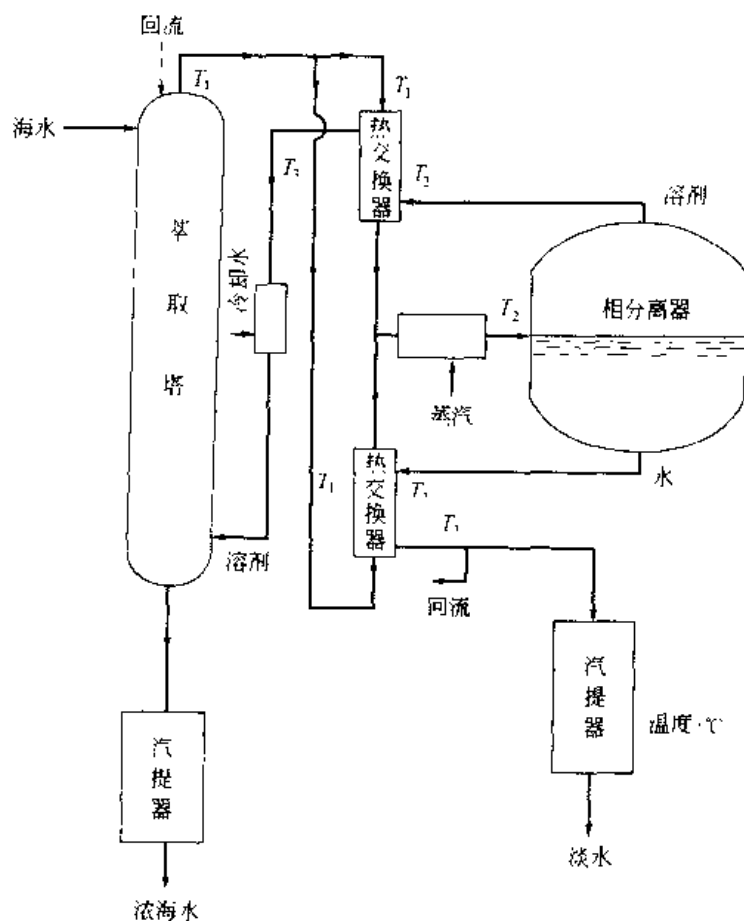


图 12-25 典型的溶剂萃取法海水淡化流程

图 12-26 与图 12-27 所示为另外两种工艺流程的实例。前者是以三乙胺作为萃取剂的低温溶剂萃取法的类型。流程与直接接触冷冻法类似，利用压缩机的抽气与压缩作用，使部分溶剂蒸发，在萃取塔中，将经热交换器后的溶剂降温至萃取温度。萃取液经热交换后，在分离器中被由压缩冷凝所放出的潜热回温至分离温度。后者是以甲基二乙胺作为萃取剂的高温

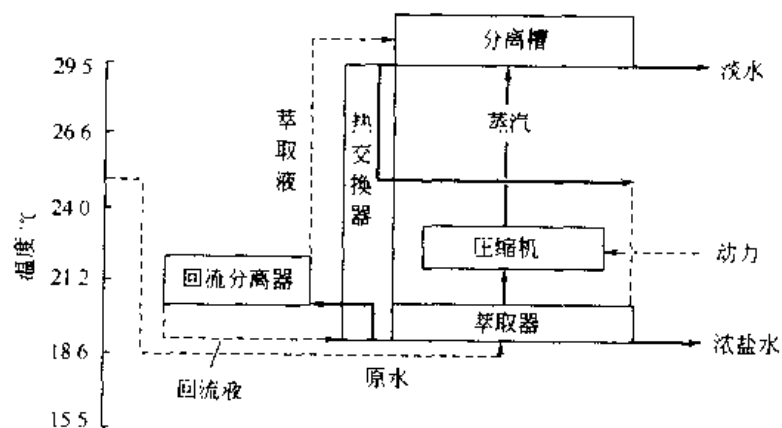


图 12-26 以三乙胺作为萃取剂的低温溶剂萃取法流程

溶剂萃取法的类型。主要是利用涡轮机与压缩机放出的热量使萃取液升温与分离。

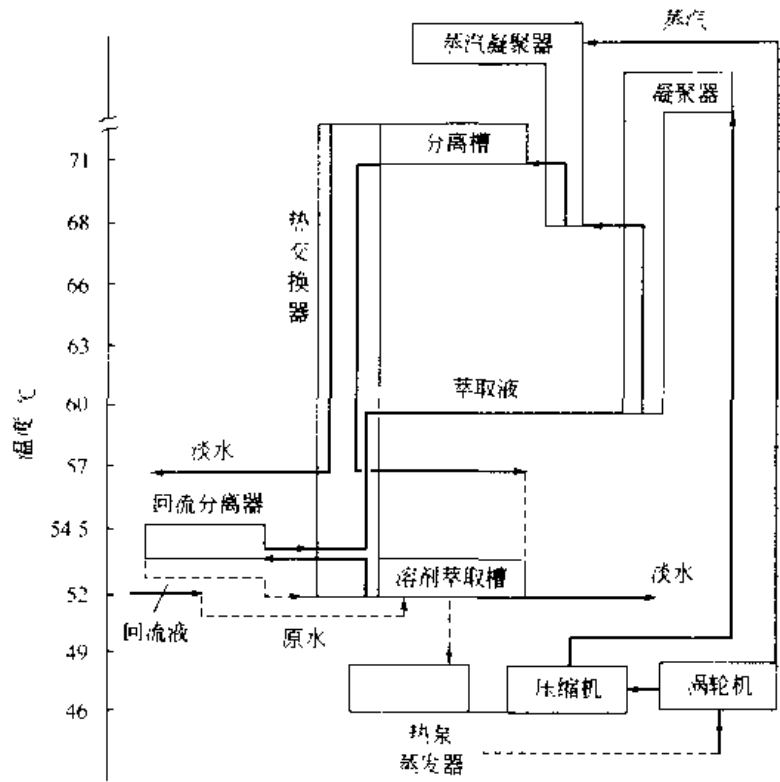


图 12-27 以甲基二乙胺作为萃取剂的高温溶剂萃取法流程

图 12-28 为采用闪急蒸馏方法的萃取法流程。利用分离器流出的高温溶剂，在闪急蒸馏器中闪急汽化，由于盐析剂（如丙烷）的蒸发，使溶剂能萃取更多的水。从闪蒸器流出的溶剂，与原水混合，原水将溶剂冷凝，进入逆流柱。从逆流柱流出的萃取液，自闪蒸器的顶部进入，逐级蒸发与萃取。最后流出的萃取液，在热交换器中与汽提回收部分过来的蒸汽及回收溶剂混合及加热。温度升高，丙烷凝结盐析，促使水与溶剂分离。淡水及浓盐水至回收系统进行溶剂回收。该流程的优点是热量利用充分，经济效益较高。

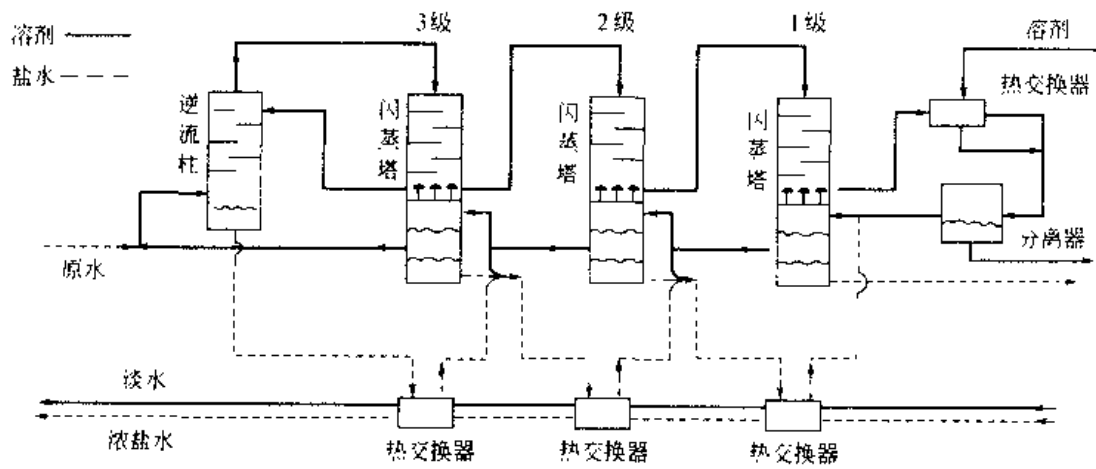


图 12-28 采用闪急蒸馏方法的萃取法流程

12.6.8 溶剂萃取法的优缺点

溶剂萃取法是液-液相之间的转换过程，操作温度在室温附近，所以有胜于其他方法的

一些优点。但由于尚未找到理想的溶剂,因此也存有若干问题。

优点

① 能充分的利用廉价能源。由于操作在室温附近,且过程中的温度变化约 20°C 左右,所以可利用低温能源,如太阳能、工业废蒸汽,废可燃气,以至于工业放出的冷凝水也可用于萃取法的能源。

② 适应环境能力强。采用混合萃取剂,使萃取温度可以在 $18\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间自由选择,能适应不同季节或地区应用。

③ 能量转换少。液-液的相变潜热比结晶法中低 4 倍,使过程能量损耗少。

④ 腐蚀与结垢较轻,要求的材料标准较低。

缺点

① 萃取性能随原水含盐量增加而下降,原水浓度仅以 $2000\sim 10\,000\text{mg/L}$ 为宜,萃取率也仅为 $30\%\sim 35\%$;

② 胺类溶剂促使水的 pH 值升高,易使原水中的镁沉淀,所以需预处理除镁等。

③ 淡水及浓盐水中都溶有少量溶剂,必须增设溶剂回收设备。

12.7 海水淡化方法的组合

各种淡化方法,都有各自独特的优点,也存在不同的缺点。为了充分发挥各方法的特长,合理利用能量,提高淡水产量和降低淡化成本,将不同淡化方法进行组合应用,是目前海水淡化发展的方向之一。

淡化方法组合的形式可有三种,即方法本身的组合及方法之间的组合、发电-淡化组合及发电-淡化-综合利用组合^[12]。

12.7.1 方法本身的组合与方法之间的组合

方法本身的组合,是在反渗透法与电渗析法中普遍使用的。经组合后,易获得最佳工艺参数,提高分离和浓缩效果。

图 12-29 所示为多个多级闪急蒸馏本身的组合,也称为多效多级闪急蒸馏。海水经蒸发后,再返回到前一效进行热交换,重复进行蒸发。其优点是海水的浓缩率高(表 12-8)。在多级闪急蒸馏中,浓缩率一般仅为 1.4 左右,海水循环量大,能量利用率较低。其浓缩率不能进一步提高的原因,是为了防止硫酸钙沉淀的析出。进行多效组合后,则可控制各效的浓度和温度,防止硫酸钙沉淀析出。如使第一效的浓缩率减低,则相应的操作温度就可比单效

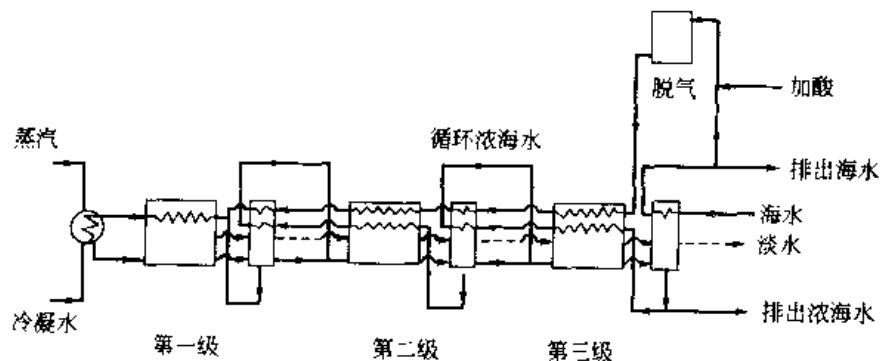


图 12-29 多个多级闪急蒸馏本身的组合

时提高。当操作温度由前往后逐级降低时，再使浓缩率逐步提高，如此可避免硫酸钙析出。

表 12-8 多效多级闪急蒸馏法的效数和浓缩率的关系

效数	浓缩率	日产 10 万 t 淡水所需海水量 t	效数	浓缩率	日产 10 万 t 淡水所需海水量 t
1	1.4	362.500	3	2.1	192.700
2	1.7	251.500	4 以上	3	133.300

多效组合的另一优点是热量的利用率高。一般多级闪急蒸馏法的造水比约为 8~10，多效组合的造水比可达 20 以上，如果前处理除去硫酸钙，则最高操作温度可达 176.7℃，热利用率能进一步提高。

由于多效多级闪急蒸馏的浓缩率和热交换效率高，可使总淡化过程中补给海水的前处理费用降低约 50%，预热面积节约 20% 左右。

各种淡化方法之间的组合也有多种形式。主要是闪急蒸馏与其他方法之间的组合，如多级闪急蒸馏与反渗透法、蒸汽压缩法、冷冻法的组合等。图 12-30 所示为反渗透法与多级闪急蒸馏法的组合，高压蒸汽驱动涡轮机直接带动高压泵，进行反渗透法淡化。从涡轮机热电厂排出的低压蒸汽，再用做多级闪急蒸馏法的热源进行淡化。这样就使能量得到合理利用，且避免能量转化过程的损耗。如果将反渗透法中的高压泵代之以压缩机，则就可进行多级闪急蒸馏与蒸汽压缩蒸馏或冷冻法的组合。图 12-31 与图 12-32 所示分别为蒸汽压缩蒸馏与多效蒸馏、蒸汽压缩蒸馏与多级闪急蒸馏的组合。

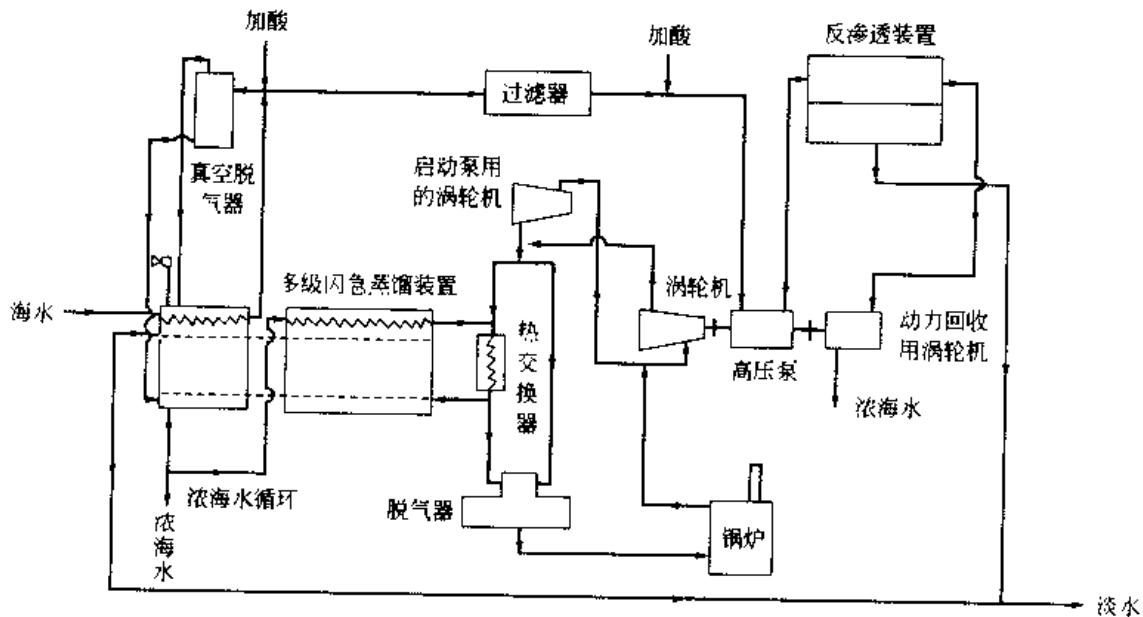


图 12-30 反渗透法与多级闪急蒸馏法的组合

图 12-33 为多级闪急蒸馏法与多效蒸馏法组合流程。日产淡水 9500t，采用 15 效蒸馏与 50 级闪急蒸馏相组合的装置。海水作为多效蒸馏末效的冷却水，然后一半排出，另一半进行预处理后进入多级闪急蒸馏的最后一级，再逐级预热，从 18.3℃ 升温至 119.2℃。在第一级再经蒸馏加热到 126.6℃，然后开始闪急蒸发。一部分海水送入多效蒸馏的第一效进行蒸发，其流出的海水再回到闪蒸室，与闪蒸后的浓海水混合送入下一级进行闪蒸。一般是每 3~5 级闪蒸与一效相结合。由于多效蒸馏取得的淡水用于预热海水后，再和多级闪急蒸馏所得的淡水混合，即得产品淡水。这种组合的特点也即是把多效蒸馏中各效的浓海水，送入多级闪急蒸馏相适宜的闪蒸室中作预热处理后，进行循环操作的一种方法。优点是热利用率高。

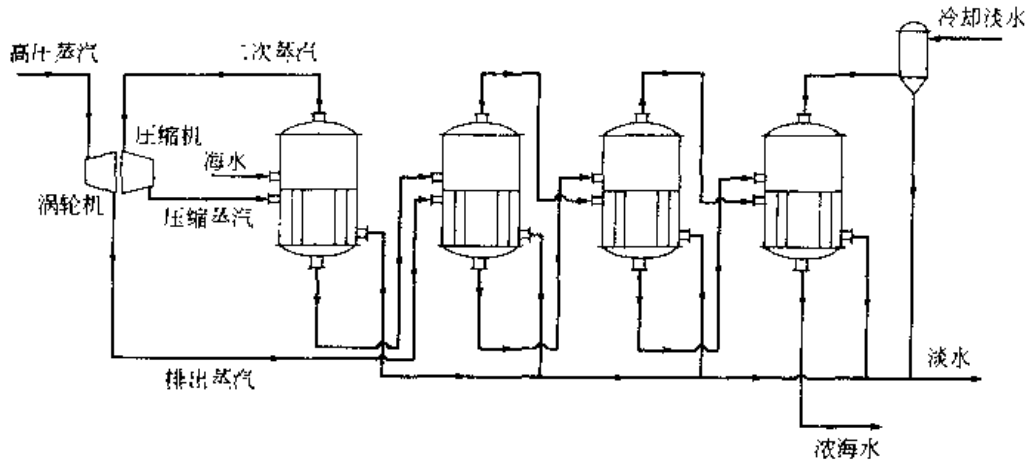


图 12-31 蒸汽压缩蒸馏与多效蒸馏的组合

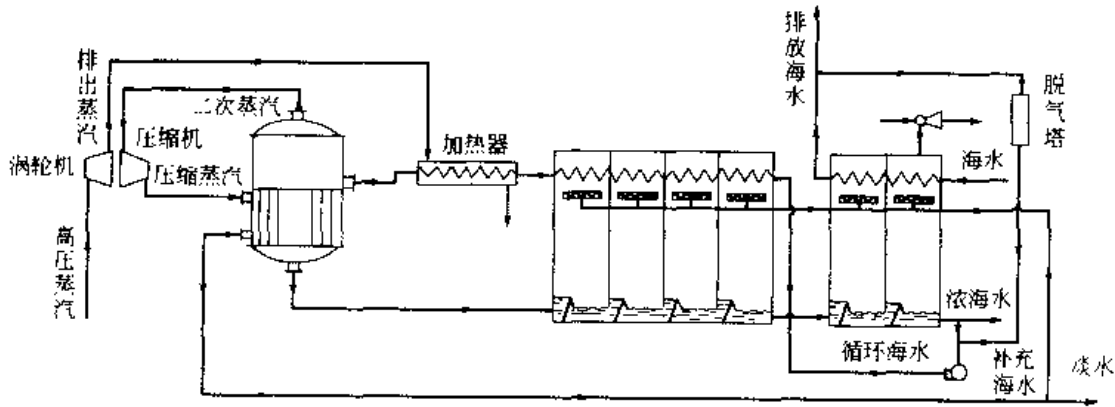


图 12-32 蒸汽压缩蒸馏与多级闪急蒸馏的组合

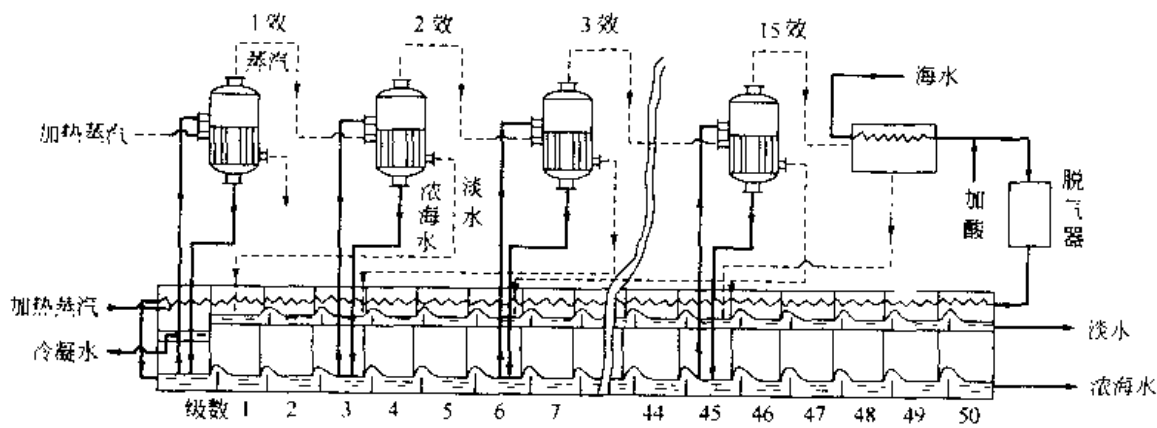


图 12-33 多级闪急蒸馏法与多效蒸馏法组合流程

12.7.2 发电-淡化组合

根据环境的能源条件，选用合适的淡化方法，进行淡化与动力的组合，是提高能量利用率的一个重要方面。如在发电过程，有大量的废热，一般火力发电至多有 40% 的热能转变成电能，约有 50% 的热能损耗于冷却放热。如果将发电厂的余热用于海水淡化，使废热有效利用，就能使淡化的成本降低一半左右。此外，为防止大气及环境污染，一般火力发电

厂，特别是原子能发电厂，都距人口密集的供水地区较远。发电与淡化结合，即可保证锅炉及电厂的其他用水，也可减少远距离送水的设备和操作费用。

根据电力与用水的情况不同，此种组合又有三种形式（图12-34）。

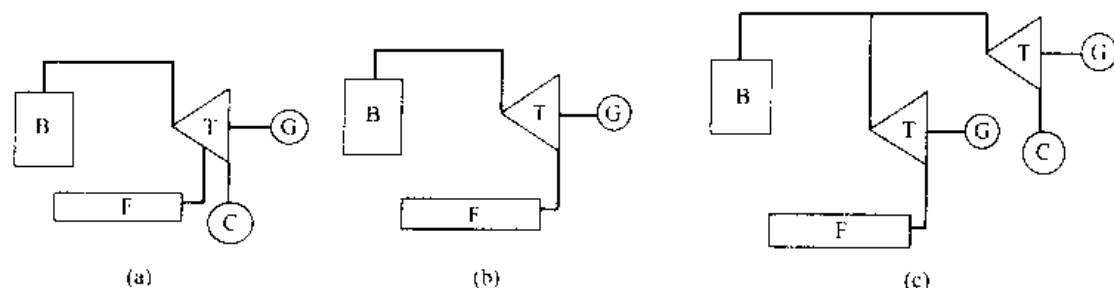


图 12-34 蒸汽轮机发电-多级闪急蒸馏法组合

(a) 汽轮机的抽气利用；(b) 汽轮机排气利用；(c) 两组汽轮机
B—锅炉；C—冷却器；F—闪急蒸馏；G—发电机；T—汽轮机

图12-34(a)为利用汽轮机抽气的潜热，加热海水进行多级闪急蒸馏法淡化。此种组合的形式是以发电为主，生产一定量的淡化水供锅炉及电厂其他部分使用。特别是能够进行负荷调节，对于用电与用水有变动的情况很适用。

图12-34(b)的组合方式适用于产水量大的情况。高压蒸汽用于发电，排出的低压蒸汽用于淡化。其特点是热利用率高，所排出蒸汽的约50%的热量全可用于热海水进行淡化，淡水的成本很低，此法最适用于连续用电、负荷变动少的场合，缺点是不能达到互相调节的目的。

图12-34(c)的组合是结合前两者的特点，既能生产较多量淡水，又能进行互相调节控制，操作弹性好，能适应水、电用量随季节变化而变动的情况，也能作昼夜用电量不同时的互相调节。对于原子能发电的大型化装置，此种组合方法更为合适。

图12-35所示为发电总量为100万kW和日产淡水为50万t的原子能发电与海水淡化相结合的一种设计方案。这是目前淡化装置大型化研究的主要方向，由该流程生产的淡水，则可使淡水的费用降低到自来水费用的水平。但工艺中要防止因放射性漏泄而影响水质。

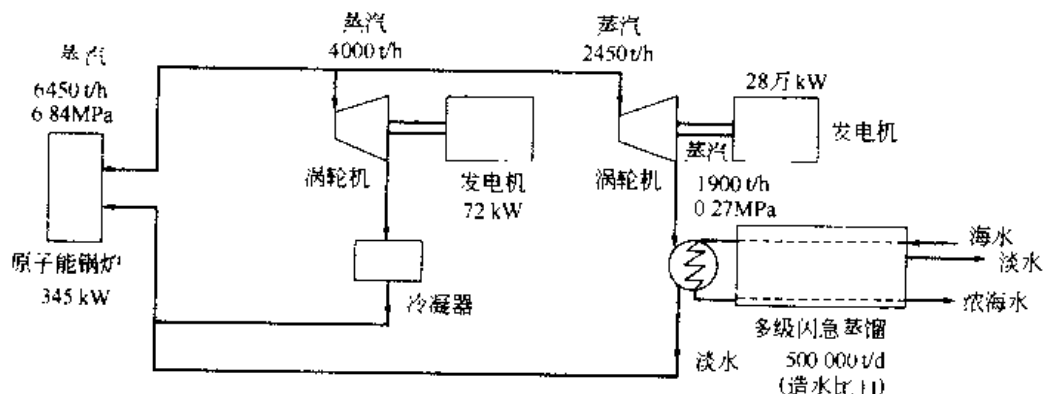


图 12-35 原子能发电与海水淡化组合

除上述的组合形式外，还有发电与反渗透或电渗析的组合（图12-36）。目的是为了充分利用夜间的剩余电力生产淡水，合理利用能量。

近来，蒸馏和反渗透的集成工艺与发电结合，受到相当高的重视。

为进一步全面利用能量和海水的化学资源，已提出发电、淡化和综合利用三者组合的方

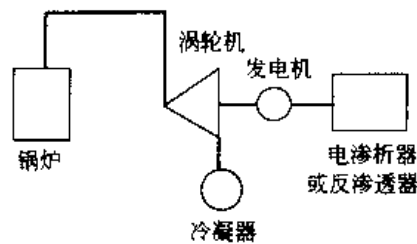


图 12-36 发电与电渗析的组合

法，将于下节讨论。

12.7.3 海水淡化与综合利用

12.7.3.1 海水综合利用概况

海水中的主要成分，以盐的形式表示，见表 12-9。海水总含盐量约为 3.5%，其总体积约为 3760 万亿 m^3 ，如果把这些盐都取出来铺在地球表面，则可铺 45m 厚的一层。这种说法虽无实际意义，但足可说明海水中溶解的物质数量很多，海水是一巨大的物质宝库，从海水中综合提取各种物质的生产过程，即为海水综合利用。

表 12-9 含盐 3.5% 海水中主要盐类的含量

盐 类	含量 / %	海盐相对含量 / %	盐 类	含量 / %	海盐相对含量 / %
NaCl	2.72	77.6	K_2SO_4	0.086	2.5
MgCl_2	0.38	10.8	CaCO_3	0.012	0.34
MgSO_4	0.17	4.8	MgBr_2	0.0076	0.22
CaSO_4	0.13	3.7			

