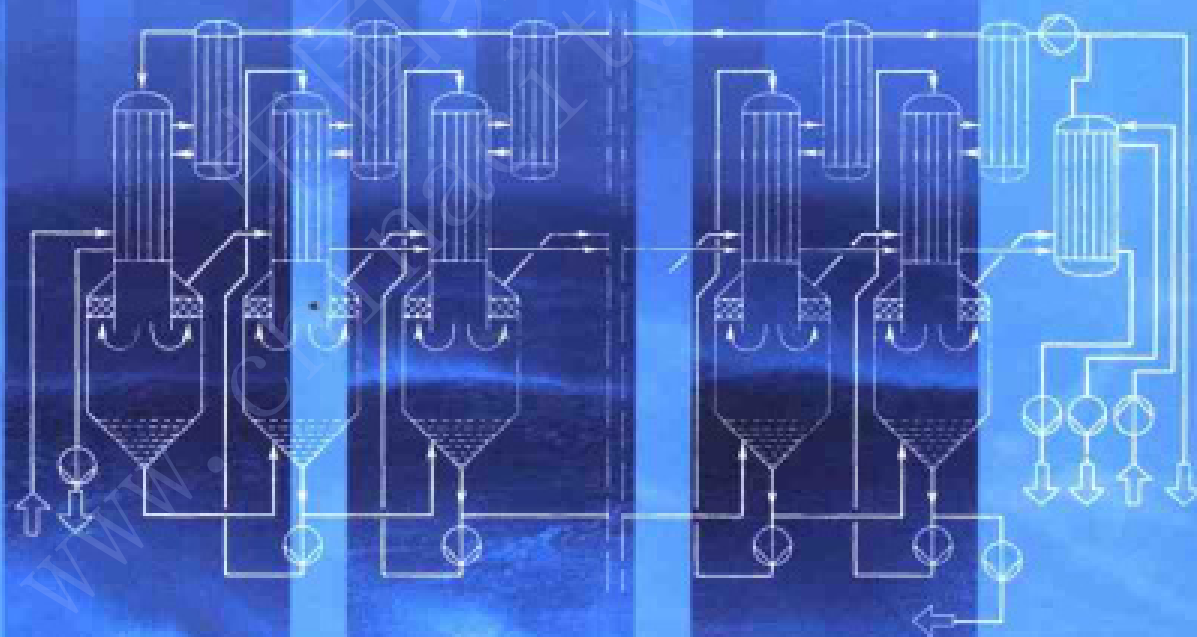




海水淡化工程

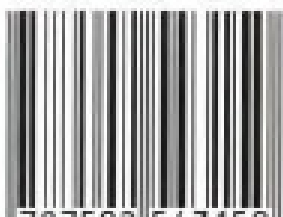
王世昌 主编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



ISBN 7-5025-4315-5



9 787502 543150 >

ISBN 7-5025-4315-5/X • 253 定价：36.00元



海水淡化工程

王世昌 主编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·



(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

海水淡化工程/王世昌主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.2

ISBN 7-5025-4315-5

I. 海… II. 王… III. 海水淡化 IV. P747

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 007995 号

海水淡化工程

王世昌 主编

责任编辑: 董琳

文字编辑: 靳星瑞

责任校对: 蒋宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(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

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 14 字数 342 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4315-5/X·253

定 价: 36.00 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



序 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“水将成为世界上最严重的资源问题。”缺水问题已是一个世界性问题。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才取得的。随着经济持续的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，使本来紧张的水资源供需矛盾更加尖锐。所以，为了我国的可持续发展，对水资源问题的解决是非常迫切的，是势在必行的。

解决缺水问题，是一个综合性社会治理工程，包括社会管理的加强、多方面工程技术的实施，以及人们用水习惯的调整等。海水淡化技术的应用和推广，不仅是一个技术问题，也将对改变社会的用水观念产生深远的影响。

《海水淡化工程》一书，集中了我国一批在海水淡化方面有影响的专家写成，对各种淡化方法从基础理论到工程应用都做了系统而深刻的阐述，还介绍了若干应用实例，无论对技术入门还是对工程实践都是一本参考价值很高的著作。

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

中国工程院院士、国家海洋局杭州水处理技术中心研究员

高从堦

2002年12月



前 言

海水和苦咸水淡化技术，在我国已有 40 年左右的研究和应用历史。在此期间，电渗析、反渗透、蒸馏等淡化技术相继发展起来。与淡化技术联系密切的超滤、微滤以及其他匹配技术也都相继形成了规模，并在国民经济发展中发挥了巨大作用。

海水淡化是一项保护资源、创造资源的崇高事业。无论藉以缓解缺水问题，还是发展技术出口，都会有很好的经济效益和社会效益。尽管目前我国与先进国家相比，还有不小的技术差距，技术经济指标与社会的期盼值之间，也还存在一定距离，但从长远来看，发展淡化技术从海洋获取淡水是势在必行的。

长期以来淡化界同仁就希望有一本比较全面系统的海水淡化专著，供业内外人士阅读。现在由于化工出版社的热情支持和编写人员的共同努力，这本书终于得以问世。本书各章撰稿人都在相关领域工作多年，且有所造诣。书中取材反映了当代海水淡化技术的最新发展，内容既有理论深度，又结合实际应用，因而可供工程技术人员、研究人员和高校师生阅读和参考。

本书各章撰稿人及分工如下。

第一章、第五章，王世昌（天津大学）；第二章，王世昌、徐世昌（天津大学）；第三章，张洪（国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所）、许莉（天津大学）；第四章，许莉、王志（天津大学）；第六章，郑领英（中国科学院大连化学物理研究所）；第七章，林斯清（国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心）；第八章，陈益棠（国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心）；第九章，张维润（国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心）、解利昕（国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所）。

本书主审为高从堦院士，编者特致谢忱。

编者
2002 年 12 月



内 容 提 要

海水淡化是水资源可持续利用的重要方面，是解决缺水问题的重要方法。

本书全面阐述了海水淡化技术的现状、处理技术、应用等，分为蒸馏法、膜法、电渗析法三种主要方法加以介绍。

本书紧密结合生产实践与先进技术，具有较强的实用性。本书可供从事海水淡化工程、污水处理的技术人员以及相关专业的大学院校师生参考。



A1066121



目 录

第一章 概论	1
第一节 水资源问题	1
一、中国的淡水资源	1
二、我国水资源的特点	2
三、世界面临淡水危机	3
第二节 海水淡化技术	3
一、海水淡化发展概况	3
二、海水与苦咸水淡化方法	4
三、海水淡化技术的应用与发展	5
参考文献	7
第二章 多级闪蒸	8
第一节 多级闪蒸原理	8
一、多级闪蒸过程	8
二、过程参数及其相互关系	9
第二节 多级闪蒸级数分析与确定	15
一、传热面积法	15
二、能量法	16
第三节 过程参数选定原则	20
一、盐水最高温度	20
二、蒸发比（造水比）与级数、级间温差的关系	21
三、蒸发比与级数、传热面积的关系	21
四、多级闪蒸中的温差损失	21
第四节 多级闪蒸过程简捷计算方法	22
一、基本工艺参数确定	22
二、各级工艺参数计算	23
第五节 多级闪蒸器	25
参考文献	29
第三章 多效蒸发淡化过程和设备	30
第一节 多效蒸发淡化原理	30
第二节 多效蒸发过程	31
一、多效蒸发计算	31
二、有关海水蒸发的基本概念和部分物性数据	42
第三节 多效蒸发过程流程和设备	46
一、多效蒸发流程的分类	47
二、多效蒸发设备的分类	47



三、脱盐常用的几种蒸发器	49
参考文献	52
第四章 压汽蒸馏与太阳能蒸馏	54
第一节 压汽蒸馏	54
一、压汽蒸馏的原理及特点	54
二、压汽蒸馏的高速发展	55
第二节 太阳能蒸馏	60
一、直接法	61
二、间接法	62
第三节 蒸馏法与其它方法相结合	63
一、膜蒸馏	63
二、多种蒸馏方法与热泵的结合	64
三、蒸馏法中各种方法的前景	64
参考文献	64
第五章 海水预处理	66
第一节 碱性垢的成因和控制	66
第二节 硫酸钙垢的形成与阻垢原理	68
第三节 海水中溶解氧的脱除与海水预处理工艺	69
一、海水中溶解氧的脱除	69
二、海水预处理工艺	70
参考文献	72
第六章 反渗透淡化技术基础	73
第一节 概述	73
一、反渗透技术的发展概况	73
二、反渗透盐水淡化技术的特点和现状	73
第二节 反渗透基本原理	75
一、渗透和反渗透	75
二、反渗透的分离机理和传递方程	76
三、浓差极化	81
第三节 反渗透膜	84
一、反渗透膜材料	84
二、反渗透膜制备	91
三、反渗透膜表征	103
四、反渗透膜的开发过程和现状	107
第四节 反渗透组件	108
一、板框式	108
二、管式组件	109
三、中空纤维组件	111
四、螺旋卷式组件	115
五、四种反渗透组件的比较	117



六、我国反渗透膜组件的开发和现状	123
参考文献	125
第七章 反渗透淡化工程	127
第一节 工程设计	127
一、概述	127
二、海水反渗透淡化工程的基本组成	127
三、RO 工艺参数及其限制范围	127
第二节 给水预处理	131
一、预处理的重要性	131
二、膜材料与给水预处理的关系	132
三、RO 给水的水质指标	133
四、给水预处理的基本内容	133
第三节 SWRO 系统的污染问题与控制方法	138
一、悬浮物和胶体	138
二、无机盐结垢	139
三、生物污染及其控制方法	142
四、有机物污染及其控制方法	143
第四节 新的预处理技术	144
一、微滤和超滤	144
二、纳滤 (NF)	146
第五节 膜的清洗	147
一、清洗的基本原理与正确预处理的关系	147
二、什么时候需要清洗	147
三、清洗的装置	148
四、污染原因及其特征	148
五、清洗试剂的选用与清洗配方	149
六、清洗技术	151
第六节 SWRO 的高压泵和能量回收	152
一、高压泵	152
二、能量回收	152
参考文献	153
第八章 纳滤膜过程	155
第一节 纳滤概论	155
一、定义	155
二、纳滤膜与组件	156
三、纳滤膜分离特征	158
第二节 纳滤膜传质机理	160
一、固定电荷模型	161
二、空间电荷模型	161
三、杂化模型	161



四、Donnan 平衡	161
五、广义 Nernst-Planck 方程	162
第三节 纳滤膜应用	162
一、在水处理领域中应用	162
二、废水处理与回用	169
三、医药领域的应用	173
四、食品加工	174
参考文献	176
第九章 电渗析淡化技术	179
第一节 电渗析淡化技术的发展及应用	179
第二节 电渗析过程	180
一、电渗析原理	180
二、电渗析能耗	181
三、Donnan 平衡理论	182
第三节 离子交换膜	184
一、离子交换膜	184
二、实用离子交换膜的性能要求	185
三、商品化离子交换膜	185
第四节 电渗析器	186
一、电渗析器主要部件	186
二、电渗析器的组表	189
三、国产电渗析器的规格和性能	190
第五节 极化和极限电流密度	191
一、极化现象和极限电流密度经验式	191
二、V-A 曲线法测定极限电流	194
第六节 电渗析工艺计算	195
一、基础计算式	195
二、四种脱盐流程	196
三、流程设计计算	197
第七节 电渗析脱盐场地设计	198
一、原水的利用	198
二、电渗析进水水质要求	201
三、预处理系统	201
四、电渗析脱盐场地的布置	202
五、电渗析器的稳定运行措施	204
第八节 频繁倒极电渗析装置 (EDR)	205
第九节 西沙电渗析海水淡化装置	207
一、脱盐流程	207
二、脱硼	209
参考文献	212



第一章 概 论

关于“水”是一个永远也说不完的话题。大量的资料和论著表明，如果我们还是像现在这样取水和用水，将会产生一系列的严重后果；这种资源一旦耗尽，经济的发展，各种生态系统以至人类的健康与生存都将受到威胁。关于水的问题，人们已经讲了很多至理名言。政治家说“世界未来争夺资源的战争将会由水引发”；科学家说“水是不可替代的”，“水是永远也做不完的科学命题”；经济学家预言“能源危机之后，下一场危机将轮到水源危机”。

因此，有关专家呼吁，如果各国政府不从现在开始，投入更多的资金治理水资源，20年后将有数十亿人口用不上洁净水。估计21世纪水对人类的重要性将同石油在20世纪对人类的重要性一样，它将成为一种决定国家富裕程度的珍贵商品。水业将是21世纪最大的行业。

第一节 水资源问题

一、中国的淡水资源

世界上的水对人类的应用来说，似乎发生和存在于错误的时间、错误的地方和错误的质量。这是指降水都集中在雨季，而大量流逝；绝大多数水都存在于大海，其次是冰山；至于水质，大海总共约有 $13.8 \times 10^9 \text{ km}^3$ 的水，都不能饮用。

这种现象在我国也是很突出的。我国的淡水资源既患贫，又患不均。人均水量既少，时间和地域分布上又很不均匀。近十多年来由于各城市各地区的增长迅速，再加上连续几年降水偏少，水的供需矛盾更显突出！

根据20世纪80年代有关部门的估算，我国平均降水总量约为 $6.19 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，折合降水深度648 mm，低于全球平均降水深度约20%。降水量中约有56%消耗于蒸发，44%形成河川径流。

我国是同纬度冰川最多的国家之一，高山冰川总面积约 58600 km^2 ，冰川总储量 $5130 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，平均年冰雪融水量约 $56 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，分布于内流和外流的河流之中形成径流量。我国的水资源量示于表1-1。

表 1-1 中国分区降水量及水资源量^[1]

分 区	流域面积 /10 ³ km ²	降 水 量		径 流 量		地下水资源 /10 ⁹ m ³	水资源总量 /10 ⁹ m ³
		/mm	/10 ⁹ m ³	/mm	/10 ⁹ m ³		
黑龙江	903	496	447.6	129	116.6	43.1	135.2
辽河及其它河	345	551	190.1	141	48.7	19.4	57.7
海滦河	318	560	178.1	91	28.8	26.5	42.1
黄河	795	464	369.1	83	66.1	40.6	74.4
黄河及山东诸河	329	860	283.0	225	74.1	39.3	96.1
长江	1809	1071	1936.0	526	951.3	246.4	961.3
东南诸河	240	1758	421.6	1066	255.7	61.3	259.2
珠江及华南诸河	581	1544	896.7	807	468.5	111.6	470.8
西南诸河	851	1098	934.6	687	585.3	154.4	585.3
内陆河	3374	158	532.1	34	116.4	86.2	130.4
全国	9545	648	6188.9	284	2711.5	828.8	2812.4



可见我国的淡水资源总量年均约 $2812 \times 10^9 \text{ m}^3$ 左右，但人均占有量很低，仅居世界第 108 位。在表中河流径流量 $2711 \times 10^9 \text{ m}^3$ 中，平均每年流入海洋和流出国境的水量为 $2456 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，而这部分水是维持河流径流量的主体，在很大程度上是不可缺少的。

二、我国水资源的特点

我国淡水资源总量不少，人均偏低。河川径流总量居世界第六位，仅低于巴西、俄罗斯、加拿大、美国和印尼，但按人均和亩均占有水量都低于世界平均水平。人均量为世界的 $1/4$ ，亩均量也只有世界亩均量的 $3/4$ 。

地域分配不均。降水量和径流量集中在东南沿海，而几乎占一半国土的西北内陆均属于干旱或半干旱地区。图 1-1 示出我国年均降水量的地域分布。

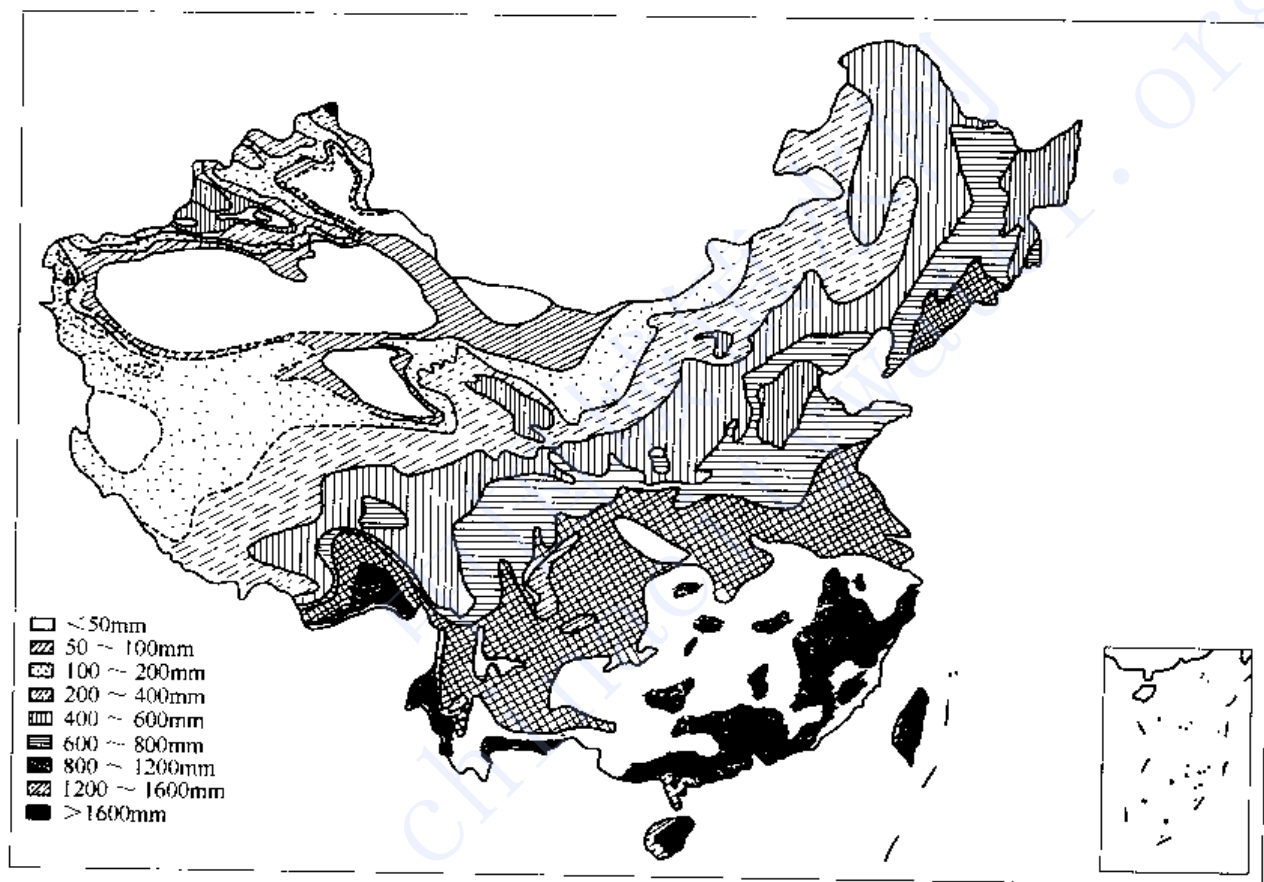


图 1-1 我国年均降水量的地域分布

降水时间集中。每年约 4 个月的汛期，降水量和径流量占全年的 60% ~ 80%，这就导致年径流最大与最小的比值，从南向北达到 2~4 倍至 15~20 倍。至于丰水年与枯水年，除了总降水量有很大差别之外，这种比值将会更大。

人均总水量的不足再加上降水量在时间和地域上的严重不均，给经济发展带来了巨大的困难。根据 2000 年中国水资源公报，我国北方城市缺水情况极为严峻，一些大城市出现了建国以来最为严峻的缺水局面。据统计，全国 610 个中等以上城市，不同程度缺水的就达 400 多个，其中 32 个百万以上人口的大城市中，有 30 个长期受缺水的困扰。北京的人均水资源不足 200 m^3 ，仅为全国人均水平的 $1/8$ ，世界人均水平的 $1/30$ 。环渤海经济圈，包括津、沈等城市及辽东半岛和山东半岛，人口高度集中、经济高速增长，缺水问题已经成了这些城市经济增长与持续发展的制约因素，对个别城市甚至是持续生存的关键。



到 21 世纪中叶我国将建成一个中等发达的国家,总人口达到一个稳定的数值,约 16 亿。预计在节约用水的前提下,需水总量约为 $7770 \times 10^9 \text{ m}^3$,中国目前总供水能力约为 $5255 \times 10^9 \text{ m}^3$,也就是说,今后 30 多年还需增加供水能力 $2500 \times 10^9 \text{ m}^3$ ^[1-5]。因此,如不及时采取措施,将会严重影响到国家这一宏伟的发展目标。

三、世界面临淡水危机

世界的缺水情况是显而易见的。联合国人口基金会的专家指出,目前世界有 5 亿人口饮不上清洁水,到 2025 年这个数字将暴增 5 倍以上,达到 28 亿,约占届时预计全球人口 80 亿的 35%。那时淡水危机真的会到来!

据目前的统计,世界上最缺水的 20 个国家主要在中东和北非。然而,实际上除了上述最缺水的国家之外,其它地区以及水资源相对丰富的国家都有不同程度的缺水问题。保守统计,在 21 世纪初期,仅地中海周围地区每天就缺水 1 千多万吨,而亚洲和中南美等的缺水量也将达到每天几千万吨。

上列情况反映出,水在某些地方已经成为生死存亡的问题,而不仅是方不方便的问题;而在另一些地方(如欧、美和亚太地区)则要遭到生活质量降低的打击。出路何在?自然有多个途径,如继续找水,远途调水,废水回用,制定政策节约用水等。然而要利用现代技术大规模开辟新的水源,则首推海水淡化。事实上这已经确定无疑地成了全世界的必然趋势。只不过各国各地区问题的严重程度不同和反映的早晚不同而已。进入 20 世纪 90 年代水源危机日益突出,大多数国家都直接、间接地卷入了海水淡化技术的发展潮流。无论暂时的成本如何高,各国都在努力发展或做发展准备。这些年来世界海水淡化会议和淡化协(学)会参加国家和地区越来越多就是明显的例证。

第二节 海水淡化技术

一、海水淡化发展概况

关于海(盐)水淡化我国 2000 多年前就有记载。《山海经》和东汉时孔融的《同岁论》都提到“弊簞淡卤”现象,指的是古时人们发现蒸饭的竹席,经长期使用后形成的一层膜具有吸附和离子交换功能,可吸附盐分,“能淡盐味”。宋人还记载了具有淡化海水功能的“海井”器物^[6]。我国北方沿海农民多年前就有取海冰保墒的习惯,这是冷冻法淡化海水的直接利用。

西方国家海水淡化器的出现与航海的兴起有关。到 19 世纪,就有了用明火直接加热的单效船用蒸馏器。后来随着制糖工业发展、蔗糖溶液的蒸发和结晶,出现了多效蒸发。这一步的跨出,直接影响到现代多效蒸馏海水淡化技术的形成和发展^[7]。

联合国关于非常规水源的研究报告指出,从 1950~1985 年的 35 年间,海水淡化的发展经历了三个阶段,即发现阶段,开发阶段和商业化阶段。在这期间研究开发的精力主要集中在蒸馏、冷冻、电渗析和反渗透^[8]。在此后的十多年中蒸馏法和反渗透法都发挥了更大作用,形成了当代海水淡化与苦咸水淡化技术与市场的主体。到 1998 年,全世界淡化水生产能力达到日产 $2300 \times 10^4 \text{ m}^3$,两年后的 2000 年则达到日产 $2700 \times 10^4 \text{ m}^3$,平均以 7%~8% 的增长率攀升。从地区分布来讲,虽然淡化水生产能力半数以上都在中东国家(约占 2000 年世界淡化水生产能力的 52%),但发达国家特别是美、日和欧洲国家也占了很大比重。淡化水已养活了世界上 1 亿多人口。

研究开发现代化含义上的海水淡化技术,我国始于 1958 年。从电渗析着手;约十年以



后开始注意到反渗透技术；再过将近十年（1975 年）开始研究大中型陆用蒸馏装置；又过了十年（1986 年）引进建设日产 3000 m³ 的电厂用多级闪蒸海水淡化装置；又是在十年以后（1997 年）建成舟山日产 500 m³ 海水反渗透淡化装置。在此之后我国日产千吨级的海水反渗透淡化装置和日产 18000 m³ 的苦咸水反渗透淡化装置才相继建成。而海水反渗透膜的生产线也在这期间成功投产。这标明我国的反渗透技术进入了逐步成熟的时代^[9]。

二、海水与苦咸水淡化方法

至今海水与苦咸水淡化方法已经出现了数十种，主要包括蒸馏法、膜法、电渗析法和冷冻法等。

1. 蒸馏（蒸发）法

其原理是显而易见的，即加热-蒸发-冷凝。但设备型式有多种，可分为三大类。

多效蒸发（ME） 浸没管单效和多效蒸发（STE 或 ST），早期多用。

竖管多效蒸发（VTE）

水平管多效蒸发（HTE），当前称作高温和低温多效蒸馏（MED）的也属此类。

闪蒸（FLASH） 低温单级闪蒸（SSF）

多级闪蒸（MSF），目前世界上特别是中东使用最多、规模最大的一种。

压汽蒸馏（VC） 机械压汽蒸馏（MVC）

热力压汽蒸馏（TVC）

实际上，按蒸发器型式细分还有很多种，如多效蒸发中又有长管升、降膜式，自然循环与强制循环式等；而多级闪蒸中，又有水平式、竖管式、沸腾床式、横管式与长管式等。

2. 膜法

用于海水和苦咸水淡化的膜法，从过程原理上分，主要有三种。

反渗透（RO） 以压力差为推动力的淡化过程。这是目前发展最快使用最多的淡化技术，由于膜的种类不同，有卷式膜组件，中空纤维膜组件之分。

膜蒸馏（MD） 多以温度差为推动力的脱盐过程（蒸汽通过疏水微孔膜的蒸发过程），但也有浓度差的设计。规模小，使用很少。

纳滤（NF 或膜软化 MS） 以低压差驱动的反渗过程。目前主要用于截留二价离子（除硬），但也有一定程度的除盐（除一价离子）的效果。近年发展也很快。

3. 电渗析法

电渗析（ED） 以电位差为推动力，利用离子交换膜的选择透过性而脱除水中离子的淡化过程。但为了防止因浓差极化而引起的膜面结垢，采用频繁自动倒换电极极性的电渗析，被称为频繁倒极电渗析（EDR）。ED 和 EDR 主要用于淡化苦咸水。

电去离子（EDI） 将电渗析与离子交换结合，在电渗析器的淡水室中填充离子交换剂，在直流电场的作用下，即实现电渗析过程、离子交换除盐和离子交换连续电再生的过程。这可以说是 ED 过程的一种发展，但除盐的原理和操作特性已经发生了深刻变化。且 EDI 并不用于苦咸水淡化，主要用于高纯水生产。

4. 冷冻法

将海水冷冻到冰点以下，淡水结冰、分离、再融化为淡水的过程。冷冻法有利用天然冰法和人工冷冻法两种。但二者都尚处于研究中。



三、海水淡化技术的应用与发展

以上诸多方法中，目前工业上采用的主要有以下几种，即多级闪蒸（MSF）、反渗透（RO）、多效蒸馏（ME 或 MED）和压汽蒸馏（VC），此外便是电渗析（ED 或 EDR）。后者基本上用于苦咸水淡化。

反渗透法 无论海水、苦咸水，亦无论大型、中型或小型都适应，是海水淡化技术中近二十年来发展最快的。除海湾国家外，美洲、亚洲和欧洲，大中生产规模的装置都以反渗透为首选。

多级闪蒸 目前全球淡化水总产量中，仍属第一，技术最成熟，运行安全性高、弹性大，适合于大型和超大型淡化装置，主要在海湾国家采用。MSF 总是与火力电站联合运行，以汽轮机低压抽汽作为热源。日前日产 $6 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的单机已投入商业运行，日产 $9 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的单机正进行设计^[10]。这都是世界上最大规模的海水淡化装置。一个国家要发展海水淡化产业，从事技术出口贸易就不能不考虑中东这一巨大的市场及其使用特点。

多效蒸馏（发）也主要与火电站联运，但规模一般在日产 $1 \times 10^4 \text{ m}^3$ 以下。这包括两种类型，一类是各效分列式，操作温度一般较高，顶温 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ ，我国和欧洲一些火力电厂都有使用；另一类是低温多效蒸馏（LT-MED），顶温 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 。后者较前者具竞争力，是蒸馏法中最节能的方法之一。有关专家认为，今后 MSF、RO 和 MED 将决定海水淡化的未来，这是过去 40 年的发展得出的结论^[14]。

压汽蒸馏 用电或蒸汽驱动，也属于最省能的淡化方法之一。但规模一般不大，多为日产千吨级。

几种主要的淡化方法中以反渗透法发展速度最高，淡化水成本也降得最快。就全球各主要方法产水量相对密度来说，1998 年 IDA（国际脱盐协会）公布的统计结果，MSF 为 44.1%，RO 为 39.5%，ME 为 4.05%^[15]；两年以后，MSF 降为 42.4%，RO 为 41.1%，而 NF/MS 也迅速上升。很明显，RO 的产水容量很快就要超过 MSF。

在实际选用中，究竟哪种方法最好，也不是绝对的，要根据实际条件而定。包括规模大小、能源费用、原水水质、气候条件以及技术与安全性要求等。因此各地区各国家选择的淡化方法并不一致，图 1-2 示出海湾 6 国所选用的几种淡化方法产水量与全世界几种方法总产水量的比较^[10]。从其中可以看出，全世界的多级闪蒸（MSF）都是集中在海湾国家，而反渗透（RO）则只占次要地位，电渗析（ED）与压汽蒸馏（VC）所占分量极少，多效蒸馏（ME）则基本没有采用。

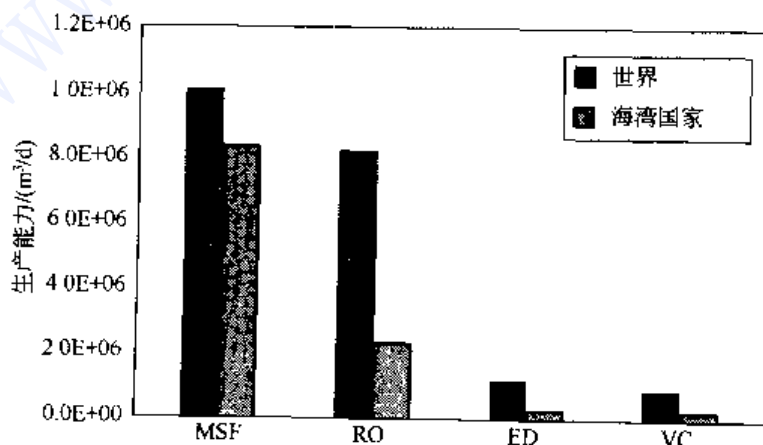


图 1-2 海湾 6 国淡化方法与世界的比较^[10]



图 1-3 示出北美地区多种淡化方法和净水方法到 2005 年的应用和发展情况^[11]。苦咸水（地表水）反渗透一直应用最多；20 世纪 80 年代后期开始膜软化（纳滤）迅速崛起；90 年代后期低压膜（微滤与超滤）又以更高速度在水处理中采用，虽然这不是淡化过程，但对海水淡化技术的发展有重要影响。

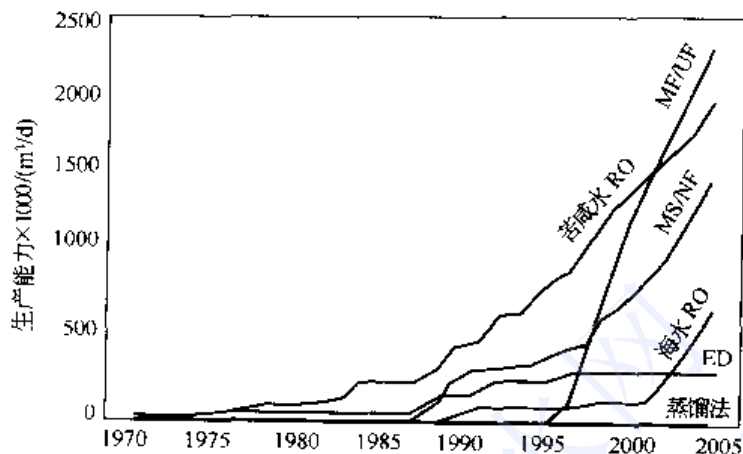


图 1-3 到 2005 年北美地区各种淡化方法和净水方法的应用与发展情况

日本现有淡化水生产能力为 1009600 m³/d，主要采用反渗透法。冲绳日产 40000 m³ RO 厂的投产，福岡日产 50000 m³ RO 厂的建设，对亚洲邻国如新加坡等提供了更多的经验和决策依据^[12]。

图 1-4 为 1991~2001 年间世界各地采用的淡化方法比较^[13]。很明显，其中的热法（MSF，VC）仍是中东国家的首选，其次便是反渗透。而其它地区都基本上选用反渗透。

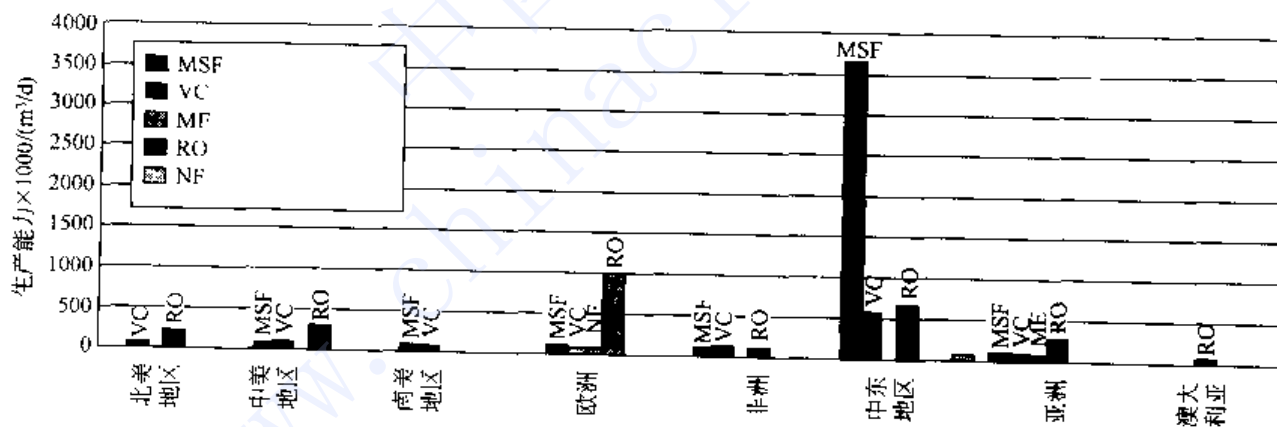


图 1-4 1991~2001 年间世界各地建设的海水淡化装置不同方法比较

现代海水淡化技术尽管已经有半个世纪的发展历史，而且在全球范围内取得了巨大成功，但人们认为对于某些关键技术，新的技术突破目前似乎还不太明显，包括新的廉价能源技术、传热技术、材料技术以及新过程等。

社会的发展和人类的需求都对研究开发更新、成本更低廉的淡化技术提出了更高要求，国际学术界曾对此展开过热烈讨论。相信在不久的将来，将会另有影响更大的淡化技术，或新的技术集成出现，从而对人类的生存、发展产生更深远的影响。

海水淡化与海水化学资源综合利用是一项保护资源，创造资源，为国家发展和子孙造福的崇高事业，我们应当想得早一点，看得远一些。



不可否认,海水淡化在国内外都仍有若干尚待解决的问题,成本也还偏高。可是当今发达国家都十分重视发展海洋经济,利用海洋优势,宁愿以较高的成本从海洋取水,以换取发展经济的宝贵时间和机会。在经济发达的沿海地区,水的价值远不是传统的、静止的价值能衡量的。在很多情况下,过分调水给被调地区经济带来的长远损失远远超过淡水本身的价值。因此一味地从外地调水无异于挖肉补疮;长时间地等待传统观念中的“廉价”水源,必定坐失良机,因小失大。

参 考 文 献

- 1 谢家泽,陈志恺. 中国水资源. 地理学报, 1990, 45 (2), 210
- 2 中华人民共和国水利部. 2000 年中水资源公报
- 3 张光斗. 面临 21 世纪的中国水资源问题. 地球科学进展, 1999, 14 (2), 16
- 4 王建华, 江东, 陈伟友等. 21 世纪中国水资源问题与出路. 国土与自然资源研究, 1999, 第 2 期
- 5 高从增. 我国水资源现状和开发保护对策. 中国水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会, 论文集. 科技部高新技术司主办, 北京, 1999
- 6 闻人军, 李仲钦, 陈益棠. 膜脱盐技术源流考. 水处理技术, 1989, 15 (2), 63
- 7 Birkett J D. Proceedings of IDA World Congress on "Desalination and Water Sciences", II : 3. Abu Dhabi, 1995, Nov. 18~24.
- 8 United Nations Report. Natural Resources/Water Series No. 14, p. 8, New York, 1985
- 9 王世昌. 我国海水淡化发展战略探讨. 中国水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会论文集. 科技部高新技术司主办, 北京, 1999
- 10 Abdulmajeed Ali Alawadhi. Desalination—Where are we now? GCC Countries, Desalination and Water Reuse, 2002, Vol. 12/1, 12
- 11 Birkett J D. *ibid.*, North America, p. 24.
- 12 Tolaro Goto. *ibid.*, East and South East Asia, p. 28.
- 13 Wangnick K. *ibid.*, Europe, p. 31.
- 14 Rautenbach R, Widua J, Schafer S. Reflections on Desalination Processes for the 21st Century, Proceedings of IDA World Congress on "Desalination and Water Sciences", I : 117, Abu Dhabi, 1995, Nov. 18~24.
- 15 Wangnick Consulting GMBH. 1998 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report, No. 15.



第二章 多级闪蒸

多级闪蒸是针对多效蒸发结垢较严重的缺点而发展起来的,具有设备简单可靠、防垢性能好、易于大型化、操作弹性大以及可利用低位热能和废热等优点。因此一经问世就很快得到应用和发展^[1]。多级闪蒸法不仅用于海水淡化,而且已广泛用于火力发电厂、石油化工厂的锅炉供水、工业废水和矿井苦咸水的处理与回收^[2],以及印染工业、造纸工业废碱液的回收等。

第一节 多级闪蒸原理

一、多级闪蒸过程

多级闪蒸是多级闪急蒸馏法的简称。多级闪蒸过程原理如下:将原料海水加热到一定温度后引入闪蒸室,由于该闪蒸室中的压力控制在低于热盐水温度所对应的饱和蒸汽压的条件下,故热盐水进入闪蒸室后即成为过热水而急速地部分气化,从而使热盐水自身的温度降低,所产生的蒸汽冷凝后即为所需的淡水。多级闪蒸就是以此原理为基础,使热盐水依次流经若干个压力逐渐降低的闪蒸室,逐级蒸发降温,同时盐水也逐级增浓,直到其温度接近(但高于)天然海水温度。

多级闪蒸(MSF)又称多级闪发,或多级闪急蒸发(馏)。

在以下叙述中,当海水处于天然状态,或未经工艺处理时,我们称为“海水”。而一旦进入工艺流程或经过工艺处理则被称为“盐水”。

多级闪蒸装置及其流程示于图 2-1。主要设备有盐水加热器、多级闪蒸装置热回收段、排热段、海水前处理装置、排不凝气装置真空系统、盐水循环泵和进出水泵等。

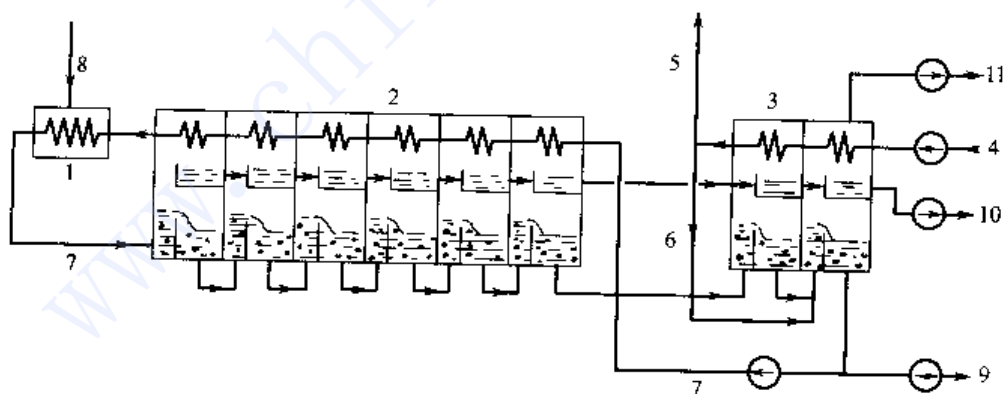


图 2-1 多级闪蒸流程示意

1—加热器; 2—热回收段; 3—排热段; 4—海水; 5—排冷却海水; 6—进料水;
7—循环盐水; 8—加热蒸汽; 9—排浓盐水; 10—蒸馏水; 11—抽真空

经过预澄和液氯处理的海水,首先送入排热段作为冷却水。离开排热段后的大部分冷却海水又排回海中。按工艺要求从冷却海水中分出的一部分作为原料海水(补给海水),经前处理后,从排热段末级蒸发室或于盐水循环泵前进入闪蒸系统。



为了有效地利用热量,节省经过预处理的原料海水,提高蒸发室中的盐水流量,故在实际生产中都是根据物料平衡将末级的浓盐水一部分排放,另一部分与补给海水混合后作为循环盐水打回热回收段。循环盐水回收闪蒸淡水蒸气的热量后,再经过加热器加热,在这里盐水达到工艺要求的最高温度。加热后的循环盐水进入热回收段第一级的蒸发室,然后通过各级级间节流孔依次流过各个闪蒸室完成多级闪蒸,浓缩后的末级盐水再次循环。

从各级蒸发室中闪蒸出的蒸汽,分别通过各级的汽水分离器,进入冷凝室的管间凝结成淡水。各级淡水分别从受液盘,经淡水通路,随着压力降低的方向流到末级抽出。海水前处理包括海水清洁处理和防垢、防腐措施等。这将在后面的专门章节中讨论。

二、过程参数及其相互关系

1. 蒸发系数和浓缩比

多级闪蒸系统各主要参数及其符号示于图 2-2。

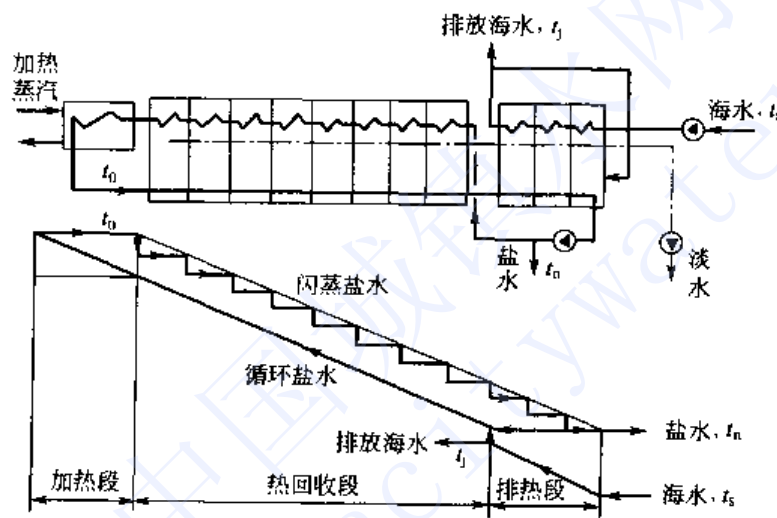


图 2-2 多级闪蒸过程参数说明和温度变化

盐水在较小的温差范围内闪蒸时,可将其比热、潜热和盐水量视为常数。按照图 2-2 所示的参数关系,可知:

$$D = \frac{S}{L} R (t_i - t_{i+1}) \quad (2-1)$$

式中 D ——闪蒸所得淡水量, kg/h ;
 S ——盐水比热, $\text{kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;
 L ——水的汽化潜热, kcal/kg ;
 R ——盐水流量 (盐水循环量), kg/h ;
 t_i ——第 i 级闪蒸前盐水温度, $^\circ\text{C}$;
 t_{i+1} ——第 i 级闪蒸后盐水温度, $^\circ\text{C}$ 。

由于 L 和 S 都是常数,因而淡水蒸出量决定于盐水量 R 和温度差 $t_i - t_{i+1}$ 。实际生产中,为了提高淡水产量,都尽可能地加大总的蒸发温差,和提高一定设备条件下的盐水流量。

现将式 (2-1) 加以改写, 便得

$$Z = \frac{D}{R} = \frac{S(t_i - t_{i+1})}{L} \quad (2-2)$$

Z 为淡水产量与盐水流量之比,我们把它定义为“蒸发系数”或“蒸发分数”。



这个概念是根据温差值很小的假定得出的。对于一个实际装置，虽然总的蒸发温差达到 50~90℃，但因盐水循环量比淡水产量大得多，且盐水增浓倍数不大，故式 (2-2) 所定义的蒸发系数仍然适用。

“浓缩比”是指闪蒸装置末级盐水浓度（总固溶物 TDS）与补给海水浓度（TDS）之比。

当原料水为海水时，由于结垢因素的限制，末级盐水的浓缩比一般都不超过 2.0。需要说明，浓缩比不超过 2.0 是对标准海水浓度而说的，而标准海水浓度定为 3.4483%（质量），即排盐浓度的 TDS 接近 70000 mg/L。对于某些河口海湾，海水浓度常年低于标准海水值，如以该处海水浓度为基准设计浓缩比，自然可以适当提高，但要小心；反之，对于某些内陆海湾，海水浓度可能高于标准值，以该海域浓度为基准计算时，末级盐水的浓缩比常需低于 2.0。

如原料水为不同盐度的河水或苦咸水，则浓缩比自然还可以提高，但都要根据具体的水质条件以防垢安全为限，一般都不能接近上述 70000 mg/L 的排盐浓度。

2. 热量平衡

全装置的热量平衡方程如下。

输入热量：

(1) 加热器净输入的热量（即加热蒸汽总的潜热值）， H ；

(2) 冷却海水带入的热量， $CS_c t_c$ 。

（不计补给海水的补充加热，视 $t_j \approx t_f$ ）

输出热量：

(1) 冷却海水排出的热量， $(C-F)S_c t_f$ ；

(2) 淡水带出的热量， $DS_d t_d$ ；

(3) 浓盐水带出的热量， $BS_b t_n$ 。

略去散热损失，则得：

$$\begin{aligned} H + CS_c t_c &= (C-F)S_c t_f + DS_d t_d + BS_b t_n \\ H &= (C-F)S_c t_f + DS_d t_d + BS_b t_n - CS_c t_c \end{aligned} \quad (2-3)$$

另一方面，热量 H 是从加热器输入的，因有：

$$H = RS_r(t_0 - t_r) \quad (2-4)$$

以上各式中， B 表示浓盐水流量； C 表示冷却水流量； F 表示补充水流量； R 表示循环盐水流量；角码“r”表示循环盐水；“c”表示冷却海水；“d”表示产品淡水；“f”表示补给水；“j”表示排热级排出的冷却水。其它符号见图 2-2。

在实际计算中， t_0 为盐水的最高温度（又称“顶温”），这是设计时预先给定的，而循环盐水经预热以后的温度 t_r 和循环盐水流量 R 在以下推导中将会给出，盐水比热 S_r 可从手册中查到。故通过式 (2-4) 即可求得全装置的耗热量。

3. 级间温差和蒸发量

假设共有 n 级，各级盐水的级间温差相等，则从加热器出口温度 t_0 到末级盐水温度 t_n 之间，存在着如下关系。

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 = \cdots = t_{n-1} - t_n = \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-5)$$

对气相来说，显然亦有



$$t'_1 - t'_2 = t'_2 - t'_3 = \cdots = t'_{n-1} - t'_n = \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-6)$$

式中 t' 表示蒸汽温度。

由此可推得从第一级到第 n 级的总蒸发量为^[3]

$$D = R[1 - (1 - Z)^n] \quad (2-7)$$

式中 $Z = S_r(t_0 - t_n)/nL$ 为一级的蒸发系数。

改写式 (2-7) 得

$$\frac{D}{R} = 1 - (1 - Z)^n$$

总蒸发系数为

$$\beta = 1 - \left[1 - \frac{S_r(t_0 - t_n)}{nL} \right]^n \quad (2-8)$$

因而

$$D = R[1 - (1 - Z)^n] = R\beta \quad (2-8a)$$

式 (2-8a) 以简洁的形式表示了多级闪蒸装置产量与循环量和级数等之间的关系。这一关系对于设计和估算都是很有用处的。当产量要求的 D 已知, 级数 n 选定后, 则可通过式 (2-5)、式 (2-8) 和式 (2-8a) 等关系求出盐水循环量 R , 或者反过来求产量 D 。

4. 蒸发比 (造水比)

习惯上所说蒸发比 (造水比) 是指蒸发装置总蒸发量 (淡水总产量) 与加热器所消耗的饱和水蒸气量之比。但这在技术上不方便。技术上是用热量表示, 即蒸发比 r 为:

$$r = \frac{DL}{H} \quad (2-9)$$

如果不计散热损失, 在热回收段中, 冷凝器管中循环盐水每级所升高的温度应等于该级蒸发室盐水所降低的温度。即与盐水级间温差相等, 在数值上同样等于 $(t_0 - t_n)/n$, 于是便有:

$$t_r = t_n + (n - j) \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-10)$$

将式 (2-10) 代入式 (2-4) 便得

$$H = RS_r(t_0 - t_n) \frac{L}{n} \quad (2-11)$$

从式 (2-11) 可以看出, 当级数和盐水循环量已定时, 排热级数目的多少, 将直接关系到多级闪蒸装置的热利用率。排热级多, 消耗的热量多, 热利用率低。另外可以证明当级间温差相等时有下列关系, 即

$$r \approx \frac{n}{j} \quad (2-12)$$

式 (2-12) 的结果表明: 在多级闪蒸中, 如果不计热损失, 且当级间温差相等时, 蒸发比 r 大约等于总级数与排热段级数之比, 而不像多效蒸发那样蒸发比只依赖于总的效数。这对我们在设计时初定级数和造水比很有用处。

5. 传热面积

传热面积的计算主要包括三个部分: 加热器、热回收段和排热段。

(1) 加热器传热面积 加热器的壳中为饱和蒸汽, 温度为 t'_s 。管中为循环盐水。盐水进入



加热器之前的温度为 t_r ，离开加热器进入第一级闪蒸室之前的温度为 t_0 ，盐水循环量为 R 。

加热器的热负荷 H 由式 (2-9) 决定。

加热器的对数平均温差 $\Delta\theta_1$ 如下

$$\Delta\theta_1 = \frac{t_0 - t_r}{\ln \frac{t'_s - t_r}{t'_s - t_0}} \quad (2-13)$$

加热器传热面积 A_1 可按下式求得

$$H = K_1 A_1 \Delta\theta_1 = \frac{DL}{r}$$

式中 K_1 ——加热器传热系数， $\text{kcal}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ ；

A_1 ——加热器传热面积， m^2 。

单位淡水产量所需传热面积为：

$$\frac{A_1}{D} = \frac{L \ln[(t'_s - t_r)/(t'_s - t_0)]}{r K_1 (t_0 - t_r)}$$

为了将上式中的 t_r 消去，而直接使用一些原始工艺参数来计算传热面积，经过一系列代换后可得

$$\frac{A_1}{D} = \frac{S_r \ln \left[1 + \frac{L(1 - e^{-\beta})}{S_r r (t'_s - t_0)} \right]}{K_1 (1 - e^{-\beta})} \quad (2-14)$$

上式中， S_r 、 L 和 e 都是常数，蒸发比 r 和总蒸发系数 β ，以及 t'_s 、 t_0 等都是原始工艺条件，传热系数 K_1 由经验确定，或由经验初定后再经复算确定。

(2) 热回收段传热面积 热回收段传热面是整个装置最大的传热面，这可在很大程度上影响整个装置的投资。

热回收段冷凝器的壳中为闪蒸的淡水蒸汽，管中为循环盐水，对任何一级，其热负荷为：

$$KS_r \frac{t_0 - t_n}{n}$$

回收段各级的对数平均温差 $\Delta\theta_r$ 都视为相同，以第一级为例

$$\Delta\theta_r = \frac{(t_0 - t_n)/n}{\ln \frac{t'_1 - [t_r - (t_0 - t_n)/n]}{t'_1 - t_r}}$$

淡水的蒸汽温度 t'_1 与该级蒸发室中盐水的实际温度 t_1 之间有下列的关系。

从理论上讲，在一定压力下，纯水在液层很薄的蒸发皿中沸腾时，气相温度与液相温度是相同的。但在实际的闪蒸器中情况就有所不同。这里冷凝管束中的蒸汽冷凝温度 t'_1 与同级盐水平均温度 t_1 是不相等的， $t_1 > t'_1$ 。二者的差别是由于盐水的沸点升高、盐水深度的静压和蒸汽进入冷凝室的阻力损失等所造成的。这些影响总称为温差损失，以 Δt_θ 表示，故

$$t'_1 = t_1 - \Delta t_\theta$$

又因

$$t_1 = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{n}$$

故

$$t_1 - t_r = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{n} - t_r$$

将式 (2-10) 代入上式右端，代换 t_r ，则



$$t_1 - t_r = (t_0 - t_n) \frac{j-1}{n}$$

因而得回收段对数平均温差

$$\Delta\theta_r = \frac{(t_0 - t_n)/n}{\ln \frac{(t_0 - t_n) \frac{j}{n} - \Delta t_\theta}{(t_0 - t_n) \left(\frac{j-1}{n} \right) - \Delta t_\theta}} \quad (2-15)$$

热回收段中每一级的热负荷

$$RS_r \frac{t_0 - t_n}{n} = \frac{DL}{n}$$

则有

$$\frac{DL}{n} = K_r A_{r1} \Delta\theta_r$$

式中 K_r ——热回收段的传热系数, $\text{kcal}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$;

A_{r1} ——热回收段中一级的传热面积, m^2 。

故

$$A_{r1} = \frac{DL}{n K_r \Delta\theta_r}$$

整个回收段共有 $n - j$ 级, 则回收段总的传热面积 A_r 应为

$$A_r = \frac{(n - j) DL}{n K_r \Delta\theta_r}$$

又因

$$DL = rH = rM_r S_r (t_0 - t_n) \frac{j}{n}$$

则

$$A_r = \frac{n - j}{n} \cdot \frac{1}{K_r \Delta\theta_r} \cdot r M_r S_r (t_0 - t_n) \frac{j}{n}$$

利用以上一系列关系, 可导出单位淡水产量所需的热回收段的传热面积为^[3]:

$$\frac{A_r}{D} = \frac{S_r (n - j)}{K_r (1 - e^{-\beta})} \ln \frac{(1 - e^{-\beta}) \frac{L}{S_r r} - \Delta t_\theta}{\frac{j-1}{j} (1 - e^{-\beta}) \frac{L}{S_r r} - \Delta t_\theta} \quad (2-16)$$

在式 (2-16) 中右端全为常数和基本工艺参数, 消去了计算中的过渡参数, 因而应用起来是很方便。按式 (2-16) 计算出的 A_r 便是整个回收段的传热面积。

(3) 排热段传热面积 仍然假设排热段内级间温差是相等的, 且等于热回收段的级间温差。此外, 盐水和流经各级的蒸馏水的总流量仍是 R , 因此排热段各级与回收段各级一样, 其热负荷仍是相同的, 即为 $RS_r(t_0 - t_n)/n$ 。

要计算排热段的传热面积必须首先决定冷却海水的进出口温度 t_c 和 t_j 。进口温度 t_c 显然已知, 而出口温度 t_j 则按下面的原则确定: 通常假定补给海水温度 t_f 和末级盐水温度 t_n 相等, 也就是说冷却水出口温度 t_j 与 t_n 相等。由此可得排热段中冷却海水温度升高和循环盐水温度降低的热平衡关系为:

$$CS_c(t_j - t_c) = jRS_r \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-17)$$

计算排热段传热面积有两种情况:

A. 假设冷却水量 C 和循环盐水量 R 相等, 两种水的比热相近, $S_c \approx S_r$, 则

$$\frac{t_j - t_c}{j} = \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-17a)$$



这表明排热段中冷却水的温度变化与回收段管内循环盐水温度变化完全相同。这样排热段中每一级的传热面积同前面回收各级的面积相同。但这种情况取决于冷却水进口温度 t_c ，即

$$t_c = t_n - j \frac{t_0 - t_n}{n} \quad (2-17b)$$

B. 实际设计中 t_c 不可能正好符合上式的要求，而且总低很多。即使同一地点， t_c 还随季节变化。这时就要根据实际条件所确定的 t_c 进行计算。在这种情况下，排热段各级冷凝器对数平均温差是不相等的。需分别算出各级的对数平均温差，然后计算传热面积。

由于我们已经假定末级（第 n 级）的热负荷等于其它各级。这就意味着从末级闪蒸出来的蒸汽与补给海水没有热量混合，而补给水进入末级后也不产生闪蒸。这就是说冷却海水的出口温度 t_j 与补给水温度 t_f 和末级盐水平均温度 t_n 相等，即

$$t_j = t_f = t_n \quad (2-18)$$

当然，在实际设计中三者通常并不一定相等（往往是 $t_f = t_n$ ）。但在讨论基本原理时为了方便，我们就讨论三者均相等的情况。同时海水比热 S_c 与循环盐水比热 S_r 近似相等，由式（2-17）得：

$$C = \frac{jR(t_0 - t_n)}{n(t_n - t_c)} \quad (2-19)$$

又因盐水级间温差相同，故冷却水在经过各级时温度的升高值应为：

$$\frac{1}{j}(t_j - t_c) = \frac{1}{j}(t_n - t_c)$$

因而末级冷凝器的对数平均温差为：

$$\Delta\theta_n = \frac{(t_n - t_c)/j}{\ln \frac{t_n - \Delta t_\theta - t_c}{t_n - \Delta t_0 - \left(t_c + \frac{t_n - t_c}{j}\right)}}$$

或

$$\Delta\theta_n = \frac{t_n - t_c}{j \ln \frac{t_n - \Delta t_\theta - t_c}{[(j-1)/j](t_n - t_c) - \Delta t_\theta}} \quad (2-20)$$

对于倒数第二级（ $n-1$ ）级，其对数平均温差为：

$$\Delta\theta_{n-1} = \frac{(t_n - t_c)/j}{\ln \frac{(t_{n-1} - \Delta t_\theta) - \left(t_c + \frac{t_n - t_c}{j}\right)}{(t_{n-1} - \Delta t_\theta) - \left(t_c + 2 \frac{t_n - t_c}{j}\right)}}$$

已知

$$t_{n-1} = t_n + \frac{t_0 - t_n}{n}$$

代入上式整理后得

$$\Delta\theta_{n-1} = \frac{t_n - t_c}{j \ln \frac{[(j-1)/j](t_n - t_c) + \frac{1}{n}(t_0 - t_n) - \Delta t_\theta}{[(j-2)/j](t_n - t_c) + \frac{1}{n}(t_0 - t_n) - \Delta t_\theta}} \quad (2-21)$$

由式（2-20）和式（2-21）可知，排热段各级的对数平均温差是不相等的。从最末级往前推，平均温差逐级减小，直到排热段的首级（ $n-j+1$ ）级，降到最低。



对于 $(n-j+1)$ 级, 冷却水出口温度为 t_j , 进口温度为 $t_j - (t_j - t_c)/j$, 则对数平均温差为:

$$\Delta\theta_{n-j+1} = \frac{(t_n - t_c) / j}{\ln \frac{(t_{n-j+1} - \Delta t_\theta) - \left(t_j + \frac{t_j - t_c}{j}\right)}{(t_{n-j+1} - \Delta t_\theta) - t_j}}$$

因为

$$t_j = t_n, t_{n-j+1} = t_0 - (n-j+1) \frac{t_0 - t_n}{n}$$

代入上式经整理后得

$$\Delta\theta_{n-j+1} = \frac{t_n - t_c}{j \ln \frac{[(j-1)/n](t_0 - t_n) + \frac{1}{n}(t_j - t_c) - \Delta t_\theta}{[(j-1)/n](t_0 - t_n) - \Delta t_\theta}} \quad (2-22)$$

上列式 (2-20)、式 (2-21) 和式 (2-22) 各式表明排热段各级的对数平均温差是变化的。这是因为一方面盐水的级间温差仍等于回收段的级间温差, 各级的热负荷亦仍等于回收段中各级的热负荷; 但另一方面冷却水量 C 又不等于 R , 故冷却水在各级的温升 $(t_j - t_c)/j$ 就不等于各级盐水的级间温差 $(t_0 - t_n)/n$ 。此外, t_j 的数值是确定的 (即大致等于 t_n 和 t_i), 而 t_c 的数值却是在很大程度上变化的, 因而冷却水温升曲线往往与盐水降温曲线不平行, 这就出现了图 2-3 所示的情况^[4,14]。

如果我们令 $C = R$, $S_c = S_r$, 并将式 (2-17a) 的结果代入式 (2-20)、式 (2-21) 和式 (2-22) (注意到 $t_j = t_n$), 则全都成为:

$$\Delta\theta_j = \frac{(t_0 - t_n)/n}{\ln \frac{(t_0 - t_n) \frac{j}{n} - \Delta t_\theta}{(t_0 - t_n) \left(\frac{j-1}{n}\right) - \Delta t_\theta}}$$

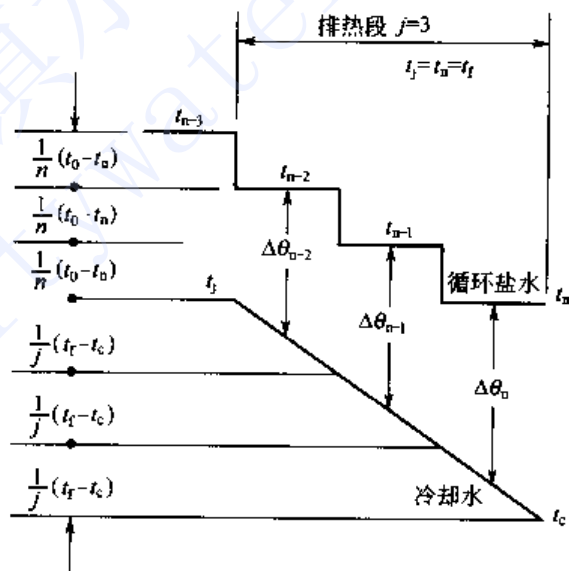


图 2-3 排热段温差

此结果与热回收段的对数平均温差式 (2-15) 完全相同, 这就是前面所介绍的 (A 点) 情况。

第二节 多级闪蒸级数分析与确定

多级闪蒸装置的级数决定着设备的造价, 热力效率和运行成本, 因此正确选定设备的级数是十分重要的。一般经验是小装置级数少, 大装置级数多。目前日产淡水 4000 t 以上的多级闪蒸装置, 一般在 20 级以上。除装置规模外, 盐水的最高蒸发温度也是决定级数的重要因素, 蒸发温度越高, 设计级数自然越多。但要深刻了解各种因素对设计级数的影响, 还需从理论上进行分析计算。有两种方法可用来分析和确定多级闪蒸装置的级数: 一是按传热面积适宜的原则确定级数的“传热面积法”^[4]; 二是按有效能消耗适宜原则确定级数的“能量法”。

一、传热面积法

文献 [3] 是将多级闪蒸装置的总传热面积公式视为级数 n 的函数, 并对 n 微分, 取其



一阶导数为零以确定适宜级数的范围。

式 (2-16) 示出了单位淡化水所需的热回收段传热面积。当设冷却水量 C 和循环盐水量 R 相等, 且 $S_c \approx S_r$, 平均传热系数以 K 表示时, 则排热段中各级的传热面积与热回收段各级相同。这样, 以单位产水量计的热回收段与排热段的传热面积为:

$$\frac{A_T}{D} = \frac{S_r n}{K(1 - e^{-\beta})} \ln \frac{(1 - e^{-\beta}) \frac{L}{S_r r} - \Delta t_\theta}{\frac{j-1}{j} (1 - e^{-\beta}) \frac{L}{S_r r} - \Delta t_\theta} \quad (2-23)$$

略去式中的温差损失 Δt_θ , 则式 (2-23) 简化为:

$$\frac{A_T}{D} = \frac{n S_r}{K(1 - e^{-\beta})} \ln \frac{j}{j-1} \quad (2-24)$$

$$\beta = \frac{S_r(t_0 - t_n)}{L}, \quad r = \frac{n}{j}$$

代入式 (2-24) 后得

$$\frac{A_T}{D} = \frac{n L}{K(t_0 - t_n)} \ln \frac{n}{n-r} \quad (2-24a)$$

将式 (2-24a) 对 n 微分得

$$\frac{d}{dn} \left(\frac{A_T}{D} \right) = \frac{L}{K(t_0 - t_n)} \left[-\frac{r}{n-r} + \ln \left(1 + \frac{r}{n-r} \right) \right] \quad (2-25)$$

n 总是大于 r , 且 $\frac{r}{n-r} < 1$ 。则可将上式中的 $\ln \left(1 + \frac{r}{n-r} \right)$ 展开成级数, 并略去高次项, 得

$$\frac{d}{dn} \left(\frac{A_T}{D} \right) = \frac{L}{K(t_0 - t_n)} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{n-r} \right)^2 \right] \quad (2-26)$$

分析式 (2-26), 我们可得以下结果。

- ① A_T/D 对级数 n 的导数始终是负值, 这就说明传热面积是随着级数 n 的增加而减少的。
- ② 当级数 n 增大时, 导数的绝对值减小, 其渐近线为平行于横坐标的直线。这就表明当级数增大时, 曲线趋于平缓, 传热面积减少的速度趋于缓慢。
- ③ 实际上不存在一阶导数等于零的点。即要使传热面积达到理论上的极小值, 级数 n 必须趋于无限大。

以上结论将在第三节通过曲线图 (图 2-10) 进一步加以说明。

二、能量法

由于此问题所涉及的符号较多, 为了方便叙述, 本节将在多级闪蒸流程图 (图 2-4) 上示出下文中所用的主要符号。

Koot, L.W. 最早对盐水不循环的贯流型多级闪蒸可用能损失进行了计算^[5,6], 本文作者分析了各种传热过程的熵变, 并对盐水循环型多级闪蒸系统的可用能损失进行了计算, 在此基础上建立了多级闪蒸热力学效率和合理级数的评价和计算方法^[7-9]。

多级闪蒸系统中, 被加热的盐水从高温位逐级降低到低温位的过程, 实际上就是系统可用能 (又称有效能) 降低与损失的过程。将多级闪蒸视为一个孤立的热力学系统, 系统中过程自动进行, 过程发生熵变 (熵增 ΔS), 则系统的可用能损失, ΔE 为:

$$\Delta E = T_0 \Delta S$$



式中, T_0 为环境温度, 这里指多级闪蒸系统所用的冷却海水温度 (K); ΔS 是多级闪蒸系统总的熵增。可见求可用能损失的问题可归结为计算系统的熵变值。

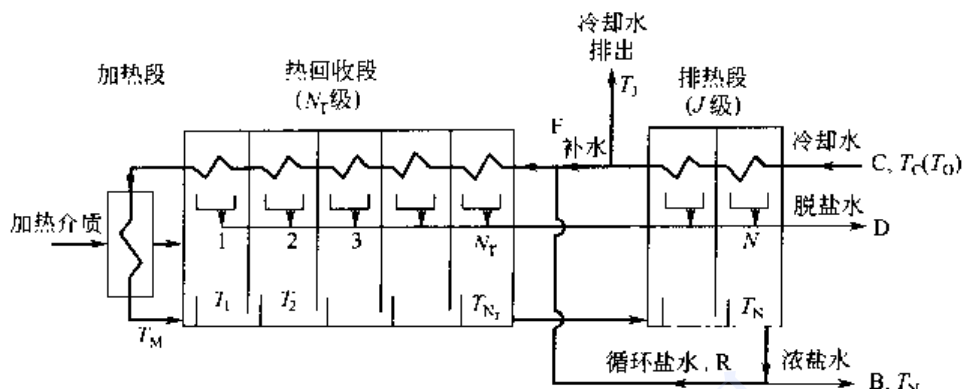


图 2-4 盐水循环多级闪蒸过程

多级闪蒸的熵增包含两个主要部分：一是盐水绝热蒸发（闪蒸）的熵增 ΔS_F ；另一为闪蒸出的蒸汽冷凝传热的熵增 ΔS_T 。总的可用能损失为闪蒸损失和传热损失之和。

$$\Delta E = T_0 \Delta S_F + T_0 \Delta S_T$$

或

$$\Delta E = T_0 (\Delta S_F + \Delta S_T)$$

1. 闪蒸可用能损失

设盐水循环量为 R , 比热为 C_r , 级间温差为 ΔT , 第 n 级绝热蒸发熵增和可用能损失, 按文献 [7] 可分别写为:

$$\Delta S_{F,n} = RC_r \frac{\Delta T^2}{2 T_n (T_n + \frac{1}{2} \Delta T)}$$

$$\Delta E_{F,n} = T_0 \Delta S_{F,n}$$

2. 传热可用能损失

蒸汽冷凝传热, 当两侧均无相变时, 冷、热流体之间的传热熵增为:

$$\Delta S_T = \int \frac{dq}{T_h} + \int \frac{dq}{T_l}$$

式中, q 为传热的热量; T_l 、 T_h 分别为冷、热温度 (K)。

冷、热流体的流量分别为 M_l , M_h ; 热容分别为 C_l , C_h , 则可得热量平衡关系:

$$dq = M_h C_h dT_h = M_l C_l dT_l$$

则

$$\Delta S_T = M_l C_l \left[\ln \frac{T_{lo}}{T_{li}} - \frac{T_{lo} - T_{li}}{T_{hi} - T_{ho}} \ln \frac{T_{hi}}{T_{ho}} \right] \quad (2-27)$$

上式中, 下标 li, lo 分别表示冷流体进和出; 下标 hi, ho 分别表示热流体进和出。

当蒸汽加热 (冷凝) 时, $T_{hi} - T_{ho} \approx 0$

$$\text{令 } \frac{T_{hi}}{T_{ho}} = 1 + \epsilon \quad (\epsilon \text{ 为无限小正数})$$

将 $\ln(T_{hi}/T_{ho})$ 按幂级数展开, 略去高阶无穷小量, 代入式 (2-27), 则得:

$$\Delta S_T \approx M_l C_l \left[\ln \frac{T_{lo}}{T_{li}} - \frac{T_{lo} - T_{li}}{T_h} \right] \quad (2-28)$$

在多级闪蒸系统中, 热回收段的冷流体即为循环盐水 (R 表示其流量, C_r 为热容); 而



排热段的冷流体为冷却海水（以 C 表示流量， C_c 为热容）。

按式 (2-28)，对于第 n 级冷凝器的传热熵增和可用能损失分别为：

$$\Delta S_{T,n} = RC_r \left[\ln \frac{T_n - \Delta T_e}{T_n - \Delta T_e - \Delta T} - \frac{\Delta T}{T_n} \right] \quad (2-29)$$

$$\Delta E_{T,n} = T_0 \Delta S_{T,n} \quad (2-30)$$

3. 多级闪蒸总的可用能损失

对于盐水循环闪蒸系统需引入以下关系（见图 2-5）。

级间温差 $\Delta T_n = \Delta T_{n+1} = \Delta T$ ； $\Delta T_j = \Delta T_{j+1} = \Delta T_j$

回收段端差 $\Delta T_e = T_M - T_N - (N_r + 1)\Delta T$

排热段端差 $\Delta T_{ej} = T_{N_r} - T_c - [j + \alpha(J - j + 1)]\Delta T_j$

$j = 1, 2, \dots$ （从排热段第 1 级起的级数）

对排热段蒸汽冷凝换热进行热量平衡，有

$$\alpha = \frac{RC_r}{CC_c} = \frac{T_j - T_c}{J\Delta T_j}$$

图 2-5 热回收段与排热段温差

则盐水循环多级闪蒸器的可用能损失为：

$$\Delta E = T_0 \left(\sum_{n=1}^{N_r} \Delta S_{F,n} + \sum_{j=1}^J \Delta S_{F,j} + \sum_{n=1}^{N_r} \Delta S_{T,n} + \sum_{j=1}^J \Delta S_{T,j} \right) \quad (2-31)$$

式中括号内第一项为热回收段各级闪蒸熵增之和，第二段为排热段各级闪蒸熵增值之和，第三项、第四项分别为热回收段和排热段传热熵增值之和。

或

$$\Delta E = T_0 RC_r Y = T_0 RC_r (Y_F + Y_T)$$

$$\text{式中, } Y_F = \sum_{n=1}^{N_r} \frac{\Delta T^2}{2(T_M - n \cdot \Delta T) \left[(T_M - n \cdot \Delta T) + \frac{1}{2} \Delta T \right]} + \sum_{j=1}^J \frac{\Delta T_j^2}{2(T_M - N_r \cdot \Delta T - J \cdot \Delta T_j) \left[(T_M - N_r \cdot \Delta T - J \cdot \Delta T_j) + \frac{1}{2} \Delta T_j \right]} \quad (2-32)$$

$$Y_T = \sum_{n=1}^{N_r} \left\{ \ln \frac{T_n - [T_M - T_N - (N_r + 1)\Delta T]}{T_n - [T_M - T_N - N_r \cdot \Delta T]} - \frac{\Delta T}{T_n} \right\} + \sum_{j=1}^J \frac{1}{\alpha} \left\{ \ln \frac{T_j - [T_{N_r} - T_c - [j + \alpha(J - j + 1)\Delta T_j]]}{T_j - [T_{N_r} - T_c - [j + \alpha(J - j + 1)\Delta T_j]] - \alpha \Delta T_j} - \frac{\alpha \Delta T_j}{T_j} \right\} \quad (2-33)$$

函数 Y 、 Y_F 、 Y_T 只与温差及 α 有关。它是将熵增式的操作因素（流量）和物性因素（热容）分离出去而得到的。它实际上是反应了过程的不可逆程度，其值越大则熵增值和可用能损失越大。故将它们定义为多级闪蒸器的不可逆温差函数。其中 Y_F 为闪蒸温差函数， Y_T 为传热温差函数， Y 为总的温差函数。

按传统的公式描述多级闪蒸装置的热力学效率实用性不大，且不方便。温差函数的导出，提供了一种分析评价该类装置热力学效率和探寻合理的过程参数如级数、温差等的普遍性方法。

4. 级数计算

下面用计算机对具体的设计条件进行计算和评价，以此说明利用温差函数式确定级数的



方法。设定两组操作温度条件，对不同的传热端差 ΔT_e ，计算不同级数条件下的温差函数 Y 值（图 2-6 和图 2-7）。结果可见级数越多， Y 值越小，系统可用能损失也越小，但级数多到一定范围之后， Y 值就趋于稳定。这与前面传热面积法的趋势一致。

图 2-6 和图 2-7 的结果揭示了按节能原则选择级数的合理范围。 $t_M = 90^\circ\text{C}$ 时，级数宜选为 25~35； $t_M = 120^\circ\text{C}$ 时，宜选 35~45。端差小选大值。

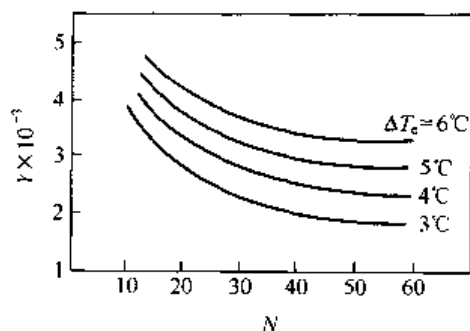


图 2-6 闪蒸器的 Y 函数
 $t_M = 90^\circ\text{C}$; $t_N = 40^\circ\text{C}$; $t_C = 25^\circ\text{C}$

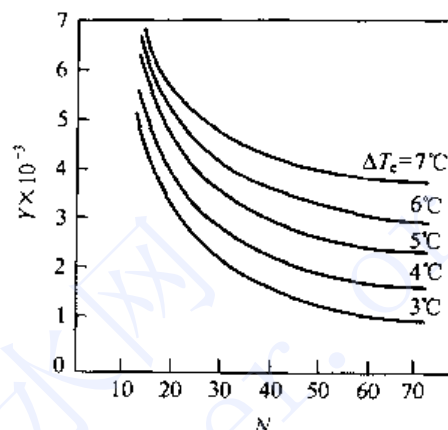


图 2-7 闪蒸器的 Y 函数
 $t_M = 120^\circ\text{C}$; $t_N = 40^\circ\text{C}$; $t_C = 25^\circ\text{C}$

传热的不可逆性表明端差的选择十分重要。如图 2-7 所示，端差从 4°C 降到 3°C ，可用能约节省 20%。但减少端差势必增加设备投资，这就须用优化方法将二者统一起来。

图 2-8 表明 Y_T 大于 Y_F ，在总的损失中，通常传热损失是主要的。随着端差增大，二者越趋悬殊，故单纯增加级数以改善过程的热力学效率，其效果是有限的。因为单纯的级数增加只能降低 Y_F 函数，而欲使总温差函数 Y 得以显著降低，还需努力改善蒸发器各级的传热过程，即降低 Y_T 函数值。

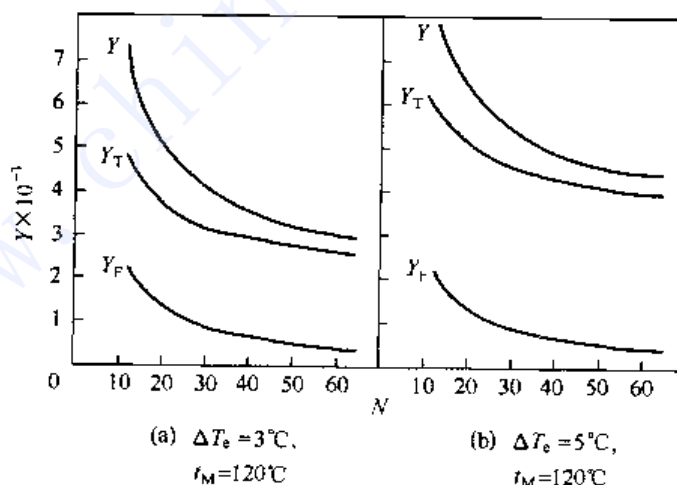


图 2-8 闪蒸损失与传热损失的比较

借助于温差函数，可对不同条件下工作的实际装置进行热力学评价，以比较其能量利用程度与级数的关系。

根据文献 [8] 中两个厂的装置（分别以 A、B 表示）的有关参数见表 2-1。按式 (2-32) 和式 (2-33) 用计算机进行了不同级数方案的计算，结果见图 2-9。



表 2-1 有关参数

装置编号	产水量 (m^3/d)	t_M / $^{\circ}\text{C}$	T_N / $^{\circ}\text{C}$	T_C / $^{\circ}\text{C}$	N_r	J	ΔT / $^{\circ}\text{C}$	ΔT_j / $^{\circ}\text{C}$	t_{N_j} / $^{\circ}\text{C}$	ΔT_c / $^{\circ}\text{C}$	R (T/d)
装置 A	30300	121	39.1	28.0	25	3	3.0	2.33	46.1	4.0	9500
装置 B	9100	90.5	41.3	32.3	22	3	1.99	1.8	46.7	3.41	4860

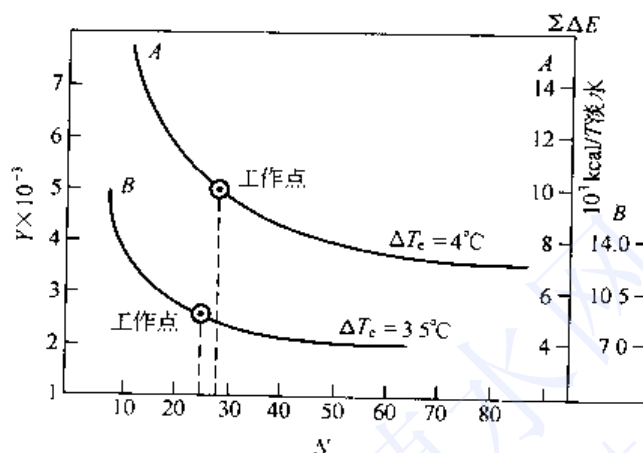


图 2-9 典型装置分析

从图中可见装置 B 工作点已接近曲线平缓区，如端差不变，再增加级数已无助于热力学效率的显著提高。装置 A 则不然，工作点在曲线上的位置偏高，因而每吨淡水的可用能损失较大，在能源利用上尚有潜力可挖。适当减小传热端差和增加级数都能显著地改善热力学效率。