目前从海水中提取的主要产品有：石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、食盐 (NaCl)、氯化钾 (KCl)、氯化镁 (MgCl_2)、碳酸镁 (MgCO_3)、氧化镁 (MgO)、镁 (Mg)、溴 (Br_2) 等。

海水综合利用正越来越受到人们的重视，不仅由于综合利用大有可为，同时还因为有些资源陆地缺乏，必须取之于海水。如溴，99% 是存在于海水中。此外，海水中的铀、重水、金、锶、锂等微量成分，相对含量虽少，但绝对含量却很多。如海水中铀的含量只为 0.003mg/L，但总量却有 40 多亿 t，相当于陆地铀藏量的 4 千多倍。因此，对于海水中微量成分提取的研究，也正在广泛开展，特别是海水提铀，即将进入中间生产阶段。

从海水中提取各种物质的方法，可分为两类：一类是根据各物质的溶解度不同，以浓缩、结晶等物理方法为主，结合化学、电化学方法，进行系统分离；另一类方法是根据个别离子的某些特性，利用离子交换、吸附或加入药品、进行化学反应等方法，自海水中单独分离提取。前者主要用于大量成分的提取，后者一般用作微量成分的分离提取。

严格说来，名副其实的综合利用，应是对海水中多种化学资源（包括 96% 以上的水）进行全面系统的提取利用。目前的发展趋势是：原子能发电，废热用于海水淡化（蒸馏法），再从淡化排出的浓海水中，分离提取各种物质。提取的产品越多，创造价值越大，综合利用的意义也才越大。

我国的海水综合利用，是以晒盐为主，再以晒盐后的卤水为原料提取某些产品。目前通用的一种流程如图 12-37 所示。在海水晒盐过程中，各盐类析出顺序如表 12-10 所示。

海水经纳潮引入盐滩，在贮水池及蒸发池中蒸发浓缩，在 16.7°Bé 以前氢氧化铁和碳酸钙全部析出，一般不予回收。海水浓缩至 $16\sim 25^\circ\text{Bé}$ 时，石膏在蒸发池中析出约 80%。北方冬季气温降至 -2°C 以下时，还可析出芒硝。当海水继续浓缩到 $25\sim 28^\circ\text{Bé}$ 时，食盐在结晶池中就大量析出。为避免带出杂质过多，卤水浓度控制在 30°Bé 以下，这时食盐析出约 80%。

晒盐以后的卤水，称为苦卤。苦卤在兑卤池中与含氯化镁为主的老卤混合，由于氯离子浓度提高，使氯化钠进一步析出。混合卤转入蒸发器中加热蒸发，当温度达 $124\sim 125^\circ\text{C}$ 时，

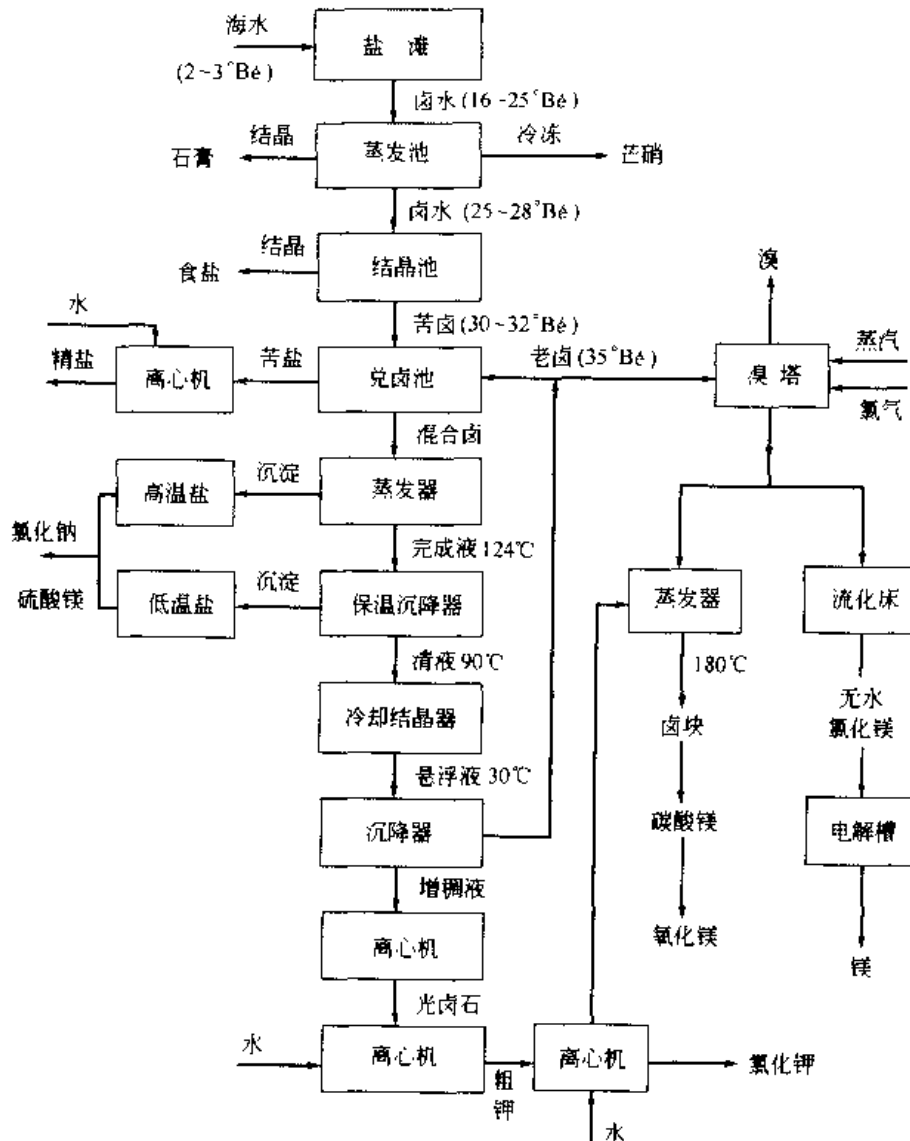


图 12-37 海水综合利用流程

$^{\circ}\text{Be}$ 为波美度、密度大于 1 和小于 1 的液体， $^{\circ}\text{Be}$ 定义不同，各国也有区别。密度 d 与 $^{\circ}\text{Be}$ 的关系：

$$\text{重波美度为 } d = \frac{144.3}{144.3 - ^{\circ}\text{Be}}; \text{ 轻波美度为 } d = \frac{144.3}{144.3 + ^{\circ}\text{Be}}$$

沉淀出高温盐（主要成分为氯化钠，其次为硫酸镁）。在保温沉降器中，由于温度的降低，使硫酸镁的浓度减小，而再析出以硫酸镁为主的低温盐。高温盐和低温盐再经分离而得氯化钠和硫酸镁。

表 12-10 海水在 21℃ 浓缩时盐类的析出顺序

顺序	析出盐类	大量析出时的浓度($^{\circ}\text{Be}$)	顺序	析出盐类	大量析出时的浓度($^{\circ}\text{Be}$)
1	氢氧化铁	6	4	氯化钠	28
2	碳酸钙	<16	5	硫酸镁	32
3	硫酸钠	20	6	氯化镁、氯化钾	35 以上

清液继续冷却至 30~35℃ 时，光卤石（氯化镁与氯化钾的混合盐）即结晶析出。由于氯化镁在水中的溶解度很大，所以在光卤石中加入约 50% 的水后，氯化镁即大部分溶解而制得粗钾，粗钾进一步提纯后制得精制氯化钾。

提取氯化钾后的老卤中，溴的含量已提高到 0.65%~0.75%，主要以溴化镁和溴化钠的形式存在，可用氯气氧化、水蒸气蒸馏提取，废液可用于生产氯化镁、碳酸镁、氧化镁等产品。无水氯化镁经电解得金属镁。

晒盐是以盐滩为设备，日光和风为动力的生产过程。其突出的优点是设备简单，能量节省。海水需浓缩 10 倍以上，方可析出食盐，每制取 1t 食盐，需蒸发 11.5t 水分。此水分若用人工加热蒸发，则需消耗热量 $12.51 \times 10^7 \text{ kJ}$ ，约相当于 5t 煤的发热量。而用盐滩晒盐，能量消耗则减少到最低限度。

盐滩晒盐的缺点是：生产速度慢、占地面积大（每 100 m^2 的盐田，每年仅可产盐约 1t），且受气候条件影响，卤水亦不易集中，对综合利用不利。

我国是世界上海水晒盐历史最悠久的国家，也是目前世界上海盐产量最多的国家，卤水产量很大，如何进一步综合利用，是一个有待解决的问题。

从海水中直接提取溴，已研究成熟，进入投产阶段。

海水提碘，主要是从海带浸泡液中用离子交换树脂吸附法提取。由于海带富集碘的能力很强，海带中含碘量可达 0.3%~1%，所以比直接从海水或卤水中提取有利。但从海水中直接提碘，目前也正积极开展研究。

海水中的微量元素提取主要利用离子交换或吸附剂吸附富集的方法，自海水中单独分离提取。海水提铀是当前对微量元素提取的研究重点之一，主要是利用水合氧化钛和偕胺肟树脂为吸附剂，进行吸附富集，然后再解脱、浓缩而提取。此外，对其他多种无机和有机吸附剂，也进行了广泛研究，并取得了很大进展。

海水中其他微量元素的提取，研究较多的有重水、金、铯、锂等，大部分还处在研究阶段。

12.7.3.2 淡化-综合利用

海水淡化后排出的废浓海水，含盐量是海水的 2 倍以上，其温度及纯净程度都相当高，若进一步用以制取食盐及其他产品，不仅可降低淡水费用，且可达到海水化学资源的综合利用，较之滩晒制盐的利用方案，更为经济合理。特别是现今大型淡化装置的普遍建立，所排出的浓海水数量相当可观。见表 12-11，对于日产淡水 10 万 t 的装置，每日排出浓海水中的盐量约为 6kt，如果作为副产品提取，可使淡化成本下降 20%。

表 12-11 10 万 t/d 淡化装置的浓海水含盐量（浓缩率 2.5）

盐 类	日含量 t·d ⁻¹	年含量 t·a ⁻¹	盐 类	日含量 t·d ⁻¹	年含量 t·a ⁻¹
NaCl	4620	1 663 000	CaSO ₄	221	80 000
KCl	126	45 000	Ca(HCO ₃) ₂	32	11 500
MgCl	539	194 500	SrSO ₄	7	1800
MgBr ₂	13	4700	H ₂ BO ₃	5	1800
MgSO ₄	310	12 2400			

淡化装置用于食盐的生产，除了常用的多效蒸发制盐工艺外，已采用的尚有蒸汽压缩蒸馏法制盐及电渗析法制盐。图 12-38 所示为每小时生产 5t 食盐的蒸汽压缩法与多效蒸发组合制盐工艺流程。蒸汽驱动涡轮机直接带动压缩机，由涡轮机排出的低压蒸汽，作为多效蒸发的热源。海水进入第 5 效蒸发器中，经初步加热脱气后，进入蒸汽压缩装置，然后再分别进入各效，浓缩至食盐结晶析出。

此法技术上的难点是如何防止硫酸钙结垢。通常利用调节 pH 法及晶种添加剂，减少锅

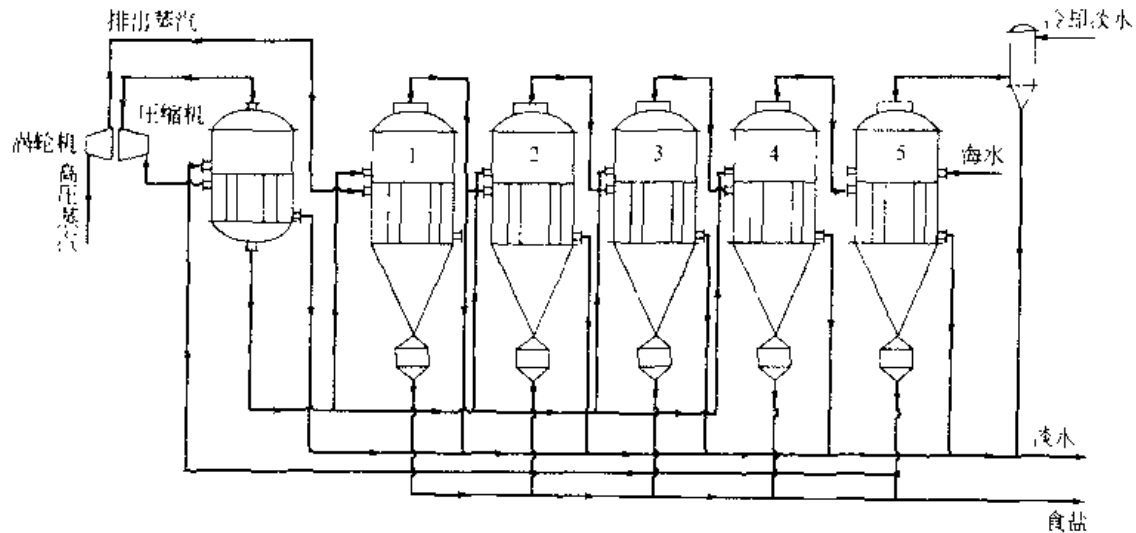


图 12-38 蒸汽压缩法与多效蒸发组合制盐工艺流程

垢的附着而延长清洗周期。

图 12-39 所示为电渗析法与制盐结合的流程。海水经预处理、电渗析浓缩、结晶和分离四个工序而制得食盐。经电渗析器浓缩后，食盐含量提高到 16%~18%，浓盐水的结晶与分离操作，与常规方法相同。采用选择透过性优良的离子交换膜，可以控制 2 价离子的透过，盐水纯度很高，结晶罐可以半年清洗一次。进入电渗析器的海水，已预热至 30~35℃，黏度与电阻率降低，有利于加大电流密度，提高生产效率。此外，与滩晒制盐相比的优点是：占地面积小，生产不受气候影响，自动化程度高。如与蒸发相结合，则电力用于电渗析法，而涡轮机排出的蒸汽用于多效蒸发，使组合更为合理。此种生产方案，在某些国家已取代了滩晒制盐。

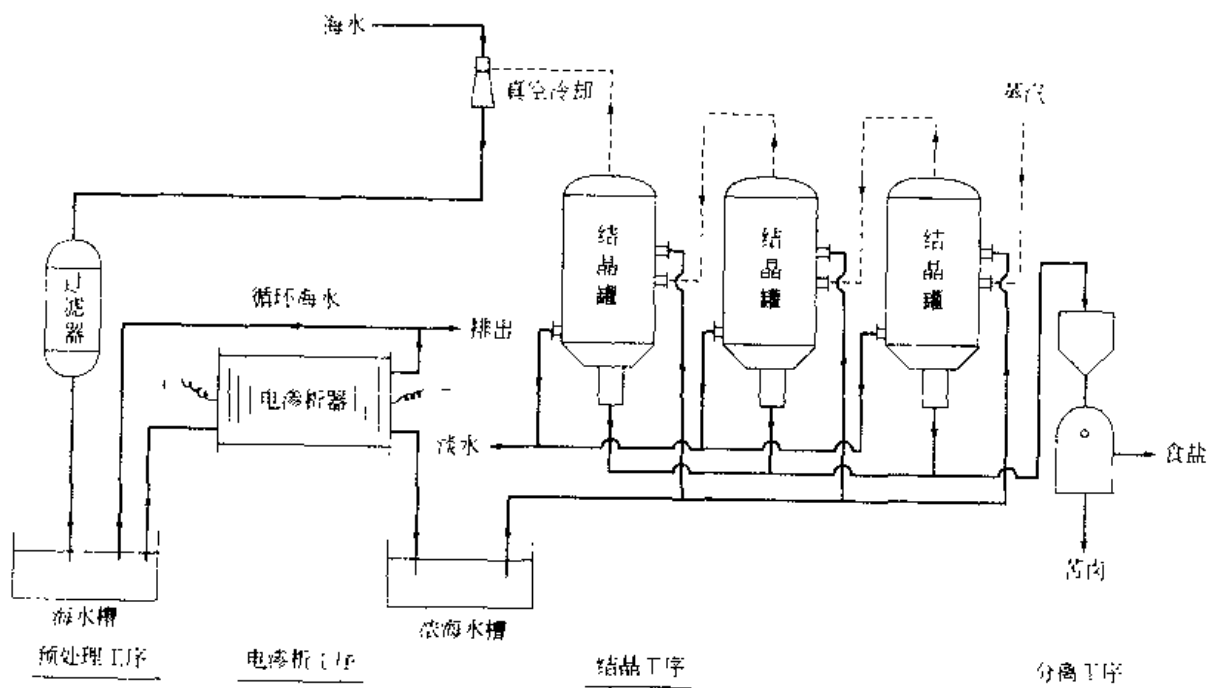


图 12-39 电渗析法与制盐结合的流程

在该流程中，电渗析工艺一般采用 5~7 级装置，稀释液按图 12-10 的流向逐级稀释，

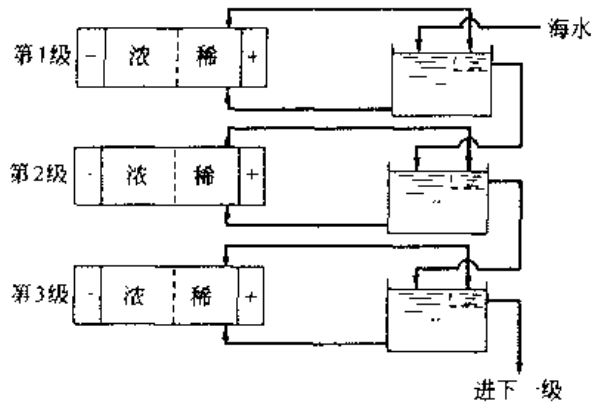


图 12-40 电渗析工艺的稀释液流向

最后一极排放的稀释液浓度约为 0.36mol/L 。如果用来生产淡水，则对于年产食盐 13 万 t 的工厂，每天就可生产淡水约 2 万 t。而用稀释液进行淡化，较海水淡化更具有如下优点：

- ① 海水的输送设备可减少；
- ② 水质已澄清，不需要再预处理；
- ③ 原水的浓度低于海水。

因此，耗电量可从海水淡化的 $13.8\text{kW} \cdot \text{h/t}$ 淡水，降低到 $8.5\text{kW} \cdot \text{h/t}$ 淡水。淡化的总费用也可减少 $1/3$ 。

12.7.3.3 发电-淡化-综合利用

有关发电、海水淡化及副产品综合利用三者结合的生产，已提出如图 12-41 所示的工艺流程。它是一个发电量为 20 万 kW 的火力发电站，日产淡水 10 万 t 的淡化装置及副产品提取的综合设计方案。

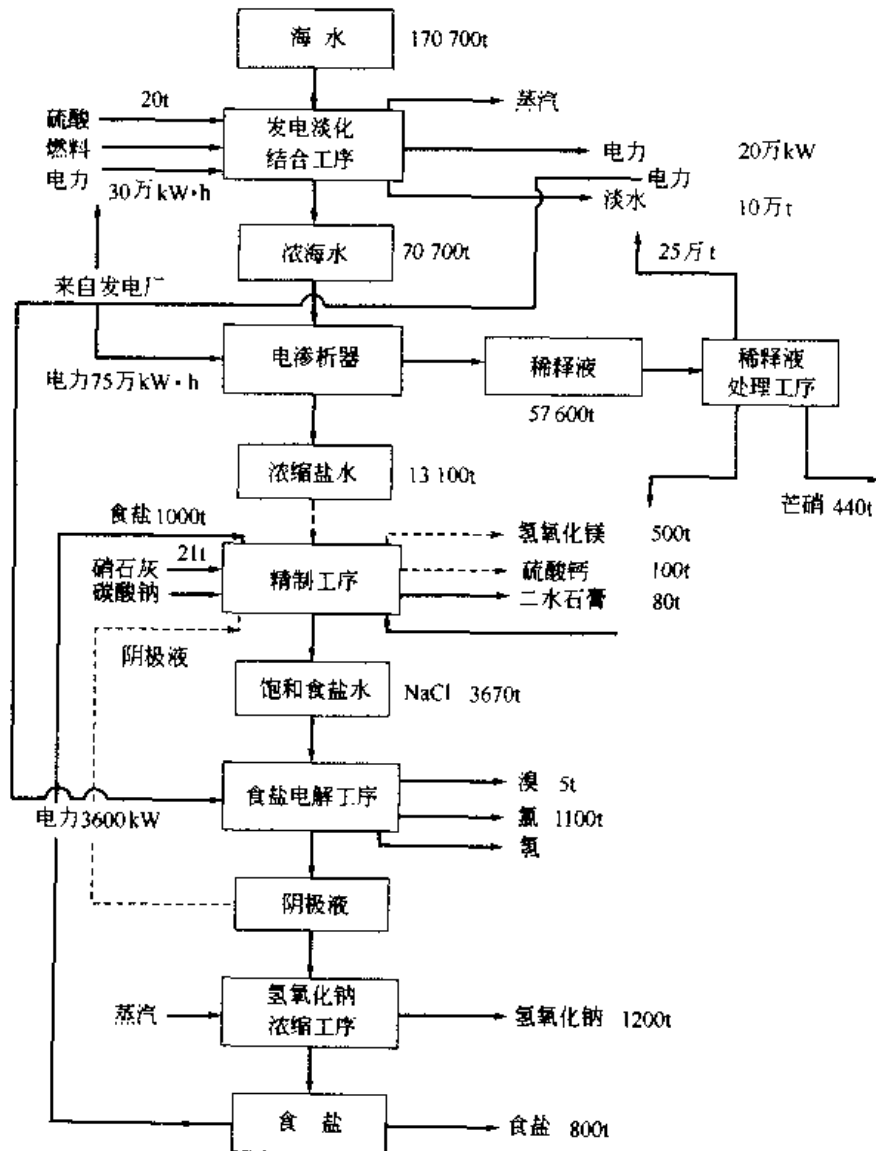


图 12-41 发电、海水淡化及副产品综合利用的工艺流程

流程的第一部分为发电与淡化结合工序。发电量为20万kW的火力发电，排出的低压蒸汽主要用于4效53级的多效多级闪急蒸馏法进行海水淡化，部分供氢氧化钠浓缩工序使用。淡化装置的浓缩率为2.5，日产淡水量为10万t。发电供电渗析装置、食盐电解工序及系统本身使用。

流程的第二部分为电渗析浓缩工序。将70 700t浓海水进一步浓缩到13 100t。根据浓缩规模的装置测定，采用电流密度为 $3\sim 7\text{A}/\text{dm}^2$ ，电流效率约80%~90%，所得浓缩盐水中的氯离子浓度为 $3.8\sim 4.7\text{mol/L}$ 。相应每生产1t食盐，约耗电 $275\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

流程的第三部分为分离、精制及副产品综合利用。在精制工序，分离出氢氧化镁及硫酸钙等后，饱和食盐水即可电解制取氯、氢、溴、氢氧化钠及食盐等产品。

流程的第四部分为经电渗析流出的稀释液，再经冷冻等处理制取芒硝、氢氧化镁及淡水等。

上述综合组合的生产方案，已有中间规模的试验装置投入运转，不仅能使淡水费用下降，而且物质与能量得以合理利用，并减少原料、产品的运输手续，实际是一个以海水为原料的综合性项目。

12.7.3.4 海水淡化及海水资源综合利用结合

图12-42所示为海水淡化及海水资源综合利用的工艺流程^[18]，提出综合利用海水，应将生产淡水、海盐、溴素（和含溴精细化学品）、钾肥、镁肥（和氢氧化镁等），发电以及微量元素提取等工艺，进行有效连接联产，将可改变传统的产业、产品结构，降低土地、能源、淡水等的综合消耗，充分发挥出海水资源利用的潜力。

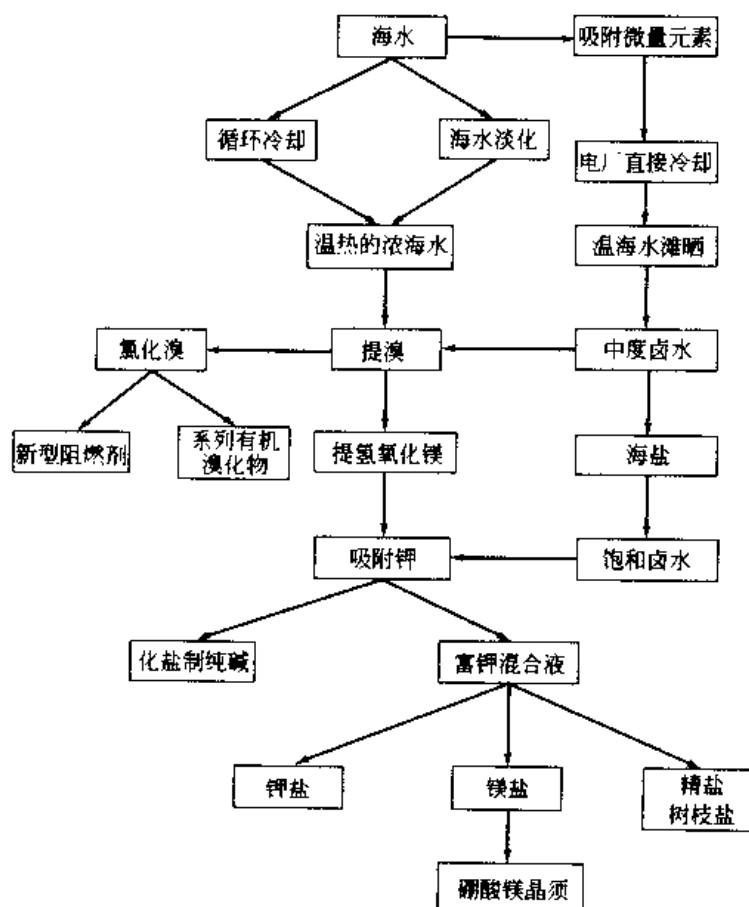


图 12-42 海水淡化及海水资源综合利用的工艺流程

符 号 说 明

英文符号

A	表面能, J
A	初生态水合物恒定晶格
A_p	水合颗粒的表面积, m^2
c	淤浆浓度 (体积分数), %
C_u	每一客体分子的惟一温度函数
E	水晶格膨胀消耗的能量, J
E_c	用来转化水分子成基本水合物晶胞的能量, J
f_i, f_k	气相中 j 组分和 k 组分的逸度
$(f_{eq} - f_g^V)$	组分在三相平衡压力下逸度和本 体气相的逸度之差
$(f_k^A - f_{eq})$	j 组分的驱动力, N
f_k^A	在溶液中 j 组分的溶解气体的 逸度
f_{eq}	气体混合物在三相平衡压力下组 分 j 的逸度
K_d	实验确定的动力学常数
K	从 1 到组分数的序数
K_j	单个的速度常数
$K_{v,j}$	每一种烃经验确定的平衡常数
N	水合物中水与气的摩尔比
n_i	在基本晶体中每一个水分子的 i 型空穴数
n_H	在水合物中丙烷的物质的量, mol

英文符号

N_g	水合物形成气体的数目
p_m	在水合物中作用于气体分子的 压力, MPa
p	形成水合物所需压力, MPa
Q	平衡曲线上在第二个四相点条件 下的水合形成能, J
Q	有效热量, $kJ/(h \cdot L)$
Q_c	水的融化 (凝固) 热, J/mol
r	晶粒的平均直径, mm
R	通用气体常数
V_g	气体水合物摩尔体积, m^3
X_c	无水情况下固体中烃的摩尔分数
Y	无水情况下气体中烃的摩尔分数
N_{ji}	i 型空穴被 j 型分子占有的份数

希腊字母

α_i	组分 i 的活度, $kmol/m$
μ_i	在水合条件下组分 i 的化学位, J/mol
μ_i^0	纯组分 i 的化学位, J/mol
μ_{WH}	在充满水的水合物中水的化学 位, J/mol
μ_{WMT}	在空的水合物中水的化学位, J/mol
$\Delta\mu$	化学位差, J/mol
τ	滞留时间, h