第三节 过程参数选定原则

在多级闪蒸过程中有关工艺参数如盐水最高温度 t_0 、蒸发比 r 、总级数 n 、排热段级数 j 、传热系数 K 和温差损失 Δt_θ 等的选用及其相互关系对装置的设计，运行和效益有重要影响。前一节我们已经系统讨论了级数的确定方法，本节将着重讨论其它主要工艺参数及其相互关系。

一、盐水最高温度

根据式 (2-12) 的原理，如果不计散热损失，不难证明

$$r = \frac{t_0 - t_n}{t_0 - t_r} \quad (2-34)$$

显然，要提高蒸发比 r ，必须努力提高盐水温度 t_0 。但是 t_0 的提高又受到许多条件的限制。

首先，热力学分析表明当 t_0 超过 160~170 $^{\circ}\text{C}$ 时，进一步升高盐水温度已无助于提高过程的热功效率^[10]。

其次，操作温度愈高结垢的危险性愈大。对于酸法防垢系统盐水最高温度一般以 120 $^{\circ}\text{C}$ 为限，对于药剂法则要根据防垢剂的性能而定。如磷酸盐系列其最高温度限于 90 $^{\circ}\text{C}$ 左右；而聚马来酸酐系列，则可到 120 $^{\circ}\text{C}$ ，或稍高。

盐水温度进一步的提高即使结垢问题能够得到解决，还存在如材料与防腐问题、热源价格问题、设备性能问题等，而且在高温操作的经济效益是否表现得很明显，尚未见到实例和令人信服的技术经济分析。



二、蒸发比（造水比）与级数、级间温差的关系

蒸发比 r 是设计多级闪蒸装置的一个基本数据，它是淡化工厂经济效益的直接体现。在设计多级闪蒸装置时，必须根据规模的大小和技术经济要求，经过分析比较选定 r 值。

通常，小型装置 r 值宜小，大型装置 r 值宜高。目前日产淡水几百吨或四五千吨的装置， r 一般为 5~8 左右；而日产 1 万吨的装置， r 都定在 10 左右或略超过 10；日产三四万吨的装置都在 10 以上。

在多效蒸发中，提高蒸发比基本上是靠增加效数。而对于多级闪蒸过程，则是由总级数与排热段级数之比决定的 [见式 (2-12)]。但 n 和 j 都是正整数， j 又不能选得太小。因此要使 r 值增大，势必增加总级数 n 。

另一方面从式 (2-34) 可以看出，当最高温度 t_0 和最低温度 t_n 确定之后，如果级数少则级间温差大，当盐水发生闪蒸时，愈偏离可逆平衡蒸发，盐水的有效能损失愈大，而流经闪蒸器上部冷凝器管内的循环盐水所回收的温位 t_r 则愈低，因此蒸发比 r 就愈小。由此出发，适当增加级数，减小级间温差是有利的。

实际设计中，级间温差的选用值差别很大，这与装置规模，能源价格等条件有关。日产淡水数千吨至万吨级的大型淡化装置，其值通常为 2~3℃，因而级数多达 30~40 级；日产几百吨或几十吨的小型装置其值则可大到 5~6℃；对于利用废热的小型水处理装置，有时着重考虑设备投资，则级间温差可能选用得更高。

三、蒸发比与级数、传热面积的关系

在多级闪蒸装置中，传热管的费用占有相当大的比例。据统计，日产淡水 5~50 kt 的装置，管材费用约占总投资的 20%；管子、管束的加工、安装费约占总加工安装费的 50%^[10]。因此在设计闪蒸装置时，必须尽量减少传热面积，节省作为传热材料的铜材及其合金。

对式 (2-16) 进行数学分析，可以得出以下结果：在其它条件已定时，装置的总传热面积随着级数的增加而减少，但级数多达一定数值以后传热面积的减少趋于缓慢。这种关系可以从图 2-10 的曲线中看出。

图 2-10 向我们指出了选择级数和蒸发比的方向。从减少传热管的投资费来说，当 r 给定之后，设计点应选择在两条虚线之间。级数太少，虽设备结构简单，但所需传热面积太多，铜材消耗大；级数太多，则传热面积降低的效果不大，却增加了设备的复杂性，制造费用迅速上升。

图 2-10 只是一个算例，用以说明各参数之间的关系，不能作为通用图表。不同的蒸发温度，不同的传热系数，曲线所示的数字是不一样的。对于一个具体的设计任务，首先应根据已知条件，按式 (2-16) 计算出蒸发比 r 和总级数 n 不同组合情况下的单位淡水产量所需传热面积 A_r/D ，然后作出和图 2-10 相似的曲线图，从而优化确定造水比 r 和总级数 n 。

四、多级闪蒸中的温差损失

在传热面积的讨论中曾引入温差损失 Δt_0 这个参数，前面已经指出，温差损失将减少传

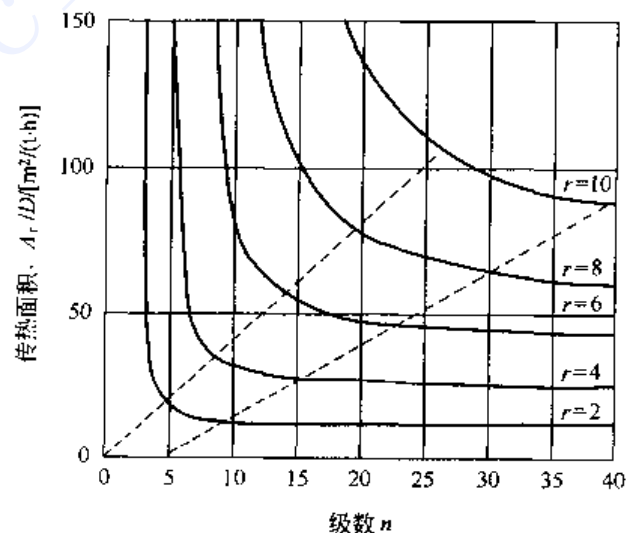


图 2-10 传热面积与蒸发比、级数的关系



热温差,从而增大传热面积,并降低过程的热力学效率。

多级闪蒸中的温差损失包括以下几项:盐水的沸点升高;盐水在蒸发室中由于流体力学条件所限不能实现完善蒸发的不平衡温差。此外还有蒸汽经过汽水分离器和管束时的阻力损失。

1. 盐水沸点升高

在闪蒸过程中,蒸发室盐水温度总是比相同压力下的淡水沸点高。而高出的温度即称为盐水的沸点升高(BPE)。在同一蒸发室中,盐水的沸点升高了,则其蒸发空间的蒸汽温度亦比该级压力下的饱和温度升高同样的数值。因而蒸汽对该级压力来说就成为过热蒸汽。盐水的沸点升高值和其它溶液一样,也是温度和浓度的函数(参见第三章图3-13)。对于典型的海水淡化多级闪蒸装置,温度从121℃降到40℃左右,当其盐水浓度为6%~7%时,则沸点升高可以达到0.75~1.3℃。当原料水为河水时,盐水的浓度一般都达不到6%~7%,但达到1%~2%是可能的,此时考虑沸点升高的影响仍然有一定意义。

2. 不平衡温差

一般认为不平衡温差系由两方面的因素组成。一是盐水液位静压引起的沸点升高;二是生成气泡时盐水所必须的过热。

不平衡温差的研究是一个复杂的学术问题,针对不同的实验装置,人们已经总结出了不少计算不平衡温差的经验关联式^[11,12],但由于条件各不相同,所得结果差别很大。总的说来,目前关于不平衡温差的数据和计算方法还是分散和不完整的,有的还相互抵触。因此,还没有一个公认的确切方法。但以下几点影响因素基本上已成共识。

① 操作温度高,不平衡温差小。这是因为盐水的表面张力、黏度和密度等都随温度升高而降低。

② 盐水深度大,不平衡温差大。

③ 循环盐水流量密度大,不平衡温差大。

④ 级间温差大,不平衡温差小。

实际设计中,当蒸发室盐水深度为300 mm上下时,一般取为0.2~0.3℃。而蒸汽经过除沫器和管束的阻力损失在一般情况下可以忽略,或认为已由BPE和不平衡温差的估计值所包含。

第四节 多级闪蒸过程简捷计算方法

进行多级闪蒸过程计算的主要目的是通过建立合理的过程模拟模型,获得各级盐水和淡水的流量、温度、压力、级热负荷等详细的工艺参数。一方面可以用来对整个工艺设计的可行性和合理性进行分析;另一方面为下一步装置的具体结构设计,如级间节流孔大小、冷凝器管束安排等提供必要的基础数据。虽然借助专用的多级闪蒸过程模拟软件可以很好地完成上述任务,但对使用者要求具有较强的专业知识,因此其应用范围会受到一定限制。下面介绍一种简便的多级闪蒸过程计算方法。通过下面的详细介绍可以看出,该方法对理解多级闪蒸过程和进行过程工艺设计是非常有帮助的。

一、基本工艺参数确定

1. 淡水产量 D

对于一个具体的多级闪蒸装置设计任务,淡水产量是根据设计要求决定的。因此是已知的。

2. 盐水最高温度 t_0 和末级温度 t_n



按照第二节介绍的参数选定原则，确定盐水最高温度要综合考虑热源条件、装置规模、原料水质状况（腐蚀和结垢）等诸多因素。末级温度的确定主要决定于冷却水的来源温度、浓缩后盐水的沸点升高温度和抽真空系统的能力。一般控制末级蒸发室饱和蒸汽温度与冷却水进口温度之差不低于 5°C 。

3. 蒸发比 r 和总级数 n

如果可能，应首先按第二节介绍的传热面积最小原则优化确定蒸发比和总级数。此外，也可按式 (2-12)，并结合装置规模和现场场地条件初步确定几组 r 和 n 的组合，然后按本节方法计算得到详细工艺参数后，再计算总传热面积，最后通过比较确定合理的蒸发比和总级数。

4. 循环盐水流量 R

多级闪蒸的特点是依靠循环盐水经过多级不断降温，释放出自身的显热，从而将过热盐水中的部分水汽化，达到生产淡水和浓缩盐水的目的。因此，从热量平衡的角度考虑，循环盐水每级释放的显热和产生的淡水需要的潜热是相等的。因此，对整个多级闪蒸装置来讲，有下列关系存在：

$$RS(t_0 - t_n) = DL \quad (2-35)$$

式中 R ——循环盐水流量， kg/h ；

S ——盐水平均比热， $\text{kcal}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ ；

t_0 ——循环盐水第一级进口温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_n ——循环盐水末级出口温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

D ——各级淡水产水总量， kg/h ；

L ——淡水平均汽化潜热， kcal/kg 。

由式 (2-35) 即可得到一定淡水产量要求下的循环盐水流量。

5. 补充原料水流量 F 和排放浓盐水流量 B

在淡水产量确定的条件下，忽略过程水和盐分的损失，对整个多级闪蒸装置分别进行盐和水单组分的质量衡算，有

$$\text{盐平衡} \quad FC_f = BC_b$$

$$\text{水平衡} \quad F(1 - C_f) = D + B(1 - C_b)$$

式中 C_f ——原料水中盐的质量浓度， kg/kg ；

C_b ——排放浓盐水中盐的质量浓度， kg/kg 。

将浓缩比 $\alpha = C_b/C_f$ 代入上两式，便可得到：

$$F = \frac{\alpha}{\alpha - 1} D \quad (2-36)$$

$$B = \frac{F}{\alpha} \quad (2-37)$$

可见，在淡水产量已知的条件下，补充原料水流量 F 和排放浓盐水流量 B 主要决定于浓缩比。浓缩比可由第一节介绍的原理和实际装置设计要求很容易确定。

二、各级工艺参数计算

每级工艺参数包括：级循环盐水流量、温度、浓度；闪蒸室淡水温度、淡水蒸汽压力、级淡水产量及二次蒸发量；级热回收循环盐水温度、流量、换热负荷等。由前面确定的几个基本参数再加上盐水及淡水的密度、比热、蒸发潜热及汽液平衡关系等基础物性数据，分别



对每一级进行热量和质量衡算,采用逐级计算的方法,便可得到上述各级工艺参数。在此我们对计算过程基本原理作一简要介绍。图 2-11 为某一级的计算结构模型示意图。

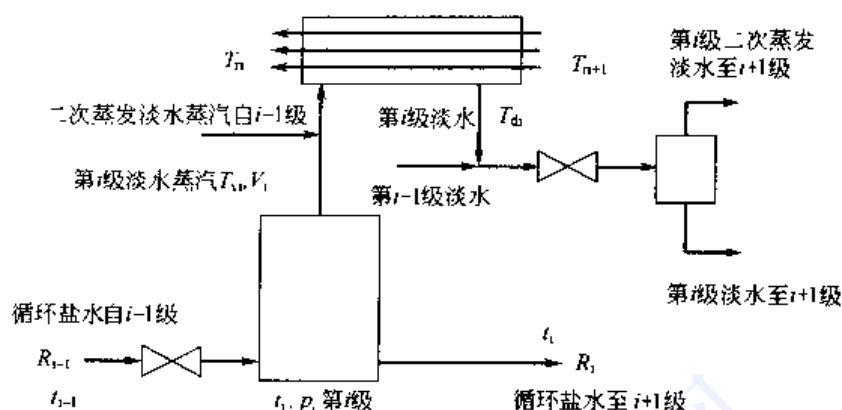


图 2-11 第 i 级闪蒸室计算结构模型示意图

本计算过程将循环盐水和各级淡水流入下一级的过程,从热力学角度看是节流降温、降压的等焓过程。各级工艺参数计算步骤如下。

① 在循环盐水顶级和末级温度确定的情况下,按各级等温降原则计算得到各级循环盐水出口温度 t_i 。

② 按下列公式计算各级淡水蒸汽产量 V_i

$$V_i = R_{i-1} S_i (t_{i-1} - t_i) / L_i \quad (2-38)$$

式中 R_{i-1} ——第 i 级循环盐水进口流量, kg/h ;

S_i ——第 i 级循环盐水比热, $\text{kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;

L_i ——第 i 级淡水蒸发潜热 (由盐水温度 t_i 计算), kcal/kg ;

t_{i-1} ——第 i 级循环盐水进口温度, $^\circ\text{C}$;

t_i ——第 i 级循环盐水出口温度, $^\circ\text{C}$ 。

同时由下列公式计算得到第 i 级循环盐水出口流量 R_i

$$R_i = R_{i-1} - V_i \quad (2-39)$$

由盐水浓度和温度 t_i 按汽液平衡关系计算或查表图得到淡水蒸汽空间平衡压力 P_i 。注意由于盐水沸点升高的影响,此时的淡水蒸汽为温度 t_i 时的过热蒸汽。

③ 将第 i 级产生的淡水蒸汽 V_i 和前一级 (第 $i-1$ 级) 的淡水流入第 i 级后降压部分二次蒸发产生的蒸汽混合后,即为第 i 级冷凝器所需冷凝的蒸汽负荷 D_i ,亦即第 i 级产生的淡水量。此时所得到的淡水温度应为压力 P_i 对应的下的饱和温度 T_{di} 。

按下式计算可得第 i 级的冷凝器热负荷 Q_i

$$Q_i = D_i L_i + D_i C_{vi} (t_i - T_{di}) \quad (2-40)$$

式中 Q_i ——第 i 级的冷凝器热负荷, kcal/h ;

C_{vi} ——水蒸气的比热, $\text{kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

④ 将第 i 级产生的淡水 D_i 和前一级 (第 $i-1$ 级) 流入的未蒸发的淡水混合后,经过淡水节流阀后,压力由温度 T_{di} 对应下的饱和压力 P_i 降至为第 $i+1$ 级压力 P_{i+1} ,相应温度降为饱和温度 T_{di+1} ,因此将产生淡水的二次蒸发。按照第二步计算盐水闪蒸淡水的



相同原理,可计算出流入第 $i+1$ 级的淡水流量和进入第 $i+1$ 级蒸汽空间的二次蒸发蒸汽流量。

⑤ 热回收段管内循环回收热量盐水各级温度可由下式计算得到:

$$Q_i = R_0 S_{hi} (T_{ri} - T_{ri+1}) \quad (2-41)$$

式中 R_0 ——第一级循环盐水进口流量, kg/h;
 S_{hi} ——第 i 级循环取热盐水比热, kcal/(kg·℃);
 T_{ri} ——第 i 级循环取热盐水出口温度,℃。

循环取热盐水出口温度的计算应从热回收段末级第 $n-j$ 级开始往前推算, j 为排热段级数。其中第 $n-j$ 级的入口温度应为两股物料的混合温度。第一股物料为从第 n 级返回的循环浓盐水;第二股物料为被加热后的补充原料。实际计算时,应根据补充原料水的加入状况,灵活计算两股物料的混合温度。

⑥ 排热段冷却水用量及各级温度计算。假定冷却水和补充原料盐水最终出口温度为 t_j , 因为已知冷却水和补充原料盐水进口温度均为 t_c , 按下式即可得到所需冷却介质总流量 C :

$$C = \frac{\sum_{n=1}^j Q_n}{C_{pc}(t_j - t_c)} \quad (2-42)$$

式中 $\sum_{n=1}^j Q_n$ ——排热段冷凝器总热负荷,可由第三步计算得到, kcal/h;
 C_{pc} ——冷却介质比热, kcal/(kg·℃)。

在冷却介质总流量确定后,各级冷却介质出口温度可按第五步介绍的方法计算得到。

⑦ 加热器热负荷计算。加热器所需热负荷 Q_0 可按下式计算得到:

$$Q_0 = R_0 C_{ps} (t_0 - T_{r1}) \quad (2-43)$$

式中 Q_0 ——加热器热负荷, kcal/h;
 R_0 ——进加热器循环盐水流量, kg/h;
 C_{ps} ——为循环盐水比热, kcal/(kg·℃);
 t_0 ——加热器出口温度,℃;
 T_{r1} ——加热器进口温度,℃。

按照上述所描述的步骤,从第一级开始,采用逐级计算的方法,便可得到各级相应的工艺参数。结合第一节中介绍的计算传热面积的方法,进一步可得到各级冷凝器传热面积。至此,得到了完成整个装置工艺和结构设计所必需的相关工艺参数。

此外,上述介绍的方法,在条件允许的情况下也可编制成计算机程序,这将大大加快过程的计算速度。

第五节 多级闪蒸发器

多级闪蒸发器是全套装置的核心设备。从本章图 2-1 的原理可知,闪蒸器的基本结构分上、下两部分。下部为闪蒸室,上部为冷凝室。循环盐水通过节流孔闪蒸出的蒸汽,经除沫器后进入上部冷凝室的管间凝结为淡水。图 2-12 为多级闪蒸器的轴侧投影图,其上部冷凝



管束为 14 个，即 14 级。

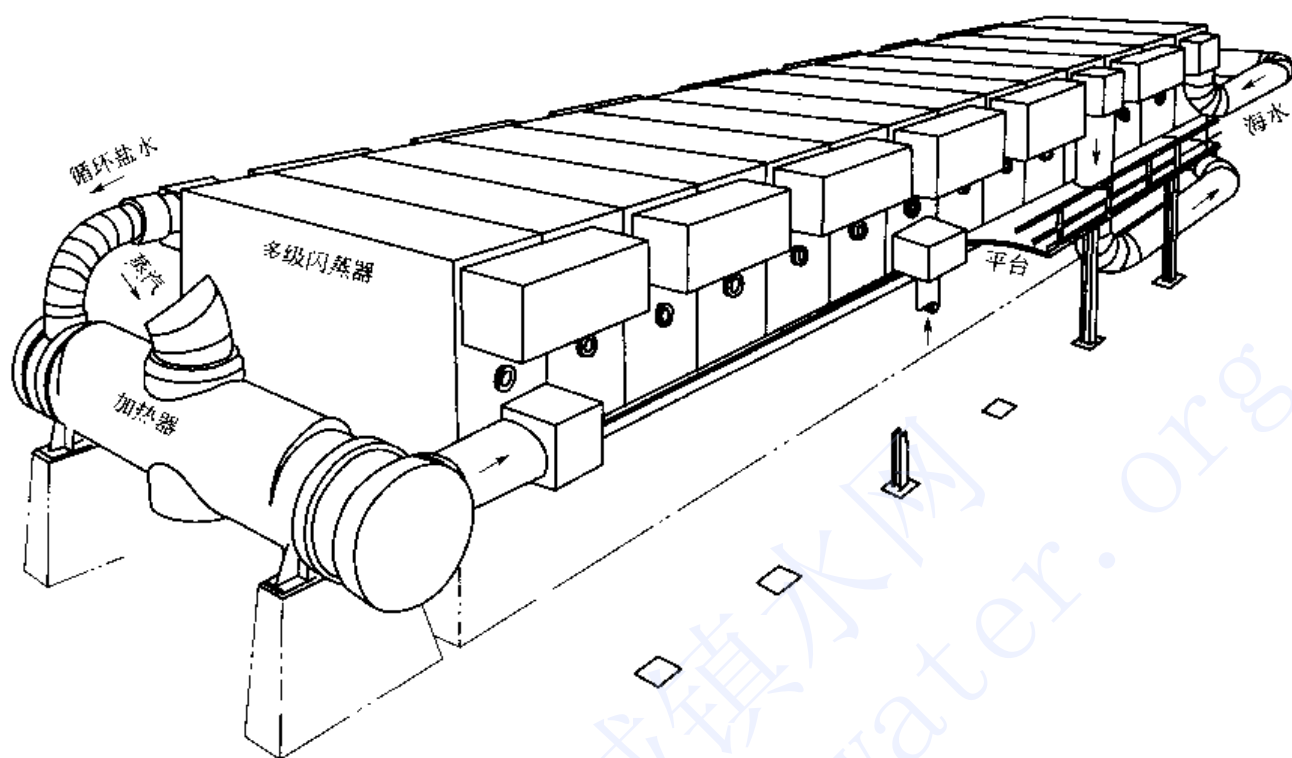


图 2-12 多级闪蒸装置

图 2-13 示出了一个闪蒸室级的结构。可以看出级与级之间有几个连接通道。

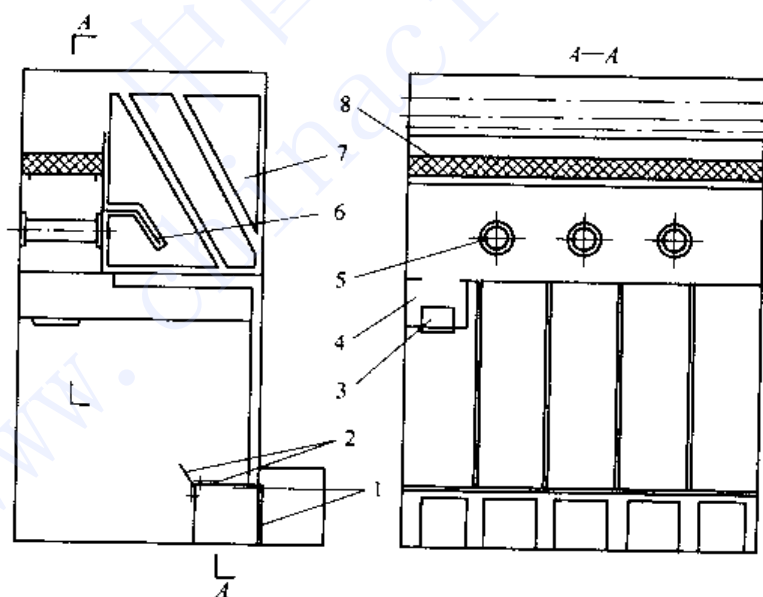


图 2-13 闪蒸室结构 (其中一级)

1—盐水节流孔；2—调解板；3—淡水节流孔；4—淡水室；
5—抽气内管；6—挡汽板；7—冷凝器管束；8—汽水分离器

循环盐水通过节流孔 1 和挡板 2 所设置的阻力从高温级向低温级流动。节流孔的阻力是通过计算而设立的，但实际运行之初往往需要人工调整孔的开度，使级间阻力正好足以形成级间的液封，同时又能使盐水正常流过。



淡水也是通过淡水节流孔 3 按盐水节流孔的工作方式进行级间连接的。

冷凝管束 7，其壳程发生蒸汽冷凝，而管程为循环盐水回收冷凝潜热，级间以 S 形流动。通常在一级中循环盐水只为一程，但有时也设计成多程。程数增加流速增加，传热系数增大，但循环泵的动力消耗大，这是需要做优化选择的。

惰性气体是通过抽气管 5 连接的。上升的闪蒸蒸汽穿过除沫器 8，进入管束 7，大部分蒸汽冷凝。惰性气体携带的少量蒸汽经过挡汽板 6 之后，进一步凝结。而惰性气体则经抽气管进入下一级，并依次往下传递。

大型多级闪蒸器都设计成整体的方形设备，形如平顶房屋。多数为一层，也有做成二层甚至三层的。图 2-14 为一日产淡水近 10000 m^3 的双层多级闪蒸器外形。该双层闪蒸器总长约 24 m，宽 8.4 m，总高 6.36 m。图 2-15 为平面布置图。又如 20 世纪 70 年代建设的香港海水淡化厂（总产量 $18 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ），单机日产 30000 m^3 ，也是双层多级闪蒸器，外廓尺寸为： $44.12 \text{ m} \times 16.85 \text{ m} \times 8.42 \text{ m}$ （长×宽×高）^[13]。

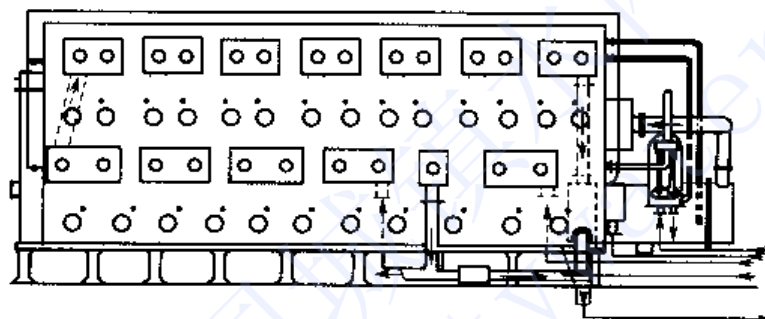


图 2-14 双层多级闪蒸器（立面）

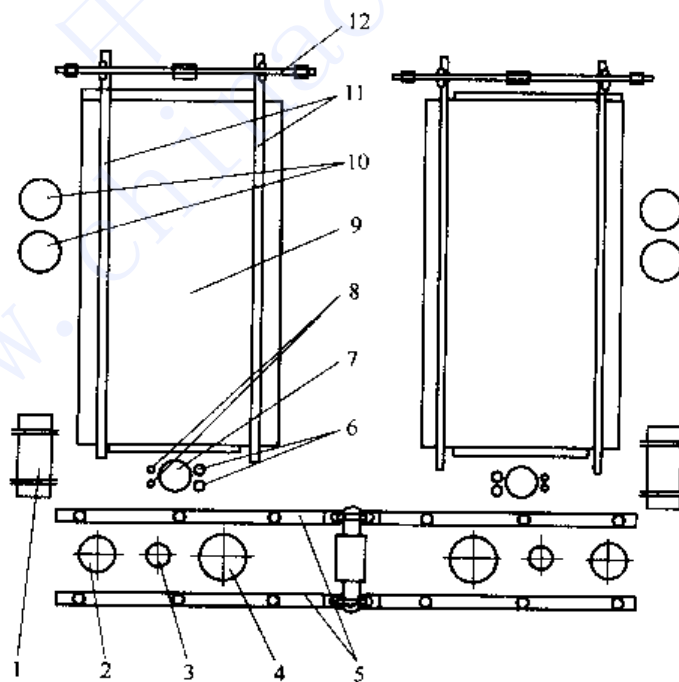


图 2-15 多级闪蒸装置相关设备平面布置图

1—主加热器；2—原海水泵；3—淡水泵；4—循环盐水泵；5—吊装钢梁；6—第一级喷射器；7—立式冷凝器；8—第二级喷射器；
9—主体设备；10—配药罐；11—吊装支架；12—起吊钢梁



多级闪蒸发器按冷凝管束的安排方向来分, 又分为横管式(短管式)和长管式。前面所介绍的闪蒸发器都属于横管式, 上部管束中盐水流向与下部闪蒸室中的盐水流向垂直形成十字流。这两种型式国内都已有成功使用^[8,15,16]

长管式闪蒸发器的管束与管中盐水流向, 与闪蒸室盐水流向平行。也就是说一根长管穿过若干级, 盐水不走 S 形。这样, 长管式中盐水的阻力损失大大降低, 有利于降低造水电耗。但长管式也带来一些技术问题, 如级与级间漏气量不易控制; 要保证管内流速和传热面积则每一级往往很长; 管子如发生穿漏面堵管后影响较大等。因此大型装置采用长管式者并不普遍。

图 2-16 为横管式多级闪蒸发器内部结构示意。

图 2-17 为长管式多级闪蒸发器的流道示意。

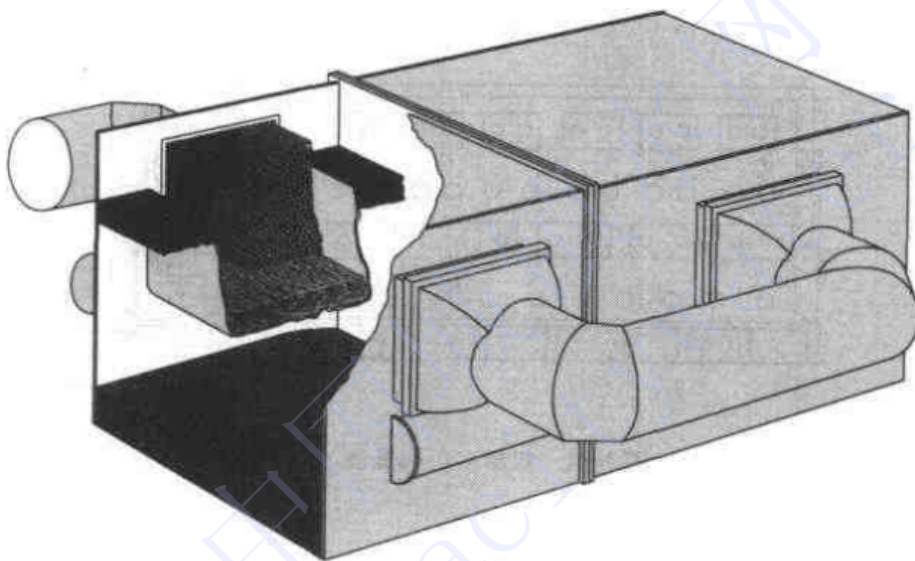


图 2-16 横管式多级闪蒸发器示意图

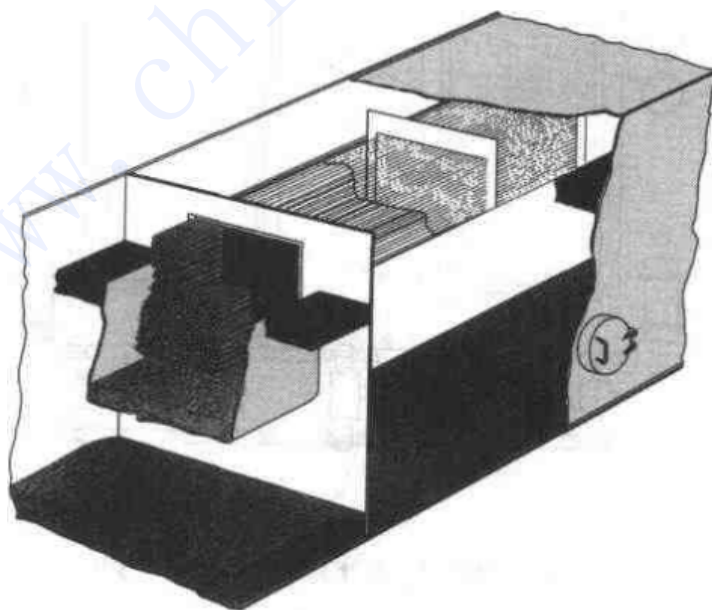


图 2-17 长管式多级闪蒸发器示意图



图 2-18 为一长管式示范装置的结构与流程。

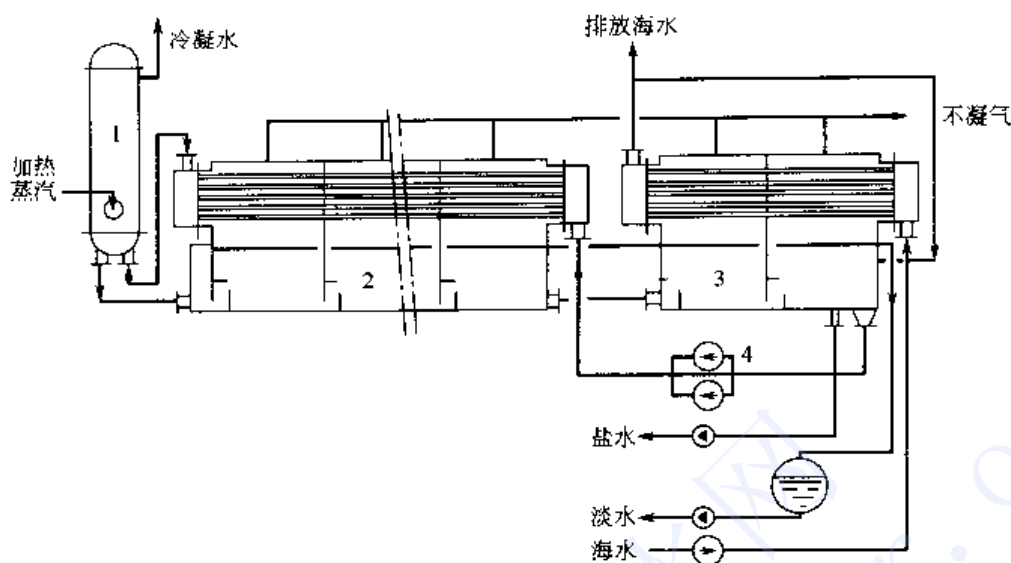


图 2-18 长管式多级闪蒸示范装置图

1—加热器；2—热回收段；3—排热段；4—循环泵

参 考 文 献

- 1 United Nations. Natural Resources/Water Series, No.14, New York, 1985
- 2 Motyka J, H Szczypa. Proceedings of the 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea, 1976, 1, 37
- 3 Spiegler K S. Principles of Desalination. Academic Press, 1966
- 4 王世昌. 海水淡化多级闪蒸过程参数分析. 海水淡化, 1979, No.1, p.1~17
- 5 Koot L W. Desalination, 1968, 5 (3), 331
- 6 Nishimoto W, Sakuma J. Proceedings of the 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea, 1976, 1, 185
- 7 王世昌. 低位热能多级闪蒸脱盐过程有效能损失. 海水淡化, 1980, No.1, p.1~10
- 8 王世昌. 多级闪蒸过程的热力学效率及低位热能利用条件. 化工学报, 1983, No.3, p.43~57
- 9 Wang Shi-chang. The exergotic efficiency of MSF Process and the conditions of desalinations by waste heat. Desalination, 44 (1983) 34~49, Elsevier
- 10 Hittman Associates, Inc., OSW Res. Devel. Prog. Rep., No.490, 1969
- 11 Tidball R A, A N Rogers, R N Webb. OSW Res Devel Prog Rep, 1970, No.562
- 12 宫武修. 化学机械技术 (日) 26, 化学工学协会编, 丸善株式会社, 1974
- 13 九州, 山口经济联合会, 香港海水淡化厂视察报告, 1975, 9
- 14 王世昌. 水的蒸馏法脱盐: 多级闪蒸, 工业水处理技术 (冯敏主编). 海洋出版社, 1992
- 15 周少样等. 沿海电厂对淡水资源的需求及其对策. 水处理技术, 1995, 21 (2)
- 16 徐克俊. 引进美国 3000 m³/d 多级闪蒸装置及调试. 水处理技术, 1992, 18 (2), 134



第三章 多效蒸发淡化过程和设备

第一节 多效蒸发淡化原理

多效蒸发系由单效蒸发组成的系统。即将前一个蒸发器蒸发出来的二次蒸汽引入下一蒸发器作为加热蒸汽并在下一蒸发器中凝为蒸馏水。如此依次进行。每一个蒸发器及其过程称为一效。这样就可形成双效、三效和多效等。至于原料水则可以有多种方式进入系统：有逆流、平流（分别进入各效）、并流（从第1效进入）和逆流预热并流进料等。在大型脱盐装置中多用后一种进料方式，其它进料方式多在化工蒸发中采用。多效蒸发过程在海水淡化和大中型热电厂锅炉供水方面都有采用。

图 3-1 为现代用以进行海水脱盐的多效降膜蒸发流程¹。各效的压力温度从左到右依次降低。从冷凝器后分流出来的原料海水经过预处理后，由泵 G_1 依次送入预热器 E_n , E_{n-1} , ..., E_3 , E_2 , E_1 进行预热，然后进入第1效蒸发器 D_1 的顶部，并按要求分配到传热管的内壁，管外为加热蒸汽。蒸发出来的二次蒸汽同下降的盐水在分离室中实现汽液分离，二次蒸汽经过除沫器后引至下一效加热。剩下的盐水则因两效间的压差作用而流入下一效蒸发器 D_2 。从第2效起各效都有盐水循环泵 G_7 , G_8 , ..., G_{n+4} , G_{n+5} ，将盐水分别打到蒸发器顶部进行分布和蒸发。如此进行直到末效 D_n 。各效所生成的蒸馏水也沿压力温度降低的方向流经各效管间，同时回收其热量，直到最后的冷凝器 K ，形成产品淡水抽出。最后的浓盐水从末端 D_n 的底部排出。

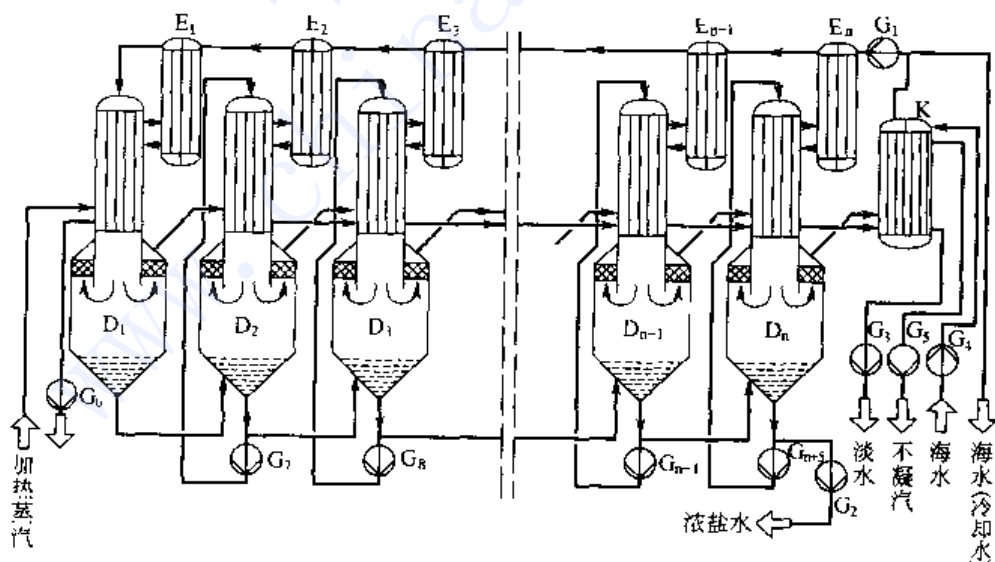


图 3-1 竖管降膜多效蒸发流程

D—蒸发器；E—预热器；G—泵；K—冷凝器

多效蒸发与单效蒸发相比，热能得以重复利用，造水比几乎按效数成倍增加，但单产设备费亦随效数的增加而逐渐升高，故不能一味地增加效数。



第二节 多效蒸发过程

一、多效蒸发计算

(一) 单效蒸发器

图 3-2 为单效蒸发器的示意图。

符号说明： G 表示进料溶液量， kg/h ； C_0, C_1 表示蒸发前后的溶液浓度，%（质量百分比）； D 表示蒸发出来的二次蒸汽量， kg/h ； D_0 表示所用加热蒸汽量， kg/h 。

对单效蒸发器要解决以下问题。

1. 求蒸发量 D

从溶质的物料衡算，有下列关系：

$$GC_0 = (G - D)C_1 \quad \text{或} \quad G - D = G \times \frac{C_0}{C_1}$$

$$\text{得出} \quad D = G \left(1 - \frac{C_0}{C_1} \right) \quad (3-1)$$

G, D, C_0, C_1 四项中知道三项，另一项也可以求出。

例如 $C_0 = 3.5\%$ ， $C_1 = 5\%$ ， $G = 1800 \text{ kg/h}$ 是小型海水淡化设备的一个具体数据，则每小时蒸发所得淡水量 D 为：

$$D = 1800 \times \left(1 - \frac{3.5}{5} \right) = 540 \text{ kg/h}$$

由这一例子可见虽然海水浓度变化仅为 1.5% ，但造水量却不少。

再看大庆化工总厂的硝铵蒸发器，已知实际操作情况是 $C_0 = 80\%$ ， $C_1 = 99.5\%$ ， $G = 17500 \text{ kg/h}$ ，则每小时蒸发量 D 为：

$$D = 17500 \times \left(1 - \frac{80}{99.5} \right) = 3420 \text{ kg/h}$$

和前例相比，硝铵浓度变化为 19.5% ，但蒸发出来的水分相对较少。即对海水淡化而言，造水量虽然很大，但海水浓度前后的变化却不很大。实际操作的浓缩比在 2.5 上下，如果海水初浓度为 3% ，则最终浓度不过 7.5% 。相反对硝铵生产而言，蒸发前后的浓度比较大，但蒸出的水分却不多。可见稀溶液和浓溶液的蒸发是有很大不同的。

2. 求加热蒸汽消耗量 D_0 从热量衡算得出：

$$D_0 H_0'' + G H_G' = D H_D'' + D_0 H_0' + (G - D) H_{G-D}' \quad (3-2)$$

式中 H' ——液相的焓值， kJ/kg ；

H'' ——汽相的焓值， kJ/kg 。

对海水淡化而言，由于经过一个单效蒸发器的浓度变化不是很大，焓值的变化也很小，往往可以认为 $H_G' = H_{G-D}'$ ，则从式 (3-2) 可得：

$$D_0 (H_0'' - H_0') = D (H_D'' - H_{G-D}')$$

一般采用饱和蒸汽加热，此时加热蒸汽前后焓值 $H_0'' - H_0'$ 的变化即为冷凝潜热 r_0 ，则上式化为：

$$D_0 r_0 = D (H_D'' - H_{G-D}')$$

虽然浓海水的焓值与水的焓值不一样，但从物性表上可以看出是相差不多，特别是浓度

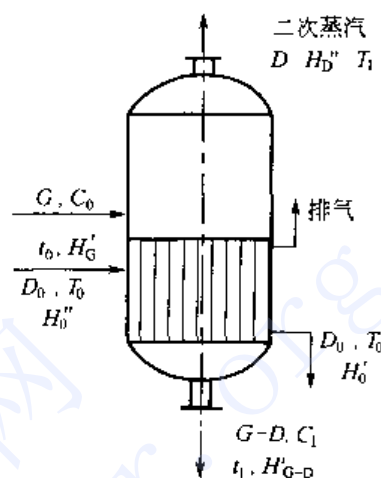


图 3-2 单效蒸发器



低时,海水的比热与焓值都比水稍微小一点,粗略地可以看成相等,则焓值 $H_D' - H_{G,D}'$ 的变化即为蒸发出淡水的汽化潜热 r_D ,上式可以近似地写作:

$$D_0 r_0 = D r_D \quad \text{或} \quad \frac{D}{D_0} = \frac{r_0}{r_D} \quad (3-3)$$

如果加热蒸汽温度和二次蒸汽的温度相差不大,那么 $r_0 = r_D$,故 $D/D_0 = 1$,也就是说要蒸出 1 kg 水,对单效而言,需要 1 kg 蒸汽。

实际情况中还要考虑有热损失以及海水、溶液和清水的不同, D/D_0 总是小于 1 的,也就是对一个单效蒸发器而言,造水比总是小于 1 的,一般为 0.91。

3. 传热计算 求总传热量 Q 和蒸发器的传热面积 A 。

传热的基本关系式为:

$$Q = KA\Delta T \quad (3-4)$$

式中 K ——总传热系数, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$;

A ——传热面积, m^2 ;

ΔT ——平均温差, $\Delta T = T_0 - t_1$;

T_0 ——加热蒸汽温度, $^\circ C$;

t_1 ——被蒸发的海水或溶液的沸点, $^\circ C$ 。

对于稳定操作而言,总传热量 Q 还可通过下式计算:

$$Q = D_0 r_0$$

所以蒸发器所需要的传热面积 A 为:

$$A = \frac{Q}{K\Delta T}$$

关于总传热系数的计算与选择详见 (三) 降膜蒸发中总传热系数 K 的计算。

(二) 多效蒸发器

1. 概述

根据单效蒸发器的分析, $D_0/D = 1.1$ 或者 $D/D_0 = 0.91$, 即 1 kg 蒸汽可以蒸出 0.91 kg 的淡水。如果将蒸出的二次蒸汽通往第二个蒸发器的加热室去作为加热用,那么同样 1 kg 的二次蒸汽又可以蒸发出 0.91 kg 的淡水,依此类推,效数越多,利用 1 kg 加热蒸汽可以蒸发出的淡水也越多,这从热量的利用上来讲是有利的。实际上,由于溶液有沸点升高现象,管线有流动阻力损失,使温差有损失,再加上效数多了,即使保温很好,散热面积大了,热损失也增多,所以当效数增多时,热量利用的效率也随之有所降低。

随效数的增加,造水比可以增大,但效数多到一定程度后,造水比增加的比例是逐渐减少了,考虑到效数增加则设备的投资增大,故实际采用效数应该有一最佳点。通常化工生产用的多效往往局限于 2 效、3 效或 4 效,5 效以上较少见。这是因为通常的物料沸点升高是比较大的,特别是在浓度高时。海水淡化是一个例外,因为浓度始终比较低,故沸点升高比较小,所以实际采用的效数比较多,常见的有 9~12 效,多的到 17 效。这不仅因为沸点升高小,而且由于采用降膜蒸发,几乎没有液柱静压的温差损失,加上采用整体结构,使管线的阻力减小,都使多效的优点更易发挥。但造水比并不是越大越好,因为造水价格并非完全取决于蒸汽耗量,还包括投资等其它方面的因素,也就是有一个经济核算问题。

2. 多效蒸发的计算

多效蒸发要解决的问题有:



- ① 总蒸发量 D , kg/h;
 - ② 各效从盐水中蒸发出的蒸汽量 D_1, D_2, D_3, \dots , kg/h;
 - ③ 加热所需一次蒸汽量 D_0 , kg/h;
 - ④ 各效传热量 Q_1, Q_2, Q_3, \dots , W;
 - ⑤ 各效间的温度差 $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3, \dots$, °C;
 - ⑥ 各效的总传热系数 K_1, K_2, K_3, \dots , W/(m²·°C);
 - ⑦ 各效的传热面积 A_1, A_2, A_3, \dots , m² (通常都是设计一样大小的, 便于加工制造);
- 多效蒸发计算时的已知条件有:

- ① 原料液处理量 G , kg/h;
- ② 原料进料温度 t_0 , °C;
- ③ 原料的初浓度 C_0 , %;
- ④ 溶液终浓度 C_n , %;
- ⑤ 加热蒸汽的压力 P_0 , MPa;
- ⑥ 加热蒸汽的温度 T_0 , °C;
- ⑦ 冷凝器中的真空度 P_k , MPa;
- ⑧ 冷凝器中的温度 T_k , °C;
- ⑨ 各效总传热系数 K_1, K_2, K_3, \dots 的经验数据, W/(m²·°C)。

多效蒸发的计算和单效相似, 也包括物料衡算、热量衡算和传热计算。海水淡化多是采用顺流加料法, 其流程示意图 3-3。

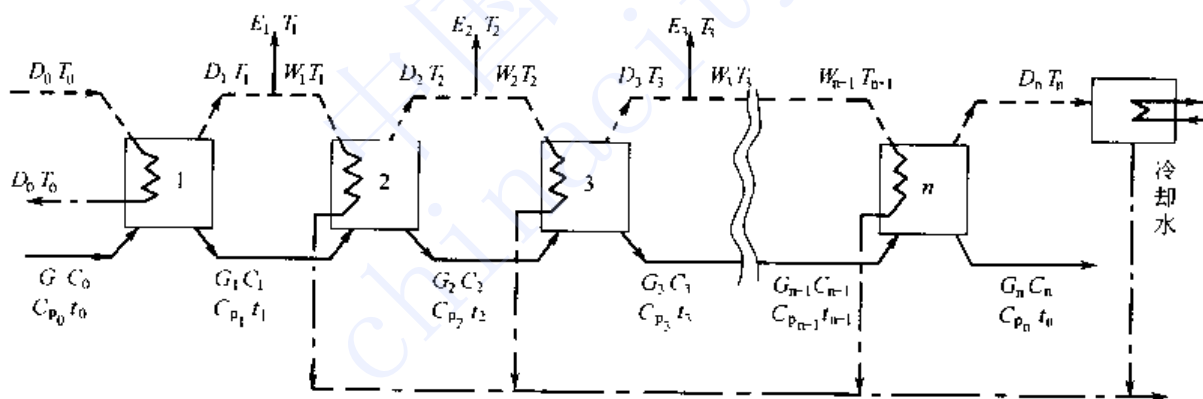


图 3-3 多效蒸发流程示意

(1) 物料衡算 总蒸发量 $D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n = G(1 - C_0/C_n)$

对任意一效的物料衡算:

$$GC_0 = G_1 C_1 = G_2 C_2 = \dots = G_n C_n$$

式中 G_1 ——第一效浓液量, $G_1 = G - D_1$, kg/h;

G_2 ——第二效浓液量, $G_2 = G - D_1 - D_2$, kg/h;

.....

G_n ——第 n 效浓液量, $G_n = G - D_1 - D_2 - \dots - D_n$, kg/h。

浓度变化的计算:

$$C_1 = \frac{GC_0}{G_1} = \frac{GC_0}{G - D_1}$$



$$C_2 = \frac{GC_0}{G_2} = \frac{GC_0}{G - D_1 - D_2}$$

.....

$$C_n = \frac{GC_0}{G_n} = \frac{GC_0}{G - D_1 - D_2 - \dots - D_n}$$

至于各效产生的二次蒸汽量 $W_1, W_2, W_3, \dots, W_{n-1}$ (未考虑淡水闪蒸量), 如果没有引出一部分作别的用途 (通常把这种抽往别处去的蒸汽叫做额外蒸汽), 而是全部引往下效, 则:

$$W_1 = D_1, W_2 = D_2, \dots, W_{n-1} = D_{n-1}$$

如果有额外蒸汽 E 被抽往别的预热器作热源用, 则:

$$W_1 = D_1 - E_1, W_2 = D_2 - E_2, \dots, W_{n-1} = D_{n-1} - E_{n-1}$$

这在海水淡化中是常见的情况, 因为海水原料是经过一系列预热器被加热到沸点的, 而加热时所用的正好是各效的二次蒸汽的一小部分。

(2) 热量衡算 对第 1 效的热量进行衡算, 加热蒸汽 D_0 (饱和蒸汽) 冷凝和原料液 G 显热变化放出的热量全部用于蒸发, 得到蒸汽量 D_1 , 即

$$D_0 R_0 + GC_{p_0}(t_0 - t_1) = D_1 r_1 \quad (3-5)$$

式中 R_0 ——加热蒸汽 D_0 在温度 T_0 下的冷凝潜热, kJ/kg ;

r_1 ——第一效溶剂在温度 t_1 下的汽化潜热, kJ/kg ;

C_{p_0} ——原料液 G 的比热, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;

t_1 ——第一效浓液出口温度, $^\circ\text{C}$ 。

同理, 对第 n 效的热量进行衡算, 其中放出热量的为: 第 $n-1$ 效的二次蒸汽 W_{n-1} 冷凝、第 $n-1$ 效的浓液 G_{n-1} 由 t_{n-1} 到 t_n 的显热变化。这些热量全部用于盐水蒸发, 得到第 n 效由盐水中蒸发出的蒸汽量 D_n , 即

$$W_{n-1} R_{n-1} + G_{n-1} C_{p_{n-1}}(t_{n-1} - t_n) = D_n r_n \quad (3-6)$$

式中 R_{n-1} ——第 $n-1$ 效的加热蒸汽 W_{n-1} 冷凝潜热, kJ/kg ;

r_n ——第 n 效溶剂在温度 t_n 下的汽化潜热, kJ/kg ;

$C_{p_{n-1}}$ ——第 $n-1$ 效浓液 G_{n-1} 的比热, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;

t_n ——第 n 效浓液出口温度, $^\circ\text{C}$;

T_n ——第 n 效二次蒸汽温度, $^\circ\text{C}$ 。

另外还要考虑各效间有 3%~4% 的热损失。

实际计算时, 应逐效推算。

(3) 蒸发器传热面积 A 的计算 根据热量衡算, 按各效二次蒸汽冷凝的潜热计算可以得到各效的传热量, 第一效的传热量 $Q_1 = D_0 R_0$, 而第 i 效的传热量 $Q_i = W_i R_i$ 。

只要知道各效的总传热系数 K_i 值, 就可以求出各效的传热面积 A_i :

$$A_i = \frac{Q_i}{K_i \Delta t_i}$$

其中各效的温差 $\Delta t_i = T_{i-1} - t_{i-1}$ 。

为了制造和检修方便, 通常各效制成一样大小, 即 A_i 都等于 A 。则各效温差的分配应符合下列关系:



$$\Delta t_1 : \Delta t_2 : \Delta t_3 = \frac{Q_1}{K_1} : \frac{Q_2}{K_2} : \frac{Q_3}{K_3}$$

所以根据比例关系, 可得:

$$\frac{\Delta t_1}{\Sigma \Delta t} = \frac{Q_1/K_1}{\Sigma \frac{Q_i}{K_i}}$$

故得

$$\Delta t_1 = \Sigma \Delta t \times \frac{Q_1/K_1}{\Sigma \frac{Q_i}{K_i}} \quad (3-7)$$

式中, $\Sigma \Delta t$ 为各效温度差之和, 即 $\Delta t_{\text{总}}$ 。

粗略地讲 $\Delta t_{\text{总}} = T_0 - T_K$, 其中 T_K 为末效冷凝器中的冷凝温度。

实际操作中, 因为要考虑沸点升高和流体阻力引起的温差损失, 各效的实际有效温差要略小一些。温差的损失 Δ 包括三个部分, 可用下式表示:

$$\Delta = \Delta' + \Delta'' + \Delta''' \quad (3-8)$$

式中 Δ' 表示沸点升高引起的温差损失, 举例说明, 水在常压下的沸点为 100°C , 但 6% 的海水沸点为 100.95°C , 即沸点升高了 0.95°C 。蒸发时沸点为 100.95°C , 但出来的蒸汽温度是和大气压平衡的, 故仍为 100°C , 所以引往下效作加热用的二次蒸汽并非 100.95°C , 损失的温差为 0.95°C 。 Δ'' 为液体静压头的损失, 对常用的标准式蒸发器而言, 垂直管内是循环的溶液, 假定管长为 3 m, 再加上蒸发器的釜底也有一定的高度, 例如有 0.5 m, 则整个液体高度有 3.5 m。在液体表面是一个大气压, 但在底部则为一个大气压再加上 3.5 m 的液柱压力, 所以沸点要比表面的液体高。通常可以取两者的平均值为实际沸腾温度, 但蒸出来的水蒸气还是和一个大气压成平衡的饱和蒸汽, 其温度仍为 100°C , 这样也造成温度差损失。对海水淡化而言, 由于采取降膜式蒸发器, 基本上消除了静压头造成的温差损失。 Δ''' 为管线流体阻力造成的温度差损失。由于蒸汽从前一效的加热室出来时是一个大气压, 但为了克服管线的流体阻力, 进入后一效的加热室时, 压力肯定要降低一点, 从而使温度也相应地降低一些, 这也造成温度差的损失。对常见的多效蒸发器而言, Δ''' 在 1°C 左右。所以, $\Delta t_{\text{总}} = T_0 - T_K - \Sigma \Delta$, 才是总的有效温差。

(三) 降膜蒸发中总传热系数 K 的计算

关于总传热系数, 从理论上已知^[2]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{凝}}} + \left(\frac{\delta}{\lambda}\right)_{\text{壁}} + R_{\text{垢}} + \frac{1}{\alpha_{\text{沸}}}} \quad (3-9)$$

在传热的四个阻力中, 管壁的热阻 $\frac{\delta}{\lambda}$ 是容易计算的 [δ 为传热壁面厚度, m; λ 为传热壁面的导热系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$], 但往往占全部热阻很小一部分, 关系不大。污垢热阻 $R_{\text{垢}}$ 也可以查手册或根据生产积累的数据来选定。所以关键问题还是在于两侧的传热膜系数 $\alpha_{\text{凝}}$ 及 $\alpha_{\text{沸}}$ 的选择, 有一些计算公式可以参考。

1. 蒸汽冷凝侧传热膜系数 $\alpha_{\text{凝}}$ 的选择

努塞尔特针对膜状冷凝传热提出了平均传热膜系数的计算公式^[2]:

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} = 0.943 \left(\frac{g \lambda^3 \rho^2 r}{\mu L \Delta t} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3-10)$$

式中 g ——重力加速度, m/s^2 ;



λ ——冷凝液的导热系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$;

ρ ——冷凝液的密度, kg/m^3 ;

r ——冷凝潜热, kJ/kg ;

μ ——冷凝液的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;

L ——特征长度, m ;

Δt ——蒸汽温度 t_v 与壁温 t_w 之差, $^{\circ}\text{C}$ 。

(1) 竖直接管外冷凝 通常设计计算时, 对于竖管外壁面冷凝, 式 (3-10) 也可改写为^[2]:

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} \left(\frac{\mu^2}{\lambda^3 \rho^2 g} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.47 \left(\frac{\mu}{4\Gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-11)$$

式中 Γ ——冷凝负荷, 即在单位长度润湿周边上单位时间流过的冷凝液量, $\Gamma = \frac{W_1}{\pi d_0}$, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 。

将 $\bar{\alpha}_{\text{凝}}$ 与雷诺数 $Re_L = 4\Gamma/\mu$ 关联, 制作成图, 便于查用。图 3-4 就是比较新的实用图。

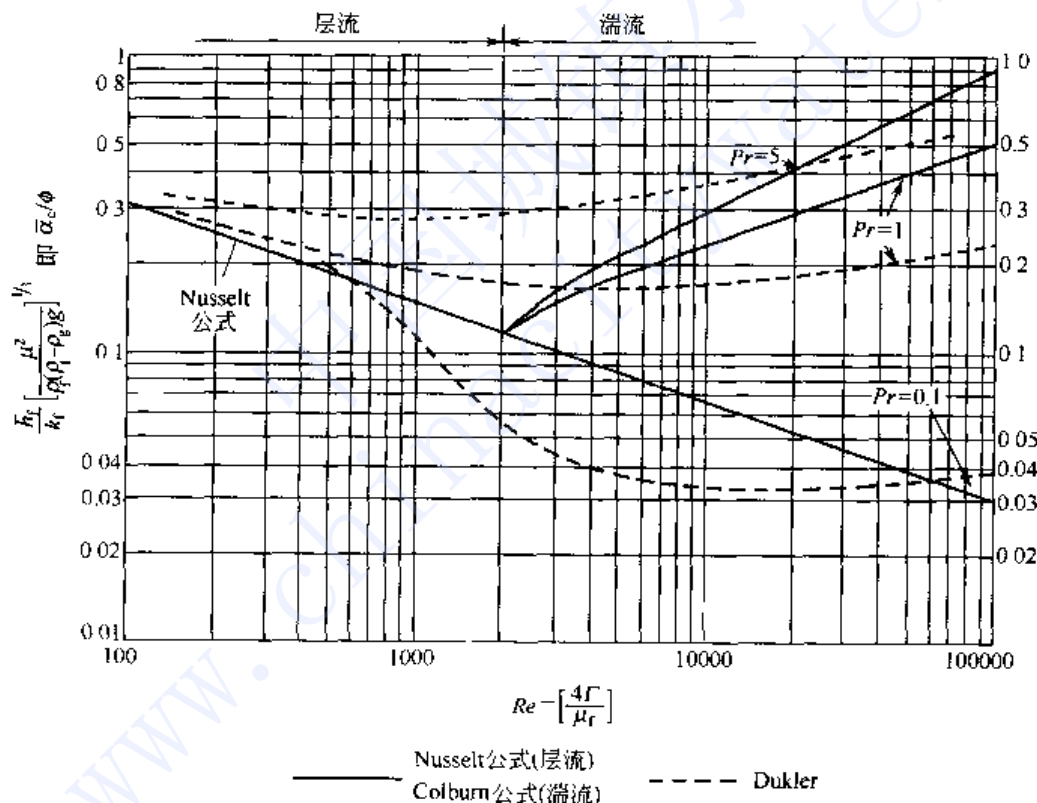


图 3-4 在垂直面上的冷凝传热^[3]

其横坐标为 $Re_L = 4\Gamma/\mu$, 纵坐标为 $\bar{\alpha}_{\text{凝}}/\phi$, 其中 $\phi = (\lambda^3 \rho^2 g / \mu^2)^{\frac{1}{3}}$ 。图中的实线为努塞尔特原始的公式, 即式 (3-11), 适用于层流流动的液膜。当 $Re_L > 2100$ 时, 为湍流流动, 此时应该采用柯尔本的实线, 图中仅列了两根, 即普兰特准数 $Pr = 1$ 和 $Pr = 5$ 。这几根实线在一般化工手册和参考书上皆有。不过近年来, 杜克勒 (Dukler) 等作了比较深入研究, 认为应该改用点线所表示的关系。还有更为方便的图 3-5。只要知道冷凝负荷 Γ 和凝液膜温 $t_l = (t_v + t_w)/2$, 就可以查出冷凝传热膜系数的平均值 $\bar{\alpha}_{\text{凝}}$ 。由于海水淡化中所遇皆为蒸汽, 故用上述图比较方便。如果遇到有机化合物的蒸汽冷凝, 还应用公式 (3-10) 或式 (3-11) 计算。

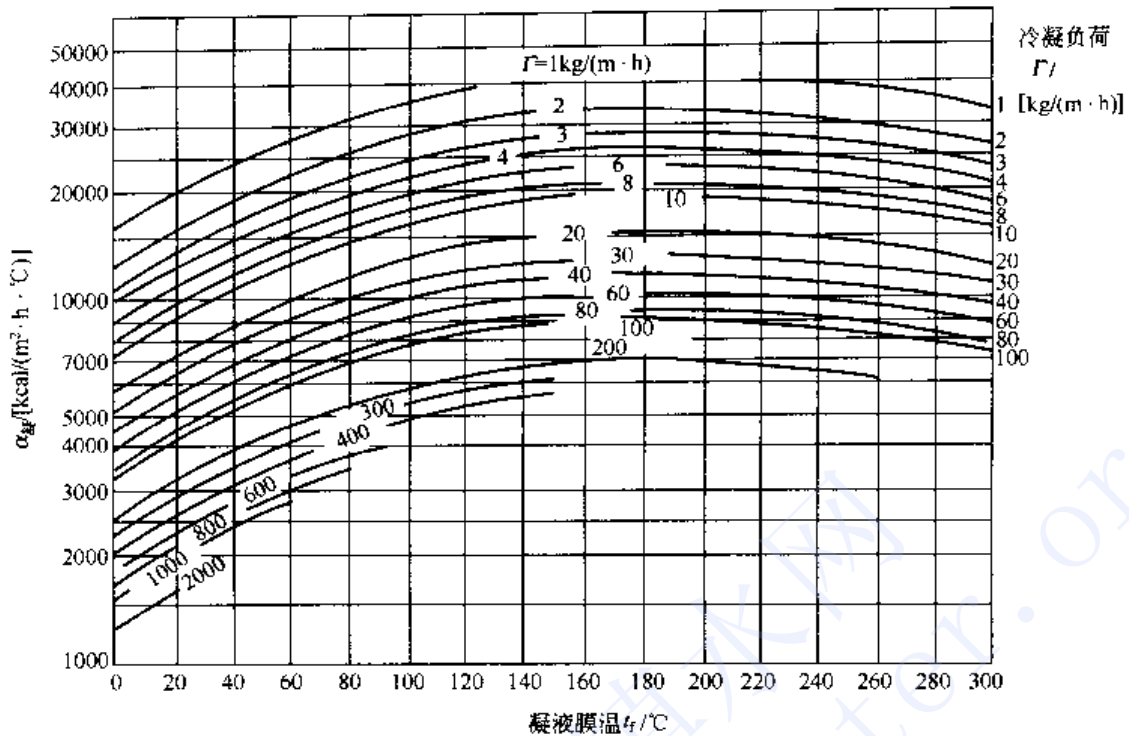


图 3-5 蒸汽在垂直管外的冷凝传热膜系数^[3]

(2) 水平管内冷凝 若蒸汽在水平管束外冷凝，凯恩（Kern）推荐用下式计算，即^[2]：

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} = 0.725 \left[\frac{g \lambda^3 \rho^2 r}{n^{\frac{2}{3}} d_0 \mu \Delta t} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3-12)$$

式中 n ——水平管束在垂直列上的管数。

关于管内蒸汽冷凝传热的理论研究开始较早，Chaddock^[4]和 Chato^[5]在 Nusselt^[6]关于垂直壁面冷凝理论分析的基础上，对水平管内侧蒸汽剪切作用不大的凝结（见图 3-6）进行了理论解析。他们假设：汽液交界面即 $y = \delta$ 处的切应力为零；忽略凝液薄膜中加速度的影响； $y = \delta$ 处温度为蒸汽饱和温度；忽略膜中凝液的过冷度；温度由 $y = 0$ 处的 t_w 到 $y = \delta$ 处 t_s 在液膜内按直线分布。得到管周平均传热膜系数为：

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} = \frac{\theta}{\pi} \beta \left[\frac{\lambda_L \rho_L (\rho_L - \rho_G) g r}{\mu_L D (t_s - t_w)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3-13)$$

其中 θ 角见图 3-6 所示； β 决定于 θ 角，约 0.91~0.72。

Chato^[5]建议 θ 角取 120° ，以便简化计算。他还考虑到靠近壁面的凝液是过冷液，将上式中的潜热进行修正，得到平均传热膜系数的估算式：

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} = 0.555 \left[\frac{\lambda_L^3 \rho_L (\rho_L - \rho_G) g r'}{\mu_L D (t_s - t_w)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3-14)$$

$$r' = r + \frac{3}{8} C_p (t_s - t_w)$$

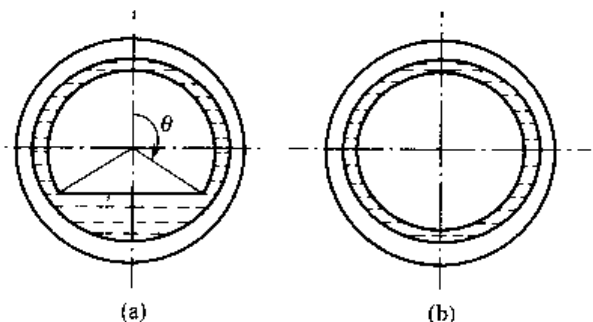


图 3-6 管内冷凝液膜流动状态示意



他人^[7]对无剪切作用下蒸汽冷凝传热也提出了自己的计算关系式或图解法,结果与 Chato^[5]和 Chaddek^[4]的计算结果相近。

当蒸汽流速较高时,会出现环形液膜和中心蒸汽的两相流动结构。Carpenter 和 Colburn^[8]是对具有强烈蒸汽剪切作用的膜状冷凝最早作出理论解析中的一个,他们得到:

$$\bar{\alpha}_{\text{凝}} = 0.043 \cdot \frac{\lambda_L \cdot \rho_L^{\frac{1}{2}}}{\mu_L} \cdot (Pr_L)^{\frac{1}{2}} \cdot \tau_0 \quad (3-15)$$

Dukler^[9]和 Hewitt^[4]等对此进行了理论分析,得到液膜传热膜系数的表达式:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{\text{凝}} &= \frac{\rho_L \cdot C_{PL} \cdot u^*}{t_s^+} \\ u^* &= \sqrt{\tau_0 / \rho_L} \\ \tau_0 &= \frac{D}{4} \left[-\frac{dP_F}{dz} \right] \end{aligned} \quad (3-16)$$

式中 u^* ——摩擦速度, m/s;

τ_0 ——壁面剪应力, Pa;

t_s^+ ——无量纲温度,是 Re_L 和 Pr_L 的函数。

Soliman 等^[10]也提出了一些改进方法,但还没有真正的证据表明这些模型更好。

2. 溶液蒸发侧传热膜系数 $\alpha_{\text{沸}}$ 的选择

教材和手册中推荐的公式一般仅适用于大容积泡核状沸腾,也可以用于普通循环式蒸发器(如制糖、制碱工业)的核算,但不适用于海水淡化,因为降膜蒸发的机理和泡核沸腾不一样。

有人曾对降膜蒸发器作过观察,认为^[2]: ①蒸发时的液膜中有气泡;②气泡直径和液膜厚度 δ 相等,也作球形;③气泡内压力为 $P_v + 4\sigma/\delta$,故稍有过热;④气泡并不影响液膜的结构,故计算传热时只考虑液膜物性,不考虑气泡的影响;⑤气泡和液膜间相对速度很小,故不起干扰作用,这一点和泡核沸腾时由于气泡破坏边界层根本不同。

(1) 竖直接管内蒸发 关于降膜蒸发侧的传热膜系数可以采用图 3-7 进行计算。

(2) 水平管外蒸发 最早涉及降膜蒸发理论研究的是 Nusselt^[6,11]。Dukle^[9]假设液膜中无明显过度点,用旋涡速度计算膜厚和传热系数,当 $Re > 300$ 时,理论与实验吻合较好。他的工作对降膜蒸发理论分析的贡献最大,但他的结果仅适用于常压,不适合于高压或低压状态。Sinek 和 Young^[12]发现 Dukle^[9]理论与实际相差 20%,他们认为这种偏差是由液膜中的汽泡引起的。

众多学者借用了关于竖直接管传热的理论模型^[13],参照实验数据,回归了一些相应范围内的半经验公式^[14~20],但由于他们所用数据的实验条件不同,其结果各异,通用性较差。

蒸发侧的传热由液膜流动状态决定,而液膜的流动受上排管液滴的流动以及管间蒸汽流动的影响,一些学者研究了喷淋液滴形状和流动阻力等^[21~23],希望能从机理上揭示蒸发侧传热的变化趋势。但这些对液膜波动和液滴尺寸的研究仅针对传热管下部液体与管壁分离时的状态,虽然有利于分析雾沫夹带等壳侧汽液相互作用的现象,却无法研究决定管外壁蒸发传热膜系数大小随壁面处液膜厚度及波动状况的变化趋势。

另外,对于水平管降膜蒸发器,传热管外液膜的平均厚度及其波动状态是管外传热膜系数的最主要的影响因素。在一定范围内增大液体负荷、减小传热管的管径,有利于提高管外

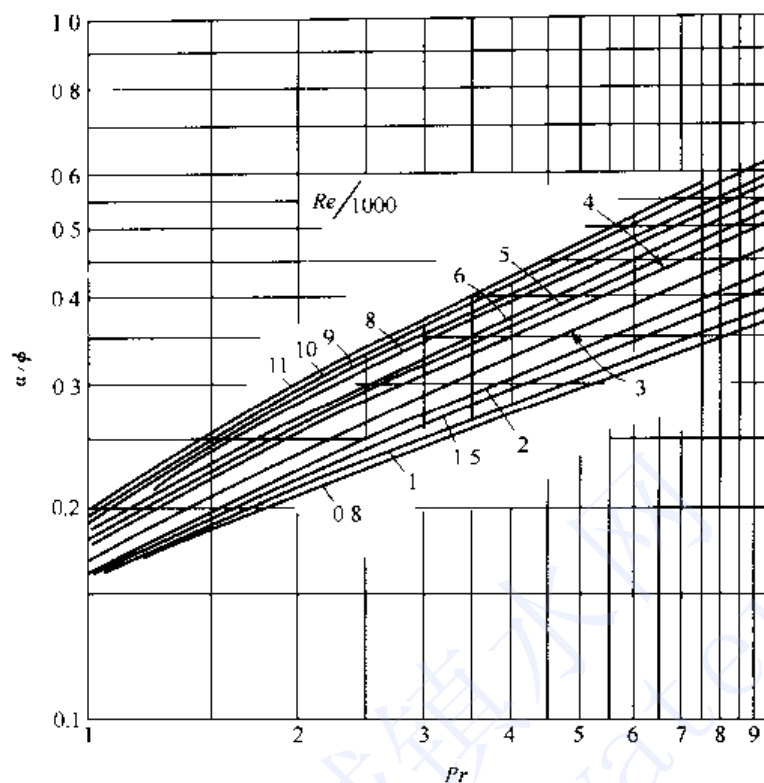


图 3-7 蒸发侧传热膜系数关联^[3]

液膜的波动，进而增大管外传热膜系数。传热管内蒸汽是否流动对管内壁的冷凝侧传热膜系数影响明显。由于受不凝气的影响，盲管的总传热系数的值相当低，仅为通管总传热系数的四分之一左右。其总传热系数随时间的衰减非常迅速，传热管越长、管径越细，这种衰减越明显。因此，为提高水平管降膜蒸发器的总传热系数，应适当增大负荷，减小传热管的管径并尽可能采用通管传热^[24,25]。

虽然可以通过理论计算出总传热系数 K ，但实验值或是对生产设备进行实测更为可靠。往往在进行具体设计工作时，理论推算和收集现场实际操作数据是同样重要的。

(四) VTE (竖管蒸发) 多效蒸发计算举例^[1]

通常的多效蒸发设计计算步骤如下：

- ① 确定设计的原始数据及选择数据。
- ② 确定温度分布。
- ③ 进行全装置的物料衡算及热量衡算。
- ④ 确定设备的型式，进行传热计算及流体阻力的计算，确定设备的大小和形状。
- ⑤ 提供结构设计的全部工艺计算资料。

设计方法以日产淡水 2000 t 的 VTE 多效海水淡化装置的设计计算为例。

1. 设计的原始数据及选择数据

- ① 设备的容量为每天 2000 t 淡水，即 83.3 t/h。
- ② 型式采用 9 效 9 级垂直管降膜式 (图 3-8)。
- ③ 海水的初始浓度 $C_0 = 3.13\%$ (质量)。
- ④ 在装置中海水的浓缩比 $C_R = 2.5$ 。
- ⑤ 海水的初始温度 20 ℃ (不同地区选不同数值，如原料水和冷却水不是一个来源，则



以下各效的操作参数按下列通用公式计算。

(1) 第 i 效的沸点

$$t_i = T_0 - i\Delta t + \Delta'_i + \Delta''_i$$

式中 Δ'_i ——第 i 效的沸点升高, $^{\circ}\text{C}$;

Δ''_i ——各效捕沫网上和管束的阻力造成的温降, 假设各效均相同, 都取 0.5°C 。

(2) 第 i 效从盐水中蒸发出的淡水量 D_i 通过下式计算

$$D_i = \frac{\nu[W_{i-1}R_{i-1} + G_{i-1}C_{p,i-1}(t_{i-1} - t_i)]}{r_i}$$

式中 W_{i-1} ——第 $i-1$ 效给第 i 效的加热蒸汽量, kg/h ;

R_{i-1} ——第 $i-1$ 效的加热蒸汽 W_{i-1} 冷凝潜热, kJ/kg ;

r_i ——第 i 效水在温度 t_n 下的汽化潜热, kJ/kg ;

$C_{p,i-1}$ ——第 $i-1$ 效浓液 G_{i-1} 的比热, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。

(3) 第 i 效出口的浓液量

$$G_i = G_{i-1} - D_i$$

(4) 第 i 效预热器的蒸汽消耗量

$$E_i = GC'_p\Delta t/R_i$$

式中 C'_p ——第 i 效预热器内海水的比热, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。

(5) 第 i 效淡水的累积量为 $\sum D_i$

(6) 第 i 效从淡水中闪蒸的蒸汽量

$$D'_i = (\sum D_{i-1})C_p^0\Delta t/R_i$$

式中 C_p^0 ——第 i 效温度下水的比热, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。

(7) 第 i 效产生的二次蒸汽的温度

$$T_i = T_0 - i\Delta t$$

(8) 第 i 效蒸发器传热温差

$$\Delta t_i = T_{i-1} - t_i$$

(9) 第 i 效浓缩液出口浓度

$$C_i = C_0 G/G_i$$

(10) 第 i 效蒸发出的蒸汽中给第 $i+1$ 效蒸发器的加热蒸汽量 (考虑淡水闪蒸的第 i 效的二次蒸汽量)

$$W_i = D_i + D'_i - E_i$$

最后校核计算结果 $\sum D_i$ 是否与所要求的淡水产量 D 相等, 如果不等, 再输入一个造水比 ϵ , 重复以上计算步骤, 直到二者之差小于一个给定值, 可认为相等, 这时可以确定所有物料流和热流的数值。以上是最基本的计算步骤, 如流程有变化可编出相应的程序。根据给定数据计算结果列于表 3-1, 可以看到 $D = 83.3 \text{ t/h}$, 而 $\sum D_i = 83.255 \text{ t/h}$, 二者可以看作



相等。

表 3-1 各效参数的计算结果

项 目	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t/^\circ\text{C}$		118.70	109.23	99.76	90.31	80.86	71.43	62.01	52.61	43.23
P_i/kPa	248.4	190.4	139.5	100.5	70.90	49.03	33.15	21.87	14.02	8.73
$C_i/\%$ (质量)	3.13	3.40	3.71	4.06	4.46	4.92	5.46	6.10	6.87	7.81
$E/(\text{kg/h})$		2435	2409	2383	2359	2335	2312	2289	2267	2246
$D_i/(\text{kg/h})$		0	198	382	554	714	864	1003	1134	1255
$\Delta t_i/^\circ\text{C}$		0.514	0.560	0.613	0.674	0.744	0.826	0.923	1.039	1.180
$T/^\circ\text{C}$	127.2	117.68	108.17	98.65	89.13	79.62	70.10	60.58	51.07	41.55
$\Delta t_i/^\circ\text{C}$		8.50	8.46	8.40	8.34	8.27	8.19	8.09	7.98	7.84
$D_i/(\text{kg/h})$		11105	10564	10066	9602	9166	8755	8366	7993	7636
$\sum D_i/(\text{kg/h})$		11105	21669	31735	41337	50504	59260	67625	75618	83255
$G_i/(\text{kg/h})$	139000	127783	117218	107152	97551	88384	79628	71263	63270	55633
$W_i/(\text{kg/h})$		8669	8353	8065	7797	7546	7308	7080	6860	6646

4. 传热及流体阻力计算

为了确定蒸发器及预热器的传热面积和结构，必须进行传热计算和流体阻力计算。各效蒸发器和预热器的热负荷及传热温差上面已求得，只要有总传热系数 K_i 的数据即可以求传热面积。获得 K_i 有两种方法：①在类似设备上取得 K_i 的测定值，做出 K_i 随温度变化的曲线，为了便于计算可把它整理成公式 [详见 (三)]；②根据同类设备上的个别数据反推出壁和垢层的热阻，按式 (3-9) 计算。

对于降膜式蒸发器（包括 VTE 和水平管降膜蒸发 HTE），液膜流速是很重要的数据。在一定操作条件下有一个最小液膜速度，小于这个数值，即会出现所谓“干点”，从而破坏正常操作。这是一个临界点，根据实验对于水在双沟槽管内流速大约为 $700 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{h})$ ，在光滑管内流速大约为 $200 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{h})$ 。在设计时要比这个数值高一些，以保证安全操作。

为了选择泵的扬程，要计算预热器的流体阻力，包括管道阻力和局部阻力，还要克服第一效的静压。这些计算与通常的化工计算基本一样。

二、有关海水蒸发的基本概念和部分物性数据

（一）溶液的蒸汽压与沸点、沸点升高 (BPE)

以水的蒸汽压和温度进行标绘，如图 3-9 所示可得曲线 AB，也即温度高时，蒸汽压也大。

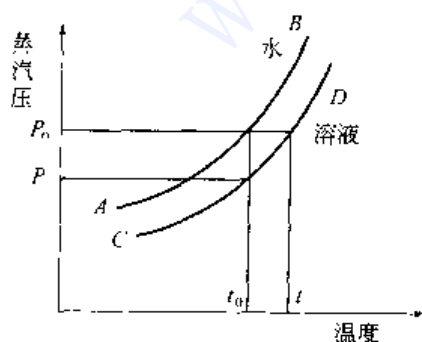


图 3-9 溶液的蒸汽压

但是对溶液而言，例如海水，其蒸汽压和温度的关系则如曲线 CD 所表示的，略低于 AB。当然浓度越大，则 CD 的位置越偏下。溶液的蒸汽压比相同温度下水的蒸汽压为低，这叫做溶液的蒸汽压下降现象。前人通过大量实验，证实蒸汽压下降 $(P_0 - P)$ 是和溶液的浓度成正比，而且有定量的关系。溶液蒸汽压下降的现象可以简单解释为不挥发的溶质分析干扰了溶剂分子的活动，从而使溶剂分子逸出（即气化）的倾向有所减少，故 P 小于 P_0 。当然各种不同溶质的溶液蒸汽压下降也不一样。

既然有蒸汽压下降的现象，在同一压力下溶液的沸点必然要高于溶剂，也即海水的沸点



比淡水要高一些。例如在一个大气压下,水的沸点为 100°C ,海水的沸点升高和它的浓度有关:4%的海水沸点升高为 0.609°C ;6%的海水沸点升高为 0.949°C ;8%的海水沸点升高为 1.322°C 。

沸点升高现象对蒸发过程和海水淡化来讲是应该重视的一个问题。例如用 110°C 的加热蒸汽去蒸发 6% 浓度的海水,那么虽然操作压力为一个大气压,但由于海水的沸点不是 100°C 而是 100.95°C ,即蒸发器的温差不是 10°C 而是 9.05°C ,所以传热的推动力 Δt 就小了 10% 左右。另外,出来的二次蒸汽应该是 100.95°C ,但这样形成的蒸汽是稍有过热的,因为在一个大气压下的饱和蒸汽应该是 100°C ,引到下一效作为加热蒸汽时,还是要降到 100°C 才能冷凝,并非是 101°C 左右的加热热源,所以对传热温差还是不利的。

(二) 闪蒸

闪蒸和普通蒸发器的不同,主要在于沸腾蒸发时不是靠外来的热源加热而是利用自身的显热进行蒸发,蒸发不在金属管壁上进行,而是在闪蒸室进行。实际上,还是在蒸发之前用外来热源如一定温度的蒸汽进行加热,但并不沸腾,然后通往闪蒸罐,罐内的压力维持在一定真空度下,这样进来的热溶液就处于一种过热的状态,因此产生闪急蒸发,简称闪蒸。至于多级闪蒸不过是充分利用温度差,将热溶液的降温分为若干级,在若干个串联的闪蒸釜内逐级进行闪蒸,当然各级闪蒸釜的压力也是逐级降低的。而在多效蒸发过程中,由于效间压力的降低,使由上一效进入下一效的浓海水和淡水均发生闪蒸,虽然闪蒸的量占各效的总蒸发量很小,但仍不能忽略该过程对传热面积的影响。

(三) 海水的物性数据

有关海水的物性数据详见图 3-10~图 3-15。

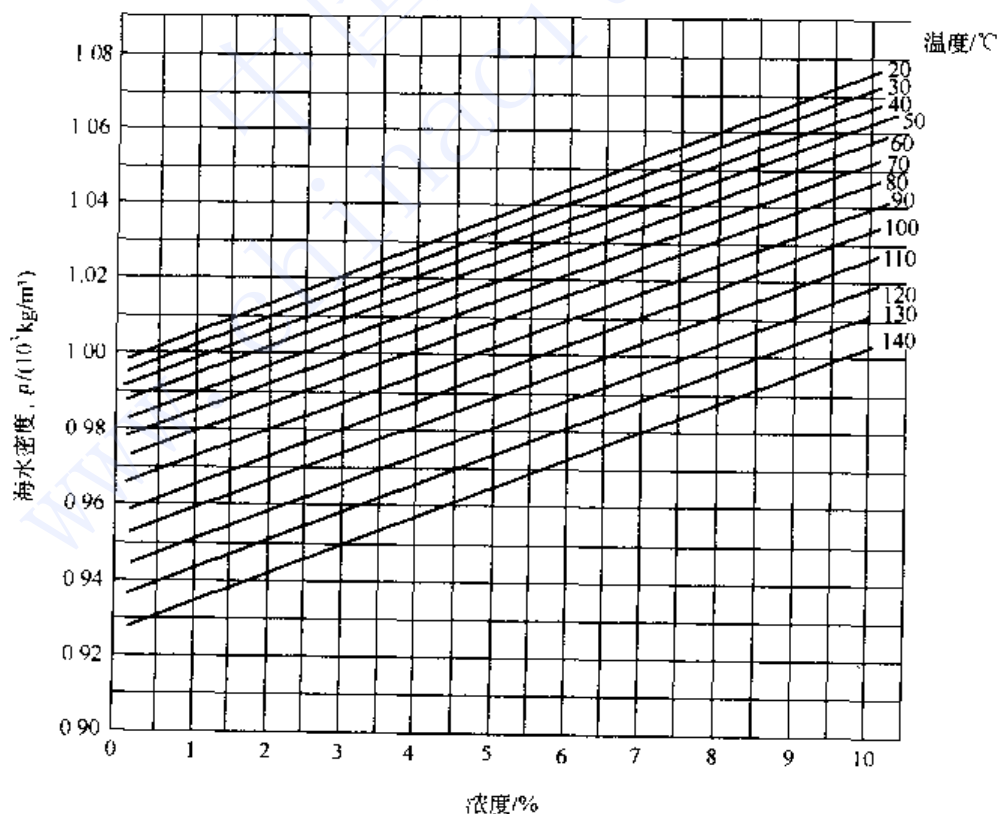


图 3-10 海水的密度^[26]

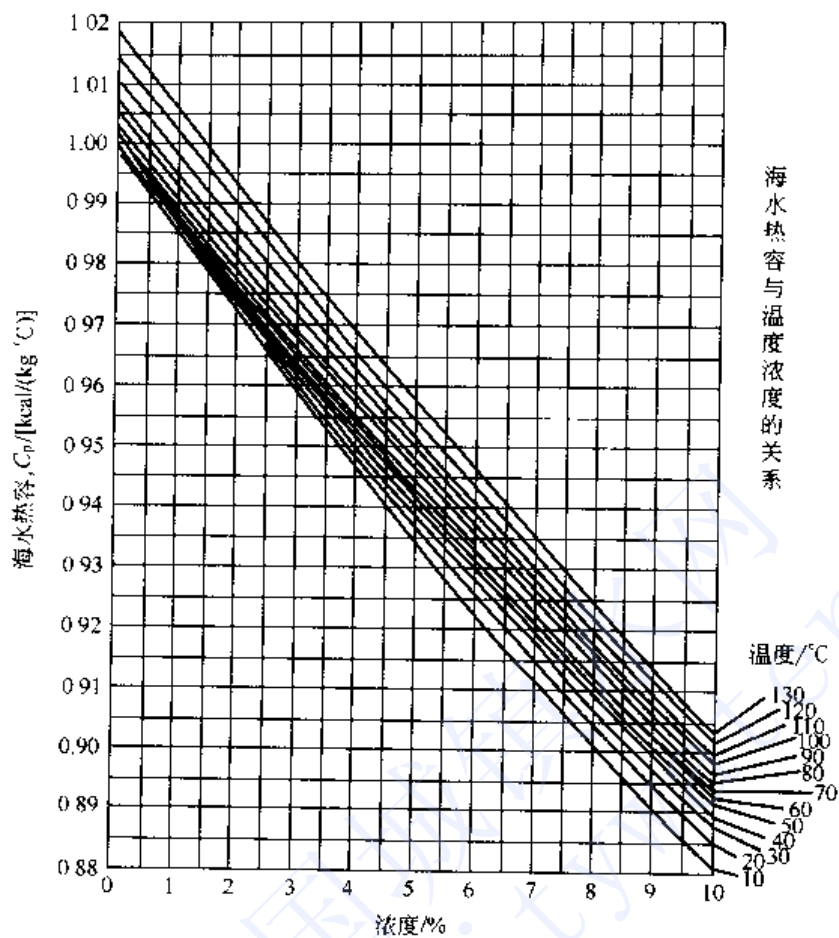


图 3-11 海水的比热^[27]

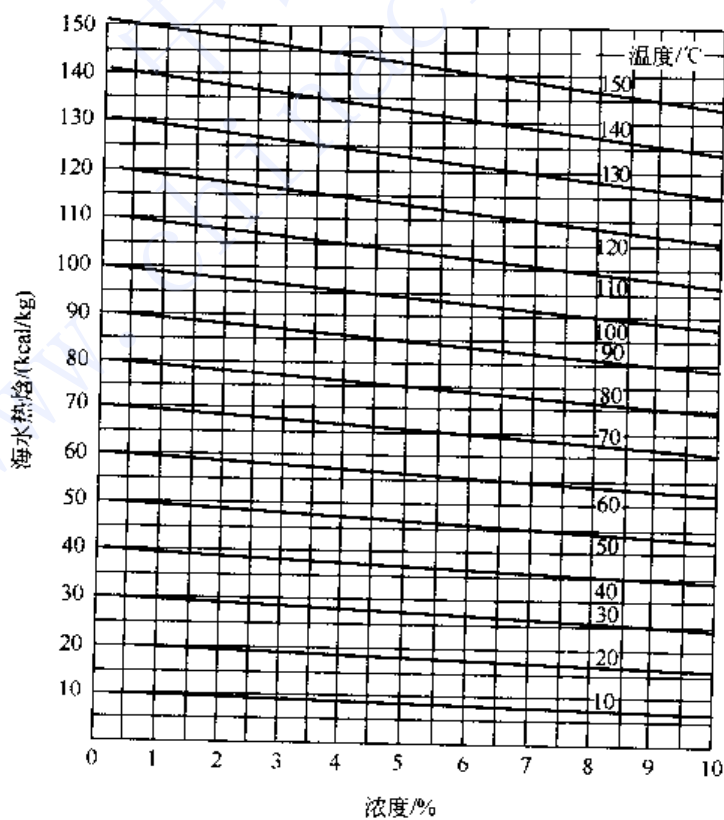


图 3-12 海水的焓值^[27]

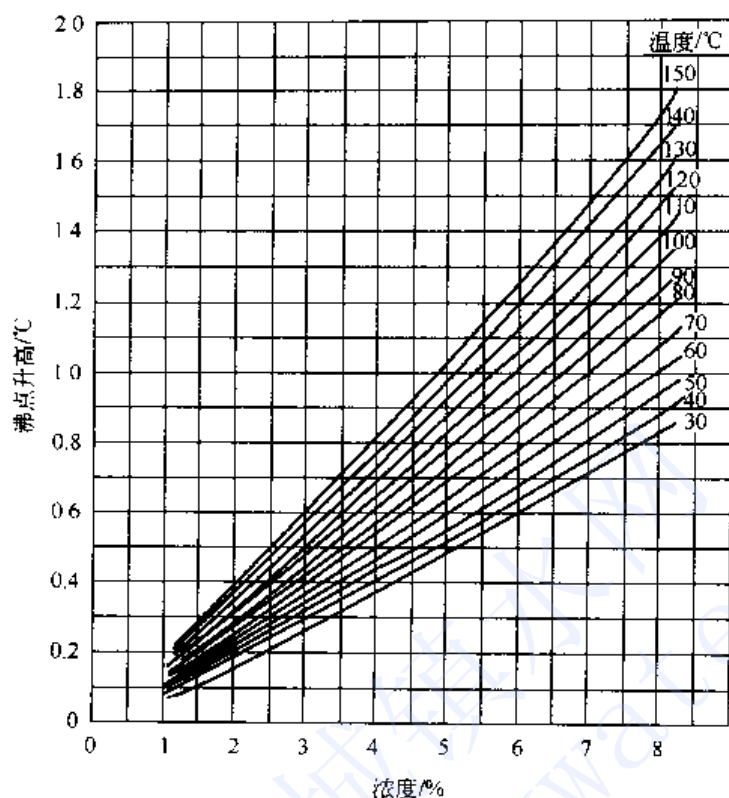


图 3-13 海水的沸点升高^[28]

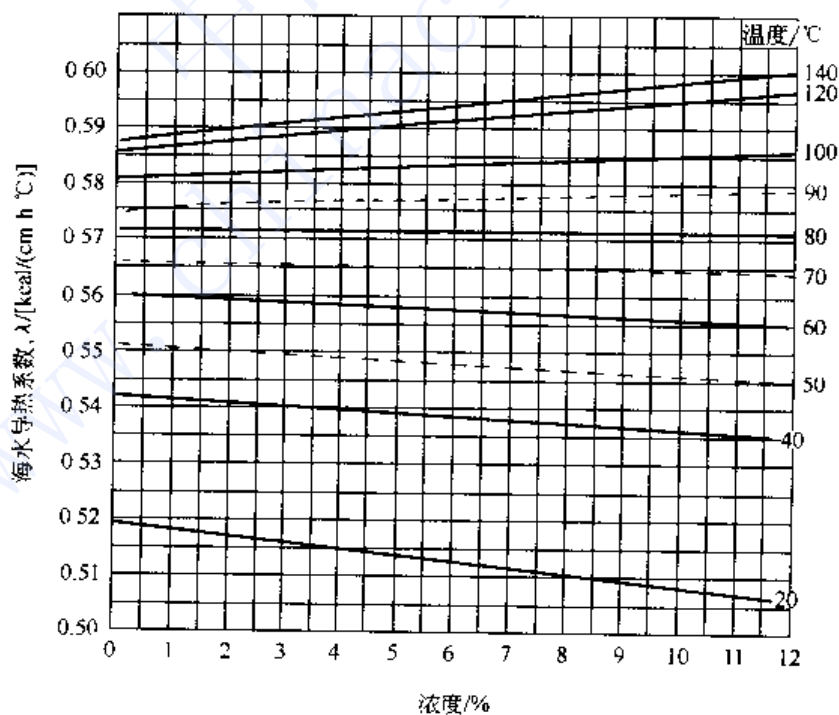


图 3-14 海水的导热系数^[29]

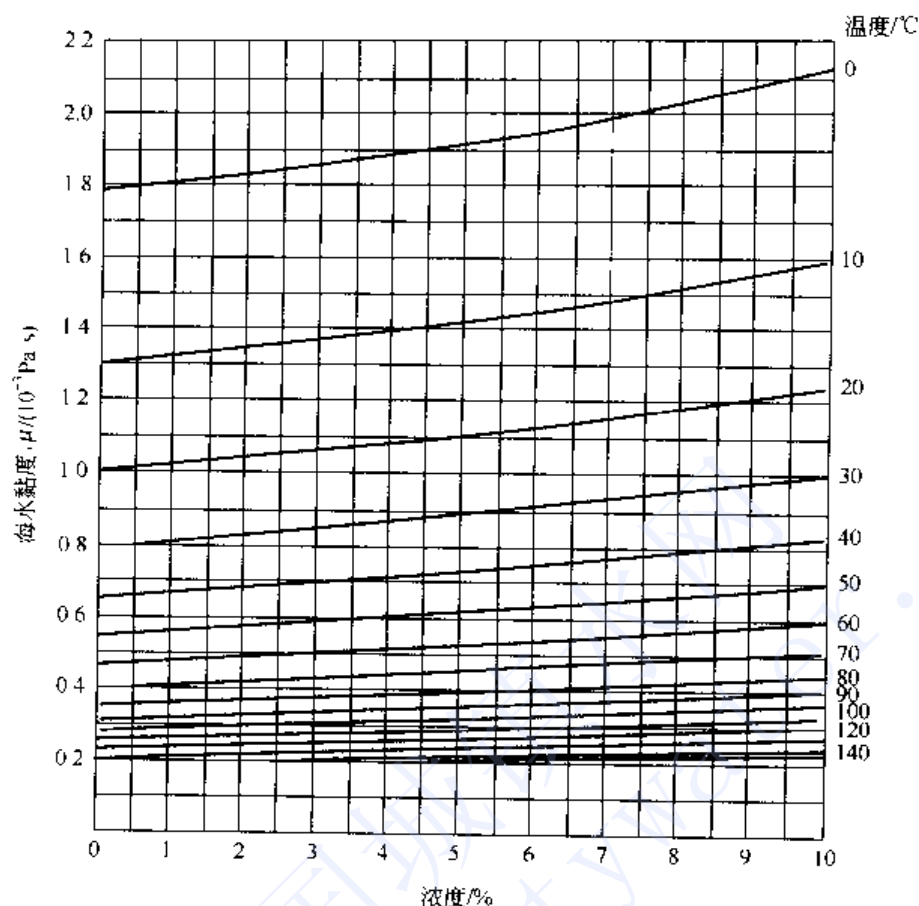


图 3-15 海水的黏度^[30]

第三节 多效蒸发过程流程和设备

多效蒸发有很多优点，当然也有缺点。它的优点和缺点一般都是与多级闪蒸（MSF）比较而言的。

多效蒸发有如下的优点^[1]。①多效蒸发的换热过程是沸腾和冷凝传热，是相变传热，因此传热系数是很高的。例如材质为黄铜，光滑管的总传热系数可达 $3000 \sim 3850 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，而强化传热表面双沟槽管可以达到 $7200 \sim 10300 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。以上是用海水做的数据，如果与蒸发淡水相比，则这个数值稍低一些。当然用导热系数较小的材料总传热系数也要下降。总的来说多效蒸发所用的传热面积比多级闪蒸少。②多效蒸发通常是一次通过式的蒸发，不像多级闪蒸那样大量的液体在设备内循环，因此动力消耗较少。例如竖直接管降膜蒸发生产每吨水消耗电力 $2.5 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 左右，水平管降膜塔式蒸发器只需 $1.0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 左右。而多级闪蒸每吨水需耗电 $4.0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 左右。③多效蒸发的浓缩比可以提高，因此制造每吨淡水所需要的原料水可以减少。④多效蒸发的弹性很大，负荷范围从 100% 变化到 25%，皆可正常操作，而且不会使造水比下降。

多效蒸发与多级闪蒸比较有以下缺点：①设备的结构比较复杂；②因为料液在加热表面沸腾，容易在壁面上结垢，需要经常清洗和采取防垢措施。

由于多效蒸发有很多优点，过程和设备变化灵活而且多样，所以在近十几年内发展很快，开发了许多新型高效的流程和设备。



一、多效蒸发流程的分类

多效蒸发的工艺流程主要有三种，顺流、逆流和平流^[1]。

(一) 顺流

顺流是指料液和加热蒸汽都是按第一效到第二效到第三效的次序前进。其特点是：①由于多效的真空度依次增大，也即绝对压力依次降低；故料液在各效之间的输送不必用泵，而是靠两邻效之间的压差自然流动到后面各效；②由于温度也是依次降低，故料液从前一效通往后一效时就有过热现象，也就是发生闪蒸，这样也可以产生一些蒸汽，即产生一些淡水；③对于浓度大，黏度也大的物料而言，后几效的传热系数就比较低；而且由于浓度大，沸点就高，各效不容易维持较大的温度差，不利于传热。但对海水淡化而言，问题不大，因为前后浓度都不高。

(二) 逆流

逆流是指进料流动的路线和加热蒸汽的流向相反。原料从真空度最高的末一效进入系统，逐步向前面各效流动，浓度越来越高。由于前面各效的压力比较高，所以两邻效之间要用泵输送。又因为前面各效的温度越来越高，所以料液往前面一效送入时，不仅没有闪蒸，而且要经过一段预热过程，才能达到沸腾。可见和顺流的优缺点恰好相反。对于浓度高时黏度大的物料用逆流比较合适，因为最后的一次蒸发是在温度最高的第一效。所以虽然浓度大，黏度还是可以降低一些，可以维持比较高的传热系数。这在化工生产上采用较多。

(三) 平流

平流是指各效都单独平行加料，不过加热蒸汽除第一效外，其余各效皆用的是二次蒸汽。适用于容易结晶的物料，如制盐，一经加热蒸发，很快达到过饱和状态，结晶析出，所以没有必要从一效将母液再转移到另一效。

在水处理过程中主要是要获取淡水，不需逆流和平流，而且逆流和平流没有顺流的热效率高。

二、多效蒸发设备的分类

多效蒸发设备的种类繁多，不同的物料，不同的浓度，可选用不同的蒸发器^[1]。

① 按蒸发管的排列方向可以分为垂直管蒸发器（VTE）和水平管蒸发器（HTE）。

② 按蒸发物料流动的类型可以分为强制对流蒸发器和膜式蒸发器，在膜式蒸发器中当液体经过分布装置之后就变成了自由流动。

③ 在膜式蒸发器中按流动方向又可分为升膜式和降膜式蒸发器。

④ 在降膜蒸发器中可以分为垂直管降膜和水平管降膜蒸发器。

⑤ 按各效组合的方向可以分为水平组合的蒸发器和塔式蒸发器。VTE 和 HTE 都可以组合成塔式蒸发器。

组成多效蒸发系统的蒸发器有多种型式，常用的有以下主要三种^[1]。

(一) 浸没管式 (ST)

该种蒸发器是加热管被盐水浸没的一大类蒸发设备。广义的浸没管蒸发器又有多种样式，有直管、蛇管、U形管以及竖管、横管等结构。盐水在蒸发器中的流动方式有自然对流循环和强制循环两类。这种蒸发器出现较早、操作方便，但结垢严重、盐水静液柱高、温差损失大，故效数不宜太多，一般在6效以下。近年来将强制循环蒸发器用于海水淡化，效数达到10效。图3-16为一个10效系统的强制循环蒸发器，系统的产水能力达到15000 m³/d，每个蒸发器的传热面积为1600 m²，前后各效分离器直径达到5~8 m。其它型

式的浸没管蒸发器广泛用于化工蒸发，一些电厂和舰船的脱盐与淡化亦有采用。但总的来说，这种类型的淡化装置目前采用得不多，原因之一是防垢除垢难度较大，就会使系统和操作复杂化；另一原因是传热系数不高，设备显得庞大。

(二) 竖管蒸发 (VTE)

这里是指管内降膜式蒸发器。其原理已示于图 3-1。此种蒸发器具有两个基本优点，一是因管内为膜状汽化，传热壁两侧都有相变，故传热系数高。且消除了盐水的静液柱所造成的温差损失。系统的造水比较高，目前一般设计的效数为 11~13 效，造水比可达 9~10。优点之二是盐水一次流过系统，原料水用量少，预处理费用低，输水动力省，因而操作费用较低。但此种蒸发器的结垢问题仍然不可忽视，特别是当液体分配不均或者水量不足时，在管的内壁可能形成干区，结垢的危险性增大。因此在防垢和清垢方面有较高的要求。一般说来，在这类蒸发系统中品种法不宜采用，主要靠化学法防垢加上温度、浓度的合理设计。

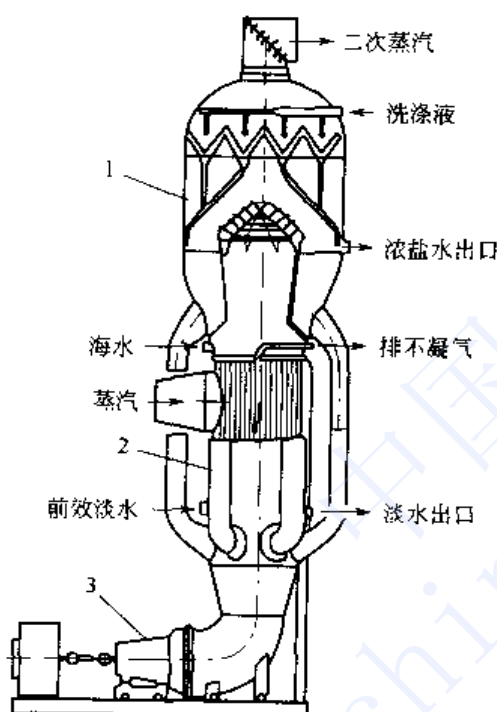


图 3-16 强制循环蒸发器

1—雾沫分离器；2—加热室；3—循环泵

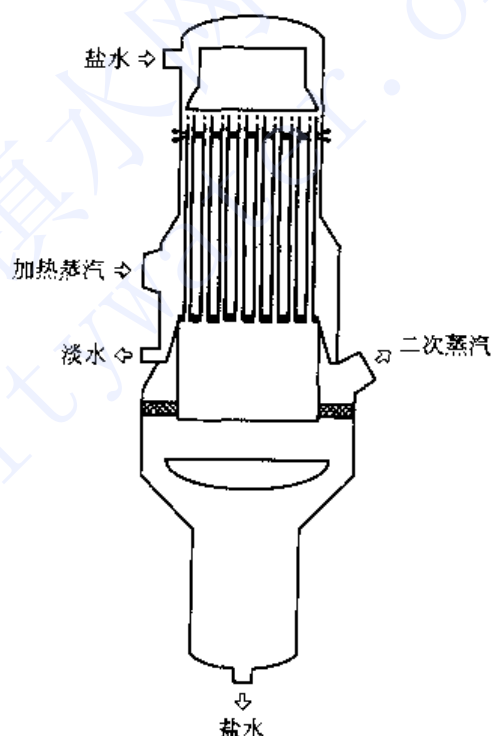


图 3-17 竖管降膜蒸发器

图 3-17 示出竖管降膜蒸发器的主要结构。蒸发器的顶部为盐水分布器，即将底部送上的盐水均匀地分布到每根管内，并形成液膜沿各管的内壁流下而实现薄膜蒸发。蒸发器的下部则是汽水分离室。

(三) 横管薄膜式 (HTE)

该种蒸发器是循环盐水通过喷淋装置在横管束的管外形成液膜，加热蒸汽（或前效二次蒸汽）在管内凝结。它具有与竖管降膜式相同的优缺点，但设备高度远比竖管降膜式为小，装置紧凑，所有各效的管束、喷淋管和汽水分离器都装在一个筒体中，因而热损失小，能耗低。近年来发展起来的铝合金管 HTE 蒸发器在许多国家引起重视。由于温度低，结垢和腐蚀都大大减轻，保证了较高的传热系数；此外汽相阻力小，又消除了静液头损失，传热温差可以很小，尤其适于使用低位热能。有的设计中，第一效的蒸发温度仅为 75~55℃，因此



与电厂低压透平的抽气连接是十分有利的。目前的单机装置规模达到 $20000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。每立方米淡水的总耗能量可与反渗透竞争，而水质优于反渗透。近年来，在海水淡化方面，横管降膜式或低温多效式的发展形势比竖管式更好。横管薄膜蒸发器的原理示于图 3-18。

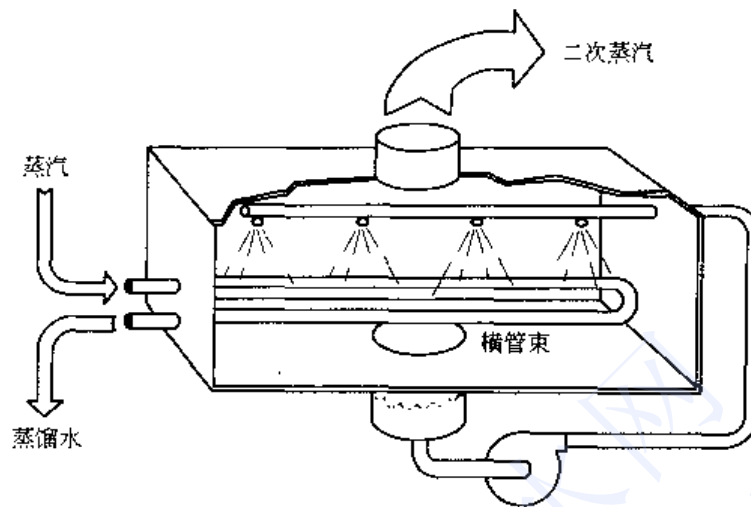


图 3-18 横管薄膜蒸发器的原理

图 3-19 示出一种横管降膜式低温多效蒸发装置的流程和结构原理。该装置又称多效蒸馏装置 MED，是由美国和以色列共同开发的^[31]。图示装置为七效，分两组循环。前六效为热回收效，最后一效为排热效。从排热效出来的冷却海水大部分排走，小部分作为进料回到第四、第五、第六效在管外进行降膜蒸发，经过这三效浓缩过的盐水再打入第一、第二、第三效继续蒸发，最后的浓盐水经浓盐水泵排出。蒸馏水则是从第一效开始依次流经各效由淡水泵送出。电厂汽轮机抽出的低压蒸汽进入第一效管程作为热源，并在管内冷凝后送回电厂的热力系统。

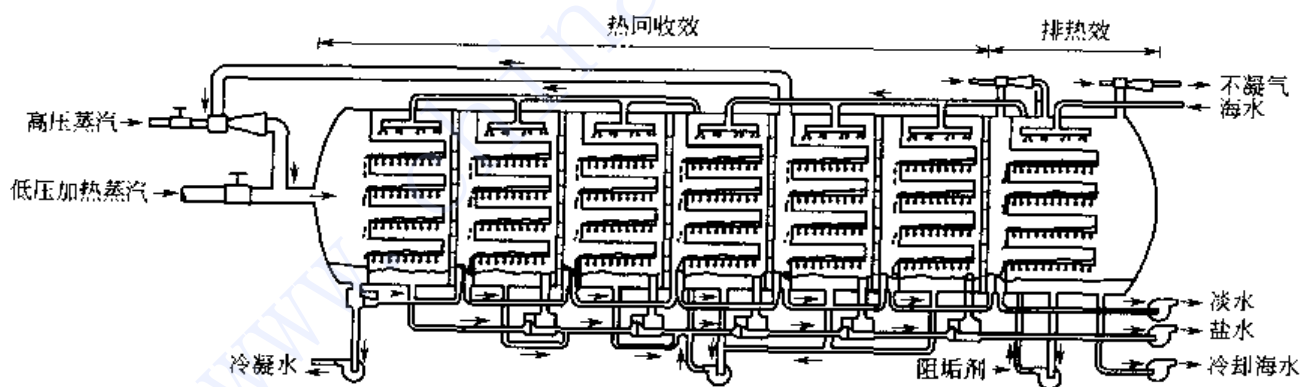


图 3-19 低温多效蒸馏装置

三、脱盐常用的几种蒸发器

(一) 升膜多效蒸发装置

在垂直管中蒸发的溶液从管下部进入，在上升的过程中被加热，形成了气液两相流，最后形成了环状流动。升膜蒸发器的特点是不需把料液用泵输送到上部，而是以加热蒸汽的热能转化为动能，使液体上升。由于液柱的静压和两相流动的阻力，在管的下部沸点升高较大，因此需要提高加热蒸汽的温度和压力，这是升膜蒸发器的缺点。为了克服这个缺点，最近几年开发了一种泡沫式升膜蒸发器。在蒸发液体中加入发泡剂，蒸发时在管中充满了泡



沫，这时液柱的压力很小，对溶液的沸点上升影响很小，而且传热系数比通常升膜蒸发器大，这样显著地提高了热效率。图 3-20 是升膜多效泡沫蒸发器的流程图。加热蒸汽从第一效加入，海水首先进入最终冷凝器，把末效的二次蒸汽全部凝结下来。然后海水一部分排弃，一部分做为进料，依次经过各效的预热器后进入加热器，使原料加热到第一效的沸点温度，再逐效蒸发。浓盐水从最后一效排放，各效收集的凝水和最终冷凝器的凝水合在一起作为产品淡水输出^[1]。

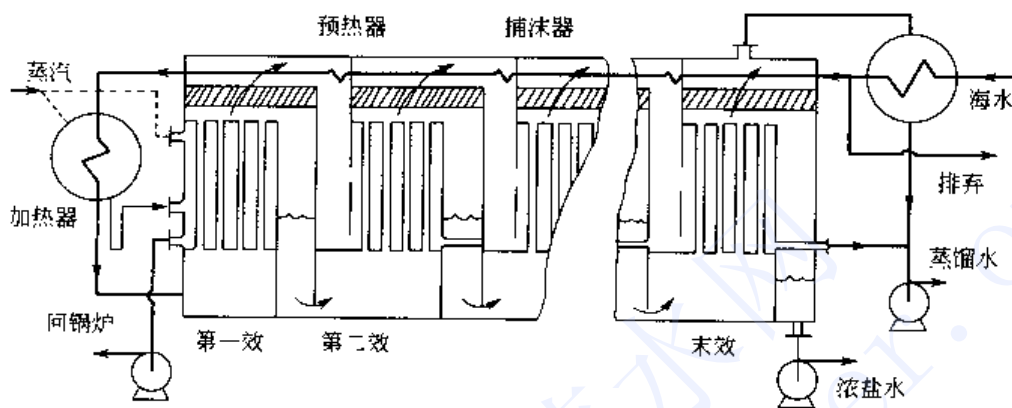


图 3-20 升膜多效泡沫蒸发器

(二) 垂直管降膜多效蒸发装置

图 3-21 为多效降膜蒸发装置的流程，是日立造船公司开发的，其容量为每天 1300 t 淡水，8 效水平排列，造水比为 6。由海水制得的淡水总固溶物含量为 10×10^{-6} 以下^[1]。

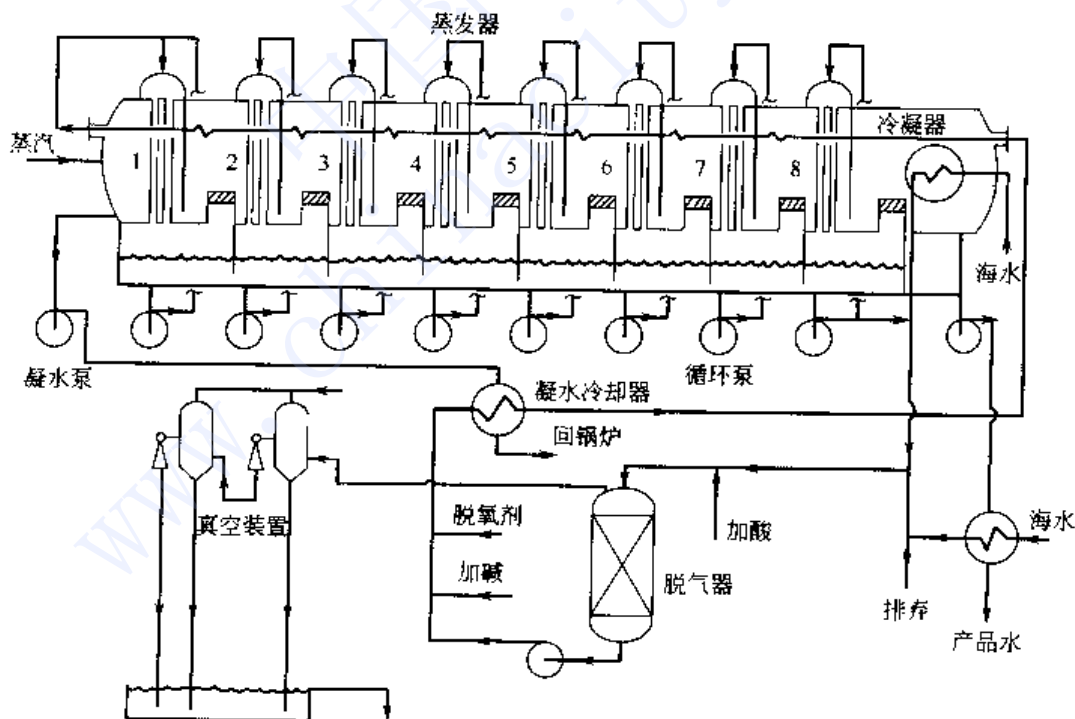


图 3-21 水平排列的多效降膜蒸发器

此装置与图 3-20 升膜蒸发不同的是每效有一个循环泵，它可以控制各效盐水循环量大致相等，不受浓液因逐效浓缩而流量减少的限制。因此可以设计使得各效传热面积相等，由于汽化潜热的增加和热损失，蒸发量逐渐减少；由于各效循环量可以自由变化，改善了多效

蒸发的操作；其另一个优点是不存在静液柱对蒸发的影响，所以 VTE 降膜要求加热蒸汽的温度、压力较低，是一种节省热能的设备。

为了简化设备，减少占地和能耗，多效蒸发目前有向采用塔式设备和大量增加效数、大幅度提高造水比（蒸发比）的方向发展的趋势。1978 年 3 月，在意大利的南部建成一套日产淡水 1440 t 的塔式 VTE 装置。经过五年的正常运转，于 1982 年 10 月，该地又建成了一套日产淡水 2400 t 的 12 效塔式 VTE 装置，其内部结构示意图 3-22^[32]。另外，近年来有人采用类似结构，针对美国南加州的大城市设计了一套日产 30×10^4 t 淡水的 30 效塔式 VTE 装置，预计投资为 3000 万美元^[33]。

（三）水平管降膜多效蒸发装置

水平管降膜蒸发器是 20 世纪 70 年代发展起来的新型蒸发器。对于光滑管而言，水平管的传热系数三倍于闪蒸，二倍于竖直管蒸发装置。同时显著地降低了空间高度，增加了传热有效温差。

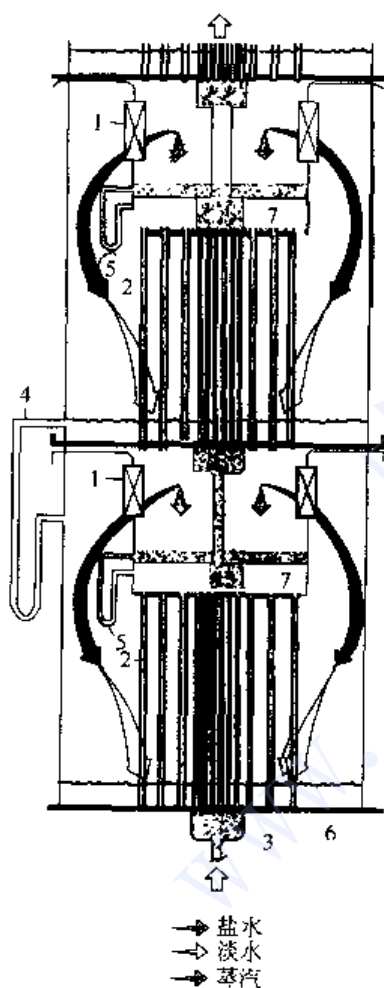


图 3-22 塔式 VTE 装置

内部结构示意图

1—除沫器；2—竖管蒸发器；3—海水预热器；4—淡水 U 形管；5—盐水 U 形管；6—下部管板；7—上部管板

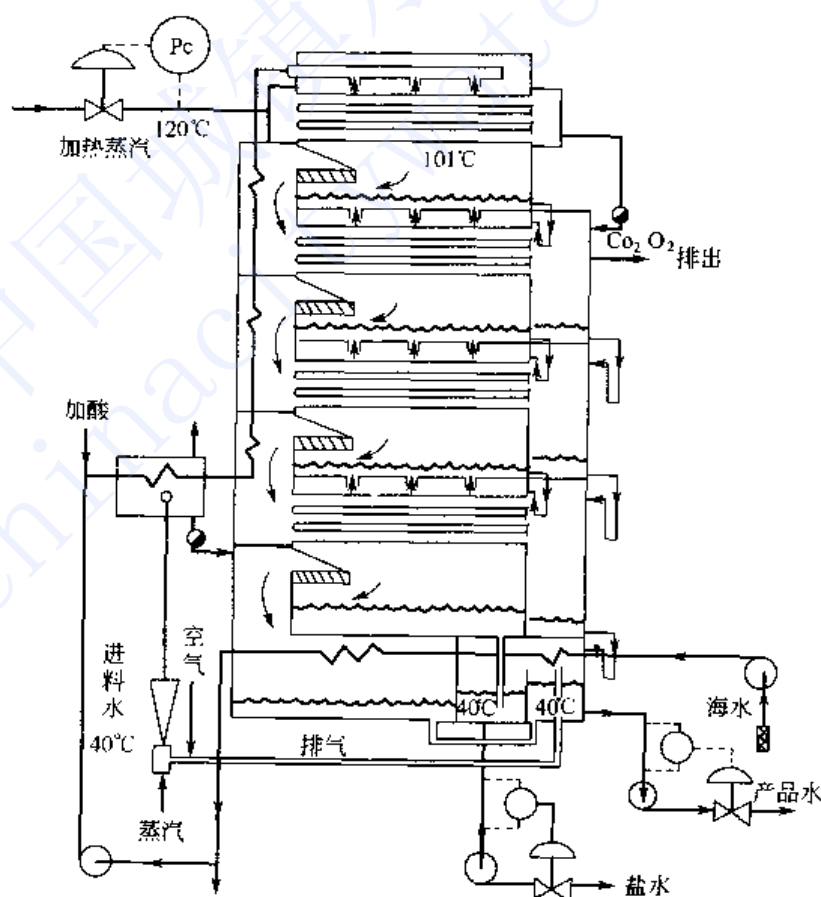


图 3-23 塔式多效水平管降膜蒸发器

水平管多效蒸发装置可以横向组合，也可以纵向组合做成塔式蒸发器。由于管束水平排



列高度小，因此组合成塔式总高度最小，占地面积也最小；同时泵的输送功率也可以显著减小，比 VTE 塔式蒸发器节省动力。

图 3-23 是日本笹仓公司生产的一种塔式多效水平管降膜蒸发器的示意图^[1]，有系列化产品，每台生产能力为每天 500~10000 t 淡水。

以色列 IDE 公司开发的一种 HTE（见图 3-19）^[31]，在低温下操作，各效集中在一个水平的圆筒中，节省了流体输送功。装置的造水能力 1.7×10^4 t，发电 5 MW，最高操作温度 62.9℃，共 7 效，造水比可达 5.8~6.2，折合电耗 9.4~8.2 kW·h/m³。它的加热蒸汽是从透平中抽出来的，压力很低，所以蒸汽的价格也低。由于温度低还带来不少优点：散热少，阻垢剂用量少，设备材料的腐蚀减轻，全装置都用铝材，节省了投资。由此装置可放大设计成发电 550 MW，造水 21.2×10^4 t 的大型双目的工厂，能耗可下降到 7 kW·h/m³，水价降到 0.5 美元/t（1986 年计算）。

容量为每天 2000 t 的 MSF 和 HTE 各项指标比较如表 3-2^[1]。

表 3-2 MSF 和 HTE 的比较

项 目	MSF	HTE	项 目	MSF	HTE
生产能力/(t/d)	2000	2000	动力消耗/%	100	44
操作弹性/%	70~100	25~100	占地面积/%	100	20
	(有调节机构)	(自动调节)	装置质量/%	100(长管式)	77
硫酸消耗量/%	100	90	造价/%	100	75

从表 3-2 可见，HTE 的各项指标均比 MSF 优越。但 MSF 的突出优点是防止结垢，操作可靠。可是 HTE 可利用低温热源，在较低的温度下操作，结垢问题对操作的威胁并不大。

参 考 文 献

- 1 于世昌 化工百科全书第六卷海水淡化. 北京: 化学工业出版社, 1994. 665~697
- 2 天津大学化工原理教研室编. 化工原理. 上册. 第二版. 天津: 天津科学技术出版社, 1987. 260~345
- 3 (日)尾花英朗著. 热交换器设计手册. 徐忠权译. 北京: 石油工业出版社, 1981. 650~750
- 4 Butterworth D, Hewitt G F 编. 两相流与传热. 陈学俊, 陈听宽, 曹柏林译. 北京: 原子能出版社, 1985. 220~225
- 5 Chato J C, Heating J. Refrig. Aircond. Eng. 1962, 4: 52
- 6 Nusselt W Zeitschrift Des Vereines Deutscher Ingenieure. 1916, 60: 541~575
- 7 杰姆斯·苏塞克著. 传热学. 俞佐平, 裴烈钧等编译. 北京: 人民教育出版社, 1981. 210
- 8 Warren M Rohsenow, Harry Y Choi Heat, Mass and Momentum Transfer. 1961. 245
- 9 Dukler A E. Chem Eng Prog Symposium Series, Heat Transfer 1960, 56: 22
- 10 德意志联邦共和国工程师协会工艺与化学工程学会编. 传热手册. 化学工业部第六设计院译. 北京: 化学工业出版社. 1983. 406~410
- 11 Nusselt W Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. 1923, 67: 206~210
- 12 Sinck J R, Young E H. Chem Eng Prog. 1962, 5: 426~429
- 13 Chun K R, Seban R A. J Heat Transfer. 1971, 93: 391
- 14 Moalem D, Sideman S, Semiat R. Desalination. 1977, 21: 51~58
- 15 Slesarenko V, Gydarov V. Desalination. 1979, 30: 375~383
- 16 Slesarenko V Desalination. 1980, 33: 251~257
- 17 Barba D, Felice R DI. Desalination. 1984, 51: 325~333
- 18 Slesarenko V Desalination. 1991, 81: 407~417
- 19 El-Nashar Ali M, Qamhiyeh A A. Desalination. 1995, 101: 231~243



- 20 El-Nashar A M, Qamhiyeh A A. Desalination. 1990, 79: 65~78
- 21 Yung D, Lorent J J. Vapor/Liquid interaction and entrainment in shell and-tube evaporators. ANL-OTEC-78-2, USDOE Division of Solar Energy. 1978, 6
- 22 David Maron Moalem, Samuel Sideman, Abe E Dukle. Desalination. 1978, 27: 117~127
- 23 Toyama S, Aragaki T, Sato T, et. al.. Desalination. 1983, 45: 289~294
- 24 许莉, 王世昌等. 化工学报. 2002, 53 (6): 555~559
- 25 许莉, 王世昌等. 化工学报. 2003. (待发表)
- 26 Desalination. 1972, 10, [4], 329
- 27 Jour Chem Eng Data. 1970, 15, [2], 246
- 28 Jour Chem Eng Data. 1965, 10, [3], 254
- 29 第3届国际海水淡化会议论文集. 1970, Vol. 1, 31~39
- 30 Desalination. 1973, 13, [1], 37
- 31 Fisher U, Aviron A, Gendel A. Desalination. 1986, 55: 13
- 32 Tiraboschi P. Desalination. 1983, 45: 321~328
- 33 David W. Dean. Desalination & Water Reuse. 1995, 5 (1): 11~16



第四章 压汽蒸馏与太阳能蒸馏

在大多情况下，压汽蒸馏和太阳能蒸馏是与多效蒸发过程相结合的，因此本章重点介绍两者的基本特点及其在多效蒸发过程中的应用。

第一节 压 汽 蒸 馏

一、压汽蒸馏的原理及特点

蒸发过程所产生的二次蒸汽具有较高的焓值，将其轻易冷凝或排掉是很浪费的。利用的

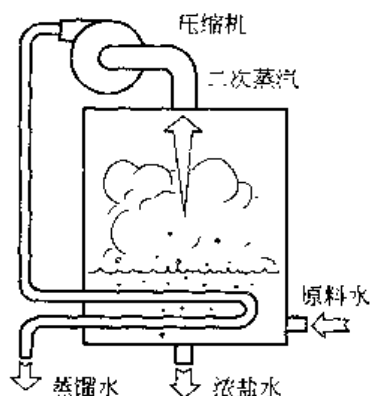


图 4-1 压汽蒸馏 (VC) 原理

方法有二：一是如前面多效蒸发和多级闪蒸那样直接重复利用；二是进行压汽式蒸馏 (VC) 或热泵蒸发。即根据任何气体被压缩时温度升高这一特性，将蒸发器中沸腾溶液 (或海水) 蒸发出来的二次蒸汽通过压缩机的绝热压缩，提高其压力、温度及热焓后再送回蒸发器的加热室，作为加热蒸汽使用，使蒸发器内的溶液继续蒸发，而其本身则冷凝成水，蒸汽的潜热得到了反复利用。原理见图 4-1^[1]。

就蒸发工艺而言，蒸发过程所消耗的绝大部分热量都用于提高海水的热焓，使其汽化，而高热焓的二次蒸汽未加以充分利用，即使多效蒸发过程，末效高热焓的二次蒸汽也被废弃。

从热力学观点来看，即使多效蒸发其热功效率也相当低。而蒸汽压缩蒸馏克服了该缺点，也就是只靠压缩蒸汽所产生的热而不需要另外供给加热蒸汽即可进行蒸发操作，同时利用换热器使待处理的物料充分回收冷凝水和浓缩液的热量，使热功效率大大提高。如图 4-2 所示，当蒸汽由 1 大气压压缩至 1.2 大气压时，压缩机所做之绝热功为 $6.8 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ，理论热功效率达到 80%，尽管实际热功效率较低，但大型蒸汽压缩蒸馏过程的热功效率也达到 40% 左右。由此可见蒸汽压缩蒸馏海水淡化过程具有其它蒸馏海水淡化方法难以相提并论的技术优点。

假定在常压下蒸发，传热温差为 5°C ，则对二次蒸汽进行压缩时理论上只需使其温度升高 5°C 左右，对 1 kg 二次蒸汽而言，压缩机只提供给蒸汽 $8 \sim 9 \text{ kJ}$ 的能量，就可使这 1 kg 蒸汽的汽化热 (2244 kJ) 得以重新使用。可见其经济效益是很高的。当然实际系统的省能值并不会这么高，各种损失 (如盐水沸点升高、系统散热、进出的物料的热量差以及机械损失等) 还将大大增加压缩机的实际耗能量。但总的来说，压缩式蒸馏还是属于节能过程。

压缩比直接影响蒸发器冷凝-蒸发传热推力的大小。从理论上讲，希望压缩比增大，这

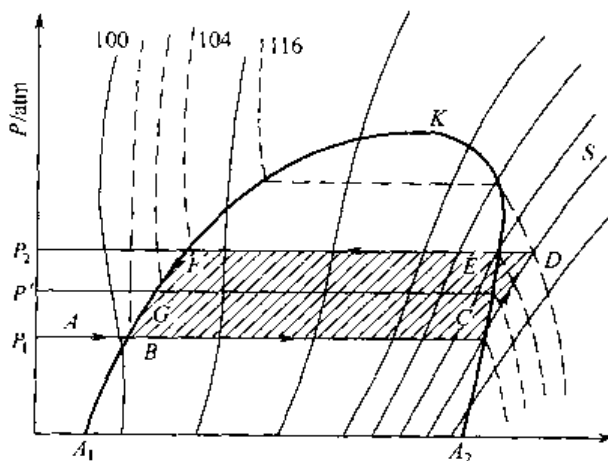


图 4-2 蒸汽压缩蒸馏 $P-i$ 图



样可减少蒸发器的传热面积。从蒸发器相变传热要求出发,最理想的压缩过程是沿蒸汽焓熵图($i-s$) (见图 4-3) 的饱和线 AB 进行,但一般无冷却压汽机的压缩过程是沿等熵线 AC 进行,而实际压缩过程又受绝热效率的影响,沿 AD 线进行。可见,压缩比增大,会引起过热度和熵的增大,并导致功耗剧增,此外还会影响压汽机的正常运行,产生大的噪音。为消除过热度和改善压缩过程,可在蒸汽进口端加温,使压缩过程线变为 $A'B$ 。根据压缩比试验表明,在实际应用中,选用压缩比为 1.2,相应的饱和温差为 $5 \sim 7^\circ\text{C}$,是比较合理可靠的^[2]。

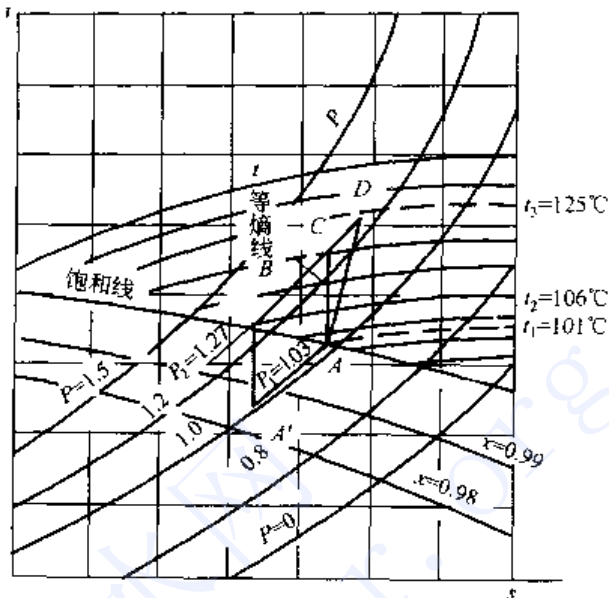


图 4-3 压缩过程

压汽式蒸馏设备简单、紧凑,在特定条件下具有良好的节能效益,等效造水比可达 15。能源单一方便,只用电能,且不需冷却水。适用于水源缺乏和供汽不便的地方,以及中小规模的废水处理、化工蒸发和蒸馏水生产等。但其机器维护不易,结垢较重。加上我国电费较高,常出现省能不省钱的结果,故目前虽然国外十分活跃,但国内采用者尚不多见。

二、压汽蒸馏的高速发展

VC 早已被人们发明,但是在 20 世纪 70 年代以前的 30 年中发展很慢。70 年代初开始迅速发展,其原因可以归纳为以下几点^[3]。

① 压汽技术的提高,特别是高效离心式压缩机的出现,克服了罗茨式压缩机重量大、速度不能提高、大型化困难等问题。

② 密封技术的进展保证了压缩机的可靠运行和水的质量。

③ 传热技术的提高为 VC 创造了必要条件。新型蒸发器的传热温差不断减小,压缩机可在低压比下工作,不仅节省了电能,而且结构上也可简化,使人们看到 VC 在节能方面的潜力。

④ 能源危机使人们不得不更珍惜能源。

VC 可分为机械压缩 (MVC) 和热压缩 (TVC) 两类。

(一) 机械压缩

它是用压缩机吸引二次蒸汽,一般适用于中小规模 (日产淡水几百吨)。其压缩机有离心式、罗茨式以及螺杆式等。机械压缩式压汽蒸馏原理见图 4-4。在正常运转时,机械压缩蒸馏装置蒸发所需的能量基本上是从压缩功获得,通常只需提供很少的补充热量。

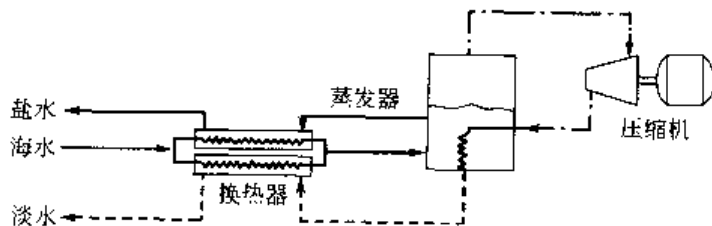


图 4-4 机械压缩式压汽蒸馏原理

图 4-5 是一种典型的单效 MVC,这是日本笹仓公司在中东阿联酋使用的实例。它用燃



气轮机发电驱动，用废气提供 MVC 辅助热源，节能效果很好，现场实测数据如表 4-1。同时与 MSF 和 RO（反渗透）比较^[4]。一些作者对各种脱盐方法进行了详细分析，认为 MVC 造水成本最低^[5,6]。

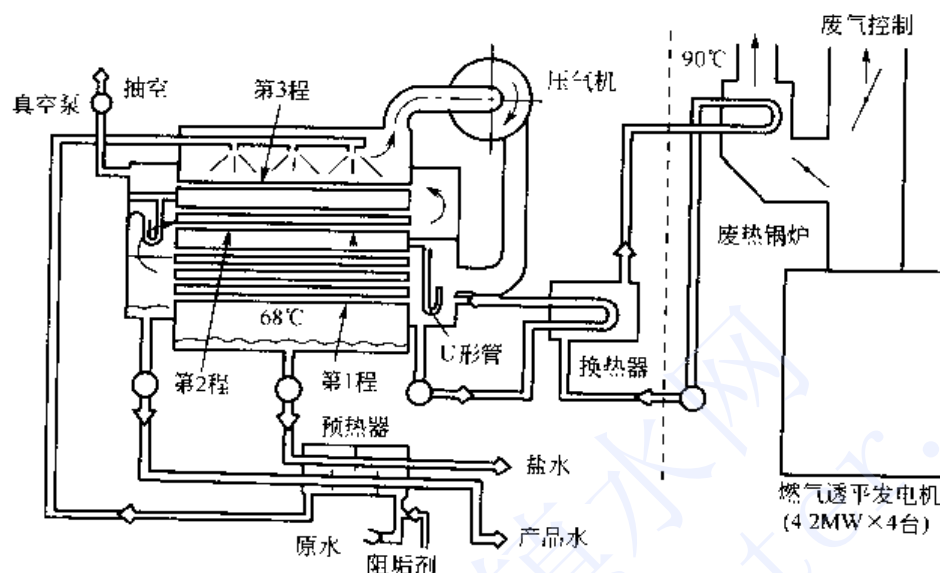


图 4-5 低温压汽蒸馏与燃气透平组合

表 4-1 中小型 MVC 与 MSF、RO 的比较

能 耗	低温 MVC	MSF	RO
装置容量/(m ³ /d)	206	1200	300
加热蒸汽量/(kg/m ³)		125	
废热用量/(kJ/m ³)	22860		
用电量/(kW·h/m ³)	88.81	3.8	12.6
总能耗(以电计)/(kW·h/m ³)	11.43	37.34	12.6
总能耗(以热计)/(kJ/m ³)	102920	369600	113420

机械压缩式压汽蒸馏技术还可用于多效蒸发系统（图 4-6）。

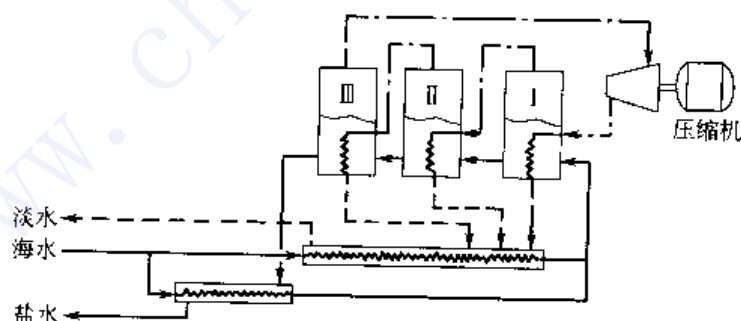


图 4-6 多效压汽蒸馏原理

法国 Sidem 公司开发了一种低温多效压汽蒸馏，设备更紧凑，电耗进一步下降（图 4-7）^[7]，以 4C 型为例，其日产淡水 1500 t，最高操作温度为 62.5℃，电耗为 11 kW·h/m³。该设备高经济性能的主要原因在于：①有高效的水平管蒸发器；②低温操作对外界散热少；③由于组成多效，压缩机的体积可以减少。

（二）热力压缩

它是用高压蒸汽在喷射器中吸引二次蒸汽，达到低压蒸汽反复利用的目的，多用于大中

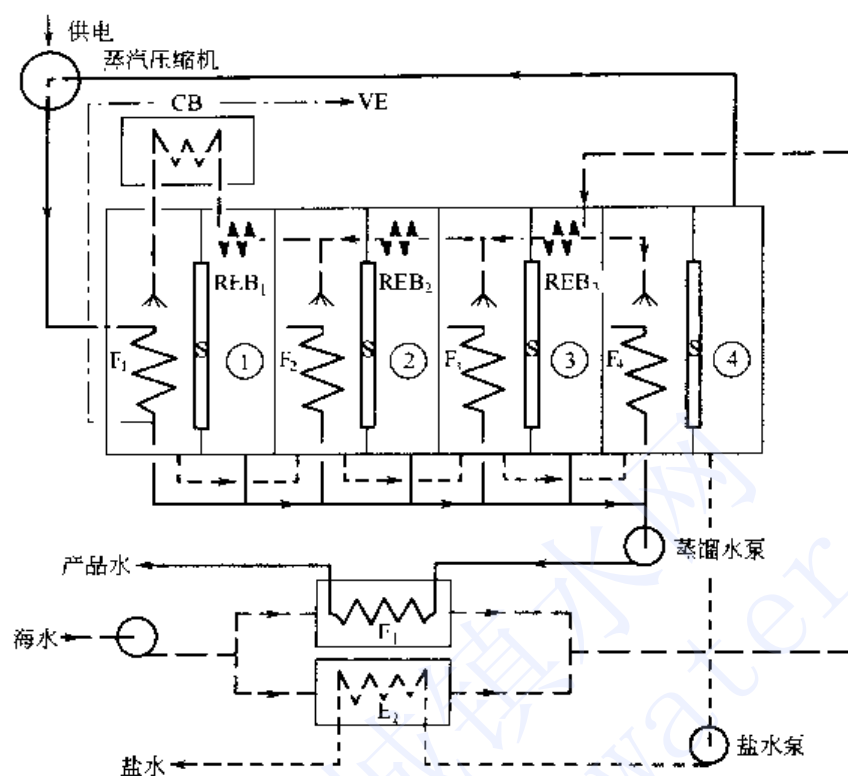


图 4-7 4C 型低温多效 MVC 装置

型规模，日产淡水可达千吨级。由于结构简单易行，近几年发展迅速。

热力压缩式蒸馏装置，需向系统提供较多的高参数蒸汽以驱动蒸汽喷射泵。因而除维持所要求的蒸发量之外，系统尚有多余热能供其它淡化装置使用。其原理见图 4-8。

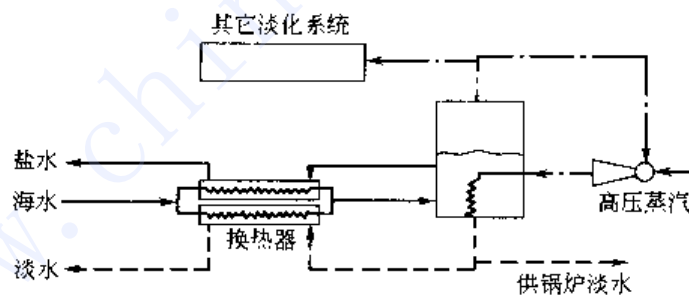


图 4-8 热力压缩式压汽蒸馏原理^[1]

热力压缩式压汽蒸馏技术同样可用于双效（图 4-9）和多效蒸发系统。1993 年 Adil^[8] 提出将多效蒸馏与热力压缩结合，即将蒸汽压缩升温，引入下一效作为加热蒸汽，可提高热利用率。他的研究表明，一个典型的 7 效或 8 效的水平管降膜蒸发器的造水比低于 8，而加上热力压缩单元（每效压缩比 1.25）后，造水比可达到 11；一个带压缩的 5 效蒸馏器与一个不带压缩的 9 效蒸馏器的性能相近。

表 4-2 是两套分别由法国的 Sidem 公司和日本的 Sasakura 公司开发的 TVC 系统的主要特性。该表显示两套系统的造水比和单位淡化水的能耗都比 MSF 系统的略低。然而，计算表明在相同的造水比和能耗下，TVC 系统所需的传热面积比 MSF 和 ME 都低。此外，TVC 系统的投资也明显低于 MSF 系统^[9]。

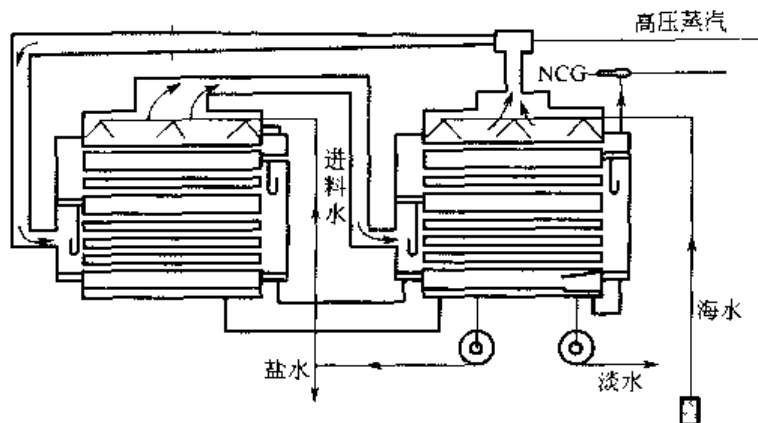


图 4-9 热力压缩双效蒸发系统

表 4-2 两套热力压汽蒸馏（TVC）系统的特性

主要数据	Sidem	Sasakura	主要数据	Sidem	Sasakura
装置容量/(t/d), (kg/s)	1500(17.36)	1500(17.36)	温度/℃	240	Saturated
动力蒸汽/(kg/h), (kg/s)	9000(2.5)	9710(2.7)	能量消耗/(kJ/kg)	389	391.2
造水比	6.94	6.436	有效能消耗/(kJ/kg)	101.9	110.3
蒸汽供给情况			比燃料消耗/(kJ/kg)	458.7	460.2
压力/ 10^5 Pa	5	8			

图 4-10 是一塔式 HTE 多效装置示意图^[1]。该流程中把倒数第二效的二次蒸汽经蒸汽喷射泵加压后作为第一效的加热蒸汽，吸入的二次蒸汽只能是其中的一部分，其余进入最后一效作为加热介质，这是它的缺点。喷射泵的进出口联结在哪两效根据工艺流程的需要来选择。HTE 传热温差损失很小，用喷射泵是很有利的。

(三) MSF, VTE/HTE, VC, RO 的杂交方案

VC 在各种蒸馏法中可以贯穿于整体，也可作为其中一部分。这里提到的“杂交”是把两种脱盐方法布置在一个工艺过程中，取长补短，充分发挥各自优势。这种系统的特点是能源利用更加合理，总体经济效益显著提高。

如前西德和美国开发的一种安在驳船上的造水装置，把 VC 放在 VTE 的前面(图 4-11)^[10]，其容量为 5052 m³/d，效数为 24+2，总电耗为 550 kW，造水比为 22.3，折合油耗为 3.9 kg/m³，最高操作温度为 135℃，浓缩比为 5。此处 VC 的作用是把原料做最后的预热，比一般的预热方法节省蒸汽。压缩机由蒸汽透平作为动力，背压式透平一方面发电，一方面把低压蒸汽送给 24 效蒸发器的第一效作为热源。最后的 MSF 进一步回收 VTE 来的淡化水和浓水中的热量，并且再获得一部分淡水。

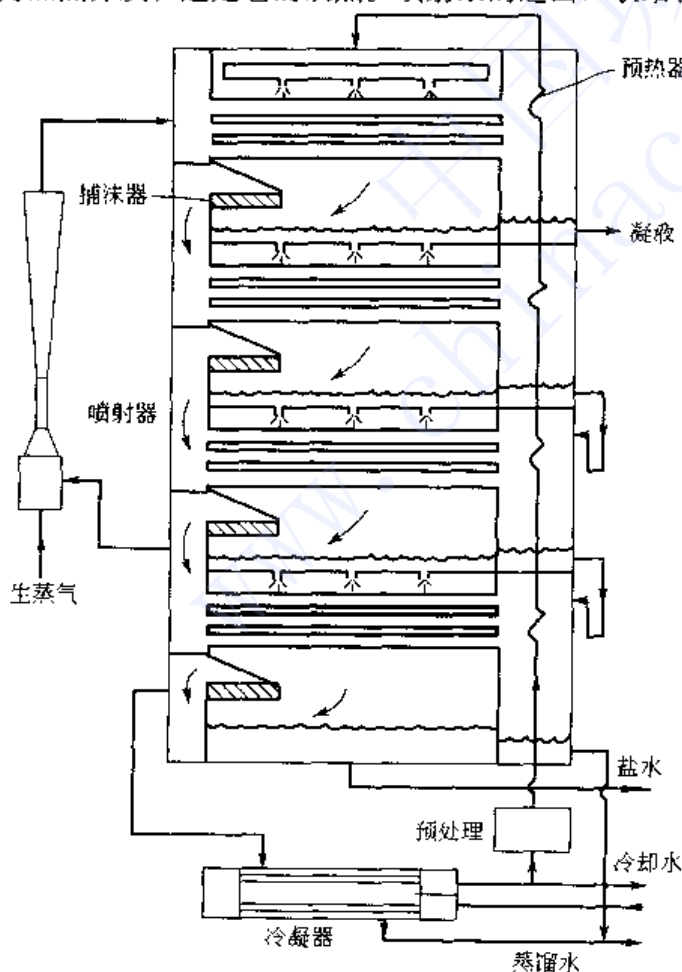


图 4-10 带有蒸汽喷射泵的塔式 HTE 多效装置示意图

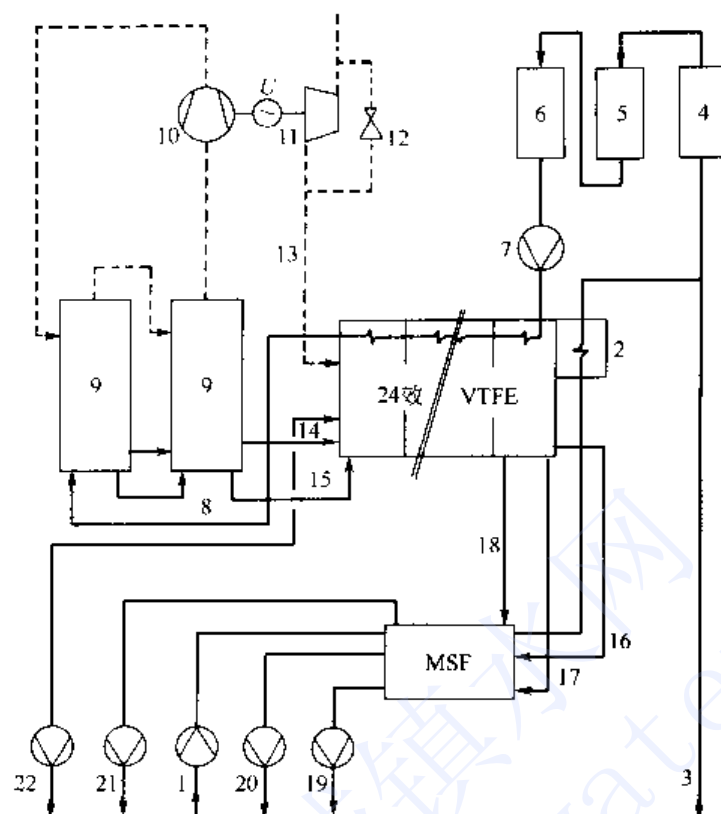


图 4-11 设在驳船上的 VC-VTFE

1—海水入口；2—排热冷凝器；3—冷却水排弃；4—离子交换系统；5—脱碳塔；6—脱气塔；7—进料泵；
8—前效进水；9—压汽效；10—压缩机；11—透平机组；12—高压蒸汽旁路；13—去 VTFE 效低压蒸汽；
14—VC 出来的淡水；15—去 VTFE 盐水；16—去 MSF 淡水；17—去 MSF 盐水；18—从 VTFE 来不凝气；
19—浓水排弃；20—产品水；21—真空泵；22—蒸汽凝液泵；VTFE—竖管泡沫式蒸发器

再如在 1987 年，L.Awerbuch 等人^[11]提出了一个 MSF、VC、RO 的杂交方案（见图 4-12），

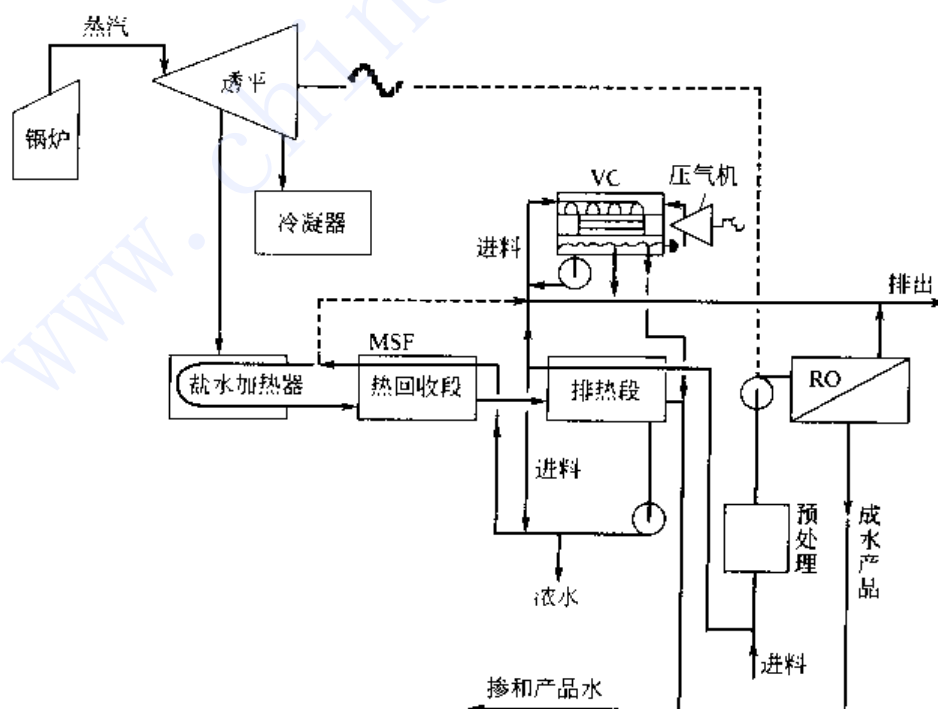


图 4-12 MSF/VC/RO 脱盐系统



由于 MSF 的产品水的纯度很高，如果为了制取饮用水，可按比例掺入 RO 脱盐水（盐度略高的咸水）得到符合标准的饮用水。此外，MSF 的排热段排出的温海水作为低温 VC 的供水，节省了能量，可以节省投资 15% 左右。而 VC 增加了产水量，又可以扩大 RO 的规模，总体经济效益得到明显改善。如果把 VC 或 RO 改成 ED（电渗析）显然也是可行的。

其它还有多种组合，如图 4-13 燃气透平多效 VC/ST/MSF 系统、图 4-14 MSF/VTE/VC/RO 的杂交方案，均可提高产水量与经济效益。

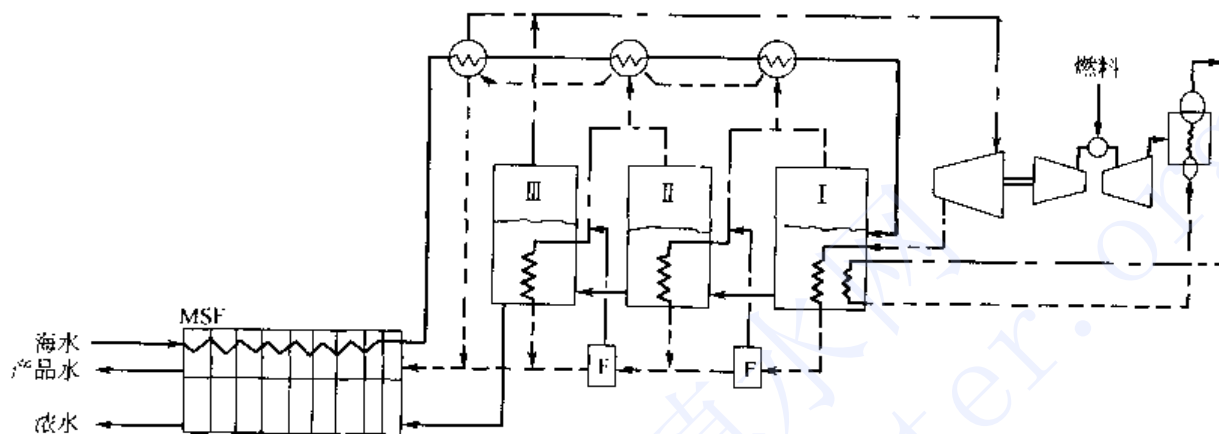


图 4-13 燃气透平多效 VC/ST/MSF 系统

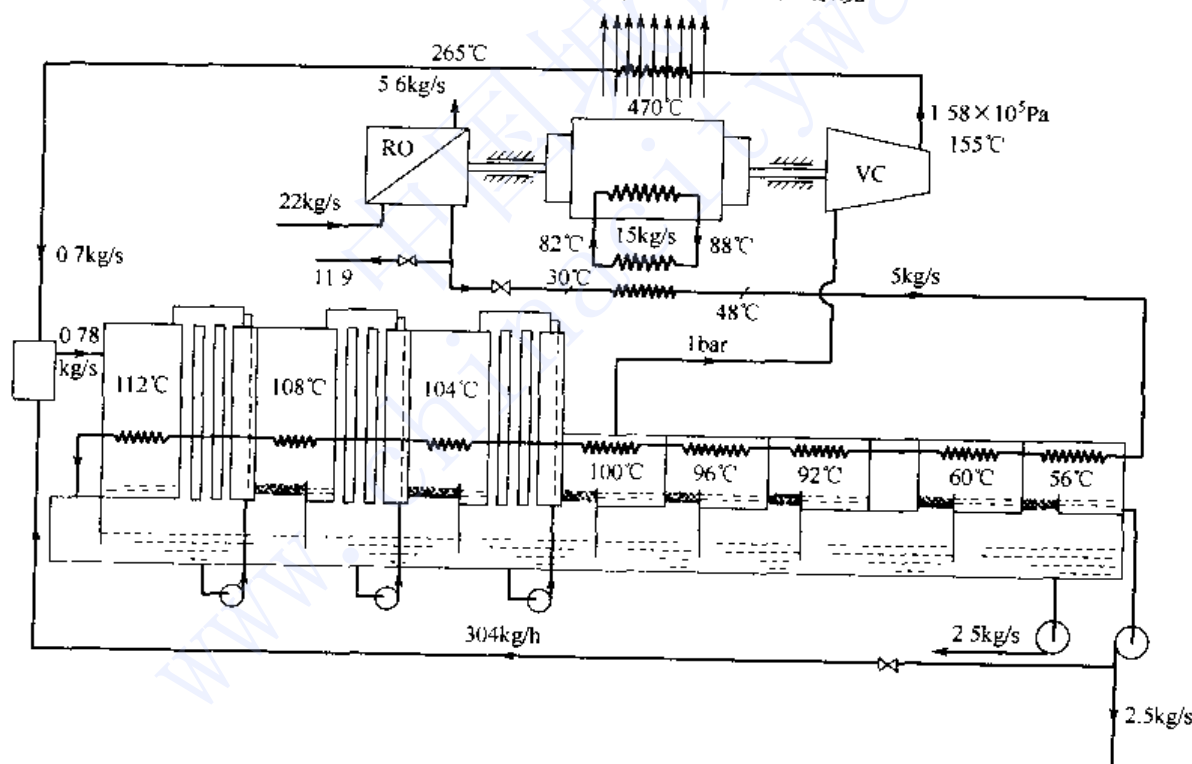


图 4-14 MSF/VTE/VC/RO 的杂交方案

目前，为了节省能源，蒸馏工艺过程设计几乎都以不同的形式利用 VC，以提高系统的经济性能。所用热泵可以是机械式压缩机，也可以是蒸汽喷射泵。

第二节 太阳能蒸馏

太阳能是未来可提供地球的稳定能源之一，所以太阳能蒸馏具有长远意义。自从 1872 年智利北部建立了世界第一个顶棚式太阳能蒸馏器以来，一直到 20 世纪 70 年代没有重大突



破。从蒸发原理来看还没有脱离单效蒸发过程，因此产水量不会有大幅度提高，成本也不会有大幅度下降。但是近二十年来由于其它脱盐方法的影响，使太阳能蒸馏产生了重大变化。太阳能蒸馏可分为直接法和间接法^[12]。

一、直接法

直接法是太阳热直接作用于海水而立即蒸发的过程。如顶棚式蒸馏器是最古老、最普通的一种。我国于 20 世纪七八十年代曾在西沙、舟山群岛建立过实用规模的顶棚式太阳能淡化装置，为当地军民的饮水提供了方便，但设备造价高，且难抵御台风的袭击，故进一步发展受到限制^[13]。

进一步研究发现，顶棚式太阳能蒸发器的明显缺点是没有充分利用冷凝潜热。于是出现了利用冷凝潜热的双盘型蒸发器（1997 年 Lobo 和 Araujo^[14]，1978 年 Malik 等^[15]，1980 年 Sodha 等^[16]）。