参 考 文 献

- 1 Arnold B B, Murphy G W. J Phys Chem, 1961 (65): 135
- 2 Wendt H J. Applied Electrochem, 1998 (28): 227
- 3 Famer J C, Fix D V, Mack G V, et al. J Applied Electrochem, 1996 (26): 1007
- 4 陈福明. 化工学报, 1999, 50 (1): 114
- 5 陈福明, 陆振民, 河源清. 充电富集法去除水中盐分析的研究. 见: 中国工程院化工、冶金与材料工程第二届中国学术会议论文集. 北京: 1999, 205
- 6 吾羽利郎. 表面, 1996 (34): 130
- 7 Andelman M. US 5196115, 1993
- 8 Andelman M. US 5620579, 1997
- 9 Andelman M. US 5784437, 1998
- 10 吾羽利郎. 特開平 6-325983, 1994
- 11 Otowa T, Tomita T, Oda H, et al. 6th Fundamentals of Adsorption, Presquile de Giens, France, 1998
- 12 王俊鹤, 李鸿瑞, 周迪敏等. 海水淡化. 北京: 科学出版社, 1978, 197
- 13 Radwan G M H. Fluidized propane gas hydrate process: A new desalination technique in the UAE. IDA World Con-

- gress on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi: 1995. VI, 321
- 11 七振壁编. 离子交换膜——制备、性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 1986. 160
 - 15 Victor P E. Water supply and weather modifications from transferred iceberg from Antarctica to countries of the world's "thirst belt". *Desalination*, 1979, 29 (1~2): 7
 - 16 Day J M. Icebergs used and theory with suggestions for the future. *Desalination*, 1979, 29 (1~2): 25
 - 17 Collet D W, Dunlap R M. The eighth voyage aboard Al Hammal. A study of transport of a large tabular iceberg from the Antarctic to the Arabian peninsula. *Desalination*, 1979, 29 (1~2): 47
 - 18 王闯张, 冯厚军, 张凤友. 海水化学资源综合利用发展前景概述. *海洋技术*, 2002, 21 (1): 61

第6篇 海水淡化产水的后处理和海水综合利用

第13章 海水淡化产水的后处理

13.1 海水淡化工程产水脱气处理

水中 CO_2 、 O_2 等气体去除处理叫脱气处理。氧气在中性和碱性条件下引起输水管道和设备的氧腐蚀。

阳极过程：
$$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$$

阴极过程：
$$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$$

腐蚀电池反应：
$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$$

因为水中含有溶解氧， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 很快被氧化为沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，发生腐蚀。生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀可以堵塞管道，堵塞膜的孔道。

水体中 CO_2 遇 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易生成 CaCO_3 和 MgCO_3 沉淀，形成锅垢，影响传热，降低热效率。水中溶解气体也增加真空负荷。因此在膜法淡化、蒸馏法淡化及真空冷冻淡化中需进行脱气处理。脱气后要求 CO_2 含量降至 $(2\sim 10)\times 10^{-6}$ ， O_2 含量降至 $(1\sim 10)\times 10^{-12}$ 。

脱气处理方法有酸化脱气、加热脱气、真空脱气、氮气曝气脱气、触媒树脂脱气和除氧剂脱氧气等。

13.1.1 酸化脱气——脱 CO_2 气^[1]

天然水（包括海水、地下水等）中 CO_2 来源于碳酸盐和空气溶解，可以用加酸调节 pH 值至 4.5 左右，使水中碳酸盐分解为 CO_2 气逸出。加盐酸比硫酸安全，不会生成硫酸盐沉淀。酸化后原水再用自然曝气或加热或真空脱气去除。

13.1.2 加热脱气

用蒸汽加热原水，使水温升高至器内压力下的沸点，可使水中溶解气体在 0.007mg/L 以下，该法对锅炉用水除气特别适合。

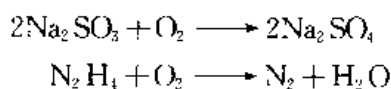
13.1.3 真空式除气

真空式除气处理，是将器内压力降至相应水温的水蒸气压使水沸腾，水中的溶解 O_2 、 CO_2 等气体就会逸出，经此法处理的水，水中溶解氧可降至 0.1~0.3mg/L 以下。通常的除碳塔脱 CO_2 气即利用此原理。海水溶解氧约 8mg/L，使用填料塔减压脱气，在 40mmHg (5332Pa) 压力下，海水中溶解氧可降至 2×10^{-12} ，海水酸化使其 pH 值降至 4.5 左右时， CO_2 含量约

140mg/kg, 经减压脱气, 可降至 2~10mg/kg。

13.1.4 除氧剂脱氧气

水中氧气也可用投加除氧剂去除, 常用的药剂有 Na_2SO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、联氨 [包括水合联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)]、硫酸联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)、磷酸联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$) 和丹宁等。药剂除氧反应如下。



催化剂树脂脱气是利用载有钨或铂的阴离子交换树脂为催化剂, 使联氨与水体中的氧起化学反应生成水和氮气而除氧。

13.1.5 膜法真空脱氧

净化的水经中空纤维膜法脱氧气, 在一定的真空度下, 净化水中的溶解氧透过膜到达低真空侧而脱除。

13.1.6 脱 H_2S 气

地下水中的含有 H_2S 等硫化物, H_2S 遇空气易氧化生成单质硫, 也易与金属离子生成硫化物沉淀, 这些沉淀物堵塞膜孔道, 导致透水率减少, 淡化效率降低。

水体脱 H_2S 可采用曝气氧化法、加氯氧化法、活性炭吸附法等法去除。

13.2 pH 调整

用氢氧化钠中和淡化后的海水, 使其 pH 值达到 6~8。

13.3 消毒和杀菌^[1,4]

在海水预处理氯化消毒、杀菌幸存的微生物与酵母菌孢子, 以氯化氧化降解海水中的有机物的降解产物及海水酸化时生成的 CO_2 为养料能极其迅速地繁殖, 通常称其为“后繁殖”(after-growth)。因此, 透过膜的产水仍需灭菌消毒。常用的灭菌消毒方法有: 加氯消毒、臭氧消毒和紫外线消毒。处理饮用水时, 氯加入量为 1~4mg/L, 余氯量为 0.3~1.0 mg/L。

参 考 文 献

- 1 于广一, 呼丙辰. 水处理技术, 1991, 1: 63
- 2 唐受印, 王大馨等. 废水处理工程. 北京: 化学工业出版社, 1998. 108
- 3 陈仪本, 欧阳友生, 黄小莱等. 工业杀菌剂. 北京: 化学工业出版社, 2001. 56~58

第 14 章 海水淡化后浓缩水的综合利用和后处理

14.1 海水淡化后浓缩水综合利用的研究进展

蒸馏法海水淡化产生的浓海水浓度一般在 6°Be (约为含盐量 6%), 较正常海水 3°Be 浓度 (约为含盐量 3%) 提高一倍, 即含盐量是海水的 2 倍, 其温度和纯净度都相当高。用这种浓海水制取食盐, 提溴和提钾, 可大幅度降低抽取海水的动力消耗, 提高提取率, 降低淡水生产成本。据资料表明, 日产淡水 4 万 t 的淡化厂, 从排出的浓海水中可产原盐 100 万 t/a, 钾肥 5 万 t/a, 溴素 5000 t/a, 产值约 3 亿元, 并较一般盐厂节省土地 100km^2 以上^[1]。基本流程如图 14-1。

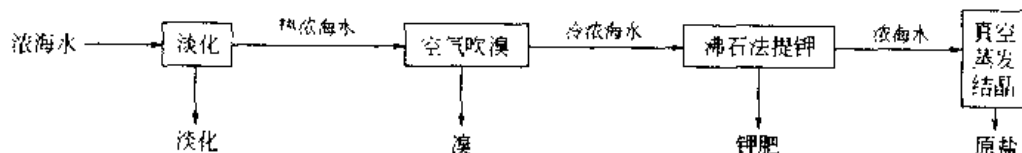


图 14-1 海水淡化后浓缩水综合利用流程

空气吹溴过程放在提钾和制盐之前进行, 避免了卤水浓缩和盐结晶时的溴损失, 大大提高了溴的回收率。

美国盐水局利用海水淡化厂浓海水先经日晒蒸发得石膏及盐, 母液为 30°Be 即为苦卤, 将其在反应槽中加热到 80°C 加入二水石膏, 形成钾石膏沉淀, 将沉淀用海水溶解, 然后日晒蒸发制得钾盐, 固相石膏可循环使用^[2]。

日本利用电渗析浓海水 (含 $\text{K}^{+} 0.16\text{g/L}$) 加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 去除 Mg 后再加石膏在 80°C 反应 30min, 可沉淀 34% 的钾, 反复处理可提取 83.7% 的钾^[2]。

科威特利用海水淡化厂和食盐厂废液 (含钾 15g/L), 加入 NH_4OH 和 H_3PO_4 沉淀法除镁, 生成的 MgNH_4PO_4 可作肥料。除镁后的苦卤加石膏反应, 滤液进行三次处理, 以提高沉淀率, 得钾石膏沉淀, 加水分解钾溶出, 残渣为 CaSO_4 , 可反复使用, 滤液蒸发结晶得 KCl 产品^[2]。

日本的海水淡化及副产品的利用是通产省工业技术院组织的大型技术开发项目, 自 1969 年至 1977 年, 历时 9 年, 国家投资 90 亿日元。该项目以多级闪蒸淡化海水为主体, 日产淡水 10万 m^3 , 然后将浓海水用电渗析法浓缩卤水, 利用此卤水产盐 1300t/d , 对此卤水精制, 除钙镁副产品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 , 提取溴素 2.9t/d , 然后进行隔膜电解, 阴极液浓缩得食盐和碱液, 此碱液中含 KOH 5%~8%, 用冷冻法析出 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶后, 得 KOH 加 NaOH 混合液 70t/d ^[2]。

14.2 海水淡化后浓缩水提钾

从海水或淡化后浓海水中提钾方法主要如下。

14.2.1 化学沉淀法

利用生成难溶性钾盐提钾,按沉淀剂不同又分为:①二苦胺(六硝基二苯胺)沉淀法;②磷酸盐法;③四苯硼酸钠法;④硫代硫酸铯钠法;⑤氨基三磺酸钠法;⑥过氯酸盐法;⑦石膏法;⑧石膏氨法。其中二苦胺法在荷兰建成300m³/h海水提钾工厂。

14.2.2 有机溶剂法

利用有机溶剂从海水或钾盐溶液中分离钾有两种方法。

(1) 溶剂萃取法 聚环醚、有机酸和酚的混合物、异戊醇、正丁醇、异丁醇、有机酸的煤油溶液等萃取剂皆已用于提取钾。

(2) 溶剂沉淀法 是利用可溶于水的某些极性溶剂,加入含钾溶液或海水后,能使钾盐沉淀出来。研究过的极性溶剂有氨、甲醇、丙酮、乙二醇、乙二胺、烷基氨基胺及烷基氨基醇、氮杂环化合物及烷醇胺等。

14.2.3 无机离子交换剂法

① 磷酸盐类 包括磷酸氢镁($\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷酸镁、磷酸钙、磷酸铝、磷酸锆、磷酸铁、聚磷酸锆、焦磷酸锆、三偏磷酸锆、六偏磷酸锆、硅酸磷酸锆、钨酸磷酸锆等对钾都有选择、吸附性。解吸时用无机酸或氯化铵淋洗。其中非晶质磷酸锆对钾吸附量最高,对纯钾液可达5mol/g,对除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 后的海水为14~17mg/g。

② 沸石分子筛 分子筛是以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分的结晶铝硅酸盐。人工合成的分子筛种类很多如A型、X型、Y型等约有数十种。天然沸石具有分子筛特性,如钠沸石、钙沸石、钡沸石、杆沸石、黄枣沸石、菱沸石、钠斜沸石、丝光沸石、方沸石等。

国内天津市制盐研究所首先研究发现用A型分子筛吸附交换海水中的钾可达20mg/g,超过磷酸锆的效果,继而用自制的W型分子筛,对海水中钾的交换量可达35~50mg/g,吸附后可用饱和氯化钠进行洗脱再生。后用浙江缙云天然沸石用于海水提钾,得出洗脱液含钾达10~30g/L,比原海水浓缩30~100倍,并于1975年进行了年产10t规模的扩大试验获得成功,于1976~1984年期间国家投资800万元建成千吨级中试厂,得到富钾液年平均钾含量为18.5g/L,比海水增浓50~70倍。沸石的有效交换量夏季平均4.28kg/t,冬季5.6kg/L,产品KCl纯度90%以上,联产NaCl纯度达98.5%。该法吸附用天然沸石20~40目,装在吸附床中吸附海水或卤水中的钾,洗脱剂用热饱和盐水,洗出的富钾卤水送入自然循环真空蒸发器,溶液中NaCl首先结晶析出,离心分离,沸腾床干燥制得精盐。滤液经过真空结晶,离心分离制得KCl。改用盐田晒盐的饱和卤水代替原盐化卤进行洗脱,可解决高盐耗的问题,在蒸发分离中实现钙、镁、钠与钾的分离,制得符合国家标准级品的 K_2SO_4 ,联产精盐和六水氯化镁^[1]。

14.3 海水淡化后浓缩水提溴

目前溴素世界产量约在10万t/a以上,我国的溴素生产能力为3.5万t/a。从海水或卤水中提溴方法很多,如水蒸气蒸馏法、空气吹出法、树脂吸附法、间歇氧化法、沉淀法、电解法、离子交换电渗析法、溶剂萃取法和催化法等。已实现工业化生产的主要是水蒸气蒸馏

法和空气吹出法。

14.3.1 水蒸气蒸馏法

此法的原料是苦卤提取氯化钾的副产卤水（称老卤），其工艺成熟，过程简单，能耗低，成本低，但由于受原料所限，全国年产量仅有 3000t 左右^[1]。

该法工艺流程包括卤水预热、氯气氧化、水蒸气蒸馏、冷凝分离、吸收及精馏等工序，其工艺流程参见图 14-2。

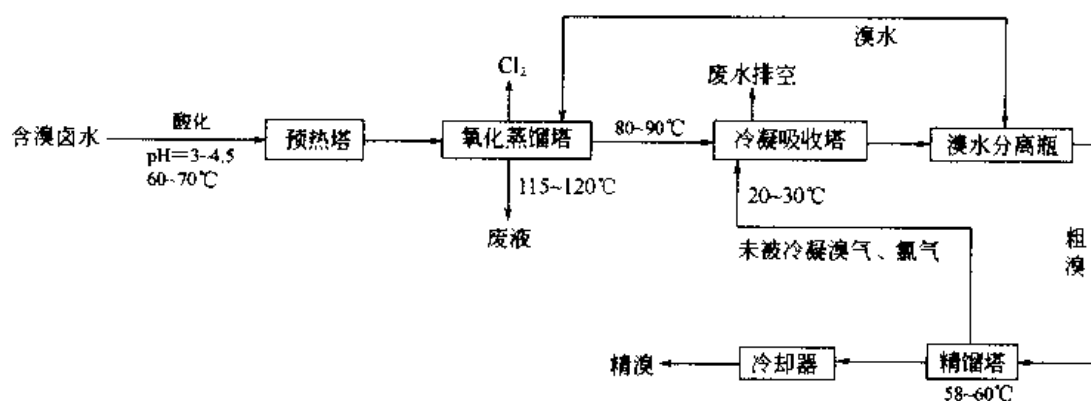


图 14-2 水蒸气蒸馏制溴工艺流程

目前我国海盐区用水蒸气蒸馏法制溴的盐化厂，均以生产 KCl 过程中析出光卤石（ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）后的母液（浓厚卤）为原料，含溴约 6~7g/L，相对密度 1.32~1.33（35~36°Bé），沸点 120℃ 左右，而沿海地区晒盐后的苦卤中含溴量为 2.5~3g/L。一般生产 1t 溴消耗 150~170m³ 浓厚卤、30~40t 蒸汽和 0.5~0.6t 氯气、100~120kW·h 电和 30~40t 水。

使用含溴量 2.5~3.0g/L 卤水时蒸汽耗量约 80t，使用含溴量 1.5g/L 以下卤水时，蒸汽耗量可达 120~150t。一般水蒸气蒸馏法适宜于以含溴量 3g/L 以上的卤水为原料。

14.3.2 空气吹出法

该法适宜于以含溴量较低的卤水为原料。20 世纪 70 年代在我国山东青岛磷肥厂建立了国内首家年产 150t 溴的车间。20 世纪 80 年代，我国开始用晒盐后的卤水（10~20°Bé）或地下卤水为原料用空气吹出法提溴，达到年产 3 万 t 规模。该法工艺流程如图 14-3 所示。

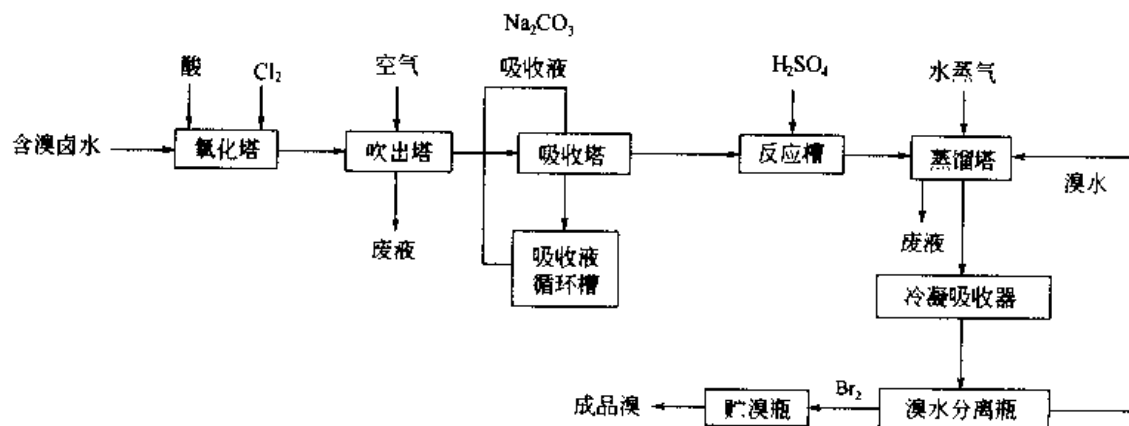


图 14-3 空气吹出法制溴工艺流程

含溴卤水经酸化后进入氧化塔，用氯气将溴离子氧化为溴气，进入吹出塔，用压缩空气将卤水中生成的溴吹出，含溴空气进入吸收塔用碱液化学吸收，生成溴离子或溴酸根离子，然后进入反应槽与硫酸反应，溴离子再被氧化成游离溴，进入蒸馏塔，用水蒸气蒸馏，经冷凝和溴水分离得液态成品溴。

原料液酸化通常用 5%~10% 的 H_2SO_4 调 pH 至 3~4.5，防止氯、溴水解反应和卤化反应以及石膏沉淀，造成总收率下降。

耗氯率及空气消耗量随卤水含溴量不同而变化，氧化率可达 90%~95%，吹出率可达 95% 以上。

含溴空气一般用化学吸收法提取，常用的吸收液有纯碱、烧碱溶液、 SO_2 、铁屑、亚硫酸及低温溴化钠溶液。我国用 5%~10% Na_2CO_3 溶液的吸收剂，溴总回收率可达 85%。溴化钠溶液吸收总回收率 90% 以上， SO_2 吸收总回收率可达 95%。但溴化钠溶液吸收需冷冻降温设备， SO_2 吸收对设备腐蚀严重。

14.4 海水淡化后浓缩水制盐

海水淡化以多级闪蒸和反渗透法为主，苦咸水淡化则以反渗透和电渗析法为主。海水或苦咸水淡化后的浓海水提溴、提钾后主要是制盐。发达国家从 20 世纪 50 年代就开始用电渗析海水浓缩制盐。该法比盐田法制盐优点在于：占地少，不受季节限制，省劳力，产品盐质量好，自动化程度高。

海水膜法浓缩制盐的关键技术为单价离子高选择性低电阻的均相膜制备、大型制盐电渗析膜对和制盐工艺等参数控制。淡化后浓海水再经制盐用电渗器浓缩后，就可用真空蒸发结晶罐使 NaCl 结晶，离心干燥后得精盐产品。

14.4.1 离子交换膜电渗析浓缩海水制盐工艺流程^[4]

电渗析淡化后浓海水离子浓度见表 14-1。

表 14-1 电渗析淡化后浓海水离子浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目		排出咸水	浓 缩 海 水			项 目		排出咸水	浓 缩 海 水		
			实验 1	实验 2	实验 3				实验 1	实验 2	实验 3
电渗析电流密度 /A · dm ²			4.5	5.2	6.5						
离子种类	Na ⁺	0.86	3.76	3.90	4.35	离子种类	Cl ⁻	1.02	4.20	4.38	4.72
	K ⁺	0.019	0.12	0.13	0.14		SO ₄ ²⁻	0.055	0.0025	0.0025	0.002
	Ca ²⁺	0.020	0.05	0.055	0.04		Br ⁻	0.0016	--	0.007	
	Mg ²⁺	0.105	0.11	0.12	0.075		B/10 ⁻⁶	8	4	5	6

电渗析淡化或反渗透淡化后的浓海水可以先提溴素，然后提钾，再经电渗析器浓缩制备制盐卤水，制盐卤水经预热器预热后进入真空蒸发器使盐结晶析出，最后经离心机分离，干燥制得食盐产品。如果不提溴素和钾，则直接进电渗析浓缩装置制备制盐卤水，经预热后进入真空蒸发器，使盐结晶析出，最后离心分离固体食盐，干燥后得产品。其工艺流程如图 14-4 所示。

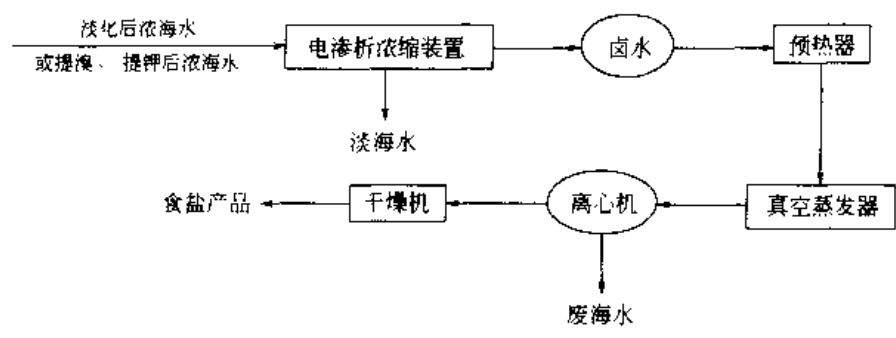


图 14-4 离子交换电渗析浓缩海水制盐工艺流程

用于海水浓缩的电渗析装置主要有两种不同的结构形式：一种是压滤型装置，另一种是水槽型装置。

(1) 压滤型电渗析制卤流程 压滤型电渗析制卤流程如图 14-5 所示。

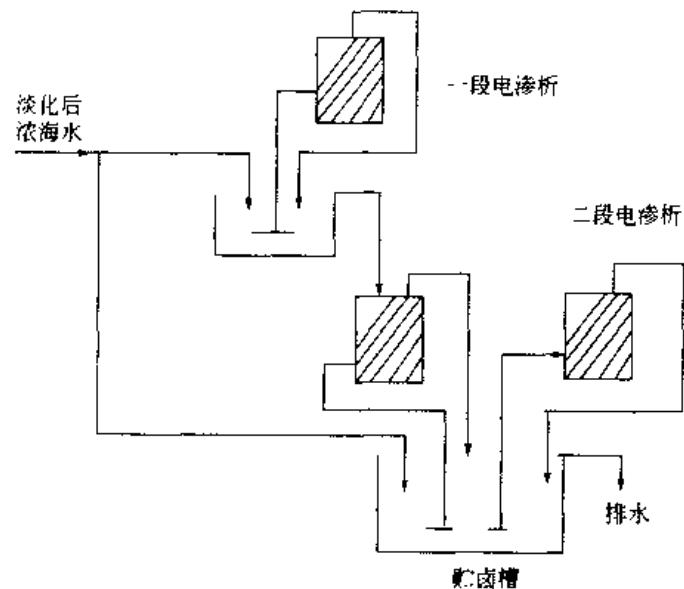


图 14-5 压滤型电渗析制卤流程

用压滤型装置浓缩海水基本上与海水或苦咸水淡化的流程形式一样，分为部分循环和连续式两种。海水浓缩时，流液电阻较低，电渗析膜堆的主要电阻是离子交换膜电阻，因此浓缩用的隔板的布水孔和出水孔要尽量小，以防止或减轻漏电现象，提高电流效率。该流程结构较简单，易于制造，但水流阻力较大，故消耗动力较大，水质预处理要求严格。另外，由于要求机械夹紧，密封性能好，这样易损伤隔板和离子交换膜。

(2) 水槽型电渗析制卤流程 水槽型电渗析制卤流程如图 14-6 所示。

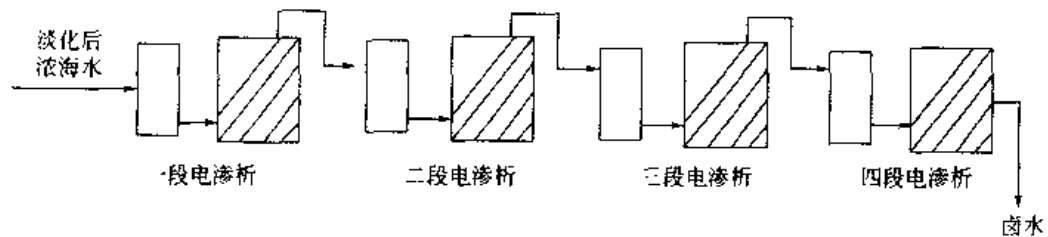


图 14-6 水槽型电渗析制卤流程

电渗析装置是以阶梯式分段安装借助重力使海水按自然顺序流动。在电渗析装置中将阴阳膜的边缘黏合成许多袋状浓缩室置于水槽中,使海水自水槽下部逐渐上升,并在每个袋装浓缩液内装有卤水吸取管,只要卤水一流满即可取出。水槽型由于槽内水流阻力较小,所需动力耗电量较小,对水质预处理要求也较低。但是把膜黏结成袋装的浓缩室技术要求较高,制作较困难。

从发展趋势看,压滤型装置适应大型化电渗析浓缩海水制盐需要,发展前途光明。

表14-2 所列为日本制盐用电渗析器及性能。

表 14-2 日本制盐用电渗析器及性能

项 目	生 产 公 司		
	旭硝子 CS-V	旭化成	德山曹达 TSX-200
膜	Selenion	Aciplex	Neosepta
电渗析器/台	6	8	20
每台膜对/对	300	300	176
导电膜面积/m ²	1.8	1.4	2.0
电流密度/A·dm ⁻²	3	3	3
生产能力/t·d ⁻¹ ·台 ⁻¹	11	14	90.3
浓盐水浓度/g·L ⁻¹	200	200	200
能耗/kW·h·t ⁻¹	149	150	150

14.4.2 蒸发法制盐

除了电渗析浓缩制盐工艺外,也可用蒸汽压缩法与多效蒸发法组合制盐。该工艺通常采用蒸汽驱动涡轮机直接带动压缩机,由涡轮机排出的低压蒸汽作为多效蒸发的热源。该工艺特点以海水为原料,既产淡水,又产精盐。此法技术难点是如何防止硫酸钙结垢,可用调节海水 pH 及晶种添加法,减少锅垢的附着,延长清洗周期^[4]。

14.5 海水淡化后浓缩水的后处理

(1) 直接排放 这适合于小型淡化装置。

(2) 随冷却水一起排放 这适合于沿海地区大规模使用海水作为冷却水同时又有海水淡化装置,淡化后的浓缩水可随冷却水一起排放,由于浓缩水量与冷却水相比是很小的,对冷却水的浓度仅有微小改变。如天津大港电厂等。

(3) 外海分散 这适合于沿海地区大规模海水淡化装置,淡化后的浓缩水由管道送至外海,再经多支管向不同方向分散,与大海的海水混合,达到降低浓缩水的浓度,不影响海洋生态。如日本福岡的海水淡化场。

(4) 注入深井 这适合于排海不合适的地方,将淡化后的浓缩水注入深井,该井在不透水层,浓缩水不会对地下水有影响。

(5) 综合利用 如上所述,可综合利用淡化后的浓缩水来制盐等。

参 考 文 献

1. 袁俊生,吕铮,韩惠茹.我国海水化学资源利用技术发展方向探讨.中国高科技产业化研究会海洋分会第一届学术

- 年会, 海水利用技术与海洋防腐技术产业发展研讨会文集, 天津: 1997, 125~132
- 2 吕铮, 吕建斌, 张家凯, 海水提钾技术国内外的进展和发展方向, 中国高科技产业化研究会海洋分会第三届学术年会, 海水利用技术与海洋防腐技术产业发展研讨会文集, 天津: 1997, 140~153
- 3 张维润等著, 电渗析工程学, 北京: 科学出版社, 1995, 289~291, 338~343
- 4 王俊鹤, 彭启强, 李鸿瑞等, 海水淡化, 北京: 科学出版社, 1978, 44~54
- 5 国家海洋局杭州水处理技术开发中心, 膜技术与相关海洋产业, 中国高科技产业化研究会海洋分会第三届学术年会, 海水利用技术与海洋防腐技术产业发展研讨会文集, 天津: 1997, 98~105

第7篇 各种水质标准和水质检测方法

第15章 水质指标和标准

15.1 淡化工程原水水质指标与分类

15.1.1 淡化工程原水水质指标

水质指标是反映原料水水质状况、评价淡化设备运行状况和检验产品水质的主要依据。水质指标概括起来可以归纳为物理指标、化学指标和生物指标三大类。

(1) 物理指标 物理指标包括盐度、氯度、悬浮物质、浊度、色泽和色度、温度、嗅和味、电导率等项目。

(2) 化学指标 化学指标包括生化需氧量(BOD)、化学耗氧量(COD)、总有机碳(TOC)、总需氧量(TOD)、有机氮、pH值、水污染指数(FI)及其他有毒有害物质。

(3) 生物指标 生物指标主要有细菌总数和大肠菌群数。

15.1.2 淡化工程原水分类^[1]

(1) 按矿化度分类 天然水按所含溶解矿物质总量(矿化度)分为

水类别	淡水	微咸水	咸水	盐水	卤水
总矿化度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	<1	1~3	3~10	10~50	>50

(2) 按水质硬度分类 按水质硬度大小分为

水类别	极软水	软水	微硬水	硬水	极硬水
硬度($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.75	0.75~1.5	1.5~3.0	3.0~4.5	>4.5

(3) 按水电阻率分类 按水电阻率大小分为

水级别	特级	一级	二级	三级	四级
电阻率/ $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	16	10~16	2~10	0.5~2	<0.5

(4) 按用途分类

① 生活用水。包括普通饮用水,医疗用水和特殊饮用水(各种矿泉水)等。

② 工业用水。包括锅炉用水、冷却水、电子工业用水、其他工业用水等。其中微电子工业、大规模集成电路、医药工业对水质要求几乎接近理论纯水,水的电阻率要求接近 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,电解质含量 $10 \sim 20 \mu\text{g/L}$,水的纯度为 $99.999\,99\%$ ^[2]。

③ 农业灌溉用水。

④ 渔业用水。

不同用途的水有不同的行业标准。

(5) 按卫生条件分类 按卫生条件分类

水类别	卫生水	相当卫生的水	不可靠的水	不卫生的水	极不卫生的水
菌度(含有1个大肠杆菌的水量 mL)	>300	100	10	1.0	0.1

(6) 按耗氧量分类 按水的耗氧量分类

水类别	很低的	低的	中等的	稍高的	高的	很高
高锰酸钾耗氧量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1	1~2.5	2.5~5.0	5~10	10~15	>15

15.2 各类用水水质标准

作为海水淡化产品水根据用途作为饮水需符合生活饮用水水质标准 [BG 5749--85] (见表 15-1); 作为农田灌溉水需符合农田灌溉水质标准 [BG 5084--92] (见表 15-2)。

表 15-1 生活饮用水水质标准 [BG 5749--85]

项 目		标 准
感官性状和一般化学指标	色	色度不超过 15 度, 并不得呈现其他异色
	浑浊度	不超过 3 度, 特殊情况不超过 5 度
	臭和味	不得有异嗅、异味
	内有可见物	不得含有
	pH	6.5~8.5
	总硬度(以碳酸钙计)	450
	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
	阳离子合成洗涤剂	0.3mg/L
	硫酸盐	250mg/L
	氯化物	250mg/L
毒理学指标	溶解性总固体(TDS)	1000mg/L
	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
	铬(六价)	0.05mg/L
	铅	0.05mg/L
	银	0.05mg/L
	硝酸盐(以氮计)	20mg/L
	亚硝酸盐(以氮计)	0.02mg/L
	氯仿	60mg/L
	四氯化碳	3 μg /L
	苯并(a)芘*	0.01 μg /L
	滴滴涕	1 μg /L
细菌学指标	六六六	5 μg /L
	细菌总数	100 个/mL
	总大肠菌群数	3 个/L
	游离余氯	在与水接触 30min 后应不低于 0.3mg/L。集中式给水除出厂水应符合上述要求外, 管网末梢水不应低于 0.05mg/L
放射性指标	总 α 放射性	0.1Bq/L
	总 β 放射性	1Bq/L

表 15-2 农用灌溉水水质标准 [BG 5084-92]

项 目	指标值(按作物分类)		
	水 作	旱 作	蔬 菜
生化需氧量(BOD ₅)	≤ 80mg/L	≤ 150mg/L	≤ 80mg/L
化学需氧量(COD _{Cr})	≤ 200mg/L	≤ 300mg/L	≤ 150mg/L
悬浮物	≤ 150mg/L	≤ 200mg/L	≤ 100mg/L
阴离子表面活性剂(LAS)	≤ 5.0mg/L	≤ 8.0mg/L	≤ 5.0mg/L
凯氏氮	≤ 12mg/L	≤ 30mg/L	≤ 30mg/L
总磷(以P计)	≤ 5.0mg/L	≤ 10mg/L	≤ 10mg/L
水温/℃	35	≤ 35	≤ 35
pH值	5.5~8.5	5.5~8.5	5.5~8.5
全盐量	非盐碱土≤1000mg/L 盐碱土≤2000mg/L	非盐碱土≤1000mg/L 盐碱土≤2000mg/L	非盐碱土≤1000mg/L 盐碱土≤2000mg/L
氟化物	≤ 250mg/L	≤ 250mg/L	≤ 250mg/L
砷化物	≤ 1.0mg/L	≤ 1.0mg/L	≤ 1.0mg/L
总汞	≤ 0.001mg/L	≤ 0.001mg/L	≤ 0.001mg/L
总镉	≤ 0.005mg/L	≤ 0.005mg/L	≤ 0.005mg/L
总砷	≤ 0.05mg/L	≤ 0.1mg/L	≤ 0.05mg/L
铬(六价)	≤ 0.1mg/L	≤ 0.1mg/L	≤ 0.1mg/L
总铅	≤ 0.1mg/L	≤ 0.1mg/L	≤ 0.1mg/L
总铜	≤ 1.0mg/L	≤ 1.0mg/L	≤ 1.0mg/L
总锌	≤ 2.0mg/L	≤ 2.0mg/L	≤ 2.0mg/L
总硒	≤ 0.02mg/L	≤ 0.02mg/L	≤ 0.02mg/L
氰化物	≤ 2.0mg/L(高氟区3.0), ≤ 3.0mg/L(低氟区)	≤ 2.0mg/L(高氟区3.0), ≤ 3.0mg/L(低氟区)	≤ 2.0mg/L(高氟区3.0), ≤ 3.0mg/L(低氟区)
石油类	≤ 5.0mg/L	≤ 10mg/L	≤ 1.0mg/L
挥发酚	≤ 1.0mg/L	-	-
苯	≤ 2.5mg/L	-	-
二氯乙醛	≤ 1.0mg/L	≤ 0.5mg/L	≤ 0.5mg/L
丙烯醛	≤ 0.5mg/L	≤ 0.5mg/L	≤ 0.5mg/L
大肠菌	≤ 10000个/L	≤ 10000个/L	≤ 10000个/L
蛔虫卵数	≤ 2个/L	≤ 2个/L	≤ 2个/L
氰化物	≤ 0.5mg/L		
硼	≤ 1.0mg/L(对硼敏感作物:马铃薯、黄瓜、韭菜、洋葱、柑橘等) ≤ 2.0mg/L(对硼耐受性强作物:小麦、玉米、青椒、小白菜、葱等) ≤ 3.0mg/L(对硼耐受性强的作物:水稻、萝卜、油菜、甘蓝等)		

15.2.1 生活饮用水水质标准

氯与烷烃结合易生成卤化烷烃,有致突变和致癌活性。美国规定三卤甲烷(THMs)的最大浓度为100 $\mu\text{g/L}$;德国规定三卤甲烷(THMs)的最大浓度为25 $\mu\text{g/L}$;加拿大规定三卤甲烷(THMs)的最大浓度为350 $\mu\text{g/L}$;日本规定三卤甲烷(THMs)的最大浓度为100 $\mu\text{g/L}$;我国(1986)生活饮用水标准规定氯仿上限为60 $\mu\text{g/L}$ [3]。

15.2.2 农用灌溉水水质标准

该标准适用于全国以地面水、地下水和处理后的城市污水及与城市污水水质相近的工业废水作水源的农田灌溉用水。

15.2.3 地面水环境质量标准

地面水环境质量标准见表15-3。

表 15-3 地面水环境质量标准 [GB 3838—88] (摘录)

项 目	I 类	II 类	项 目	I 类	II 类
溶解氧	≥饱和率 90%	<6mg/L	锰	<0.1mg/L	≤0.1mg/L
硫酸盐	<250mg/L	≤250mg/L	COD _{Cr}	<15	<15mg/L
BOI ₅	<3mg/L	<3mg/L	亚硝酸盐(以 N 计)	<0.06	≤0.1mg/L
氯化物(以 Cl ⁻ 计)	<250mg/L	≤250mg/L	硝酸盐	<10	≤10mg/L
铁	<0.3mg/L	≤0.3mg/L	pH	6.5~8.5	6.5~8.5

15.2.4 人工游泳池水质标准

我国游泳池的初次充水和使用过程中的补充水应符合现行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)的规定。游泳池的水质应符合《游泳场所卫生标准》(GB 9667—1996)的规定,具体内容参见表 15-4。人工游泳池水质标准。

表 15-4 人工游泳池水质标准 (GB 9667—1996)

项 目	水 质 标 准	项 目	水 质 标 准
温度/℃	22~26	游离余氯/mg·L ⁻¹	0.3~0.5
浑浊度/度	≤5	总大肠菌群/个·L ⁻¹	≤18
pH	6.5~8.5	细菌总数/个·L ⁻¹	≤1000
尿素/mg·L ⁻¹	≤3.5	有毒物质	按 TJ 36-3 执行

15.2.5 工业用水水质标准

我国工业用水水质参考标准见表 15-5。

表 15-5 工业用水水质参考标准^[4]

用水工业	浑浊度/度	色度/度	总硬度/德国度 ^①	总碱度/mg·L ⁻¹	pH	总含盐量/mg·L ⁻¹	铁/mg·L ⁻¹	锰/mg·L ⁻¹	硅酸/mg·L ⁻¹	氯化物/mg·L ⁻¹	COD _{Mn} /mg·L ⁻¹
制 糖	5	10	5	100	6~7	—	0.1	—	—	20	10
造 纸	5	5	3	50	7	100	0.05~0.1	0.0	20	75	10
(高级)								5			
(一般纸)	25	15	5	100	7	200	0.2	0.1	30	75	20
(粗纸)	50	30	10	200	6.5~7.6	500	0.3	0.1	100	200	—
纺织	5	20	2	200	—	400	0.25	0.25	—	100	—
染色	5	5~20	1	100	6.5~7.5	150	0.1	0.1	15~20	4~8	10
洗毛	—	70	2	—	6.5~7.5	150	1.0	1.0	—	—	1
鞣革	20	10~100	3~7.5	200	6~8	—	0.1~0.2	0.1~0.2	—	10	—
人造纤维	0	15	2	—	7~7.5	—	0.2	—	—	—	6
黏液丝	5	5	0.5	50	6.5~7.5	100	0.05	0.03	25	5	5
透明胶片	2	2	3	—	6~8	100	0.07	—	25	10	—
合成橡胶	2	—	1	—	6.5~7.5	10	0.05	—	—	20	—
聚氯乙烯	3	—	2	—	7	150	0.3	—	—	10	—
合成染料	0.5	0	3	—	7~7.5	150	0.05	—	—	25	—
洗涤剂	6	20	5	—	6.5~8.5	150	0.3	—	—	50	—
缂丝	2	—	5~8	100	6.8~7.6	150~400	0.1~0.3	0.1	—	40	3~8

① 1L 水中含有 10mgCaO 为 1°d (德国度)。

注:摘自《给排水设计手册》第一分册(常用资料,1985,中国建筑工业出版社)。

15.2.6 医药注射用水水质标准

根据用途不同,医药用纯水又可分精制水、注射用水、灭菌注射用水等。各国药典对医药用水的分类、制备方法和性质都有具体规定。美国药典规定可以用蒸馏法或反渗透法制注射用水,中国和英国药典规定用蒸馏法制注射用水。

其中血液透析用纯水的标准参见第 7 章的表 7-54。

参 考 文 献

- 1 周集体,浅谈水资源与水处理设备发展前景,科学技术部高新技术发展与产业化司,工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集,北京,1999,33~41
- 2 刘荣娥等,膜分离技术应用手册,北京:化学工业出版社,2001,30~36,104,110~112
- 3 陈复,水处理技术及药剂大全,北京:中国石化出版社,2000,47~48,76~80,131~133,136~138,175~186,210
- 4 张维润等,电渗析工程学,北京:科学出版社,1995,289~291,338~343

第 16 章 海水、卤水的水质分析

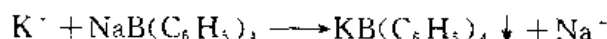
16.1 海水、卤水中阳离子分析

16.1.1 钾的测定

海水、卤水中钾的测定方法颇多,有铂氯酸钾法、亚硝酸钴钠钾法、亚硝酸钴银钾法、过氯酸钾法、过碘酸钾法、酒石酸钾法、六硝基二苯胺法、四苯硼化钾法和火焰光度法等,目前采用较多的是四苯硼化钾法、亚硝酸钴钠钾法及火焰光度法三种方法。

16.1.1.1 四苯硼化钾重量法及容量法^[1]

(1) 方法原理 四苯硼化钾重量法是在微酸性溶液中,四苯硼化钠与钾离子反应生成一种晶粒大而溶解度极小的四苯硼化钾的白色沉淀,沉淀组成恒定,分子量比钾的分子量大十倍,在 105~120℃ 烘干而不分解,根据该沉淀的质量计算海、卤水试样中钾的含量。其反应:



容量法是基于四苯硼化钾沉淀易溶于丙酮,而四苯硼化银不溶于丙酮及水中,因而采用 Volhard 法测定溶于丙酮的四苯硼化钾量。在加入过量硝酸银标准溶液后, $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 成为 $\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 而析出,加入硝基苯使该沉淀转入硝基苯层。以铁铵矾为指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液滴定水溶液中过量的 AgNO_3 。由 AgNO_3 耗用量计算 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 量,从而计算钾含量。

(2) 仪器与试剂

① 4 号玻璃坩埚;干燥器;抽滤瓶 (250mL)。

② 3% $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液:溶 3g $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 0.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 于 100mL 水中,过滤。此溶液应于使用前配制。

③ 0.05mol/L AgNO_3 标准溶液:称取分析纯 AgNO_3 约 8.5g,用少量蒸馏水溶解,转移至 1L 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,保存于棕色试剂瓶中,待标定。

④ 0.05 mol/L NH_4SCN 标准溶液:称取 4.5g NH_4SCN ,用蒸馏水溶解后,稀释至 1L,保存于试剂瓶中。用 0.05 mol/L AgNO_3 标准溶液按 Volhard 法标定。

⑤ 铁铵矾指示剂:溶 10g 铁铵矾于 20mL 的 6 mol/L HNO_3 与 80mL 水中。

⑥ 洗涤液:于 100mL 蒸馏水中,加入 3% $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液 2mL 及 1mol/L 乙酸溶液 2mL。

⑦ 1mol/L 乙酸;丙酮;硝基苯。

(3) 测定步骤

① 重量法 准确称取海、卤水试样 50.00g 于 150mL 烧杯中,以 1mol/L 乙酸 5mL 酸化,加热至 40~50℃,徐徐加入 3% 四苯硼化钠溶液 10mL,充分搅拌后,冷至室温,用预先已恒重的 4 号坩埚过滤,以含四苯硼化钠的洗涤液洗 4 次 (每次约 3mL),抽干后于 110℃ 烘干至恒重。

② 容量法 取样、沉淀、洗涤及过滤等步骤均与重量法相同。将所得沉淀溶于 15~20mL 丙酮中（分数次溶解），洗涤并抽滤。由滴定管准确加入 20.0mL 硝酸银标准溶液于丙酮溶液中，以蒸馏水稀释至约 100mL。其次加入硝基苯 10mL 及铁铵矾指示剂 1mL，剧烈振荡，使生成的四苯硼化银沉淀转入硝基苯层中，然后以 NH_4SCN 标准溶液滴定至水溶液刚呈微红色，记录所消耗 NH_4SCN 标准溶液的体积（mL）。

(4) 结果计算

① 重量法

$$K\% = \frac{W_K \times 0.1091}{W} \times 1000$$

式中 W_K — 四苯硼化钾质量，g；

W — 海水（或卤水）质量，g；

0.1091 — 钾的换算因数，即 $\frac{K \text{ 原子量}}{KB(C_6H_5)_4 \text{ 分子量}}$ 。

② 容量法

$$K\% = \frac{(C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \times 39.10}{W}$$

式中 C_{AgNO_3} 、 $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — 分别为 AgNO_3 和 NH_4SCN 标准溶液的摩尔浓度；

V_{AgNO_3} 、 $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — 分别为 AgNO_3 和 NH_4SCN 标准溶液滴定所耗去的体积，mL；

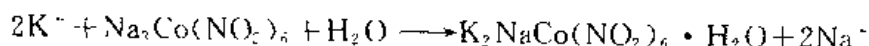
W — 海水（或卤水）质量，g。

(5) 注意事项

- ① 海水、卤水试样必须是澄清无沉淀物，否则应先过滤。
- ② 沉淀剂用量不得超过理论值的 1.5~2 倍，否则会使沉淀分解，使结果偏低。
- ③ $\text{NaB(C}_6\text{H}_5)_4$ 试剂加入速度不宜太快，太快会使分析结果偏高，最好控制在 1.5~2min 内加完。
- ④ 试样中若有 NH_4^+ ，则在沉淀前应将 NH_4^+ 分离，排除其干扰。
- ⑤ 用丙酮溶解 $\text{KB(C}_6\text{H}_5)_4$ 时，不能过量太多，否则会引起误差。
- ⑥ 硝基苯剧毒，应注意回收。
- ⑦ 该方法准确度可达 $\pm 0.5\%$ 。

16.1.1.2 亚硝酸钴钠钾重量法^[5]

(1) 方法原理 亚硝酸钴钠钾重量法是在一定条件下，亚硝酸钴钠与钾生成比较确定组成的难溶的亚硝酸钴钠钾黄色沉淀，过滤、烘干。由该沉淀的准确质量计算海、卤水试样中钾的含量。其反应：



(2) 仪器与试剂

① 4 号玻璃坩埚；干燥器；抽滤瓶；水浴锅。

② $\text{Na}_2\text{Co(NO}_2)_6$ 沉淀剂：将 $\text{Co(NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 分析纯试剂) 溶液 [60g $\text{Co(NO}_2)_2$ 溶于 100mL 水中] 和 NaNO_2 (A. R.) 溶液 (100g NaNO_2 溶于 180mL 水中) 分别过滤后混合，并加入 37% HAc 60mL，放置过夜。保存于棕色瓶内，置于暗处，用前

过滤。

③ 2.5mol/LHAc 溶液。

④ 0.1mol/L 的 KCl 溶液：7.45g 已于 500~600℃灼烧恒重后的 KCl (G. R., 优级纯试剂) 溶于水，转入 1000mL 容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

(3) 测定步骤 取一定量试液 (K^+ 含量约为 5~40mg) 于 100mL 烧杯中，用水稀释 (或蒸发) 至体积约为 10mL。加 0.5mL 2.5 mol/L HAc 溶液，匀速滴加 5~8mL $Na_3Co(NO_2)_6$ 沉淀剂 (约 2min 加完)，在室温下放置 4h 或过夜。将沉淀上层清液倾泻于另一 50mL 烧杯中，并在原沉淀烧杯中再加入 4~5mL $Na_3Co(NO_2)_6$ 沉淀剂，2mL 2.5mol/L HAc 溶液，搅拌并置于沸水浴上加热蒸发 (每隔 10min 左右搅拌一次)，直至沉淀上层溶液表面出现薄膜，取下冷却至室温，加水 25mL，充分搅拌至沉淀中的棕褐色残渣完全溶解，再放置 30min，用 4 号玻璃坩埚抽滤。

过滤时，首先过滤第二次沉淀前倾于 50mL 烧杯里的母液再过滤沉淀，然后用水转移并洗涤沉淀直至洗涤液中无 Cl^- 为止。沉淀和坩埚于 105~110℃烘干至恒重。

(4) 结果计算

$$K^+ (mg/L) = \frac{W_K \times 0.1722}{V_s} \times 1000$$

式中 W_K — $K_2NaCo(NO_2)_6$ 沉淀质量，g；

V_s — 海水 (或卤水) 原水水样体积，ml；

0.1722 — 钾的换算因数，即 $\frac{K}{K_2NaCo(NO_2)_6}$ (原子质量比)。

(5) 注意事项

① 亚硝酸钴钠钾法测定钾也可用容量法进行测定。

② 试样中大量 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 不干扰测定，但 NH_4^+ 同试剂发生类似反应，必须在测定前将试液碱化并加热除去。

③ 本法操作较繁琐，而且费时，准确度一般为 $\pm 1\%$ 。

16.1.1.3 火焰光度法测定钾^[2]

(1) 方法原理 在乙炔-空气火焰中，钾有较强的电离作用，但海水 (或卤水) 中共存的钠的浓厚的电子云抑制了钾的电离作用，同时也抑制了其他杂质元素的干扰作用，增强了钾 766nm/769nm 共振双线的强度，使标准曲线成为直线。

(2) 仪器与试剂

① 仪器及其工作条件 (表 16-1)。

表 16-1 火焰光度法测定钾的仪器及工作条件

项 目	条 件	项 目	条 件
仪 器	带 YM-2 单色仪的火焰分光光度计	检流计	AC9-3 型
光电倍增管	Φ3Y-直流电压 1300V	燃烧器位置	其顶端与仪器光轴下 1cm
狭 缝	0.03mm	空气压	29.42kPa
波 长	双线 766nm, 769nm	乙炔压	3.92kPa

② 试剂

a. KCl 标准溶液：称取 1.907g 已于 350℃灼烧恒重后的 KCl (G. R.)，溶于水，转入 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml \approx 1.00mg K^+ 。

b. KCl 工作溶液：取 KCl 标准溶液 25.00ml 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml \approx 25 μ g K⁺。

c. NaCl 溶液：127.1g NaCl (G. R.) 溶于水，转入 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml \approx 50mg Na⁺。

(3) 测定步骤

① 标准系列的制备：取标准 KCl 工作溶液 0ml, 1ml, 2ml, 3ml, 4ml, 5ml, 6ml 分别于 25ml 容量瓶中，各加 2ml NaCl 溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

② 样品处理：取 10ml 海水（卤水）于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。再从中取出 10ml 于 25ml 容量瓶中，加 2ml NaCl 溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

③ 测定：将上述标准系列和样品溶液依次倒入小烧杯中，按表 16-1 工作条件进行火焰分光光度测量。标准系列及样品溶液的光电流读数均扣去空白值，并作工作曲线如图 16-1 所示。

(4) 结果计算 从标准曲线上查出样品 K⁺ 的浓度为 $c(\mu\text{g/ml})$ ， V 为分析液中含原水样体积 (ml)。则试样含 K⁺：

$$\text{K}^+ (\text{mg} \cdot \text{L}) = \frac{25 \times c}{V}$$

(5) 注意事项

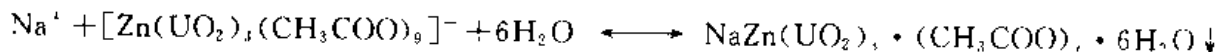
- ① 火焰光度法测钾与四苯硼化钾法测钾比较其准确度基本一致，可达 $\pm 0.5\%$ 。
- ② 由于钾、钠较易激发，故测定时应选用较低的空气压力，以消除背景的影响。

16.1.2 钠的测定

钠离子是海、卤水中含量最高的阳离子，目前，直接测定钠离子的含量，可采用重量法、容量法和火焰光度法等。下面只介绍乙酸铀酰锌重量法、焦锑酸二氢二钾容量法和差减法。

16.1.2.1 乙酸铀酰锌重量法^[1]

(1) 方法原理 此法是将海水（或卤水）中的钠离子与乙酸铀酰锌生成 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 黄色沉淀。其反应：



此沉淀不溶于过量的试剂及乙醚，且难溶于 95% 乙醇中。因此可用重量法直接测定钠。

(2) 仪器与试剂

① 干燥器；抽滤瓶；1 号玻璃坩埚；磁力搅拌器。

② 乙酸铀酰锌溶液：溶 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 80g (A. R.) 于 425ml 蒸馏水（预先加入 14ml 冰醋酸）中，加热约 70℃ 使全部溶解。溶 220g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 于 275ml 蒸馏水（预先加入 7ml 冰醋酸）中，加热约 70℃，使其全部溶解。趁热将两溶液

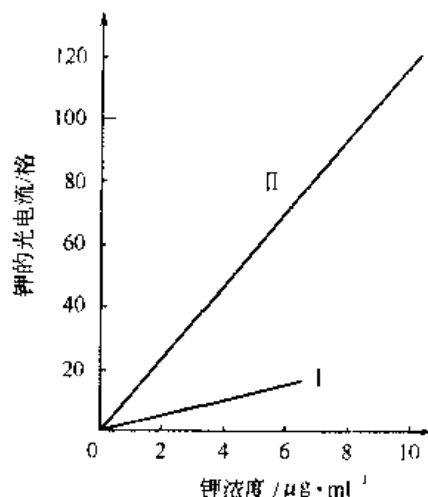


图 16-1 钾的测定工作曲线

I — 纯 KCl; II — KCl 与 Na⁺ 4mg/ml 共存时

混合，放置于暗处 24h，过滤并加入少量 CH_3COONa 使成醋酸铀酰锌钠的饱和溶液，取用前用玻璃坩埚过滤。

③ 乙醇洗涤液：将 $0.5\text{g NaZn}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 500ml 95% 乙醇一起振荡使成饱和溶液。取用时用玻璃坩埚滤出所需的量。

④ 无水乙醚。

(3) 测定步骤 移取 0.5ml 水样置于 25ml 烧杯中（水样称准至小数后第四位），随后加入 7ml 刚滤出的醋酸铀酰锌溶液，搅拌 2min，用表面玻璃盖好，静置 1.5h。

取 4 号玻璃坩埚，用无水乙醚洗过，吸干，置于干燥器中 1h 后称重，用此坩埚过滤上述已陈化的沉淀物，过滤后的沉淀物用 10ml 乙醇洗涤液分数次洗涤，继用 10ml 无水乙醚分数次洗涤，最后抽滤吸干。将玻璃坩埚外部用绸布擦干净，置干燥器中放置 3.5~4h，然后称重。