针对顶棚式蒸馏器热利用率低（25%~30%）的问题，1961 年 R.V.Dunkle^[17]和 1973 年 G.Frick^[18]等把水平安装的盒式蒸发器改为倾斜式黑色吸芯型蒸发器，虽然热利用率提高 60% 以上，但未能克服蒸汽仍在透明盖板下面冷凝的缺点。1967 年 Cooper 和 Appleyard^[19]设计的蒸发器位于受热板的背面，所产生的蒸汽在其下方相对的隔板上面凝结。这种设计可以把若干单级蒸馏器连续组合成多级蒸馏，并且把冷凝面置于阴凉的后方，具有可用循环冷海水冷却的优点。然而却出现金属隔板背面的吸水纤维层与金属板面之间的附着问题。

太阳能蒸馏能否实现多效、多级过程，早已是许多研究者的理想。但是太阳能是非常稀薄的能源，难以收集，要组成多效过程消耗较多的动力和克服较大的热阻都是不允许的，所以长期不能解决。自从 1982 年 Malik 等^[20]详细讨论太阳能蒸发器的结构型式后，众多的研究与实验开始集中于如何提高单位面积的产水量。多效热扩散蒸馏较好地解决了这一难题。

1972 年 Oltra^[20]提出了竖板扩散蒸发器，加热板右侧的薄层海水被其左侧的热海水加热蒸发，扩散到第二块板的左侧冷凝。冷凝潜热用于第二块板右侧的薄层海水的蒸发，如此传递，直到最后一块板即冷却板的右侧，用冷海水冷却，实现薄膜蒸发与冷凝。

1982 年在日本冲绳建立了多效热扩散蒸馏装置（图 4-15）^[21,22]。该装置用塑料板上下分割为多效，在板的下侧海水蒸发（汽化的方式是自然扩散，而不是沸腾），在下一块板的上侧冷凝，而其下侧又是海水蒸发，这样逐效把冷凝潜热传过去。用类似于热管的吸液蕊完成海水、淡水和浓水的输入和输出。因为靠毛细管输送液体，所消耗的动力极小。该设备的

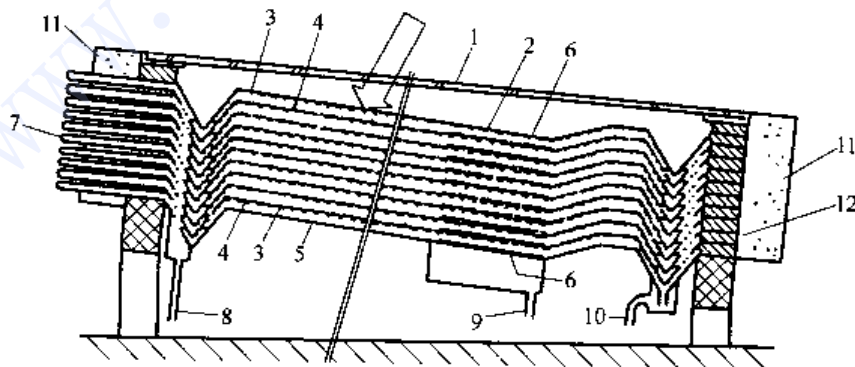


图 4-15 热扩散型多效蒸馏器断面

- 1—透明玻璃罩；2—集热板；3—吸液蕊；4—塑料板；
5—放热板；6—蒸馏水取出芯；7—海水供给管；8—余水排放管；
9—蒸馏水取出管；10—浓水排放管；11—绝热材料；12—橡胶板



受热面积为 2.97 m^2 ，造水量为 100 L/d ，共 10 效，造水比为 7。这套装置每 m^2 日照面积产水量可超过 30 L ，是太阳能蒸馏的一次重大突破。

表 4-3 列举了蒸馏法、反渗透法和电渗析法的能耗与图 4-15 所示装置比较。表中未列出热扩散多效蒸馏消耗的热能。实际上它消耗的热能并不小于其它蒸馏法，只不过认为太阳热供给是免费的。

表 4-3 生产 1 m^3 淡水的能耗^[3]

海水淡化方法	能 耗
蒸馏法[多效蒸发(ME), MSF]	热能: 221900 ~ 276300 kJ. 电能: 3 ~ 4 kW·h
反渗透法(RO)	电能: 8 ~ 14 kW·h
电渗析法(ED)	电能: 8 ~ 16 kW·h
热扩散多效 ^①	电能: 1.6 kW·h

① 泵、仪表控制用电力都来自太阳能。

二、间接法

间接法是把太阳热先收集起来，然后再为其它淡化装置提供能源。间接法可分为太阳能收集贮存和太阳光发电。太阳能转换的关键在于提高效率和提高能位。

(一) 太阳能蓄热

它可提供 MSF 或 ME 热源。由于太阳光的强度多变，而 MSF、ME 连续操作要求稳定的热源，就要把太阳能蓄集起来，连续稳定输出。以日本高见岛和阿联酋的阿布扎比的两套 HTE 为例（图 4-16），前者为 15 效，后者为 18 效，其性能见表 4-4^[23,24]。

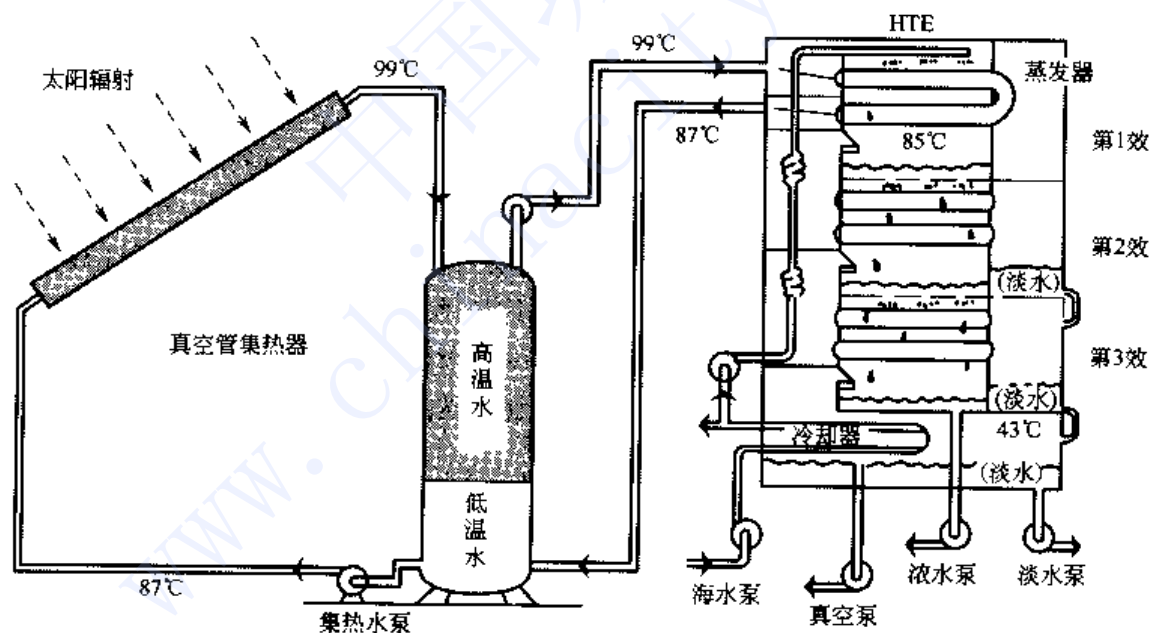


图 4-16 太阳能 HTE 装置

表 4-4 两套太阳能多效装置的性能

项 目	高见岛(日本)		阿布扎比(阿联酋)	
集热水温/℃	100	82.0	99	78.5
第1效蒸发温度/℃	82	63.6	82	67.5
终效蒸发温度/℃	40	41.6	42.5	40.8
各效平均温差/℃	2.8	1.47	2.25	1.48
造水量(年平均)/(L/d)	16.4	120	118	



续表

项 目	高见岛(日本)	阿布扎比(阿联酋)
日照量/[kJ/(m ² ·d)]	14721	23488
年平均气温/℃	18	27.4
最大造水量/(t/d)	23.3	143
平均造水量/(t/d)	10	117
耗热/(kJ/kg 水)	223	175
耗电/(kW·h/t 水)	14.2	4.8

长期的运行结果表明,太阳能蓄热器性能下降的原因有灰尘积聚、铜管内表面的灰尘和腐蚀物沉积以及少数真空玻璃管中真空度的下降^[25]。

太阳能蓄热可作为多种化工过程的热源,如图 4-17 为太阳能 MSF/FBE(流化床蒸发)系统^[26]。

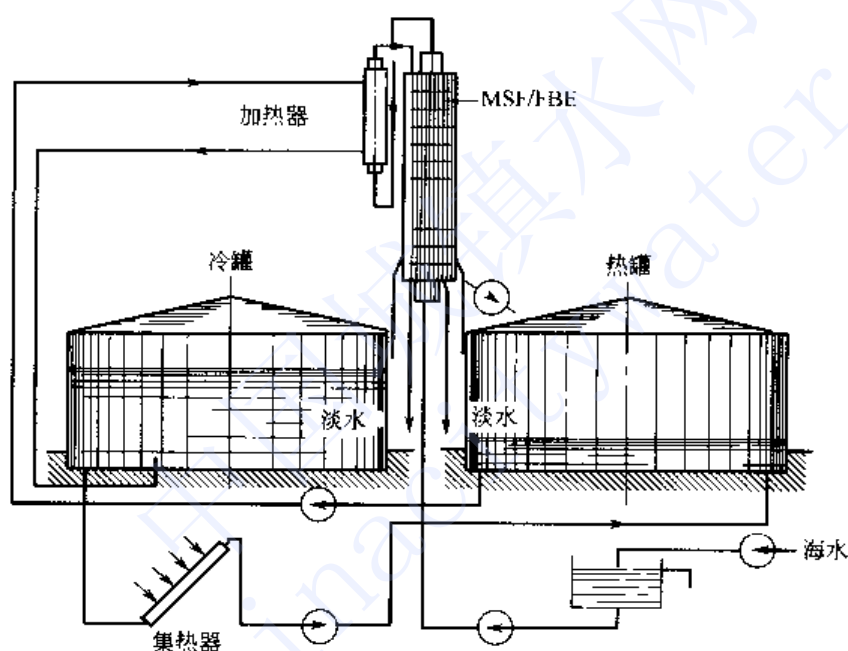


图 4-17 太阳能 MSF/FBE 系统

(二) 太阳光发电

可分为光电池和抛物面聚焦产生高压蒸汽发电。用此电力可以做为海水淡化 VC、RO、ED 的电源。

抛物面聚焦产生的高压蒸汽温度可达 700℃ 以上^[12],发电后的低压蒸汽用于蒸馏法海水淡化。

太阳能蒸馏造水成本比一般蒸馏法高,关键在于固定投资大,要使它降下来难度很大。太阳能蒸馏对于既缺能源又缺水资源的地区是有吸引力的。太阳能蒸馏另外一条出路是合理的与常规能源组合创造出一些新的工艺流程^[3]。

第三节 蒸馏法与其它方法相结合

一、膜蒸馏

膜蒸馏的概念最早于 1966 年在美国盐水局的报告中提出,随后,1967 年 Findley 等对此进行了研究,它是利用疏水膜进行的一个蒸发过程,有多种形式:直接接触膜蒸馏、空气



隙膜蒸馏、真空膜蒸馏、吹扫气膜蒸馏、渗透膜蒸馏等^[27]。还有人利用螺旋板换热器型式的空气隙膜蒸馏,进行海水淡化。膜蒸馏过程没有雾沫夹带与液相反混的问题,组件的结构紧凑,易于大型化,操作温度较低,无需加热到沸点,可方便地利用低温低品位的热源,其发展前景广阔。

二、多种蒸馏方法与热泵的结合

目前,为了节省能源出现了各种插入热泵的蒸发流程,所用热泵可以是机械式压缩机,也可以是蒸汽喷射泵。同时为使能源利用更加合理,总体经济效益显著提高,可把两种或多种脱盐方法布置在一个工艺过程中,取长补短,充分发挥各自的优势。详见第四章。

三、蒸馏法中各种方法的前景^[3]

1. 蒸馏法中的 SSF (单级闪蒸), VTE, ST 等处于停顿或缓慢增长的局面。
2. VC, HTE 处于上升趋势,是目前最有活力的方法。目前 VC 中的蒸发器几乎都是 HTE。VC, HTE 正在部分地取代 MSF。
3. 各种蒸馏法形成的复合流程多半都与 VC 相结合,以便合理地利用能源。
4. MSF 仍在下降,但现有数量很大,一般用 20~30 年,所以它不会很快被全部取代。
5. 太阳能蒸馏的地位将会继续提高。
6. 蒸馏法向低温操作迈进。蒸馏法操作温度向低温移动是一个趋势,其优点在于:①减少对环境的热损失;②设备材质的选择可降低,可用非金属;③设备的折旧费下降;④化学药剂使用量减少;⑤加热的能源品位下降,节省能源费;⑥改善了操作环境;⑦向着热力学可逆过程逼近。低温化是降低造水成本的主要途径。
7. 整个脱盐行业的目标是降低能耗,降低水价,这个目标将来也不会变。大型化、多目的、杂交都会起很大作用,但不起根本作用。而起根本作用的是改变蒸馏设备的自身:①传热的强化,新型换热器和蒸发器的出现;②新材料的出现;③高效流体设备的出现,都会引起蒸馏技术新的突破。

参 考 文 献

- 1 王世昌. 化工百科全书, 第六卷, 海水淡化. 北京: 化学工业出版社, 1994, 665~697
- 2 朱国栋. 水处理技术. 1981, 1: 24
- 3 张洪. 水处理技术. 1991, 17 (6): 345~354
- 4 平野悟. 化学装置. 1988, 30 (10): 100
- 5 Greig H W, Wearmouth J W. Desalination. 1987, 64: 17
- 6 外山茂树. 日本海水学会志. 1988, 41 (6): 305
- 7 Lucas M, Nueat F. Desalination. 1986, 55: 33
- 8 Adil Al-Radif. Desalination. 1993, 93: 119~125
- 9 Darwish M A, Al Najem N M. Desalination. 1987, 64: 83
- 10 Ohlemann B, Emmermann D K. Desalination. 1983, 45: 39
- 11 Awerbuch L, Mast V Vander, Soo-Hoo R. Desalination. 1987, 64: 51
- 12 Delyannis E E. Desalination. 1987, 67: 3
- 13 王世昌. 我国海水淡化技术发展战略探讨. 全国工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会论文集. 北京: 1999, 6
- 14 Lobo P C, Araujo S R D. Design a simple multi-effect basin type solar still. Proceedings of International Solar Energy Congress, New Delhi, Indis. 1977: 2026
- 15 Mailk M A S, Puri V M, Aburshaid H. Use double stage solar still for nocturnal production. In: Delyannis A and Delyannis E Editors. Proceedings of 6th International Symposium on Fresh Water from the Sea. Canaria, Spain; 1978, 2: 367
- 16 Sodha M S., Nayak J K, et al. Energy Conversion. 1980, 20 (1): 23



- 17 Dunkle R V. Solar water distillation: the roof type still and a multiple effect diffusion still. *International Developments in Heat Transfer*, ASME, Proc Int Heat Transfer. Part V, University Colorado, 1961: 895
- 18 Frick G, Sommerfeld J V. *Solar Energy*, 1973, 14: 427
- 19 Cooper P I, Appleyard J A. *Sun at Work*. 1967, 12 (1): 4~8
- 20 Malik M A S, et al. *Solar Distillation*. 1982, 3~60
- 21 中岛襄弘. 造水技术, 1986, 12 (3): 1
- 22 津村健儿. 造水技术, 1986, 12 (3): 8
- 23 久保日昌浩, 黑田修, 高桥吉. 日本海水学会志. 1987, 41 (3): 123
- 24 高田和治, 石井兴一. 造水技术. 1986, 12 (3): 12
- 25 El-Nashar Ali M, Samad M. A solar-assisted sea water multiple effect distillation plant—10 years of operating performance. In: *Proceedings of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences*. Abu Dhabi, UAE: 1995, 5: 451
- 26 Klaren D G, Pieper G A. The Multi-Stage-Flash/Fluidized BED Evaporator In Combination With Solar Energy As Heating Source. In: Delyannis A and Delyannis F Editors. *Proceedings 6th Intern. Symposium Fresh Water From The Sea*. Canaria, Spain: 1978. 2: 31~40
- 27 时钧, 袁权等主编. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001, 763



第五章 海水预处理

蒸馏法海水淡化，是一个对特定的稀溶液进行的蒸发与冷凝的热过程。无论多级闪蒸（MSF），多效蒸发（ME）还是压汽蒸馏（VC），共同的问题都是传热面上的结垢和材料的腐蚀。要减轻结垢与腐蚀的影响，则是通过海水的预处理和确定正确的蒸发工艺来实现的。实际上蒸馏淡化成功与否首先取决于海水预处理和蒸发工艺的合理性。因此，本章将首先讨论海水蒸发过程中的结垢特性，海水溶氧腐蚀特性以及相适应的蒸发工艺和预处理对策。这里所涉及的基本理论和工艺原理不光适用于多级闪蒸，也适用于多效蒸发以及压汽蒸馏等过程。

第一节 碱性垢的成因和控制

海水是一个复杂的稀溶液体系，含有 80 多种化学元素，总固溶物（TDS）高达 3.45%（34500 mg/L）。其中常量元素形成的无机盐如表 5-1。

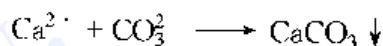
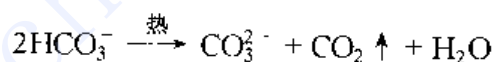
表 5-1 海水中主要盐类组成^[1]

组 成	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	KCl	NaBr
质量/%	2.68	0.32	0.22	0.12	0.07	0.008

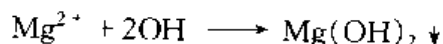
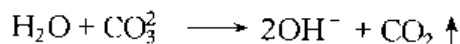
可见海水固然含有丰富的化学资源，但其巨量的钙镁离子所形成的碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物等又导致海水具有很高的硬度。在蒸发过程中，这些盐因受热分解，抑或转化成不同的形态而沉淀在传热面上就会形成水垢。

水垢分为碱性垢（软垢）与硫酸钙垢（硬垢）两类^[2,3]。下面就其成因和控制原理分别叙述。

碱性垢主要由海水中的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ， $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 分解而成。



同时一些 CO_3^{2-} 又放出 CO_2 ，则



研究表明，在 85℃ 以下形成 CaCO_3 垢的倾向大，85~116℃ 之间 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的倾向大。 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 都是对温度的负溶解性化合物。低温时 CaCO_3 已达到饱和，而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 则未达到；在较高温度时二者都达到过饱和，但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对温度更敏感一些。

阻止碱垢生成，已有多种方法，在海水淡化中主要有酸法（pH 控制法）和药剂法（水质稳定剂法）。

所谓酸法就是向海水中加入酸（ H_2SO_4 或 HCl ），预先分解水中的 HCO_3^- ，使 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 不致在传热面上受热分解而形成 CaCO_3 沉淀。酸法成本低，大型蒸馏淡化厂多

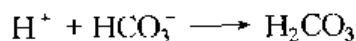


采用此法。

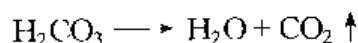
通常我们所说水中的碱度主要包括氢氧化物碱度 (含 OH^-)，碳酸盐碱度 (含 CO_3^{2-}) 和碳酸氢盐碱度 (含 HCO_3^-)。

水中微量碱就能使 pH 值升到 10 以上。当水中 pH 值较高时， OH^- ， CO_3^{2-} 存在；当 pH 值 < 8.3 时，只有 HCO_3^- 存在，且向 H_2CO_3 转化；当 pH 值 < 4.5 时， HCO_3^- 转化完毕。

因此采用酸法时，必须使 pH 值 ≤ 4.5 时，此时有



而碳酸 (H_2CO_3) 的热稳定性很差，在酸法预处理的温度条件下，全部分解放出 CO_2 。



这样，经过预先分解 HCO_3^- 的处理过程。在海水蒸发时，就不致在传热面上生成 CaCO_3 沉淀。

对于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 垢的控制，其基本条件是 pH 值不能接近于 10，事实上在酸法预处理后海水 pH 值已低于 7。

图 5-1 示出不同条件下 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度。例如，对于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，粗实线左侧为不饱和区，右侧为过饱和区。当 pH 值为 7，操作温度为 250 °F (约 121 °C) 时，浓缩倍数达到 3，不会产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 垢；但当 pH 值为 8，在相同温度下，浓缩倍数不到 2 就会出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 垢。

以上都属于酸法控垢的理论。药剂法控垢是向原料水中加入阻垢剂 (水质稳定剂) 使海水中的钙镁离子不致形成盐类而沉淀出来。阻垢剂的种类很多，在蒸馏法中使用的主要有：磷酸盐类 (六偏磷酸钠、三聚磷酸钠和多聚磷酸钠)、磷酸盐复配物 (如三聚磷酸钠-木质素磺酸钠-缩乙二醇单酯)。这类药剂使用并不广泛，已使用的多用于 90~92 °C 或以下的蒸馏淡化装置。

有机聚合电解质类，如聚马来酸、聚丙烯酸、马来酸的多元共聚物、复配物。这类阻垢剂目前使用较多，如聚马来酸酐体系，使用温度可高达 120 °C，甚至更高。

阻垢剂的阻垢原理仍不十分清晰，有多种说法，如络合作用、开尔文效应 (细微晶粒而易于溶解) 以及晶格扭曲理论等。

阻垢剂一般不是单独使用，而是与消泡剂、缓释剂等一起投入。

药剂法操作简单，投加量也不大 (一般不超过 10 mg/L)，而使用成本仍略高于酸法防垢。

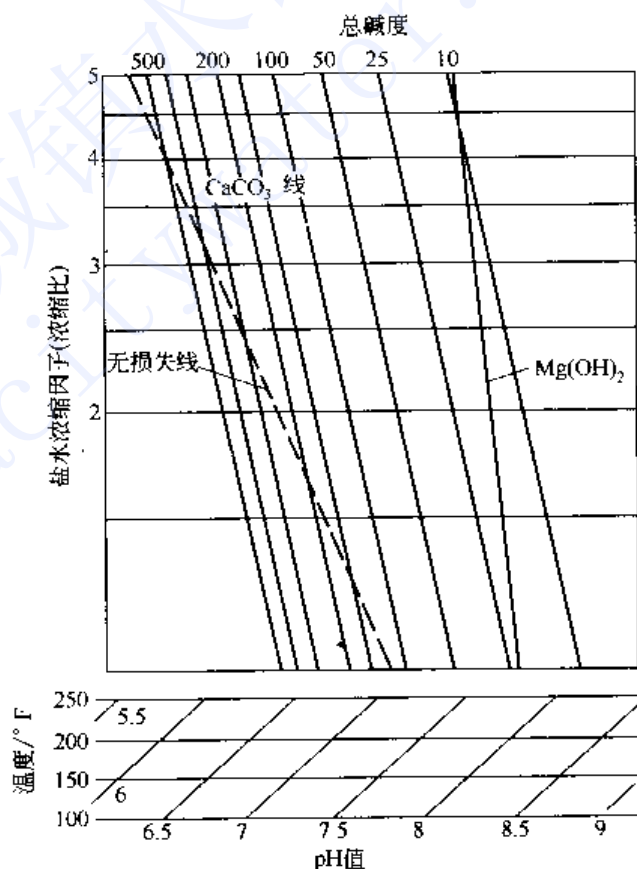


图 5-1 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在浓盐水中的溶解度



第二节 硫酸钙垢的形成与阻垢原理

硫酸钙按含结晶水量的不同有三种存在形式：双水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （常称石膏）；半水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ （常称熟石膏）；无水硫酸钙 CaSO_4 （无水石膏）。这三种硫酸钙的析出曲线示于图 5-2^[3]。

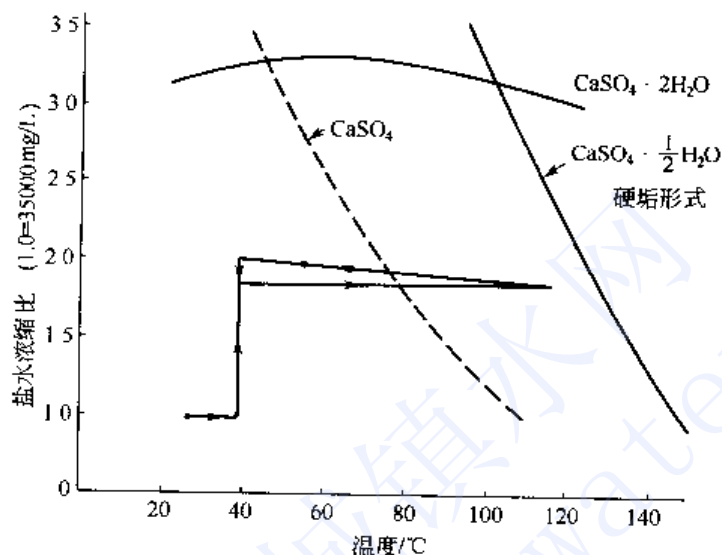


图 5-2 硫酸钙垢析出曲线与 MSF 操作线

图中横坐标为盐水温度，纵坐标是按标准海水浓度计算的浓缩比（盐水浓缩倍数）。曲线分别表示各种形态硫酸钙的溶解度界限。蒸发过程中，由温度和浓度所决定的操作曲线如果接近这些界限，就会形成水垢。多级闪蒸中，经过前处理的补给水在 40℃ 左右进入末级闪蒸室与装置中浓缩比为 2 左右的盐水混合，温度逐步升高（在升温期间浓度不变），然后逐级闪蒸，温度降低，浓度提高。从图中可见，盐水最高温度不可超过 130℃，否则会与 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 线相遇而结垢。在实际运转中，加热管壁温度总是接近于加热蒸汽的温度。显然加热蒸汽就必须小于 130℃，一般不超过 127℃。再扣除 5℃ 到 7℃ 的传热温差，这样盐水的最高温度就只能是 120~121℃ 或更低。因此，酸法防垢的多级闪蒸淡化装置，其盐水最高温度都设计为 121℃ 或低于此温度。

对于多效蒸发，系统中盐水不循环，40℃ 左右的海水从第一效进入，依次浓缩，到末效排出。其浓缩比也控制近于 2.0（图 5-3）。近年来有新的设计，效数多达 30 效，浓缩比高达 3.0。其操作线如虚线所示。

图 5-2 和图 5-3 示出，由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 所围成的范围理论上都是硫酸钙垢的安全区，然而实际工程上温度和浓度都要尽可能远离上述界限。20 世纪 70 年代出现的多效蒸馏，其操作温度在 70℃ 以下，浓缩比不到 2.0，再采用适量阻垢剂，则碱垢和硬垢都得以良好控制。

还需要补充说明，无论多级闪蒸还是多效蒸馏，其操作线都与无水硫酸钙的析出曲线相交，这是什么原因？这是因为 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 是一种亚稳态形式，当温度高于 40℃ 时，稳定

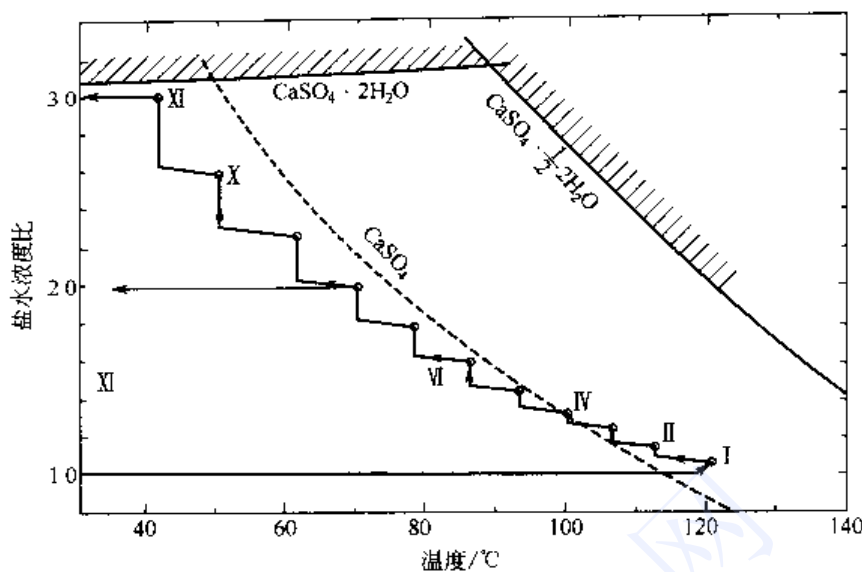
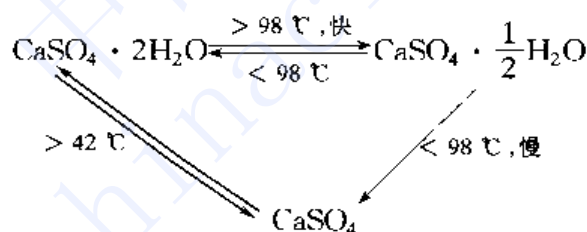


图 5-3 海水淡化多效蒸发过程的操作线

形式为 CaSO_4 ；在 40°C 以下时，稳定形式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。但是从 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 向 CaSO_4 的转变速度，在目前遇到的操作条件下，都是十分缓慢的。实现这种转变要求若干小时或数天。因而 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 还没有来得及转为 CaSO_4 时，浓盐水就已被替换排出了。再由于 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 析出线本身允许的过饱和度较小，所以通常的硫酸钙都是以 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。

三种形态硫酸钙对温度的依赖关系和转化条件可表示如下：



可见，硫酸钙垢的形成与 pH 值无关，只受温度和浓度的支配。对硫酸钙垢一般无机酸不能溶解，一旦成垢往往要用机械或昂贵的化学处理才能清除。

原料海水预处理中，酸法（pH 控制法）对硫酸钙垢的预防是无效的，但针对硫酸钙垢的药剂法有效。因此对硫酸钙垢而言，防垢措施也有两种，即温度浓度控制法和药剂法。

第三节 海水中溶解氧的脱除与海水预处理工艺

一、海水中溶解氧的脱除

海水中溶解了足够海生物生存的氧，其含量与海域和水温有关，在海水淡化中通常考虑的溶解氧量的范围为 $5 \sim 8 \text{ mg/L}$ （图 5-4）。溶解氧的存在对蒸馏法装置产生两方面的不良影响，一是 O_2 作为腐蚀电池的氧电极，使设备的金属材料溶解腐蚀；二是长期的氧化物积累，在传热管中产生氧化物污垢，从而降低传热效率，并产生新的腐蚀区域^[4,5]。

根据原电池原理，由海水中溶解氧而形成的腐蚀电池有两种情况：

一是在同一电解质溶液中，不同金属接触，如铁与铜在海水中接触时所构成的电池。

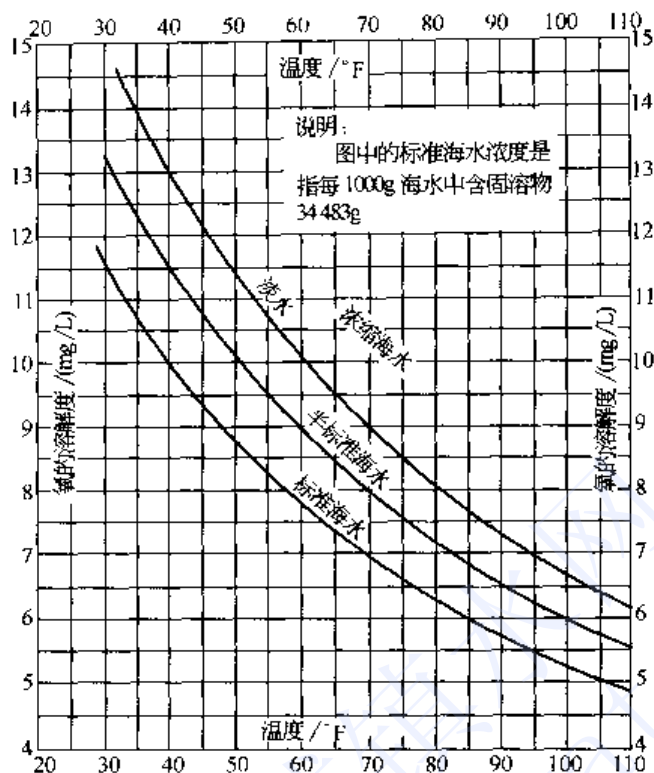


图 5-4 海水中的溶解氧量

铁为阳极，进行溶解 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

铜为阴极，当海水中存在 O_2 时，则 O_2 在阴极上还原 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$

这时，氧就起到阴极的作用，故称为“氧电极”。只要海水中有氧存在和不断供应，则电池就继续起作用，铁就不断溶解。

另一种情况是一种金属没于同一种电解质溶液海水中，金属表面电化学不均一性构成腐蚀电池。如金属设备的缝隙处与其它部位的含氧量不同而形成氧的浓差电池，导致缝隙处金属被腐蚀。

因此，在海水进入蒸发设备之前，必须将其中的溶解氧尽量脱除，这是防止设备电化腐蚀的至关重要的措施。

实验和应用表明，溶解氧脱到 10×10^{-9} 以下，则金属材料的腐蚀就很微小了。

对于脱氧过程，真空汽提法理论上讲只要一个理论级就够了，但实际生产中往往都采用塔器，一般为填料塔。 CO_2 和 O_2 从海水中解吸出来属于液相控制的传质过程，因此塔的设计要考虑到这一动力学因素和流体力学因素。比如进料液体的传热与喷雾，海水的分布与汽液比等都有一定的要求。

二、海水预处理工艺

由于蒸发温度和蒸发工艺的不同，对海水的预处理要求也不同。对于多数 90°C 以下的大型蒸馏淡化厂，都要求完整的预处理体系，预处理主要通过以下步骤实现：

防垢剂（软垢）：加酸，脱 CO_2 ，调 pH 值；或添加阻垢剂。

防硫酸钙垢（硬垢）：通过温度、浓度控制；也可采用阻垢剂法。实际上防垢技术还有多种，如晶种法，海绵球清洗法，磁力法等；阻垢剂的种类也很多。但那些不属海水前处理技术，故不赘述。



防金属材料腐蚀：主要通过严格的脱氧处理。这里的防腐蚀是针对海水的预处理而言，而对于整个装置的防腐蚀还需要采用多种其它措施。

预处理的工艺要求：

原海水预热：30~40℃（由多级闪蒸装置的排热段，或多效蒸发的排热效引来的冷却用海水，已经过一定程度加热）。

加酸：使原料海水的 pH 值降到 4.5 以下。

脱 CO₂：在常压或鼓风脱碳塔中进行，使 CO₂ 低于 3 mg/L；但考虑到防腐蚀和设备的传热效率等因素，CO₂ 应更低一些。海水中含有大量的溶解 CO₂，如图 5-5 所示，脱碳操作中也要一同脱除溶解的 CO₂。

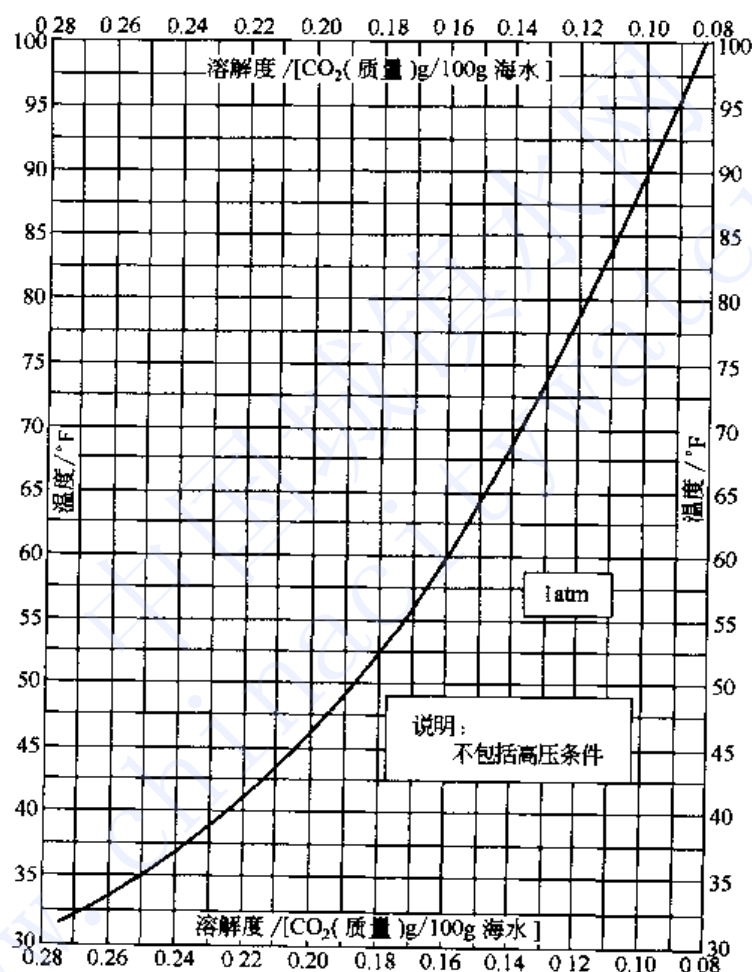


图 5-5 二氧化碳在海水中的溶解度

脱 O₂：在真空汽提塔中进行，要求溶解氧低于 10×10^{-9} 。同时也脱除海水中的溶解的 N₂（如图 5-6）和剩余 CO₂。

加碱：pH 值调至 7.0 左右。

事实表明，海水的良好预处理是蒸馏装置成功运行的关键之一，有关工作者不可不重视。

图 5-7 示出了一个典型的海水预处理流程。实际工业上又根据不同实际情况有所变化，如其中的加氯（杀海生物），工业上多用液氯。但近年来出现的电解制氯技术使用情况非常好，加氯的位置也要根据预澄条件而变。为了不使海生物在取水设备以及预处理设备与管道中生长蔓延，有时需两次加氯，并使预处理管路中保持 0.3~0.4 mg/L 的余氯。又如脱碳



和脱氧，图中所示为两座塔，但对于中小规模，也有只在一个塔中进行的。

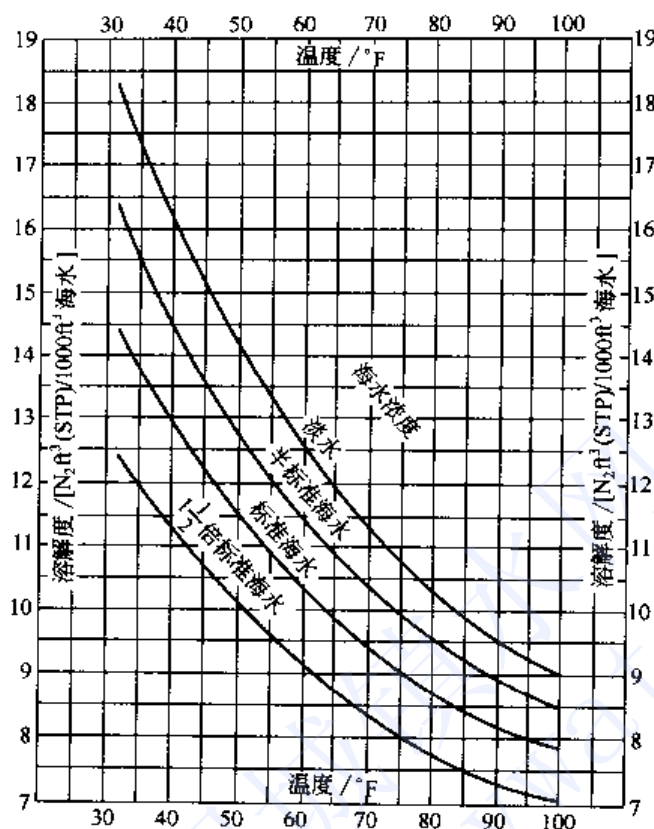


图 5-6 氮在海水中的溶解度

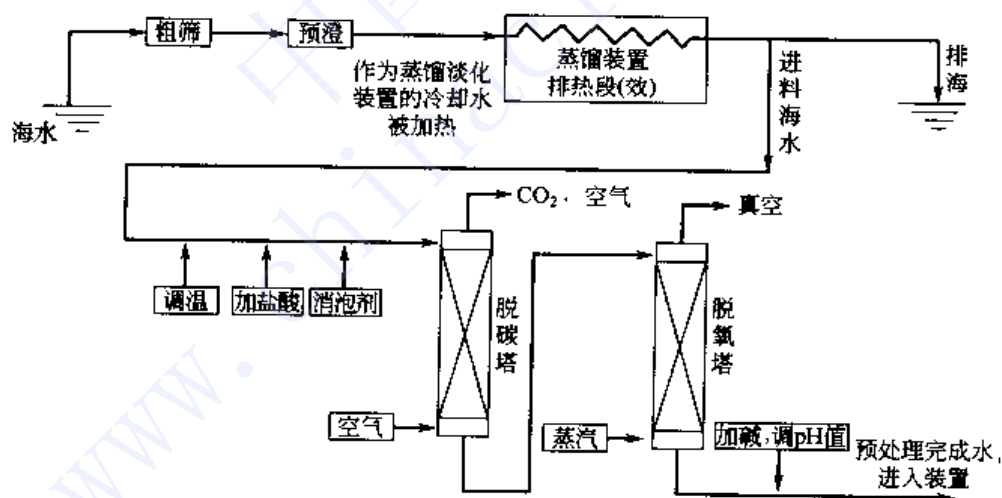


图 5-7 海水预处理流程示意

参 考 文 献

- 1 中国大百科全书·化工卷, P. 204. 中国大百科全书出版社, 1987
- 2 石松, 王世昌, 胡振华. 海水淡化. 化工百科全书 (陈冠荣主编), 第6卷, P. 671. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 3 Spiegler K S. Principles of Desalination. Academic Press, 1966
- 4 火时中. 电化学保护. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 5 M W Kellogg Company. Saline Water Conversion Engineering Data Book. Second Edition, Nov., 1971



第六章 反渗透淡化技术基础

第一节 概 述

一、反渗透技术的发展概况^[1-6]

反渗透是一种以压力为驱动力的膜分离过程。见图 6-1。

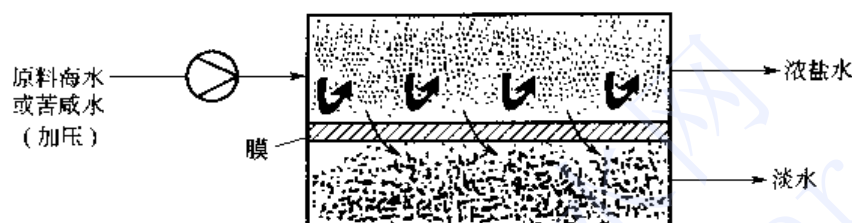


图 6-1 海水和苦咸水淡化反渗透过程

反渗透技术的研究是 1953 年初, C.E.Reid 向美国内务部提出用反渗透技术淡化盐水的研究计划获得批准后开始的。1960 年, S.Loeb 和 S.Sourirajan 研制出第一张同时具有高脱盐率和高透水量的非对称醋酸纤维素 (CA) 反渗透膜, 使反渗透技术迅速地从实验室走向工业化。1970 年美国杜邦 (Du Pont) 推出用芳香聚酰胺中空纤维制成的 “Permasep B-9” 反渗透器, 主要用于苦咸水脱盐。之后又开发出 B-10 反渗透器, 用于一级海水淡水淡化脱盐。与此同时 Dow Chemicals (CFA) 中空纤维反渗透器, 用于海水和苦咸水脱盐。复合反渗透膜的研究始于 20 世纪 60 年代, 到 70 年代末, 卷式反渗透组件由 UOP 公司成功推出。1980 年 Film Tec 公司推出性能优异、用于海水淡化的 FT-30 复合反渗透膜。90 年代, 超低压高脱盐率全芳香族聚酰胺复合膜开发进入市场。

经过近半个世纪的研究开发, 目前反渗透已经发展成为一种成熟的膜分离技术, 被广泛地应用在盐水淡化、电子、化工、食品、环境保护等领域。

二、反渗透盐水淡化技术的特点和现状

盐水淡化是反渗透技术主要应用领域之一。与传统的蒸馏法相比, 反渗透海水淡化过程不发生相的变化。根据热力学计算, 常温下用反渗透法淡化海水的最低能耗仅为 $0.7 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 左右。所以, 从理论上讲, 它是最节能的海水淡化方法。

30 年来反渗透盐水淡化技术取得了长足的进展。自古以来人类总是用加热蒸发从盐水中获取淡水的。但是 20 世纪 70 年代反渗透技术的崛起使这种情况发生了变化。1976 年, 反渗透淡化装置生产的淡水仅占世界淡水产量的 5% 左右, 到 1984 年上升到 20%, 目前已经超过 45%。海水反渗透淡化的总能耗已经下降到 $3 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 左右, 淡化水的成本也几乎下降了一半, 已达到 0.55 美元/吨以下。在市场竞争中, 海水淡化反渗透法近年来的市场占有率已超过其它方法。表 6-1 列出了各种海水淡化方法的费用变化情况和对比。

目前世界上最大的海水反渗透淡化厂是杜邦公司在 Al Jubail 建立的 $0.20 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 的淡化厂, 总能耗为 $5.9 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 淡水。世界上最大的反渗透苦咸水淡化厂在美国 Yuma 市, 生产能力为 $0.37 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 淡水, 用的是卷式反渗透组件。它把来自灌区 TDS (总固溶物)



为 3200 mg/L 的盐水淡化后放入 Colorado 河以降低河水的含盐量，浓缩水另设管线直接排入 California 海湾，水的回收率为 70%。

表 6-1 各种淡化方法的费用对比^[2]

方法	容量/(m ³ /d)	投资费用/[\$ /(m ³ ·d)]			运行费用/[\$ /(m ³ ·d)]		
		1961 年	折算到 1994 年	1994 年	1961 年	折算到 1994 年	1997 年
MSF	3780	561	2688	2114~2668	0.285	1.45	1.59~2.11
高温	3780	553	2631	2114~2668	0.304	1.45	1.59~2.11
MED							
低温	3780	—	—	1057~1612	—	—	1.06~1.61
MED							
VC	378~756	608	2896	1321~2642			
ED	945	524	2491	528~793	0.264	1.26	0.26~0.52
RO	945	—	—	528~793	—	—	0.26~0.52

注：MSF—多级闪蒸；MED—多效蒸馏；VC—压汽蒸馏；ED—电渗析；RO—反渗透。

我国反渗透海水淡化技术的研究是 1965 年开始的。但是，直到 1997 年才在浙江舟山市嵊山岛上建成第一个 500 m³/d 的反渗透海水淡化示范工程。其工艺流程和造水成本见图 6-2 及表 6-2。最近 5 年，是我国反渗透海水淡化和苦咸水淡化发展最快的时期：1998 年，在大连市长海县大长山岛建成 1000 m³/d 反渗透海水淡化厂；2000 年，在河北沧州市建成 18000 m³/d 的反渗透高盐度苦咸水淡化厂；2001 年，在山东长岛建成的 500 m³/d 反渗透海水淡化示范工程，已将能耗下降到 4 kW·h/m³ 左右，成本降至 5 元/吨淡水左右，达到国际水平。

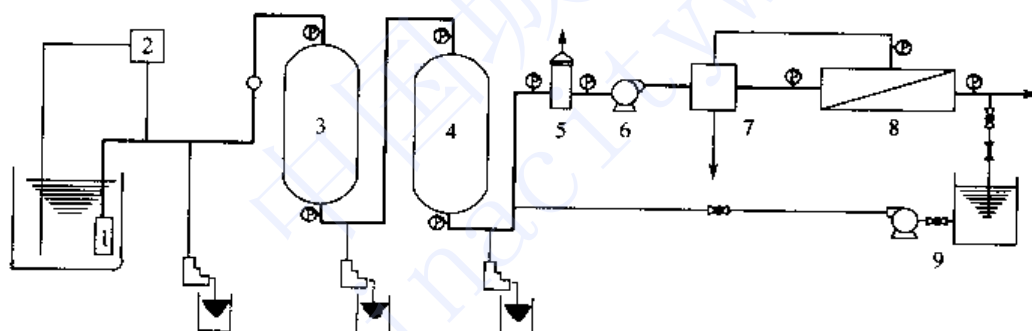


图 6-2 嵊山岛 500 m³/d 反渗透海水淡化工艺流程简图

- 1—深井潜水泵；2—次氯酸钠发生器；3—多介质滤器；
4—活性炭滤器；5—保安滤器；6—高压泵；
7—水力透平机；8—反渗透装置；9—清洗置换装置

表 6-2 示范工程造水成本计算

计算依据		造水成本(按每吨产水计)	
装置生产能力	500 m ³ /d	投资成本(拨款率 48.7% 计)	3.35 元/t
工程总投资	616 万元	电费成本	3.12 元/t
利息	7.0%	膜更换费用	0.40 元/t
装置开工率	95%	化学试剂费用	0.30 元/t
电费成本	0.6 元/(kW·h)	劳动力费用	0.25 元/t
单位产水能耗	5.2 kW·h/t 产水	维修费用	0.36 元/t
维修费(以总投资计)	1.0%	造水合计成本	7.78 元/t
装置及配套设施平均使用寿命	20 年		
反渗透膜元件平均使用寿命	5 年		
化学试剂费用	0.3 元/t 产水		
劳动力(3 班 4 人制)	12000 元/(年·人)		



第二节 反渗透基本原理

一、渗透和反渗透^[1,6,7~9]

能够让溶液中的一种或几种组分通过，而其它组分不通过的这种选择性膜称为半透膜。当用半透膜隔开纯溶剂和溶液的时候，纯溶剂通过膜向溶液相有一个自发的流动，这一现象叫渗透。渗透现象是1748年Abble Nollet通过水能自发地扩散到装有酒精溶液的猪膀胱内的实验首先发现的。渗透现象如图6-3(a)所示。若在浓溶液侧加一外压来阻碍溶剂流动，则渗透速率将下降。当压力增加到使渗透完全停止时，就出现了渗透平衡。这一平衡时浓溶液侧所加的压力称为渗透压。渗透压是溶液的一个性质，与膜无关。渗透平衡见图6-3(b)。

若在浓溶液侧进一步增加压力，则渗透平衡被破坏，出现了溶剂的反向渗透流动。这一现象一般称为反(逆)渗透(Reverse Osmosis, RO)，也有称为高滤(Hyperfiltration)，见图6-3(c)。

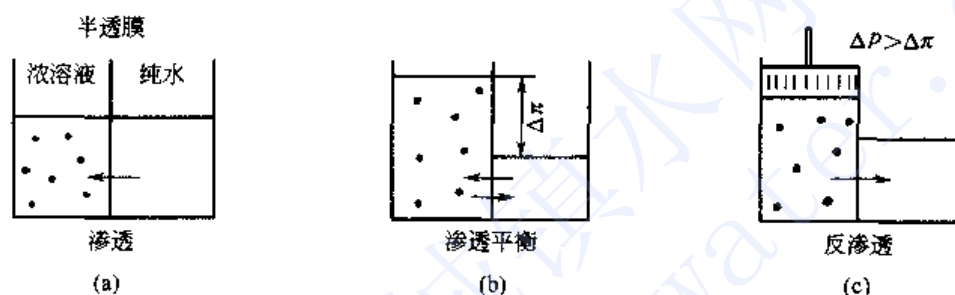


图 6-3 反渗透原理示意图

从热力学可知，当恒温下用半透膜分隔纯溶剂和一溶液时，膜溶液侧在压力 P'' 下，则其溶剂的化学位 $\mu_1(P'')$ 可表示为：

$$\mu_1(P'') = \mu_1^0(P'') + RT \ln a_1(P'')$$

式中， $\mu_1^0(P'')$ 为纯溶剂的化学位； a_1 为溶液的活度。

从渗透平衡可以推出渗透压 (π) 的公式为：

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln a_1(P'') \approx n_2 RT$$

式中， \bar{V}_1 为偏摩尔体积； n_2 为溶质质量摩尔数(稀溶液)。

对于实际溶液，上式要引入一系数 ϕ ，以校正溶液的非理想性。文献[5]中有各种溶质的 ϕ 值。表6-3列出了一些典型水溶液的渗透压。

表 6-3 某些典型水溶液的渗透压^[6]

化 合 物	浓度/(mg/L)	浓度/(mol/L)	渗透压/psi
NaCl	35000	0.60	398
海水	32000	—	340
NaCl	2000	0.0342	22.8
咸水	2000~5000	—	15~40
NaHCO ₃	1000	0.0119	12.8
Na ₂ SO ₄	1000	0.00705	6.0
MgSO ₄	1000	0.00831	3.6
MgCl ₂	1000	0.0105	9.7
CaCl ₂	1000	0.009	8.3
蔗糖	1000	0.00292	1.05
葡萄糖	1000	0.0055	2.0

注：1psi = 6894.76 Pa。



根据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：

$$dW = -\pi dV$$

可以推出，常温下用反渗透法淡化海水的最低能耗为 $0.7 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 左右。

从渗透压公式可见，对同样质量浓度的溶液，分子量为 $10^3 \sim 10^4$ 的高分子溶液的渗透压比糖、盐之类低分子量溶液的渗透压小得多。用反渗透进行浓缩时，小分子量组分的浓缩浓度一般不超过 15%，大分子量组分浓缩浓度不超过 20%，以免产生过高的渗透压。

二、反渗透的分离机理和传递方程

反渗透的分离机理由子膜性质不同和溶质性质不同而异。本部分着重介绍非荷电膜对盐水溶液的分离机理。荷电膜的分离机理，一般在非荷电膜基础上，着重把膜与分离对象之间的 Donnan 效应考虑进去。

20 世纪 50 年代以来，随着用醋酸纤维素膜淡化盐水研究的进展，先后提出了多种反渗透脱盐的理论，各自不同程度地解释了一部分膜的透过现象。其中优先吸附——毛细孔流理论和溶解——扩散理论影响最大，也是争论最激烈持久的两种反渗透脱盐机理，在反渗透术语中称为“有孔”和“无孔”之争。

(一) 优先吸附——毛细孔流理论及其传递方程

这一理论是 1963 年由 S. Sourirajan 提出的。其主要论点如下。

① 由于膜的化学性质对溶质具有排斥作用，根据 Gibbs 吸附方程，溶质是负吸附，水是优先吸附。因此，在膜与溶液界面附近，溶液浓度剧烈下降，在膜的表面形成一层极薄的纯水层。纯水层的厚度与膜的表面性质密切相关。

② Sourirajan 认为，在反渗透膜表面存在着毛细小孔。如图 6-4 所示，当毛细孔的直径为纯水层厚度 t 的 2 倍时（称临界孔径），可以得到最大的透水率和脱盐率。不同材料的膜

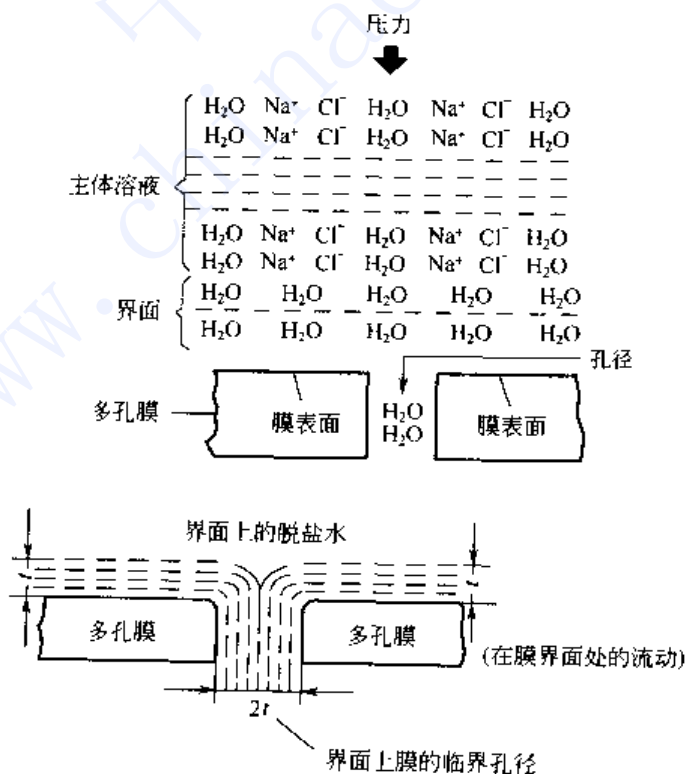


图 6-4 优先吸附——毛细孔流模型



有不同的临界孔径。研制最佳的膜是在膜的表面形成尽可能多的孔径为 $2t$ 的毛细孔。孔径小于 $2t$ ，膜的透水率降低；孔径大于 $2t$ ，由于部分含盐溶液也会通过膜孔而使脱盐率下降。反渗透膜是否一定要有孔？膜的表面是否有一纯水层存在？不少人对此持否定态度。但是 Sourirajan 在上述概念的指导下，研制成性能优良的醋酸纤维素反渗透膜，奠定了实用反渗透膜的发展基础。

S. Kimura 和 S. Sourirajan 根据上述理论，对反渗透资料进行分析处理，并考虑到浓差极化的影响，提出了以下的传质方程：

$$A = [PWP] / M_w \times S \times 3600 \times P$$

$$J_s = \frac{D_{sm}}{K\delta} (C_2 X_{s2} - C_3 X_{s3})$$

$$J_w = A [P - \pi(X_{s2}) + \pi(X_{s3})]$$

$$= \left(\frac{D_{sm}}{K\delta} \right) \left(\frac{1 - X_{s3}}{X_{s3}} \right) (C_2 X_{s2} - C_3 X_{s3})$$

$$= C_1 k (1 - X_{s3}) \ln \left(\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right)$$

式中 A ——纯水渗透性常数， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa})$ ；
 $[PWP]$ ——膜面积为 S 、压力为 P 时纯水透过量， g/h ；
 M_w ——水的分子量；
 C_1 、 C_2 、 C_3 ——料液、浓边界层和产水中溶质浓度， mol/cm^3 ；
 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， cm/s 。

该公式是基本试验给出的，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。

(二) 溶解-扩散理论

H.K. Lonsdale (1965 年) 和 R.L. Riley (1967 年) 等提出溶解-扩散理论解释反渗透膜的脱盐作用。其要点如下。

① 膜表面无孔，是“完整的膜”。

② 水和溶质通过膜分两步进行：

第一步，水和溶质溶解于膜表面。

第二步，在化学势差的推动下和溶质扩散通过膜。

③ 在溶解扩散过程中，扩散是控制步骤，并服从 Fick 定律。

图 6-5 是膜内及两侧溶液中的浓度剖面。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 6-5 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，即

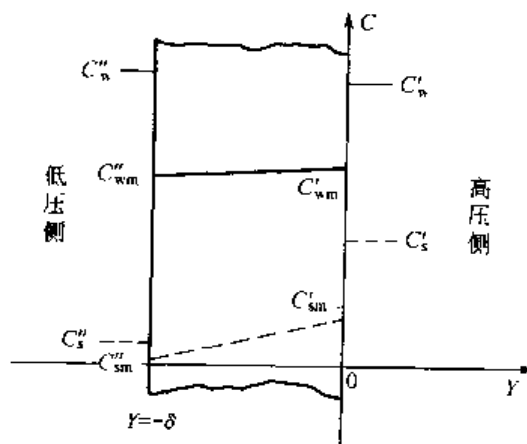


图 6-5 膜内及两侧溶液中的浓度剖面



$$\frac{C'_{wm}}{C'_w} = \frac{C''_{wm}}{C''_w} = K_w$$

$$\frac{C'_{sm}}{C'_s} = \frac{C''_{sm}}{C''_s} = K_s$$

式中 K_w 与 K_s 分别与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。

$$J_i = \frac{D_i C_i}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dy} = \frac{D_i C_i}{RT} \cdot \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \right)_{P,T} \cdot \frac{dC_i}{dy} + \bar{V}_i \frac{dP}{dy} \right]$$

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/cm^3 ;

$\frac{d\mu_i}{dy}$ ——化学位梯度;

$\frac{dC_i}{dy}$ ——浓度梯度;

$\frac{dP}{dy}$ ——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:

$$J_w = - \frac{D_{wm} C_{wm}}{RT} \left[- \bar{V}_w \frac{d\pi}{dy} + \bar{V}_w \frac{dP}{dy} \right]$$

$$= - \frac{D_{wm} C_{wm}}{RT\delta} (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$= - A (\Delta P - \Delta \pi)$$

式中 J_w ——水的通量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

D_{wm} ——水在膜内的扩散系数, cm^2/s ;

C_{wm} ——水在膜内的浓度, mol/cm^3 ;

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:

$$J_s = - \frac{D_{sm} C_{sm}}{RT} \left[\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial C_{sm}} \right)_{P,T} \cdot \frac{dC_{sm}}{dy} + \bar{V}_s \frac{dP}{dy} \right]$$

$$= - \frac{D_{sm} C_{sm} \Delta \mu_s}{RT\delta} = - \frac{D_{sm} C_{sm}}{RT\delta} \left(RT \ln \frac{C'_s}{C''_s} + \bar{V}_s dP \right)$$

$$\approx - \frac{D_{sm} C_{sm}}{\delta} \cdot \Delta C_s (\text{忽略压力推动力项 } \bar{V}_s dP)$$

$$= - B \Delta C_s$$

式中 J_s ——透过膜的盐通量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

B ——膜对盐的透过性常数, cm/s ;

ΔC_s ——膜两侧溶液中浓度差, mol/cm^3 。



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液没有考虑。

实际应用的反渗透膜并不能做到完全无孔。都不同程度地在局部地区存在着各种类型的细孔。因此，Sherwood、Brian 和 Fisher 在 1967 年提出溶解-扩散-不完全模型 (Solution-Diffusion-Imperfection Model)。该模型考虑到在膜表面上存在不完善的孔，溶质和溶剂也能够通过孔流动。膜的水通量 J_w 和盐通量 J_s 分别可由以下式中得到。

$$J_w = \frac{P_w}{\delta} \cdot (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{P_3}{\delta} \cdot \Delta P$$

式中 P_3/δ ——耦合系数；

P_w/δ ——膜的水渗透性常数，相当于前式中的 -A 项。

上式中第一项造成扩散，如同在溶解-扩散模型中一样，第二项是有助于水通量的孔流。

$$J_s = \frac{P_2}{\delta} \cdot \Delta C_s + \frac{P_3}{\delta} \cdot \Delta P$$

式中 P_2/δ ——膜对盐的透过性常数，相当于前式中的 -B 项。

上式中的第二项产生溶质通过膜的孔流。

(三) 氢键理论

氢键理论也称孔穴有序扩散模型。这是最早提出的反渗透理论，所以也予简要介绍。1959 年 Reid 等提出氢键理论，对醋酸纤维素膜的反渗透过程加以解释。其要点如下。

① 在醋酸纤维素膜内，大分子之间存在着两种区域，即牢固结合平行排列的晶相区和完全无序的非晶相区。

② 水和溶质不能进入晶相区。

③ 在膜内存在着两种状态的水，即结合水和游离水。结合水是当水进入非晶相区后与膜内羧基上的氧原子发生氢键而形成的。这种结合引起水分子熵值的极大下降，这种水具有整齐的冰状结构。离开膜基团较远的水称为游离水，性质与一般水相同。结合水的强度，取决于膜的孔径，孔径愈小，结合愈牢。

④ 膜内存在着两种扩散方式。不与膜形成氢键的水分子和盐，可以通过孔的中央部位自膜的一侧向另一侧扩散，这种扩散称为孔穴型扩散，见图 6-6(b)。与膜以氢键结合的水分子，在压力作用下，能够由一个氢键位置转移到另一个氢键位置，通过一连串氢键断裂与形成，使水分子通过膜的表面致密层，进入疏松的支撑层。在支撑层中有大量毛细孔水，水分子能畅通地流出。水分子的这种迁移称为氢键有序扩散，见图 6-6(a)。

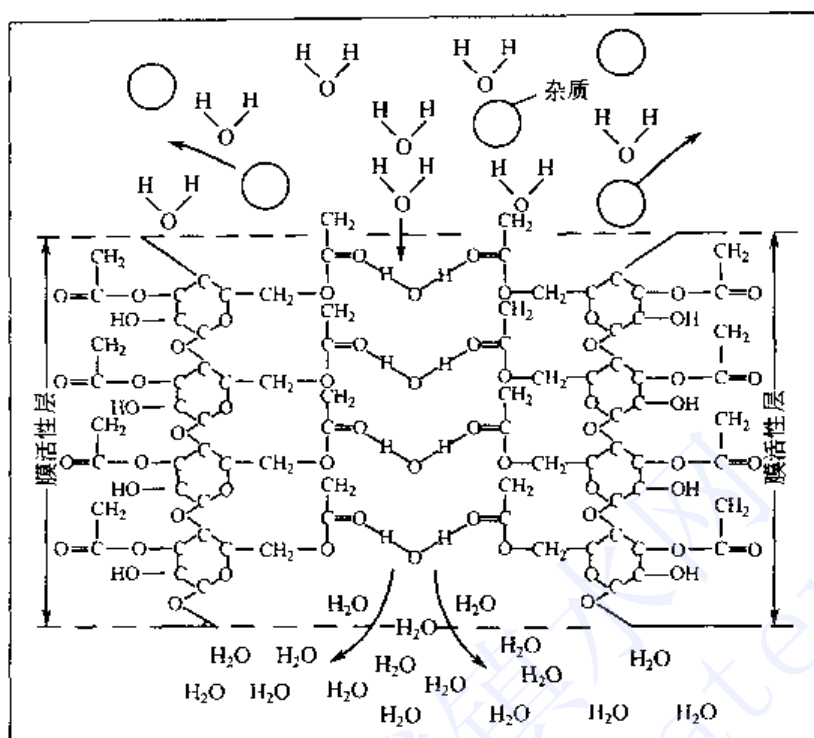
氢键理论正确地指出了反渗透膜材料必须是亲水性的、水在膜中的迁移主要是扩散。它也较好地解释了一部分试验现象。

其它的反渗透脱盐理论还有 Yasuda 等提出的自由体积透过机理以及孔隙开闭学说等，不再一一赘述了。

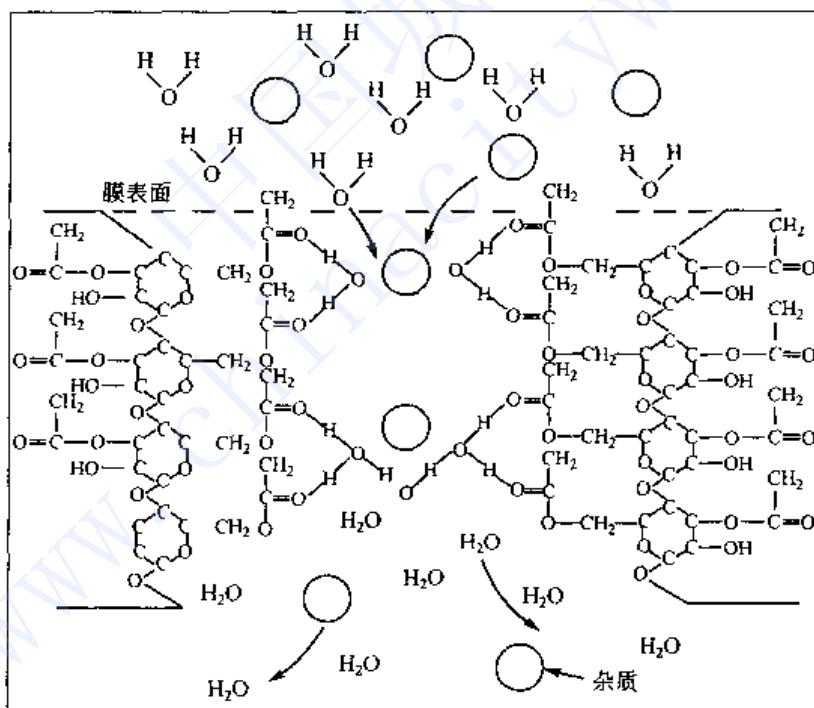
(四) 不可逆热力学传递模型

膜传递模型可分为两大类。以上涉及到的是以假定的传递机理为基础，其中包括了分离物质的物理、化学性质和传递属性。另一类是以不可逆热力学为基础，称为不可逆热力学模型。

不可逆过程热力学扩充了经典热力学的原理，以不可逆物质流和能量流为特征以代替平衡，引入了“时间”参数。不可逆热力学的研究是对唯象理论的研究，它可用于描绘一个体



(a)



(b)

图 6-6 孔穴有序扩散模型

系同时伴生（或称耦合 Coupling）两个或几个过程，也即体系中有几个“物流”和几个相应的共轭力。膜渗透作用正是如此。膜可以划成很多薄层来考虑，正如不可逆热力学假定，体系划分为很多小体积元。则每个体积元都可作为平衡体系加以处理，并定义出热力学函数，称为局部平衡原理，这是不可逆热力学中的连续体系部分。非平衡体系中，相邻的体积元之间并不达成平衡，可能有能量和物质的流动，这是不可逆热力学中的不连续体系部分。这种



自发的变化是不可逆过程，如果不受外力作用则体系的熵增加，而自由能减少。表示自由能减少速度的消散函数，可用膜渗透过程中的流率与共轭力来表达。

1958 年 Kedem 和 Katchalsky 使用传递现象学方程研究了非荷电膜中流体流动的关系。若把膜作为“黑体”看待，不考虑在膜内部的透过机理，在这种条件下，水和溶质可以在推动力 X_w 、 X_s 作用下以 J_w 、 J_s 的流速透过膜，并可建立以下的唯象论关系式：

$$J_w = L_{ww}X_w + L_{ws}X_s$$

$$J_s = L_{sw}X_w + L_{ss}X_s$$

式中， L_{ww} 、 L_{ws} 、 L_{sw} 、 L_{ss} 为唯象论系数。根据 Onsager 互易关系， $L_{ws} = L_{sw}$ 。系统内部熵的增加速度为：

$$\frac{d(\Delta S)}{dt} = \sum J_i X_i$$

先求出由于不可逆膜的微量透过而产生内部熵的增加速度，再利用上式求出推动 J_s 、 J_w 的推动力 X_s 、 X_w 。若把 X_w 、 X_s 改写成膜两侧的压力差和浓度差或渗透压差的形式，则可以得到以下关系式：

$$J_v = J_w + J_s = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

$$J_s = w \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \bar{C}_s$$

式中 J_v ——溶液透过速度；

L_p ——水的渗透系数， mol/cm^3 ；

w ——溶质的渗透系数， mol/cm^3 ；

σ ——反射系数。

σ 表示溶质被膜的脱除率，其值为 $0 \leq \sigma \leq 1$ 。当 $\sigma = 0$ 时，表明膜对溶质无脱除能力。当 $\sigma = 1$ 时，表明溶剂透过膜时没有耦合效应，即溶质完全不能透过膜而被排除，这与理想的溶解-扩散理论一致。实际上反渗透中 $\sigma < 1$ ，即有耦合效应。详细推导见文献 [8]。

三、浓差极化

(一) 浓差极化现象

在反渗透过程中，由于膜的选择透过性，溶剂（通常为水）从高压侧透过膜，而溶质则基本上被膜截留。这样，在膜的高压侧表面溶液浓度就会升高，与此同时也发生溶质从膜表而向本体溶液的反向扩散。当这两种传质过程达到动态平衡时，膜表而处的浓度 C_2 高于本体溶液的浓度 C_1 ，这种现象称为浓差极化，见图 6-7。浓差极化现象在膜分离过程中是普遍存在的。

(二) 浓差极化下的传递方程

浓差极化度可以根据膜-溶液相界面邻膜-膜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：

$$J_s = -D_s \frac{dC}{dx} + J_w \cdot C$$

据边界条件积分可得：

$$C_2 - C_3 = (C_1 - C_3) \exp \frac{J_w}{k} = (C_1 - C_3) \exp \frac{J_w}{b' U^a}$$

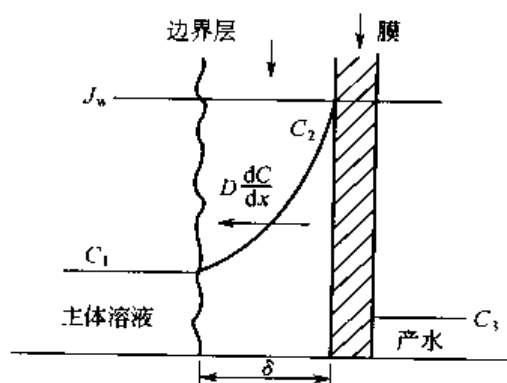


图 6-7 浓差极化示意图



或

$$\begin{aligned}\pi_2 - \pi_3 &= (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{k} \\ &= (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{b' U^a}\end{aligned}$$

上式表明, 当膜表面流量 $U \rightarrow \infty$ 时, 几乎不存在浓差极化。此时膜高压侧的浓度几乎是均一的, 即 $C_2 = C_1$, 或相应的渗透压 $\pi_2 = \pi_1$ 。但是在通常的反渗透过程中, 膜面流速 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。所以通常采取适当的流速 U 操作。因此, 实际上的反渗透过程中都存在一定程度的浓差极化, 即 $C_2 > C_1$ 或 $\pi_2 > \pi_1$ 。

由于实际反渗透操作是在有浓差极化状态下进行的, 所以传质方程亦需将这个因素包括进去。

浓差极化存在下的水通量 J'_w 可由下式求得:

$$J'_w = A [\Delta P - (\pi_2 - \pi_3)] = A \left[\Delta P - (\pi_1 - \pi_3) \exp \frac{J_w}{b' U^a} \right]$$

真实脱盐率 (γ) 和表观脱盐率 (γ_{obs}) 分别可由下二式求得:

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{A}{A + B} = \frac{A}{A + B} \\ &= \frac{C_2 - C_3}{C_2} = 1 - \frac{C_3}{C_2} \\ \lg \frac{1 - \gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{obs}}} &= \lg \frac{1 - \gamma}{\gamma} + \frac{1}{2.303} \cdot \frac{J_w}{b' U^a}\end{aligned}$$

在半对数坐标纸上作 $\lg \frac{1 - \gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{obs}}} \sim \frac{J_w}{U^a}$ 图。在保持 J_w 不变的情况下, 测定不同 U 时的 γ_{obs} 值, 计算不同 U 时的 $\lg \frac{1 - \gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{obs}}}$, 并与相应的 $\frac{J_w}{U^a}$ 作图, 其所得的图为直线。将直线外推之, 它与纵坐标的截距为 $\lg \frac{1 - \gamma}{\gamma}$, 从而可得真实脱盐率 γ 。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)。这样由直线斜率可求出比例常数 b 及传质系数 k 。

也可用下式求出反渗透工程上实际存在的浓差极化度 $\left(\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} \right)$ 。

$$\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} = \frac{\frac{1}{1 - \gamma} - 1}{\frac{1}{1 - \gamma_{\text{obs}}} - 1} = \frac{1 - \gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{obs}}} \cdot \frac{\gamma}{1 - \gamma}$$

通常从浓差极化度与能耗两方面进行权衡, 取的浓差极化度为 1.2。这样, 若实验测定的脱盐率 (γ_{obs}) 为 0.950, 则从上述公式就可以求得膜的真实脱盐率 (γ) 为 0.958。

(三) 浓差极化的危害和减轻浓差极化的途径

在反渗透过程中, 随着浓差极化程度的提高, 脱盐率与透水量都会降低。严重时甚至会在局部膜的表面形成结晶沉淀, 它附着于膜表面, 使膜的有效面积减少, 有时还会腐蚀膜, 影响膜的使用寿命。

反渗透过程中的浓差极化不能消除, 只能降低。其基本途径如下。



① 合理设计和精心制作反渗透基本单元——膜组件，使之流体分布均匀、湍流促进等。例如，可在管式组件内部安装螺旋挡板，在板式或卷式反渗透组件内衬上网栅等以促进湍流。图 6-8 是两种反渗透湍流促进器示意图。

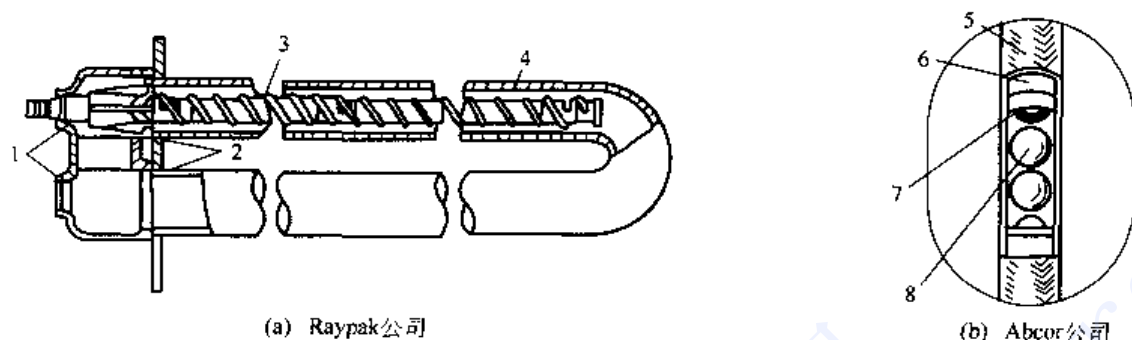


图 6-8 湍流促进器

1—O 形环；2—密封 O 形环；3—湍流促进用螺旋体；4, 7—膜；
5—增强玻璃纤维管；6—衬里材质；8—湍流促进器

湍流促进器的效果一般可使系统的传质系数增加 4~10 倍，但其缺点是使系统的压力降增加，并带来拆洗的困难。见图 6-9。

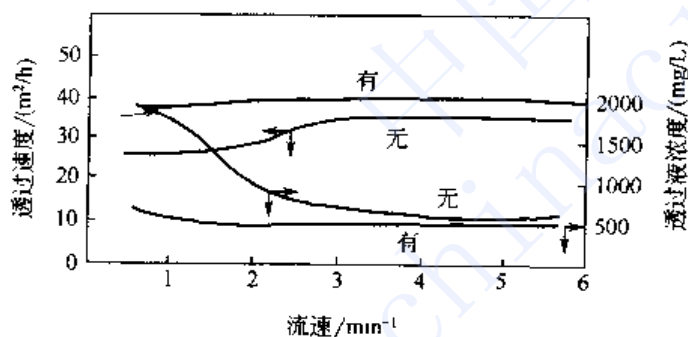


图 6-9 湍流促进器效果

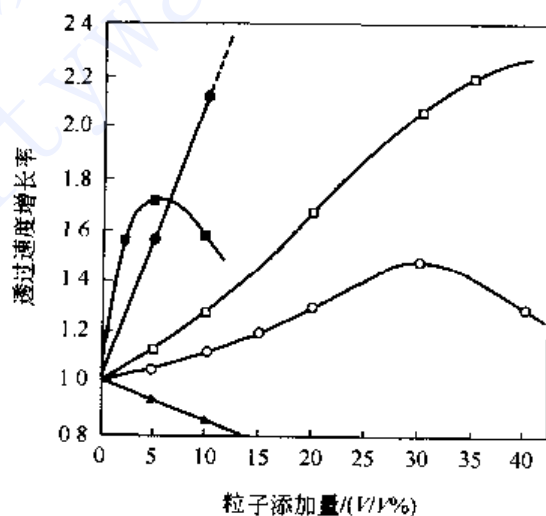


图 6-10 Bixler 等的湍流促进效果

○—70 μm MMA 球, UM-2 膜; □—70 μm MMA 球, UM-10 膜; ■—100 μm 玻璃球, UM-2 膜; ●—100 μm 玻璃球, UM-10 膜; ▲—29 μm 玻璃球, UM-2 膜

填料法也可以用于管式反渗透装置促进流速。Bixler 法是将 29~100 μm 的小球放入原料液中，令其共同流经反渗透器以减小流道长度而增大透过速度。小球材质可用玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯。对比起来，高密度的玻璃球 (2.5 g/mL) 比低密度的聚甲基丙烯酸甲酯 (0.49 g/mL) 更有效。见图 6-10。

② 适当控制操作流速，改善流动状态，使膜-溶液相界面的厚度减至适当的程度，以降低浓差极化。通常取浓差极化度为 1.2。

③ 适当提高原料液温度，以降低流体黏度和提高溶质的扩散系数。Monge 等将 15% 蔗糖溶液的温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 35 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ ，透过的速度分别增加了 18% 和 48%，见