(4) 结果计算

$$\text{Na}\% = \frac{0.01495 \times Q}{W} \times 1000$$

式中 $\text{Na}\%$ —— 1000g 水样中含有 Na^+ 的质量，g；

Q —— 沉淀物的质量，g；

W —— 称取的水样的质量，g；

0.01495 —— Na 的质量换算因数。

(5) 注意事项

① 沉淀剂应过量，其用量应超过钠盐溶液的十倍。

② 醋酸铀酰锌沉淀的溶解度随温度的升高而增大，因此，要求在沉淀的操作过程中尽量保持相同的温度。

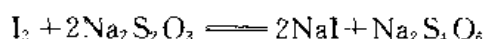
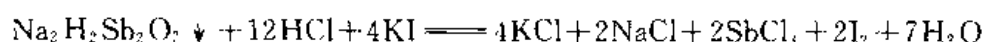
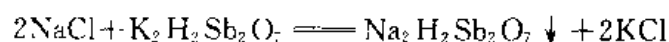
③ 洗涤沉淀时，为了防止生成的沉淀由于洗涤而溶解损失，必须采用以沉淀饱和过的乙醇洗涤液洗涤沉淀。

④ 本法使用的试剂昂贵，不能广泛应用，只推荐作为分析结果的核对方法。在分析中使用的醋酸铀酰试剂，需进行回收。

⑤ 大量锂存在，干扰此法对钠的测定。

16.1.2.2 焦锑酸二氢二钾容量法^[1]

(1) 方法原理 在弱碱性溶液中，用焦锑酸二氢二钾作沉淀剂使 Na^+ 形成沉淀，然后，将所得沉淀过滤，洗涤，溶于盐酸中，加入碘化钾。然后用硫代硫酸钠滴定所析出的游离碘。反应式如下：



(2) 仪器与试剂

① 自动滴定管装置一套 (50ml)；滴定管 1 支 (50ml)。

② 电水浴或电热板；抽滤装置；4 号玻璃坩埚。

③ 焦锑酸二氢二钾沉淀剂溶液：称取 20g $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ，溶于 1L 热蒸馏水中，冷却后加入 1g KOH，放置过夜，过滤后使用。

④ 0.05mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液：称取 12.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L 刚煮沸过的蒸馏水中，加入 0.1g Na_2CO_3 ，放置于洁净的棕色瓶中，一周后，用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。

⑤ 2% 的 8-羟基喹啉的乙醇溶液。

⑥ 10% 的氨水。

⑦ 无水乙醇。

⑧ 30%~35% 洗涤用乙醇。

⑨ 浓盐酸。

⑩ 碘化钾。

⑪ 淀粉指示剂：将 1g 可溶性淀粉与 5mg 碘化汞或氯化汞加少量蒸馏水搅匀，倒入 250ml 沸腾的蒸馏水中，继续煮沸 2min，保存于棕色试剂瓶中。

(3) 测定步骤 移取海水（或卤水）试样 50.00ml，放入 250ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。然后移取 10.00ml 上述溶液置于 100ml 烧杯中，加热近沸，加入 3ml 8-羟基喹啉，并滴加 10% 的 NH_4OH 约 0.3ml 至碱性，继续保持溶液近沸 1~2min，放置稍冷，过滤，用约 100ml 热蒸馏水分数次洗涤沉淀及器皿。

将滤液蒸发至 25ml，继续在电热板或水浴上加热，趁沸加入 25ml 无水乙醇，盖好稍待，趁热逐滴加入 25ml $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 溶液，并不断搅拌，加完后，继续搅拌 1min，盖好，在室温下放置 2~3h。然后过滤（冷至 20℃ 以下），用 40ml 30%~35% 的乙醇液分数次洗涤沉淀和器皿。将盛有沉淀的玻璃坩埚放回原烧杯加入 8ml 浓 HCl，使沉淀溶解，以洗瓶冲洗干净玻棒、玻璃坩埚及杯壁，取出玻璃坩埚，加蒸馏水使溶液体积为 50ml，加 1g KI，搅匀，放置 15min。然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 溶液至近终点时，加入 5ml 淀粉指示剂，继续滴至蓝色消失为止，由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的用量和浓度计算钠的含量。

(4) 结果计算

$$\text{Na}\%_{\text{IC}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2000 \times 50.00 \times \frac{10.00}{250} \sigma} \times \frac{A_{\text{Na}}}{1000} \times 1000$$

式中 $\text{Na}\%_{\text{IC}}$ ——1000g 海水含有 Na^+ 的质量，g；

σ ——海水（或卤水）的密度；

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的摩尔浓度；

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液所消耗的体积，ml；

A_{Na} ——Na 的原子量。

(5) 注意事项

① 加入 8-羟基喹啉是为了分离海水（或卤水）中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子，但在过滤分离 8-羟基喹啉盐沉淀时，要充分洗涤沉淀，防止沉淀中包藏 Na^+ 离子而使结果偏低。

② 对于沉淀剂的用量 25ml 是指试样中含 NaCl 约 0.06g 左右，若 NaCl 含量多，可适当增加沉淀剂用量。

③ 沉淀溶于浓 HCl 后，加水时如出现浑浊，可再外加数毫升 HCl。

④ 在加入 KI 后，析出的 I_2 会与过剩的 8-羟基喹啉生成咖啡色沉淀，遇到此情况时，可在滴定中充分搅拌，放慢滴定速度，仍可得到正确结果。

⑤ 此方法繁琐，精确度较差，相对误差约为 3%，但该法试剂廉价，如所要求的准确度

不很高, 可以采用此法测定 Na^+ 离子含量。

16.1.2.3 差减法计算钠^[7]

天然的地表卤水或地下卤水, 基本上属于水化学类型分类中的碳酸盐类型、硫酸盐类型和氯化物类型。其卤水中含有主要的阴离子: CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- , 含有主要的阳离子: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。而其他金属离子一般情况下含量是相当小的。

根据电解质溶液的电中性性质, 即存在于卤水溶液中的阳离子总摩尔数应与阴离子的总摩尔数相等。因此, 只要分析了卤水主要阳离子 (K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 和主要阴离子 (CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-) 后, 即可用差减法来计算 Na^+ 离子的含量 (忽略其他含量相当少的离子)。

若分析结果如下:

$$\Sigma \text{阴离子总摩尔浓度} = c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{Cl}^-} = c_1$$

$$\Sigma \text{阳离子摩尔浓度} = c_{\text{K}^+} + c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Mg}^{2+}} = c_2$$

则
$$c_{\text{Na}^+} = c_1 - c_2$$

试样中 Na^+ 的含量为: $W(\text{g/L}) = c_{\text{Na}^+} \times 22.997$

此计算方法虽省时间、省试剂, 但计算结果的准确度较差。对于分析结果要求不高的卤水可采用此法。

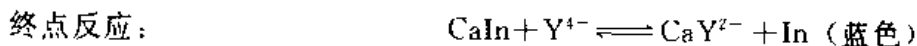
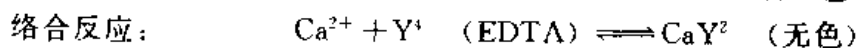
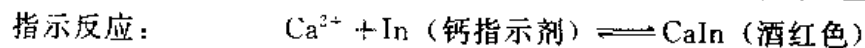
16.1.3 钙的测定

海水、卤水中钙的测定方法主要有重量法、容量法、火焰光度法及原子吸收分光光度法等^[11]。

重量法准确度高, 但操作手续繁琐、费时, 可作为校对方法。火焰光度法准确度较差。目前应用较广的是容量法中的络合滴定法和仪器分析法中的原子吸收分光光度法。该方法简易、快速, 准确度较高。

16.1.3.1 EDTA 络合滴定法^[2]

(1) 方法原理 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 是重要的氨羧络合剂, 在碱性溶液 ($\text{pH} \geq 12$) 中能与钙离子生成稳定的钙的 EDTA 络合物 (CaY^{2-})。该方法是采用 EDTA 标准溶液进行络合滴定, 钙指示剂指示终点, 由 EDTA 的消耗量求水样中钙含量。其反应简式如下。



(2) 仪器与试剂

① 滴定管。

② $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液: 称取 3.72g EDTA 钠盐 (A. R.) 加热溶解后稀至 1L, 贮于聚乙烯塑料瓶中。其准确浓度待标定。

③ 5% 钙指示剂固体混合物: 5g 钙指示剂和 95g NaCl (A. R.) 于玻璃研钵里混合并研细, 然后置于棕色广口瓶中保存。

④ $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液: 40g NaOH (A. R.) 溶于蒸馏水, 再用蒸馏水稀释至 1L, 该溶液保存于塑料瓶中。

⑤ 10% 的三乙醇胺溶液。

(3) 测定步骤 准确移取 25.00ml 水样于 250ml 锥形瓶中, 加水稀至 100ml 左右, 加 2ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 加 2ml 三乙醇胺溶液, 再加约 50mg 5% 的钙指示剂的固体混合物, 振摇锥形瓶, 使其溶解。然后用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为蓝色, 即到达滴定终点。记录所消耗 EDTA 标准溶液的体积 (ml)。

(4) 结果计算

$$\text{Ca}^{2+}(\text{mg}\cdot\text{L}) = \frac{cV \times 40.08}{V_s} \times 1000$$

式中 c ——EDTA 溶液的摩尔浓度;

V ——滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

V_s ——分析水样的体积, ml。

(5) 注意事项

① 滴定的水样必须呈碱性。

② 滴定到达终点时应呈纯蓝色。

③ 若试样中含有大量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等重金属时, 可增加三乙醇胺溶液的用量, 消除其干扰。

16.1.3.2 原子吸收分光光度法^[2,3]

(1) 方法原理 试样中的钙在乙炔-空气火焰中原子化, 在波长 422nm 进行测量。本法采用氯化镧为“释放剂”, 消除阴离子的干扰。采用氯化钠为电离作用的阻止剂, 消除阳离子的干扰。

(2) 仪器与试剂

① 原子吸收分光光度计一台 (Unicam SP-90 原子吸收分光光度计)。

仪器参数: 钙空心阴极灯; 波长 422.7nm; 狭缝 0.10mm; 灯电流 3.5~12mA; 燃气为乙炔; 助燃气为空气; 最佳测定范围 0.5~2mg/L。若使用其他型号的仪器, 实验条件应根据具体仪器而定。

② 钙的标准溶液: 2.497g CaCO_3 (G. R.) 于小烧杯中, 加水 10ml, 在搅拌下滴加 6 mol/L HCl 溶液直至 CaCO_3 全部溶解, 加热赶走 CO_2 , 冷却至室温后转入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml $\approx 1.00\text{mg Ca}^{2+}$ 。工作溶液由标准溶液按比例稀释而得。

③ LaCl_3 溶液: 80.2g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 溶于水后转入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml $\approx 30\text{mg La}^{3+}$ 。

④ NaCl 溶液: 25.4g NaCl (A. R.) 溶于水后转入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml $\approx 10\text{mg Na}^+$ 。

(3) 测定步骤

① 标准系列的制备: 在一组 10ml 的容量瓶中, 分别加入每毫升含 Ca^{2+} 为 $50\mu\text{g}$ 的标准溶液 0ml, 0.50ml, 1.00ml, 1.50ml, 2.00ml, 2.50ml, 3.00ml, 各加 1.00ml LaCl_3 溶液, 0.50ml NaCl 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。

② 试样的处理: 取含 Ca^{2+} 量少于 $150\mu\text{g}$ 的样品于 10ml 容量瓶中, 加入 1.00ml LaCl_3 溶液、0.50ml NaCl 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。

③ 标准工作曲线的制作与试样测定: 将标准系列和处理后的试样溶液, 按选择好的仪

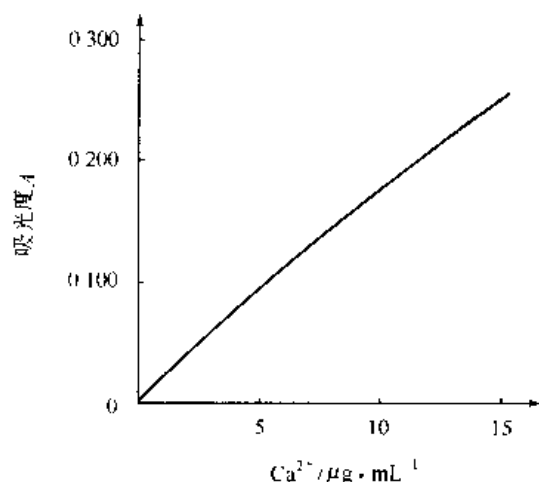


图 16-2 钙的标准曲线
共存 La^{3+} 3000 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Na^{+} 5000 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

器参数测量 Ca^{2+} 在 422.7nm 的吸收。

将标准系列测量值对相应的 Ca^{2+} 浓度作标准曲线图 (图 16-2), 从标准曲线上查得处理后试样浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 。

(4) 结果计算

$$\text{Ca}^{2+} (\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{V} \times 10$$

式中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ ——从标准曲线查得含 Ca^{2+} 浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V ——分析溶液中含原水样的体积, ml 。

(5) 注意事项

① 用原子吸收分光光度法测定海、卤水中的组分时, 由于盐度太大, 试样应进行稀释。对于卤水分析时, 至少应稀释 80 倍以上。

② 在大量镁存在情况下测量少量钙, 镁会产生干扰。当试样中时 $c_{\text{Mg}^{2+}}/c_{\text{Ca}^{2+}} > 480$ 时, 测定误差可保持在 4% 以内。

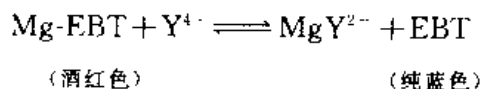
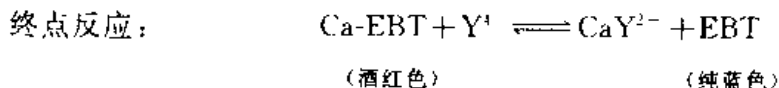
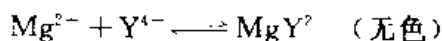
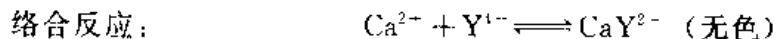
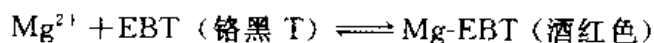
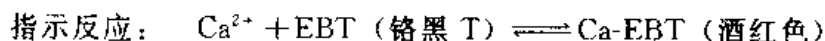
16.1.4 镁的测定

海水、卤水中镁的测定方法很多, 其中主要有重量法、容量法和分光光度法^[1]。

像钙的测定一样, 由于重量法操作繁琐、费时, 只作为校对方法。对于络合滴定法, 其特点简便、快速、准确, 干扰离子少是目前测定镁含量的一个主要方法。此外原子吸收分光光度法也是测定镁含量一种常用的仪器分析方法之一。

16.1.4.1 EDTA 络合滴定法^[2,4]

(1) 方法原理 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 可与天然海水和卤水中的钙和镁离子形成稳定的络合物。因此, 可用此法先测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的总量。再取另一份相同体积的试样单独测定钙离子含量, 然后用差减法可计算试样中镁离子的含量。其反应简式如下。



(2) 仪器与试剂

① 滴定管。

② 0.01 mol/L EDTA 溶液: 称取 3.72g EDTA (A. R.) 溶于水, 再用水稀释至 1L, 其准确浓度待标定。

③ 氨性缓冲溶液 ($\text{pH} \approx 10$): 称取 20g NH_4Cl (A. R.), 溶于水, 再加入 100ml 浓氨水, 用水稀至 1L。

④ 铬黑 T 指示剂溶液 (1%)：称 1g 铬黑 T，加入三乙醇胺 25ml 和无水乙醇 75ml，贮存于棕色试剂瓶中。

⑤ 1:1 三乙醇胺溶液。

⑥ 2% 的 Na_2S 溶液。

⑦ HCl (1+1，即酸与水比例为 1:1 的溶液) 溶液。

⑧ 钙指示剂，同 16.1.3.1 (2)。

(3) 测定步骤

① 取一定量试液溶液 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量约为 0.25mol/L 左右) 于 250ml 锥形瓶中，加水稀释至 100ml 左右，加入 1~2 滴 HCl 溶液，使试液酸化，煮沸数分钟以除去 CO_2 ，冷却后，加入 5ml 三乙醇胺溶液、5ml 氨性缓冲液、1ml Na_2S 溶液，以掩蔽重金属离子，加入 3 滴铬黑 T (EBT) 指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色，即为终点。记录 EDTA 标液所消耗的体积 (ml)。

② 另取一份相同体积试液于 250ml 锥形瓶中，加水稀至 100ml 左右，加 2ml 1mol/L 的 NaOH 溶液，加 5ml 三乙醇胺溶液，再加约 50mg 5% 的钙指示剂的固体混合物，摇荡锥形瓶使其溶解。然后用 EDTA 标液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色，即到达滴定终点，记录所消耗 EDTA 标液的体积 (ml)，由差减法求得 Mg^{2+} 离子的含量。

(4) 结果计算

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2)c \times 24.32}{V_s} \times 1000$$

式中 c —— EDTA 标液的摩尔浓度；

V_1 —— 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时所消耗 EDTA 标液的体积，ml；

V_2 —— 同量试样中单独滴定 Ca^{2+} 离子时所消耗的 EDTA 标液的体积，ml；

V_s —— 分析试液中含原水样的体积，ml；

24.32 —— 镁的原子量。

(5) 注意事项

① 氨性溶液中， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 含量高时，会析出 CaCO_3 沉淀，影响终点观察，酸化和煮沸可除去 CO_2 ，同时使金属离子羟基络合物分解。

② 如被测试样中含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子，总量大于 0.5mg，则需在测定前进行干扰离子的分离。

③ 金属指示剂 EBT 除具有络合指示剂特性外，本身还具有酸碱指示剂的性质，在不同的 pH 范围内会显示不同的颜色。因此滴定时必须控制在一定的 pH 范围内 (8~11.5 之间)，终点才由酒红色变为纯蓝色，否则终点颜色变化不敏锐。

④ 本法适用于海、卤水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的快速测定，误差在 $\pm 1\%$ 以内。

16.1.4.2 原子吸收分光光度法^[2,3]

(1) 方法原理 试样中的镁在乙炔~空气火焰中原子化，在 285.2nm 进行测量。与测钙一样采用氯化镧和氯化钠减少介质的干扰。

(2) 仪器与试剂

① 原子吸收分光光度计一台 (Unicam SP-90 原子吸收分光光度计)。

仪器参数：镁空心阴极灯，波长 285.2nm；狭缝 0.10mm；灯用电流 3.5~4.0mA；燃

气为乙炔；助燃气为空气；最佳测定范围 $0.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ 。若使用其他型号的仪型，实验条件应根据具体仪器而定。

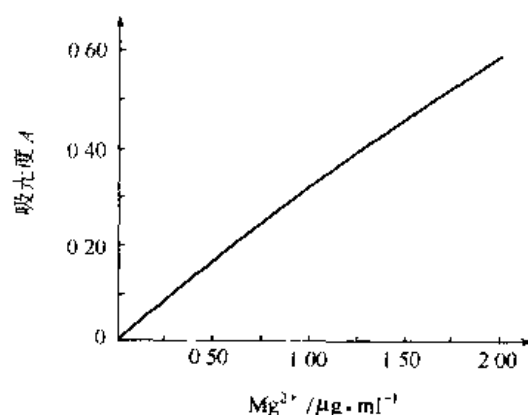


图 16-3 镁的标准曲线

共存 La^{3+} $3000 \mu\text{g/ml}$; Na^{+} $500 \mu\text{g/ml}$

② 镁盐标准溶液: $10.139 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (G. R.) 溶于水后转入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $1 \text{ ml} \approx 1.00 \text{ mg Mg}^{2+}$ 。工作溶液按比例由标准溶液稀释即可。

③ LaCl_3 溶液: $80.2 \text{ g LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 溶于水后转入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $1 \text{ ml} \approx 30 \text{ mg La}^{3+}$ 。

④ NaCl 溶液: 25.4 g NaCl (A. R.) 溶于水后转入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $1 \text{ ml} \approx 10 \text{ mg Na}^{+}$ 。

(3) 测定步骤

① 制备标准系列: 在 7 个 10 ml 容量瓶中, 分别加入 LaCl_3 溶液 1.00 ml 、 NaCl 溶液 0.50 ml , 然后依次加入标准镁盐溶液 (每毫升含 Mg^{2+} 为 $2.5 \mu\text{g}$): 0 ml 、 1.00 ml 、 2.00 ml 、 3.00 ml 、 4.00 ml 、 5.00 ml 、 6.00 ml 。用水稀释至刻度, 摇匀。

② 试样的处理: 取含 Mg^{2+} 小于 $15 \mu\text{g}$ 的试样于 10 ml 容量瓶中, 加入 LaCl_3 溶液 1.00 ml 、 NaCl 溶液 0.50 ml , 用水稀释至刻度, 摇匀。

③ 标准曲线的制作和试样测定: 将标准系列和处理好的试样按选择好的仪器参数测量 Mg^{2+} 在 285.2 nm 的吸收。

以标准系列的吸收值对相应的 Mg^{2+} 浓度作标准曲线 (图 16-3), 从标准曲线上查得处理后试样浓度 $c_{\text{Mg}^{2+}}$ ($\mu\text{g/ml}$)。

(4) 结果计算

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) = \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}}{V} \times 10$$

式中 $c_{\text{Mg}^{2+}}$ —— 从标准曲线上查得含 Mg^{2+} 浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V —— 分析溶液中含原水样的体积, ml 。

(5) 注意事项

① 用原子吸收分光光度法测定海、卤水中的组分时, 试样应进行稀释, 至少应稀释 100 倍以上。

② 当试液中 Li 量 $> 2 \text{ mg/ml}$ 或 $\frac{\text{Li}^{+}}{\text{Mg}^{2+}} > 4000$ 测定误差会超过 5%。

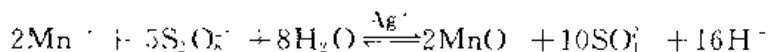
16.1.5 锰的测定

海水、卤水中锰的含量常用光度法测定, 其中原子吸收光度法是测定锰含量的灵敏方法。但因低价的 Mn(II) 在 Ag^{+} 的催化下易氧化为 Mn(VII) , 水中的高价锰以 MnO_4^{-} 的形式存在。根据紫红色的深浅可用光度法进行测定水样中总锰的含量。下面简要介绍过硫酸盐氧化分光光度法, 此方法是广泛被采用的测定锰含量的方法之一。

过硫酸盐氧化分光光度法^[2]

(1) 方法原理 在酸性溶液中在 Ag^{+} 催化下, 锰离子能定量地被过硫酸盐氧化为高锰

酸盐, MnO_4^- 为紫红色, 在波长 520nm 处呈最大吸收。其反应:



根据 MnO_4^- 的颜色深浅来测定水样中总锰含量, 由于海、卤水盐度大, 特别是 Cl^- , Fe^{3+} 和有机物干扰测定, 试样在测定前用铜试剂 (二乙胺硫代甲酸钠) 与 Mn^{2+} 形成络合物用氯仿萃取, 然后使其分解为 $\text{Mn}(\text{II})$, 再加过硫酸铵进行氧化。

(2) 仪器与试剂

① 分光光度计。

② 比色皿。

③ 标准锰溶液: 3.076g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 溶于水, 转入 1000ml 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1ml $\approx 1.00\text{mg Mn}^{2+}$ 。工作溶液由此标准溶液按比例稀释即可。

④ 1mol/L 的酒石酸钾钠溶液: 28.23g $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并稀释至 100ml。

⑤ 5% 的 AgNO_3 溶液: 5g AgNO_3 (A. R.) 溶于 100ml 水中。

⑥ 过硫酸铵试剂 (A. R.)。

⑦ 2mol/L 的 NaOH 溶液。

⑧ 5% 铜试剂溶液: 5g 铜试剂 (A. R.) 溶于 100ml 水中。

⑨ 0.1% 溴百里酚蓝指示剂溶液: 0.1g 溴百里酚蓝溶于 100ml 20% 乙醇中。

⑩ 氯仿 (A. R.)。

⑪ 浓硫酸 (A. R.)。

(3) 测定步骤

① 标准曲线的制作 取含 Mn^{2+} 为 $0\mu\text{g}$ 、 $20\mu\text{g}$ 、 $40\mu\text{g}$ 、 $60\mu\text{g}$ 、 $80\mu\text{g}$ 和 $100\mu\text{g}$ 的标准锰盐的使用液分别于 50ml 容量瓶中, 各加 2ml 浓 H_2SO_4 溶液, 2 滴 5% AgNO_3 溶液, 1g 固体过硫酸铵试剂, 摇匀, 溶解后用水稀释至刻度。容量瓶于 50°C 水浴中加热数分钟, 冷至室温, 用 3cm 比色皿在 520nm 处分别测量其吸光度, 以吸光度值对相应 Mn^{2+} 浓度作标准曲线 (图 16-4)。

② 试样中锰的测定 取试样 20~40ml 于 100ml 分液漏斗中, 加 5ml 1mol/L 酒石酸钾钠溶液, 2 滴 0.1% 溴百里酚蓝指示剂溶液, 用水稀至 50ml 左右, 用 1:1 H_2SO_4 和 2mol/L 的 NaOH 溶液调节试液 $\text{pH}=6$ (指示剂由蓝色变为黄色), 加 5ml 5% 铜试剂溶液, 振荡数分钟, 加 5ml 氯仿, 剧烈振荡 2min, 放置分层后, 将氯仿层转入 50ml 烧杯中, 再用 5ml 氯仿萃取, 两次萃取的有机相合并。萃取后的水相若无色即已萃取完全。将烧杯中的有机相于电热板上小心加热蒸干后, 稍冷却, 加 10ml 水和 5 滴 1:1 H_2SO_4 溶液, 加热煮沸 20min 以破坏络合物。冷至室温并将试液转入 50ml 容量瓶中, 按上述标准曲线制作的操作步骤, 测得吸光度, 并从标准曲线上查出容量瓶中锰的质量 (μg)。

(4) 结果计算

$$\text{Mn}^{2+} (\text{mg} \cdot \text{L}) = \frac{W}{V}$$

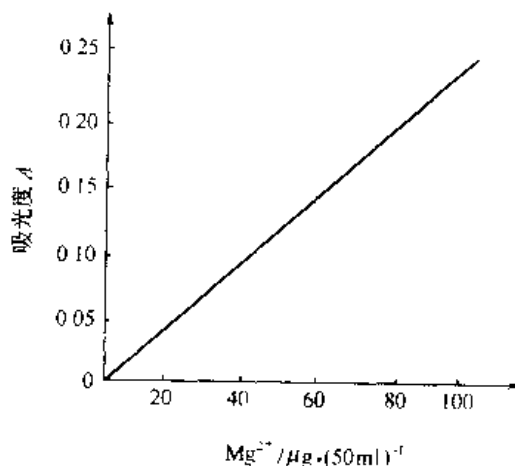


图 16-4 锰的标准曲线

式中 W ——从标准曲线上查得容量瓶试样所含 Mn^{2+} 的质量, μg ;

V ——分析试样中含原水样的体积, ml。

(5) 注意事项

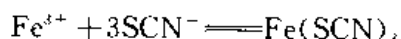
- ① 对试液进行萃取时, 应注意酸度的影响, 在 pH4.7~8.6 之间萃取效果较好。
- ② 过硫酸铵在干燥时较稳定, 使用时应防固体试剂受潮。
- ③ 本法使用的过硫酸铵必须过量, 因操作过程中它会不断分解。
- ④ 本方法精密度较好, 相对误差在 2% 左右。

16.1.6 铁的测定^[4]

海水、卤水中的铁通常和锰共存, 像锰一样通常采用原子吸收分光光度法和可见光的光光度法进行测定其含量。下面介绍硫氰酸盐分光光度法和邻菲罗啉分光光度法。

16.1.6.1 硫氰酸盐分光光度法^[4]

(1) 方法原理 在酸性溶液中, Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成稳定的红色络合物 $Fe(SCN)_3$, 在一定的 Fe^{3+} 浓度范围内, $Fe(SCN)_3$ 络合物颜色的深浅与浓度成正比。其反应:



该络合物的最大吸收波长为 480nm。

(2) 仪器与试剂

- ① 分光光度计。
- ② 比色皿。
- ③ 20% KSCN 溶液: 20g KSCN (A. R.) 溶于蒸馏水, 并用蒸馏水稀至 100ml。
- ④ 2% $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液: 2g $(NH_4)_2S_2O_8$ (A. R.) 溶于蒸馏水, 并用蒸馏水稀至 100ml。
- ⑤ 2mol/L HNO_3 溶液。
- ⑥ 1:1 乙醇-异戊醇混合溶液: 将乙醇 (A. R.) 和异戊醇 (A. R.) 等体积混合。
- ⑦ 标准铁盐溶液: 1.000g 分析纯金属铁丝 (表面如被氧化则用稀 HCl 溶液浸泡, 用水洗净并干燥恒重) 溶于 100ml 1:1HCl 溶液中, 转入 1000ml 容量瓶里, 用水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1ml \approx 1.00mg Fe^{3+} 。工作溶液由此标准溶液按比例配制。

(3) 测定步骤

① 标准曲线的绘制: 取含 Fe^{3+} 为 20~200 μg 标准铁盐溶液分别于一系列 100ml 容量瓶中, 各加 2ml 2mol/L HNO_3 溶液, 10ml 2% $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液, 摇匀, 再加 10ml 20% KSCN 溶液, 用水稀至刻度, 摇匀并放置 30min。用 1cm 的比色皿, 以试剂作空白, 在波长 480nm 处分别测定其吸光度, 并以吸光度对相应的 Fe^{3+} 浓度作标准曲线如图 16-5 所示。

② 试样中 Fe^{3+} 的测定: 取一定量试液溶液 (Fe^{3+} 总量约为 10~200 μg) 于 100ml 容量瓶中, 按上述标准曲线制作的步骤操作, 测得吸光度, 从标准曲线上查得 100ml 容量瓶中 Fe^{3+} 的质量, μg 。

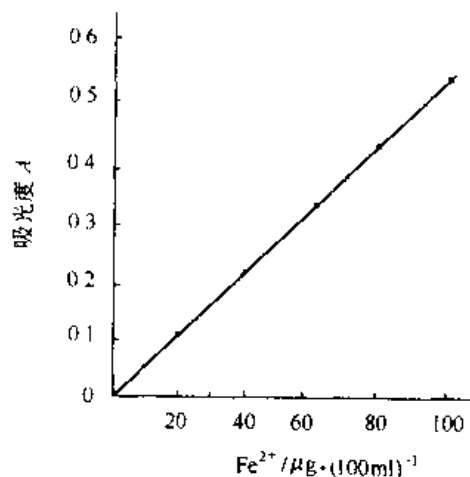


图 16-5 测定铁的标准曲线

(4) 结果计算

$$\text{Fe}^{3+} (\text{mg} \cdot \text{L}) = \frac{W}{V}$$

式中 W ——从标准曲线上求得 100ml 容量瓶中分析试液所含 Fe^{3+} 的质量, μg ;

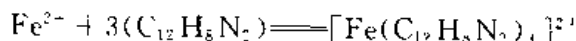
V ——分析试样中含原水样的体积, ml。

(5) 注意事项

- ① 分析溶液酸度保持在 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定结果误差较小。
- ② 试样中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量较大, 会生成 FeCl^{2+} 、 FeSO_4^+ 等络合物, 使结果偏低。
- ③ 若发现样品中 Fe^{3+} 含量过低时, 则需在测定前进行富集分离。

16.1.6.2 邻二氮菲分光光度法^[3-4]

(1) 方法原理 在 $\text{pH} 2 \sim 9$ 的溶液中, Fe^{2+} 与邻二氮菲 (邻菲罗啉) 生成稳定的橘红色络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, 其反应:



该络合物的摩尔吸光系数 $\epsilon_{510} = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。络合物在 510nm 波长下测定其吸光度, 在一定范围内, Fe^{2+} 浓度与吸光度成正比, 可用此法测定试液中的 Fe^{2+} 离子。

如果用盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 还原试液中的高价铁离子 (Fe^{3+}), 则此法可测定总铁含量, 从而还可求出 Fe^{3+} 的量。

(2) 仪器与试剂

- ① 分光光度计一台。
- ② 比色管; 比色皿。
- ③ 铁标准溶液 ($100 \mu\text{g}/\text{ml}$): 准确称取 0.8634g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 于 200ml 烧杯中, 加入 20ml $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和少量水, 溶解后转移至 1L 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- ④ 0.15% 邻二氮菲水溶液。
- ⑤ 10% 盐酸羟胺水溶液 (用时配制)。
- ⑥ $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液。

(3) 测定步骤

① 标准曲线的制作 用移液管吸取 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 铁标准液 10ml 于 100ml 容量瓶中, 加入 2ml HCl , 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml 含 $\text{Fe}^{2+} 10 \mu\text{g}$ 。在 6 个 50ml 容量瓶 (或比色管) 中, 用吸量管分别加入 0.0ml、2.0ml、4.0ml、6.0ml、8.0ml、10.0ml $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 铁标准液, 分别加入 1ml 盐酸羟胺, 2ml 邻二氮菲溶液, 每加入一种试剂后必须摇匀。然后, 用水稀释至刻度, 摇匀后放置 20min。用 1cm 比色皿, 以试剂为空白 (即 0.0ml 铁标准溶液), 在 510nm 波长下, 分别测量各标准铁溶液的吸光度。以含铁量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线 (图 16-6)。

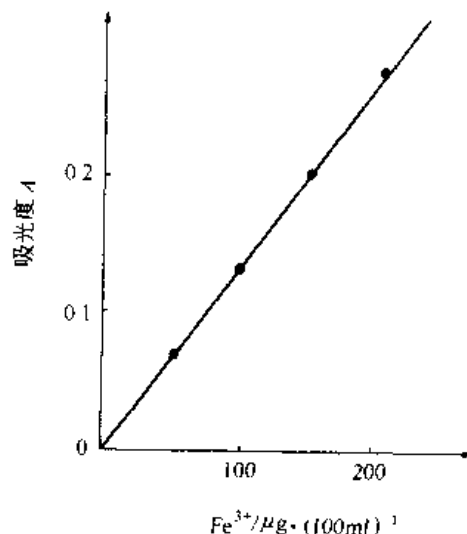


图 16-6 铁的标准曲线

② 试样中铁含量的测定 准确吸取适量近中性试

液于 50ml 容量瓶（或比色管）中，按标准曲线的制作步骤，加入各种试剂，测量其吸光度。从标准曲线上查出和计算试样中铁的含量。

(4) 结果计算

$$\text{Fe}(\text{mg/L}) = \frac{W}{V}$$

式中 W 从标准曲线上求得分析试样中含 Fe 的质量， μg ；

V 分析试样中含原水样的体积，ml。

(5) 注意事项

① Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子也能与邻二氮菲生成稳定的络合物，含量少时，不干扰 Fe^{2+} 的测定，含量大时可用 EDTA 掩蔽或预先分离。

② 此方法在制作标准曲线和试样的测定时，加入试剂的顺序不能颠倒。

16.2 海水、卤水中阴离子分析

16.2.1 活性硅酸盐的测定

天然水中都含有活性硅酸盐，通常海水、卤水中的含量比淡水低。常用硅钼黄法和硅钼蓝法测定。硅钼黄法适用于较高浓度的活性硅的测定，而硅钼蓝法则适用于低浓度活性硅的测定。

16.2.1.1 硅钼黄法^[3]

(1) 方法原理 水样中的活性硅酸盐与钼酸铵-硫酸混合试剂反应，络合生成黄色的化合物（硅钼黄），待溶液显色稳定后，在波长 380nm 处测定此溶液的吸光度，从工作曲线查得水样中活性硅的含量。

(2) 仪器与试剂

① 光度计一台，具塞比色管。

② 无硅蒸馏水：用镀铜的整流器制备，保存于聚乙烯瓶中。本法水样测定所用蒸馏水皆为无硅蒸馏水。

③ 10% 钼酸铵溶液：称取 10g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于水并稀释至 100ml（如浑浊应过滤），贮存于聚乙烯瓶中。

④ 硫酸溶液（1+4，即 1 份 H_2SO_4 与 4 份 H_2O 的溶液）：在不断搅拌下，将 50ml 浓 H_2SO_4 缓慢加入 200ml 蒸馏水中，冷却，盛于试剂瓶中。

⑤ 钼酸铵-硫酸混合试剂：1 体积硫酸溶液（1+4），与 2 体积的钼酸铵溶液混匀，贮存于聚乙烯瓶中。有效期为一周。

⑥ 硅标准溶液：硅标准系列溶液由国家海洋局第二研究所配制生产。也可按下述方法自行配制，但必须定期用国家海洋局第二研究所标准溶液校准。

a. 用氟硅酸钠配制：300mg/L Si（硅标准贮备液）将 Na_2SiF_6 （G. R.）在 105℃ 下烘干 1h 后，于干燥器冷却至室温，准确称取 2.0090g，置于聚乙烯烧杯中，加入约 600ml 水，使其完全溶解，转入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。再贮存于干燥好的聚乙烯瓶中。有效期为一年。

b. 用 SiO_2 配制: 300mg/L Si (硅标准贮备液) 准确称取 0.6418g 过 200 目后的 SiO_2 或色层用硅胶, 于铂坩埚中, 加 4g 无水 Na_2CO_3 混匀。在 $960\sim 1000^\circ\text{C}$ 灼烧 1h, 冷却后, 用热蒸馏水溶解, 转移至 1000ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。盛于聚乙烯瓶中。有效期一年。

⑦ 硅标准使用液 ($15.0\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$): 准确取 5.00ml 硅标准贮备溶液于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液 1.00ml 含硅 $15.0\mu\text{g}$, 有效期 1 天。

⑧ 草酸溶液 (10%): 称取 10.0g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G. R.), 溶于水并稀释至 100ml, 过滤, 贮存于试剂瓶中。

⑨ 人工海水: 盐度为 28, 称取 25g NaCl (G. R.) 和 8g $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (G. R.), 溶于水并稀释至 1L; 盐度为 35, 称取 31g NaCl (G. R.) 和 10g $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (G. R.), 溶于水并稀释至 1L。

(3) 测定步骤

① 绘制标准曲线 在 6 个 50ml 具塞比色管中分别加入硅标准使用溶液 0.00ml, 1.00ml, 2.00ml, 4.00ml, 6.00ml, 8.00ml, 用与水样盐度相近的人工海水稀释至刻度。标准系列各浓度分别为 0.00mg/L, 0.30mg/L, 0.60mg/L, 1.20mg/L, 1.80mg/L, 2.40mg/L。用移液管分别加入 3ml 混合试剂, 混匀。放置 5min, 加 2.0ml 草酸溶液, 混匀。放置 15min, 待颜色稳定后, 在 380nm 波长处, 以蒸馏水为参比, 用 2cm 比色皿测定标准系列的吸光值 A_i 和 A_0 (标准空白)。以吸光值 ($A_i - A_0$) 为纵坐标, 相应硅的浓度 (mg/L) 为横坐标绘制标准曲线。

② 水样测定 量取 50.0ml 水样于 50ml 具塞比色管中, 同时取 50ml 蒸馏水测定分析空白。按上述制作标准曲线的操作步骤测量水样的吸光值 A_w 及分析空白的吸光值 A_b 。水样由活性硅酸盐引起的吸光值为 A_n , 则 $A_n = A_w - A_b$ 。

(4) 结果计算 由 A_n 从标准曲线上查得并计算水样中活性硅酸盐的含量 (mg/L Si)。

(5) 注意事项

① 若在实际现场测定活性硅酸盐时, 来不及配制人工海水来配制标准系列时, 为了消除或减少盐误差, 则可对测定的结果按其盐度进行盐误差校正。盐误差校正因数 (f_s) 可由表 16-2 查出。

表 16-2 盐误差校正因数

盐度	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~28	28~34
f_s	1.10	1.15	1.20	1.22	1.23	1.24	1.25

② 标准曲线每隔一周应重新制作, 如更换仪器和试剂时也应重新制作。

③ 硅钼黄颜色稳定后, 必须在 45min 之内测定, 否则, 随时间颜色也会逐渐变浅。

④ 如水样活性硅酸盐含量较低, 则可增加比色皿的长度 (5~10cm)。

⑤ 温度影响反应速度, 整个分析过程的温度应控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 之内。

16.2.1.2 硅钼蓝法^[7]

(1) 方法原理 水样中的活性硅酸盐在酸性介质中与钼酸铵反应, 生成黄色的硅钼黄。然后加入含有草酸 (消除磷和砷的干扰) 的米吐尔-亚硫酸钠还原剂溶液, 硅钼黄被还原为硅钼蓝, 待溶液充分显色后, 在 812nm 波长下测量硅钼蓝溶液的吸光值, 由标准曲线求得水样中活性硅酸盐的含量。

(2) 仪器与试剂

① 光度计一台，具塞比色管。

② 本实验所用的无硅蒸馏水，试剂溶液及蒸馏水均用聚乙烯瓶保存。

③ 酸性钼酸铵溶液：溶解 2.0g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 70ml 水中，加浓 HCl 6ml，用水稀释至 100ml（若浑浊应过滤），贮于聚乙烯瓶中。

④ 10% 草酸水溶液：取 10g 草酸溶于 100ml 水中（若浑浊应过滤），贮于聚乙烯瓶中。

⑤ 硫酸溶液（1+3）：在不断搅拌下把 1 体积的浓 H_2SO_4 缓慢地加入 3 体积水中，冷却后贮于聚乙烯瓶中。

⑥ 米吐尔-亚硫酸钠溶液：取 5g 米吐尔（对甲替氨基酚）溶于 240ml 水中，加入 3g 无水 Na_2SO_3 溶解后，稀释至 250ml，过滤，贮于棕色瓶中，保存于冰箱内可稳定一个月。

⑦ 还原剂：将 100ml 米吐尔-亚硫酸钠溶液和 60ml 草酸溶液混合，加入（1+3，即 1 份 H_2SO_4 与 3 份 H_2O 的溶液）硫酸溶液 120ml，混匀。冷却后稀释至 300ml，贮于聚乙烯瓶中。此溶液用时现配制为好。

⑧ 硅标准贮备液：300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ （同硅钼黄法）。

⑨ 硅标准使用液：15.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ （同硅钼黄法）。

⑩ 人工海水：（同硅钼黄法）。

（3）测定步骤

① 制作标准曲线 取 7 个 100ml 容量瓶，分别移入 0.00ml、1.00ml、2.00ml、3.00ml、4.00ml、5.00ml、6.00ml 硅标准使用液，用人工海水稀释至刻度，混匀，即得到硅标准系列溶液。另取 7 个 50ml 具塞比色管，向各管中加入 3ml 钼酸铵溶液，再分别移取 20.00ml 上述系列硅标准溶液，加标准溶液后应立即混匀，放置 10min，再加入 15ml 还原剂溶液，用人工海水稀释至刻度，混匀。系列溶液的含硅量分别为 0.00、3.00 μg 、6.00 μg 、9.00 μg 、12.00 μg 、15.00 μg 、18.00 μg 。放置 3h 后，用 5cm 的比色皿，以蒸馏水为参比，在波长 812nm 处分别测定其吸光值 A_i ，其中 0.00ml 比色管溶液的吸光值为标准空白吸光值 A_0 。以吸光值 $(A_i - A_0)$ 为纵坐标，相应硅的含量（ μg ）为横坐标绘制标准曲线。

② 水样分析 在 50ml 具塞比色管中，加入 3ml 酸性钼酸铵溶液，用移液管移取 20.00ml 水样与之混合并摇匀。放置 10min 后迅速加入 15ml 还原剂，用人工海水稀释至刻度，摇匀。按上述制作标准系列的操作步骤测量水样的吸光值 A_w 。同时以 20.00ml 蒸馏水代替水样按水样分析的步骤测量分析空白吸光值 A_b 。水样由活性硅酸盐引起的吸光值为 A_n 。则 $A_n = A_w - A_b$ 。

（4）结果计算 由 A_n 从标准曲线上查得水样中活性硅酸盐的含量（ x ），按下式计算水样中活性硅的浓度 c_{Si} 。

$$c_{Si} = \frac{x}{V} \text{ (mg/L)}$$

式中 c_{Si} ——水样中活性硅的浓度，mg/L；

x —— V (ml) 水样中含硅量， μg ；

V ——水样体积，ml。

（5）注意事项

① 采集水样后应立即过滤（若浑浊）。

② 硅钼蓝溶液颜色的稳定时间可达 3 天，但由于玻璃容器器壁硅酸盐的溶解，最好在显色 3h 后至一天内测定完毕。

- ③ 测定水样时与标准曲线制作时的温度不要超过 5℃。
- ④ 标准曲线延用时间最多为一周。如更换仪器和试剂时也应重新制作。
- ⑤ 若水样中硅酸盐浓度低时,则可增加比色皿的长度,即增加光所通过的光程。
- ⑥ 本法用盐度与水样相近的人工海水绘制工作曲线,故不必进行盐误差校正。

16.2.2 亚硝酸盐、硝酸盐的测定^[5]

天然水的亚硝酸盐是硝酸盐还原的中间化合物,也是氨氧化的中间产物,通常海水中亚硝酸盐的自然浓度是很低的[$<0.1\mu\text{mol}(\text{NO}_2^- - \text{N}) \cdot \text{L}^{-1}$]。但由于有氧环境向缺氧环境转变的过渡带内,可以出现亚硝酸盐浓度很高的薄层[$(\text{NO}_2^- - \text{N}) > 2\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]。一般海区的深层及地下卤水,亚硝酸盐含量甚微。因此目前测定海、卤水中的亚硝酸盐广泛采用重氮-偶氮分光光度法。其中萘乙二胺法灵敏度高,反应速度快,操作方便,干扰少,适用于亚硝酸盐含量很低的水样测定。

硝酸盐是含氮化合物的最终氧化产物,在海、卤水的无机氮中占有较大的比例, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量比 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的含量高得多,因此硝酸盐的测定方法较多,主要以可见分光光度法为主,此外,紫外分光光度法、极谱法和离子色谱法也可用于测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量。但对于海、卤水中盐类干扰严重,难以准确测定。较好的方法是镉柱还原法,不受水样中盐类的干扰、精密度较好、灵敏度高,测量范围常在 $3 \sim 800\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。并能较准确的测定低浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量。

16.2.2.1 萘乙二胺分光光度法测定亚硝酸盐^[1,5]

(1) 方法原理 亚硝酸盐在酸性条件下,与磺胺进行重氮化反应,其产物和盐酸萘乙二胺作用形成红色偶氮染料,在波长 543nm 处测定吸光值。

(2) 仪器和试剂

- ① 分光光度计:具塞比色管。
- ② 磺胺溶液 (1%):称取 5g 磺胺 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$),溶于 350ml 盐酸溶液 (1+6,即 1 份 HCl 与 6 份水的溶液),用水稀释至 500ml,贮于棕色试剂瓶中,有效期为 2 个月。
- ③ 盐酸萘乙二胺溶液 (0.1%):称取 0.5g 盐酸萘乙二胺溶液 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$),溶于 500ml 水中,盛于棕色试剂瓶中于冰箱内保存,有效期为 1 个月。
- ④ 亚硝酸盐氮标准贮备液 ($100\mu\text{g}/\text{ml}$):准确称取 0.4926g NaNO_2 (经 110°C 下烘干),溶于少量水中后转移入 1000ml 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。加 1ml 三氯甲烷 (CHCl_3),混匀。贮于棕色试剂瓶中于冰箱内保存,有效期为两个月。
- ⑤ 亚硝酸盐氮标准使用液 ($5\mu\text{g}/\text{L N}$):准确称取 5.00ml $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准贮备液于 100ml 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。临用前配制。

以上所用试剂均为分析纯 (A. R.), 水为无 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的二次蒸馏水。

(3) 测定步骤

① 标准曲线制作 在 6 个 50ml 具塞比色管中分别加入 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准使用液 0.00ml、0.10ml、0.20ml、0.30ml、0.40ml、0.50ml,加水至刻度,混匀。标准系列溶液的浓度分别为 $0.00\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.010\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.020\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.030\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.040\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.050\text{mg}/\text{L}$ 。然后,各加入 1.0ml 磺胺溶液,混匀,放置 5min。再各加入 1.0ml 盐酸萘乙二胺溶液,混匀,放置 15min。在选定的 543nm 波长处,用 5cm 比色皿以蒸馏水作参比,测其吸光值 A_i ,其中 0.0ml 浓度的比色管中溶液的吸光值为标准空白吸光值 A_0 。以吸光值 ($A_i - A_0$) 为纵坐标,

NO_2^- -N 浓度 (mg/L) 为横坐标制作标准曲线。

② 水样测定 移取 50.0ml 已过滤的水样于 50ml 具塞比色管中, 并移取 50.0ml 二次蒸馏水于另一支 50ml 具塞比色管中, 按上述制作标准曲线的操作步骤, 分别测量水样的吸光值 A_w 和分析空白的吸光值 A_b 。水样中 NO_2^- -N 的吸光值应为 A_n , 则 $A_n = A_w - A_b$ 。

(4) 结果计算 由 A_n 从标准曲线上查得水样中 NO_2^- -N 的浓度 $c_{\text{NO}_2^-}$ 、

$$c_{\text{NO}_2^-} = \frac{A_n - a}{b} \quad (\text{mg/L})$$

式中 $c_{\text{NO}_2^-}$ ——水样中 NO_2^- -N 的浓度, mg/L;

A_n ——水样中 NO_2^- -N 的吸光值;

a ——标准曲线中的截距;

b ——标准曲线中的斜率。

(5) 注意事项

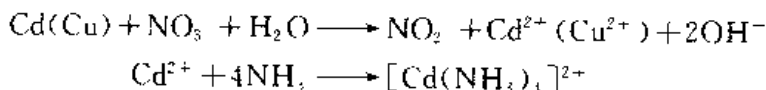
① 大量 H_2S 干扰测定, 可在加入磺胺后用惰性气体, 驱除即可。

② 水样在显色后, 应避免阳光照射, 并须在 2h 内测完。

③ 标准曲线每隔一周需重新制作, 测定样品和制作标准曲线时的实验条件要基本一致。若差别大时, 需重新制作标准曲线。

16.2.2.2 镉柱还原法测定硝酸盐^[5]

(1) 方法原理 在中性或弱碱性介质中, 硝酸盐被 Cd、Cu 还原剂还原为亚硝酸盐。然后按重氮-偶氮光度法测定 NO_2^- -N 的总量, 再扣除原有的 NO_3^- -N 量, 即可得到 NO_2^- -N 的含量。



(2) 仪器与试剂

① 分光光度计; 具塞比色管。

② 镉柱 (还原器) 6 支。

③ 镉屑: 直径为 1mm 的镉屑或镉粒。

④ 硫酸铜溶液 (1%): 称取 10g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并稀释至 1000ml, 混匀。贮存于试剂瓶中。

⑤ $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液。

⑥ 氨性缓冲溶液: 称取 10g NH_4Cl (G. R.) 溶于 1000ml 水中, 用氨水 (约 1.5ml) 调节 pH 约为 8.5。

⑦ 磺胺溶液 (与测定亚硝酸盐中相同)。

⑧ 盐酸萘乙二胺溶液 (与测定亚硝酸盐中相同)。

⑨ 硝酸盐标准贮备溶液 ($100\mu\text{g}/\text{ml}$): 称取 0.7218g 硝酸钾 (KNO_3), 预先在 110°C 下烘干 1h, 于干燥器中冷却, 溶于水, 并转移至 1000ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。加 1ml 三氯甲烷 (CHCl_3), 混匀。贮于 1000ml 棕色试剂瓶中, 于冰箱内保存, 此溶液 1.00ml 含 NO_3^- -N $100\mu\text{g}$, 有效期为半年。

⑩ 硝酸盐标准使用液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$): 量取 10.00ml KNO_3 标准贮备溶液, 于 100ml 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。此溶液 1.0ml 含 NO_3^- -N $10.0\mu\text{g}$, 临用前配制。

① 活化溶液：量取 14ml 硝酸盐标准贮备溶液，于 1000ml 容量瓶中，用氨性缓冲溶液稀释至刻度，混匀。贮于试剂瓶中。

(3) 测定步骤

① 还原器（镉柱）装置及其制备与活化 还原器用内径为 8mm，长约 30cm 玻璃管及毛细管连接而成，水样由分液漏斗向柱内滴加，控制还原器活塞及分液漏斗活塞，使液池保持一定的液面及恒定流速。如图 16-7 所示。

a. 镉粒（或镉屑）镀铜 称取 35~40g 镉粒于 250ml 带塞锥形瓶中，用 2mol/L HCl 溶液洗涤，除去表面的氧化层，弃去洗涤液，再用蒸馏水洗至中性，再加入 100ml CuSO_4 溶液，摇动 3min 左右。镉粒表面已镀上疏松的铜层，弃去废液，用蒸馏水洗至不含有胶体铜时为止。

b. 装柱 将少许玻璃纤维塞入还原柱底部并注满水，然后将镀铜镉粒装入还原柱中，还原柱的上部也塞入少许玻璃纤维，柱中的镀铜镉粒要始终保持在水面以下。

c. 还原柱活化 新制备的还原器或已搁置数天未用，使用前必须按下述方法活化。用 250ml 活化溶液，以每分钟 7~10ml 的流速通过还原柱使之活化，然后用氨性缓冲溶液过柱洗涤 3 次，测定还原率在 95% 以上即可使用。

d. 镉柱还原率的测定 配制浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 溶液和 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 溶液。 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 溶液过柱后还原为 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ ，按测定 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 操作步骤测其吸光值。平行测定两份，其平均值为 $A(\text{NO}_3^-)$ ，同时测定分析空白两份平均吸光值为 $A_b(\text{NO}_3^-)$ 。亚硝酸氮（ $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ ）溶液不过柱，按 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 过柱后还原为 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 相同的步骤测定其两份的平均吸光值 $A(\text{NO}_2^-)$ ，同时测定两份空白的平均吸光值 $A_b(\text{NO}_2^-)$ 。按下式计算硝酸盐的还原率 R 。

$$R = \frac{A(\text{NO}_3^-) - A_b(\text{NO}_3^-)}{A(\text{NO}_2^-) - A_b(\text{NO}_2^-)} \times 100\%$$

当 $R < 95\%$ 时，还原柱需要重新活化或重新装柱。

e. 还原柱的保存 还原柱每次用完后，用氨性缓冲溶液洗涤两次，然后注满氨性缓冲溶液保存。若长期不用，应密封保存。

② 标准曲线的制作 取 6 个 100ml 容量瓶，分别加入 0.00ml, 0.25ml, 0.50ml, 1.00ml, 1.50ml, 2.00ml 硝酸盐标准使用液，加水稀释至刻度，混匀。标准系列溶液的 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 浓度分别为 0.00mg/L、0.025mg/L、0.050mg/L、0.100mg/L、0.150mg/L、0.200mg/L。分别量取 50.00ml 上述各浓度溶液于相应的 125ml 具塞锥形瓶中，再各加 50.0ml 氨性缓冲溶液，混匀。

将混合后的溶液逐个倒入还原柱中 30ml，以每分钟 6~8ml 的流速通过还原柱直至溶液接近镉柱上部界面，弃去流出液，然后重复上述操作，接取 25.0ml 流出液于 50ml 带刻度的具塞比色管中，用水稀释至 50.0ml，混匀。

各加入 1.0ml 磺胺溶液，混匀，放置 2min。再各加 1.0ml 盐酸萘乙二胺溶液，混匀，放置 20min。在 543nm 波长处用 5cm 比色皿，以二次蒸馏水作参比，测其吸光值 A_1 和 A_2 （标准空白）。以吸光值 $(A_1 - A_2)$ 为纵坐标， $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 浓度（mg/L）为横坐标制作标准曲线。

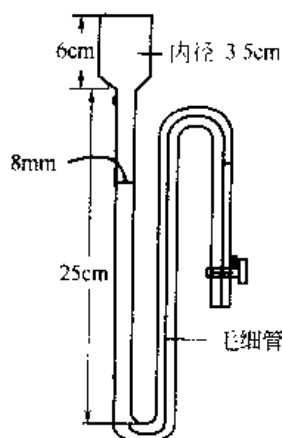


图 16-7 还原器（镉柱）装置

③ 水样测定 量取 50.0ml 已过滤的水样, 于 125ml 具塞锥形瓶中, 加入 50.0ml 氨性缓冲溶液, 混匀。按上述制作标准曲线的步骤测量水样的吸光值 A_w 。同时量取 50.0ml 二次蒸馏水, 于 125ml 具塞锥形瓶中, 加入 50.0ml 氨性缓冲溶液, 混匀。按上述制作标准曲线的步骤测量分析空白吸光值 A_b 。由 $A_w - A_b$ 查得 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的总浓度 c_g (mg/L)。