图 6-11。

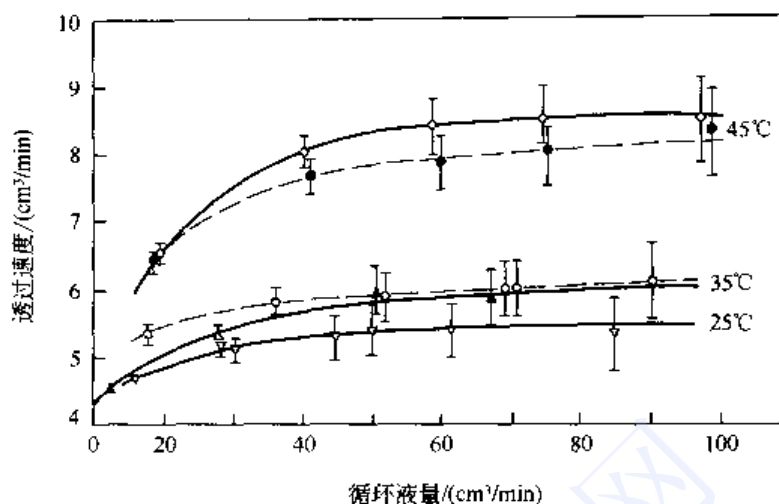


图 6-11 原料液温度对透过速率的影响

▽▲◇—液温改变时；○●—膜背面加热时；—实验值的幅度；
 $\Delta p = 35.1 \text{ kg/cm}^2$ ； $\phi 13 \text{ mm}$ 管状膜；浓度为 15% 的蔗糖溶液

第三节 反渗透膜

反渗透技术的核心是反渗透膜^[1,10-17]。衡量反渗透膜有无实用价值，要看是否具备以下条件：

- ① 膜要有高的脱盐率和水通量；
- ② 膜要有强的抗物理、化学和微生物侵蚀的性能；
- ③ 膜具有好的柔韧性和足够的机械强度；
- ④ 膜的使用寿命长，适用 pH 范围广；
- ⑤ 成本合理，制造方便，便于工业化生产。

针对某一具体分离对象和分离目标，一般都还有更加明确的指标要求。

一、反渗透膜材料

用作反渗透的膜材料必须是亲水的。目前所用的反渗透膜都是有机高分子聚合物。

(一) 膜材料的选择法及表征参数

在反渗透膜材料的开发过程中。曾经提出过一些不同的表征参数作为选择膜材料的度量标准，大致情况如下。

(1) 溶解度参数选择法 在表征高分子材料的物化特性参数中，最常用的是溶解度参数。

从分子间的相互作用，可将内聚能 (ΔE) 分解为三部分：色散为 (ΔE_d)、偶极力 (ΔE_p) 和氢键力 (ΔE_h)。($\frac{\Delta E}{V}$) 是内聚能密度 (V 为摩尔体积， m^3/mol)。两种聚合物的内聚能密度愈接近，愈易相互溶解。

定义 $(\frac{\Delta E}{V})^{1/2}$ 为溶解度参数，以 δ_{sp} 表示。溶解度参数具有可加性，如下式所示：

$$\delta_{sp}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$



式中, $\delta_d = \left(\frac{\Delta E_d}{V} \right)^{1/2}$, $\delta_p = \left(\frac{\Delta E_p}{V} \right)^{1/2}$, $\delta_h = \left(\frac{\Delta E_h}{V} \right)^{1/2}$ 。它们分别表示总溶解度参数的色散分量、偶极分量和氢键分量。可以用可加性原则计算高分子材料的链节或任何分子结构单元的总溶解度参数和它的分子量。

溶解度参数与高分子材料的含水率有着良好的相关性。溶解度参数的氢键分量 δ_h 和色散分量 δ_d 分别反映了高分子材料的亲水性和疏水性。表 6-4 列出了 50 种高分子的 δ_{sp} 、 δ_d 和 δ_h 。图 6-12 是这 50 种高分子的 δ_{sp} 和含水率的关系, 图 6-13 是它们 δ_h 和 δ_d 的关系, 图 6-13 中 δ_h 的范围是 0~11.85, δ_d 的范围是 6.6~10。图 6-13 中的方框内的高分子材料都可用作对盐水溶液进行分离的膜材料, 它们的 δ_h 为 4~10, δ_d 为 7~10。这些材料只要寻找合适的制膜工艺, 使之具有合适的形态结构, 都可以用来制备各种用途的脱盐反渗透膜。

表 6-4 50 种高分子材料的溶解度参数

高分子材料	$\delta_{sp}(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_d(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_h(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$
1. 醋酸纤维素(CA 398)	12.65	7.60	6.33
2. 醋酸纤维素(CA 376)	13.14	7.59	6.72
3. 醋酸纤维素(CA 383)	12.98	7.59	6.59
4. 二醋酸纤维素	12.03	7.61	5.81
5. 醋酸丙酸纤维素(CAP 504)	12.88	7.68	6.62
6. 醋酸丙酸纤维素(CAP 151)	11.59	7.65	5.57
7. 醋酸丙酸纤维素(CAP 482)	11.81	7.72	5.72
8. 醋酸丙酸纤维素(CAP 063)	12.79	7.61	6.46
9. 醋酸丁酸纤维素(CAB 553)	11.77	7.78	5.83
10. 醋酸丁酸纤维素(CAB 272)	10.73	7.71	5.68
11. 醋酸丁酸纤维素(CAB 171)	11.52	7.68	5.52
12. 醋酸丁酸纤维素(CAB 500)	10.91	7.80	4.85
13. 乙基纤维素(EC-G)	11.50	7.23	5.76
14. 乙基纤维素(EC-T)	10.52	7.17	4.93
15. 纤维素	24.08	7.36	11.85
16. 三氢邻苯二甲酸纤维素	14.07	8.92	5.71
17. 邻苯二甲酸乙基纤维素	12.02	8.45	4.62
18. 芳香族聚酰胺	15.89	9.30	9.27
19. 芳香族聚酰胺酰肼(PPPH 1115)	15.98	9.28	9.35
20. 芳香族聚酰胺酰肼	16.25	9.20	9.60
21. 芳香族聚酰胺酰肼(PPPH 8273)	16.07	9.25	9.44
22. 聚半卡巴肼	16.52	8.99	8.22
23. 聚脲(NS-100)	12.22	7.87	6.25
24. 磺化聚咪唑(NS-200)	16.16	8.42	6.47
25. 聚哌嗪酰胺(<i>t</i> -2,5-DMP _p -F)	12.07	8.15	4.50
26. 聚哌嗪酰胺(<i>t</i> -2,5-DMP _p -TEZ)	13.71	9.13	4.45
27. 聚苯并咪唑酮(PBIL)	17.13	9.32	7.84
28. 羧酸化芳香族聚酰胺	16.54	9.37	9.43
29. 尼龙-6	12.43	8.45	6.66
30. 芳香族聚酰亚胺	19.00	9.75	8.23
31. 聚丙烯酰胺	15.39	7.97	8.94
32. 聚砜	12.61	8.97	3.66
33. 聚丙烯酸	14.04	8.89	7.02
34. 聚乙烯醇	19.06	7.82	11.68
35. 聚乙烯醇缩甲醛	11.22	6.61	4.07
36. 聚乙烯醇缩乙醛	10.29	7.48	3.71



续表

高分子材料	$\delta_{sp}(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_d(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_h(\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$
37. 聚乙烯醇缩丁醛	9.83	7.67	3.25
38. 聚邻苯二甲酸乙酯	13.42	9.39	5.54
39. 聚乙炔	8.56	8.32	0
40. 聚丙烯	8.02	7.65	0
41. 聚苯乙烯	10.55	8.80	0
42. 聚氯乙烯	11.03	8.65	1.45
43. 聚甲基丙烯酸甲酯	9.93	8.08	4.40
44. 聚邻苯二甲酸二丙酯	12.24	8.30	4.15
45. 聚乙二醇	9.37	7.50	4.14
46. 聚丙二醇	8.66	7.18	3.48
47. 磺化聚苯醚	12.60	8.10	4.36
48. 磺化聚砜	14.13	8.87	5.62
49. 聚丙烯腈	14.39	8.51	3.65
50. 聚(醚/酰胺)(PA-300)	14.95	8.33	8.98

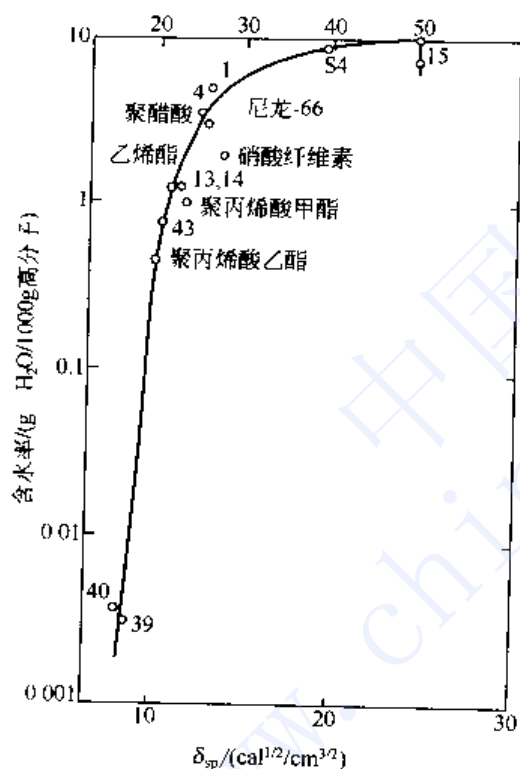


图 6-12 高分子的含水率与溶剂参数关系
(图中编号同表 6-4)

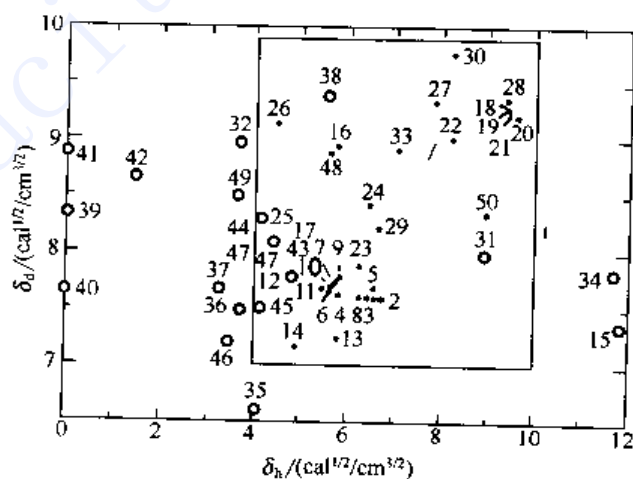


图 6-13 δ_h 和 δ_d 的关系
(图中编号同表 6-4)

(2) Lonsdale 膜材料选择法 Lonsdale 把水和溶质透过膜的速度视作为基于高分子膜材料化学结构的内在特性值, 不受膜物理结构的影响。水透过系数为 D_{1m} 、 C_{1m} , 盐透过系数为 D_{2m} 、 K (D_{1m} 为水的扩散系数、 C_{1m} 为膜中的水的浓度; D_{2m} 为盐的扩散系数、 K 为盐在膜和溶液间的分配系数)。在图 6-14 中表示了四个高分子群, 无论那一群亲水性都是逐渐变化的, 因此对应的水透过系数和盐透过系数也是逐渐变化的。由于测试数据的波动, 因而高分子群所处的位置可以用一定宽度的带状区域来表示。对于图中某一种高分子膜材料, 只要确定水或盐的透过系数一个数值, 那么这种高分子材料内所具有的盐分离率和透水速度也就



随之而定了。

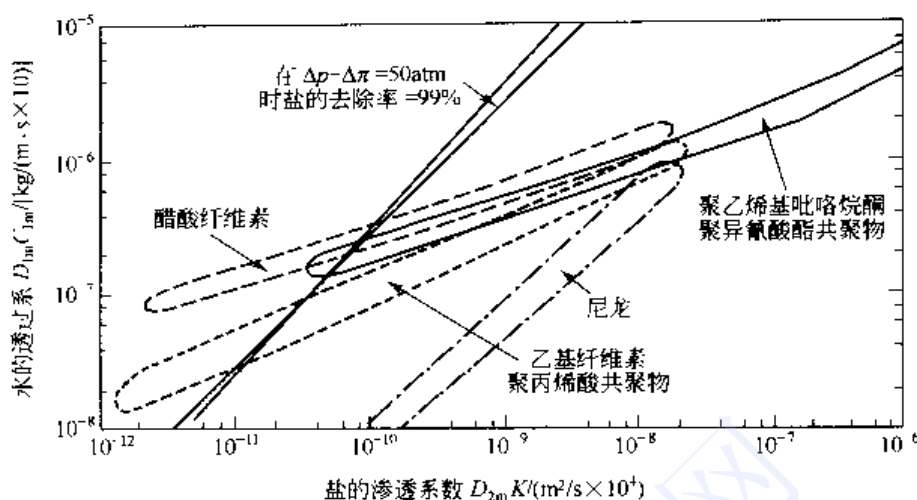


图 6-14 水和盐的透过系数

Lonsdale 的膜材料选择法可具体归纳如下：

- ① 制成标准膜。将高分子材料溶解在适当的溶剂中，然后使溶剂全部蒸发；
- ② 对所研制的标准膜进行渗透和反渗透试验，测定水的透过系数；
- ③ 对同一张膜，用吸附法测定盐的扩散系数 D_{2m} 和分配系数 K ；
- ④ 计算水的透过速度和盐的理论分离率，作为判断标准。

日本帝人公司的聚苯丙咪唑酮（PBIL）反渗透膜就是用这种方法研制的。

(3) 液相色谱选择法 用高速液相色谱模拟反渗透实验中膜界面的平衡条件，由实验得到的数据可以较好地表征高分子膜的结构特征。具体操作如下。

① 以高分子材料的颗粒作色谱柱的填充剂，以水作载体，测定溶质棉子糖，NaSCN 和重水的保留体积 V_R ，由此计算出流动相体积 V_m (m^3) 和固定相界面水的体积 V_s (m^3) 和 NaSCN 的分配系数 K_{NaSCN} 。

② 把 $\frac{V_s}{V_m} > 0.15$ 和 $\frac{V_s}{K_{NaSCN} V_m} > 0.2$ 作为判断的指标，具有这样数值的高分子材料，在亲水性-疏水性之间有适度的平衡。

③ 在满足②的条件下， δ_{sp} 值应在 11~19 范围内。

图 6-15 显示了一些适合脱盐用的纤维素系高分子和适合脱盐用的合成高分子膜材料。

此外，用液相色谱也可求得表征高分子材料在溶液界面上的极性参数 α_p 和非极性参数 α_n 和表征高分子材料对不同溶质相对亲和性大小的 β 参数。也可用这三个参数来选择膜材料，详见文献[10]。

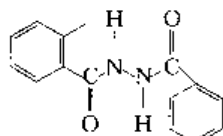
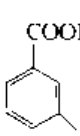
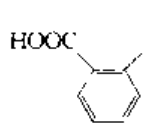
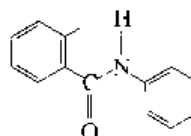
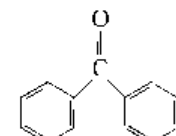
(4) 用高分子材料的含水率选择膜材料 Yasuda 等根据自由体积学说，建立了水在膜中的扩散透过速度和压力透过速度与高分子材料含水率 H 的关系式。关系式显示，含水率可以作为膜透水性的有效指标。但是对于盐的透过性，由于盐在膜中的透过速度还与其它多种因素有关，所以含水率不能称为盐在膜中透过性的有效指标。

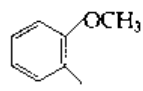
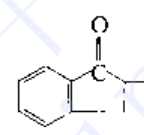
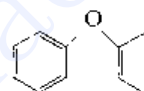
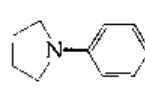
Walch 等把一系列高分子材料的链节分割为不同的极性基团，然后假设各个基团结合一定量的水分子数，再利用可加性原则计算各高分子链的结合水，得到的计算值与实验值有很



好的一致性（见表 6-5）。表中 B/4,4'-DDE 和 P/4,4'-DDE 的实测值比计算值偏低，这是由

表 6-5 用分配在分子构成因素上的水分子数所计算的含水率与实测值的比较

构成分子的 因素					
重复单位					
水分子数	3	1.8	1.5	1.5	0.8
P/3,5-DAB		1	2	2	
P/3,5-DAB(cyclo)	1	1			
P/P-ABH			2	1	
P/P-PDA			2	2	
P/P-PDA(cyclo)					
P/2,4-TDB			2	2	1
P/4-MPD			2	2	1
P/4,4'-DDE			2	2	
P/4,4'-DDM			2	2	
B/4,4'-DDE			2	2	1
P/4,4'-DTM			2	2	

构成分子的 因素					水分子 的总数	含水率 (计算 值)/% (质量)	含水率 (实测 值)/% (质量)
重复单位							
水分子数	0.8	0.6	0.5	0.3			
P/3,5-DAB					7.8	37.9	34.8
P/3,5-DAB(cyclo)		4		2	4.8	25.9	28.4
P/P-ABH					7.5	36.6	32.9
P/P-PDA					6	33.1	30.9
P/P-PDA(cyclo)		4		2	3	18.6	18.8
P/2,4-TDB	4				10	32.7	29.3
P/4-MPD	1				7.6	29.7	27.7
P/4,4'-DDE			1		6.5	28.0	21.5
P/4,4'-DDM					6	26.0	21.0
B/4,4'-DDE			1		7.3	25.2	19.1
P/4,4'-DTM					6	22.0	19.3



于它们链节中含有一O—，—CH₂—，—CO—等易弯曲的链，从而使分子容易旋转，体积增大，引起比重下降。这项工作使高分子设计向量化又迈进了一步。

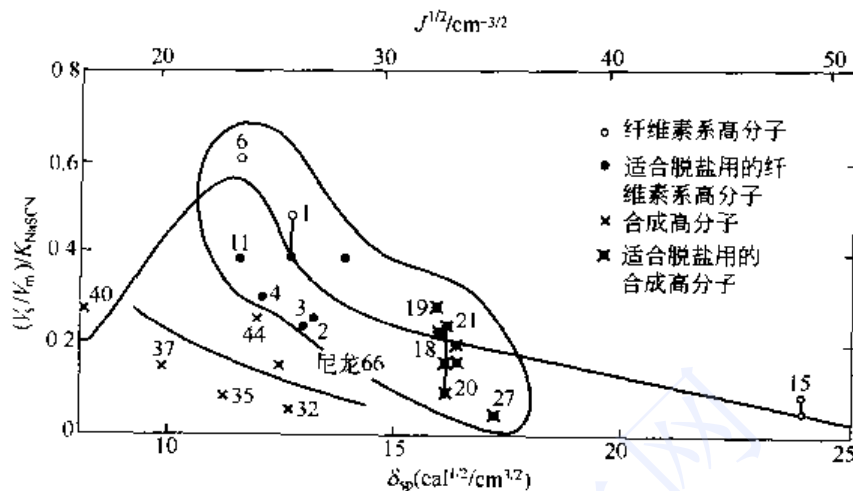


图 6-15 $(V_s/V_m)/K_{NaSCN}$ 与 δ_{sp} 的关系
(编号同表 6-4)

反渗透膜材料的化学、物理结构与分离性能关系的规律研究已经取得很大进步，但是膜材料分子设计的量化仍是一个亟待解决的研究课题。

(二) 反渗透膜材料

在对醋酸纤维素膜进行研究的同时，1960 年，美国杜邦公司以反渗透脱盐淡化为目的，对一百多种有机高分子材料进行了广泛的试验，其中包括：6 种纤维素类高分子，18 种商品高分子，10 种高分子混合物，9 种接枝共聚物，66 种试验用的高分子，55 种含氮杂环高分子。到目前为止，绝大多数反渗透膜材料属于醋酸纤维素和芳香聚酰胺两大类。

(1) 醋酸纤维素类 纤维素是 β -葡萄糖残基以 β -糖苷键连接而成（若由 α -糖苷键连接则成淀粉）。纤维素的分子量在 50~200 万之间，在溶解过程中（尤其在有氧存在下）降解，再生纤维素的分子量约在几万到几十万。

醋酸纤维素由纤维素与乙酸酐-乙酸混合物（或乙酰氯）反应制备。以 H_2SO_4 为催化剂（也可用 $HClO_4$ 、 BF_3 等）。反应完成时三羟基完全被酯化，在以后的熟成过程中发生部分水解，6 位的酯基优先还复为羟基。醋酸纤维素的酯化程度一般以乙酸含量表示，二取代醋酸纤维素（CA）含乙酸 51.8%，三取代醋酸纤维素（CTA）含乙酸 61.85%。制备反渗透膜用的 CA 的乙酸含量为 55%~58%，接近于 2.5 个羟基被取代。CA 的质量取决于硫酸催化剂洗脱是否完全和酯化基团分布的均匀性。其化学结构见图 6-16。

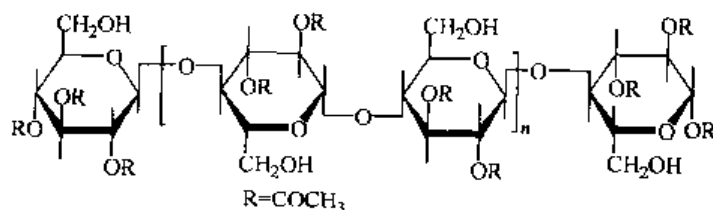


图 6-16 醋酸纤维素的化学结构

在反渗透膜制备中常用的还有纤维素乙酸、丁酸混合酯（CAB）。它由纤维素与丁酸、乙酸制备。它的醋酸含量为 38%~40%，丁酸含量为 18%~22%。由于丁酸酯基的内增塑作用，它的加工性能较好，与其它聚合物的相容性也较好。与 CA 相比，CAB 吸水率较低，



耐老化性能、耐水性能和尺寸稳定性均有较大改进。

醋酸纤维素类膜材料的物理、化学性能和溶解性能见表 6-6 和表 6-7。

表 6-6 醋酸纤维素类膜材料的性能^[11]

项 目	ASTM	Cellu	CA	CTA	CAB
密度/(g/cm ³)	D1505	1.40~1.50	1.28~1.31	1.28~1.31	1.19~1.23
拉伸强度/MPa	D882	48~120	48~113	62~110	
伸长率/%	D882	10~50	15~35	10~50	50~100
拉伸	D1922				
耐折	D2176		500~2000	1000~4000	800~1200
吸水率/%	D570	45~115	3~8.5	2.0~4.5	1.2
耐强酸	D543	劣	劣	中	劣
耐强碱	D543	劣	劣	劣	劣
耐油脂	D722	良	良	良	良
耐有机溶剂	D543		劣	中、劣	劣
耐水	E96	中	良	良	良
耐高温	D756	中	良	良	良
耐日光	D1435	良	良	良	良
尺寸稳定度	D1204	-0.7~-3.0	+0.2~-3.0	0~-0.7	+0.1~-3.0
耐燃性/(cm/s)	D1433	1.8~5.8	0.5~5.5	0.5~5.0	0.5~3.0
介电常数	D150	3.2	3.2~3.6	3.2~3.8	2.5~2.9
介电损耗	D150	0.015	0.013~0.038	0.016~0.033	0.013~0.044
击穿电压/kV	D149				
体积电阻	D257				
热封温度/℃		85~175	175~230		
结晶融化温度/℃			230		140
玻璃化温度/℃				105, 157	50

表 6-7 醋酸纤维素类膜材料的溶解性能^[11]

溶 剂	CA (52%~55% AcOH)	CA (55%~57% AcOH)	CTA (60%~62% AcOH)	CAB (43% AcOH, 20% Bu)
乙醇	不溶	不溶	不溶	不溶
二氧乙烷	溶胀	溶胀	—	溶解
丙酮	溶解	溶解	不溶	溶解
甲乙酮	溶解	部分溶解	不溶	溶解
乙酸甲酯	溶解	溶解	—	溶解
乙酸乙酯	溶胀	溶胀	不溶	溶解
乙醚	不溶	不溶	不溶	—
乙二醇—甲醚	溶解	溶解	不溶	溶解
苯	不溶	不溶	不溶	溶胀
甲苯	不溶	不溶	不溶	溶胀
二甲苯	不溶	不溶	不溶	溶胀
松节油	不溶	不溶	不溶	—
白油	不溶	不溶	不溶	不溶
二氯甲烷:乙醇(9:1)	溶解	溶解	溶解	溶解
二氯乙烷:乙醇(9:1)	溶解	溶解	溶解	溶解
硝基乙烷:乙醇(8:2)	溶解	溶解	不溶	溶解



(2) 芳香聚酰胺类 CA 膜由于易水解、不耐高压和 pH 值使用范围窄, 在应用中受到很大的限制。J. W. Richter 和 H. H. Hoehr 报道了含氮的直链形芳香族的有机高分子可以作为膜材料, 其中芳香族聚酰胺具有优异的性能, 聚酰胺也极有前途。图 6-17 是用于反渗透的芳香聚酰胺的一般分子结构式, 通过控制苯环的间位、邻位或对位, 以及对离子型基团种类、数量和位置的选择, 可以设计出不同用途的膜。

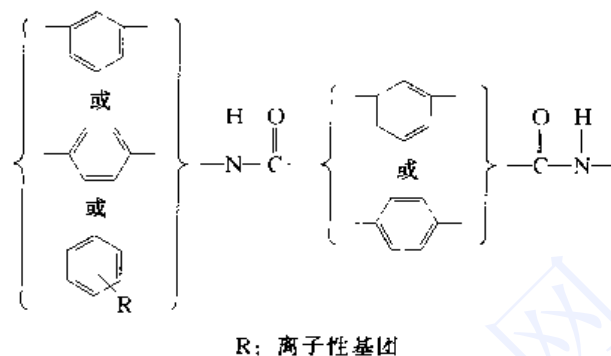
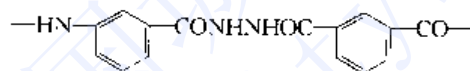


图 6-17 芳香聚酰胺的分子结构

美国杜邦公司在 1967 年研制成用尼龙-66 为膜材料的中空纤维反渗透膜组件 (PermasepB-5), 但分离率很低, 且膜的机械强度也较差。后来将耐热性的芳香聚酰胺用作反渗透膜材料, 先后研制出中空纤维膜组件 Permasep B-9 和 Permasep B-10。B-9 适用于苦咸水淡化, 能在 0~35℃、pH 值 4~11 范围内使用, B-10 适用于海水一级淡化, 能在 5.6~7.0 MPa、0~35℃、pH 值 4~9 范围内使用。其中名为 DP-1 的芳香聚酰胺膜材料的结构如下:



后来 Cadotte 以聚砜超滤膜为基膜, 将芳香二胺的水溶液与均苯三酰氯的烃 (己烷) 溶液进行界面缩聚, 首先实现了以交联芳香聚酰胺为超薄分离层的复合反渗透。新一代高脱盐率、高透水量的反渗透膜, 可由不同配比的芳二胺、芳三胺和不同配比的芳二酰氯、芳三酰氯制得, 这类膜的脱盐率高达 99.5%, 广泛用于海水淡化。

芳香聚酰胺类反渗透膜的主要缺点是不耐氯。

其它的反渗透膜材料将在商品反渗透膜中介绍。

二、反渗透膜制备

反渗透膜的制备方法可以分为两大类: 一是以 Loeb-Sourirajan 相转化法制备的非对称反渗透膜 (Asymmetric RO Membranes), 二是复合反渗透膜 (Composite RO Membranes)。现分述如下。

(一) 非对称反渗透膜制备和形成机理

第一张具有实用价值的反渗透膜是 Loeb 与 Sourirajan 浸沉相转化法制备出来的 CA 非对称膜。非对称膜与均质膜相比, 最大特点在于起分离作用的致密层比均质膜减少了很多倍, 由此非对称膜的透水速度大大高于均质膜。此外, 绝大多数复合反渗透膜的支撑体是聚砜多孔非对称膜, 所以非对称膜在反渗透膜乃至整个膜分离中占有不可替代的位置。

Loeb 和 Sourirajan 非对称 CA 反渗透膜的制备方法是将一个均相的高分子溶液 (一般称为铸膜液 Casting solution) 通过非溶剂中的浸沉凝胶, 使高分子从均相溶液中沉析出来, 分为二相, 一为高分子富相, 最后形成高分子膜, 一为高分子贫相, 最后成为膜中之孔。用 L-S 相转化法制备的非对称膜具有两个特点: 一是皮层与支撑层是在制膜过程中同时形成的; 二是皮层与支撑层是同一种膜材料。



L-S 相转化法制备非对称膜包括以下 4 个主要步骤：

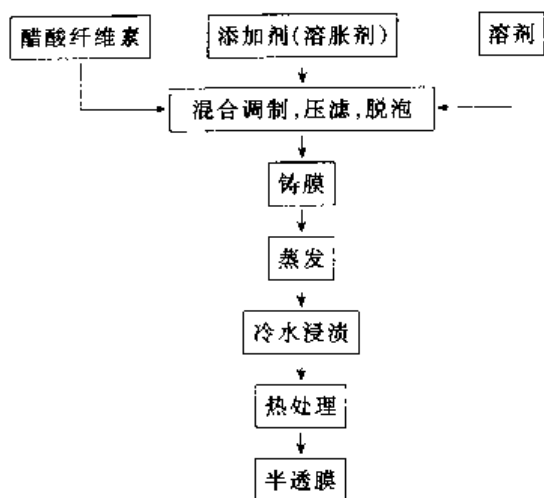


图 6-18 L-S 法非对称 CA 反渗透膜制备程序

后相转变的产物，所以铸膜液是膜的基础。

铸膜液中聚合物的分布是由整个铸膜液的热力学状态决定的。这种分布决定了铸膜液中有超分子集体存在，每个聚集体又有自身的链段网络。这种网络和聚集体本身之间构成了铸液膜中两类孔的起源。如图 6-19 所示，它们的大小、数目、分布和形态直接影响到膜中孔的形态。

铸膜液中聚合物的形态可根据溶液的黏度进行宏观研究，根据 Mark-Houwink 方程：

$$[\eta] = K_{\eta} M_{\eta}^{\alpha}$$

式中 $[\eta]$ ——特性黏度；
 K_{η} ——黏度常数；
 \overline{M}_{η} ——黏均分子量；
 α' ——指数项。

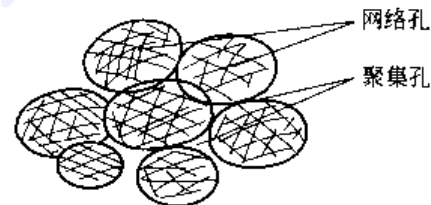


图 6-19 铸膜液结构示意图

铸膜液中不同聚合物聚集体大小可根据 Rudin 和 Johnston 的等价半径公式估算：

$$(\bar{S}) = \left[\frac{3V\epsilon}{4\pi} \right]^{1/3}$$

式中 \bar{S} ——聚合物溶液中聚集体的等价半径；
 V ——未溶剂化聚合物分子的体积；
 ϵ ——有效体积因素。

铸膜液中聚合物聚集体的空间分布可用热力学统计方法进行表达。

铸膜液中，膜材料的浓度一般在 10%~45%，浓度太低会使膜的强度太差，浓度太高会使膜材料在溶剂中的溶解状态不佳。铸膜液的组成一般用三元相图表示，如图 6-20。

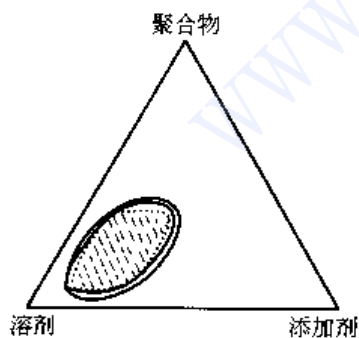


图 6-20 铸膜液三元组成相图 (示意)

溶剂的作用是溶解膜材料成铸膜液，在蒸发阶段能较快地蒸发，在膜面形成一致密层，可与水混溶。在凝胶阶段向凝胶浴扩散较快，使膜呈海绵状结构。所配制的铸膜液可在常温下进行制成薄层和凝胶过程的操作，与膜中其它成分无化学反应，含量在 50%~90% 左右。另外，选择溶剂时应考虑混合

溶剂、溶剂的沸点、极性、密度、酸碱性、毒性和价格等。

添加剂的作用很重要,它可以改变溶剂的溶解能力,即调节铸膜液中聚合物聚集体的状态;在挥发阶段降低铸膜液中溶剂的蒸气压,控制蒸发速率;在凝胶阶段,它的扩散速度较慢,可以调节膜的孔结构和含水量。可见添加剂用量和性质对铸膜液的结构、初生态膜的生成和膜的性能有极大影响。同样,添加剂应与铸膜液中其它组分相混溶,能溶于水等。有时也使用混合添加剂以进一步调节膜的形态结构、提高膜的性能。图 6-21 表明了添加剂对膜结构的影响。

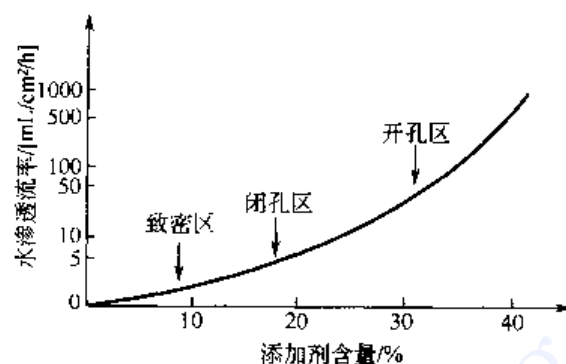


图 6-21 添加剂用量对膜结构影响示意图

铸膜液的配制有两种不同的步骤:混合-溶解法和溶解-混合法。前者是将溶剂和添加剂混合,之后将膜材料溶入其中;后者是先用溶剂溶解膜材料,之后再加入添加剂。前者因溶剂与添加剂先混合,溶解能力下降,所以铸膜液中膜材料分子间氢键和超分子网状结构的趋势增大,黏度也增高(主要为结构黏度),属于远离牛顿流体行为的宾汉流体,黏度随剪切速率的增加而明显降低。后者中溶剂溶解膜材料的能力强,分子间氢键和超分子结构较少,属于稍偏离牛顿流体行为的假塑流体。

纤维素均聚物的铸膜液以及几种典型的铸膜液配方见表 6-8 和表 6-9。

表 6-8 纤维素均聚物的铸膜液^[12]

溶液号	聚合物	溶 剂	孔形成剂	制造方法	相对孔体积
1	纤维素	Cuoxam	甘油	湿	致密
2	CN	丙酮	1-丁醇 异丁醇	干	多孔
3	CA	丙酮	Mg(ClO ₄) ₂ (含水) ZnCl ₂ (含水)	湿	多孔
4	CA	丙酮	甲酰胺	湿	多孔
5	CTA 或 CA	环丁酮	PEG 400	热/湿	致密
6	CTA	丙酮+二氧六环	马来酸+甲醇	湿	多孔
7	CA	丙酮+二氧戊环	醇类	干	多孔
8	CA	甲酸甲酯	SAIM	干	致密
9	CA	丙酮 甲醇	CaCl ₂ +环己醇	湿	多孔
10	EC PFB ^①	环己酮	—	湿	致密
11	EC-PFB ^①	二氯甲烷	甲醇	干	多孔

① Ethyl Cellulose Perfluorobutyrate (乙基纤维素全氟丁酸酯)。

表 6-9 典型铸膜液配方^[1]

膜类型 组分/%(质量)	L-S 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	15
CTA				8(10)	8	
芳香族聚酰胺						
丙酮	66.7	69.5	45	35	35	
Mg(ClO ₄) ₂	1.0	1.45				2
H ₂ O	10	12.35				



续表

组分/%(质量)	膜类型	L-S 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
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
DMF							76
乙酰胺					(4)		

Sourirajan 利用三元相图分析了各组分变化对结构（孔径等）的影响，如图 6-22 所示。

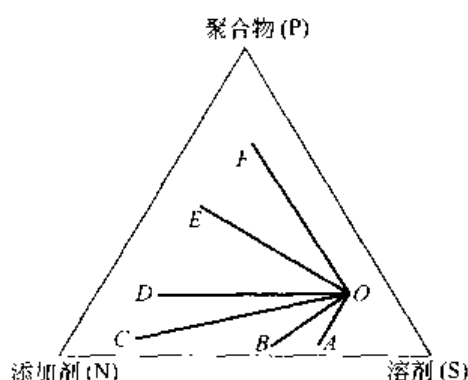


图 6-22 铸膜液组成变化图

从图中可以清楚地看到变化的各方向。当 N/S、N/P (S/P 不变) 增加，S/P (N/P 不变) 降低的时候，膜的孔径增加，而 S/P 增大时，孔数增多，即聚集的胶束少，而网络多，可成较多数目的小孔。

(2) 溶剂蒸发 刮好的铸膜液薄层在凝胶之前，放在特定环境中，让溶剂适当挥发，则表面聚合物浓度最高，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，从而在膜的横断面上建立了溶剂、聚合物和添加剂的浓度梯度。

溶剂蒸发速度与铸膜液、环境和工艺条件有关。例如溶液的浓度、溶剂的蒸汽压、蒸发潜热、在皮层中扩散速度、环境的温度、湿度、空气流速等。Sourirajan 等用蒸发速度来进行定量的度量。

$$(W_t - W_\infty) = (W_0 - W_\infty) \exp(-bt)$$

式中 W_t —— t 时刻的膜重，g；

W_∞ ——恒重时的膜重，g；

W_0 —— t 为 0 时的膜重，g；

b ——该方程式直线部分的斜率，称为蒸发速度常数(见图 6-23)。

铸膜液中高沸点的添加剂和溶剂使 b 值下降，低沸点的溶剂和添加剂可使 b 值升高。

环境温度和铸膜温度上升，则 b 值增大，其中铸膜液温度影响尤甚。环境温度高于铸膜液温度有利于膜通量的增加。

环境中溶剂分压、湿度增加， b 值下降。环境中空气流动快，交换大，使 b 值上升。

b 值不能太低，若挥发太慢，在一定时间内，表面层聚合物浓度仍较低，表面层不完整，孔径仍较大；但 b 值也不能太高，这时挥发太快，导致蒸发过度而使表面层变得过分致密。所以以取适中的 b 值为宜，这时在表面层即生成更多的高分子网络、较小的聚集体尺寸，又不致产生皮层不完整或过于致密的情况。图 6-24 是蒸发过程中铸膜液组成变化示意图。原液组成点为 A，这时溶剂为连续相，添加剂与聚合物为分散相。蒸发后，溶剂减少，聚合物和添加剂含量相对增加，逐渐达到 A' 点，此为聚合物溶液饱和点，再继续蒸发则发生分相。

在实际工作中，可进行 b 值与溶剂和添加剂的沸点和蒸发潜热、铸膜液温度、环境温度、湿度、气氛、空气流速等之间关系的研究，并将其与以后的热处理等关联后，最终进行



所成膜性能的比较,从而可确定较佳的参数选择。

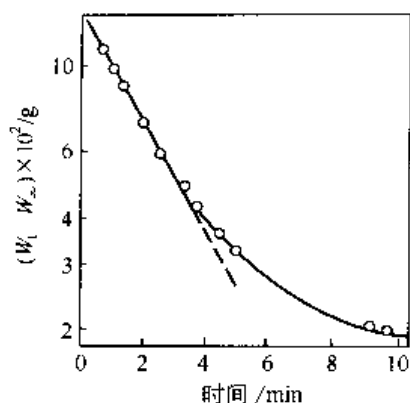


图 6-23 蒸发速度常数图

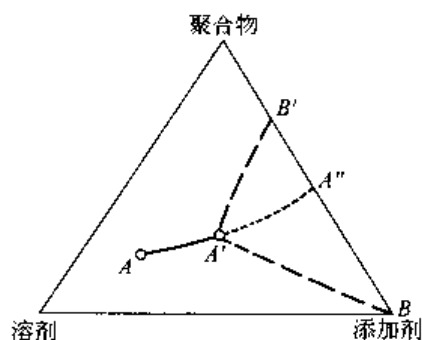


图 6-24 铸膜液蒸发中组成变化图

b 常数的另一个重要意义是,对不同的膜,只要铸膜液结构和 b 值相同,同时热处理温度也相同,那么膜的性能也相同。表 6-10 给出了相同铸膜液组成的膜 6 和膜 8,尽管他们制膜条件不同,但是由于 b 值相同,所以在相同的热处理条件下,膜的性能完全相同(见图 6-25)。这就给出了获得相同膜性能的一种手段。

表 6-10 膜 6 和膜 8 的制膜条件

膜 编 号	制膜液组成	制膜液温度 /℃	制膜环境温度 /℃	与制膜环境气氛相平衡的丙酮浓度 /(质量%)	蒸发速率常数 b/min^{-1}
膜 6	醋酸纤维素:丙酮:高氯酸镁:水 = 17:68:1.5:13.5(质量%)	0	24	30	0.121
膜 8	醋酸纤维素:丙酮:高氯酸镁:水 = 17:68:1.5:13.5(质量%)	0	18	0	0.121

(3) 凝胶过程 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,聚合物析出来形成固态膜,这种膜为初级(或第一)凝胶结构。从热力学上看,这一过程当 $\Delta G < 0$ 和 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{P,T} < 0$ 溶液自发地分为平衡的两相。式中 ΔG 为混合自由能, μ_i 为组分 i 的化学位, x_i 为组分 i 的摩尔分数。从动力学上看,扩散系数 D_i 可表示如下:

$$D_i = B_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{P,T} = \frac{B_i RT}{x_i} \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

式中, f_i 为活度系数; B_i 为迁移率,当 $\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} < 1$ 或 $f_i x_i > 1$ 时,则发生相分离。

该过程可用图 6-26 所示的三元相图来说明。图中 A 点为铸膜液组成,浸入凝胶浴中后,组分沿 AB 线变化。B 点为沉淀点,这时分离为富固相组分 D 和贫固相(即富液相)组分 W。实际膜变化是经固化点 E,最终到组成为 C 的实际膜。若沿 BC_1 沉淀,可得致密膜,在这

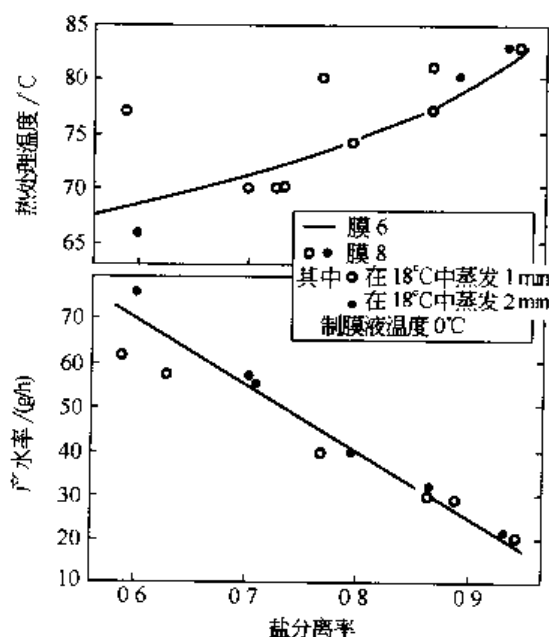


图 6-25 膜 6 和膜 8 性能比较



一沉淀区内, 溶剂进入沉淀浴的速度大于水进入膜相的速度。若沿 BC 沉淀, 则得适当的膜, 这时溶剂进入沉淀浴速度略大于水进入膜相的速度。若沿 BC_2 沉淀, 这时溶剂进入沉淀浴和水进入膜相速度大致相等。若沿 BC_3 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。

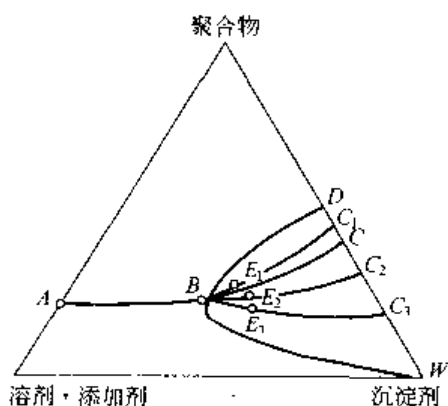


图 6-26 凝胶过程三元相图

在实际操作中, 应注意如下问题。

① 凝胶过程是透过膜表面层进行的双向扩散过程, 驱动力是化学位梯度而不是浓度。

② 凝胶速度不仅与铸膜液和凝胶浴组成及温度有关, 而且与各组分扩散速度、膜表层状况、凝胶浴流动状态等有关。

③ 膜中溶剂向外迁移的速度对膜的皮层形成和膜的性能十分重要, 它的扩散速度应比添加剂快, 最终溶剂和添加剂扩散到凝胶浴中多, 而水进入膜相比较少, 所以膜中聚合物含量高。

④ 凝胶浴的温度高, 使沉淀加快, 易得指状孔结构, 反之为海绵状结构。

⑤ 良溶剂聚合物沉淀慢, 与其应力松弛也相适应, 得海绵状结构; 而不良溶剂聚合物沉淀快, 易得指状孔结构。添加剂也有类似影响。

⑥ 溶剂与凝胶剂 (一般为水或水溶液) 混合热大, 聚合物沉淀快, 也易得到指状孔结构, 反之亦然。

⑦ 铸膜液浓度高, 易得海绵状结构, 浓度低易得指状孔结构。

⑧ 凝胶过程伴随着膜的收缩, 这是由于聚合物聚集体、溶剂、添加剂以及沉淀剂体积变化的综合结果。

(4) 热处理 将初级凝胶后所成的膜在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, 孔径也相应变小。对反渗透来说, 就有了选择分离性, 这是第二级凝胶过程。

Sourirajan 等对膜的热处理进行了深入的研究, 并进行了热力学解释。

非对称未经热处理的 CA 膜有两个孔径分布峰, 第一个平均孔径在 $(7 \sim 10) \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右, 第二个平均孔径在 $(36 \sim 60) \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右, 见图 6-27。

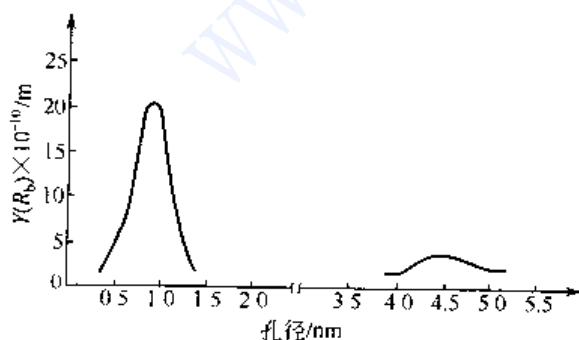


图 6-27 非对称未热处理膜的孔径分布微分曲线

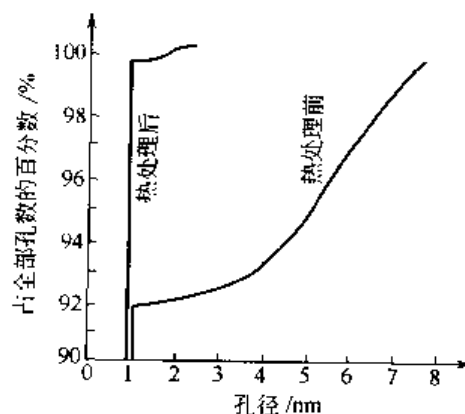


图 6-28 热处理和未热处理的膜孔径分布积分曲线

热处理后,在第一孔径分布的孔仅仅稍微收缩,而在第二孔径分布的孔收缩很厉害,绝大多数也趋向第一分布的孔径范围,这就是膜有了选择性的原因,见图 6-28。

从热力学观点看,孔径变小是外界对膜做功、能量贮存于较小的孔中造成的。从化学角度看,温度升高,分子运动能大了,可克服链段内旋转的势垒,链段可适度转动,链上的侧基可取向精细调节。如羧基中氧原子被分子内氢键所固定,热运动可使部分氢键断开,使相邻分子更加靠近。图 6-29 表明在一定温度下(如 T_1 和 T_2),给膜孔一定的热能(E_1 和 E_2),这样就引起孔径相应的变化。可以看出,在特定的温度下,有一临界孔径(如 T_1 时的 D_{2u} 和 T_2 时的 d'_{2u}),小于该孔径的孔最终都收缩到孔径 d_s ,这一过程中熵变的贡献是极大的。

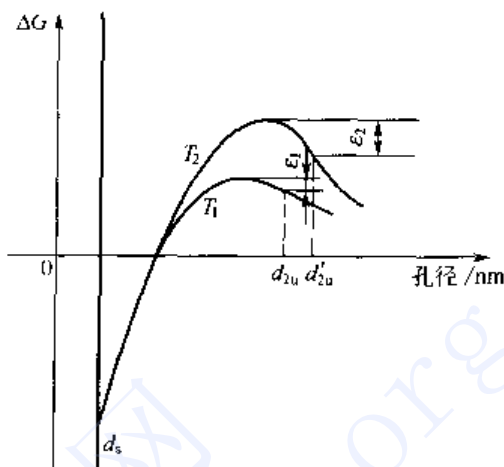


图 6-29 热处理对膜孔径的影响

热处理一般是在高于聚合物玻璃化温度(T_g)下进行的。不同类型膜的热处理条件各不相同。过高的热处理温度和过长的热处理时间会使膜丧失渗透性。热处理也是使膜的孔径分布变窄的一种手段。

另一种非对称反渗透膜——芳香聚酰胺类非对称反渗透膜的制备工艺与 CA 膜有三点不同:一是溶剂为高沸点有机物,所以溶剂蒸发不是在室温下几秒钟而是在 80~100℃ 高温下若干分钟;二是当蒸发完放入沉淀浴时膜已经完全固化;三是不需要经过热处理这一步。具有优良性能的非对称芳香聚酰胺类反渗透膜的断面孔结构是类针状大孔,不是海绵状小孔。由于制备过程不同,其形成机理亦有所不同,可参阅文献 [13~15]。

(二) 复合反渗透膜的制备方法及其形成机理

(1) 复合膜的开发过程和制备方法 复合反渗透膜从形态结构上讲也是属于非对称膜。与上述用 L-S 法制成的非对称膜不同之点在于复合膜的皮层与支撑膜层是分别制备而不是同时形成的,因而复合膜的皮层与支撑膜的膜材料一般是由两种聚合物制成而不是同一种膜材料。复合反渗透膜是先制成多孔支撑膜,然后用不同方法再在支撑层膜表面形成一层极薄的致密分离层。目前商品反渗透复合膜的支撑体多为聚砜 (Polysulfone),超薄致密层多为芳香聚酰胺类高分子。

复合反渗透膜是继非对称反渗透之后,制膜工艺的又一重大发展。之所以产生复合膜制备工艺的设计思想,源于用 L-S 相转化法制备的非对称膜,它对溶质起分离作用的皮层厚度一般为 0.25~1 μm。J. E. Anderson 等根据高分子溶液松弛理论,计算出 CA/丙酮体系非对称膜的极限皮层厚度为约 1000×10^{-10} m,所以要使皮层变得更薄(几百个 Å),只能改变制备方法。此外,实验中发现,非对称膜在高压下被压密、引起膜的透水量在实际使用过程中不断下降,主要发生在介于皮层与下部多孔支撑层之间的过渡层。要消除过渡层的形成,最好的办法是将皮层和支撑层分开来制备。这是当年引出复合膜制膜工艺的基本思路。复合膜和非对称膜性能对比见图 6-30。与相转化法制备的非对称反渗透膜相比,复合膜有以下特点。

① 可以分别优选不同的膜材料来制备致密层和多孔支撑体,使它们的功能分别达到最佳化。

② 可以用不同方法制备高交联度和带离子性基团的致密皮层,从而使膜对无机盐、特别是对有机低分子溶质具有良好的分离效率,以及使膜具有更好的物理化学稳定性。



- ③ 由于可制成非常薄的致密皮层，所以透水量远大于非对称反渗透膜。
④ 大部分复合膜可制成干膜，运输和保存都很方便。

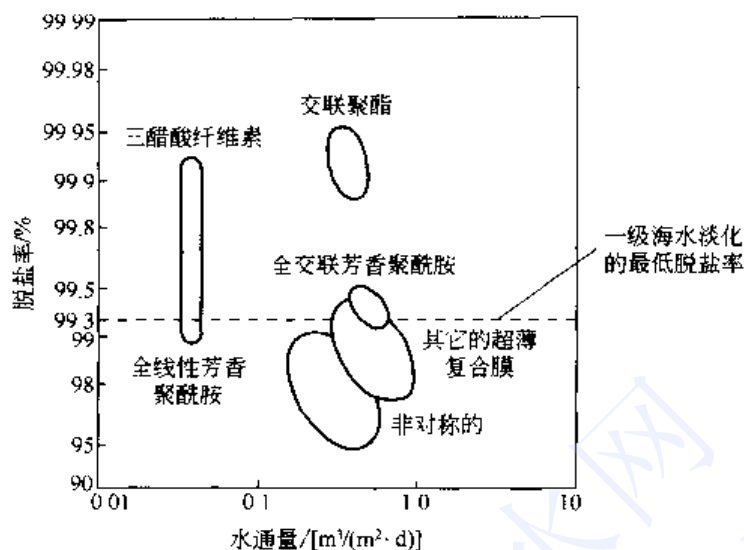


图 6-30 复合膜和非对称膜性能对比
(在 56 kg/cm^2 , 25°C 操作条件下的海水淡化性能)

1963 年 Riley 首先采用分别制备超薄致密皮层和多孔支撑体，然后再将二者进行复合的制膜工艺，制出了复合反渗透膜。

在支撑膜上形成复合超薄皮层的方法主要有以下 6 种：

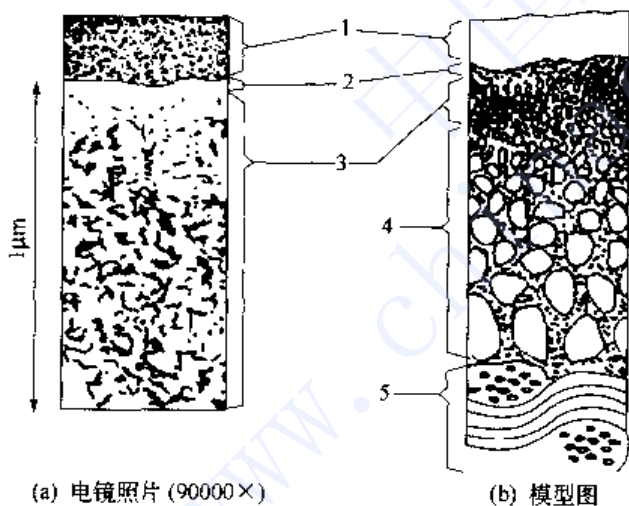


图 6-31 PEC-1000 复合膜的断面形态结构

1—保护层；2—超薄脱盐层 ($300 \times 10^{-10} \text{ m}$)；
3—承托层；4—聚酰胺基体；5—织物

- ① 高分子溶液涂敷法；
- ② 界面缩聚法；
- ③ 原位聚合法；
- ④ 等离子聚合法；
- ⑤ 动力形成膜法；
- ⑥ 水面展开法。

复合反渗透膜的制备主要用原位聚合法和界面缩聚法这两种工艺，其中尤以界面缩聚法用得最广。原位聚合是将聚酰胺支撑膜浸在一定浓度的预聚体中，取出沥干，在一定温度下反应一定时间即成。界面缩聚一般是将聚酰胺支撑膜先浸入一定浓度的单体 I 溶液中，取出沥干，再将该膜浸入一定浓度的单体 II 中，反应很短时间，取出干燥或涂以保护层即可应用。

目前复合反渗透膜的致密皮层一般可达 $500 \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右。最薄的 PEC-1000 复合膜，致密皮层厚度仅为 $300 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。图 6-31 是 PEC-1000 复合反渗透膜的断面示意图。

(2) 界面缩聚法复合反渗透膜的形成机理

① 单体的选择。这里主要考虑单体的反应活性和官能度。众所周知，聚酰胺可用许多种聚合方法来获得，如内酰胺开环聚合，二元酸和二元胺直接熔融接触法，尼龙盐的熔融缩



聚，酰氯与胺类的界面缩聚以及活性二元酯或酞类与二元胺的缩聚等。但要形成复合膜，酰氯与胺类界面缩聚法是最可取的，这可以从基团的活性比较看出：酰氯>酸酐>酸>酯；伯胺>仲胺>酯胺>芳胺。为了常温下短时间内形成复合膜，最好选择酰氯与伯胺为单体。

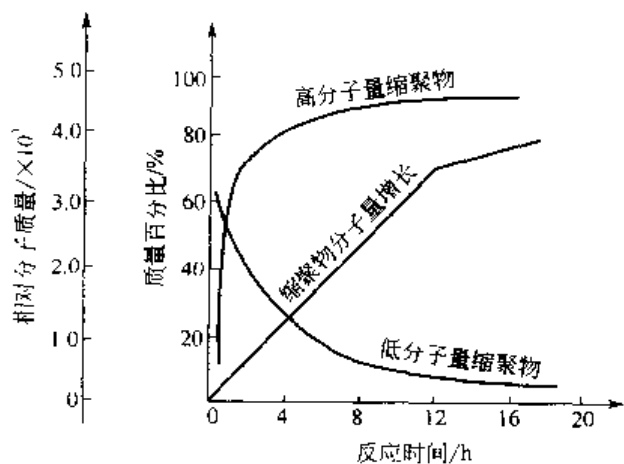


图 6-32 缩聚反应的特点示意图

为了获得耐久性好的复合膜，适度的交联是必要的。所以酰氯或多胺至少其中之一是三官能度的为好。为了提高膜的耐游离氯性能，可选择用伯胺单体，但成膜条件要苛刻一些。

以均苯三甲酰氯（TMC）与间苯二胺（*m*-PDA）和哌嗪（PIP）等当量反应为例，对 *m*-PDA、平均官能度 $f = 3.4$ ，对 PIP、 $f = 2.4$ ，从而可初步判断 TMC 与 *m*-PDA 成网状和支链状结构的聚合物要比与 PIP 容易得多，分子量也会大得多。

② 分子量控制。缩聚反应的特点是反应初期生成大量的低聚物。之后随时间的延长而生成高分子量的聚合物，见图 6-32。

从缩聚反应的平均聚合度（ \bar{X}_n ）可知

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P'} = \sqrt{\frac{K}{n_1}}$$

式中， P' 为反应程度； K 为平衡常数； n_1 为小分子浓度。

$$K = \frac{(N_0 - N)N_1}{N^2}$$

式中， N_0 为缩聚前一种单体官能团总数； N 为达到平衡时该单体官能团总数； $N_0 - N$ 为缩聚形成新键的数目； N_1 为小分子的数目。

要获得高分子量必须增大 P' 、 K 和减少 N_1 (n_1)。要提高 P' ，则一般用延长反应时间，提高反应温度，尽量排除生成的低分子物，选用高活性单体等。要提高 K ，主要是选用高活性单体等，对于吸热或低放热反应的开始阶段提高其反应温度。要降低 N_1 ，常采用真空、高温、搅拌、薄层操作、共沸、通入惰性气体以降低小分子的分压等。

从缩聚反应的第一步反应方程可知：

$$V_1 = K'[C_1][C_2]$$

式中， K' 为反应常数； $[C_1]$ 和 $[C_2]$ 分别为酰氯和多胺的浓度。反应初期正向反应速度很大，之后逐步趋于平衡。有不少因素可以终止该反应，如非当量比、温度过低、低分子物的存在、水解和单官能团杂质的存在等。所以还必须对上述诸因素予以充分考虑，才能获得大分子量产物。

③ 界面缩聚成膜。界面缩聚反应是非均相反应。如图 6-33 所示，聚砜多孔膜吸收多胺水溶液为水相，酰氯溶于有机溶剂中成有机相。水合的多胺由水相向界面连续地扩散与有机相中的酰氯在界面处发生缩聚反应，所以它具有明显的表面反应

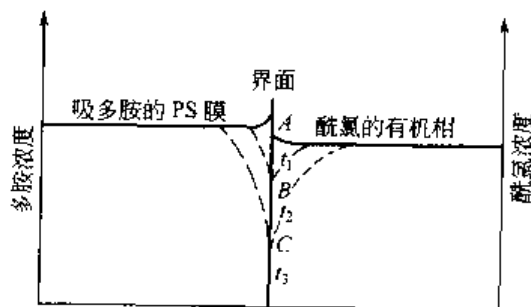


图 6-33 界面缩聚反应
浓度变化示意图



特征。

④ 最佳浓度比。缩聚反应中以生成最高分子量相对应的两种单体浓度比为最佳浓度比。对于膜的研究来说，可以把能获得最佳膜性能的两种单体的浓度定为最佳浓度比（各自的浓度为最佳浓度）。显然，不同单体，其最佳浓度比是不同的。就均苯三酐氯和多胺而言，最佳浓度范围分别为： $0.1 \times 10^{-2} \sim 0.5 \times 10^{-2}$ 和 $0.5 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ ，二者的最佳百分质量浓度比范围为 5~10。

⑤ 最佳反应时间。由图 6-33 可以看出，随着反应时间的进行，在界面处两种单体的浓度逐渐减低，反应速度也会不断下降。开始时两种单体的浓度最高，反应速度也最快；接着反应速度下降，受两种单体之一的扩散所控制；当界面形成薄膜后，单体要透过膜进行扩散，反应速度就更慢了。

从反应规律讲，反应时间越长，分子量越大。但对成膜而言，应以膜的性能来衡量，即膜性能最佳情况下的反应时间，为最佳反应时间。从试验可以看出 TMC 与多胺类反应，最佳反应时间为 5~30 s。时间太长，膜性能反而下降。这不是由于分子量低所引起的，大多可归于膜的致密化，使渗透性大为降低。

⑥ 反应温度的影响。酐氯与多胺类的缩聚反应为放热反应，但放热不大， ΔH 一般在 $-33 \sim -42$ kJ/mol。从这点看温度升高对大分子的形成不利，但影响不会很显著。另外，温度高，水解快，对大分子形成也不利。另一方面，温度高体系黏度低，各种分子运动扩散快。反应速度快，小分子排出也快，这又有利于大分子的形成。试验表明：温度从 5~30℃ 变化，对膜的性能影响不大，说明温度的影响不明显，在室温下可获得性能优异的膜。

⑦ 反应的 pH 值。作为水相，多胺水溶液呈弱碱性，本身可作为酸接受剂，中和部分反应中放出的酸。但若浓度太低或碱性很弱，这一中和作用是十分不完全的。为解决这一问题，通常再溶解少量的无机碱，使 pH 值上升到一合适值，以促进正反应的进行。但若 pH 值太高又会使酐氯和新形成的聚合物水解，所以 pH 值有一最佳范围。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。

⑧ 溶剂系统。界面缩聚中，水相为吸着多胺水溶液的多孔聚酐膜，水能较好地溶解多胺，可溶解碱类作为小分子副产物——酸接受剂。

同时对酐氯的溶解性极差。对于有机相，它与水的混溶性越差越好，即其界面张力越小越好，还要对酐氯有一定的溶解性，本身有一定的挥发性等。几种烃类试验表明：以正己烷、壬烷和十二烷等作为有机相所成膜的性能最佳，是最可取的，但应解决易燃易爆问题。

⑨ 界面控制。如上所述，当界面形成超薄层后，扩散必成为主要的影响因素。文献结果表明：胺透过膜向有机相扩散大大地超过反向的扩散。所以成膜后的反应速度基本上由胺的扩散所决定。这方面的定量工作还有待进一步探讨。

（三）不同构型膜的成型工艺

反渗透膜有三种构型，即平板膜、管式

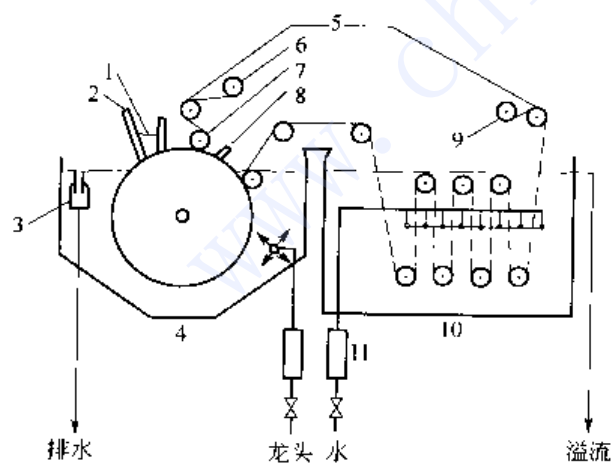


图 6-34 L-S 非对称反渗透
膜制膜工艺示意图

- 1—料液槽；2—刮刀；3—水位调节器；4—凝胶槽；
5—牵引滚；6—织物卷；7—涂敷卷；8—擦胶刀；
9—缠绕滚；10—洗涤槽；11—流量计



膜和中空纤维膜。它们的成型工艺简要介绍如下。

(1) 平板膜 平板膜主要用于板框式和螺旋卷式两种膜组件。实验室一般用不锈钢刮刀和玻璃板制备。商业化的生产都是在刮膜机上自动连续地制备。膜宽一般在 1.0~1.1 m, 为了增加膜的强度, 多用无纺布作为支撑材料。

L-S 法制备反渗透非对称膜的工艺流程示意图见图 6-34。绕在滚筒上的织物经展平滚筒和导向滚筒后, 到达大滚筒, 刮刀将铸膜液槽中的铸膜液均匀刮到无纺布上, 膜的厚度可通过调节刮刀与无纺布之间的距离来控制。刚刮好的膜暴露在空气中(空气要经过净化, 达到无尘、恒温、恒湿要求), 经一定时间后进入凝胶槽, 膜发生相分离, 再向前进入清洗槽, 洗去膜中的溶剂和添加剂, 最后收集在滚筒上, 国家海洋局杭州水处理技术研究和开发中心等单位能生产这种设备。

复合膜的制备分两步, 第一步制备多孔支撑膜, 第二步复合超薄致密层。多数反渗透复合膜的支撑膜为用 L-S 法制备的聚砜多孔膜。

图 6-35 是一种常用的复合膜(界面缩聚法)的制备工艺流程。如图所示, 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, 在这里反应形成致密皮层, 再经洗涤除去未反应的单体并干燥, 得成品复合膜。



图 6-35 复合膜连续制备工艺示意图

(2) 管式膜 管式膜分两种, 一种是致密皮层在管的内侧, 另一种是致密皮层在管的外侧。两种膜的制备工艺有所不同。

内压管式膜。1964 年 UCLA 发明了致密皮层在内侧的内压管式膜制造法。在直径为 25.4 mm 成型管的内侧制备 CA 反渗透膜。为了增加膜在设备中的装填密度, 以后其它一些公司将管的直径减小到 12.7 mm。成型管可以用玻璃管、不锈钢管等表面光滑的管材, 也可以在耐压的多孔管上直接制膜。其制膜工艺大致如下: 将铸膜液和有牵引的金属刮膜锤预先放入一试管内, 并盖上盖子。静置消除铸膜液中夹带的气泡, 然后将试管与成型管相连, 牵引刮膜锤使铸膜液进入成型管下部。去掉试管, 此时或利用重力使成型管垂直下落, 或以一定速度垂直牵引刮膜锤上升, 从而使铸膜液均匀地涂敷在成型管的内侧。膜的厚度由刮膜锤与成型管内壁间隙来调节。铸膜液涂完后, 使溶剂蒸发一段时间, 然后落入冷浸槽凝胶固化。膜的热处理仍可将膜放在成型管内进行。图 6-36 是 UCLA 的内压管式膜的制膜设备示意图。目前所用装置仍与它大致相同, 只是提高了机械化和自动化的程度。

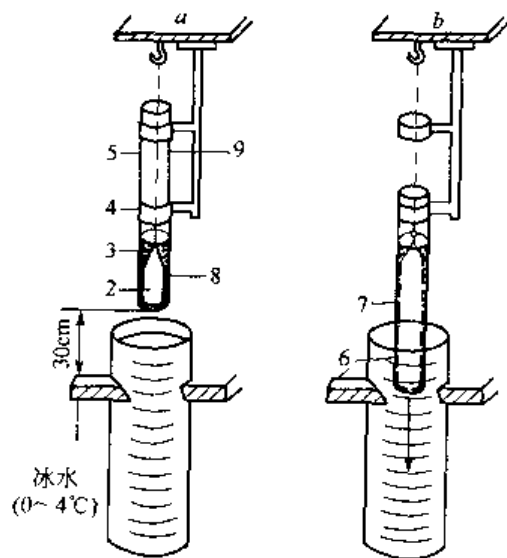


图 6-36 内压管式膜成型装置

1—冷浸槽; 2—刮膜锤; 3—制膜液; 4—接头;
5—成型管; 6—浸液中的膜; 7—形成的膜;
8—直径 2.2 cm; 9—内径 2.29 cm

外压管式膜。致密皮层在外侧的管式膜的制备是



将多孔支撑管或棒以一定速度通过装有铸膜液的成膜器中，在它们的外壁均匀涂敷一层一定厚度的铸膜液，然后垂直落入冷浸槽中凝胶固化。溶剂蒸发时间由成膜器出口至冷浸槽液面的时间来控制。作为多孔支撑管或棒可用聚乙烯、聚丙烯、烧结金属等微孔管及多孔陶瓷、带有槽沟的编织棒等（图 6-37）。

(3) 中空纤维膜 中空纤维反渗透膜是用溶液纺丝法制备的非对称膜。其工艺流程见图 6-38。具体操作是将高分子铸膜液在一定压力下通过纺丝喷头，然后相分离成型。根据相分离方式的不同，可将溶液纺丝分为干丝和湿丝两种。铸膜液经过喷头后，直接在空气中使溶剂挥发，称为干纺；若铸膜液经过喷头后，直接进入凝胶浴中，使膜中溶剂与凝胶浴中沉淀剂进行交换，发生相分离，称为湿纺。在反渗透膜制备中，常将二者结合起来，采用干喷湿纺法。

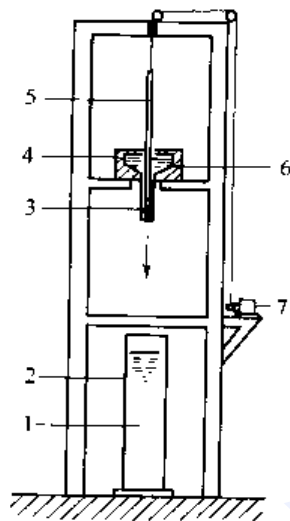


图 6-37 外压管式
膜成型装置

- 1—凝胶液；2—冷浸槽；3—膜；
4—制膜液容器；5—多孔管；
6—制膜液；7—马达

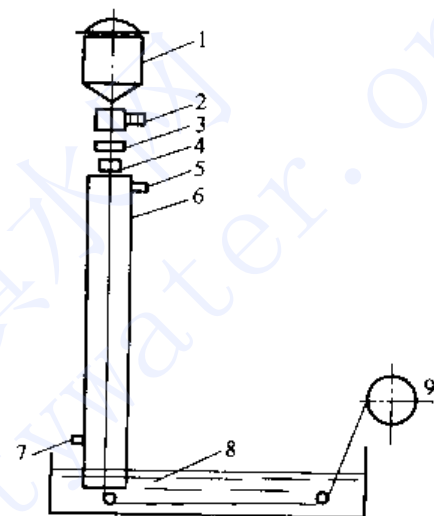


图 6-38 中空纤维膜
纺丝工艺流程示意图

- 1—纺丝液储槽；2—计量泵；3—过滤器；
4—喷丝头；5—进气口；6—热室（通道）；
7—排气口；8—凝固浴；9—卷绕

中空纤维素膜的性能与其制备方法、铸膜液组成与温度、喷头的结构、喷丝速度、凝胶条件、卷绕速度等有关系。其中喷丝头的结构直接影响到中空纤维壁的均匀性和完整性，对纺丝过程有举足轻重的作用。图 6-39 是几种常见的喷丝头断面结构示意图。其中插入管式较常用。铸膜液从环隙挤出，从中心管注入气体或液体以控制中空纤维的内径和壁的结构。插入管式喷丝头的剖面图见图 6-40。



图 6-39 几种常用中空纤维喷丝头断面图

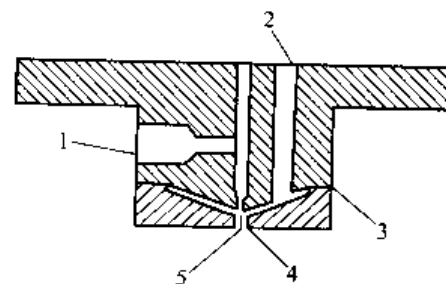


图 6-40 插入管式喷丝头的剖面图
1—注射口；2—高分子入口；3—银焊；
4—孔；5—毛细管



三、反渗透膜表征

反渗透膜表征主要是指反渗透膜的主要特性参数和反渗透膜的形态结构。

(一) 反渗透膜的主要特性参数

表示反渗透膜特性的参数主要有三个：即透盐率、透水率和压密系数。

(1) 透盐率 透盐率是反渗透膜分离效率的指标。透盐率是指盐通过反渗透膜的速率，其表示式如下：

$$J_s = B(C_2 - C_3)$$

式中， J_s 为膜的透盐系数； C_2 为膜的高压侧界面上水溶液的溶质浓度； C_3 为膜低压侧透过液中溶质的浓度。

J_s 值愈小，膜的分离效率愈高。

但是，在实际应用中，最常用表示反渗透膜分离效率的参数是脱盐率。脱盐率表示膜能除去溶液中盐的百分数，脱盐率 (Rejection) 一般用 R 或 γ 来表示。脱盐率的计算有两种方法，即

$$\gamma_0 = \left(1 - \frac{C_3}{C_1}\right) \times 100\%$$

$$\gamma = \left(1 - \frac{C_3}{C_2}\right) \times 100\%$$

式中， C_1 为膜高压侧水溶液中溶质本体浓度； γ_0 为膜的表观脱盐率； γ 为膜的真实脱盐率。

由于在反渗透过程中存在浓差极化现象，所以 $C_2 > C_1$ ， $\gamma > \gamma_0$ 。浓差极化现象愈严重，二者相差也愈大。在实验中难以测得 C_2 ，所以实际上用的都是膜的表观脱盐率 γ_0 。

(2) 透水率 透水率是表示膜处理能力的参数。透水率是每单位时间内通过单位膜面积的水体积流量。透水率也称渗透流率、透水速度、透水量或水通量，其表达式如下：

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi)$$

式中， J_w 为透水率； A 为膜的水渗透系数； ΔP 为膜两侧压力差； $\Delta \pi$ 为膜两侧渗透压差。上式可近似地简化为 $J_w \approx AP_1$ 。式中 P_1 为操作压力。

反渗透膜的性能特别是透水率受操作因素的影响很大，大致如图 6-41 所示。

(3) 压密系数 反渗透一般在较高压力下进行，特别是海水淡化的操作压力大都超过 50 kg/cm^2 。高分子膜长期在高压下，结构会发生被压密现象，由此而导致膜的透水率逐渐变小。可以用压密系数（也称流量衰减系数）来度量其大小。其表达式如下：

$$\lg \frac{J_{w1}}{J_w} = -m \lg t$$

式中， J_{w1} 为第 1 小时膜的透水率； J_w 为 t 小时膜的透水率； t 为操作时间； m 为压密系数。

m 值与膜的透水性能密切相关。一种反渗透膜尽管初始透水率很大，但若 m 值大，膜的透水率下降很快，也是没有实用价值的。当 $m = 0.1$ 时，一年后膜的透水率只剩下原来的 55%。一般的反渗透膜， m 值应小于 0.03。

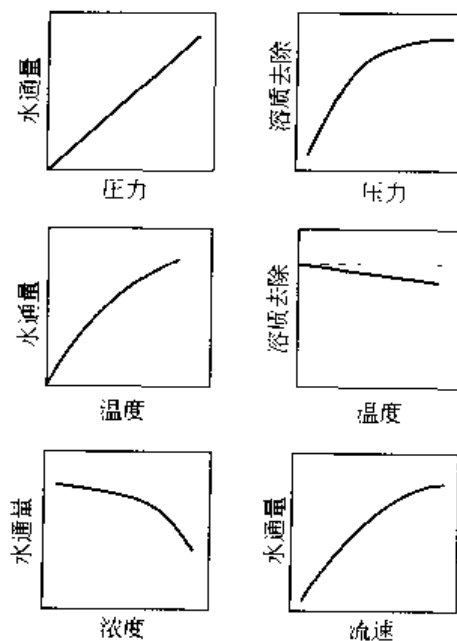


图 6-41 各种操作变量对反渗透膜性能的影响



近年来,除海水淡化外,低压和超低压反渗透膜已在诸多领域中普遍推广。由于操作压力低,膜的 m 值都很小,所以在实际使用中已不经常提及了。

(4) 反渗透膜的性能测定 反渗透膜的脱盐率、透水率和压密系数在实验室中都可利用专门的装置进行测定。这种装置类型很多,对平板膜最常用的装置见图 6-42。

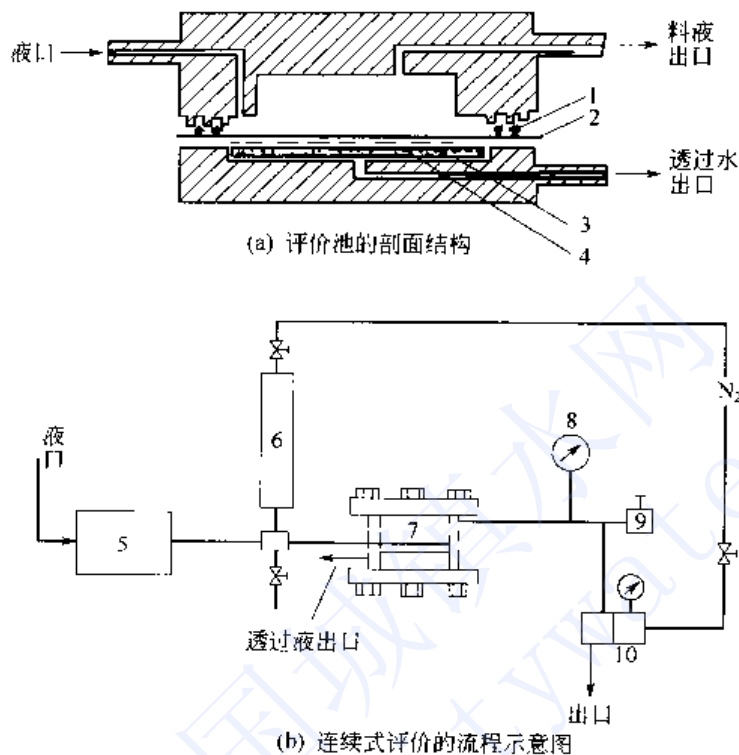


图 6-42 实验室反渗透膜性能评价装置

1—O 形密封圈; 2—膜; 3—滤纸; 4—多孔支撑板; 5—高压泵;
6—过滤筒; 7—评价池; 8—压力表; 9—安全阀; 10—调压阀

为了使原料液在膜表面获得高线流速,以便尽可能减少浓差极化的影响,在评价池膜表面设置涡轮形导流板(见图 6-43)。料液在槽内流动,槽两侧的凸边紧贴膜表面。

具体操作大致如下。

原料液由高压泵输入,调节各阀门使系统缓慢地升压至所需的操作压力。稳定后,定时取原料液和渗透液进行浓度测定,并测定一定时间内流出的渗透液体积。评价池中有效膜面积是一已知定值,所以很容易求出膜的透水率和表观脱盐率。如果要求膜的压密系数,可每隔一定时间测定膜的透水率,以其对数值与时间(t)的对数值作图,可获一直线,从其斜率即可求得压密系数之值。

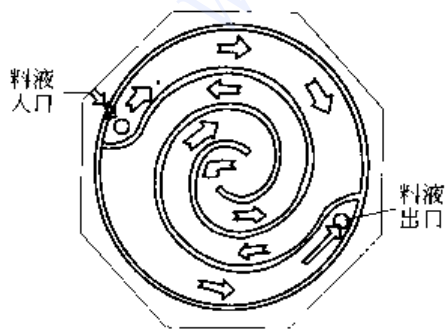


图 6-43 涡轮导流槽板

(二) 反渗透膜的形态结构

如前所述,目前实际应用的反渗透膜都属于非对称结构。它是由一层薄的皮层(起分离作用)和一层比皮层厚得多的多孔层(起支撑皮层的作用)所组成。

(1) 反渗透膜的形态结构与性能的关系 反渗透膜的性能主要取决于致密皮层。

① 膜的脱盐率主要取决于皮层的平均孔径和孔分



布。皮层不允许有大孔等缺陷存在。

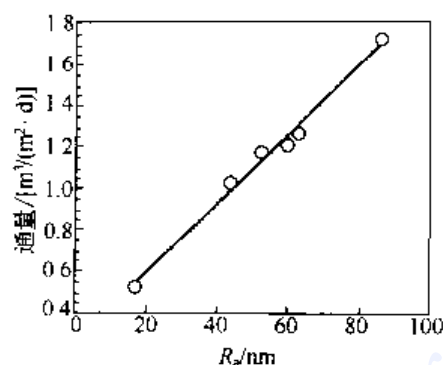
② 膜的透水量与孔隙率有关。孔隙率愈大，透水量愈高。

③ 膜的透水量大致与皮层厚度成反比关系。

④ 皮层表面的凹凸状态（用粗糙度表示）与透水量有关。如图 6-44 所示，粗糙度愈大，透水量愈高。

反渗透膜的支撑层孔结构对膜的透水量也有一定的影响，孔大透水量较高。若在皮层与支撑层之间存在着过渡层，则过渡层的孔结构及其厚度对膜的透水量和压密系数有较大的影响。

(2) 反渗透膜的形态结构研究 反渗透膜的形态结构主要是指层结构与孔结构两个方面。层结构内容包括皮层、支撑层（包括过渡层）的厚度以及皮层表面的粗糙度，主要是皮层。孔结构包括每层孔的几何形态、孔径、孔分布、孔隙率等。



测定条件：1500 mg/L NaCl 溶液，25 ℃，1.5 MPa

图 6-44 反渗透膜的透水量与皮层表面粗糙度间的相关性

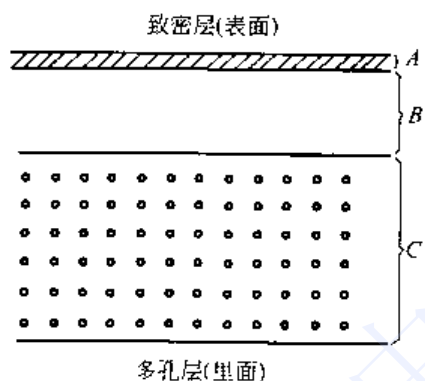


图 6-45 膜的三层结构模型

图中 A 是表面活性层，该层没有发现 100×10^{-10} m 以上的细孔；靠近 A 层是 B 层，又称过渡层；B 层下边是 C 层，称支撑层。B 层和 C 层都有泡沫状小孔，B 层中孔要比 C 层中孔小得多。

Riley 等最早用显微镜研究 CA 均质与非对称反渗透膜，得出如下结论。

① L-S 法制备的非对称反渗透膜具有不对称结构。在制膜时与空气接触的一侧是厚度约 $0.25 \mu\text{m}$ 的表面层。表面层下部是多孔结构，孔径约 $0.4 \mu\text{m}$ 。均质膜整体是均匀致密的。

② 非对称 CA 反渗透膜的表面层是致密光滑的。

后来 Gittens 等进行更精细的观察，发现非对称 CA 反渗透膜实际上具有如图 6-45 那样的三层结构。

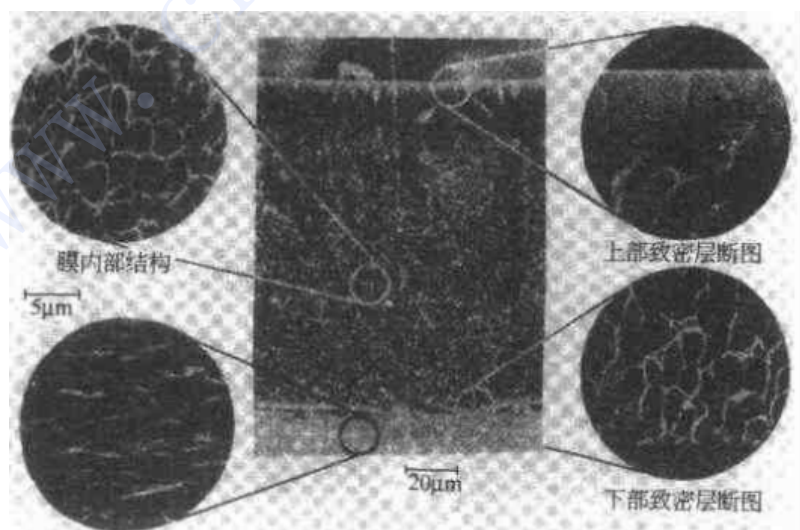


图 6-46 非对称 CA 反渗透膜断面扫描电镜图



Ohya、郑领英等用气体吸附法测定非对称 CA 反渗透膜和 FT-30 复合反渗透膜的致密层的孔分布，测得其最可几孔半径约在 $(15 \sim 30) \times 10^{-10} \text{ m}$ 范围。

测定膜孔的形态结构有多种方法。其中最直观、目前最广泛应用的是电子显微镜法。如何用电子显微镜观察研究反渗透膜等形态结构的具体操作可参阅文献[14,16,17]及有关专业书籍。先将其某些结果简介如下。

① 图 6-46 是用扫描电子显微镜取得的非对称 CA 反渗透膜的横断面图像。从图中我们可以比较准确地测量到皮层的厚度和支撑层各个部位孔的大小。

② 图 6-47 是 ES-10 复合反渗透膜的横断面透射电子显微镜图像。从图中可以计算出皮层表面的粗糙度。图 6-44 的结果就是从这些图像与有关的膜透水量得到的。

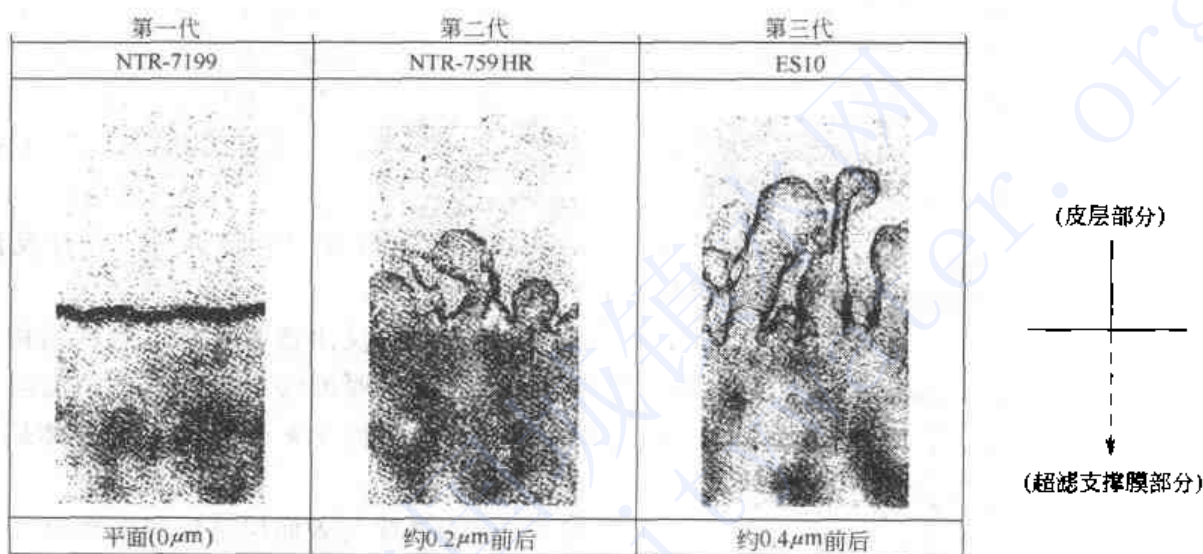


图 6-47 低压复合反渗透膜断面透射电镜图

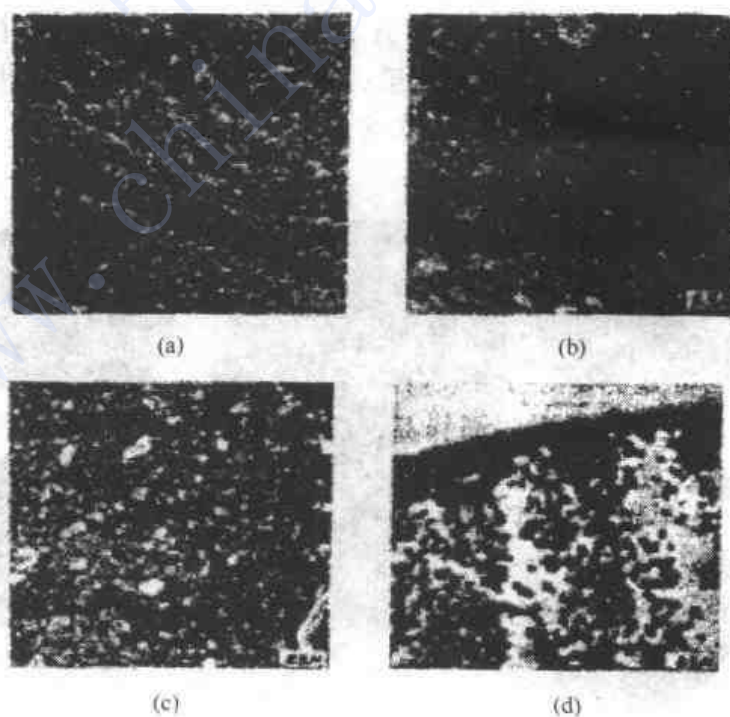


图 6-48 非对称芳香聚酰胺反渗透膜电镜图

(a)、(b)、(c) 为膜表面扫描电镜图像；(d) 为膜断面透射电镜图像



原 书 缺 页

中国城镇水网
www.chinacitywater.org



(二) 反渗透膜现状

表 6-13 列出了四种具有代表性的反渗透膜性能，它基本上代表了当今反渗透膜发展已经达到的水平。由于在实际使用中膜都组装在各种不同类型的组件中，更多的反渗透膜将在膜组件中介绍。

表 6-13 四种典型反渗透膜的分离特性

膜材料	厂 商	测试溶质	测 试 条 件	通 量 /[L/(m ² ·h)]	脱除率/%
CA	UOP DDS Toray	NaCl	1500 mg/L, 1.5 MPa, 25 ℃	12.5	96
		甲醇	1000 mg/L, 1.5 MPa, 25 ℃	12.5	5
		乙醇	100 mg/L, 1.7 MPa, 25 ℃	12.5	10
		酚	100 mg/L, 1.7 MPa, 25 ℃	12.5	0
		脲	100 mg/L, 1.5 MPa, 25 ℃	12.5	26
交联芳香族聚酰胺	Film Tec Flud Systems Hydranautics Toray Trisep	NaCl	3500 mg/L, 5.5 MPa, 25 ℃, R = 10%	20.6	99.5
		NaCl	2000 mg/L, 1.6 MPa, 25 ℃, R = 15%	38.2	98.0
			2000 mg/L, 1.6 MPa, 25 ℃, R = 15%	61.6	99.2
			1500 mg/L, 1.05 MPa, 25 ℃, R = 10%	53.0	>99.0
		甲醇	2000 mg/L, 1.6 MPa, 25 ℃	—	25.0
		乙醇	2000 mg/L, 1.6 MPa, 25 ℃	—	70.0
		脲	2000 mg/L, 1.6 MPa, 25 ℃	—	70.0
		酚	51 mg/L, 2.1 MPa, pH7.4, R = 83%	—	90.0
PA-300 (聚酰胺)	UOP		85 mg/L, 2.1 MPa, pH1.4, R = 39%	—	99.0
		NaCl	35000 mg/L, 6.9 MPa	34.0	99.4
		乙醇	700 mg/L, 6.9 MPa, 25 ℃	34.0	90
		脲	1250 mg/L, 6.9 MPa, 25 ℃	34.0	80~85
		酚	100 mg/L, 6.9 MPa, 25 ℃, pH4.9	34.0	93
PEC-1000 (聚砜-聚醚砜)	Toray		100 mg/L, 6.9 MPa, 25 ℃, pH12	34.0	>99
		NaCl	35000 mg/L, 25 ℃, 5.5 MPa	14.6	99.9
		甲醇	55000 mg/L, 25 ℃, 5.5 MPa	15.8	41
		乙醇	60000 mg/L, 25 ℃, 5.5 MPa	9.6	97
		脲	10000 mg/L, 25 ℃, 5.5 MPa	23.2	85
		酚	10000 mg/L, 25 ℃, 5.5 MPa	10.0	99.0

第四节 反渗透组件

为了实际应用，必须有几百、几千甚至几万平方米的膜面积。如何尽可能地将更多地膜面积装在尽可能小的体积中，这就是膜组件^[1,9,10,18~21]形式不断变化的根本原因所在。

迄今，用于反渗透的膜组件的基本形式有四种，即板框式、管式、中空纤维式和卷式。其中以卷式组件用得最为广泛。

一、板框式

这是最早的一种反渗透装置，由板框式压滤机发展而来。板框式装置的基本构造是膜、原料液导液板、透过液流导流板相互交替重叠而成。当处理量增大时，可以简单地增加膜的层数。板框式反渗透装置结构形式有两种：

(一) 系紧螺栓式

如图 6-49 所示，将一定数量的原料液导流板-膜-透过液导流板依次紧密堆积，用 O 形



环密封,最后用上、下头盖以系紧螺栓固定而成。

系紧螺栓式是目前普遍使用的一种板框式反渗透器,其中尤以丹麦 DDS 公司的产品应用最为广泛,其结构示意图见图 6-50。

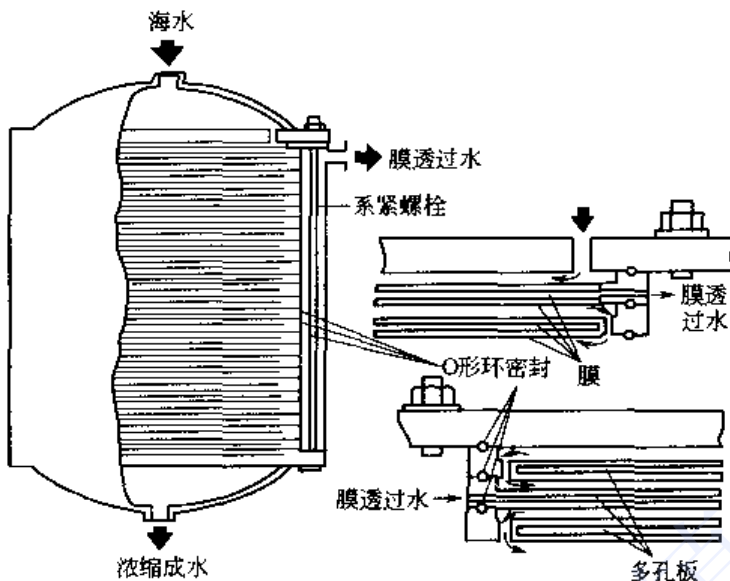


图 6-49 系紧螺栓式板框反渗透装置示意图

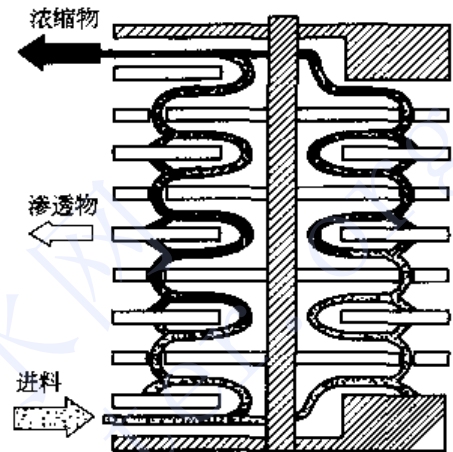


图 6-50 DDS 公司板框式
反渗透器的构造

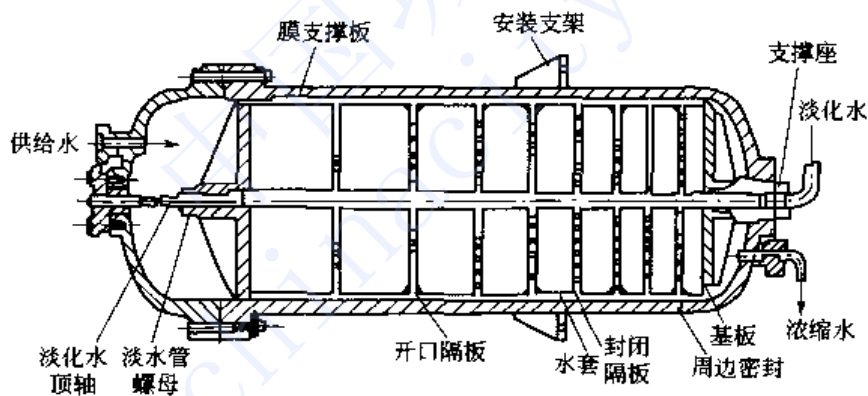


图 6-51 耐压容器式板框式反渗透器

(二) 耐压容器式

耐压容器式反渗透器主要是把众多脱盐板堆积组装后放入耐压容器中而成的(图 6-51)。原水从容器的一端进入,浓水由容器另一端排出。脱盐板分段串联,每段各板并联,其板数是从进口到出口依次递减,目的是保持原水流速变化不大减轻浓差极化现象。耐压容器式因靠容器承压力,所以对板材的要求较低,可以做得很薄,从而膜的堆积密度较大,但安装、检修和换膜等均不方便。

在目前实际使用中,耐压容器式反渗透器已基本被淘汰了。

应当指出,板框式反渗透膜装置和其它形式相比,由于缺点较多,目前工业上已较少应用。

二、管式组件

管式组件由圆管式的膜及相应的支撑体组成。管式组件形式很多,根据膜放置的位置可



以分为内压型和外压型两种。

(一) 内压型

内压型有单管式和管束式两种。单管式的结构如图 6-52 所示。膜管裹以尼龙布、滤纸一类的支撑材料并镶入耐压管内。膜管的末端做成喇叭形，然后以橡皮垫圈密封。原水由管式组件的一端流入，而于另一端流出。淡水透过膜后，于支撑体中汇集，再由耐压管上的细孔流出。

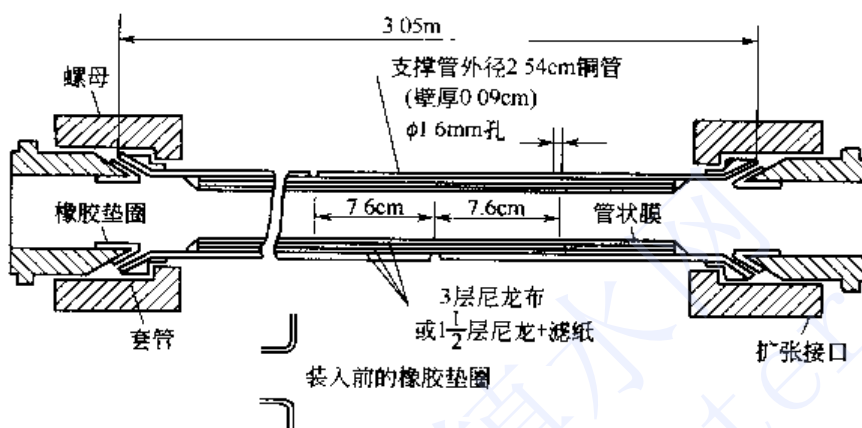


图 6-52 内压型单管式反渗透膜组件

内压管束式反渗透膜组件的结构如图 6-53 所示，在多孔性耐压管内壁上直接喷注成膜，再把许多耐压膜管装配成相连的管束，然后把管束装在一个大的收集管内，即构成管束式淡化装置。原水由装配端的进口流入，经耐压管内壁的膜管，于另一端流出，淡水透过膜后由收集管汇集。

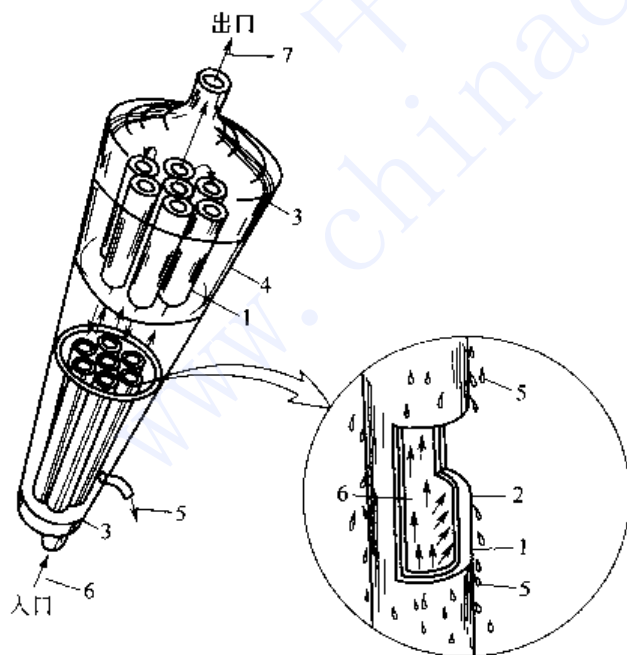


图 6-53 内压型管束式反渗透组件

1—玻璃纤维管；2—反渗透膜；3—末端配件；4—PVC 淡化水收集外套；5—淡水；6—供给水；7—浓缩水

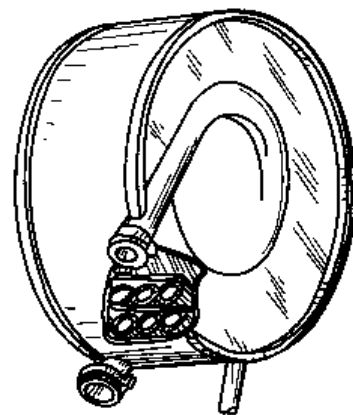


图 6-54 HTS 型内压管式反渗透组件

此外，还有一种为螺旋管式的内压型组件，称 HTS 型。它是将膜装入聚酯编织的



支撑管内，由此构成一组件，见图 6-54。标准组件的管直径为 25.4 mm，长 15 m，盘卷成直径为 505 mm、宽 150 mm 的单元而装入塑料壳内。组件重 736 kg，耐压 6.67 MPa。

(二) 外压型

外压型管式与内压型管式不同，它把膜刮在支撑管的外侧，使原料液从管外流入，渗透液在管内集中流出。有单管式和多管式两种。

图 6-55 为外压型单管式膜组件，它以管体开有许多细孔的圆管作支撑体，在其表面上衬以布或合成纸，然后用带状平板膜作螺旋形缠绕，重叠处用黏结剂密封即得。

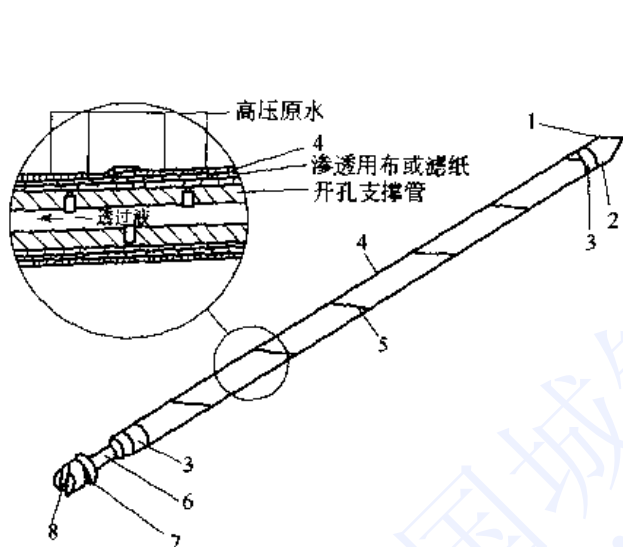


图 6-55 外压型单管膜组件

1—装配翼；2—插座接口；3—带式密封；4—膜；
5—密封；6—透过液管接口；
7—O 形密封环；8—透过水出口

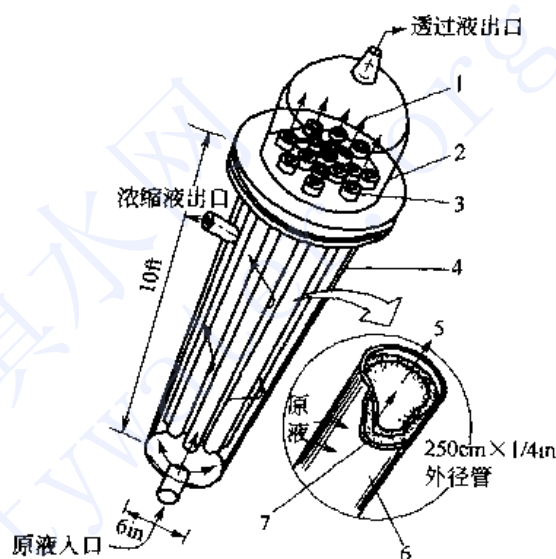


图 6-56 外压型多管式膜组件

1,5—透过液；2—连接盘；3—耐压板；4—外装管；
6—醋酸纤维素膜；7—多孔膜支撑体

图 6-56 为外压型多管式膜组件。

将一定数量的单管式组件安装到管板上，然后整体放入圆筒容器中即构成外压型多管式膜组件。这种多管式组件可内设隔板构成如同多管式换热器的样子。操作时原料液通向管的外侧，在压力作用下，由管板侧即可导出渗透液。

另外还有一种称为槽棒式的外压型管式膜组件，如图 6-57 所示。

槽棒式组件的内部基本上和内压型类似，所用多孔支撑材料是聚氯乙烯烧结棒或陶瓷烧结棒，也可采用带流水沟槽的聚丙烯棒等。棒的表面是以特丽纶线编织的包覆，然后于其上涂制反渗透膜。图 6-58 是棒槽式膜支撑体的示意图。

管式组件的优点是：组件内原料液流动状态好，流速易控制，安装换膜方便，机械清除膜面污垢较容易。其不足之处是：管膜制备较难，管径粗（常用管径为 1.27 cm），膜的装填密度低。

三、中空纤维组件

反渗透中空纤维膜是一种具有选择透过性、细如入发的空心管，外径为 50~200 μm ，内径为 25~42 μm 。由于其管径小，所以在高压下也不需要再用另外的支撑。把几十或几百万根中空纤维膜装入圆柱形耐压容器内，膜的开口端密集固定在环氧树脂的管板中，即成中



空纤维组件。

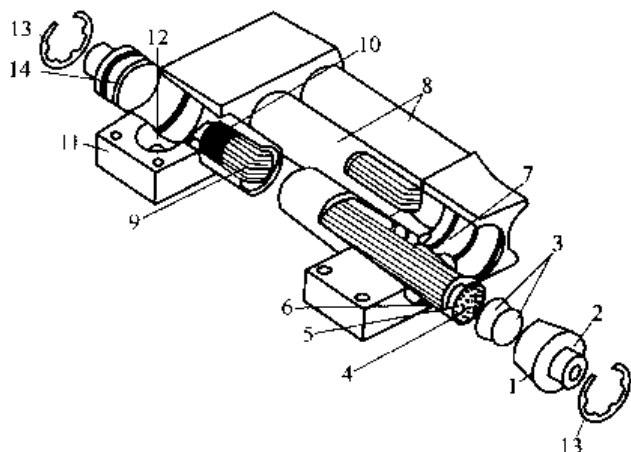


图 6-57 外压型管式槽棒膜组件

1—O形密封环；2—产品杯；3—网状圆盘；4—隔离圆盘；
5—杯封；6—管板；7—盐水迁移水门；8—耐压壳体；
9—涂膜后的棒束；10—棒封；11—管板（进料端）；
12—盐水入口；13—簧环；14—盖帽

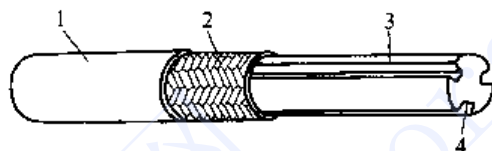


图 6-58 槽棒式膜支撑体示意图

1—膜；2—特丽纶编织层；
3— $\phi 3.2$ mm 聚丙烯棒；4—流水槽

最早的中空纤维反渗透组件是在 1967 年美国杜邦公司提出的以尼龙 66 为膜材料的 B-5 Permasep 反渗透器，由于性能差，无实用价值。1970 年 12 月，杜邦公司研制成功以

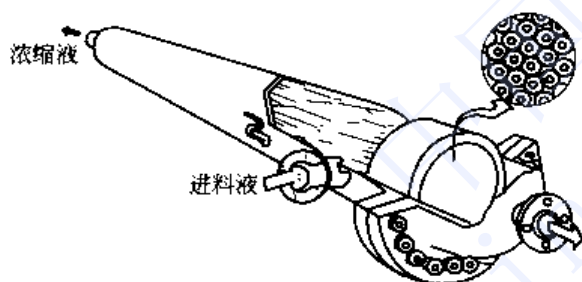


图 6-59 杜邦公司 B-5 Permasep 组件

芳香聚酰胺为膜材料的 B-9 Permasep 反渗透器，从而找到了一个最有效的苦咸水淡化方法。1973 年 9 月，杜邦公司又完成了用于一级海水淡化的芳香聚酰胺为膜材料的新的中空纤维反渗透组件的研制即 B-10 Permasep。此后，美国 Dow 公司、日本东洋纺公司等也研制出以醋酸纤维素为膜材料的中空纤维反渗透组件。

中空纤维反渗透组件根据料液流动方式又可分为三种情况，即轴流式、径流式和纤维卷筒式。

（一）轴流式

轴流式特点是料液流动的方向与装在筒内的中空纤维方向相平行。如图 6-59 所示的美国杜邦公司的 B-5 Permasep 组件就属此类。

（二）径流式

径流式的特点是料液从位于组件中心的多孔配水管流出，沿着半径的方向从中心向外呈放射形流动。中空纤维的排列与轴流式一样，见图 6-60。目前商品化的中空纤维组件多数是这类型式，如杜邦公司 B-9 Permasep 组件。

（三）纤维卷筒式

前两种组件中，中空纤维膜都是以折返式缠绕。在纤维卷筒式中，中空纤维膜以螺旋式卷绕在中心多孔管上。原料液也是通过中心管上微孔径向流出，然后从壳体侧部的导管排出，参见图 6-61。

以上三种中空纤维反渗透组件的优缺点比较见表 6-14。

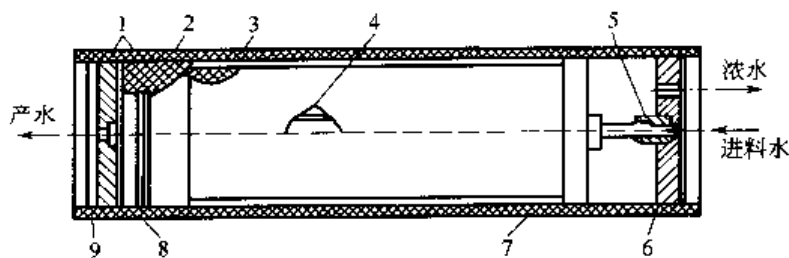
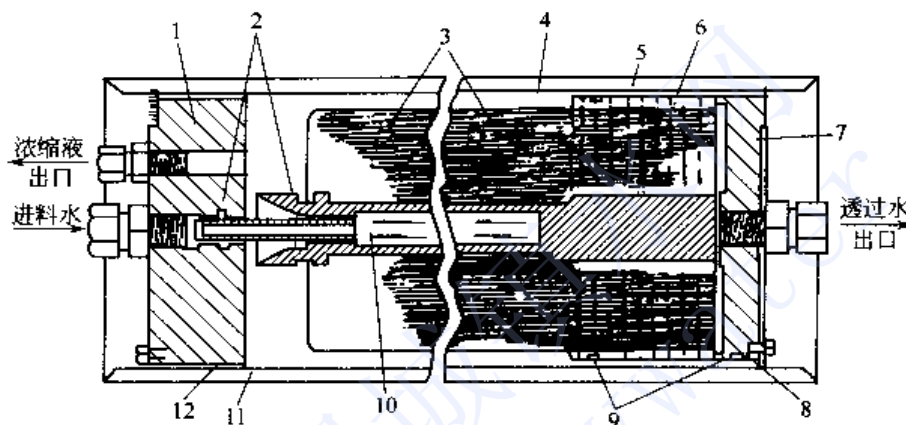


图 6-60 径流式中空纤维组件示意图

1, 5—O 形橡胶密封圈; 2—环氧管板; 3—纤维束; 4—微孔中心分配管;
6—进料水端板; 7—壳体; 8—产水端板; 9—挡圈



Dewex 4K 和 2K 型反渗透组件断面图

图 6-61 纤维卷筒型中空纤维组件示意图

1, 7—端板; 2, 9, 12—O 形圈; 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 6-14 三种中空纤维组件的比较

组件类型	轴 流 型	径 流 型	纤维卷筒型
优点	膜的装填密度最高、制造比较容易	原液流动比较均匀	组件制造比较容易
缺点	原液流动不易达到均匀	制作比较复杂, 单位流程长度的压力损失比轴流式大	装填密度最小

此外, 中空纤维膜组件可分为单封头和双封头两种。所谓单封头式, 是指中空纤维束装在耐压的金属壳体中, 纤维束一端用环氧树脂封闭。另一端是开口的, 用环氧树脂管板固定, (见图 6-62)。原料流体一般从中空纤维的外侧进入 (即外压型), 在推动力的作用下, 可渗透物质由纤维外侧进入纤维内腔, 并从纤维束的开口端排出。所谓双封头式, 如图 6-63 所示, 纤维束的两端都是开口的, 并用环氧树脂管板固定在不锈钢或玻璃钢壳体的两端。原料液既可以从纤维的腔外、也可以从纤维的腔内进入, 在推动力的作用下, 实现物质分离。

中空纤维反渗透膜组件的优点是: 在单位体积内的膜装填密度很大, 无需承压材料, 结构紧凑。其缺点是: 容易堵塞, 清洗困难, 因此对原料液的预处理要求最严, 污染指数要求 ≤ 3 。

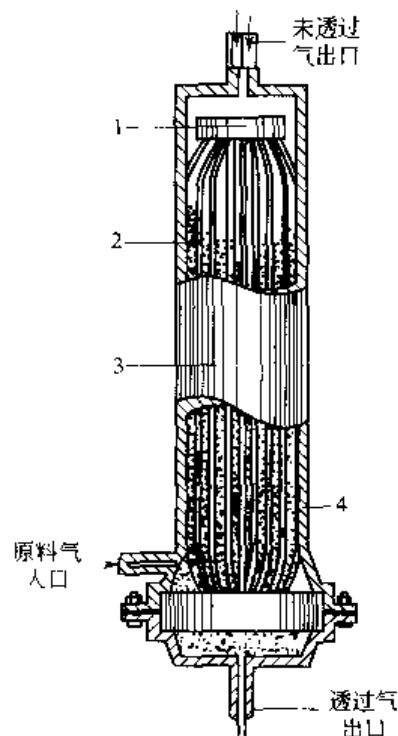


图 6-62 单封头中空纤维膜分离组件

1—纤维束封头；2—中空纤维；
3—分离器；4—耐压容器

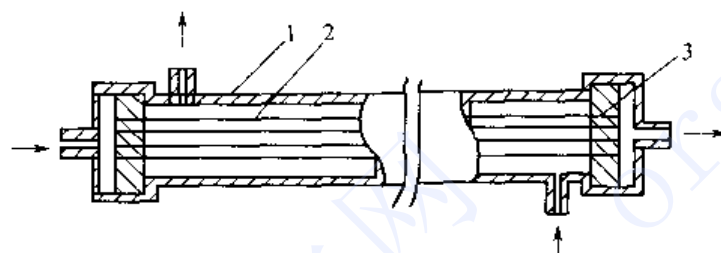


图 6-63 双封头中空纤维膜分离组件

1—不锈钢壳体；2—中空纤维膜；3—环氧封头

表 6-15 列出国外部分中空纤维反渗透膜组件的规格和性能。

表 6-15 国外部分中空纤维反渗透膜组件的规格和性能^[1]

厂 商	美国 Du Pont 公司		日 本 东 洋 纺		
产品型号	B-10	B-9	高压型	中压型	低压型
组件编号	6440T 6880T	0410 0880	HR 8355	HA 8130	HA 5110
膜材料	APA	APA	CA	CA	CA
组件直径/mm	11.7 21.6	10.2 20.3	305	295	140
组件长度/mm	126 205	43 5 178	1300	1320	420
组件重量/kg	32 136	10 94	125	100	11
进水浓度/(mg/L)	35000	1500	35000	1500	500
进水压力/MPa	6.9	2.8	5.5	3.0	1.0
进水温度/℃	25	25	25	25	25
进水回收率/%	35	75	30	75	30
产水量/(m ³ /d)	6.81 53	5.3 140	12	60	2.5
脱盐率/%	99.2 99.35	94 95	99.4	94	94
压力范围/MPa	5.5~8.3	2.4~2.8	<6.0	<1.5	<1.5
温度范围/℃	0~40	0~40	5~40	5~35	5~35
浓水流速/(m ³ /d)	39.4 210.4	6.4 131.7	15~150	25~150	3~12
进水 SDI			4.0	4.0	4.0
进水 pH 值	4~9	4~11	3~8	3~8	3~8
进水余氯			0.2~1.0	0.2~1.0	0.2~1.0
主要应用	海水淡化	苦咸水淡化	海水淡化	苦咸水脱盐和 废水再利用	医药、电子工 业等用水精制



四、螺旋卷式组件

卷式组件是美国 Gulf 通用原子公司受内务部盐水局委托于 1964 年首先研制成功的。它的主要构件是中间插入多孔支撑网的信封状膜袋，其开口边与一根多孔中心水收集管密封连接，见图 6-64 (b)。在膜袋外部的原水侧再垫一层隔网，把膜袋-隔网-膜袋-隔网依次叠合，见图 6-64 (c)；然后绕中心产品收集管紧密地卷起来形成一个膜卷，见图 6-64 (a)；将膜卷装到圆柱形压力容器内，就成为螺旋卷式组件了。

一般的卷式组件原料液的流向是与中心管平行的。后来日本东丽公司又研制了另一结构的卷式组件，如图 6-65 所示，它的原料液是绕中心管流动的。这一改进带来三个好处；其一是流速分布均匀；其二是流程增长，从而可以提高回收率；其三是不容易发生膜卷的变形。

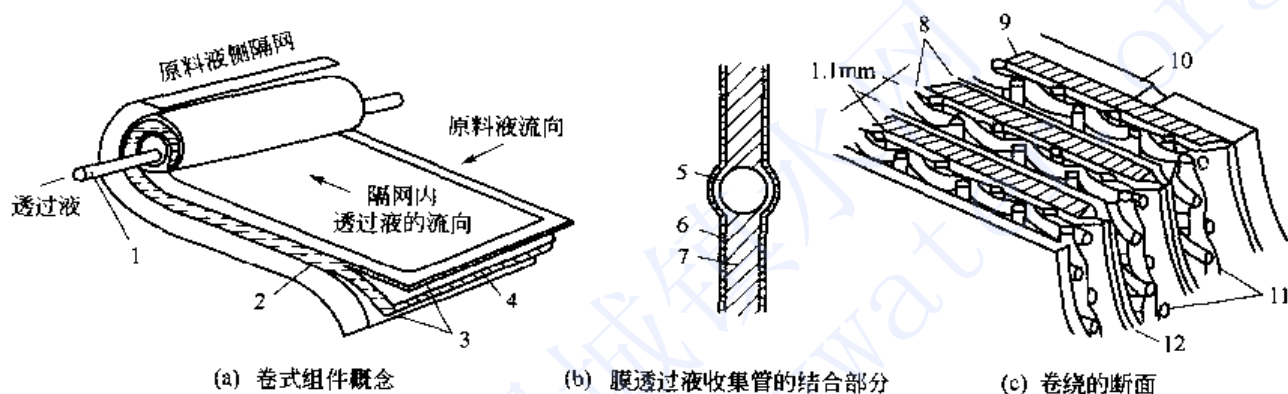


图 6-64 卷式组件的构造

- 1,5—渗透液集水管；2—透过液隔网，三个边界密封；
3, 8—膜；4—密封边界；6—4 叶膜；7—透过液支撑材料；
9—膜支撑材料；10—集水管；11—隔网；12—膜粘接

在实际使用中，如图 6-66 所示，是将几个膜卷的中心管密封串联起来，再装入压力容器内，形成串联式膜组件单元，目前一般为 6 个膜卷。

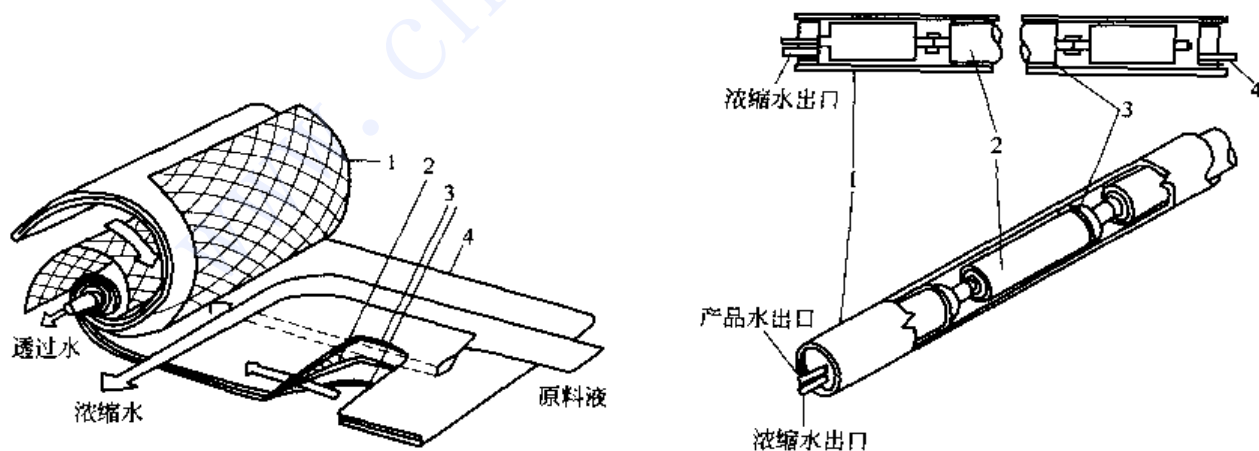


图 6-65 日本东丽公司的卷式组件

- 1—原料液隔网；2—膜透过液隔网；3—膜；4—侧面密封

图 6-66 卷式组件的装配图

- 1—水力管；2—组件；3—密封；4—进料连接管

卷式组件的优缺点见表 6-16。



表 6-16 卷式膜组件的优缺点

优点	结构简单,造价低廉 装填密度相对较高($<1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) 由于有进料分隔板,物料交换效果良好	缺点	渗透侧流体流动路径较长 难以清洗 膜必须是可焊接的或可粘贴的
----	--	----	--------------------------------------

表 6-17 列出国外主要商品反渗透卷式膜组件的生产商和性能。

表 6-17 反渗透膜组件性能^[1]

膜材料	厂 商	组件规格	溶质	测 试 条 件	产量/ (m^3/d)	脱除率/ %
CA	Toray	SC-L200R [40×8] ^②	NaCl	500 mg/L, 1.5 MPa, 25℃, R = 15%	24.8	85
		SC-2200 [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 3.0 MPa, 25℃, R = 15%	35.2	95
		SC-3200 [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 3.0 MPa, 25℃, R = 15%	17.6	97
		SC-8200 [40×8]	NaCl	35000 mg/L, 5.5 MPa, 25℃, R = 10%	8.8	96
CA-CTA	Hydranautics	8060MSF CAB-1	NaCl	2000 mg/L, 2.9 MPa, 25℃, R = 16%	50.0	95.0
		CAB-2			41.6	98.0
		CAB-3			22.5	99.0
		[60×8]				
	Fluid Systems	8231SD [60×8]	NaCl	2000 mg/L, 2.9 MPa, 25℃, R = 16%	49.2	95.5
交联芳香 族聚酰胺	Fluid Systems	S-2822 [40×8]	NaCl	32800 mg/L, 5.5 MPa, 25℃, R = 17%	19.0	99.4
		S-8832 [60×8]	NaCl	2000 mg/L, 1.55 MPa, 25℃, R = 16%	49.0	99.5
		S-8821ULP [40×8]	NaCl	500 mg/L, 1.0 MPa, 25℃, R = 10%	41.6	98.5
	Filmtec	S-SW30HR [40×8]	海水	35000 mg/L, 5.5 MPa, 25℃, R = 8%	15	>99.2
		S-BW-30-330 [40×8]	NaCl	2000 mg/L, 1.6 MPa, 25℃, R = 15%	28	99.5
		TW30-4040 [40×4]	NaCl	2000 mg/L, 1.55 MPa, 25℃, R = 15%	10.5	99
		BW30LE-400	NaCl	2000 mg/L, 1.07 MPa, 25℃, R = 15%	34	98



续表

膜材料	厂 商	组件规格	溶质	测 试 条 件	产量/ (m ³ /d)	脱除率/ %
交联芳香 族聚酰胺	Hydranautics	8040-HSY-SWC ₂ [40×8]	NaCl	32000 mg/L, 5.5 MPa, 25 ℃, R = 10%	23.5	>99.2
		8040-HSY-SWC ₁ [40×8]	NaCl	32000 mg/L, 5.5 MPa, 25 ℃, R = 10%	18.9	>99.5
		8040-LHY-CPA ₂ [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 1.55 MPa, 25 ℃, R = 15%	41.6	99.0
		8040-LHY-CPA ₃ [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 1.55 MPa, 25 ℃, R = 15%	41.6	99.5
		8040-UHY-ESPA [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 1.05 MPa, 25 ℃, R = 15%	45.4	99
		4040-UHA-ESPA [40×4]	NaCl	1500 mg/L, 1.05 MPa, 25 ℃, R = 15%	9.8	99.0
	Trisep	8040-ACM ₄ -TSA [40×8]	NaCl	2000 mg/L, 1.55 MPa, 25 ℃, R = 15%	53	99.2
	Toray	SU-820 [40×8]	NaCl	35000 mg/L, 5.5 MPa, 25 ℃, R = 10%	16.0	99.75
		SU-720L [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 1.5 MPa, 25 ℃, R = 15%	36.6	99.4
		SU-720 [40×8]	NaCl	1500 mg/L, 1.5 MPa, 25 ℃, R = 15%	26.0	99.5
	Desalination	SC-8040FXP [40×8]	NaCl	35000 mg/L, 5.5 MPa, 25 ℃, R = 10%	12.96	>99.2
		SE-8040 [40×8]	NaCl	1000 mg/L, 2.8 MPa, 25 ℃, R = 10%	29.14	98.5
		SH 8040F [40×8]	NaCl	1000 mg/L, 1.0 MPa, 25 ℃, R = 10%	29.18	96.0
		AG 8040F [40×8]	NaCl	1000 mg/L, 1.4 MPa, 25 ℃, R = 15%	34.07	98.0

① [长×外径], 单位: in, 1 in = 25.4 mm。

五、四种反渗透组件的比较

上述四种形式反渗透组件的优缺点及特性比较分别列于表 6-18、表 6-19 和表 6-20。从单位体积产水量来看, 中空纤维最高, 卷式次之, 二者都远高于管式和板式。但管式和板式具有适用于高黏度原料液和膜面清洗容易的优点。目前工业上大型装置都采用卷式和中空纤维组件 (见表 6-21)。

表 6-18 四种反渗透膜组件的优缺点比较^[18]

类型	优 点	缺 点	使用状况
板 框 式	结合紧凑、简单、牢固、能承受高压 可使用强度较高的平板膜 性能稳定, 工艺简单	装置成本高, 流动状态不良 浓差极化严重 易堵塞, 不易清洗, 膜堆积密 度较小	适于小容量规模; 已商业化



续表

圆管式膜组件

1. 流道直径一般较大,能够处理含有较大颗粒和悬浮物的原料液。通常在膜组件中可处理的最大颗粒直径应该小于通道高度的 1/10
2. 直径为 1.25~2.5 cm 的圆管式组件,在湍流条件下建议用 2~6 cm/s 的流速操作。流速与直径有关,当每根管子的流速为 15~60 L/min 时,雷诺数通常大于 10000
3. 对每根长 8~12 ft 的管子,平均压降为 2~3 psi^①。这样,对 0.5~1.0 ft^① 长的管子,在平行流动条件下进行超滤操作的一般压降约为 30~40 psi(2~2.5 atm)。这样压降和高的流速结合在一起,会使能耗提高
4. 开口管设计和高的雷诺数操作,使组件容易用标准的原位清洗技术清洗,另外,也可以用放入冲洗球或圆条的方法,以帮助膜清洗
5. 组件的膜装填密度在所有组件中是最低的。若考虑到节约运输费用和膜的成本,有些组件可在工厂条件下,就地更换,并很容易

螺旋卷式膜组件

1. 流道高度一般为 0.76 mm 或 1.1 mm,这通常是由原料流道中类似网络的间隔材料厚度来控制。流道高度较小膜组件的优点是可以提高膜的装填密度
2. 对流道高度较大的组件,会使膜的装填密度略微减少,不过,这对减少压降和降低原料流道结垢可能更为有利。把预过滤物为流道高度 1/10 的一般规律用于螺旋卷式膜组件,并考虑到组件中间隔材料的存在会使流道中的自由体积减少等因素,若原料经预过滤后,可使颗粒降到 5~25 μm ,则建议用 0.76 mm 的隔网;若预过滤可使颗粒降到 25~50 μm ,则用 1.00 mm 的隔网
3. 单个膜装置的长度一般在 1~6 ft 之间,当计算其膜的表面积时,可简单地把它当作二张板式膜来考虑,膜三个边之间的黏结以及第四个边固定到渗透液集中管上用去的膜面积可以忽略不计
4. 这种组件里的水力学尚不清楚。装置中的表面速度(即不考虑间隔材料在流道中所占有的面积)一般为 10~60 cm/s,对应产生的雷诺数为 100~1300,其中对较厚的间隔材料可采用较高的流速。另外,由于间隔材料的存在,流体可呈湍流状态,并会产生较大的压降。在表面速度为 25 cm/s 时,压降约为 0.1~0.14 MPa
5. 总成本较低,膜的装填密度较高,平均约 200~300 ft^2/ft^3 。替换膜(醋酸纤维膜,聚偏氟乙烯膜和聚砜膜)的价格一般为 \$ 30~120 m^2

中空纤维膜组件

1. 在超滤系统中,建议用 0.5~2.5 m/s 的流速操作。产生的雷诺数为 500~3000。操作是在层流范围内进行
2. 在中空膜中,由于流道狭窄,流速较高,所以在纤维壁上的剪切速度较高
3. 膜的装填密度最高,而容纳体积较低,一般在膜面积为 1.4~1.7 m^2 的 3 ft 长的短管壳中,容纳体积只有 0.5 L
4. 压降与流速有关,一般为 0.03~0.13 MPa。若压降与流速能最佳结合,则这种组件在能耗方面会是非常经济的一种
5. 压力额定值约 0.18 MPa。对超短型(30 cm)管壳在低温(<30 $^{\circ}\text{C}$)下所承受的压力可高达 0.24 MPa。在超滤应用中,若原料液是非常稀的,则可在高于 0.17 MPa 的压力下操作。另外,由于流速与压降成正比,流速会因入口压力不能超过 0.17 MPa 而受到限制。对高黏稠溶液,要特别注意使用管壳的问题,而对细的纤维,要注意防止结垢的问题,原料应预过滤到 100 μm 以下
6. 中空纤维膜是自撑体,所以适合用“反冲”法在原位进行清洗,以保证膜的性能不会下降
7. 膜的替换成本较高;即使在 50~3000 根纤维为一束的组件中,有一根纤维受损,意味着要更换整个组件。不过,在某些情况下,可以进行原位修复。对一个直径 7.5 cm 的工业组件,不管表面积有多大,其成本约 \$ 600,而替换成本约 (\$ 200~300)/ m^2

① 1 ft = 0.3048 m; 1 ft^2 = 0.092903 m^2 ; 1 ft^3 = 0.0283168 m^3 ; 1 psi = 6894.76 Pa。

随着工业技术的发展,组件向大型化发展是一个明显的趋势。大型组件的发展使成本进一步下降(表 6-22)。据报道,一个采用产水量为 37.85 m^3/d 的膜组件建设的反渗透厂投资,要比同样规模的厂采用 226 m^3/d 的膜组件的投资高 40%。



表 6-21 大型海水和苦咸水淡化用反渗透组件^[18]

项目	安装地点	正常生 产能力 /(km^3/d)	原 料	膜	总能耗 /[($\text{kW}\cdot\text{h}$)/ m^3]	回收率 /%	压力 /MPa
大型海水反渗透装置	Jeddah Saudi Arabia 1989	57	43300(mg/L TDS)	Toyodo CTA 中空纤维	8.4	35	6
	Bahrain 1984	46	12000;30000 (mg/L TDS)	Du Pont B10 中空纤维	5.0	61	6.5
	Malta 1983		39200 mg/L TDS	Du Pont B10 中空纤维	5.9	35	8.1
	Las Palmas Spain 1989	24	海水	Filmtec 卷式			
大型苦咸水反渗透装置	Yuma Arizona, USA 1990	274	苦咸水 3000(mg/L TDS)	69% Fluid Systems UOP 醋酸纤维素 31% Hydranautics 醋酸纤维素			70
	Daesan Korea 1990	95	苦咸水	Toray 卷式			
	Irag Korea 1990	95	苦咸水	Toray 卷式			
	Riyadh Sundi Arabia 1984	60	苦咸水	Du Pont 中空纤维 分段脱盐 4:2:1		90	2.8
	Salboukh Saudi Arabia 1979	60	苦咸水 1610(mg/L TDS)	Du Pont 中空纤维		90	
	Unaygah Saudi Arabia 1989	52	苦咸水 1500(mg/L TDS)	Envirogentics 卷式	1.8	90	
	Ras Abu Jarjur Bahrain 1984	46	苦咸水 19000 (mg/L TDS)	Du Pont B10 中空纤维	5.0	61	5.8
	Cape Carol Florida, USA 1976	46	苦咸水 1600(mg/L TDS)	42% DOW 三醋酸纤维素 58% Hydranautics 卷式	0.53	75 85	1.4 1.7
	Fort Myers Florida USA 1989	46	苦咸水 400 - 500(mg/L TDS)	Hydranautics Nito Denko 卷式		90	0.7
	Rayswater Australia 1985	36	CW Blowdown 2500(mg/L TDS)	Hydranautics 卷式		82	3.0

表 6-22 膜组件大型化对成本的影响^[9]

内 容	已工业化	研 制 中	
直径/cm(in)	10.2(4")	20.3(8")	30.5(12")
长度/cm(in)	91.4(36")	91.4(36")	152.4(60")
元件面积/ m^2	6.97	27.9	100.3
元件出水量/(m^3/d)	4154	18.17	65.41
元件数目	8330	2080	578
元件总价/美元	808010	561600	398820
压力容器元件数	6	6	4



续表

内 容	已工业化	研 制 中	
压力容器数	1389	347	145
出水量 $[\text{m}^3/(\text{容器} \cdot \text{d})]$	27.25	109.0	261.6
组件总价/美元	1428893	971407	657355
组装成本/(美分/L)	3.7	2.64	1.85
换膜成本/(美元/ m^3)	1.98	1.37	0.98

注：工厂规模为 37854 m^3/d ；苦咸水含盐量为 1500 mg/L；操作压力为 2755.6546 kPa；回收率为 70%。

表 6-23 列出国外常用的反渗透膜组件性能测试情况。

表 6-23 国外常用的反渗透膜组件的分离性能^[18]

膜材料	膜组件	测试溶质	测试条件	通量 $[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	脱除率 /%
醋酸纤维素	平板式	NaCl	50000 mg/L, 8 MPa	33.017	98
		甲醇	50000 mg/L, 1.7 MPa		7
		乙醇	23~138 mg/L, 1.7 MPa		10
		酚	50000 mg/L, 1.7 MPa		0
	圆管式	NaCl	5000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0\%$	172.8	98
		甲醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0\%$		<0
		乙醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0\%$		2
		脲	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0\%$		26
		酚	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0\%$		17
	螺旋卷式 (40 in \times 7.9 in)	NaCl	2000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.9 MPa, $R=0\%$ pH5.0~6.0	[1641.6 L/h] ^① [751.40 L/h]	17
		NaCl	2500 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, pH7, 4.5 MPa		97.5
		NaCl	2500 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, pH7, 4.5 MPa		702.0 ^②
		NaCl	2500 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, pH7, 4.5 MPa		500.4 ^②
		NaCl	2500 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, pH7, 4.5 MPa		200.52 ^②
		NaCl	1500 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 MPa		124.92
		甲醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 MPa		96
		乙醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 MPa		5
		脲	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 MPa		9
醋酸纤维素	螺旋卷式	NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 3 MPa	853.20	26~34
		NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 1 MPa	601.20	26~34
		NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 3 MPa	702.0	55~65
		NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 4 MPa	601.20	>85
		NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 4 MPa	601.20	>90
		NaCl	2500 mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$, 4 MPa	399.60	>94
醋酸纤维素	平板式	NaCl	5000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$	83.16	98
		甲醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		<0
		乙醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		23
		脲	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		38
		酚	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		<0
醋酸丁酸纤维素	平板式	NaCl	5000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$	23.40	>99
		甲醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		<0
		乙醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		1
		脲	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		8
		酚	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 4.1 MPa, $R=0$		10
芳香族聚酰胺	中空纤维 (4 ft \times 5 in)	NaCl	5000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.2 MPa, $R=75\%$	[709.20 L/h]	99
		甲醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.2 MPa, $R=75\%$		10
		乙醇	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.2 MPa, $R=75\%$		15
		脲	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.2 MPa, $R=75\%$		41
		酚	1000 mg/L, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.2 MPa, $R=75\%$		64



续表

膜材料	膜组件	测试 溶质	测 试 条 件	通 量 /[m ³ /(m ² ·h)]	脱除率 /%
交联芳香 聚酰胺	螺旋卷式 (40 in × 7.9 in)	NaCl	35000 mg/L, 25 ℃, pH8, 5.5 MPa, R = 10%	205.56[630.0 L/h]	99.5
		NaCl	2000 mg/L, 25 ℃, pH8, 1.6 MPa, R = 15%	385.20[1184.40 L/h]	98
		甲醇	2000 mg/L, 25 ℃, pH7, 1.6 MPa		25
		乙醇	2000 mg/L, 25 ℃, pH7, 1.6 MPa		70
		脲	2000 mg/L, 25 ℃, pH7, 1.6 MPa		70
	平板式	酚	51 mg/L, pH7.4, R = 83%, 2.1 MPa		90
	螺旋卷式 (40 in × 3.9 in)	NaCl	2000 mg/L, 25 ℃, pH8, 1.6 MPa, R = 15%	381.60[284.40 L/h]	98
		NaCl	2500 mg/L, 25 ℃, 4 MPa	752.40	95~97
		甲醇	1000 mg/L, 25 ℃		42
		乙醇	(9000~26000)mg/L, 25 ℃, 4 MPa		70~75
		脲	(1000~20000)mg/L, 25 ℃, 4 MPa		70
聚乙烯醇 (薄层复合 膜)		酚	(30~1000)mg/L		80~90
		NaCl	2000 mg/L, 25 ℃, pH8, 1.6 MPa, R = 0%	[36284.4 L/h]	98
		NaCl	1500 mg/L, 25 ℃, pH6~7, 0.99 MPa	543.6 ^②	92
		乙醇	1500 mg/L, 25 ℃, pH6~7, 0.99 MPa		25
		NaCl	1500 mg/L, 25 ℃, pH6~7, 0.99 MPa		95
芳香基烷 基聚酰胺/ 聚脲	螺旋卷式 (40 in × 3.9 in)	乙醇	1500 mg/L, 25 ℃, pH6~7, 0.99 MPa		30
		NaCl	5000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa	961.2 ^③	98.5
		NaCl	1500 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa	1044.0	90
		NaCl	1500 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa	417.6	98~99
		甲醇	1000 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa		9
		乙醇	1000 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa		34
		脲	1000 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa		28
		酚	1000 mg/L, 25 ℃, 1.5 MPa		26
PEC100 (聚呋喃)		NaCl	25000 mg/L, 25 ℃, pH7, 5.5 MPa	145.8	99.92
		甲醇	55000 mg/L, 25 ℃, pH6.9, 5.5 MPa	158.40	41
		乙醇	10000 mg/L, 25 ℃, pH6.9, 5.5 MPa	96.12	97
		脲	10000 mg/L, 25 ℃, pH6.9, 5.5 MPa	232.56	85
		酚	10000 mg/L, 25 ℃, pH5.2, 5.5 MPa	100.08	99.0
交联聚乙 烯酰胺	平板式	NaCl	5000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0	164.88	99
		甲醇	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		17
		乙醇	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		61
		脲	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		79
		酚	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		64
		NaCl	5000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0	113.76	97
		甲醇	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		36
		乙醇	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		84
		脲	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		78
		酚	1000 mg/L, 25 ℃, 4.1 MPa, R = 0		85
其 它 膜 TFC-LP ^②	螺旋卷式	NaCl	苦咸水, 1.4 MPa 净压	370.80	97
		NaCl	5530 mg/L, 2.8 MPa	339.48	98
		NaCl	35000 mg/L, 6.9 MPa	339.48~424.8	99.4
		乙醇	700 mg/L, 25 ℃, pH4.7, 6.9 MPa		90
		脲	1250 mg/L, 25 ℃, pH4.9, 6.9 MPa		80~85
		酚	100 mg/L, 25 ℃, pH4.9, 6.9 MPa		93
		酚	100 mg/L, 25 ℃, pH12, 6.9 MPa		>99

① [] 内为组件的渗透水产量。②纯水通量。③TEC-LP; 薄层复合膜-低压型。

注: 1 in = 0.0254 m; 1 ft = 0.3048 m。



六、我国反渗透膜组件的开发和现状

1967年全国组织反渗透海水淡化大会战。以后不久,用CA非对称反渗透膜组装的板框式样机研制成功。这是我国第一个反渗透组件。此后十几年,是我国反渗透膜和组件开发的鼎盛时期。到20世纪80年代初,我国经过成果鉴定、或进行现场试验、或已投入小批量生产的反渗透装置共18台,六种类型,即管式、板式、条束式、蜂窝式、中空纤维和卷式。当时已有12个生产反渗透组件的工厂(见表6-24)。其中管式反渗透器已在全国16个省市近百家电镀漂洗废水治理中得到推广应用,其它的国产反渗透器(如表6-25所示)也在苦咸水淡化、木糖溶液浓缩、超纯水和医疗用水制备、饮料生产以及放射性废水和印染废水的净化等方面进行小规模试用。

表 6-24 我国研制的 18 种反渗透器^[20]

序号	装置类型	主要应用范围	研制单位	鉴定日期	推广情况
1	DP-1 型 管式 CA 膜	苦咸水淡化	中科院兰州冰川冻土 沙漠所	1976	兰州淡化器厂
2	圆板式 CAB 膜	海水淡化	国家海洋局二所	1977	
3	3730# 条束式 CA 膜	超纯水制备, 浓缩 分离	上海医工院	1979	无锡县杨市镇纯水 设备厂
4	241# 条束 CA 膜	超纯水制备, 浓缩 分离	上海轻工所	1979	无锡县前州镇纯水 设备厂
5	中空纤维, DP-1 芳香聚 酰胺膜	超纯水制备, 浓缩 分离	天津纺工院, 天津合材 所	1979	
6	板式, CA 膜	苦咸水淡化	中科院青岛海洋所	1979	
7	JFA 型管式 PSA 或 CA 膜	电镀废水处理	北京工业大学, 北京市 环保所	1980	常熟千斤顶厂
8	FG-H 型管式 PSA 或 CA 膜	电镀废水处理	北京市环保所	1980	国营八二七一厂
9	HO ₄ 型管式 CA 膜	废水处理	北京市环保所		国营七〇六厂
10	RO-I 型管式, CA 膜	废水处理	湖北沙市水处理设备 厂		湖北沙市水处理设 备厂
11	陶瓷蜂窝体 ZrIV-PAA 动 力形成膜	阶段成果	甘肃省科学院苦咸水 淡化所	1980	
12	圆板式, CA 膜	超纯水制备, 浓缩 分离	国家海洋局二所		二所淡化器厂
13	圆板式 DP-1 芳香聚酰胺 膜	苦咸水淡化, 超纯 水制备, 污水净化	中科院大连化物所	1982	上海青浦新产品开 发研究所
14	外压双头条束式 CA 膜	印染废水净化	广州暨南大学		暨南大学工厂
15	卷式, CA 膜	超纯水制备, 低浓 度苦咸水淡化	国家海洋局二所	1982	湖州电渗析器厂
16	DP-II 型管式 CA 膜	苦咸水淡化	甘肃省科学院苦咸水 淡化所	1983	甘肃电影机械厂
17	中空纤维 CTA 膜	超纯水制备, 低浓 度苦咸水淡化	国家海洋局二所	1983	杭州水处理设备厂
18	中空纤维, 9021 芳香聚 酰胺膜	苦咸水淡化, 超纯 水制备	中科院大连化物所	1983	沈阳市化工设计所



表 6-25 小规模试用的国产反渗透器^[20]

装 置	用 途	研制单位	使用单位
管式	苦咸水淡化	甘肃省科学院苦咸水淡化所	西北地区部队农场
条束式	超纯水制备	上海医工院, 上海轻工所	上海钟表元件厂, 上海半导体器件研究所
圆板式	超纯水制备	国家海洋局二所, 中科院大连化物所	中科院上海冶金所, 苏州净化设备厂
中空纤维	医用水	国家海洋局二所	大连第二人民医院
条束式	医用水	上海医工院	上海生化制药厂, 上海延安制药厂
中空纤维	电厂锅炉水纯化	中科院大连化物所	天津大港电厂
圆板式	木糖溶液浓缩	国家海洋局二所	吉林市第一化工厂
条束式	汽水、啤酒提高质量	上海轻工所	上海啤酒厂, 无锡县堰桥汽水厂
管式	低放废水净化	北京市环保所	中科院原子能所
条束式	印染废水净化	广州暨南大学	广州丝绸染整厂
管式	印染废水净化	湖北沙市水处理设备厂	广州丝绸染整厂

自 20 世纪 80 年代以后, 我国一方面继续进行各种反渗透组件的开发, 独立自主地于 80 年代中期建立了 CA、CTA 膜的卷式和中空纤维反渗透组件生产线, 于 90 年代末完成了复合反渗透膜卷式中试生产设备的研制; 与此同时, 也先后在 80 年代末和 90 年代末自美国引进 CA 膜和复合膜的卷式组件生产线。表 6-26 列出了少数有代表性的单位生产的产品性能概况。其中, 脱盐率部分, 由于组件的使用目的和膜材料的不同, 会有一些差异, 所以其数据仅供参考。

表 6-26 部分国产反渗透膜组件的性能概况^[18]

单 位	类 型	膜材料 ^①	脱盐率/%
杭州水处理技术开发中心	卷式, 中空	CTA, APA	95~97
天津纺织工学院	中空	CTA, PS	95
山东招远膜天集团	卷式, 中空	PS	99~99.5
江苏常能集团	卷式, 中空	PS	98.5~99.2
国营 8271 厂	卷式	CA, APA	95~99.4
湖州水处理设备厂	卷式, 中空	CA, PS	95
杭州华滤工程公司	卷式, 中空	CA, APA	95~98
甘肃省膜科学技术研究院	卷式	CTA	95
核工业部八所	卷式	CA, APA	99.5

① APA: 芳香聚酰胺; CA: 醋酸纤维素; CTA: 三醋酸纤维素; PS: 聚砜。

表 6-27 列出了某些组件的规格性能和应用。

表 6-27 某些国产反渗透膜组件的规格性能和应用

厂 商	杭州水中心	国营八二七一厂				江苏常能集团
型号	HRO-220-W	8040-CBM	8040-PBM	8040-PBL	8040-PSH	BR-25
(外径/长度)/mm	φ270/1300	φ 201.0/1016.0	φ 201.0/1016.0	φ 201.0/1016.0	φ 201.0/1016.0	4 m×1.4 m× 2.9 m(长× 宽×高)
湿润态质量/kg	95	约 16.4	约 16.4	约 16.4	约 16.4	
有效膜面积/m ² (ft ²)		32.5(350)	32.5(350)	32.5(350)	32.5(350)	
平均脱盐率/%	95±1	95.8	99.2	99.2	99.4	98



续表

厂 商	杭州水中心	国营八二七一厂				江苏常能集团
透 过 水 量/[L/h (GPD)]	1000	962(6099)	1470(9320)	1420(9000)	788(5000)	25000
膜材料 ^①	CTA	CA	APA	APA	APA	APA, CA
测试溶液浓度 (NaCl)/10 ⁻⁶	5000	1000	2000	2000	3500	1000
操作压力/MPa(psi)	2.8(400)	2.8(400)	2.8~4.1	1.6(232)	5.6(812)	
测试液温度/℃	25	25	25	25	25	25
单只组件水回收率 /%	50±2	10	10~15	10~15	7~8	
测试液 pH	4~7.5	5.5~6.5	8	8	7.5	7~8
最高进水温度/℃	35	35	45	45	45	40
进水 pH 范围	2~11	4~7	2~11	2~11	2~11	2~11
最高操作压力/MPa (psi)	3(430)	3.5(500)	4.1(600)	4.1(600)	6.9(1000)	
最高进水流量/(m ³ / h)(GPM)		17(75)	17(75)	17(75)	17(75)	
进水最高 SDI (15 min)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	<5
进水最高浊度/ NTU	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
进水余氯/(mg/L)	0.1	0.3~0.5(1.6)	1.0	1.0	1.0	0.1
单只组件最高压 力损失/MPa(psi)		0.1(14)	0.1(14)	0.1(14)	0.1(14)	
主要应用	废水处理装 置	中低压型适 用于地表水和 污水处理	高苦咸水淡 化	低压高脱盐 型,制纯净水	将海水一次 处理成饮用水	纯水生产 装置

① APA: 芳香聚酰胺; CA: 醋酸纤维素; CTA: 三醋酸纤维素。

注: 这里仅列出部分国产膜组件的规格和性能, 有关详细情况请与厂家直接联系。

参 考 文 献

- 1 高从增, 胡振华, 俞三传等. 反渗透和纳滤. 膜技术手册, 247~335 (时钧 袁权 高从增主编) 北京: 化学工业出版社, 2001
- 2 林斯清, 张维润. 膜科学与技术, 2001, 21, 4, 52
- 3 陈观文. 膜科学与技术, 1999, 19, 6, 52
- 4 唐永文, 沈炎章, 卢光荣等. 膜科学与技术, 2000, 20, 2, 49
- 5 大矢晴彦, 逆浸透法, 日本膜学会编. 膜分离プロセスの设计法. 东京喜多见わ房, 1985
- 6 R L Riley. Reverse Osmosis. Membrane Separation Systems, Recent development and future direction, 276~328. Park Ridge, New Jersey U. S. A. 1991
- 7 W S Winston Ho Kamalsh K. Sirkar 主编. 反渗透, 膜手册, p.240~254 张志诚译. 海洋出版社, 1997
- 8 朱长乐, 刘秉娥. 膜科学与技术, 175~185. 浙江大学出版社, 1992



- 9 王学松. 反渗透技术及其在化工和环保中的应用, 171~197. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 10 高以烜, 叶凌碧. 膜分离技术基础, p. 71~245. 北京: 科学出版社, 1989
- 11 郑领英, 徐纪平, 曹义鸣. 高分子分离膜材料、制备及表征, 膜技术手册, 23~83. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 12 R E Kesting. 合成聚合物膜 王学松等译, 179~218. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 13 郑领英, 张遂之, 刘桂香等. 膜分离科学与技术, 创刊号, 48~62, 1981
- 14 陈加彦, 毕庶春, 张兴达等 Desalination, 1980, 34, 97
- 15 范先辉, 陈加彦, 郑领英. 水处理技术, 1981, 7 增刊, 34
- 16 王志余, 杨兰娜, 郑领英等. 水处理技术. 1989, 15, 5, 253
- 17 杨兰娜, 蔡海林, 郑领英等. 水处理技术. 1992, 18, 6, 383
- 18 王从厚, 邓麦村. 膜器件. 膜技术手册, 180~240. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 19 石松, 高从堦. 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集, 17~23. 大连 1991
- 20 郑领英. 水处理技术, 1985, 11, 5, 22
- 21 郑领英. 水处理技术, 1995, 21, 1, 1



第七章 反渗透淡化工程

第一节 工程设计

一、概述

海水反渗透 (SWRO)^[1] 的工程设计, 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、所需其它配套设备及其大小等等。

反渗透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 值、温度、操作压力、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并相互影响。

关于反渗透的设计, 可以利用膜制造商提供的软件进行设计和计算 (见表 7-1), 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 7-1 RO 软件的网址^[1]

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	Ropro6.1, Costpro	www.kochmembrane.com/
Osmonics	Osmonics, Desal	Win Flows	www.osmonics.com/
Toray, Ropur, Trisep	Troay, Ropur, Trisep	Wincarol, 2P flows	www.ropur.com/
RWTH Aachen Germany(大学)	—	—Ro Design —USRRO for Aspen	Aachen.ed/
—	—	WCSC	www.desalination.org

二、海水反渗透淡化工程的基本组成

1. 引水工程^[2,3]

(1) 表而引水

(2) 海滩井引水

2. 预处理工程

包括消毒、凝聚/絮凝、过滤、加酸调 pH 值、加防垢剂、脱氯等。

3. 反渗透工程

包括高压泵和能量回收、RO 膜组件的排列组合。

4. 后处理工程

包括氯化消毒、调 pH 值、矿化等。

SWRO 系统的流程参见图 7-1 和图 7-2。

三、RO 工艺参数及其限制范围

1. 给水的组分

给水的组分对反渗透来讲是一个重要的参数^[1,4~9]。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。见表 7-2。

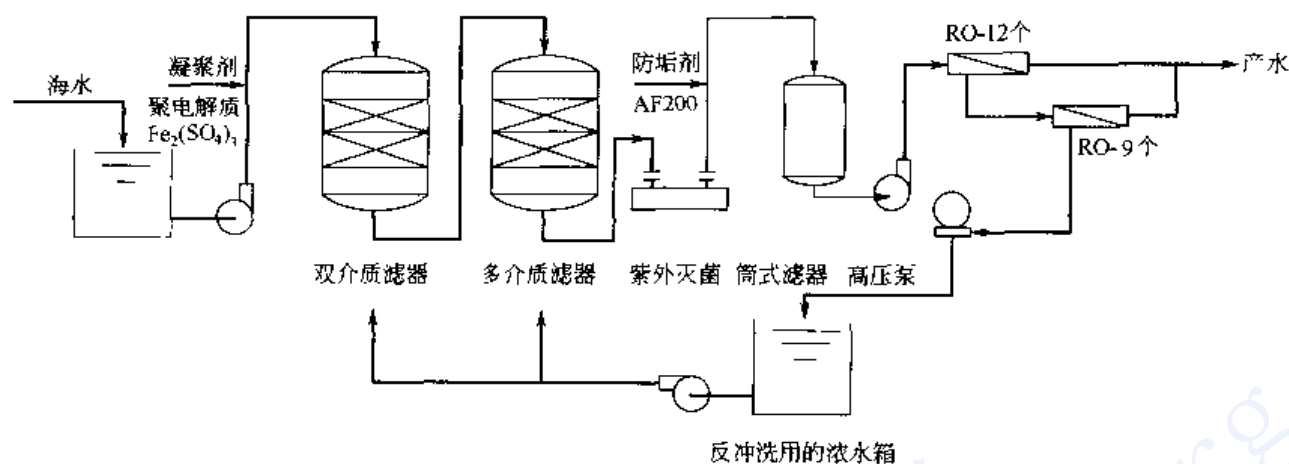


图 7-1 Diablo Canyon 核电厂的 SWRO 流程^[2]
(11100 m³/d)

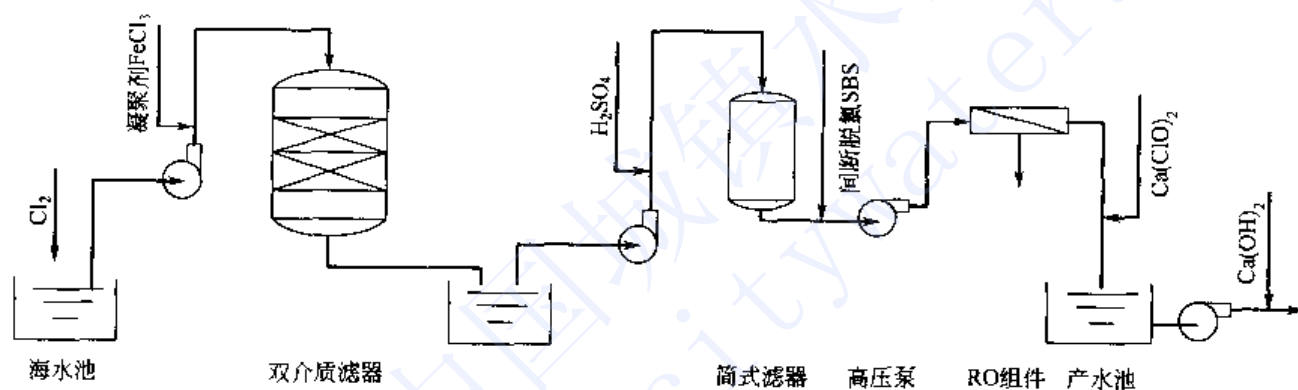


图 7-2 沙特 Jeddah 1 二期 RO 淡化系统^[3]
(56800 m³/d)

表 7-2 主要 SWRO 厂海区海水的 TDS

海 区	太平洋	大西洋	地中海	海湾
TDS/(mg/L)	约 35000	约 36000	约 40000	>42000

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。

关于海水的组分，必须了解诸多的无机物和有机物的含量等（参见表 7-3），而且还要了解一年内可能变化的情况。在水质分析报告中，可能产生阴、阳离子总量的不平衡。这种不平衡如果超过软件的允许范围，计算就会中断，这时可以通过纠正分析的结果或人为补偿使之平衡。这里要明确指出，给水 TDS 的测试方法要明确规定，因为不同的测试方法，其结果可能会有很大差别（可达 2000 mg/L）。对于 RO 设计，建议采用较保守的基数。

海水的渗透压与 TDS 的关系可根据 K_o 和 Guy 的计算式^[7]来计算。

$$\pi = 1.18(T + 273) \sum M_i (\text{psi}) \quad (7-1)$$

式中， M_i 为 i 离子的摩尔浓度 (mol/L)； T 为给水的温度 (℃)。



还可以近似估算：

$$\pi = 0.9 \times 10^{-5} C (\text{MPa}) \quad (7-2)$$

式中， C 为海水的TDS(mg/L)。

表 7-3 原水分析报告

原水来源：地下水/地表水		水温度：最低	℃：最高	℃
阳离子	mg/L	mg/L CaCO ₃		
铝(Al)				
钡(Ba)				
钙(Ca)				
铬(Cr)				
铜(Cu)				
铁(Fe)				
铅(Pb)				
镁(Mg)				
锰(Mn)				
钾(K)				
钠(Na)				
锶(Sr)				
锌(Zn)				
阴离子				
碳酸氢根(HCO ₃ ⁻)				
碳酸根(CO ₃ ⁻)				
硫酸根(SO ₄ ²⁻)				
氯离子(Cl ⁻)				
氟离子(F ⁻)				
硝酸根(NO ₃ ⁻)				
磷酸根(PO ₄ ³⁻)				
其它				
总碱度				
二氧化碳				
总硬度				
总溶解固体(TDS)				
总有机炭(TOC)				
总悬浮固体				
浊度(NTU)				
总余氯				
pH				
化学需氧量				
生化需氧量				
溶解硅(SiO ₂)				
电导率				

2. 给水的 pH 值

海水的 pH 值大约为 8，略显碱性。设定给水的 pH 值，主要从两方面考虑。第一，使给水的 pH 值与膜材料相适应，醋酸纤维素膜在 pH 值为 4~6 范围内水解速度最低，而有些复合膜，其皮层材料在 pH 值大于 7 时就不够稳定。因此给水 pH 值的设定值必须按照膜制造商规定的范围之内（参见表 7-7）。第二，给水的 pH 值是从防止碳酸钙等结垢的需要来设定，通过酸化海水把碳酸盐分解，以免给水在浓缩过程中产生碳酸钙结垢。这是一种最经济