(4) 结果计算 将测的水样的 c_g 与水样中原有 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度 $c_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ (mg/L) 差减即可得到水中 $c_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$ (mg/L)。即

$$c_{\text{NO}_3^- - \text{N}} \text{ (mg/L)} = c_g - c_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$$

(5) 注意事项

- ① 制备还原柱时, 应注意已镀好的隔粒在装柱过程中不能暴露在空气中。
- ② 水样通过还原柱时, 液面不能低于隔粒, 不能让气泡进入柱液内。
- ③ 水样在测定前要预先通过 0.45 μm 滤膜过滤。
- ④ 铁、铜或其他重金属含量高时, 会降低柱的还原效率, 可采用 EDTA 进行络合掩蔽。
- ⑤ 与盐酸萘乙二胺分光光度法测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的注意事项相同。

16.2.3 硫酸盐的测定^[1]

硫酸根是海水中主要离子之一, 其含量仅次于氯离子和钠离子。硫酸根的测定方法有重量法、容量法、离子色谱法、分光光度法和电分析法等。根据海、卤水分析的要求, 容量法中的 EDTA 络合滴定法和联苯胺法, 还有浊度法等常被用于硫酸盐的测定。

16.2.3.1 EDTA 络合滴定法^[3]

(1) 方法原理 在微酸性介质中, 海、卤水中的硫酸根可被过量的 BaCl_2 定量沉淀, 过剩的 Ba^{2+} 离子及水样中所含的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子可在氨性缓冲介质中 ($\text{pH}=10$), 以铬黑 T 和甲基红复合液为指示剂, 用 EDTA 镁盐复合溶液进行滴定, 此外, 分别滴定 BaCl_2 溶液和水样硬度。由 BaCl_2 溶液、水样硬度、过量 BaCl_2 (包括水样中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 三种滴定结果可算出水样中硫酸根的含量。

(2) 仪器与试剂

- ① 玻璃仪器 (滴定管、移液管等)。
- ② 0.025mol/L EDTA 镁盐复合溶液: 将 18.6g 乙二胺四乙酸二钠盐与 5.1g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L 蒸馏水中, 用 50% 的 NaOH 溶液调节 pH 为 10 左右, 准确浓度待标定。
- ③ 0.05mol/L 的 BaCl_2 水溶液。
- ④ 氨性氯化铵缓冲溶液: 将 20g NH_4Cl 溶解于少量蒸馏水中, 加 100ml 浓氨水, 用水稀至 1L ($\text{pH}=10$)。
- ⑤ 0.5% 铬黑 T 指示剂溶液: 取 0.5g 铬黑 T 于 20ml 氨性氯化铵缓冲溶液中, 加 80ml 乙醇, 摇匀。
- ⑥ 0.2% 甲基红指示剂溶液: 取 0.2g 甲基红于 100ml 60% 乙醇溶液中。
- ⑦ 浓 HCl。
- ⑧ 乙醇。

(3) 测定步骤

- ① 取水样 5.00ml, 用蒸馏水稀释至 50ml, 加入浓盐酸 1 滴使呈酸性, 在不断搅拌下加

入 BaCl_2 溶液 5.00ml (BaCl_2 液的量视 SO_4^{2-} 含量而定), 使其生成白色的 BaSO_4 沉淀。稍放置后, 加入氨性缓冲溶液 2ml、铬黑 T 和甲基红溶液各 10 滴, 以 EDTA 镁盐复合溶液滴定至溶液由酒红色至鲜绿色。

② 取同量水样用蒸馏水稀释至 50.0ml, 加入氨性缓冲溶液 2ml, 铬黑 T 和甲基红溶液各 5 滴, 以 EDTA 镁盐复合溶液滴定其总硬度。

③ 取 BaCl_2 溶液 5.00ml 稀释至 50.0ml, 加入氨性缓冲溶液 2ml, 使 $\text{pH}=10$, 加入铬黑 T 4 滴及甲基红溶液 3 滴, 然后以 EDTA 镁盐复合溶液滴定至终点。

(4) 结果计算

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) c_{\text{EDTA}} \times 96}{V_s} \times 1000 (\text{mg/L})$$

式中 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ —— 水样中 SO_4^{2-} 含量, mg/L ;

c_{EDTA} —— EDTA 镁盐复合溶液的浓度, mol/L ;

V_1 —— 滴定水样中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子 (总硬度) 所消耗的 EDTA 镁盐复合溶液的体积, ml ;

V_2 —— 滴定 BaCl_2 沉淀剂所消耗的 EDTA 镁盐复合溶液的体积, ml ;

V_3 —— 用于回滴过量 BaCl_2 溶液及水样中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的 EDTA 镁盐复合溶液的体积, ml ;

V_s —— 滴定所取原水样的体积, ml 。

(5) 注意事项

① 指示剂的用量及其比例是否适当, 对观察重点的敏锐性有关, 因而对三种不同滴定过程所需用指示剂的量各不相同。

② 当水样中 SO_4^{2-} 含量在 20mg 以上时, 生成的沉淀较多, 影响终点观察, 如再加入 5ml 乙醇, 则终点较易观察。

③ EDTA 镁盐复合溶液作用较慢, 故在滴定至近终点时, 滴定速度要慢, 否则会使结果偏低。

16.2.3.2 联苯胺法^[1]

(1) 方法原理 联苯胺是一种弱碱, 它能与 SO_4^{2-} 生成微溶性盐。通常以盐酸联苯胺溶液与 SO_4^{2-} 反应:



生成的 $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 沉淀经过滤后, 溶解于热水中, 然后以酚酞为指示剂, 用碱标准溶液滴定, 其反应:



(2) 仪器与试剂

① 滴定管、移液管、漏斗等玻璃仪器。

② 0.05 mol/L NaOH 标准溶液: 取 2g NaOH 溶于 1L 新蒸馏的水中, 用邻苯二甲酸氢钾标定。

③ 盐酸联苯胺沉淀剂: 取 6.7g 联苯胺, 加 10ml 浓 HCl 溶液 (如不溶可稍加热), 用蒸馏水稀至 1L。

④ 酚酞指示剂 (1%酒精溶液): 取 1g 酚酞, 溶于 100ml 60%~90% 的酒精中。

⑤ 酒精溶液 (30%)。

(3) 测定步骤 准确移取水样 20.00ml, 适当稀释后, 加热近沸, 趁热逐滴加入盐酸联苯胺沉淀剂 40ml 左右 (水样约含 40mg SO_4^{2-} 量加入 40ml 沉淀剂)。然后在冷水中冷却 15~20min, 过滤, 用少许滤液洗涤烧杯, 沉淀用 30% 乙醇溶液洗涤, 直至在 4~5ml 滤液中加 1 滴酚酞指示剂和 1 滴 0.05mol/L NaOH 溶液后, 滤液呈粉红色为止。洗涤液每次用 5ml, 一般需洗涤 10 次左右。将洗好的沉淀连同滤纸一起放回原烧杯中, 加入 80~100ml 水, 加热近沸, 趁热加 2~3 滴酚酞指示剂, 用 0.05mol/L NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色。

(4) 结果计算

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} (\text{mg/L}) = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \times (96/2)}{V_s} \times 1000$$

式中 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ —— 水样中 SO_4^{2-} 含量, mg/L;

c_{NaOH} —— NaOH 溶液的摩尔浓度, mol/L;

V_{NaOH} —— 滴定消耗的 NaOH 溶液的体积, ml;

V_s —— 滴定所取原水样的体积, ml。

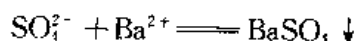
(5) 注意事项

① 沉淀时溶液必须加热近沸, 使得到大颗粒沉淀。沉淀完毕后, 一定要放冷后才能过滤, 否则会因温度高沉淀溶解损失太多。

② 洗好的沉淀放回原烧杯中, 加水后必须加热至近沸, 这样可使滴定终点敏锐。

16.2.3.3 硫酸钡浊度法^[2]

(1) 方法原理 硫酸盐与 BaCl_2 在酸性介质中生成 BaSO_4 沉淀, 其反应:



加入酸-盐-甘油试剂可阻止沉淀的沉降, 使 BaSO_4 沉淀形成均匀的细小颗粒, 被悬浮在溶液中, 由于悬浮体的光散射性质可用分光光度法测定硫酸盐含量。

(2) 仪器与试剂

① 分光光度计; 电磁搅拌器; 秒表。

② 标准 Na_2SO_4 溶液: 称取 1.479g 干燥恒重后的无水 Na_2SO_4 (A. R.) 溶于水。转入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml $\approx 1.00\text{mg SO}_4^{2-}$ 。

③ 酸-盐-甘油混合试剂: 取 120g NaCl (A. R.) 溶于 490ml 水中, 加入 10ml 浓 HCl (A. R.) 和 500ml 甘油, 混合均匀 (使用的甘油必须是无色的)。

④ 固体 BaCl_2 粉末: (30~40 目粗细的粉末)。

(3) 测定步骤

① 标准曲线的制作 取标准 Na_2SO_4 溶液 (含 SO_4^{2-} 分别为 0.1mg、0.2mg、0.4mg、0.6mg、0.8mg……2.0mg) 于 100ml 烧杯中, 加 10ml 酸-盐-甘油混合试剂, 用蒸馏水稀释至 50ml。放入磁子, 于电磁搅拌器上搅拌均匀后, 各加入 0.25g BaCl_2

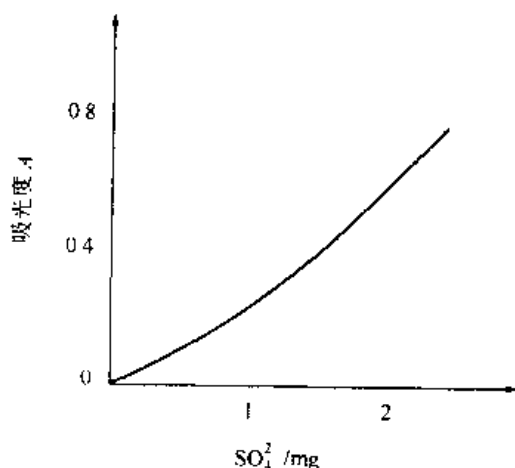


图 16-8 硫酸根的标准曲线

粉末后开始计时搅拌 1.5min。将浊液倒入 2cm 比色皿,在波长为 440nm 处,以试剂作空白,分别测量其吸光度,吸光度与相应的 SO_4^{2-} 浓度作标准曲线图(图 16-8)。

② 水样中 SO_4^{2-} 的测定 取一定量水样(含 SO_4^{2-} 约为 0.2~2.0mg)于 100ml 烧杯中,如试样含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 时,则加 3~4 滴(1+1,即 HCl 和水的 1:1 溶液)HCl 溶液酸化并加热驱除 CO_2 ,然后冷至室温,按上述制作标准曲线的步骤操作,测量其吸光度,再从标准曲线上求得 SO_4^{2-} 的含量。

(4) 结果计算

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L}) = \frac{W}{V_s} \times 1000$$

式中 W ——从标准曲线上求得水样所含 SO_4^{2-} 的质量, mg;

V_s ——所分析的原水样的体积, ml。

(5) 注意事项

- ① BaSO_4 悬浮体在 10~40min 范围内稳定,若超过 40min,其吸光度会逐渐降低。
- ② 该法重现性较好,所测硫酸盐的浓度范围为 0.1~100 mg/L。
- ③ 若水样本身有颜色或混浊,在测定样品的吸光度时,要以有色水样或混浊的水样作参比,进行校正^[1]。

16.2.4 氯化物的测定

海、卤水中的绝大部分盐类是氯化物,测定氯化物的方法有重量法、容量法和电位滴定法等。重量法准确度高,但手续繁琐,一般作为标准或参比方法。容量法中的银量法应用较广,电位滴定法特别适宜于一些带色或浑浊的水样或有干扰离子存在时的水样。

16.2.4.1 银量滴定法(莫尔法)^[2,3]

(1) 方法原理 在中性和弱碱性溶液中,氯化物与 AgNO_3 反应,生成微溶的 AgCl 沉淀(同时也生成 AgBr 和 AgI 沉淀),以铬酸钾为指示剂,当 Cl^- (Br^- 、 I^-) 全部生成沉淀时过量的 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 生成橘红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,指示终点到达。

此法测定氯离子时,溴、碘离子一起沉淀,实际测定的是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的总量。但因为海、卤水样品中氯离子含量大,而溴、碘离子含量微小,因此将所得结果看作氯离子的含量。此含量也称为“氯度”。

(2) 仪器与试剂

- ① 滴定管等玻璃仪器。
- ② 0.1000mol/L NaCl 标准溶液:准确称取 5.864g 于 350℃ 灼烧恒重后的 NaCl (A. R.) 溶于水,转入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- ③ 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液:取 16.9g AgNO_3 (A. R.) 溶于水并稀释至 1L,再贮存于棕色瓶中。其浓度用 0.1000 mol/L NaCl 标准溶液标定。
- ④ 5% 的 K_2CrO_4 水溶液。

(3) 测定步骤 量取适量水样于 250ml 锥形瓶中,加水稀释至 50ml 左右,加 1ml 5% K_2CrO_4 指示剂溶液,在强烈振荡下,用 0.1 mol/L AgNO_3 溶液滴定至 AgCl 白色胶体状沉淀周围呈橘红色,即为滴定终点。记录滴定消耗 AgNO_3 溶液的体积 (ml)。

如测定要求准确度较高,必须进行空白测定。其方法为:取 0.8g CaCO_3 (A. R.) 粉末

于 250ml 锥形瓶中, 加 50ml 水和 1ml 5% K_2CrO_4 指示剂溶液, 用 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液滴定至 $CaCO_3$ 沉淀周围呈橘红色, 记录 $AgNO_3$ 溶液所消耗的体积 (ml), 即为试剂空白值。

(4) 结果计算

$$Cl \text{ (mg/L)} = \frac{c_{AgNO_3} (V - V_b) \times 35.46}{V_s} \times 1000$$

式中 c_{AgNO_3} —— $AgNO_3$ 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V —— 滴定水样时消耗 $AgNO_3$ 溶液的体积, ml;

V_b —— 试剂空白值;

V_s —— 所分析的原水样的体积, ml。

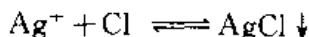
(5) 注意事项

- ① 该方法测定 Cl 时, 必须在 pH7~10 范围内溶液中进行, 否则会造成较大的误差。
- ② 如果水样的颜色很深或浑浊, 可采用氢氧化铝悬浮液澄清。
- ③ 若水样中含有硫化物, 亚硫酸盐或硫代硫酸盐干扰时, 可加入 H_2O_2 消除其干扰。
- ④ 由于 $AgCl$ 沉淀的吸附作用, 滴定时必须强烈振荡。
- ⑤ 该方法适应的浓度范围为 0.28~200mg/L Cl。

16.2.4.2 电位法沉淀滴定^[10]

(1) 方法原理 此方法适用于高含氯量水体的氯化物的测定, 即适用于海、卤水样中的氯化物的测定。

用 $AgNO_3$ 溶液滴定氯离子时, 发生下列反应:



电位滴定时可选用对氯离子或银离子有响应的电极作指示电极。

本法以银电极作指示电极, 带硝酸钾盐桥的饱和甘汞电极作参比电极。由于银电极的电位与银离子浓度有关, 在 25℃ 时为:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ + 0.0591 \lg [Ag^+]$$

随着滴定的进行, 银离子浓度逐渐改变, 原电池的电动势亦随之变化。

滴定终点可由电位滴定曲线 (指示电极电位或原电池的电动势对滴定剂体积作图) 来确定。也可以用二次微商曲线法求得。

二次微商曲线法是一种不经绘图手续, 通过简单计算即可求得终点的方法, 结果比较准确。这种方法是基于在滴定终点时, 二次微商值等于零。

表 16-3 一组电位滴定近终点数据

滴定剂体积 V/ml	电动势 E/V	$\Delta E/V$	$\Delta V/V$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
24.10	0.783	0.011	0.10	0.11	
24.20	0.194	0.039	0.10	0.39	+2.8
24.30	0.233	0.083	0.10	0.83	+4.4
24.40	0.316	0.024	0.10	0.24	-5.9
24.50	0.340	0.011	0.10	0.11	-1.3
24.60	0.351		0.10		

【例 16-1】用表 16-3 的一组电位滴定近终点的数据, 求出滴定终点。表中

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{\Delta V}$$

在接近终点时，加入 ΔV 为等量。

解：从表 16-3 中 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ 的数据可知，滴定终点在 24.30ml 与 24.40ml 之间。

设：(24.30+x)ml 时， $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}=0$ ，即为滴定终点。则

$$\frac{24.40-24.30}{4.4+5.9} = \frac{x}{4.4}$$

得： $x=0.04$ (ml)

所以在滴定终点时，滴定剂的体积应为 24.34ml。

(2) 仪器与试剂

① 仪器 PHS-2 型酸度计；216 型银电极；217 型饱和甘汞电极（双盐桥）。磁力搅拌器；滴定管。

② 试剂

a. 氯化钠标准溶液 (0.0200mol/L)：称取 1.1689g NaCl (G.R.)，（预先在 400~450℃ 灼烧至无爆裂声响，放在干燥器内冷却至室温）溶解在少量蒸馏水中，然后移至 1L 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

b. AgNO_3 溶液 (0.01mol/L)。

c. 氨水：(1+1，即氨与水等份的溶液)。

(3) 测定步骤

① AgNO_3 溶液的标定

a. 调节仪器 滴定池的安装如图 16-9 所示。银电极接酸度计的正端，饱和甘汞电极接负端。测量时按“+mV”键。按 PHS-2 型酸度计的使用方法校正仪器。

b. 电位滴定

(a) 用吸量管取 10ml 0.0200mol/L 氯化钠标准溶液于 100ml 烧杯中，再加约 25ml 去离子水。将此烧杯放在磁力搅拌器上，放入搅拌子。然后将清洗后的银电极和双盐桥饱和甘汞电极插入溶液。在滴定管内注入 AgNO_3 溶液。

(b) 开动搅拌器，溶液应稳定而缓慢地搅动，并测量电动势，记下滴定起始体积和毫伏读数。然后由滴定管加入一定体积的 AgNO_3 溶液，待电位稳定后，读取滴定体积和电动势值。每次滴加的 AgNO_3 体积，开始时可大些，为 5ml，但在接近等当点时应小些，如 0.10ml，且每次加入的量应相同，这样有利于滴定终点的计算。滴定在过等当点后还应继续滴定几滴。

c. 重复测定及整理 重复测定两次。电极、烧杯及搅拌子依次用氨水、水淋洗。

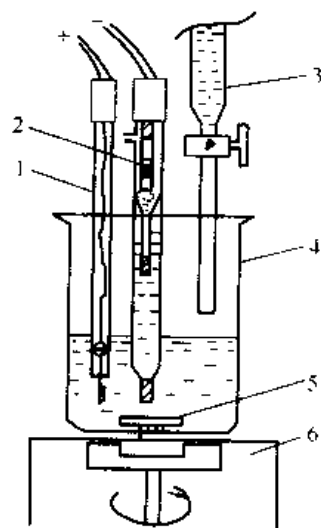


图 16-9 滴定池的安装

1—银电极；2—双盐桥饱和甘汞电极；
3—滴定管；4—滴定池（100ml 烧杯）；
5—搅拌子；6—磁力搅拌器

② 水样测定 用吸量管取 5~10ml 水样, 其余操作同①。

(1) 结果计算

① 记录标定 AgNO_3 溶液时得到的数据, 作出电动势对 AgNO_3 体积的滴定曲线, 并用二次微商法确定滴定终点, 计算 AgNO_3 溶液的浓度。

② 记录测定水样中氯离子含量时得到的数据, 用二次微商法确定终点, 计算水样中氯离子的含量 (mg/L)

(5) 注意事项

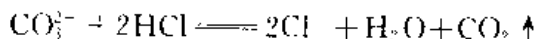
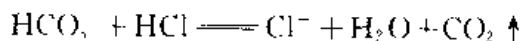
① 在滴定操作中, 注意勿使电极与搅拌子相碰。

② Br^- 、 I^- 、 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等离子对测定有干扰。

16.2.5 碳酸盐和碳酸氢盐的测定

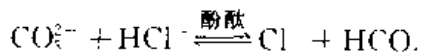
在海水和卤水中通常含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 SiO_3^{2-} 等阴离子, 在溶液中由于水解作用使水表现出一定的碱度, 在一般情况下, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 含量很小, 与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 相比可以忽略。碳酸 (H_2CO_3) 是二元酸, 随其盐溶液 pH 的变化, 溶液中存在 HCO_3^- 或 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的混合物, 因此可以用酸碱滴定法测定水样中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量。

(1) 方法原理 水样中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 与 HCl 溶液反应

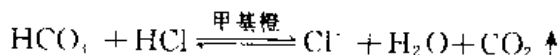


可用 HCl 标准溶液滴定, 根据滴定过程中 pH 的变化情况, 选用两种不同的指示剂, 即“双指示剂法”。两种指示剂分别指示第一、第二化学计量点的到达。

当在试样溶液中加入酚酞指示剂时, 溶液呈现红色。由 HCl 标准溶液滴定该溶液由红色恰好变为无色, 则试液中的 CO_3^{2-} 被中和了 1/2, 反应式如下:



记录所消耗 HCl 标准溶液的体积 V_1 (ml)。再向试液中加入甲基橙指示剂, 继续用 HCl 标准溶液滴定, 使溶液由黄色变为橙色即为滴定终点。记录此时所消耗 HCl 标准溶液的体积 V_2 (ml)。反应式如下:



根据 V_1 、 V_2 和 HCl 标准溶液的浓度即可计算出水样中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量。

(2) 仪器与试剂

① 滴定管、锥形瓶等玻璃仪器。

② 0.1 mol/L 的 HCl 溶液 (用无水 Na_2CO_3 基准物质标定)。

③ 酚酞指示剂 (0.5% 的乙醇溶液)。

④ 甲基橙指示剂 (0.1% 的水溶液)。

(3) 测定步骤

① CO_3^{2-} 含量测定 取一定量试液于 100ml 锥形瓶中, 加水至体积为 25ml, 加 3 滴酚酞指示剂, 如呈现红色, 则用 0.1 mol/L 的 HCl 标准溶液滴定至红色消失, 记录所消耗

HCl 溶液的体积 V_1 (ml)。

(2) HCO_3^- 含量测定 在上述的锥形瓶的试液中, 再加入 3 滴甲基橙指示剂, 继续以 0.1 mol/L 的 HCl 标准溶液滴定至试样溶液由黄色变为橙色。记录所消耗的 HCl 标准溶液的体积 V_2 (ml)。

(4) 结果计算

$$\begin{aligned}\text{CO}_3^{2-} \text{ (mg/L)} &= \frac{\frac{1}{2} \times 2V_1 c_{\text{HCl}} M_{\text{CO}_3^{2-}}}{V_c} \times 1000 \\ \text{HCO}_3^- \text{ (mg/L)} &= \frac{(V_2 - V_1) c_{\text{HCl}} M_{\text{HCO}_3^-}}{V_c} \times 1000\end{aligned}$$

式中 c_{HCl} — HCl 标准溶液的准确浓度;

V_1, V_2 — 分别为滴定过程中所消耗 HCl 标准溶液的体积, ml;

V_c — 分析试液中所含原水样的体积, ml;

$M_{\text{CO}_3^{2-}}$ — 60.010;

$M_{\text{HCO}_3^-}$ — 61.018。

(5) 注意事项 双指示剂法中, 传统的方法是使用酚酞指示剂和甲基橙指示剂, 用 HCl 标液滴定。但由于酚酞变色由红色变为无色, 人眼观察的灵敏度差些。如要求高准确度的测定, 则可选用甲酚红-百里酚蓝混合指示剂。

16.3 水质其他有关理化参数分析

16.3.1 游离二氧化碳的测定^[5]

溶于水中的 CO_2 称为游离二氧化碳 (CO_2)。海水可和大气中的 CO_2 进行交换, 而地下卤水中的溶解度取决于温度和压力, 其溶解度较大。测定水中游离的 CO_2 一般采用容量法。

(1) 方法原理 用 NaOH 标准溶液滴定游离 CO_2 , 生成重碳酸钠 (NaHCO_3), 以酚酞为指示剂, 在化学计量点 pH8.3 时, 呈现淡粉红色。根据消耗的 NaOH 标液的体积和浓度即可计算游离 CO_2 的含量。

(2) 仪器与试剂

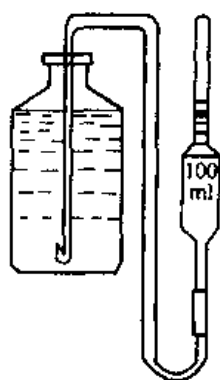
① 滴定管, 250ml 锥形具塞玻璃瓶, 100ml 移液管等。

② 0.0200mol/L NaOH 标准溶液。

③ 0.5% 酚酞乙醇溶液。

(3) 测定步骤 用虹吸法注入 200ml 新取的水样于 250ml 具塞玻璃锥形瓶中。为了精确求得结果, 可按图 16-10 所示将水样虹吸到 100ml 移液管内。待虹吸管装满之后将移液管取下, 使最初的第一部分水样洗掉。然后, 将吸管装水样至顶端标线, 将水样移入具塞锥形瓶内, 移液时使吸管尖端始终低于瓶内水位。移液完毕, 立即加入 2ml 酚酞指示剂溶液, 小心混匀。

如水样显红色, 表明水样无游离 CO_2 。当水样不显红色时, 迅速用滴定管加入 0.0200mol/L NaOH 标准溶液, 轻摇均匀, 直至出现淡红色为止。



(4) 结果计算

$$c_{\text{CO}_2} (\text{mg/L}) = \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} \times 44 \times 1000}{V_s}$$

式中 c_{CO_2} ——水样中游离 CO_2 的含量；

c_{NaOH} ——NaOH 标液的摩尔浓度；

V_{NaOH} ——NaOH 标液消耗的体积, ml；

V_s 为取原水样体积, ml。

(5) 注意事项

① 为防止空气中 CO_2 进入 NaOH 标液, 滴定管最好安装成隔绝

图 16-10 隔绝二氧化碳 CO_2 的碱滴定管装置。

化碳的移液装置

② 水中游离的 CO_2 在存放和运输中易于逸失, 最好采样后, 于现场测定。如果条件不许可, 应把采样瓶的水样注满, 在低于采样时的水温条件下保存, 做到尽快分析。

16.3.2 pH 的测定

pH 的测定是水环境化学中测定的重要项目之一, 也是海、卤水的重要理化性质之一。该水溶液是一个复杂的平衡体系, 影响 pH 值的因素很多, 如碳酸盐体系的控制是主要影响因素。一般海水 pH 值在 7.5~8.5 之间。卤水的 pH 值在 4~9 之间^[3]。

测定 pH 常用 pH 计法, 此方法简便、快速、精确度高。而比色法的稳定性好, 也常被采用。

16.3.2.1 pH 计法^[5]

(1) 方法原理 将玻璃电极 (指示电极) 与甘汞电极 (参比电极) 浸入水样中, 组成电池, 两电极间即产生电动势, 该电池产生的电动势与水样的 pH 有如下关系:

$$\text{pH}_x = A + \frac{E_x F}{2.303RT}$$

当玻璃甘汞电极对插入标准缓冲溶液时, 则得到:

$$A = \text{pH}_s - \frac{E_s F}{2.303RT}$$

在同一温度下, 分别测定同一电极对在标准缓冲溶液和水样中的电动势, 则水样的 pH 值为:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_x - E_s) F}{2.303RT}$$

式中 pH_x ——水样的 pH 值;

pH_s ——标准缓冲溶液的 pH 值;

E_x ——所测得水样的电动势;