方便的防垢法。当然也可以采用防垢剂,如果采用高效防垢剂,pH 值调整范围及加酸量也就不一样。

另一方面,当给水 pH 值在 6.5 左右时,可以降低 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成速度,防止 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在膜面上沉淀。

3. 给水温度

各种膜的耐温性能有一定差异,除了按照膜制造商给定的使用温度范围外,由于温度对 RO 系统产水量有很大的影响(每增加 1°C ,产水量增加约 3%),设计时必须考虑当地海区海水温度变化范围,以最低水温下的产水量作为设计依据。如果冬季水温过低,应当采用提高温度的措施。

4. 给水的流量

膜制造商对给水的最高和最低流量做出限制。流量较高时,有利于提高流体的切向流速,减少浓差极化,减少膜的污染。设计时应当采用较高的流量,但也不能超出最高流量的限制,过高的流量,一方面会增加压力降,另一方面可能造成膜元件的损坏。

在把处理过的海水引入 RO 组件之前,应该规定预处理系统、高压水泵、反渗透装置的起动程序与步骤。海水进入膜组件时,应避免突然升压,即缓慢关闭旁路阀或通过可变速控制阀加以限制,避免可能造成膜元件的损坏。

必须强调指出,应尽量避免给水流量过低,低的流量,其切向流速亦低,容易发生浓差极化,导致结垢、膜污染,也不利于清除膜面上的污染物。在相同的回收率下,欲提高流量,可以通过增加壳体里的元件数或采用多段组合结构的措施来实现。

5. 压力

操作压力主要是控制水通量。在操作范围内,膜元件的水通量与有效压力成正比。由于温度变化引起 RO 系统产水量的变化可以通过压力调节使系统的产水量稳定。设计和运行的压力,必须符合膜制商给定的 β 系数之内和最高许用压力。虽然提高运行压力可以增加膜元件的产水量,因而也提高了回收率,但也增加了浓差极化的程度。反映膜元件里浓差极化的 β 系数,应当以串联膜元件中最末端元件的 β 系数为基准。

压力对膜的压密系数也有较大的影响,在考虑通量衰减时,较高的运行压力时,应采取较为保守的水通量衰减率。

6. 膜

膜元件的选择和使用,要考虑上述参数外,还要考虑以下的因素。

(1) 平均水通量 比起苦咸水反渗透(BWRO),SWRO 的平均水通量较低,仅为 BWRO 的 50%^[8]。即使 SWRO,不同的水源,采用的平均水通量也不同。使用表面海水时,卷式膜设计的平均水通量为 $11.9 \sim 15.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,使用海滩井水时,平均水通量为 $15.3 \sim 17.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是由于海滩井水的水质较好,污染率较低。设计时也要注意,过高的平均水通量会导致膜水通量不可逆地衰减。

(2) 水通量的年衰降率 水通量衰降率除受膜固有特性影响,还受水质、水温、压力、膜污染所影响。尤其是膜污染,膜污染是个很难预测的因素。一般来讲,CA 类膜的水通量年衰降率为 10% 左右,复合膜的年衰降率约为 5%。

(3) 盐透过年增长率 与平均水通量年衰降率一样,盐透过年增长率也与膜固有的特性有关,也与操作条件如给水水质、水温、压力、膜的污染、浓差极化等有密切关系,特别是膜的污染、结垢等的影响。在正常情况下,CA 类膜和复合膜的盐透过年增长率分别为 20%



和 10% 左右。

鉴于盐透过年增长率对产水水质指标的重要性，而且又比较难以预测，设计时应采用现场实际的年增长率，或者像佛罗里达 Temp 的海水淡化工程那样，部分采用两级脱盐，以确保在保用期内产水水质的指标，也可减少第一级膜元件的更换率。

7. 回收率

产水量与给水量之百分比即为回收率。回收率大小对投资费和运行费有很大的影响。在一定范围内，提高回收率，可以减少给水量从而减少引水工程、预处理设备及相应水泵的容量、也可以减少添加化学药剂的用量。因此可以降低投资费和运行费。海水淡化的回收率已从过去的 30% ~ 45% 提高到今天的 50% ~ 60%。表 7-4 列出了新近建造的海水淡化工厂的回收率和淡化水价格。

表 7-4 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)	投产时间	回收率/%	总水价/(\$ /m ³)
Eilat, 以色列	20000	1997	50(单级)	0.72
Eilat, 以色列	20000	设计中	45(单级)	0.81
Larnaca, 塞浦路斯	40000	2001.3	50(部分两级)	0.83
Tampa, 佛罗里达	94600	2002	60(部分两级)	0.55

关于单元膜元件设计的回收率，卷式与中空纤维元件有较大的差别。卷式单个元件回收率大约 10%，中空纤维约 30%。卷式元件的回收率必须按照膜制造商给定的 β 系数加以限制。欲达到设计的总回收率，可以采取串联结构，即一个压力容器里串联数个膜元件，或者采用多段结构，第二段的组件数大约为第 1 段的一半。

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^[4]对 SWRO 设计的最佳化进行了研究，结果表明，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/kW·h，回收率可以超过 55%。

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。

第二节 给水预处理

一、预处理的重要性

欲使 SWRO 系统长期安全地运行，海水正确预处理是非常重要的^[7,11]。海水预处理系统的设计是否正确，操作人员是否按设计要求进行工作，关系到反渗透膜元件的寿命。反渗透膜元件是娇贵的。反渗透膜能截留水中绝大部分溶解的与不溶解的物质，包括离子、大分



子有机物、胶体、病毒、细菌和悬浮固体微粒。但主要是用于脱盐，截留其它物质，会造成膜污染，损害膜元件。如果给水预处理不当，膜元件在几天内就会损坏，相反如给水预处理得当，膜元件的寿命可以超过五年。有的用户不了解给水预处理的重要性，不肯在给水预处理方面投资。有的开发商为了迎合用户的这种心理和自己的利润，也会在一定程度上简化或减少工艺设备及其容量，选用不合适的材料，给 RO 系统的运行埋下隐患，结果造成膜元件清洗频繁，更换率过高、开工率减少、生产成本过高等。

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 7-5）。

表 7-5 加勒比 SWRO 厂的投资费 (22700 m³/d)

投资费 M/\$	回收率 40%	回收率 60%	投资费 M/\$	回收率 40%	回收率 60%
厂地	0.7	0.6	产水泵	0.6	0.6
引水和排水	3.0	2.0	其它	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	预处理占%	45	42
膜	4.9	5.6	单位投资费	\$ 1246/(m ³ ·d)	\$ 1052/(m ³ ·d)

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。见表 7-6。

表 7-6 淡化器性能衰降的因素

因 素	发生的 %	因 素	发生的 %
机械损坏(水击、伸缩管件脱节)	4.1	c. 凝聚剂	4.0
膜降解(氧化与水解)	18.2	d. 微生物	33.5
膜污染		e. 硅结垢或硅污染	10.0
a. 无机胶体	13.8	f. 其它无机物结垢	5.0
b. 有机物	11.4		

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。

二、膜材料与给水预处理的关系

目前商品反渗透膜材料，基本上有两大类：芳香聚酰胺和醋酸纤维素。不同的膜材料有

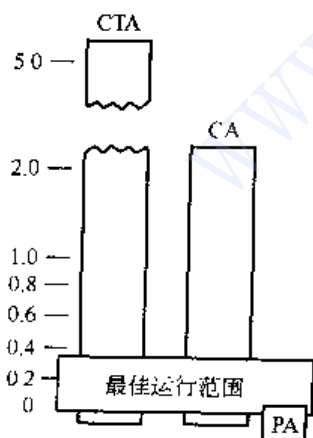


图 7-3 各种膜材料的耐氯性
CTA: 三醋酸纤维素; CA: 二醋酸纤维素; PA: 聚酰胺

不同的物化性能，也有各自的优缺点和许用的条件。如线性聚酰胺膜不耐氯。因此无论是给水预处理的设计人员，还是运行管理和操作人员，都必须了解所选用膜元件的材料特性，了解膜元件的许用 pH 值范围和余氯含量。这两个重要的给水水质指标，必须按照膜供应商的有关说明书里要求或规定严加控制，否则将会造成严重的后果。如我国某厂引进的反渗透装置尚未移交给用户，膜元件全部损坏，可能是给水中的余氯损害了芳香聚酰胺膜的缘故。对于醋酸纤维素膜，其耐氯性较好，但它的许用 pH 值范围则较窄，若超过规定的范围，膜将会迅速水解。除了余氯和 pH 值范围之外，还要注意给水的水温范围及其它的限制，才能保证膜元件长期安全地运行。部分商品化 SWRO 膜元件许用 pH 值范围和余氯含量见表 7-7。各种膜材料的耐氯性见图 7-3。



表 7-7 部分商品化 SWRO 膜元件的许用 pH 值范围和余氯含量

膜制造商	膜材料	许用 pH 值范围	余氯含量
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	0.2~1.0
Dupont	芳香族聚酰胺	4~9	<0.05

三、RO 给水的水质指标

为保证反渗透膜元件的使用年限，RO 给水必须满足表 7-8 列出的各项指标。

表 7-8 给水预处理后的主要水质指标

项 目	芳香族聚酰胺膜		三醋酸纤维素膜
	卷式	中空纤维式	中空纤维式
SDI(或 F1)	<4	<3	<
pH 值	约 7		约 6.5
余氯/(mg/L)	<0.05	0.05	0.15~0.25 ^①
COD _{KMnO₄} /(mg/L)	<1.5		<1.5
Fe	<0.1		<0.1

① 每运行八小时，有一小时含有 0.2 mg/L 的余氯即可，无须连续氯化。

四、给水预处理的基本内容

1. 消毒^[3,13-22]

消毒是一项重要的工作之一，它对控制微生物污染是必不可少的，对于三醋酸纤维素膜元件，若给水不进行消毒，可能在一周内就会使膜元件报废。对于 SWRO 系统，从引水口、管路、过滤器、水箱、水泵、膜组件、甚至压力表等接管，都必须定期消毒灭菌。消毒的方法有物理方法和化学方法。

(1) 物理方法 目前实用的物理消毒方法是紫外灯管辐射，所用波长 2540 nm，剂量为 30000 $\mu\text{W sec/cm}^2$ 。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、胶体等物质吸附，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。

(2) 化学方法 可采用的消毒剂有 Cl_2 、 NaOCl 、 O_2Cl 、氯胺、臭氧、过氧化氢（双氧水），过氧乙酸。这些都是氧化性的消毒剂。此外 NaHSO_3 (SBS)、 CuSO_4 、甲醛等也可用作消毒剂。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%）。

经济、方便的消毒方法是给水的氯化。氯化大都采用液氯和次氯酸钠发生器、氯化不仅用于消毒灭菌，还有把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的作用，使之絮凝沉淀并在过滤过程中去除。

液氯和次氯酸钠虽然是好的消毒灭菌的消毒剂，但存在两方面的问题。第一可能造成细菌的后繁殖，即脱氯之后在保安过滤器或膜组件里细菌反而大量繁殖。其次产生消毒副产物，



即卤代烷，这是种很强的致癌物质。虽然芳香聚酰胺膜对卤代烷脱除率大于 90%，产水总卤代烷约为 0.001 mg/L，远远低于饮用水标准 (≤ 0.1 mg/L)，但浓水也会对环境造成污染。采用氯胺作消毒剂，则不会产生卤代烷。

(3) 氯化消毒的方式

① 连续氯化-脱氯法。这是一种较早期的消毒工艺。氯化在灭菌和防止海洋生物的繁殖方面无疑是有效的。由于芳香族聚酰胺反渗透膜不耐氯，三醋酸纤维素膜耐氯虽说较好，但长期在余氯环境下，加上在水中微量重金属离子共同作用下，也会被氧化降解。因此进入膜组件的给水必须脱氯。脱氯大都采用亚硫酸氢钠 (SBS)。许多专家认为，这种消毒方式不但费用高，而且会造成细菌的后繁殖，不宜采用。

② 间断氯化法。这种氯化法是在连续氯化-脱氯工艺的基础上发展起来的。具体做法是每八小时运行中，有一小时停止脱氯（即不加 SBS），使进入 RO 膜组件的给水含有余氯，间断地对膜组件消毒灭菌。如沙特 Jeddah 二期 SWRO 工程中就是采用间断氯化法，效果比较好。这种消毒法更适用于较不耐细菌降解的三醋酸纤维素膜。

③ “休克”氯化法。这种处理法完全排除原来的连续氯化工艺，即从引水口到反渗透膜组件，大部分运行时间里不投入氯，而采取所谓“休克”氯化法。它根据现场情况定期采用高余氯（大于 1 mg/L）、甚至是高 pH 值的化学清洗。这种处理法针对系统不同的部件分别对待，其清洗液组分、剂量、清洗时间和清洗频率也不一样。各个 SWRO 厂的具体做法也不同。如表面海水的引水口，为控制海洋生物附着在引水口和引水管道上，定期氯化消毒。如 Jebel Dhana 厂，每周氯化一次，每次 6~8 h，余氯量 1 mg/L 以上；Al Zawra 厂，每周氯化两次，每次 6~8 h，余氯量也是 1 mg/L 以上；在 Antigua 则发现无需间断氯化。

由于采用新的消毒工艺，减少了膜的生物污染，也大大减少预处理费用、减少化学清洗的次数，提高淡化器的开工率，从而降低淡化水生成成本。上述的 Zawra 厂，总的水成本降低了 38.5%。

虽然“无氯运行”可以大大降低生成成本，但还是存在一定风险的。在停止加氯的同时，必须密切监控系统的运行情况，不但要监视反渗透组件，也要监控引水和预处理系统。一旦发现海藻或细菌等生长迹象，就应当氯化消毒或清洗。

2. 凝聚/絮凝

凝聚/絮凝过程的目的是使给水中的胶体、细菌、颜色、等微粒集聚沉淀，从而降低给水的浊度和淤塞密度指数 (SDI)，保证反渗透膜安全运行。对于表面水，尤其是浊度较高的水，本步骤是很重要的。凝聚是通过消除胶体颗粒间的排斥力或破坏胶体微粒的亲水性，使颗粒易于相互接触而吸附在一起。絮凝是使凝聚的胶体进一步形成较大絮状颗粒的过程。这一过程靠一定的外力搅动下使胶体颗粒相互碰撞而聚集，或者靠絮凝剂的架桥作用与其它杂质和悬浮物互相吸附在一起。

凝聚/絮凝剂有无机化合物和合成的聚电解质。无机化合物有 FeCl_3 和明矾等；聚电解质有阳离子、阴离子或非离子型。非离子型聚电解质有聚丙烯酰胺 (PAM) 等。

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。

聚电解质、聚阳离子型絮凝剂如国产的 ST、美国的 Cyanamid's Magnifloc^R570 系列等。

反渗透膜法的给水预处理过程中，一般不经过澄清、沉淀阶段，加药后的水直接进入过滤器。若水质较差，经过澄清和沉淀，效果更好。



加药方式:

小型装置可利用水射器(或计量泵)把絮凝剂注入管道里,可达到良好的混合效果;

大型装置需要串联固定式混合器,或者在增压泵吸水口1 m的距离内注入絮凝剂。

加药剂量取决于海水的水质。若采用井水,水质较好,一般不需添加絮凝剂。对于表面海水,应该根据现场调试结果确定,而且不同的季节也应当加以调整。

3. pH 值调整

如上所提到过,给水酸化的目的是分解碳酸,从而防止碳酸钙等在膜面上结垢。给水应当根据设计的pH值范围用硫酸或盐酸加以调整。大多数SWRO工程采用的是硫酸。使用硫酸较为方便,98%的硫酸,其挥发性很小。使用盐酸也可以,它虽然没有像硫酸那样增加给水的微溶盐溶度积的缺点,但浓盐酸的强烈挥发性令人难以处置,难以被人接受。给水pH值测试,其精度至少达到0.1 pH值。

从几个SWRO工程来看,目前给水pH值控制范围基本分两类,一类是三醋酸纤维素膜,pH值控制在6.4~6.8。另一类是芳香聚酰胺膜,pH值控制在6.8~7.1。

所用的硫酸及其容器应当是无铁的,以免带来铁的污染。

4. 过滤

过滤的作用是把给水中的悬浮物质和经过凝聚/絮凝的胶体等物质截留在滤器里再通过反冲洗排除,从而达到降低给水的浊度和淤塞密度指数SDI等的目的,满足反渗透进水的水质要求。

在SWRO给水预处理中,大都采用压力式滤器。滤器的形式有介质过滤器、活性炭滤器、筒式滤器等。

压力过滤器有专门制造商供应。SWRO用的过滤器与普通给水的压力过滤器没有什么差别,但要求有所不同,要考虑海水的腐蚀性。壳体不要采用普通不锈钢制造,要采用增强环氧树脂或钢衬胶壳体,联接管、法兰、螺栓等都应采用耐海水腐蚀的材料。

(1) 介质过滤器 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7-9。

不同形式过滤器的搭配,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,只需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。

各种过滤器的进、出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。



表 7-9 滤料级配及滤速

过滤器类型	滤料	滤料组成		滤速 /(m/h)
		粒径/mm	厚度/mm	
砂滤器	石英砂	约 0.55	700	8~10
双介质滤器	无烟煤	1.2~3.0	320	10~14
	石英砂	约 0.55	460	
	无烟煤	1.2~3.0	200	
多介质滤器	石英砂	0.6~0.8	400	7~11
	石英砂	0.7~1.3	150	
	砾石	0.3~1.0	180	
	砾石	0.3~1.5	150	

(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。

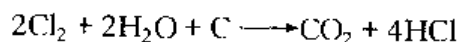
美国南 Texas 电厂的反渗透纯水系统中给水预处理包括氯化、多介质过滤、活性炭过滤和筒式过滤。RO 系统性能迅速衰减, RO 膜组件不得不清洗, 平均每 1~4 周就得清洗一次。清洗效果也不大, 无法使膜组件恢复初始的性能 (产水量, 脱盐率, 压力降)。其原因是活性炭柱的生物污染, 并转移到膜组件。当活性炭滤器受生物污染时, 出水的细菌数量、SDI 反而比进水高, 甚至发臭。

活性炭柱生物污染的原因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, 氯或臭氧把有机物的氧化降解成可被细菌消化吸收的营养物 (AOC), 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。

- ① 活性炭什么时候失效, 如何确定?
- ② 活性炭滤器的清洗频率, 使用什么清洗液?
- ③ 活性炭滤器如何消毒, 采用什么灭菌药剂, 消毒周期?
- ④ 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, 除了炭柱易受生物污染外, 颗粒状的活性炭上的粉末也会脱落下来, 结果跑到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 $10\ \mu\text{m}$ ，但也有用 $1\ \mu\text{m}$ 的。两种滤芯的性能比较参见表 7-10。

表 7-10 筒式滤器的性能比较

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。

5. 添加防垢剂

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；
- 微晶变形。

防垢剂大体上可分为两类：

- 磷酸盐（酯）类如六偏磷酸钠（SHMP）；
- 聚合物类如聚丙烯酸酯。

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成，从而形成的晶核随浓水排出，达到防垢的目的。

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 2.6~3.0 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 3~7 mg/L，取决于 S&DSI 指数和回收率等。

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，使微晶不易聚集面生长。

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。常见的专用防垢剂如表 7-11 所示。



表 7-11 国外某些专用防垢剂

制造公司	牌 号	功 能
BASF	Sokalan [®] PM101	防垢
Biolab	Flocon 135	防垢
	Flocon 260	抗污染
KOCH	AF-200	防垢
	AF-600	
	AF-1000	
	AF-800	抗污染（金属氧化物淤泥等）
KL	TM0100	防垢

第三节 SWRO 系统的污染问题与控制方法

海水里常见的污染物有悬浮物和胶体物、无机盐、有机物、微生物等。这些污染物会损坏膜元件。它们对膜的污染是比较复杂的过程,往往会互相影响,表现为综合性的污染。以下简要介绍几种污染物及其控制方法。

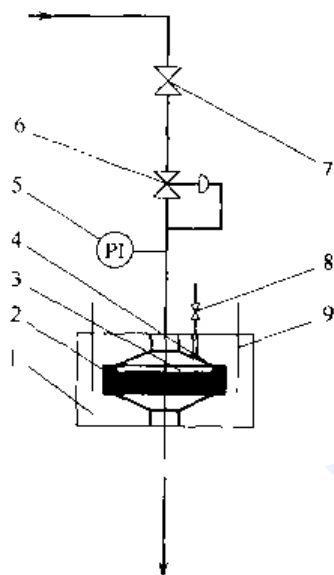


图 7-4 SDI 测试器示意图

1—过滤器底座; 2—多孔支撑板;

3—0.45 μm 滤膜; 4—O 形圈;

5—压力表; 6—调节阀; 7—阀门;

8—排气阀; 9—滤器盖

一、悬浮物和胶体

海水中的悬浮物和胶体^[5]包括淤泥、金属氧化物、SiO₂等,它们是膜元件的主要污染物之一,人们用浊度和淤塞密度指 SDI (或污染指数 FI) 来度量其含量。

1. SDI 测试方法

由于 SDI 测试结果是瞬时的,为确保给水的水质,必须按一定时间间隔经常测试。测定的频率取决于系统规模的大小和风险程度。

(1) 仪器

a. MILLIPORE 过滤器 (参见图 7-4);

b. 500 mL 刻度量筒;

c. 秒表;

d. 钝的镊子。

(2) 测试步骤

a. 把 SDI 测试仪器连接到过滤器 (介质过程器或筒式过滤器) 出水管道上;

b. 打开 SDI 测试器,冲洗仪器内部和管路,用镊子把 0.45 μm 滤膜置于多孔支持板上;

c. 把“O”形圈放上,然后把上盖合上并紧固之;

d. 调节压力到 0.207 MPa;

e. 开启排气阀把滤器里的空气排出,当水溢出之后关闭气阀;

f. 开启阀门,计量收算 500 mL 水样所需的时间;

g. 使水继续流放 15 min (或 5 min 或 10 min),重新计量取 500 mL 水样所需的时间;

h. 关闭采样阀,拆卸测试仪器,取下滤膜并置于塑料袋里,以便进行检查和研究滤膜上截留的污染物。

(3) SDI 的计算



$$SDI = \frac{\left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)}{T} \times 100 \quad (7-3)$$

式中 SDI——在 0.207 MPa 进水压力下,测定间隔时间(一般为 15 min)的淤塞密度指数;

T ——两次取样的时间间隔,通常为 15 min;

t_1 ——初始时收集 500 mL 水样所需的时间, s;

t_2 ——经 15 min 后收集 500 mL 水样所需的时间, s。

2. SDI 指标要求

由于 SDI 对膜的安全运行及其使用寿命有很大的影响,各膜制造商均对给水的 SDI 做出限制,一般要求 $SDI < 4$ 。该指数要求不能作为评价各制造商的膜元件性能差别的根据。无论何种膜元件,进水 SDI 越低,膜的寿命越长。

3. 降低 SDI 的方法

- ① 凝聚/絮凝、双介质或多介质过滤;
- ② 采用 1 μm 微孔膜过滤,可使海水 SDI 降到 3 以下;
- ③ 采用 MWCO50000 左右的超滤膜过滤,可使 SDI 降到 2 以下;
- ④ 尽可能在海滩打井,在自然条件合适的海滩,建造 Ranney 井,通常其海水 SDI 可稳定在 3 以下。

二、无机盐结垢

结垢^[23]是由微溶或难溶的化合物造成的。RO 过程常见的微溶或难溶的无机盐如表 7-12 所示。难溶盐在水中的溶解度与 pH 值、温度和水溶液的离子强度有关。一般来讲,大多数无机盐的溶解度随温度的增加而增加,而像碳酸钙、硫酸钙、和碳酸镁等却是例外、其溶解度随温度增加而减少。此外碳酸盐的溶解度明显随 pH 值变化而变化。关于离子强度(I),它是度量水溶液中离子的数量及其电荷的一个指标。

$$I = 1/2 \sum M_i Z_i^2 \quad (7-4)$$

式中 M_i ——离子 i 的摩尔浓度, mol/1000 g 水;

Z_i ——离子 i 的电荷。

$$M_i = \frac{1000 C_i}{MW_i (10^6 - \text{TDS})}$$

式中 C_i ——离子 i 的浓度, mg/L;

MW_i ——离子 i 的分子量;

TDS——总溶解固体, mg/L。

表 7-12 常见的结垢化合物

碳酸钙 CaCO_3	碳酸镁 MgCO_3
硫酸钙 CaSO_4	硫酸锶 SrSO_4
磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
氟化钙 CaF_2	氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$
硫酸钡 BaSO_4	二氧化硅 SiO_2

海水的组成参见表 7-13。由表可见,海水含有较多的 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一倍。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。

表 7-13 SWRO 浓水的离子强度

海水组分	含量 /(mg/L)	排放浓水的离子含量/(mg/L)	Z	MW	M	Z^2	MZ^2	$I = 1/2 \sum M_i Z_i^2$
Cl^-	19340	38680	1	35.5	1.09	1	1.09	$1/2 \times 2.87 = 1.4$
Na^+	10773	21546	1	23.5	0.99	1	0.99	
SO_4^{2-}	2712	5424	2	96.0	0.06	4	0.24	
Mg^{2+}	1294	2588	2	24.3	0.11	4	0.44	
Ca^{2+}	413	826	2	40.1	0.02	4	0.08	
K^+	399	798	1	39.1	0.02	1	0.02	
HCO_3^-	142	284	1	61.0	0.01	1	0.01	
Br^-	67	134	1	79.9	0.00	1		
Sr^{2+}	8	16	2	87.6	0.00			
F^-	1.3	2.6	1	20.2	0.00			
B	4	8						
Fe	0	0						
TDS	35153	70306						

注：浓水按回收率 50%。

1. 碳酸钙沉淀的判定和防止方法

(1) Stiff&Davis 稳定指数 (S&DSI) 法 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。S&DSI 指数计算公式如下：

$$\text{S\&DSI} = \text{pH}_c - \text{pH}_s \quad (7-5)$$

式中 pH_c ——浓水的 pH 值；

pH_s —— CaCO_3 饱和溶液的 pH 值。

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlK} + K \quad (7-6)$$

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 7-5 和图 7-6 中查得。示例如下。

已知：钙离子浓度 = 1660 mg/L (为 CaCO_3)

碱度 (HCO_3^-) 的浓度 = 200 mg/L (为 CaCO_3)

温度 = 30 ℃

离子强度 = 1.9

从图 7-5 和图 7-6 查得

$$\text{pCa} = 1.8$$

$$\text{pAlK} = 2.4$$

$$K = 3.3$$

$$\text{pH}_s = 1.8 + 2.4 + 3.3 = 7.5$$

海水的 pH 大约为 8.0，于是

$$\text{S\&DSI} = \text{pH} - \text{pH}_s = 8.0 - 7.5 = 0.5$$

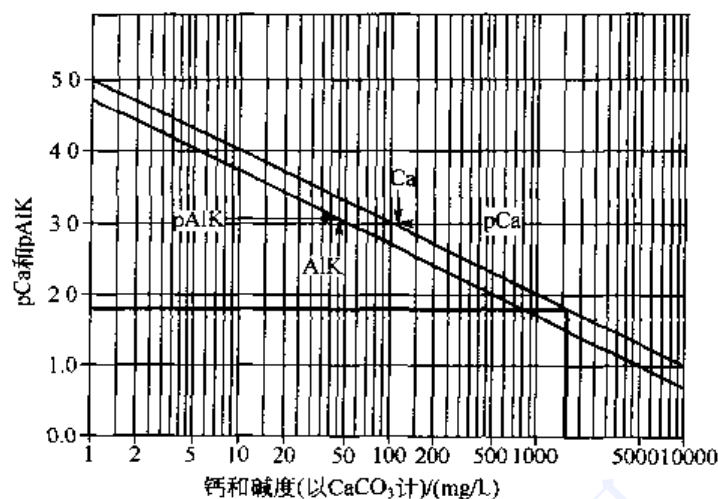


图 7-5 钙和碱度与 pCa 和 pAlk 的变换

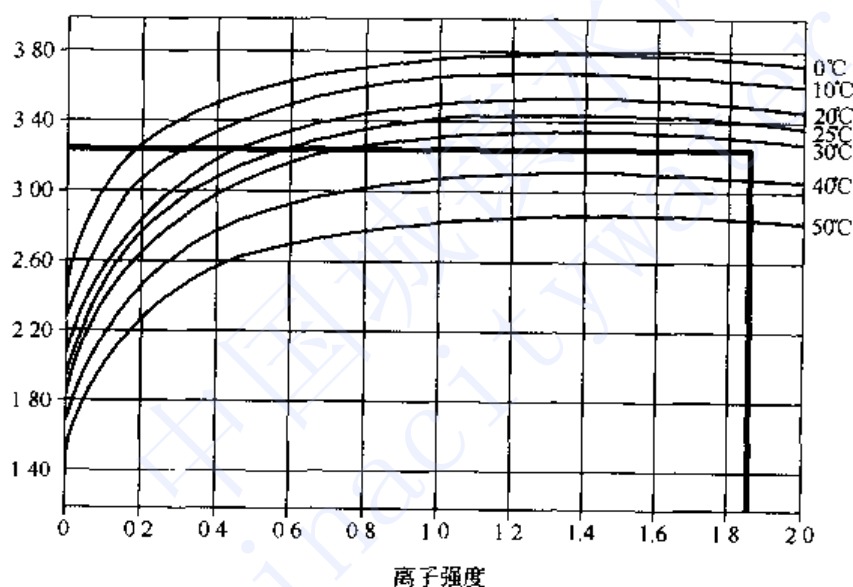


图 7-6 Stiff Davis “K” 与离子强度及温度的关系

由于 $S \& DSI > 0$ ，因此在 SWRO 过程中将发生 CaCO_3 沉淀。

(2) 防止碳酸钙沉淀的方法 防止碳酸盐沉淀的主要方法有两种：加酸使 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 分解；添加防垢剂。

2. 硫酸钙沉淀的判定和防止方法

(1) 判定硫酸钙有沉淀趋势的方法 SWRO 过程中，硫酸钙只有在浓水中其离子浓度积 (IP_c) 超过 CaSO_4 的溶度积 K_{sp} 时才会沉淀，考虑到局部可能发生浓差极化，宜取 $IP_c < 0.8K_{sp}$ 。 CaSO_4 的 K_{sp} 与浓水的温度和离子强度有关，如图 7-7 所示。SWRO 过程会不会产生 CaSO_4 沉淀结垢呢？可以通过以下的计算加以判定：

假设，某地海水 TDS 35153 mg/L，其组分如表 7-13 所示，海水温度为 30℃，回收率为 50%。

$$\text{计算 } I = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2 = 1.4 \text{ (参见表 7-13)}$$

根据浓水水温和离子强度 I 从图 7-7 查得 K_{sp} 为 2.4×10^{-3}



$$\begin{aligned} IP_c &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0.02 \times 0.06 \\ &= 1.2 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

结果 $IP_c < K_{sp}$ 。

计算结果表明 IP_c 仅为 K_{sp} 的 $1/2$ ，即使考虑到安全系数 0.8，SWRO 在通常条件下，并无发生 $CaSO_4$ 沉淀的趋势。然而如果回收率过高，或者膜元件内部结构上局部的不均匀性或其它膜污染，使局部膜面上流动状态不佳，造成局部浓差极化，就可能诱发 $CaSO_4$ 沉淀结垢。为了安全起见，许多 SWRO 工程，仍然采取防垢措施。

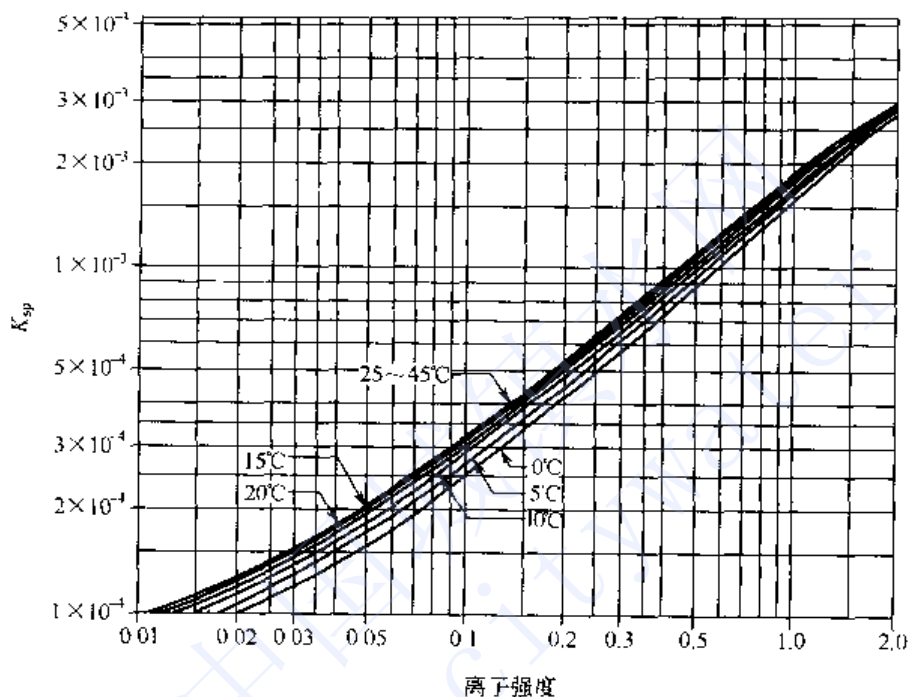


图 7-7 硫酸钙的 K_{sp} 与离子强度 I 的关系

(2) 防止 $CaSO_4$ 结垢的方法如下：

- a. 添加防垢剂。
- b. NF 膜法预处理。
- c. 降低回收率。

三、生物污染及其控制方法

从上述 RO 装置故障的调查分析中，可以看出微生物污染占了 33.5%，是事故之首。

1. 生物污染的机理^{24,25-28}

在海水反渗透淡化市场发展过程中，SWRO 系统的运行，发现了两种截然不同的结果。一类是马尔他、西班牙的 Canary 群岛上的 SWRO，自投产以后，运行顺利，开工率很高，可靠性很好。另一类是阿拉伯湾、印度洋和加勒比海等，那里的 SWRO 共同面临严重的生物污染的困惑。经过用户、开发商和膜制造厂商几年的协作研究，终于了解生物污染的原因。马尔他等地的 SWRO，采用的是海滩井水，由于井水水质较好，预处理比较简单；海湾等地的 SWRO，采用的是表面海水，采取较严格的消毒灭菌，即预处理采用氯化-脱氯工艺。另外有些原本生物污染较严重的 SWRO 厂，当给水预处理中停止氯化或减少氯化后，膜的生物污染就减轻，化学清洗频率减少。这些事实证明，生物污染与氯化消毒有密切关系。



细菌是无处不在、无孔不入，欲彻底清除 RO 系统的细菌是很困难的，因为系统里总有死角，在某种情况下，细菌会沿输水管、密封处的轻微泄漏等蔓延开来，即使再好的消毒，也会有个别细菌残存下来。在良好的环境下，即适宜的温度和充足的营养物质下，细菌繁殖很快，每分钟复制一次，一个细菌经过 24 h 后，其数量净变成 4.7×10^{21} 。

细菌繁殖的条件之一是营养物，这些营养物从哪里来呢？人们设想，海水中含有长链的结构复杂的有机化合物，如腐殖酸，这些分子太大，无论是表面海水里的霉菌菌还是井水中的厌氧菌，都不能消化吸收腐殖酸分子。但是在预处理氯化消毒时，腐殖酸等被氧化为较小的分子，变成可被细菌消化吸收的有机物（AOC）。消毒（氯化）中，被杀死的细菌也被氧化降解为（AOC），也成为残存细菌的营养物。因此氯化再脱氯的预处理工艺，不仅不能减少细菌的生存，反而会加速脱氯之后的管路和膜组件里细菌的大量繁殖，造成严重的膜污染问题，这种现象被称为后繁殖。

2. 生物膜的形成

生物膜包含细菌及其代谢产生，即所谓细胞外聚糖（EPS）的黏液，这种黏液吸附给水中的悬浮物、胶体、有机物等就形成生物膜。一旦生物膜生成，就会产生浓差极化，诱发结垢。使生物膜进一步发展。即使在流动系统里，生物膜的厚度可达到 1 mm 以上，足以阻碍甚至堵塞卷式膜元件里的给水流动，使膜元件压差达到 0.07 MPa 以上。

细菌如被包裹在它自己排泄的聚糖物中，这些细菌就耐杀虫剂。RO 膜上一旦形成生物膜，无论是消毒或化学清洗，都很难把它们排出膜元件。

3. 控制微生物污染的办法

虽然彻底清除细菌的生物是很困难的，但通过以下措施是能控制细菌的繁殖，从而减轻微生物对膜的污染。

- ① 合理的消毒氯化，把连续氯化一再脱氯的工艺改为间断氯化工艺。
- ② 减少细菌的有机营养物的来源，把连续氯化一脱氯工艺改为“休克”氯化工艺，避免把水中的有机物氧化分解成 AOC。
- ③ 避免使用磷酸盐（SHMP）防垢剂，改用聚合物防垢剂。
- ④ 给水采用膜法预处理。

四、有机物污染及其控制方法

从生物膜组成分析，得出生物膜里包含有各种有机物^[14,26-28]，这些有机物使细菌吸附在膜面上，并为细菌提供营养物和生存条件。这些有问题的有机化合物包括腐殖酸、酚类、消毒剂和其它大分子化合物，如蛋白质，碳氢化合物、表面活性剂、高分子聚合物絮凝剂、防垢剂 SHMP、鞣酸、油类、酯等。其中腐殖酸有很强的亲水性，会强烈地吸附在膜面上，随着 pH 值的下降，更易于污染膜。这些化合物在给水处理氯化时被降解，成为可被细菌消化吸收的营养物。

实际上有机物的污染和生物污染是同时存在并互相影响的，前者的特性也影响生物污染的特性。营养性有机物的性质在很大程度上决定了污染层的厚度和黏稠度。高 C/N 比的营养物（糖类）会导致较大的生物产量，但仅仅较弱地吸附在反渗透膜面上，这种污染的清洗也相对容易。而低 C/N 比的营养物（如蛋白质衍生物），虽然只会导致较少的生物产量，但却很强烈地吸附在膜面上，可能是蛋白质直接使细菌吸附在中间物上，所产生的污染薄膜有较高的密度，这种污染薄膜难以清除掉。

欲控制海水中的有机含量，特别是控制富 N 的有机化合物，可采取以下 3 个办法。



- a. 适宜的凝聚、澄清和过滤。
- b. 活性炭吸附。采用活性炭吸附，必须及时反冲洗、定期消毒灭菌。
- c. 采用膜法预处理。

第四节 新的预处理技术

常规的预处理包括上述的消毒、凝聚/絮凝介质过滤等。虽然常规预处理对许多 SWRO 工厂也已顺利运行多年，但是常规预处理在设计、运行、维护方面都必须很细心，否则可能会发生膜的污染。而且常规预处理方法是费力、占据较大场地的方法。新的膜法预处理方法将在 SWRO 过程中发挥其优势，这是一种简单、安全的预处理方法。膜法预处理包括有微滤 (MF)、超滤 (UF) 和纳滤 (NF)。

一、微滤和超滤

虽然目前用 MF 和 UF^[30~32] 作为 SWRO 的给水预处理示例不多，规模也不大，但是 MF 或 UF 结合 RO 用于废水再利用已取得相当大的进展，效果十分明显，如美国加州 Orange WF21 厂在 1994 年开始把 MF-RO 与常规预处理-RO 的比较性运行，结果见表 7-14。加州洛杉矶附近 WB 再循环厂进行类似研究，结果见表 7-15。

表 7-14 RO 的常规和 MF 给水预处理比较

水质指标	原水	常规预处理	MF 预处理
浊度 NTU	2~5	1	<0.1
悬浮固体/(mg/L)	5~10	2~3	<1
总有机碳/(mg/L)	10~12	8~10	8~10
SDI	>6	5~6	1~2
细菌 CFU/100 mL	$10^5 - 10^6$	减少 3~4 log 50% GAC50% RO	减少 5~6 log 100% MF/RO
过程的性能(IOC)/(mg/L)		2	0.3
所需的空间场地		$21 \text{ m}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$	$10^6 \text{ m}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$
RO 清洗间隔		4~6 周	8~12 月
运行管理费(药品、电力、气体、膜、UV)		\$ 0.26/m ³	\$ 0.15/m ³

表 7-15 West Basin 预处理费用比较

费用项目	常规预处理 /(\$ /m ³)	MF 预处理 /(\$ /m ³)	费用项目	常规预处理 /(\$ /m ³)	MF 预处理 /(\$ /m ³)
固定费用			可变费用		
投资费	0.22	0.13	药品	0.09	0.03
运行和管理人员费用	0.04	0.02	污泥生产与处理	0.06	0.003
零部件更换	0.01	0.02	电	0.02	0.02
固定费用总和	0.27	0.17	可变费用总和	0.17	0.05
			总费用	0.44	0.22

由于 MF-RO 效果明显，Scottsdale, Arizona 开发 57000 m³/d MF 装置作为 RO 的预处理，并计划扩大到 155185 m³/d。MF 用于废水预处理可行，用于 SWRO 也是可行的。对于 UF 作为 SWRO 的预处理，其效果会更好，阿联酋 (DAE) 新建的 3800 m³/d SWRO 厂里，将采用 UF 中空纤维膜作给水预处理。



作为 SWRO 预处理的 UF 和 MF 膜材料，最好是聚丙烯、聚乙烯等。这些材料不仅价格低，而且耐酸、碱等化学试剂，它们不像 RO 膜材料那样，对酸、碱、余氯等的限制较严格。像聚丙烯，在 20% 的盐酸、硝酸、硫酸和氢氧化钠等水溶液里依然稳定。它们经受得起反复的化学清洗。在常规预处理中，小于 $3\ \mu\text{m}$ 的微粒是去除不了的，而 MF 能去除 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上的微粒，把原来对 RO 膜的许多污染物转移到 MF 和 UF 膜上，在工艺上是可行的，在经济上是合算的。采用 MF 或 UF 预处理，可使给水 SDI 稳定在 2 以下。因此大大地延长了 RO 膜元件的使用年限。如 WF21 的 RO 膜已经用了 6 年（每天 8 h）仍然继续使用。

用于 SWRO 预处理聚烯烃中空纤维 MF 或 UF 膜，其制造工艺较为简单。制膜工艺采用熔融拉伸法，制膜过程不需或只需较少的溶剂和添加剂，生产成本较低，对环境污染也少。我国在聚烯烃中空纤维 MF 和 UF 的制造工艺水平、基础都比较好。

SWRO 是采用 MF 还是 UF 好？从原理上讲，UF 效果要比 MF 更好，这是毫无疑问的，UF 能脱除海水中一些溶解性有机物和更小的胶体微粒，但 UF 的水通量比 MF 低，而且 MWCO 越小，水通量越小，此外 UF 膜组件的价格也会高些（国产 UF 比较便宜）。由于 UF 孔径范围比较大，大体从 $0.002\ \mu\text{m}$ 到 $0.1\ \mu\text{m}$ ，MWCO 从 500~500000。什么范围更适用于 SWRO 预处理，A.M.Hassan 等认为膜孔径 $0.01\sim0.2\ \mu\text{m}$ 范围较合适。从单位膜面积水通量考虑，选择过小的孔径或 MWCO 也是不合适的。从 SWRO 给水预处理要求来讲，要求 SDI 能满足反渗透膜要求的指标即可，不像其它化工、医药等分离的要求那样严格，即要求较明确的 MWCO 及其截留率。再从膜分离图谱（图 7-8），看 UF 和 MF 有重叠区，无论是 UF 还是 MF，在此重叠区范围内，都应当是合适的。实际上就有些中空纤维膜本身孔径而言，介于 UF 和 MF 之间。

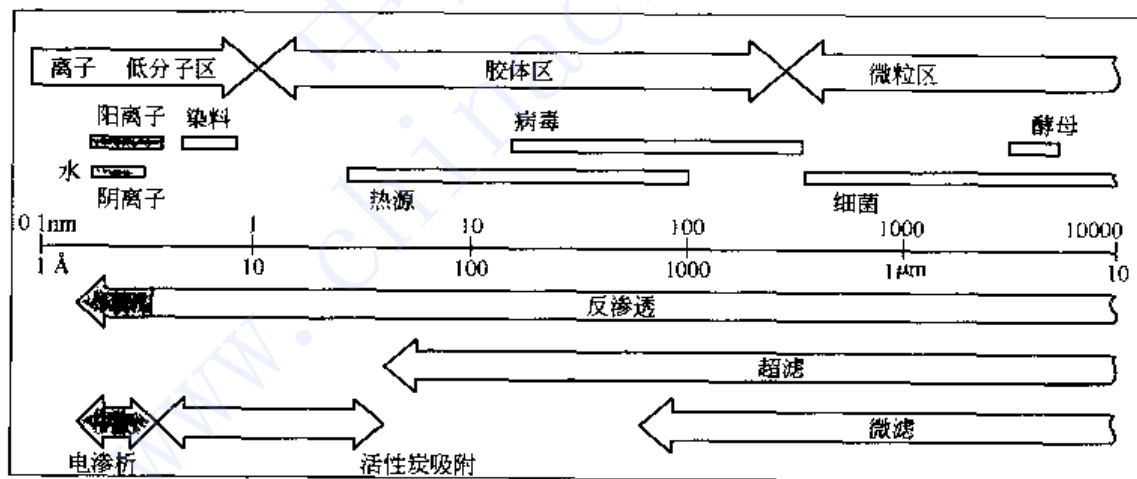


图 7-8 膜法分离范围

SWRO 预处理用的 UF 或 MF 中空纤维膜，其外径与其它分离用膜没有什么差别，而且各制造厂也不一样，大约从 $0.6\sim1.9\ \text{mm}$ 。纤维之内径/外径比大约为 $1/2$ ，与 RO 中空纤维膜类似，但也有 UF 中空纤维膜，其膜壁很薄，这取决于膜材料、制膜工艺等。如果采取内压运行方式，中空纤维膜的外径应当大些，这种外径大的中空纤维膜也有叫毛细管膜。作为 SWRO 预处理的 MF 或 UF，运行方式采用全过滤或死端过滤，水的回收率 100%。给水方式有内压式（给水走纤维管内）和外压式（给水走纤维管外侧）。作为膜法预处理，它与常



规预处理一样,加入絮凝剂(如 FeCl_3),过滤效果更好。由于膜法预处理效果好,给水中的悬浮物和胶体等污染物质沉淀在膜面上,水通量很快衰减,必须及时地反冲洗,而且这种反冲洗是很频繁的,MF大约每18~30 min用气水(MF产水)反冲洗一次,每次3 min;UF每15 min反冲洗一次。每6 h进行一次化学清洗,清洗液为硫酸和 NaOCl (pH值2~2.5)。清洗时,先使膜浸泡在清洗液里,然后气水反冲洗。原来用于反渗透的化学清洗液,也可以用来清洗MF或UF膜。

二、纳滤(NF)

纳滤^{33,34}作为SWRO的预处理,是一种新的研究和开发课题。NF-SWRO的结合是一种有效的方法,NF基本上有三方面的功能。

- 降低给水的SDI;
- 脱除结垢离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等;
- 脱除一部分TDS。

但这里必须指出,NF与RO膜一样,不仅价格高,而且容易受给水中许多污染物的损害,因此NF对进水的水质要求与RO并无差别。NF虽说有MF和UF脱除悬浮微粒、胶体、微生物等功能,而效果更好,但代价高昂。NF主要用于脱除海水中大部分的结垢离子和一部分 NaCl 。经NF预处理过海水,进入RO时就不必添加防垢剂,也不需连续加 H_2SO_4 调整pH值。由NF对给水的水质要求较高,需要常规的预处理。

关于NF-SWRO的研究工作,沙特的SWCC和RDC做了较多的工作,其成果已经申请专利。他们的试验流程及结果在图7-9和表7-16反映之。由于NF对TDS脱除率为37.3%~65%,进入SWRO给水的TDS在27000 mg/L以下,大大降低给水的渗透压,从而有利于提高回收率,回收率从过去的35%左右,提高到58%(操作压7.0 MPa),甚至提高到71%(操作压8.0 MPa)。由此可见NF-SWRO比单独使用SWRO,其回收率几乎可以提高一倍。据估算能耗可减少25%~30%,化学药品的消耗减少60%,总的成本减少30%左右,经济效益非常明显。

表 7-16 NF、NF-SWRO 水的化学组分及脱除率

离子浓度 组分	海水	NF 产水	NF 脱除率/%	NF 浓水	SWRO 浓水
硬度					
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg/L})$	481	93	80.7	741	172
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg/L})$	1608	193	87.7	2444	362
总硬度/(mg/L)	7800	1049	86.5	11900	1920
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg/L})$	3200	206	93.3	5600	420
$\text{HCO}_3^-/(\text{mg/L})$	128	46	63.3	186	78
其它离子					
$\text{Cl}^-/(\text{mg/L})$	22780	16692	26.7	27424	29995
$\text{Na}^+/(\text{mg/L})$	12860	9426	26.7		
其它要素					
TDS/(mg/L)	44046	27720	37.7 ^①	55590	51580
pH	8.2	7.85		7.98	7.78
电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	60000	40470		60600	69100

① 该作者在1999年IDA会议上报告的数字为65%。

注:SWRO的回收率44%;NF操作压约1.8 MPa。

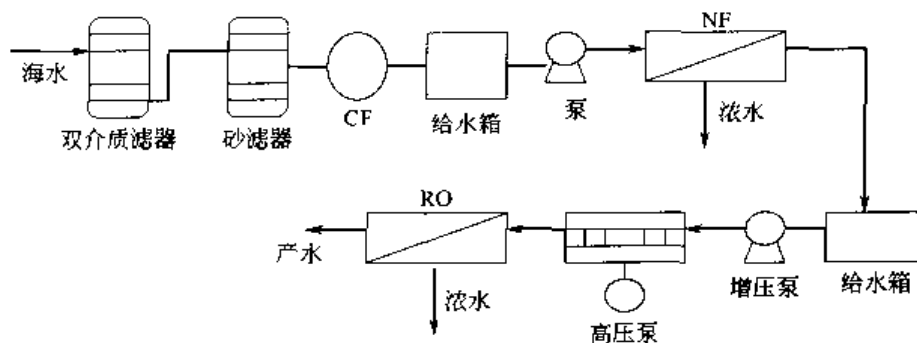


图 7-9 NF-SWRO 试验流程

虽然 NF-SWRO 试验结果很好,但目前尚未见到大型 NF-SWRO 工程的报告。NF 本身的回收率到大约为 50%,如果给水加酸调整 pH 值到 7.0 左右,回收率可以提高到 60% 以上。即使 NF 回收率为 60%,SWRO 的回收率为 70%,总回收率也只有 42%。目前单独的大型 SWRO 的回收率在 45%~50%,如果海水含盐低的话,回收率甚至更高些。如何进一步 NF-SWRO 的试验,更科学、全面评价这种模式的经济效益,还有许多工作要做。

第五节 膜的清洗

一、清洗的基本原理与正确预处理的关系

由于反渗透膜能分离水溶液中的绝大部分溶解与不溶解的物质,常规的预处理再完善,也不能脱除 2 μm 以下的微粒。生物污染也是可能发生的,局部的浓差极化造成结垢沉淀等。因此膜组件必须定期清洗^[5,21,35]。一个设计合理的给水预处理系统,反渗透组件应当是很长时间才需要化学清洗。如果预处理系统的设计不合理,或者操作不当,就会造成频繁的化学清洗,而且 RO 系统的性能亦差,结果导致高的投资费和运行费,其原因如下。

① 由于膜的污染和结垢,膜的产水量下降,也由于系统的部分系列组件需要清洗,就要求一投产时就有更多的膜组件,要求有 25% 的余量,因此工程的初期投资费就相应增加。

② 许多 RO 装置,为维持膜被污染后的产水量,通常安装了比额定扬程更高的高压水泵,相应增加了泵的投资费,而且能耗也高。

③ 一个由于膜污染需要经常清洗的 RO 系统膜组件的使用年限在 2.5 年以下,而设计合理、运行管理正确的 RO 系统,膜组件使用年限可达 5 年以上。

④ 被污染膜的脱盐率通常亦差,而且化学清洗也会导致膜脱盐率的下降,即使膜经过再生处理,也不能恢复到原有的水平。

二、什么时候需要清洗

欲有效地清洗被污染的膜,最重要的是不要太迟清洗。被污染的膜继续运行,污染物就会被压密、脱水、变厚、牢固地附着于膜上,加剧局部的浓差极化,产生新的结垢,结果更难清除,因此必须及时清洗,需要清洗的准则如下。

① 最敏感的信号是盐的透过量增加,在短时间内(按膜制造商提供的参考时间),盐透过率增加 50% 时(相当于脱盐率从 99.5% 降到 99.0%);

② 产水量变化 10% 左右,通常是减少,若膜受水解,产水量可能增大(在相同运行条



件下，并且经过 1~2 个月运行稳定之后)；

③ 组件压降增加 15% 左右时；

④ 给水压力增加 10% 左右 (经过温度、压密系数和其它操作参数校正之后)；

若出现上述情况之一，应当进行检查、分析原因，纠正给水预处理或调整运行参数，并进行清洗。在以下情况也要考虑清洗。

⑤ RO 系统停机一周以上时，在用甲醛保护之前；

⑥ RO 系统在采取恢复脱盐率处理之前。

三、清洗的装置

清洗装置的流程如图 7-10 所示，该装置也可以用于对 RO 系列的冲洗和消毒。清洗装置上的设备、管路、阀门等的材料必须能耐 pH 值 2~10，温度 40℃。这些材料包括不锈钢，增强玻璃纤维的塑料等。清洗装置包括：清洗槽、清洗泵、筒式滤器、排风机等。

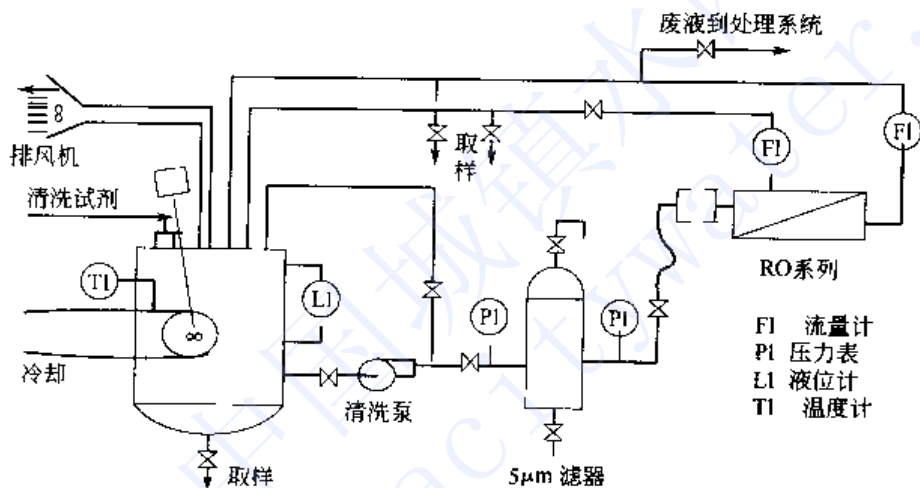


图 7-10 化学清洗流程

(1) 清洗槽 其尺寸应足够大，至少能维持 5 min 运行所需要的流量。该槽应配备冷却盘管，以便排出试剂混合时放出的热量，为防止温度过高可能损害膜，还应配备温度指示器和超温报警器，此外还要装配搅拌器。

(2) 清洗泵 其扬程应在 0.7~0.85 MPa，(在筒式滤器之后的压力)，流量应足以清洗第一段最大的一排组件。

(3) 筒式滤器 滤芯应为 1~5 μm，它可以防止脱落的微粒重新进入 RO 组件。该滤器应当有足够的余量，以减少清洗过程中更换滤芯。

(4) 排气风机 它是清洗系统重要的组成之一。它把开始试剂混合时逸出的化学烟雾、气味排出室外。

(5) 压缩空气气源或空压机。

(6) 清洗系统附近应配备淋浴室和洗眼器。

四、污染原因及其特征

膜污染往往不是一个简单的过程，它可能起因一种污染，然后诱发其它的污染。以下的检查、分析有助查明膜污染的原因。

(1) 运行参数 检查压力、流量、温度等，特别注意回收率是否过高。



(2) 海水水质 核查海水浊度、TOC 等变化。

(3) 预处理 核查消毒、酸化、混凝剂、防垢剂、脱氯所加药剂的剂量是否正确。检查 SDI 测试是否有问题。

(4) 检查筒式滤器滤芯上截留物，是否有细砂、生物污染、铁污染等。

(5) 膜元件解剖 从膜上取下的污染物，分析其成分。

(6) 如果不知道污染原因，可采用通用的清洗配方并采取反向清洗（适用于中空纤维式组件）从冲洗出的废液中检查、分析污染物。此外，不同的污染物，对膜的影响和表征，可参考表 7-17。

表 7-17 不同膜污染及其特征

污 染 物	原 因	盐透速率 (SP)	一般特征组件 压差(ΔP)	产水量 (V_p)
金属氧化物	$Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ 等沉淀, 多在第一段	明显增加	明显增加	明显下降
水垢 $CaCO_3$ $BaSO_4$ $SrSO_4$ $CaSO_4$	浓差极化、微溶盐沉淀、多在最后一段	适度增加	适度增加	适度降低
胶体	SiO_2 , $Al_2(SiO_3)Fe_2(SiO_3)_3$ 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、发展较缓慢	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
细菌及其残骸	无甲醛保护而存放	明显增加	明显增加	明显降低

五、清洗试剂的选用与清洗配方

1. 清洗试剂

选用什么清洗试剂，必须考虑到该试剂与膜的相容性，如膜的耐氧化性、适用 pH 值范围，许用的最高温度等，常用的清洗试剂及其功能见表 7-18。

表 7-18 常用清洗试剂及其功能

试 剂	功 能	试 剂	功 能
氧化剂 如 NaOCl	消毒灭菌	螯合剂 如 EDTA 钠盐	使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 的硫酸盐溶解
酸 如 HCl、 H_2SO_4 柠檬酸	分解 $CaCO_3$ 、金属氧化物	湿润剂/表面活性剂 如聚丙烯酸酯烷基磺酸钠	使个别组分进入污染物
碱 如 NaOH、 Na_2CO_3	使有机物皂化	酶制剂 如蛋白酶	破坏生物膜

2. 清洗配方

(1) 通用的清洗配方 各个膜制造商都会推荐某些清洗配方和清洗剂的浓度、温度、pH 值、清洗程序和清洗时间等，表 7-19 列出常见污染物的清洗配方。鉴于膜污染是多种污染物一起沉淀在膜面上，因此清洗剂也是多元药品组成的。以下介绍一通用清洗配方和清洗步骤。该配方主要适用于清除淤泥和有机物的污染，但也能清除金属氧化物、硅、硫酸盐和氟化钙。



表 7-19 污染物及其清洗剂配方

污 染 物	清 洗 剂	pH 值	温度/℃
CaCO ₃	盐酸	2.0~3.0	20~30
	氨化的柠檬酸	3.4~3.6	25~30
CaSO ₄	EDTA	7.0~8.0	25~30
BaSO ₄	EDTA/柠檬酸	7.0~8.0	25~30
SrSO ₄			
铁和铝的 氧化物	氨化的柠檬酸	3.4~3.6	20~25
	EDTA/柠檬酸	3.6~4.0	20~25
有机物	NaOH	10.5	25
	硫酸月桂(基)酯钠		
	烷基苯磺酸钠 + 三聚磷酸钠和磷酸三钠		
生物污染	NaON	11.5	25
	NaON/EDTA		
	过乙酸	3.0~4.0	20~25
	甲醛	6.0~8.0	20
	酶	3.0~10.0	25
硅	EDTA/NaOH	11.5	25

a. 清洗液组成

2% Versene® 100 (Na₄ EDTA)、螯合剂

0.1% Triton® x-100 表面活性剂

2% 磷酸三钠

用 RO 产水混和, 用盐酸把 pH 值调到 7.5~9.0 (对有机物用高 pH 值, 对淤泥用低 pH 值)

最高温度: 35 ℃ (接近此温度效果最佳)

接触时间: 2 h

b. 方法步骤。首先用 RO 产水冲洗, 然后预浸泡 15 min, 把浸泡液排放到废液处理系统。采用正洗与反洗技术 (带有给水阀门脉冲)。若冲洗出来的水仍然较脏, 重复这个步骤或考虑其它的清洗配方。在产水收集或使用之前, 在标准条件下, RO 系统运行 2~4 h。如清洗后脱盐率下降, 就要考虑膜的复原处理。

(2) 专用清洗剂 由于膜污染是比较复杂的过程, 鉴定污染物和清除它们也不容易, 需要一定的经验和专长。随着 RO 市场不断扩大, 一些公司不断开发和推出专用的清洗剂。虽然价格比较高, 但清洗效果比较好。表 7-20 列出国外部分膜的专用清洗剂。

表 7-20 国外膜专用清洗剂及应用^[5]

膜类型及污染物	供 应 商	品 名	使用浓度
PA 膜酸性清洗剂无机垢	Argo Scientific	IPA403	1 磅/5 加仑
	King Lee	BIOCLEAN 103A	1 磅/5 加仑
	American Fluid	KL-100	1 磅/10 加仑
		Diamite LPH	1 加仑/40 加仑
		Filtrapore™ Acid Cleaner	1 磅/15 加仑
CA 膜酸性清洗剂无机垢	Argo Scientific	HPC403	1 磅/4 加仑
	King Lee	Bioclean 103A	1 磅/5 加仑
	American Fluid	KL-3030	1 磅/4 加仑



续表

膜类型及污染物	供 应 商	品 名	使用浓度	
CA 膜酸性清洗剂无机垢	Argo Scientific King Lee American Fluid	Diamite CPH	1 加仑/40 加仑	
		Filtrapure™ Acid Cleaner	1 磅/15 加仑	
IPA 411		1 磅/5 加仑		
Bioclean 511		1 磅/6 加仑		
KL-2000		1 磅/12 加仑		
Diamite AFT		1 加仑/40 加仑		
Filtrapure™ TF		1 磅/10 加仑		
CA 膜酸性清洗剂有机垢		Argo Scientific	HPC307	1 磅/4 加仑
King Lee		Bioclean 107A	1 磅/5 加仑	
American Fluid		KL-7330	1 磅/4 加仑	
		Diamite ACA	1 加仑/40 加仑	
		Filtrapure™ CA	1 磅/10 加仑	
PA/CA 膜铁清洗剂		Argo Scientific	NA	
King Lee		KL-3000	1 磅/10 加仑	
American Fluid		Filtrapure™ Iron Remover	1 磅/12 加仑	
PA 膜消毒		Argo Scientific	Bioclean 882	1 加仑/9 加仑
King Lee		Microtreat-TF	1 加仑/1000 加仑	
American Fluid		Flocide ^R 375 Peracetic Acid	1 加仑/400 加仑	

注：1 磅 = 0.4536 kg；1 加仑 = 3.7854 L。

六、清洗技术

虽然正确选择清洗配方是最重要的，但在任何清洗步骤中采用的技术诀窍对清洗效果有很大的影响，两者结合能改善清洗效果，缩短清洗时间。

1. 标准方法

(1) 用 RO 产水冲洗 清洗前用 RO 产水冲洗可减少污染物的含量，从而减少清洗药品的耗量；清洗后用 RO 产水把组件和管路里的药品冲走。

在正常运行停机之后，用 RO 产水自动（或手动）冲洗膜组件，防止盐类和其它物质沉淀，许多 SWRO 工程实践证明，这种冲洗对保护膜元件、延长化学清洗的周期是非常有效的。任何海水 RO 工程的设计中，都应当结合有自动用 RO 产水冲洗膜元件的设备。

(2) 预先用清洗液浸泡 不管污染或结垢程度如何，用清洗液把各段给予预浸泡 15 min，使大部分污染物松劲，最后把浸泡的清洗液打到废水处理池，严禁返回清洗槽。

这个步骤可避免清洗槽液体被污染，打通被堵塞的流道，为下一步循环清洗时流体分布均匀，这个步骤可以重复几次。

(3) 分段清洗 避免前、后段互相污染。

(4) 正流清洗 清洗液从组件给水进水口流入，从浓水口流出，循环进出清洗组件。装配一进水开/关阀门，产生脉冲清洗，效果更好。

2. 特种方法

(1) 反向流清洗 反向清洗对受腐蚀产物、淤泥污染的膜组件特别有效，因为这些污染物大都沉积在给水进水端一侧。具体做法是把清洗液输液管接到 RO 段的浓水口，把清洗液排放管接到 RO 段的进水口。

对于受淤泥污染的膜组件，采用交替正洗、反洗也是有效的。每次运行时间大约为 30 s~3 min。假如频繁换向，应当配备歧管和阀门，以减少换向时清液的泄漏。

换向清洗也可以用于 RO 产水对膜组件的冲洗、清洗液的预浸泡等，以提高清洗的效果。对于中空纤维式 RO 组件，由于反洗时，纤维挤向布水管，清洗液的流量比正洗为少，应记下流量，清洗液的压力也应限制在 0.35 MPa 以下。

(2) 空气排水和再充水 本项技术中，组件交替用水或清洗液注满，再用空气把水或清洗液排出。清洗作用靠空气/水界面的湍流结果。采用此技术时，要防止膜脱水。如用清洗液灌注，pH 值大于 10 或小于 4 的配方和毒性较大的配方，不得采用此项技术。

第六节 SWRO 的高压泵和能量回收

一、高压泵

高压泵^[36]选择 SWRO 很重要，它与选用其它设备、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）。

SWRO 用的高压泵，主要有两类：往复泵和离心泵。现今往复泵最大出水量大约为 227 m³/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%~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）。

二、能量回收

能量回收^[37,38]对于降低 SWRO 的能耗很重要，现今海水淡化设计中，都考虑能量回收装置，把占 50% 左右的高压浓水的能量加以回收。

能量回收装置形式主要有两种：涡轮透平式和柱塞式压力交换器（参见表 7-21）。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 7-11 表示这种改进的回收能量流程。其优点是增加第二段膜组件的运行压力，至少同第一段的运行压力相同，弥补段之间压力降，从而增加第二段膜组件的产水量。

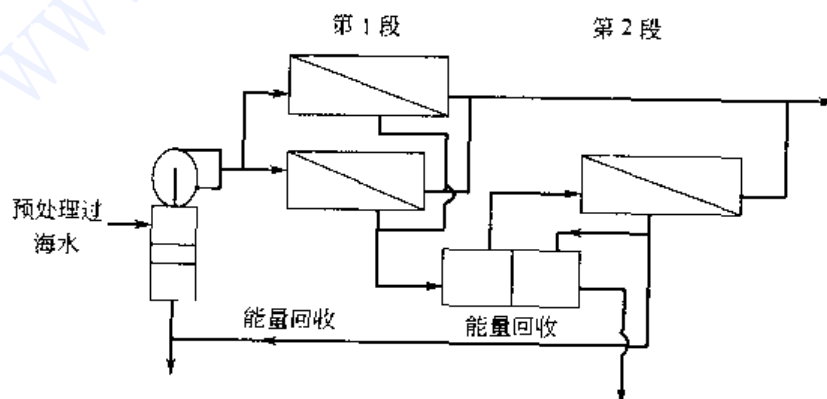


图 7-11 改进能量回收的流程



高效率的能量回收装置, 如 ERI 公司的 PX 压力交换器, 其单元容量 $13.6 \text{ m}^3/\text{h}$, 可由多个单元装配成大的系列。该压力交换器效率高达 94%, 使 SWRO 本体比能耗仅为 $2.4 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$, 距离海水淡化的理论功值 $0.72 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 已经非常接近。

表 7-21 能量回收及其安装形式

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
推力透平 (pelton)	机械地联接到电动机或水泵的轴上
反转泵 (HPRT)	机械地联接到电动机或水泵的轴上
压力交换器	安装在管道系统, 浓水推动柱塞, 直接为补给海水加压

参 考 文 献

- 1 Etienne Brauns. Desalination & water Reuse, 2001, 10 (4): 18~25
- 2 Ted Prato, et al. Desalination & water Reuse, 2001, 10 (4): 27~31
- 3 Abdul Rahman Al-Badawi, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 7: 41~53
- 4 Mark wiff, Ken Klink. Desalination & water Reuse, 2001, 11 (3): 15~20
- 5 时钧, 袁权, 高从增. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001, 247~335
- 6 W S Winston Ho, Kamalesh K. Sirkar. 膜手册. 张志诚译. 1999: 288
- 7 Lrving Moch, et al. Desalination & water Reuse, 2000, 10 (3): 44~51
- 8 关野政昭, 藤原信也. 日本海水学会志, 1999, 53 (6): 439
- 9 岩桥英夫, 永井正彦. 日本海水学会志, 1999, 53 (6): 428
- 10 A Linstum, et al. Proceedings of IDA world conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi & 1995, 7: 27~38
- 11 Nibil Nada, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 5: 3
- 12 M Gamal Khedr. Desalination & Water Reuse, 2000, 10 (3): 8~17
- 13 A M Hassan, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 4: 115
- 14 I A R Al-Tisan, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 4: 3
- 15 Abdullah M El-Rehaili, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 4: 433
- 16 Costas Pappas. Desalination & Water Reuse, 1997, 7 (3): 28~34
- 17 I Kawada, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences Abu Dhabi, 1995, 7: 55
- 18 David Paul. Desalination & Water Reuse, 1992, 2 (2): 56
- 19 David Paul. Desalination & Water Reuse, 1992, 2 (4): 47
- 20 Scott Himes. Desalination & Water Reuse, 1993, 3 (3): 30
- 21 Ted Darton. Desalination & Water Reuse, 1997, 6 (4): 40
- 22 Dr Rieger and Karl-Heinz. Desalination & water Reuse. 2001, 11 (3): 10
- 23 David Paul. Desalination & Water Reuse, 1992, 2 (1): 49
- 24 Ali B Hamida, Irving Moch. Desalination & Water Reuse, 1996, 6 (3): 40
- 25 John S Baker, Linda Y Dudley. Desalination & water Reuse, 1999, 8 (4): 41
- 26 M Gamad Khedr. Desalination & water Reuse, 2000, 10 (3): 8
- 27 Irving Moch Jr, et al. Proceedings of IDA World Conference on Desalination and Water Sciences. Abu Dhabi, 1995, 4: 59
- 28 Harvey Winters. Proceedings of IDA world Conference on Desalination and Water Sciences Abu Dhabi. 1995, 1: 255
- 29 Zahid Amjad. Desalination & Water Reuse. 1997, 6 (4): 55
- 30 Tom Pankratz, Bruce Durham. Desalination & water Reuse, 2001, 11 (3): 32
- 31 S C J M Van Hoof, et al. Desalination & water Reuse, 2001, 11 (3): 44



- 32 Jorge Redondo. Desalination & water Reuse, 2001, 11 (2): 37
- 33 Ata M Hassan, et al. Desalination & water Reuse, 2000, 10 (2): 45
- 34 A M Hassan, et al. Desalination & water Reuse, 1998, 8 (1): 53
- 35 Zahid Amjad. Desalination & water Reuse, 1997, 6 (4): 55
- 36 Richard A. Hammond Desalination & water Reuse, 1995, 5 (1): 35
- 37 John P Macharg Desalination & water Reuse, 2001, 11 (3): 49
- 38 Steven J Duranceau, et al. Desalination & Water Reuse. 1999, 8 (4): 34

中国城镇水网
www.chinacitywater.org



第八章 纳滤膜过程

第一节 纳滤概论

一、定义

随着膜技术的发展，反渗透膜技术趋于成熟。但反渗透膜对离子的截留没有选择性，使得膜的操作压力较高，膜通量受到限制。对某些需要通量大，同时对某些物质（如单价盐）的截留率要求不高的应用场合来说，反渗透并不是最佳的选择。而超滤膜的截留范围是相对分子质量较大的有机物，纳滤膜的出现弥补了反渗透与超滤之间的空白。

纳滤膜（nanofiltration membrane, NF）又称“疏松型”反渗透膜。通常情况下，纳滤的操作压力小于 1.5 MPa，膜的截留分子量界限为 200~1000 道尔顿，与截留分子量相对应的膜孔径约为 10 Å，即 1 nm，故将这类膜称为纳滤膜。纳滤膜对 NaCl 的截留率一般小于 90%。

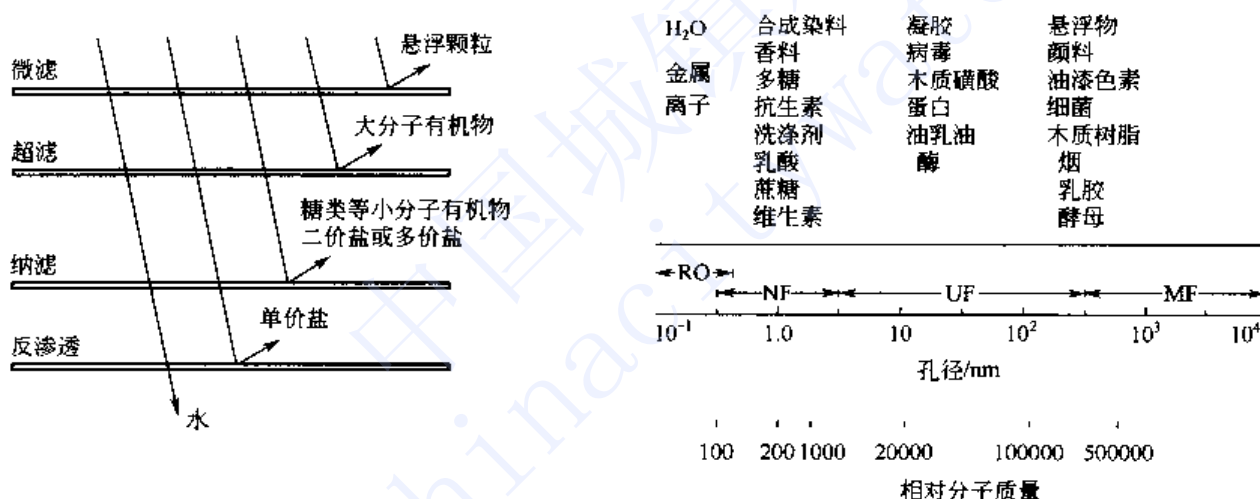


图 8-1 纳滤膜在膜分离技术中所处的位置

从图 8-1 可以看出，反渗透膜可以脱除溶液中的所有盐和有机物，而超滤膜不能截留盐和低分子量有机物。纳滤膜可以截留糖类、低分子量有机物和高价无机盐（如 MgSO₄ 等），但对单价无机盐的截留率低（仅为 10%~80%），具有相当大的透过能力。由于单价盐可以自由透过纳滤膜，使得膜两侧因离子浓度不同而造成的渗透压差远远低于反渗透膜。在相同通量条件下，纳滤膜所要求的驱动压力比反渗透膜要低得多。一般纳滤的操作压力为 0.5~1.5 MPa，而反渗透膜的操作压力高于 4 MPa。

纳滤膜的结构与反渗透膜类似。膜的表面层是均相的阻挡层（皮层），复合在支撑层表面，支撑层是微孔超滤膜并与聚酯织物相连接。纳滤膜本质上不会透过微粒和胶体。然而，商品化的纳滤膜不可避免会有某些缺陷，因此，它不是阻挡细菌、病毒和其它污染物的绝对可靠的屏障。

纳滤膜与电解质离子间的静电作用是膜截留盐的主要影响因素，而膜对中性不带电物质的分离则是膜微孔的分子筛网效应。电解质盐离子的电荷强度不同，造成膜对离子的截留率



有差异。在含有不同价态离子的多元体系中，由于存在 Donnan 效应，使得膜对不同离子的选择性不一样，不同离子透过膜的比例也不相同。例如，在含有 Na_2SO_4 和 NaCl 的溶液中，膜优先截留 SO_4^{2-} 离子。如果增大溶液中 Na_2SO_4 的浓度，则膜对 Cl^- 离子的截留率就会降低，为了维持电中性，透过膜的钠离子也将随着增加。当多价离子的浓度达到某一值时，单价离子的截留率甚至会出现负值，即透过液中单价离子浓度大于料液的浓度。

由于纳滤膜的这种独特分离性能，确定了它在水软化处理中的地位。此外，纳滤膜能有效去除许多中等分子量溶质，如消毒副产物的前驱物，残留农药等微量有机物，因而在水净化处理中也得到了广泛的应用。某些色素的分子量也在纳滤膜的分离范围内，所以，纳滤膜也可用于溶液体系中色素的去除。

二、纳滤膜与组件

虽然盐截留率仅为 10% ~ 80% 的“疏松型”醋酸纤维素 (CA) 不对称反渗透膜 (即 CA 纳滤膜) 商品化较早，但复合膜的出现才使得纳滤膜得到迅速的发展^[1~3]。

纳滤的截留分子量范围处于反渗透和超滤之间。纳滤膜的孔径范围落在纳米级量度内，其相对分子质量截留范围为几百道尔顿。多数纳滤膜荷负电，对不同电荷和不同价数离子有不同的 Donnan 电位，这就决定了纳滤膜独特的分离性能。

(一) 纳滤膜

纳滤膜的成膜材料基本上与反渗透膜材料相同。商品化纳滤膜的膜材质主要有以下几种：醋酸纤维素 (CA)、磺化聚砜 (SPS)、磺化聚醚砜 (SPES)、聚酰胺 (PA) 和聚乙烯醇 (PVA) 等。20 世纪 80 年代末，国内也开始纳滤膜的研究^[4~16]。目前，纳滤膜除有少量应用外，大都还处于实验研究阶段。国内研究涉及的膜材料有：带酚酞侧链的磺化聚醚砜^[5]、磺化聚醚砜^[6]、磺化聚砜^[7]、醋酸纤维素^[8]、聚酰胺^[7]、由胺与环氧化物合成的正电性高聚物^[9]、丙烯酸共聚物^[10]等。目前应用最广泛的纳滤膜材料为芳族聚酰胺复合材料。

纳滤膜的制备工艺大致有以下几种：相转换法、稀溶液涂层法、界面聚合法、热诱导相转化法、化学改性法、离子聚合法等，其中界面聚合法是制备纳滤膜最常用的方法。

无机材料制备的纳滤膜目前尚未商品化。无机材料与有机材料相比，具有耐高温、耐化学溶剂等特点。如把聚磷酸盐和聚硅氧烷沉积在无机微滤膜上，制得复合无机纳滤膜^[17]、 γ -氧化铝复合纳滤膜^[18~22]等。无机材料纳滤膜一般采用溶胶-凝胶法制备。

表 8-1 和表 8-2 是部分纳滤膜的分离性能。我们从中可以看出，不同纳滤膜的分离性能是不一样的。但有一个共同点，膜对单价离子的截留率低，对硫酸根和蔗糖的截留率高；膜对单价离子的截留率随溶液浓度的增高而迅速下降。膜的这些特性受控于膜材料，膜结构形态和膜的表面性质等。

表 8-1 部分纳滤膜的性能^[1~3] (NaCl 溶液)

膜型号	生产厂	性能		试验条件				
		截留率 /%	通量 /[$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	压力 /MPa	浓度 /(mg/L)	最高耐压 /MPa	pH	最高温度 /℃
DRC-100	Celpha	10	50	1.0	3500	4.0	3~8	40
Desa15	Desalination	47	46	1.0	1000	4.2	2~11	50
HC50	DDS	60	80	4.0	2500	6.0	2~10	60
NF40	Film Tec	45	43	2.0	2000	4.1	2~11	45
NF50	Film Tec	50	71.7	—	2000	4.1	2~11	45
NF70	Film Tec	80	43	0.6	2000	1.7	3~9	45



续表

膜型号	生产厂	性能		试验条件				
		截留率 /%	通量 /[L/(m ² ·h)]	压力 /MPa	浓度 /(mg/L)	最高耐压 /MPa	pH	最高温度 /℃
SU600	Toray	55	28	0.35	500	1.0	3~8	35
SU200HF	Toray	50	150	1.5	1500	1.5	3~10	40
NTR7410	Nirto	15	500	1.0	5000	3.0	1~13	80
NTR7450	Nitto	51	92	1.0	5000	3.0	1~13	80
NF-PES-10/PP60	Kalle	15	400	4.0	5000	6.0	1~14	90
NF-CA50/PET100	Kalle	55	120	4.0	5000	4.0	2~8	40
AMM TM	Trisep	40	40	0.7	1000			
PVDI	Hydranautics	60	60	1.0	1500			
MPT-10	Nemb Prod	63	30	1.0	2000			