E_s ——所测得标准缓冲溶液的电动势;

R ——气体常数;

F ——法拉第常数;

T ——绝对温度。

(2) 仪器与试剂

① pH 计: 精度为 0.01, 附玻璃电极和甘汞电极。

② 温度计一支。

③ 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液 (0.05mol/L, 25℃, $\text{pH}_s=4.003$)。

④ 0.025mol/L 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 0.025mol/L 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 混合标准缓冲溶液 (25℃时 $\text{pH}_s=6.864$)。

⑤ 硼砂标准缓冲溶液 (0.010 mol/L, 25℃时 $\text{pH}_s=9.182$)。

⑥ 饱和氯化钾溶液: 称取 40g KCl, 溶于 100ml 水中, 充分搅拌后, 贮于试剂瓶中 (此溶液应与 KCl 固体共存)。

(3) 测定步骤

① 安装 按 pH 计的操作规程安装好玻璃电极和甘汞电极, 并将两电极插入定位的标准缓冲溶液中。

② 定位 在测试水样前, 要首先用标准缓冲溶液定位。选择 pH 值与待测溶液的 pH 值相近的标准缓冲溶液为定位溶液。定位的操作步骤要按 pH 计说明书操作。

③ 水样测定 定位完毕, 将电极移出, 用蒸馏水洗涤电极末端, 再由滤纸擦干。然后插入待测溶液, 摇动盛试液的烧杯, 使电极电位达到平衡。调节“温度补偿器”的刻度与被测试液的温度一致。仪器调零, 按下“读数开关”, 读出被测样品的 pH 值。测定结束后, 按 pH 计说明书操作安装好电极, 并要把电极清洗干净。

(4) 结果计算 pH 计通过一定的换算装置直接读出被测水样的 pH 值。

(5) 注意事项

① 此法测定 pH 值大于 9 的水样时, 大量 Na^+ 的扩散会引起较大的误差, 使读数偏低。

② 如果仪器使用 2~3h 后, 或温度变化超过 2℃ 时, 需重新定位。

③ 每批水样测定前, 仪器须用 pH 值为 7 左右的标准缓冲溶液定位一次。如测定值与标准值的偏差超过 ± 0.01 , 必须重新定位。

④ 测量时, 电极必须浸入溶液, 否则易形成开路, 使仪器受损。

⑤ 在测定中, 甘汞电极的饱和 KCl 溶液中不能有气泡, 否则会造成断路或指针不稳定。

⑥ 测定浑浊水样时, 测定完毕后, 立即将电极清洗干净。

16.3.2.2 pH 比色法^[2.5]

(1) 方法原理 此法是预先制备一系列标准缓冲溶液, 各溶液的 pH 值为已知值, 加入指示剂后而产生标准系列色阶, 然后在水样中加入同量的指示剂, 根据水样显色后的颜色与标准系列色阶颜色比较, 求得其 pH 值。

(2) 仪器与试剂

① pH 比色架。

② 标准色阶安瓿, 内径 15mm, 长约 60mm (市场购买即可)。

③ 比色管: 内径、长度、玻璃质量及壁厚均与安瓿一致。

(3) 测定步骤 取 10ml 澄清水样, 置于比色管中, 加入与标准色阶同种同量的指示剂, 混合均匀后, 放入比色架, 从标准色阶中找出与水样显色后颜色最相近的。判定水样的 pH 值。

(4) 注意事项

① 从市场购买的标准系列色阶, 有效期为 1~2 年。

② 标准系列色阶保存时, 应避免阳光照射。

③ 比色管用毕必须用蒸馏水洗净、干燥。

④ 测定时标准色阶和水样溶液的温度尽可能一致。

⑤ 在准确度要求较高的测定中,应根据水样中的盐度影响,对测定结果进行校正。可参考表 16-4 不同矿化度的试样对测定 pH 时的校正值。

表 16-4 不同矿化度的试样对测定 pH 时的校正值

矿化度 $g \cdot L^{-1}$	pH 校正值	矿化度 $g \cdot L^{-1}$	pH 校正值
0.1	-0.23	9~10	-0.12
0.4	-0.18	13~14	-0.11
0.8	-0.14	17~18	-0.16
1.0	-0.10	22~24	-0.18
2.0	-0.05	32~39	-0.21
3.0	-0.01	50	-0.24
5.0	-0.05	60	-0.26
7.0	-0.09		

16.3.3 电导率测定

电导率表示水溶液传导电流的能力。它与水中溶解性电解质密切相关。因为水的电导率来自离子的导电作用,在电解质成分一定时,水中电解质浓度与电导率成正比关系。即水中的电导率是其离子浓度的函数。测量电导率用铂电极法。

(1) 方法原理 在电解质溶液里,离子在电场的作用下,由于电子的移动具有导电作用。在相同温度下测定水样的电导 S ,其数值与水样的电阻 R 成倒数关系。

$$S = 1/R$$

在一定条件下,水样的电导随着离子浓度的增加而增大,其电阻则减小。因此,电导率 κ 就是电流通过单位面积 A 为 1cm^2 ,距离 L 为 1cm 的铂黑电极的电导能力,即 $\kappa = S \frac{L}{A} = S C$,电导率单位为 $S \cdot \text{cm}$ ($1 S \cdot \text{cm} = 10^3 \text{ mS} \cdot \text{cm} = 10^6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}$)。即电导率 κ 可以下式表示:

$$\kappa = \frac{C}{R} = CS$$

式中, R 为在一定温度下水的电阻, Ω ; C 为电导池常数 ($C = \frac{L}{A}$), cm^{-1} ; S 为水的电导 ($1/R$)。因此,只要测定出水样的电阻 R , κ 即可求出。

(2) 仪器与试剂

① 电导仪;恒温水浴。

② 0.01mol/L KCl 标准溶液:准确称取在 110°C 干燥后的 KCl (G. R.) 0.7456g ,溶解于新煮沸放冷的蒸馏水中 (电导率小于 $1\mu\text{S}/\text{cm}$),于 25°C 时在容量瓶中稀释至 1000ml 。此溶液在 25°C 时电导率为 $1413\mu\text{S}/\text{cm}$,该溶液贮存于具有玻璃塞的试剂瓶中。

(3) 测定步骤

① 预热 KCl 标准溶液及水样,在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 30min ,使其温度达 25°C 。

② 用恒温的 KCl 标准溶液将电导池、电导电极及管路冲洗若干次,然后将标准溶液注入电导池,并充满。插入电导电极准确测定其电导值 S 或电阻 R 。

③ 用恒温的被测水样将电导池、电导电极及管路冲洗若干次，然后用水样注满电导池，插入电导电极准确测定水样的电导 S 或电阻 R 。

(4) 结果计算

① 电导池常数 C

$$C = \frac{\kappa}{S} = \frac{1413}{S} = 0.001413R \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

式中， $\kappa=1413$ 为 25°C 时 KCl 标准溶液的电导率； S 为待测 KCl 标准溶液的电导， μS ； R 为测得 KCl 标准溶液的电阻， Ω 。

② 测得水样电导率 κ ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$)

$$\kappa = \frac{C}{R} \times 10^3 = CS, \text{ (}\mu\text{S}\cdot\text{cm)}$$

式中， C ——电导池常数， cm^{-1} ；

R ——测得水样的电阻， Ω ；

S ——测得水样的电导， μS 。

(5) 注意事项

① 测定时，对电导池和电导电极必须重复洗涤，平行测定结果的偏差不能超过平均值的 2%。铂电极沾污时应预先用洗液浸洗，然后用蒸馏水浸洗干净。

② 水温对电导率的测定影响很大，溶液温度每升高 1°C ，电导率约增加 2%。在测定过程中要注意恒温 (25°C)，若测定时温度不是 25°C ，则必须进行温度校正。

16.3.4 氯度与盐度测定

16.3.4.1 氯度测定

海水、卤水中含有大量的氯化物以及极少量的溴化物和碘化物。用莫尔法在测定氯化物时，溴、碘离子与氯离子一起生成卤化银沉淀。亦表现出定比的氯化物浓度。因此，所得结果实际是 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 等离子的总量。此含量是以 Cl^- 量表示，也称为氯度，通常用莫尔法测定。

“氯度”常用的测定方法与 16.2.4 节中氯化物的测定方法相同，这里不再赘述。

16.3.4.2 盐度测定（盐度计法）

盐度是表征海水、卤水含盐量的一种量度，水中许多重要的物理性质均与含盐量有关。海水中的盐度分为绝对盐度 (S_A) 和实用盐度 (S)。前者很难直接测定。

实用盐度的测定方法有电导法和折光指数法，其中电导测定盐度的方法应用最普遍，下面只介绍电导盐度计法。

(1) 方法原理 此法应用电导盐度计测定，是通过测量海水（或卤水）的相对电导来确定海水的实用盐度。

根据 15°C ， 1atm ($101\,325\text{Pa}$) 下，水样的电导率与相同温度和压力下质量比为 32.1356×10^{-3} 的 KCl 溶液的电导率的比值 K_{15} 来确定。当 K_{15} 精确地等于 1 时，实用盐度等于 35（此为实用盐标）。

测量水样与标准海水在 1atm 下的电导率比 R_t 及水温，再查国际海洋学常用表，即可得到水样的实用盐度。 R_t 为被测水样与实用盐度为 35 的标准海水在温度为 t 时的电导率的比值。

此法适用的盐度范围为： $2 < S < 42$ 。

(2) 仪器与试剂

① 海水电导盐度计（中国海洋大学海洋仪器厂）。

② 中国标准海水（中国海洋大学标准海水厂）。

(3) 测定步骤

① 按仪器说明书进行测温、测盐检查，使仪器的测盐系统正常。

② 定标：将标准海水缓缓注入电导池内，清洗 1~2 次平衡 2~3min，测量标准海水的温度。根据盐度和温度查出电导率比，将仪器上的 R_t 旋钮调至此电导值，使其电桥平衡，重复 2~3 次，直至最后一位读数变化不超过 5。此时完成仪器定标（具体操作步骤按仪器说明书进行）。

③ 样品测定：将水样缓缓注入电导池内，清洗 1~2 次。使水样注满电导池。按定标步骤同样调节 R_t 旋钮使电桥达到平衡。重复 2~3 次，使其最后一位读数变化不超过 5 时，此时 R_t 所示值就是所测水样的电导率比 R_t （ t 为测量水样的温度）。

(4) 结果计算

① 查国际海洋学常用表：根据实验所得水样的电导率比值 R_t ，可查国际海洋学常用表 Ia，直接得到水样的未修正的实用盐度 $S_{\text{未修正}}$ 。

a. 若在 15℃ 下测得电导率比值 $R_t = R_{15}$ 时，可由表 Ia 直接得到实用盐度。

b. 若在温度 t 下测得电导率比值 R_t ，可查表 Ia 得 $S_{\text{未修正}}$ ，再根据温度 t 和 R_t 查表 Ib 确定修正值 ΔS 。则实用盐度 $S = S_{\text{未修正}} + \Delta S$ 。

(5) 注意事项

① 向电导池注入水样或注入标准海水时，两铂黑电极间不能有气泡，否则会造成较大的测量误差。

② 向电导池注入水样时，要放净进水管内残留的水样，擦干进水管，以免污染水样。

③ 加热器一般在仪器调节温度补偿时使用，测量时不用。电导池无水时，严禁开启加热器，以免损坏加热器和探头。

④ 若测定水样数目很多，应经常用一已知盐度的参考海水核查仪器定位有否漂移，若相差较大，应重新定位校准仪器。

16.3.5 化学耗氧量（COD）的测定^[5,6]

化学耗氧量是指在给定的反应条件下氧化 1L 水中有机物质所需氧的质量（mg）。它是表征水中有机物含量的重要化学指标。

化学耗氧量的测定方法常用的有 KMnO_4 法及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法，其中的碱法 KMnO_4 法不受氯离子干扰，操作方便快捷，适用于海、卤水中化学耗氧量（COD）的测定。

(1) 方法原理 在碱性条件下，用一定量的 KMnO_4 溶液，氧化水样中的还原性物质，然后在硫酸酸性条件下，加入过量的碘化钾，将反应剩余的 KMnO_4 和生成的二氧化锰（ MnO_2 ）还原，所生成的游离碘，用硫代硫酸钠溶液滴定。

(2) 仪器与试剂

① 溶解氧滴定管（25ml）；碘量瓶；具塞锥形瓶；自动移液管等玻璃仪器。

② 氢氧化钠（NaOH）溶液：称取 250g NaOH（A. R.），溶于 1000ml 水中，贮存于聚乙烯瓶中。

③ 硫酸溶液 (1+3, 即 1 份 H_2SO_4 与 3 份 H_2O 的溶液): 将 1 体积的浓 H_2SO_4 在不断搅拌下, 慢慢加入 3 体积水中, 趁热滴加 0.02mol/L 的 KMnO_4 溶液, 至溶液略呈微红色不退为止, 贮于试剂瓶中。

④ 硫代硫酸钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A. R.): 称取 25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用刚煮沸冷却的水溶解, 加入约 2g Na_2CO_3 , 转移至棕色试剂瓶中, 稀释至 10L, 混匀。置于阴凉处, 8~10 天后标定其浓度。

⑤ 高锰酸钾溶液: 称取 3.2g KMnO_4 (A. R.), 溶于 200ml 水中加热至沸 10min, 冷却, 移入棕色试剂瓶中, 稀释至 10L, 混匀。放置 7 天左右, 用玻璃砂芯漏斗过滤。

⑥ 淀粉溶液 (0.5%): 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水搅拌成糊状, 加入 100ml 煮沸的水, 混匀, 继续煮至透明。冷却后加入 1ml 乙酸, 稀释至 200ml, 贮于试剂瓶中。

⑦ 碘化钾 (A. R.)。

(3) 测定步骤 平行移取 100ml 水样两份于 250ml 锥形瓶中 (若有机物含量高, 可酌情少取水样, 但需加蒸馏水稀释至 100ml), 加入几粒沸石或小玻璃珠及 1ml NaOH 溶液, 混匀。加 10.00ml KMnO_4 溶液, 混匀。

将锥形瓶置于覆盖有石棉网的电炉上或电热板上加热至沸, 准确煮沸 10min (从冒出第一个气泡开始计时), 然后取下锥形瓶, 冷却至室温, 用自动移液管迅速加入 5ml (1+3) 的硫酸溶液, 加 0.5g 固体 KI , 塞好瓶塞, 混匀。在暗处放置 5min。在不断振摇下 (或电磁搅拌下), 立即用已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色, 加入 1ml 0.5% 的淀粉溶液, 继续滴至蓝色刚好消失为止。两次滴定读数相差不得超过 0.10ml。记下滴定的体积 V_1 (ml)。

另取 100ml 重蒸馏水代替水样, 按上述测定步骤测定分析空白的滴定体积 V_2 (ml)。

(4) 结果计算

$$\text{COD}(\text{O}_2 \text{ mg/L}) = \frac{c(V_2 - V_1) \times 8 \times 1000}{V_s}$$

式中 c —— 标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度;

V_1 —— 滴定样品时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, ml;

V_2 —— 分析空白值时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, ml;

V_s —— 所取原水样的体积, ml;

COD —— 水样的化学耗氧量, mg/L (氧)。

(5) 注意事项

① 水样加热完毕, 必须冷却至室温, 再加入 H_2SO_4 溶液和固体 KI , 否则生成的 I_2 会挥发而造成较大的误差。

② 用本法测定化学耗氧量是一个相对值, 测定过程中必须严格控制条件, 如加入试剂的顺序及浓度, 加热前溶液的总体积, 加热时间及炉温等。

16.3.6 总溶解固体的测定^[2,8]

水中总溶解固体是水样经特定条件过滤并蒸干, 在一定温度下烘烤、干燥后得到的固体物。其中包括溶解性物质及能通过滤器的不溶物的微粒和微生物等。

海水和卤水中, 总是含有不同数量的钙、镁等碱土金属离子, 如果采用直接蒸干的方法, 则蒸干后生成的钙、镁的氯化物等极易吸潮, 很难称至恒重; 同时在干燥过程中生成部

分带结晶水的硫酸盐和氯化物（如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等），这些盐类有时在烘干的温度下难以完全脱水，这两方面往往造成较大的测定误差。为了避免上述误差的产生，通常在测定试样中加入适量的碳酸钠溶液或固体 NaF 试剂，然后进行测定。

(1) 方法原理 取均匀的原水样，置于已称至恒重的瓷蒸发皿或瓷坩埚中，并在 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥并称至恒重，则蒸发皿或坩埚内残渣的质量即代表水中总溶解固体的含量。

为了减少测定误差，通常采用在试样中加入 Na_2CO_3 溶液（或 NaF 固体）的方法，将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 转变成碳酸盐形式称量。

(2) 仪器与试剂

① 分析天平；水浴锅；电热箱；干燥器；瓷蒸发皿或瓷坩埚。

② 20% Na_2CO_3 溶液：20g Na_2CO_3 (A.R.) 溶于水并稀释至 100ml，贮存于聚乙烯瓶中。

③ 固体 NaF 试剂 (A.R.)。

(3) 测定步骤

① 加入 Na_2CO_3 的方法（埃弗里莫夫法） 于 30ml 的瓷蒸发皿（或瓷坩埚）内，放入大小适宜的小玻璃棒，在 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干并恒重 (W_1)，然后加入 10g 20% Na_2CO_3 溶液，在不断搅拌下，准确地移入一定体积的试样溶液，蒸发皿内溶液于水浴上小心蒸干，然后在 80°C 以下的干燥箱内干燥，最后于 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重 (W_2)。

② 加入固体 NaF 的方法（塔纳纳也夫法） 于 30ml 瓷蒸发皿中，放入大小适宜的小玻璃棒，加入 2g 固体 NaF 试剂，于 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重 (W_1)。在不断搅拌下，准确移入一定体积的试样溶液 (V_s)。蒸发皿于水浴上小心蒸干，然后在 80°C 以下的干燥箱内干燥，最后于 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干至恒重 (W_2)，两次质量之差即为分析试样中含有总溶解固体的质量。

(4) 结果计算

① 加入 Na_2CO_3 的方法

$$W(\text{g/L}) = \frac{W_2 - (W_1 + W_3)}{V_s} \times 1000$$

式中 W ——水样中总溶解固体的含量，g/L；

W_1 ——蒸发皿的质量，g；

W_2 ——蒸发皿与干固体质量，g；

W_3 ——加入 Na_2CO_3 溶液中含有固体 Na_2CO_3 的质量，g；

V_s ——分析水样中含原水样的体积，ml。

② 加入固体 NaF 的方法

$$W(\text{g/L}) = \frac{W_2 - W_1}{V_s} \times 1000$$

式中 W ——水样中总溶解固体的含量，g/L；

W_1 ——蒸发皿与加入的 NaF 的质量，g；

W_2 ——蒸发皿（含 NaF ）与干固体质量，g；

V_s ——分析水样中含原水样的体积，ml。

(5) 注意事项

- ① 测定所用水样需通过 $0.15\mu\text{m}$ 的滤膜或相应的滤器过滤。
- ② 碳酸盐在 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥恒重时, 容易发生分解使测定结果偏低。
- ③ 该法的测定过程中, 由于电热箱干燥时, 会使一部分有机物及盐类的结晶水分解或氧化, 而引起质量减少。因此, 测定的总溶解固体实际上是水中可滤过而不易挥发的物质的总和。

16.3.7 水的硬度测定

水中总硬度的测定就是对水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量的测定。由于水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是以碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物或硝酸盐的形式存在, 因而水的硬度按其所含可溶性盐类又分为碳酸盐硬度(暂时硬度)和非碳酸盐硬度(永久硬度)。两者之和称为总硬度。

16.3.7.1 天然水的总硬度测定^[3]

(1) 方法原理 水的总硬度测定一般采用络合滴定法, 用 EDTA 标准溶液直接滴定水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量, 然后换算为相应的硬度单位。

用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子总量时通常是在 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲溶液中进行, 用铬黑 T 作指示剂。在化学计量点前, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和铬黑 T 形成紫红色络合物, 当用 EDTA 标准溶液滴定至化学计量点时, 游离出指示剂, 溶液呈现纯蓝色。

由于铬黑 T 与 Mg^{2+} 离子显色的灵敏度高, 与 Ca^{2+} 离子显色的灵敏度低, 所以当水样中 Mg^{2+} 离子的含量较低时, 用铬黑 T 作指示剂终点不易观察, 这时可在 EDTA 标准溶液中加入适量的 Mg^{2+} 离子(标定前加入 Mg^{2+} 离子, 对终点没有影响)。或在缓冲溶液中加入一定量 Mg-EDTA 盐, 利用置换滴定法的原理来提高终点变化的敏锐性。也可以采用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 K-B 指示剂), 此时终点颜色由紫红色变为蓝绿色。

滴定时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子用三乙醇胺掩蔽, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子可用 Na_2S 掩蔽。

水的硬度各国采用的表示方法不同。德国硬度($^\circ\text{d}$)是每度相当于 1L 水中含有 10mg CaO ; 法国硬度($^\circ\text{f}$)是每度相当于 1L 水中含有 10mg CaCO_3 ; 目前我国常用德国硬度($^\circ\text{d}$)表示, 即 1L 水中含有 10mg CaO 为 1 $^\circ\text{d}$ (德国度)。有时也常以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}(\text{CaO})$ 表示。

(2) 仪器与试剂

- ① 滴定管; 250ml 锥形瓶等玻璃仪器。
- ② $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液: 称取 3.7g 乙二胺四乙酸二钠于小烧杯中, 加热溶解后稀释至 1L, 贮存于聚乙烯瓶中, 待标定。
- ③ 氨性缓冲溶液 ($\text{pH} \approx 10$): 称取 20g NH_4Cl , 溶解后加 100ml 浓氨水, 加 Mg-EDTA 盐全部溶液, 用水稀释至 1L。
- ④ Mg-EDTA 盐溶液的配制: 称取 0.25g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 100ml 烧杯中, 加少量水溶解后转入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。用干燥的移液管移取 50.00ml 溶液, 加 5ml $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲溶液、4~5 滴铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色, 即为终点。取此同量的 EDTA 溶液加入容量瓶剩余的镁溶液中, 即成 Mg-EDTA 盐溶液。将此溶液全部倾入上述缓冲溶液中。
- ⑤ 1% 的铬黑 T 的三乙醇胺-无水乙醇溶液: 称取 1g 铬黑 T, 加入 25ml 三乙醇胺和 75ml 无水乙醇。

- ⑥ 2%的 Na_2S 水溶液。
- ⑦ 20%三乙醇胺溶液。
- ⑧ (1+1, 即等份 HCl 与 H_2O 的溶液) 的 HCl 溶液。
- ⑨ K-B 指示剂: 称取 0.2g 酸性铬蓝 K 和 0.4g 萘酚绿 B 溶于 100ml 蒸馏水中。

(3) 测定步骤

① EDTA 的标定 以 CaCO_3 为基准, 准确称取 0.35~0.40g CaCO_3 于 250ml 烧杯中, 先用少量水润湿, 盖上表面皿, 缓缓加入 (1+1) 的 HCl 溶液 10~20ml, 加热溶解。溶解后将溶液转入 250ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。用移液管移取 25.00ml Ca^{2+} 标准溶液于 250ml 锥形瓶中, 加入 20ml pH \approx 10 的氨性缓冲溶液和 2~3 滴 K-B 指示剂, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝绿色, 即为终点。根据滴定消耗的 EDTA 体积和 CaCO_3 的质量, 计算 EDTA 的准确浓度。

② 水样分析 取适量体积的水样 (一般取 50~100ml) 置于 250ml 锥形瓶中, 加 1~2 滴 (1+1) HCl 溶液使之酸化, 煮沸数分钟, 以除去 CO_2 , 冷却后, 加入 5ml 三乙醇胺溶液、5ml 氨性缓冲溶液、1ml Na_2S 溶液及 2~3 滴铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色, 即达到终点。记录滴定所消耗 EDTA 标准溶液的体积 (ml)。

(4) 结果计算

$$\text{水的总硬度 (mg/L} \sim \text{CaO)} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_{\text{CaO}}}{V_s} \times 1000$$

式中 V_{EDTA} ——测定水样总硬度时所消耗 EDTA 的体积, ml;

V_s ——测定时所取原水样的体积, ml;

c_{EDTA} ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

M_{CaO} ——CaO 的摩尔质量, 56.08g/mol。

(5) 注意事项

① 测定水样时, 根据水硬度的高低而取适量的水样, 若水样硬度大于 20 度时, 可取 10~25ml 水样, 再用水稀释至 50ml。

② 在测定大批水样时, 应逐个加入缓冲溶液并立即滴定。否则, 氨会挥发而使 pH 降低, 使测定结果产生误差。

③ 标定 EDTA 的方法很多, 本实验是采用 CaCO_3 基准物质标定, 是为了使标定和测定的介质等一致, 减少测量误差。

16.3.7.2 碳酸盐硬度的测定^[8]

(1) 方法原理 利用酸碱反应的原理, 以甲基橙为指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定水样中的碳酸氢盐和碳酸盐。从中求得钙、镁的碳酸氢盐及碳酸盐之和为碳酸盐硬度, 也称为暂时硬度。

若水中含有有机碱、碳酸氢钠 (钾) 等均消耗盐酸标准溶液, 此部分消耗的 HCl 溶液从测定结果中减去, 即得到碳酸盐硬度。

(2) 仪器与试剂

- ① 滴定管 (25ml, 10ml); 250ml 锥形瓶。
- ② 0.1000 mol/L 盐酸标准溶液。
- ③ 0.1000 mol/L 氢氧化钠标准溶液。
- ④ 甲基橙指示剂溶液。

⑤ 酚酞指示剂溶液。

(3) 测定步骤

① 吸取 100.0ml 水样于 250ml 锥形瓶中, 加入 2~3 滴甲基橙指示剂溶液。用 HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色变为橘红色, 记录消耗的 HCl 标准溶液的体积 (V_1 , ml)。

② 另吸取 100.0ml 水样于 250ml 锥形瓶中, 加 3 滴酚酞指示剂溶液, 如出现红色, 即有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 存在, 用 HCl 标准溶液滴定至无色后, 记录消耗的 HCl 标准溶液的体积 (V_2 , ml)。

(4) 结果计算

$$\text{碳酸盐硬度(按 CaCO}_3 \text{ 计, mg/L)} = \frac{(V_1 - V_2)c \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{2}}{V_s} \times 1000$$

式中 V_1 ——滴定水样中全部碳酸盐及碳酸氢盐所消耗的 HCl 标准溶液体积, ml;

V_2 ——滴定水样中碳酸钠(钾)所消耗的 HCl 标准溶液的体积, ml;

c ——HCl 标准溶液的浓度, mol/L;

M_{CaCO_3} —— CaCO_3 的摩尔质量, g;

V_s ——分析原水样的体积, ml。

(5) 注意事项

① 总硬度为水样中 Ca、Mg 的总量, 可用 CaO 或 CaCO_3 表示结果。

② 关于非碳酸盐硬度为总硬度与碳酸盐硬度之差, 但表示硬度和碳酸盐硬度的结果应采用同一物质。

参 考 文 献

- 1 陈国珍. 海水分析化学. 北京: 科学出版社, 1965. 219~336
- 2 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1973. 34~282
- 3 Fresenius W, Quentin K E, Schneider W. 水质分析. 张曼平等译. 北京: 北京大学出版社, 1991. 21~182
- 4 武汉大学等. 分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1994. 122~203
- 5 国家海洋局. 海洋监测规范. 北京: 海洋出版社, 1991. 178~277
- 6 青岛海洋大学化学系水化教研室. 海水分析化学实验. 自编讲义. 青岛: 青岛海洋大学, 1992. 4~37
- 7 格拉斯霍夫 K. 海水分析方法. 陆贤昆, 钱佐国, 史致丽等译. 北京: 科学出版社, 1982. 100~108
- 8 水质分析大全编写组. 水质分析大全. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989. 77~105
- 9 王中柱等. 分析化学实验. 青岛: 海洋大学出版社, 1990. 83~86
- 10 仪器分析实验编写组. 仪器分析实验. 上海: 复旦大学出版社, 1988. 141~144