表 8-2 部分纳滤膜的分离特性

膜型号	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄	乙醇	异丙醇	葡萄糖	蔗糖
NF40 ^①	40	—	20	95	—	—	90	98
NF70 ^②	70	—	—	98	—	—	98	99
NTR7450 ^②	51	92	13	32	—	—	—	36
NTR7410 ^②	15	55	4	9	—	—	—	5
NTR7250 ^②	66	99	90	99	26	43	94	98
SU600 ^③	80	—	—	99	10	35	—	99
SU200 ^③	65	99.7	99.4	99.7	—	17	—	99
AMM ^{TM④}	40	—	—	98	—	—	—	97

试验条件：① 浓度 0.2%，压力 0.4 MPa；② 浓度 0.2%，压力 1 MPa；③ 浓度 0.1%，压力 0.75 MPa；④ 浓度 0.1%，压力 0.7 MPa，试验温度均为 25℃。

(二) 纳滤膜组件

商业上用的纳滤膜组件中大多为卷式组件，此外也有采用管式和中空纤维式的纳滤膜组件。表 8-3 是部分纳滤膜组件的性能，供应用选择纳滤组件时参考。

表 8-3 部分纳滤膜组件的性能

生产厂家	组件	溶质	浓度 /(mg/L)	压力 /MPa	温度 /℃	产量 /(m ³ /d)	截留率/%
Film Tec	S-NF-70-400	MgSO ₄	2000	0.48	25	47	95
Film Tec	S-NF-90-400	MgSO ₄	2000	0.48	25	39	>95
Film Tec	SR90-400	MgSO ₄	2000	0.9	25	37	①
Film Tec	NF90-400	MgSO ₄	2000	0.48	25	39	>97
Film Tec	NF270-400	MgSO ₄	2000	0.48	25	47	>97
Film Tec	NF200-400	MgSO ₄	2000	0.48	25	25.7	97
Film Tec	NF-2540	MgSO ₄	2000	0.89	25	32.7	>99
Film Tec	NF-4040	MgSO ₄	2000	0.89	25	92.6	>99
Film Tec	NF-400	MgSO ₄	2000	0.89	25	381.5	>99
Hydranautics	ESNAI-4040	NaCl	500	0.52	25	8.7	80
Hydranautics	ESNA1	NaCl	500	0.52	25	41.6	80
Hydranautics	ESNA2	NaCl	500	0.52	25	58.8	60
Toray	SV-320	NaCl	500	0.75	25	44.0	60
Trisep	8040-TS-40-TSA	NaCl	500	0.7	25	41.7	40
Trisep	8040-TS-40-TSA	MgSO ₄	500	0.7	25	41.7	98



续表

生产厂家	组件	溶质	浓度 /(mg/L)	压力 /MPa	温度 /℃	产量 /(m ³ /d)	截留率/%
Desal	DK8040F	MgSO ₄	1000	0.75	25	30.28	96
Desal	DL8040F	MgSO ₄	1000	0.75	25	38.86	94
Nitto	NTR-7250	NaCl	1500	1.5	25	48	60
Nitto	NTR-7410	NaCl	2000	0.5	25	25	10
Nitto	NTR-7450	NaCl	2000	1.0	25	13	50
水处理中心 ^②	HNF-130	NaCl	20.9	1.0	25	17.8	45.7
水处理中心 CA ^③	CA-NF-4040	NaCl	2565	1.25	25	7.7	37.0

① 35000 mg/L 的海水为料液，钙、镁、氯离子和硫酸根的截留率分别为 23%、76%、4% 和 98%；② 为中空纤维式；③ 为卷式。

三、纳滤膜分离特征

(一) 无机盐的截留率

大多数纳滤膜表面都带负电荷，因此，膜对无机盐的分离行为除受溶液的化学位控制外，同时也受电势梯度的影响。与反渗透膜不同，纳滤膜对单价无机离子的截留率并不是一个固定值，它随料液条件的不同而改变。膜对单价离子的截留性能决定于渗透共同离子的性能。从表 8-4 的不同无机物水溶液的纳滤膜分离性能中可以看出这种影响。例如，在氯化钠水溶液中，Desal 5 纳滤膜对钠离子的截留率只有 57%，同样的膜在硫酸钠溶液中的钠离子截留率却是 98%。由此可以看出，纳滤膜的钠离子截留率受与它配对阴离子性能的影响。也就是说，纳滤膜对氯离子和硫酸根离子的选择性不同，使得膜对钠离子截留率产生明显变化。

此外，溶液中不同组分的比例不同，也影响纳滤膜的截留率（表 8-5 和图 8-2）。

表 8-4 不同无机水溶液的纳滤膜分离^[3]

组分	供液浓度 /(mol/L)	Desal 5 膜		NF40HT 膜		SU600 膜	
		$V_p/[1/(m^2 \cdot h)]$	$R/\%$	$V_p/[1/(m^2 \cdot h)]$	$R/\%$	$V_p/[1/(m^2 \cdot h)]$	$R/\%$
NaCl	0.01	34	57	35	64	73	57
KCl	0.01	44	61	38	72	75	55
Na ₂ SO ₄	0.005	40	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，1 MPa；温度 25℃，R 为截留率。

表 8-5 NaCl/CaCl₂/H₂O 体系中钠/钙比例对纳滤膜分离性能的影响

Na/Ca 摩尔比	Na 离子截留率/%	Ca 离子截留率/%
全为 Ca	—	64.4
1:2.5	29.5	48.6
1:0.9	38.5	54.1
1:0.3	47.0	65.1
全为 Na	84.7	—



纳滤膜的分离特性从 Donnan 平衡的角度可以得到解释。例如 NaCl 浓度保持不变的溶液中加入不同量的 Na_2SO_4 时, 纳滤膜优先透过氯离子, 而硫酸根离子的透过相对较难。因膜荷负电, 对硫酸根离子的排斥力大于对氯离子的排斥力, 氯离子优先透过膜。为了维持膜两侧溶液的电中性, 荷正电的钠离子也将通过膜进入渗透液。 Na_2SO_4 浓度增加, 膜对氯离子的截留率下降, 甚至出现负的截留率, 即渗透液的氯离子浓度高于供给液浓度。这种现象就是所谓的 Donnan 效应。

(二) 溶液 pH 值影响

溶液的 pH 值对纳滤膜截留率的影响随溶质性质不同而不同。溶液的 pH 值对单价阳离子的截留率影响较明显, 对两价以上阳离子的截留影响就不明显 (表 8-6)。

表 8-6 溶液 pH 值对 NF70 膜截留率的影响^[27]

浓度/(mg/L)	料液盐	pH 值	截留率/%
500	CaCl_2	5.5	62
500	CaCl_2	8.6	59
500	NaCl	5.5	70
500	NaCl	8.6	90

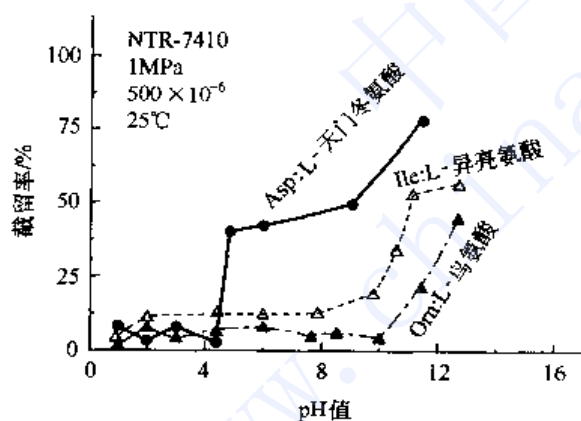


图 8-3 溶液 pH 值对氨基酸截留率的影响^[3]

纳滤膜的分离特性从 Donnan 平衡的角度可以得到解释。例如 NaCl 浓度保持不变的溶液中加入不同量的 Na_2SO_4 时, 纳滤膜优先透过氯离子, 而硫酸根离子的透过相对较难。因膜荷负电, 对硫酸根离子的排斥力大于对氯离子的排斥力, 氯离子优先透过膜。为了维持膜两侧溶液的电中性, 荷正电的钠离子也将通过膜进入渗透液。 Na_2SO_4 浓度增加, 膜对氯离子的截留率下降, 甚至出现负的截留率, 即渗透液的氯离子浓度高于供给液浓度。这种现象就是所谓的 Donnan 效应。

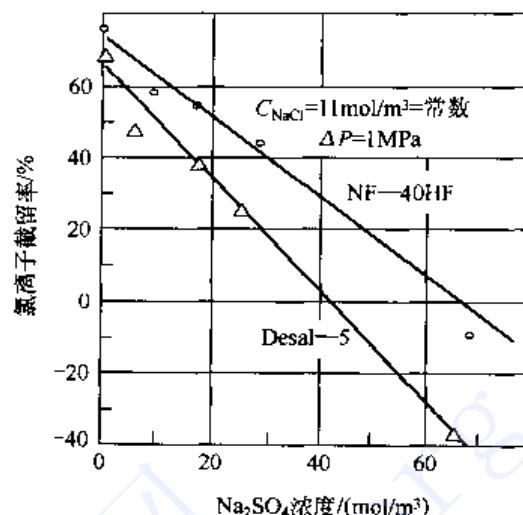


图 8-2 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 体系中
纳滤膜对氯离子的截留率^[3]

如果纳滤膜用于分离有机物氨基酸, pH 值的影响就非常明显 (图 8-3)。造成氨基酸在等电点前后截留率不同的主要原因是氨基酸电荷性质的改变。在等电点以下的低 pH 值范围内, 氨基酸带正电荷, 纳滤膜对它几乎不起阻挡作用。在等电点以上时, 氨基酸带负电荷, 受到纳滤膜表面电荷 (负电荷) 排斥作用, 阻留在膜表面, 使膜的截留率明显增加 (图 8-4)。

(三) 有机物分子量的影响

纳滤膜截留率大小与被分离有机物分子量的大小有关。在这一点上, 纳滤膜有点像是孔径较小的超滤膜, 它的分离过程可以用孔的筛网效应来解释。表 8-7 是不同分子量有机物的纳滤截留率^[23]。

表 8-7 不同分子量有机物的纳滤截留率^[23]

族 类	有机物名称	分子 量	截 留 率/%
醇	甲醇	32	10
	乙醇	46	35
	丙醇	60	60
醚类	甲氧基乙醇	74	55
	乙氧基乙醇	88	70
	丁氧基乙醇	116	80



续表

族 类	有机物名称	分 子 量	截留率/%
酸类	醋酸	60	15
	乳酸	90	60
	柠檬酸	192	95
糖类	葡萄糖	180	90
	乳糖	360	98

注：溶液浓度为 1000 mg/L。

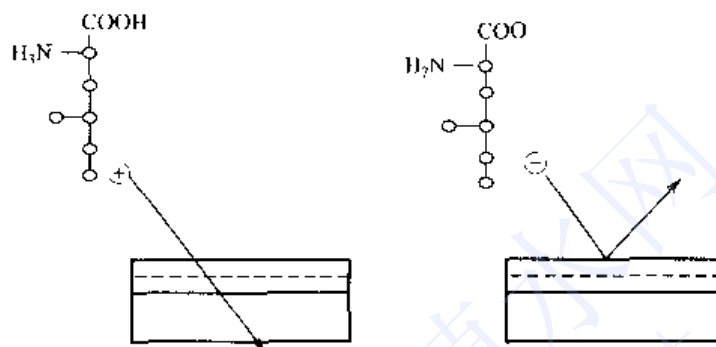


图 8-4 氨基酸在等电点前后的不同行为^[3]

(四) 溶质浓度的影响

纳滤膜分离过程中，随着溶液浓度的增加，截留率下降（表 8-8）。产生这种现象的原因是料液的离子强度增加，对膜电荷的屏蔽作用增加，导致离子透过率增加。

表 8-8 氯化钠浓度对 XP45 纳滤膜截留率的影响^[27]

氯化钠浓度/%	压力/MPa	通量/($\mu\text{m}^3/\text{s}$)	截留率/%
0.2	0.8	9.4	48
1.0	1.2	8.5	42
2.0	1.6	9.4	34
4.0	2.0	9.4	26

从以上关于纳滤膜的讨论，我们注意到，纳滤膜的截留性能不是一个固定值，它随分离对象和分离外部环境的改变而改变。因此，针对具体的分离对象和环境，设计具体的纳滤分离过程时，必须对该料液进行实地中试试验，以取得相关参数。

第二节 纳滤膜传质机理

纳滤类似于反渗透和超滤，都是压力为推动力的膜过程。超滤膜孔径较大（10～100 nm 之间），它的传质过程可以用筛网过滤理论得到较好的解释。反渗透膜脱盐层结构致密，膜的截留性能可用溶解-扩散理论或优先吸附——毛细孔流动模型得到满意的解释。而纳滤膜多数荷电，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。

Wijmans 等^[28]认为当膜的孔径很小时，膜过程的传质机理处于孔流机理和溶解-扩散模型之间的过渡状态。因为孔流机理和溶解-扩散模型之间的区别在于传质通道（孔）存在的持续时间。在溶解-扩散膜中，随着构成膜材料高分子链间自由体积波动的出现而出现传质



通道, 渗透物就是沿着此通道扩散通过膜。在孔流膜中, “自由体积”形成的膜孔相对固定, 位置和通道的大小也没有明显的波动。“自由体积”越大(即孔越大), 孔持续的时间越长, 膜表现出孔流的特性。传质通道的位置和大小不会发生改变的通道称作永久孔; 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。超滤膜中的孔是永久孔, 而反渗透膜中的孔是暂时孔。永久性孔与暂时孔之间存在过渡区(孔径约在 0.5~10 nm), 称为过渡态孔。纳滤膜的孔径处于过渡态孔的孔径范围。

由于纳滤膜的孔径处于纳米数量级, 由此产生了对纳滤膜的正确描述问题。即是真正的有孔膜还是均质无孔膜。目前还没有可靠的分析检测技术可以精确地探测纳滤膜的结构, 很难对这一问题做出正确的解答。大部分膜研究人员认为, 纳滤膜存在许多纳米级的毛细管通道, 因此, 不适宜用较大孔径的宏观模型来分析纳滤膜的传质过程。

一、固定电荷模型

Teorell, Meyer 和 Sisvers 共同提出固定电荷模型(TMS 模型)^[29,30]。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。

二、空间电荷模型

空间电荷模型(Space-Charge Pore Model, SC 模型)^[31~33]。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。

三、杂化模型

Bowen 和 Mukhtar 提出的杂化模型(Hybrid Model, HM 模型)^[34]将纳滤膜看成是均质无孔膜, 但离子在局部区域进行传质时, 也考虑扩散和对流阻碍因子(Hindrance factors)的影响。计算一个溶质进入毛细管通道时所受到的拖牵力可以得到阻碍因子值。模型是在膜的结构与荷电性能(膜有效孔径、膜厚度/孔隙率的比例和有效电荷密度)的基础上预测纳滤膜的截留性能。描述离子传质过程同样也用到 Nernst-Planck 方程。膜的有效孔径可以从膜对 Na₂SO₄ 和 NaCl 的截留性能的实验数据中估算得到。

四、Donnan 平衡

当把荷电膜置于盐溶液时会发生动力学平衡。膜相中的反离子(与膜中固定电荷的电荷相反的离子)浓度比主体溶液中的离子浓度高而同性离子(与膜中固定电荷的电荷相同的离子)的浓度低, 从而在主体溶液中产生 Donnan 能位势。该能位势阻止了反离子从膜相向主体溶液的扩散和同性离子从主体溶液向膜的扩散。当压力梯度驱动水通过膜时同样会产生一个能位势。Donnan 能位势排斥同性离子进入膜, 同时要求保持电中性, 反离子也被排斥。大多数荷电纳滤膜中的固定电荷基团是羧基和磺基, 荷负电。

对于 M_{zy}, Y_{zm}型盐, 离解为 M^{Zm+} 和 Y^{Zy-} 离子。在动力学平衡时, 盐的分配系数 K* 可从式(8-1)求得:

$$K^* = \left[\frac{C_{y(m)}}{C_y} \right] = \left[Z_y^{zy} \left(\frac{C_y}{C_m} \right)^{zy} \left(\frac{r}{r_m} \right)^{Zy+Zm} \right]^{1/Zm} \quad (8-1)$$



式中, Z_y 代表物质 y 的电荷; C_y 和 $C_{y(m)}$ 分别代表主体溶液和膜相中同性离子 y 的浓度; r 和 r_m 分别为主体溶液和膜相活度系数; C_m 为膜的荷电容量。纳滤膜的截留率近似为:

$$R' = 1 - K' \quad (8-2)$$

Bhattacharyya 和 Cheng 提出的 Donnan 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。

五、广义 Nernst-Planck 方程

Lakshminarayanaiah (1969)^[36]、Dresner (1972)^[37,38] 采用广义 Nernst-Planck 方程描述通过荷电膜的离子通量。

$$J_i = J_w C_{i(m)} + Z_i D_{i(m)} C_{i(m)} \frac{FE}{R_g T} - D_{i(m)} \frac{DC_{i(m)}}{dx} - C_{i(m)} D_{i(m)} \frac{D[\ln Y_{i(m)}]}{dx} \quad (8-3)$$

式中, J_i 为离子 i 的通量; $C_{i(m)}$ 为膜中离子 i 的浓度; $D_{i(m)}$ 为离子 i 在膜中的扩散系数; Z_i 为离子 i 的电荷; E 和 F 分别为 Donnan 能位势和 Faraday 常数。式 (8-3) 中的第一项代表对流产生的溶质通量; 第二项代表 Donnan 能位势引起的通量; 最后一项代表扩散引起的盐通量。与 Donnan 平衡一样, 广义 Nernst-Planck 方程预示: 溶质的截留率是料液浓度和离子电荷数的函数。但该模型还包括对流和扩散造成的影响。

第三节 纳滤膜应用

纳滤膜有两个令人感兴趣的特征, 其一是它对水溶液中不同有机物组分的分馏性能, 分子量的“切割”范围约为 300 道尔顿左右; 其二是膜表面荷负电, 对不同电荷和不同价态阴离子的 Donnan 电位不一样。纳滤膜的独特性能决定了它的应用范围。纳滤膜适用于下述三种情况下的物质分离^[3]:

- ① 对单价盐分离的截留率要求不高;
- ② 要求进行不同价态离子的分离;
- ③ 需要对高分子量有机物与低分子量有机物进行分馏分离时。

一、在水处理领域中应用

纳滤膜的最大应用领域是饮用水软化和有机物的脱除。钙、镁、碳酸根和硫酸根等两价离子是形成水硬度的主要原因。采用膜法软化代替传统的石灰软化和离子交换法软化的优点

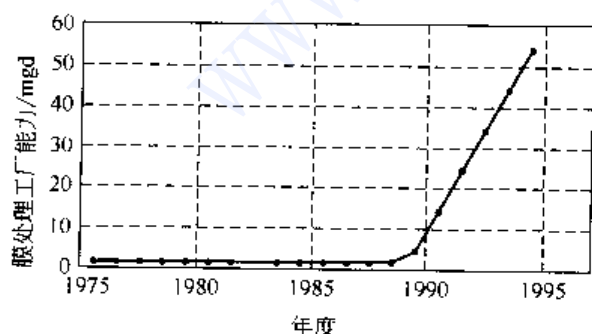


图 8-5 采用纳滤生产软化水生产能力的变化

注: mgd 为每日百万加仑 (1 美加仑 = 3.785 L)

是无污泥, 不需要再生, 并且还可以完全除去悬浊物和有机物。设备操作简便, 占地少, 而在投资、操作和维修费用方面与传统方法差不多。因此, 美、欧、日等发达国家提出的水质改善计划中均将膜技术作为最有效的水净化手段。尤其是纳滤技术, 在 21 世纪将成为水净化的首选技术。图 8-5 是美国佛罗里达州采用纳滤膜技术水净化工厂生产能力的变化。

(一) 饮用水软化^[1,3,39~42]

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 500 mg/L；
- ② 硬度约为 250 mg/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 含有镉离子。

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 8-6 是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 0.5～0.7 MPa，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 8-9～表 8-11 是纳滤软化试验的部分数据。

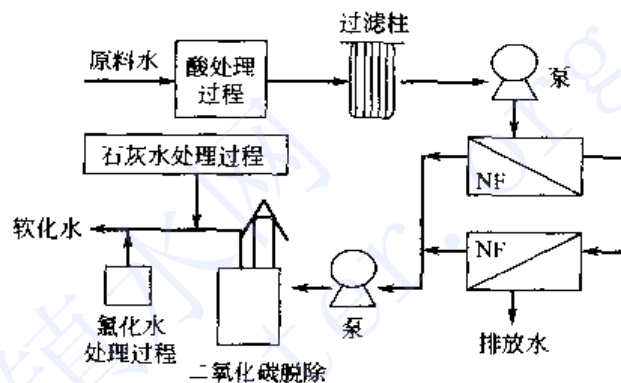


图 8-6 纳滤水软化处理过程

表 8-9 佛罗里达州博因顿纳滤试验结果（水回收率 80%，净压力 4B 685.6 Pa）

参数	供水浓度/(mg/L)	截留率/%	参数	供水浓度/(mg/L)	截留率/%
Ca^{2+}	90	86	HCO_3^-	270	84
Mg^{2+}	2	92	SO_4^{2-}	6	55
Na^+	18	50	Cl^-	47	55

表 8-10 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/(mg/L), (CaCO_3)	283	85	硫酸盐/(mg/L)	20	8
氯化物/(mg/L)	64	22	总溶解物/(mg/L)	396	134
色度/CPU	38	2	总有机碳/(mg/L)	15.4	1.5
钙硬度/(mg/L), (CaCO_3)	284	22	总有机氮/(μg/L), (Cl)	2000	51
总硬度/(mg/L), (CaCO_3)	316	24	7 d 生成潜在三氯甲烷/(μg/L)	630	56

表 8-11 弗吉尼亚·萨福克用 NF70 除氟离子试验

参数	原水浓度/(mg/L)	产水浓度/(mg/L), (1009 h)	参数	原水浓度/(mg/L)	产水浓度/(mg/L), (1009 h)
Ca^{2+}	2	0	SO_4^{2-}	12	7
Mg^{2+}	1.5	0	硅酸盐	19	10
Na^+	199	16	TDS	430	32
Cl^-	15	2.5	F^-	4	0.4

表 8-11 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，经纳滤处理后可以降到饮用水的水平。

(二) 除硝酸盐

在一些以农业为主的地区，地下水中的硝酸盐含量会很高，不符合饮用水标准。虽然，

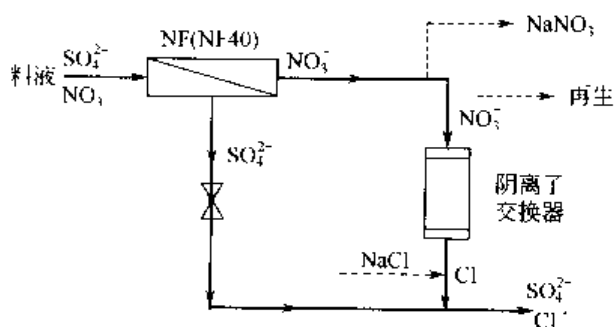


图 8-7 纳滤和离子交换法选择性去除硝酸盐的工艺流程

反渗透膜也可以除去大部分硝酸盐和其它物质，但是它的水回收率不高，而且存在浓缩液的处理问题。浓缩液通常采用蒸发或离子交换法处理来解决。浓缩液采用离子交换法处理时，离子交换树脂优先交换二价或多价离子（如硫酸根）。如果浓缩水中这些离子含量较高时，树脂很快就会达到饱和，需要频繁再生。如果将原水先用纳滤膜处理除二价离子，膜透过水再进行离子交换处理除硝酸盐，可使离子交换树脂的再生周期延长 2~3

倍。图 8-7 是采用纳滤和离子交换脱除硝酸盐的工艺流程。

纳滤膜的透过液中含有较高含量的硝酸钠（同时还有氯化钠）。当透过液经过离子交换柱时，硝酸根离子被氯离子交换，处理后的液体（无硝酸根）再与纳滤浓缩液混合，得到硝酸盐含量符合饮用标准的饮用水。采用这种工艺过程的优点是：可以选择性地除去硝酸盐；水的回收率高，只有少量的水在树脂再生和冲洗过程中流失。

硝酸盐和氯化钠含量高的地下水也可采用反渗透和纳滤相结合的方法除盐。图 8-8 是这种方法的示意图。

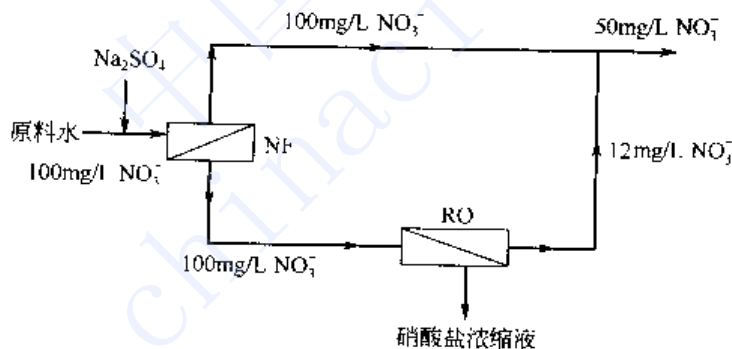


图 8-8 纳滤与反渗透结合脱除水中硝酸盐

在纳滤过程中除去了 CaSO_4 和 CaCO_3 等结垢物，因而使反渗透过程的水回收率大大提高。

(三) 海上石油开采用水

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 48 mg/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 48 mg/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%^[43]。图 8-9 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 8-12 是 XP45 纳滤膜对海水中硫酸盐的脱除率。

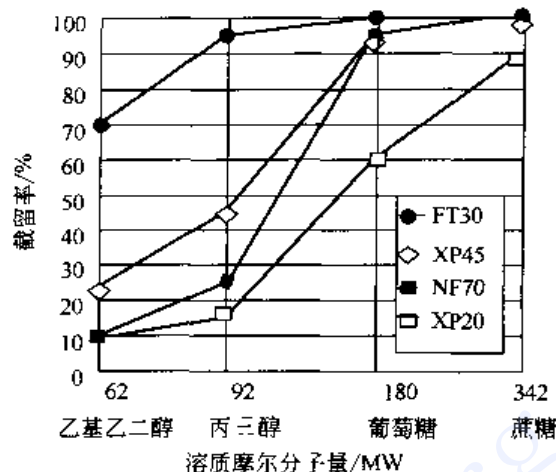


图 8-9 海水反渗透膜和纳滤膜的有机溶质脱除率

从表 8-12 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。

表 8-12 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

（四）污染地下水处理^[44-46]

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——三卤化合物（THM_s）。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、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 8-13 是纳滤膜脱除农药的性能。

表 8-13 纳滤膜去除水中农药的部分数据^[46]

名 称	最大允许量/(mg/L)	脱除率/%	名 称	最大允许量/(mg/L)	脱除率/%
阿特拉津(Atrazine)	0.09	99	草甘膦(Glyphosate)	0.10	99
苯他松(Bentazone)	—	99	二甲四氯丙酸(Mecoprop)	—	99
敌敌畏(Dichlorvos)	—	99	瑞毒霉(Metalaxyl)	—	99
乐果(Dimethoate)	<0.03	99	苯噻草(Metamitron)	<0.03	99
二硝酚(DNOL)	0.1	99	赛克津(Metribuzin)	<0.03	99
敌草隆(Diuron)	—	99	五氯酚(Pentachlorophenol)	0.05	99
抗蚜威(Pirimicarb)	0.03	99			

（五）海岛地下苦咸水脱盐

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

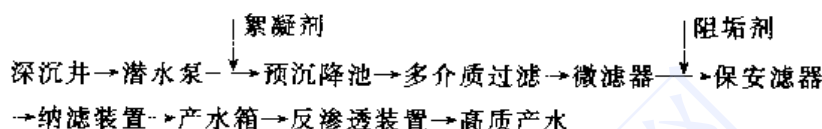


岛淡水水源有限，岛上居民长期以来饮用这种口味极差的地下苦咸水，影响身体健康。表 8-14 是长岛县南隍城地下水的水质。

表 8-14 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 ₂ ⁻	SiO ₃ ²⁻	TDS	总硬度(CaCO ₃ 计)
原水/(mg/L)	7.33	1193	572.5	22.0	2897	464.4	281.3	19.1	5939	2325
NF 产水/(mg/L)	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 144 t 淡水的南隍城水厂工艺流程如下^[47]：



装置操作压力 0.75 MPa，淡水回收率 56%，吨水耗电 1.43 度。海岛地下苦咸水经纳滤处理后，产水已符合饮用要求，直接供岛上军民用。多余的纳滤淡水，再经反渗透脱盐，制得高质量的纯净水。

(六) 海水淡化

海水淡化是最复杂的脱盐过程。海水含盐量高，硬度大，浊度变动大。在 pH 值 8.2 条件下，海水中的 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 离子浓度高。同时悬浮粒径不等的有机和无机微粒，还有大小不等的微生物。由于海水的复杂性和高盐度，导致海水淡化的回收率低，预处理复杂，使海水淡化成本居高不下。

反渗透海水淡化自实用化以来，淡化水的回收率只有 30%~40%。为了防止污染影响反渗透膜性能，要求对海水进行严格的预处理。回收率低导致预处理过海水的浪费和高压浓缩海水中能量的流失，淡化成本高。

反渗透海水淡化回收率的提高可以采用两种途径（这里不考虑如能量回收、综合利用、废热利用等非过程本身的其它方法）。其一是提高反渗透的操作压力。海水的含盐量高，大洋海水含 35000 mg/L 盐，渗透压为 25 kg/cm² (25℃)。在海水反渗透脱盐过程中，随着淡水的不断被提取，反渗透膜面上的海水浓度不断增加，导致海水渗透压增加。反渗透脱盐过程是以压力为推动力，操作压力和渗透压的差值决定了膜的产水通量。

$$J_v = A[\Delta P - \Delta\pi]$$

式中， ΔP 为膜两侧压力差，等于膜浓水侧压力减去膜淡水侧压力； $\Delta\pi$ 为膜两侧溶液渗透压差，等于膜浓海水侧渗透压减去膜淡水侧溶液渗透压；A 为膜透过水常数； J_v 为膜的产水通量。

当海水浓度增加引起的渗透压差与过程的压力相等时，反渗透膜过程停止。一般地说，为了得到有意义的产水通量，反渗透膜过程的操作压力应是溶液渗透压的 2~3 倍。目前，海水淡化的产水回收率为 30%~40%。操作压力为 55~70 kg/cm²，商品化海水反渗透膜元件的最大耐压是 69 kg/cm²。如果把操作压力提高到 100 kg/cm² 以上，在产水回收率提高的同时也带来新的问题，必须研制开发能耐更高压力的膜及组件及解决因回收率提高，成垢离子浓缩而产生结垢沉淀等技术问题。另外的途径是降低海水的渗透压，采用高脱盐率的反渗透膜与纳滤膜技术结合，降低反渗过程中膜面海水的渗透压。

海水经纳滤膜处理后，可以除去^[48]：



① 50% 以上的 TDS，降低海水的渗透压；

② 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%；

③ 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。

海水中 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 等成垢离子组分在淡化过程中，随着淡水的不断被提取，浓水中的含量不断增加。当这些离子浓度达到浓度积时，就会产生沉淀。沉淀形成的垢一般分两种，一种是碱性的软垢，如 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等；另一种是非碱性的硫酸钙硬垢，如 CaSO_4 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。膜面垢的形成直接影响装置的脱盐性能。

海水中所含的杂质主要是悬浮微粒。有机物，胶体和微生物的附着污染是反渗透膜性能下降的另外主要因素。

有机物污染：防止来自天然或人工合成有机物在反渗透膜面上的吸附污染问题。

胶体附着：防止海水中的胶体碎屑，如黏土，淤泥， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等在反渗透膜面上的沉积。

生物污染：防止海洋生物，如藻类，细菌等对反渗透膜的破坏作用。

传统的反渗透海水淡化过程中，一般采用加氯或次氯酸钠杀菌，用 FeCl_3 絮凝沉淀，加酸调 pH 值和多介质过滤等一系列预处理组合工艺，以除去悬浮固体、胶体粒子、细菌和大分子悬浮物，但存在处理后的海水水质不稳定，很难达到反渗透膜的进水要求。

在反渗透海水淡化工艺中，用纳滤技术预处理海水，可以较好地解决以上的难题。图 8-10 是科威特吉达海水淡化厂的纳滤-反渗透海水淡化工艺流程^[48]。

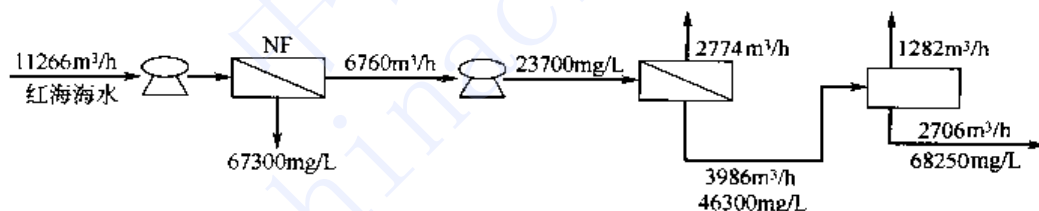


图 8-10 吉达纳滤-反渗透海水淡化工艺流程

(七) 高回收率海水淡化工艺简介^[37,38]

以 35000 mg/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 8-15。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%，新工艺流程见图 8-11。

表 8-15 高回收率纳滤组合工艺与一级反渗透海水淡化工艺比较

项 目	一级 RO 工艺	纳滤组合工艺	项 目	一级 RO 工艺	纳滤组合工艺
装置进水流量/(L/h)	1000	1000	排放浓盐水浓度/(mg/L)	53659	92613.88
装置进水浓度/(mg/L)	35000	35000	浓盐水排放量/(L/h)	600	375
产水回收率/%	40	62.5	淡化水产量/(L/h)	400	625
RO 膜进口浓度/(mg/L)	35000	31945	装置脱盐率/%	99	99.09
淡化水浓度/(mg/L)	350	319.45			

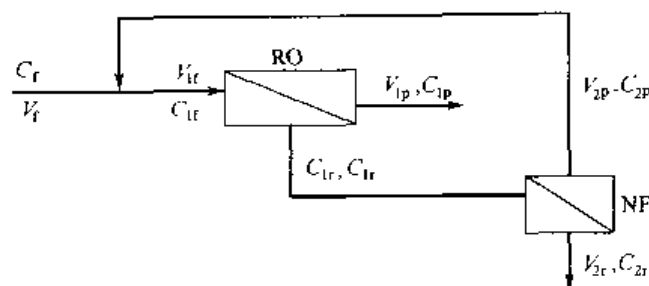


图 8-11 纳滤-反渗透海水淡化组合工艺

高回收率纳滤-反渗透组合工艺特征方程

装置进水流量, V_f :

$$V_f = \frac{(1 - Y_2 + Y_1 Y_2)}{Y_1} V_{1p}$$

反渗透浓水流量, V_{1r} :

$$V_{1r} = \frac{(1 - Y_1)}{Y_1} V_{1p}$$

纳滤浓水流量, V_{2r} :

$$V_{2r} = \frac{(1 - Y_1)(1 - Y_2)}{Y_1} V_{1p}$$

装置产水回收率, Y :

$$Y = \frac{Y_1}{1 - Y_2 + Y_1 Y_2}$$

反渗透进水浓度, C_{1f} :

$$C_{1f} = \frac{C_{1p}}{1 - r_1}$$

纳滤进水浓度, C_{1r} :

$$C_{1r} = \frac{1 - Y_1(1 - r_1)}{(1 - r_1)(1 - Y_1)} C_{1p}$$

纳滤产水浓度, C_{2p} :

$$C_{2p} = \frac{(1 - r_2 - Y_1 + r_1 Y_1)}{(1 - r_1)(1 - Y_1)} C_{1p}$$

纳滤排水浓度, C_{2r} :

$$C_{2r} = \frac{[1 - Y_2(1 - r_2)][1 - Y_1(1 - r_1)]}{(1 - r_1)(1 - Y_1)(1 - Y_2)} C_{1p}$$

装置淡水产量, V_{1p} :

$$V_{1p} = Y V_f$$

装置产水浓度, C_{1p} :

$$C_{1p} = \frac{(1 - r_1)(1 - Y_2 + Y_1 Y_2)}{Y_1(1 - r_1) + [1 - Y_2(1 - r_2)][1 - Y_1(1 - r_1)]} C_f$$

纳滤-反渗透海水淡化组合工艺的特点是:

- 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



续表

原液浓度/(mg/L)		产水浓度/(mg/L)		产水流量 /(m ³ /h)	脱除率/%	
Ni ²⁺	Na ⁺	Ni ²⁺	Na ⁺		Ni ²⁺	Na ⁺
24.3	6.9	0.8	1.1	0.42	96.71	84.06
50.6	7.3	1.9	2.6	0.45	96.25	64.38
44.1	6.5	1.6	2.1	0.44	96.37	67.69
145.4	7.4	2.7	2.8	0.45	98.14	62.16

表 8-17 苦咸水反渗透膜中试结果 (批式, 1.25 MPa)

原液镍浓度/(mg/L)		产水镍浓度/(mg/L)		产水流量 /(m ³ /h)	脱除率/%	
Ni ²⁺	Na ⁺	Ni ²⁺	Na ⁺		Ni ²⁺	Na ⁺
8000	106	11.8	5.7	0.1	99.85	94.62
12200	107	24.3	1.7	0.05	99.80	98.41

表 8-18 海水反渗透膜中试结果 (批式)

原液镍浓度/(mg/L)	产水镍浓度/(mg/L)	脱除率/%	产水流量/(L/h)	压力/MPa
21850	—	—	55.97	5
31140	96	99.69	51.41	5
43270	171	99.60	23.39	5
48220	147	99.70	19.58	5.5
50480	—	—	16.52	5.5

电镀槽电镀液组成如下:

NiSO ₄ ·7H ₂ O	250~300 g/L	糖精钠	1.0~2.0 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	50~60 g/L	添加剂	微量
H ₃ BO ₃	25~40 g/L		

从表 8-16 看出, 纳滤对镍离子截留率在 90% 以上, 但对钠离子的截留率变动很大, 在 17.77%~87.80% 之间变动, 前面我们已经提及, 单价离子的截留率受共同离子浓度和 pH 值等条件的影响。

采用纳滤、苦咸水反渗透和海水反渗透技术的组合工艺处理电镀泡沫镍漂洗废水可以回收约 100% 的镍和接近 98% 的水, 实现无排废生产。浓缩液的镍浓度可以满足电镀液浓度要求。

类似的重金属废水还有含铬废水^[45]和镀铜液^[40]的纳滤处理。在制革过程中用硫酸铬进行鞣制。铬的利用率仅 70% 左右, 鞣制排出废水中含有大量的铬盐。采用纳滤处理, 不仅能解决排放问题, 而且可以使铬盐得以回用。处理的工艺流程如图 8-13。

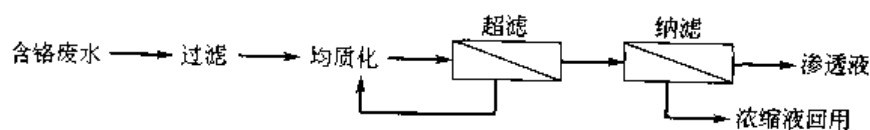


图 8-13 鞣制含铬废水的纳滤处理

镀铜液含 CuSO₄、EDTA、甲醛、氢氧化钠和其它化合物, pH 值为 12。在电化学反应中, 产生 NaSO₄ 和甲醛钠, 并在反应池中累积。如用 Cu(NO₃)₂ 代替 CuSO₄, 采用纳滤膜截留 EDTA 铜盐加以回收, 就可以延长镀铜池的使用寿命, 提高经济效益。



(二) 造纸废水处理^[55~59]

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。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。

(三) 纺织废水^[60~64]

在纺织工业中，各种工艺过程中均需使用大量水，如洗浆、洗涤、印染、漂白和成衣品料，这些过程产生的废水含有盐、染料、脂肪酸、表面活性剂、洗涤剂、油脂、氧化还原剂等各种污染物^[62]。废水的温度范围宽（30~90℃），pH 值范围也宽（4~12）^[63,64]。

图 8-14 是采用微滤和纳滤混合膜过程回收棉纺纤维洗涤废水中氢氧化钠的工艺流程示意图。纺织厂通常采用质量分数为 10%~20% 浓度的氢氧化钠处理纺织品，处理后的纺织品用淡水冲洗。这些冲洗废水中含有较低浓度的氢氧化钠和有机物，废水由电解池产生的氯气进行中和。

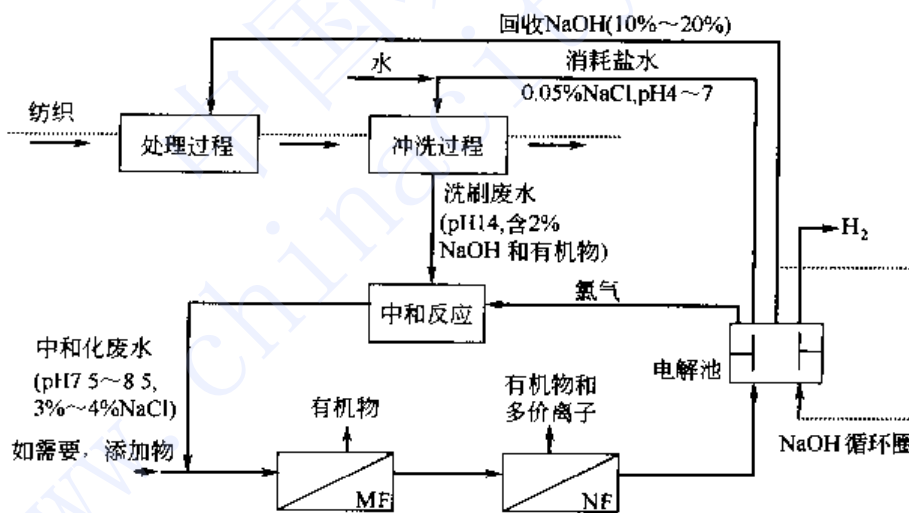


图 8-14 微滤和纳滤混合过程回收棉纺洗涤废水中的氢氧化钠示意图

微滤膜可以有效除去皂化蜡、果胶及无机络合物等悬浊物，而纳滤膜可以除去两价无机盐、色素和有机物，但能让氯化钠通过膜。含有氯化钠的纳滤透过液流经电解池，氯化钠电解成氢氧化钠，放出氯气。纳滤过程可以延长电解池的使用寿命。

此外，纳滤技术在印染废水处理方面也取得很好的效益。

(四) 染料脱盐浓缩^[7]

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 8-15。

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

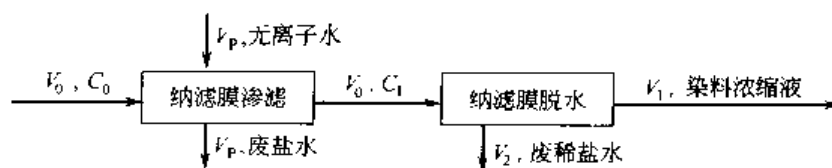


图 8-15 活性染料纯化和浓缩工艺示意图

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它处理过程。

（五）有机废水处理^[65~70]

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 45000 mg/L 的 BOD。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。主要流程见图 8-16。该工艺不仅解决废水排放问题，而且效益明显。



图 8-16 含盐乳清的纳滤处理流程

（六）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 8-17 是二级污水纳滤处理流程的示意图。

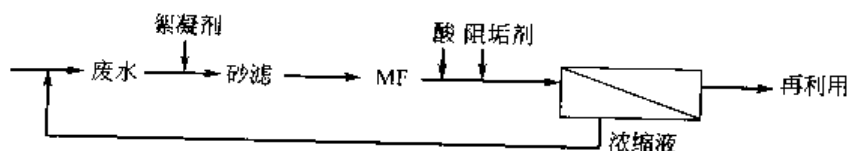


图 8-17 二级污水纳滤处理流程示意图



三、医药领域的应用

(一) 抗生素的纯化与浓缩^[40,71-77]

抗生素的相对分子质量多数在 300~1200 道尔顿之间。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。

① 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。

② 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 8-18）已成功地用于红霉素、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。

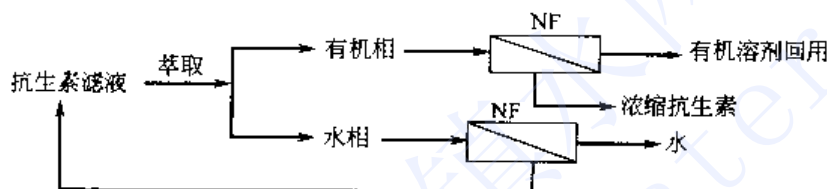


图 8-18 纳滤浓缩抗生素发酵液

发酵生产 V_{B12} 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 V_{B12} 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。

(二) 多肽的纯化与浓缩^[65]

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 8-19 所示。

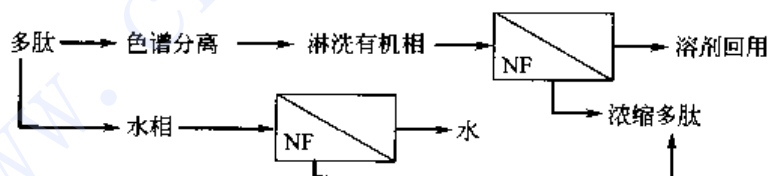


图 8-19 多肽浓缩流程示意图

(三) 氨基酸的分离纯化^[66]

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, IEP）。

在等电点前后，氨基酸荷电性能发生改变。当溶液 pH 值低于等电点的 pH 值时，氨基酸荷正电荷，纳滤膜的截留率低；pH 值大于等电点 pH 值时，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 值的方法，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 值为 5.0 时，膜对天冬氨酸的截留率为 40%，而对异白氨酸

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。

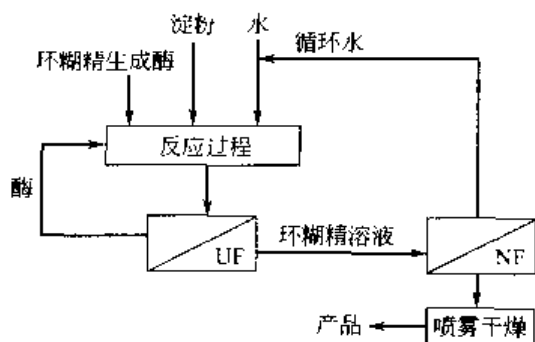


图 8-20 纳滤膜在环糊精生产中的应用

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。

环糊精是通过液状淀粉在酶的作用下生产的。在反应过程和后处理中加入膜处理步骤可以大大提高产率。如采用超滤膜分离出环糊精溶液,同时将活性酶返回反应罐,然后用纳滤膜浓缩环糊精,浓缩的环糊精溶液再进行喷雾干燥,可以大大降低干燥的费用^[86]。该工艺流程见图 8-20。

为了提高乳糖结晶产率,乳糖生产中需要除去浆液中的单价阳离子。采用电渗析技术或离子交换的方法往往成本很高。纳滤膜不仅可以有效除去足够比例的单价离子,同时也浓缩了糖浆液,提高乳糖结晶产率^[79]。

四、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。

(一) 奶酪加工^[3,80,81]

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 4% 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。图 8-21 是纳滤膜渗滤的工艺流程,图 8-22 是传统的渗析膜工艺流程。这两种工艺都是批式操作。渗滤与渗析相比,前者的最大优点是采用压力驱动,所以装置的体积小,可以处理的料液体积大,同时不需要考虑渗透平衡带来的问题。在运行操作中,浓缩液不断返回贮槽,同时加入无离子清洗水,直到乳清中的盐度降到预定的水平。实践中一般是除去 90% 的盐,乳清浓缩 4 倍。

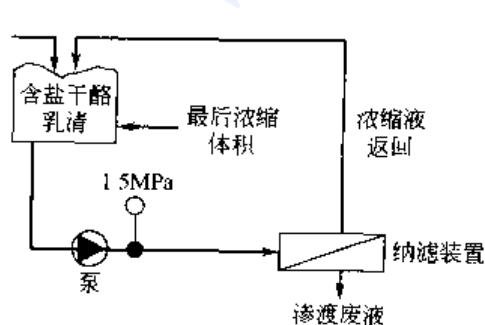


图 8-21 乳清渗滤脱盐浓缩工艺流程^[3]

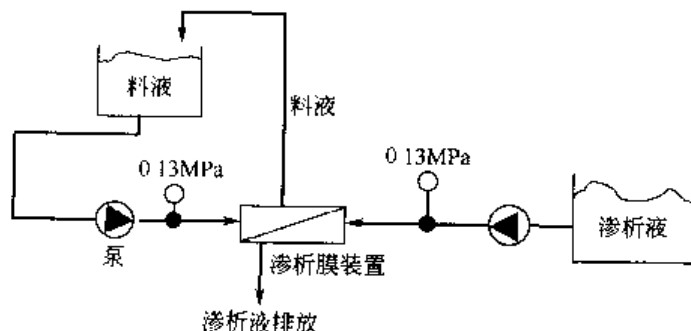


图 8-22 传统的渗析工艺流程^[3]



以奶酪乳清浓缩为例说明纳滤膜分馏的应用。这里分馏的目的是截留所有的蛋白质和尽可能多的乳糖，而对灰分（无机盐）的截留尽可能地少。把总固溶物含量为 4% 的 10000 L/h 乳清浓缩成总固溶物含量为 16.5% 的 3038 L/h 浓缩液，膜装置除去 37.7 kg/h 灰分，可使以后软化器的负荷降低 37.7%。

装置采用“多级循环”式，共三级，每一循环级的浓缩液作为下一级的供料液。这里，我们感兴趣的不是膜对不同溶质百分截留率的大小，而是乳糖的绝对损失量和除去灰分的绝对量。一般地说，可以接受的乳糖损失率为 4%。通过质量平衡对第一级的组分量计算如下。

用于计算纳滤膜的乳糖透过率为 2%（截留率 98%），灰分（无机盐）透过率 35%（截留率 65%）。10000 L/h 料液含 4% 乳糖（400 kg/h），1% 灰分（100 kg/h）和 0.5% 的其它物质（主要是不透过膜的蛋白质）。第一级除去 2923 L/h 透过液，留下 7077 L/h 浓缩液。乳糖在浓缩液中浓度为 $x\%$ ，渗透液中浓度是 $0.02x\%$ （透过率为 2%）。乳糖的质量平衡为：

$$4 \times 10000 = 7077x + (0.02 \times 2923)x$$

求得 $x = 5.61\%$ ，透过液中乳糖浓度为 0.112%。

对灰分作类似的计算得，浓缩液中灰分浓度为 1.24%，透过液中为 0.43%。蛋白质全部浓缩（体积浓缩因子 $10000/7077 = 1.415$ 倍），即 0.707%。对其它二级进行同样计算，最后得到以下浓缩液：

浓缩液：3038 L/h；16.5% 总固溶物含量。

浓缩液中乳糖含量：12.79%；388.6 kg/h。

浓缩液中灰分含量：2.05%；62.3 kg/h。

这样，生产过程中损失 11.4 kg/h 乳糖（2.88%），除去 37.7 kg/h 灰分（37.7%）。

（二）酵母生产^[82-85]

酵母通常是用糖浆等糖类在嗜氧条件下发酵产生的。发酵液通过离心分离进行酵母富集，水洗，然后干燥制得酵母产品。生产过程中产生含糖类、深色素、较高生化需氧量（BOD）和化学需氧量（COD）的废水。这些废水通常采用先蒸发浓缩，然后通过生物处理来解决。新工艺改用微孔膜代替离心或传统过滤法富集酵母，经渗透脱水后制得干燥酵母。脱水产生的废水再用纳滤膜浓缩富集水中的糖类和蛋白质，干燥后作为牲畜的饲料。纳滤膜在高通量条件下可以除去 97% 的 COD 和 56% BOD，废水体积浓缩小 10 倍以上。用复合反渗透膜处理这种废水存在膜污染严重这一技术问题，而用醋酸纤维素（CA）反渗透膜处理，虽然解决了膜污染问题，但 CA 膜在低温下也助长细菌繁殖。现在采用纳滤膜不仅有较好的抗污染能力，而且细菌也不易在膜表面繁殖。纳滤膜处理同时也减少浓缩液中的含盐量，减少盐对蒸发器的腐蚀。酵母生产中采用纳滤技术的流程如图 8-23 所示。

纳滤也利于发酵溶液中有机酸的回收

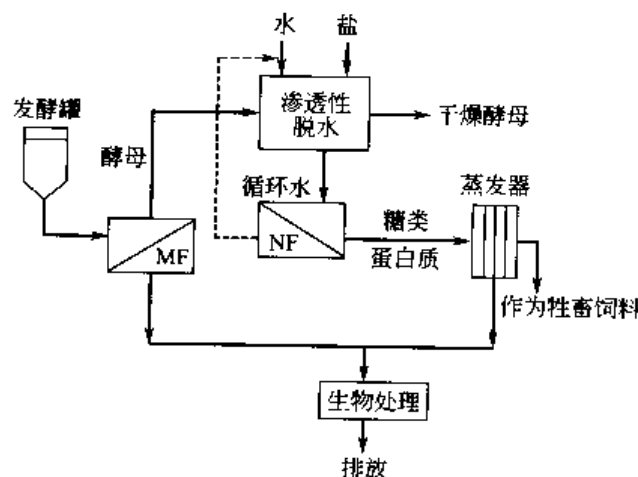


图 8-23 纳滤用于酵母生产的工艺流程



利用。纳滤膜对有机酸的截留性能与溶液的 pH 值有关。低 pH 值条件下, 有机酸未离解, 很容易透过膜。在高 pH 值条件下, 由于有机酸离解, 荷负电荷, 与膜之间的排斥作用使得大部分酸被膜截留。同时, 膜也截留了糖类化合物, 有利于回收再用。因此, 发酵溶液在适当的 pH 值范围内可以采用纳滤膜除去发酵液中的有机酸; 截留的酵母菌、未发酵的糖和其它有用组分返回发酵罐中重新利用。这样不仅可以降低产物对发酵过程的抑制作用, 同时也利于酵母菌和糖类的回收利用, 提高产率, 降低成本。

(三) 其它应用及展望

纳滤的应用领域还有很多, 以下是可能采用纳滤的潜在应用。

- ① 从含催化剂的溶剂中回收催化剂^[30]。
- ② 从废糖液中回收糖^[32]。
- ③ 对糖脱色树脂再生液进行再处理, 回用水。
- ④ 从废酸、碱溶液中回收酸、碱^[31,32]。
- ⑤ 从含金属离子的盐水中回收溴。
- ⑥ 生产低盐淡色酱油^[32]等。

应用实践对纳滤膜也提出新的要求:

- ① 提高膜的分离精度;
- ② 提高膜的耐试剂、耐热、耐氧化和抗污染性能。

在工艺方面, 着重在集成工艺的开发和过程的优化, 扩大纳滤膜的应用领域。

参 考 文 献

- 1 Raman L P, Cheryan M, Rajagopalan N. Consider nanofiltration for membrane separations. *Chemical Engineering Progress*, 1994, March: 68~74
- 2 Winston H W S, Sirkar K K, eds. *Membrane handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992
- 3 Rautenach R, Groschl A. Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination*, 1990, 77: 73~84
- 4 高从培. 液体分离膜进展. 第二届全国膜与膜过程学术报告会. 杭州: 1996
- 5 夏冰, 董声华, 金秀龙等. 荷电纳滤膜的研制. *水处理技术*, 1992, 18 (2): 75~83
- 6 俞三传, 高从培, 鲁学仁等. 磺化聚醚砜复合半透膜的研制. *膜科学与技术*, 1995, 15 (2): 31~38
- 7 邢丹敏, 张伟, 孙同升等. 复合纳滤膜的性能研究. 第二届全国膜与膜过程学术报告会. 杭州: 1996
- 8 刘淑秀, 姚仕仁, 郑大威等. 纳滤膜及其表面活性剂分离特性的研究. *膜科学与技术*, 1997, 17 (2): 20~23
- 9 鲁学仁, 高从培, 张建飞等. PVDF 荷电膜制备与性能的研究. *水处理技术*, 1994, 14 (2): 22~25
- 10 鲁学仁, 高从培, 王更珍. 丙烯酸-丙烯共聚物盐荷电膜的制备和性能的研究. *水处理技术*, 1997, 23 (1): 1~5
- 11 周金盛, 陈观文. CA/CTA 共混不对称纳滤膜分离特性的研究. *膜科学与技术*, 1999, 19 (1): 34~39
- 12 周金盛, 陈观文. CA/CTA 共混不对称纳滤膜制备过程中的影响因素探讨. *膜科学与技术*, 1999, 19 (2): 22~26
- 13 刘玉荣等. 对醋酸纤维素纳滤膜成膜工艺的研究. 第三届全国膜和膜过程学术报告论文集. 北京: 1999, 77~80
- 14 高从培等. 全国膜技术报告讨论会论文集. 兴城: 1993, 15~18
- 15 高从培, 鲁学仁, 鲍志国等. 聚砜酰胺反渗透复合膜成膜机理初探. *水处理技术*, 1993, 19 (1): 15~19
- 16 鲁学仁等. *膜科学与技术*, 1992, 18 (6): 355~359
- 17 Guizard C, Larbot A, Cot L. A new generation of membranes based on organic-inorganic polymers. In: *Proc int conf inorg membranes*, Montpellier: July 3~6, 1990, 55
- 18 Larbot A, Alami-Younssi S, Persin M, et al. Alumina nanofiltration membrane: Application to metal removal. In: *5th Ann Meeting North American Membrane Soc*. Lexington, 1992, May 17~20
- 19 Larbot A, Alami-Younssi S, Persin M, et al. Preparation of a γ -alumin nanofiltration membrane, *J Membr Sci*, 1994, 97: 167~173
- 20 Alami-Younssi S, Larbot A, Persin M, et al. Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane. *J*



- Membr Sci, 1995, 102: 123~129
- 21 周金盛, 陈观文. 纳滤膜技术的研究进展. 膜科学与技术, 1999, 19 (4): 1~10
- 22 Lin C, Flowers D F, Liu P K T. Characterization and performance evolution of modified commercial ceramic membranes. In: 5th Ann Meeting North American Membrane Soc. Lexington, 1992, May 17~20
- 23 Pepper D. RO-Fractionation membranes. Desalination, 1988, 70: 89~93
- 24 Riley R L. Reverse osmosis. In: Baker R W, Koros W J, Cussler E L, et al ed. Membrane separation systems. Moyes Data Corporation, 1991. 276~328
- 25 高从增, 俞三传, 张建飞等. 纳滤. 膜科学与技术, 1999, 19 (2): 1~5
- 26 Becker M, Eisold C H, Hicke H G, et al. Nanofiltration with modified polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. Abstracts Posters. In: ICOM' 93. Heidelberg, 1993, August 30-September 3
- 27 Cadotte J E, Forester R, Kim M, et al. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. Desalination, 1988, 70: 77
- 28 Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: A review, J Membr Sci. 1995, 107: 1~21
- 29 Teorell T. Progr Biophysics, 1953, 3: 305~310
- 30 Meyer K H, Sievers J F. Helv Chim Acta, 1936, 19: 649~665
- 31 Fair J C, Osterle J F. Reverse electrodialysis in charged capillary membranes. J Chem Phys, 1971, 54 (8): 3307~3312
- 32 Oldham I B, Young F J, Osterle J F. Streaming potential in small capillaries. J Chem Phys, 1963, 18: 328~333
- 33 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: 117~133
- 34 Bowen W R, Mukhtar H. Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, J Membr Sci, 1996, 112: 263~274
- 35 Bhattacharyya D, Cheng C. Separation of metal Chelates by Charged Composite membranes. In Recent Developments in separation Science, ed N. N. Li, Boca Raton, Fl: CRC Press. 1986, 9, 707
- 36 Lakshminarayanaiah N. Transport Phenomena in membranes. New York: Academic Press. 1969
- 37 Dresner L. Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions, Desalination, 1972, 10: 27~46
- 38 Winston H W S, Sirkar K K. 膜手册. 张志城等译. 北京: 海洋出版社, 249~250
- 39 Wartson D, Hornburg C D. Low energy membrane nanofiltration for removal of color organics and hardness from water supplies. Desalination, 1989, 72: 11~16
- 40 Eriksson P K. Nanofiltration-what it is and its application. technical publication. Minneapolis M N: Film Tec Corp, 1991
- 41 Gullhem M. Combined membrane and sorption process for selective ion removal. EP 0253287. 1987-08-07
- 42 李灵芝等. 水处理技术, 1998, 24 (2): 88~91
- 43 Bartels C R. The treatment of produced water by nanofiltration membranes. In: International Conference on Membranes, Chiago: 1990
- 44 Amy G L. Removal of dissolved organic matter by nanofiltration. J Environmental Engr, 1990, 116: 200~208
- 45 Tan L, Sudak R G. Removing color from a ground water source. J Amer Water Works Assn, 1992, 84: 79~84
- 46 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. Desalination, 1997, 113: 209
- 47 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): 67~70
- 48 Hassan AM, Al-Sofi M AK, Al-Arnoudi A, et al. A new approach to membrane & thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes. Desalination & water Reuse. 1998, 8 (1): 53~59; 1998, 8 (2): 39~45
- 49 陈益棠, 章宏梓. 高回收率反渗透海水淡化工艺. 2001 年膜技术应用国际会议论文集. 上海和杭州, 2001, 9, 577~580
- 50 陈益棠, 陈波. 高回收率反渗透海水淡化. 第四届全国膜和膜过程学术报告会. 南京 2002, 10
- 51 Sourirajan S, Takeshi Matsuura. Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles, National Research Council Canada. 1985, Section 6, 885~901
- 52 陈益棠、王寿根、楼永通、董金城、胡勇、李国良. 膜分离技术在电镀漂洗水处理中的应用, II 镍的浓缩回收.



- 2001 年膜技术应用国际会议论文集. 上海和杭州, 2001, 9, 429--435
- 53 Ecsal-5 Membrane Application Bulletins Escondido CA: Desalination Systems Inc, 1990, 101--107
 - 54 Cassano A Drioli E, Molinari R, et al. Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes Desalination, 1996, 108: 193
 - 55 Bhattacharya D, Madahi M R Separation of selected organic and inorganic solutes by low-pressure reverse osmosis membranes. Progr Clinical Biol Res, 1989, 272: 153~158
 - 56 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: 455~460
 - 57 Zaidi A Ultra-and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry. Water Sci Technol, 1992, 25: 263~271
 - 58 Ikeda K, Nakano T, Ito H, et al. New composite charged reverse osmosis membranes. Desalination, 1988, 68: 109
 - 59 Technical Brochure, Membrane products. Rehovot, Israel: Kiryat Weizmann Ltd, 1991
 - 60 Simpson A E. The effect of pH on the nanofiltration of carbonate systems in solution. Desalination, 1987, 64: 305~311
 - 61 高从培, 张建飞, 鲁学仁, 俞三传. 纳滤纯化和浓缩染料试验. 水处理技术, 1996, 22 (3): 147~150
 - 62 Treffry-Goatley K, Buckley C, Groves G. Reverse osmosis treatment and reuse for textile dyehouse effluents. Desalination, 1983, 47: 313
 - 63 Porter J, Goodman G Recovery of hot water, dyes and auxiliary chemicals from textile wastewaters. Desalination, 1984, 49: 185
 - 64 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
 - 65 严希康. 生化分离技术. 上海: 华东理工大学出版社, 1996, 115~120
 - 66 Raman L P, Cheryan M, Rajagopalan N, et al. Consider NF for membrane separation. Chemical Engineering Progress, 1994, March: 68~74
 - 67 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): 161~163
 - 68 罗敏等. 第三届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 北京: 1999, 527~537
 - 69 高以烜, 姚仕仲, 刘淑秀, 李红兵. UF, NF 处理酵母废水可行性研究. 水处理技术, 1997, 23 (1): 12~18
 - 70 潘巧明等. 水处理技术, 2000, 26 (6): 340~342
 - 71 宋玉军, 孙本惠. 纳滤膜的应用. 中国膜工业协会首届学术报告会论文集. 北京: 1995, 270~274
 - 72 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): 11~14
 - 73 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): 271~273
 - 74 高以烜, 姚仕仲, 刘淑秀等. 膜分离 (UF、NF 及 RO) 技术对麻黄碱生产工艺改造若干技术问题的研讨. 膜科学与技术, 1998, 18 (1): 27~29
 - 75 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): 55~57
 - 76 朱安娜等. 膜科学技术, 2000, 20 (4): 47~51
 - 77 刘璐等. 水处理技术, 2000, 26 (3): 169~171
 - 78 Freeman S D N, Morn O L. Recent developments in membrane water reuse projects. Desalination, 1995, 103: 19
 - 79 Guu Y K, Zall R R. Nanofiltration concentration effect on the efficiency of lactose crystallization. J Food Sci, 1992, 57: 77~84
 - 80 高以烜, 姚仕仲, 刘淑秀等. UF、NF 处理酵母废水可行性研究. 第二届全国膜与膜过程学术报告会. 杭州: 1996
 - 81 Technical Bulletin Filtration Engineering. New Hope M N: 1991
 - 82 Cheryan M Ultrafiltration handbook, Lancaster P A: Technomic, 1986
 - 83 Merry A A case study of reverse osmosis applied to concentration of yeast effluent. In: Effective industrial membrane processes benefits and opportunities. Turner M K. ed. London: Elsevier, 1991
 - 84 Murakami K. Application of membrane technology for waste water treatment at a Baker's Yeast Manufacturing Plant. In: International Conference on Membranes. Chicago: 1990
 - 85 Schlicher L R, Cheryan M. Reverse osmosis of lactic acid fermentation broths. J Chem Technol Biotechnol, 1991, 49: 129~134
 - 86 Yabushita T. Application of membranes of food processing. Technical Report 4. Osaka, Japan: Nitto Denko, 1990



第九章 电渗析淡化技术

第一节 电渗析淡化技术的发展及应用

电渗析淡化技术^[1,2]的研究由来已久。1748年,法国学者 Abble Nollet 观察到水可以通过覆盖在盛有酒精溶液瓶口的猪膀胱进入瓶中,首次发现了渗透现象。1863年, Dubrunfaut 制成了膜渗析器,成功地进行了糖与盐的分离,从此开创了膜分离的新纪元。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,发现带电杂质能更迅速地从凝胶中除去。这些开拓型的工作,为以后实用电渗析的开发产生了启迪性的作用。

从20世纪40年代起,人们已了解到动物组织的膜具有使离子选择透过的现象,进而从对生物膜的研究转向人工合成高分子膜,开始工程开发的研究。1840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。1950年 Juda 试制成功了具有高选择性的阳、阴离子交换膜,为电渗析的应用奠定了基础。1952年美国 Ionics 公司制成了用于苦咸水淡化的世界第一台电渗析装置,随后美、英均制造并将电渗析装置淡化苦咸水,制取饮用水和工业用水,陆续输送到其它国家。20世纪50年代末,日本开始关注这一技术的开发研究,并于1974年在野岛建成了当时世界上规模最大的日产饮用水 120 t 的电渗析海水淡化装置。我国在20世纪50年代末期就开始了电渗析(ED)的研究。先后研制成功聚乙烯醇异相阴、阳离子交换膜,能干保存、强度高的聚乙烯异相离子交换膜,聚氯乙烯鱼鳞网一体化隔板,钛涂钎和不锈钢电极等,使电渗析的性能得到全面改善。并于1970~1972年之间完成日产 7 m³ 和 14 m³ 两种电渗析海水淡化装置用于岛屿饮用水制取,1981年6月在西沙建成 200 m³/d 的电渗析海水淡化站,满足了当时的军用和民用的需求,1991年援助马尔代夫的 2 m³/h 海水淡化电渗析装置投入运行。当今世界范围内电渗析装置的总造水能力已达 1254543 t/d,仅1997年度新上电渗析装置的产水能力就达到 33823 t/d。但对于含盐量高的介质(如海水等)的处理,电渗析由于耗电量高而受到限制。据国际脱盐协会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。

由于电渗析的工作原理是在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,使电解质离子自溶液中部分分离,当电解质浓度高时,电流密度大,淡化一吨水的成本也就高。故而电渗析广泛应用的领域是苦咸水脱盐制取生活饮用水,自来水和低浓度苦咸水脱盐直接制取低压锅炉给水,生产工艺用水或冷却水,自来水深度脱盐或电渗析加离子交换器制取在电力、电子、医药、化工、轻工等多种应用的纯水或高纯水。海水电渗析用于废水处理,可回收生产冲洗用水或工艺用水。电渗析的适用范围大致是:

- ① 含盐量在 500~5000 mg/L 时,采用电渗析技术是可行的、经济的;
- ② 当进水含盐量小于 300~500 mg/L 时,应结合产水要求,通过技术经济比较确定是否采用电渗析法;
- ③ 在进水含盐量波动较大,酸碱来源和废水排放困难等特殊情况下,可采用电渗析法;
- ④ 自来水脱盐制取纯水,电渗析直接产水的浓度不宜低于 20~50 mg/L;



⑤ 目前海水淡化一般不推荐电渗析法。

第二节 电渗析过程

一、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 9-1 简明地示出电渗析器工作原理。

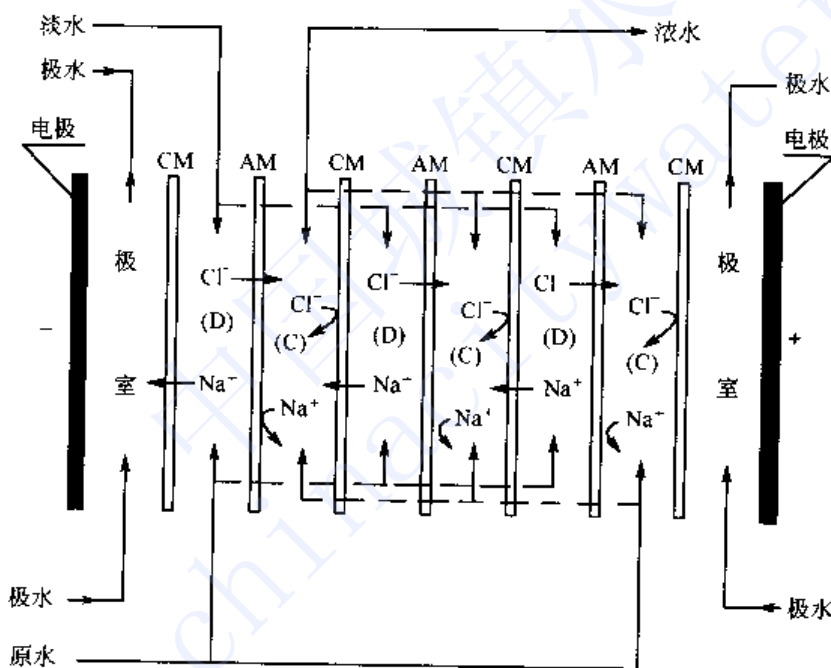


图 9-1 电渗析工作原理示意图

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 溶液便逐渐降低。相邻隔室，即浓水隔室中的 NaCl 溶液相应逐渐升高，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器内部均匀分布，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。电渗析工作原理见图 9-1。

二、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。两项中哪一项占主导地位，就决定总的能耗成本。

(一) 分离分子混合物的最小能耗

电渗析和其它分离过程一样，从混合物中分离各种化合物的能耗应当最小。对于从盐溶液中分离盐，能耗为：

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{a_w^0}{a_w} \right) \quad (9-1)$$

式中， ΔG 为溶液中去除 1 mol 水所需要的 Gibbs 自由能电荷； R 为气体常数； T 为绝对温度 K； a_w^0 ， a_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 (9-2) 给出：

$$E_{\text{theo}} = \Delta G = 2RT(c_f - c') \left(\frac{\ln(c_f/c'')}{(c_f/c'') - 1} - \frac{\ln(c_f/c')}{(c_f/c') - 1} \right) \quad (9-2)$$

式中， ΔG 为生产 1 L 淡水所需的 Gibbs 自由能电荷； c 为盐浓度；下角 f 为供给液；“'”和“''”分别表示淡水和浓水。因而：

$$\Delta G = \sum_i n_i z_i F \Delta \Psi \quad \text{当 } i = 1, 2, 4, \dots \quad (9-3)$$

式中， F 为 Faraday 常数 ($9.652 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s/N}$)； z 为离子 i 的价数； n 为离子 i 的摩尔数； $\Delta \Psi$ 为浓、淡水浓度差产生的电势降，位降通常称为浓度电势。

(二) 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，其它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和膜摩擦而产生的，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。

从溶液中去掉盐所必要的能耗与通过膜堆的电流和电极间的电压成正比。

$$E_{\text{prac}} = I^2 n R_e t \quad (9-4)$$

式中， E_{prac} 为能耗； I 为通过膜堆的电流； R_e 为一堆膜的电阻； 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。

$$I = \frac{z F Q_f \Delta c}{\eta} \quad (9-5)$$

式中， Q_f 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。将式 (9-4) 与式 (9-5) 相结合，给出电渗析的能耗，它是电流、膜堆电阻（即隔室中膜的溶液的电阻）、电流效率和脱盐率的函数。

$$E_{\text{prac}} = \frac{I n R_e t z F Q_f \Delta c}{\eta} \quad (9-6)$$

式 (9-6) 表明，电渗析的能耗与从溶液中去掉的盐量成正比。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正比,因此在大多数的情况下,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:

$$E_{\text{prac}} = \frac{InbV \lg(c_f/c')}{\eta} \quad (9-7)$$

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。对于其它应用场合,膜对电阻会更高或更低。在要求浓度极低的应用中,淡室电导可通过使用离子电导网加以改善。

(三) 动力能耗

电渗析系统的运行,需要 2~3 个泵来循环淡水、浓水和极水。其能耗取决于循环体积和压力,可表达为:

$$E_p = k_D Q_D \Delta p_D + k_B Q_B \Delta p_B + k_E Q_E \Delta p_E \quad (9-8)$$

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;下角 D、B、E 分别为淡水、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。

其它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。

三、Donnan 平衡理论

(一) Donnan 平衡理论的描述

Donnan 提出的平衡理论^[3,4]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,

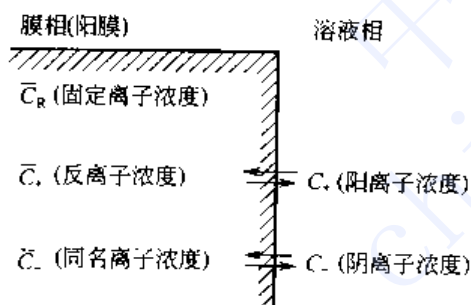


图 9-2 阳膜-溶液体系离子平衡

所以这一理论经常被用于解释膜的选择透过性机理。

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便会解离,解离出的离子扩散到液相,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 9-2 所示,为阳膜置于溶液的情况, \bar{C}_R 为膜相 SO_3^- 的浓度。离子扩散迁移的结果,最后必然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,当离子交换膜子外液处于平衡时,膜相的化学位 $\bar{\mu}$ 与液相的化学位 μ 相等。

$$\mu = \bar{\mu} \quad (9-9)$$

假设膜-液之间不存在温度差与压力差,并把液相和膜相中的活度 α 、 $\bar{\alpha}$ 看作相等,则:

$$\mu_0 + RT \ln \alpha = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{\alpha} \quad (9-10)$$

对电解质来说,定义:

$$\alpha = (\alpha_+)^{\nu_+} (\alpha_-)^{\nu_-} \quad (9-11)$$



式中, ν_+ 为 1 mol 电解质完全解离的阳离子数; ν_- 为 1 mol 电解质完全解离的阴离子数。

Donnan 平衡式可写成:

$$(\alpha_+)^{\nu_+} (\alpha_-)^{\nu_-} = (\bar{\alpha})^{\nu_+} (\bar{\alpha})^{\nu_-} \quad (9-12)$$

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 价电解质而言。

$$\nu_+ = \nu_- = 1$$

$$C^2 = (C_+)(C_-) = (\bar{C}_+)(\bar{C}_-) \quad (9-13)$$

膜相内离子浓度满足电中性的要求, 对阳膜,

$$\bar{C}_+ = \bar{C}_- + \bar{C}_R \quad (9-14)$$

从式 (9-13)、式 (9-14) 解, 可得

$$\bar{C}_+ = \left[\left(\frac{\bar{C}_R}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} + \frac{\bar{C}_R}{2} \quad (9-15)$$

$$\bar{C}_- = \left[\left(\frac{\bar{C}_R}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} - \frac{\bar{C}_R}{2} \quad (9-16)$$

由于离子交换膜的活性基浓度可高达 3~5 mol/L, 显然, $\bar{C}_+ > \bar{C}_-$ 。即对阳膜来说, 膜内可解离的阳离子浓度大于阴离子浓度。

(二) 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数的概念。离子在膜中的迁移数 \bar{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。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:

$$\bar{t}_+ = \bar{C}_+ / (\bar{C}_+ + \bar{C}_-) \quad (9-17)$$

阴离子在阳膜中的迁移数:

$$\bar{t}_- = \bar{C}_- / (\bar{C}_+ + \bar{C}_-) \quad (9-18)$$

$$\frac{\bar{t}_+}{\bar{t}_-} = \frac{\bar{C}_+}{\bar{C}_-} \quad (9-19)$$

$$\frac{\bar{t}_+}{\bar{t}_-} = \frac{\left[\left(\frac{\bar{C}_R}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} + \frac{\bar{C}_R}{2}}{\left[\left(\frac{\bar{C}_R}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} - \frac{\bar{C}_R}{2}} \quad (9-20)$$

显然, $\bar{t}_+ > \bar{t}_-$, 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, 对阳膜:

$$\frac{\bar{C}_+}{\bar{C}_-} \rightarrow \infty, \quad \bar{t}_+ \gg \bar{t}_-$$

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。

第三节 离子交换膜

一、离子交换膜

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 9-3 所示。

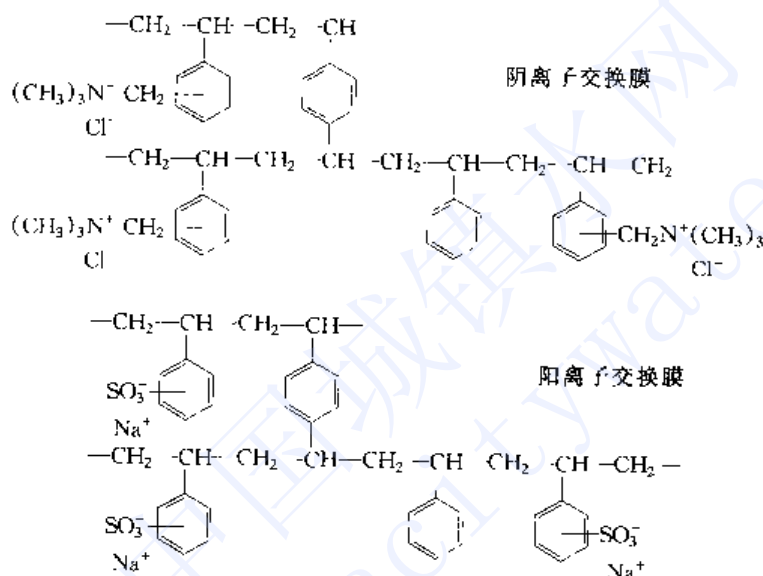


图 9-3 基于聚苯乙烯和聚二乙烯苯的阴、阳离子交换膜

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：

$-\text{SO}_3^-$ ， $-\text{COO}^-$ ， $-\text{PO}_3^-$ ， $-\text{HPO}_2^-$ ， $-\text{AsO}_3^-$ ， $-\text{SeO}_3^-$

在阴离子交换膜中使用下列基团作为固定电荷：

$-\text{NH}_3^+$ ， $-\text{RNH}_2^+$ ， $-\text{RN}_3^+$ ， $=\text{R}_2\text{N}^+$ ， $-\text{R}_3\text{P}^+$ ， $-\text{R}_2\text{S}^+$

磺酸基 $-\text{SO}_3^-$ 几乎能在整个 pH 值范围内不解离。而羧酸基 $-\text{COO}^-$ 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 $-\text{HN}_3^+$ 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便可制成膜。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，膜体并使用增强材料。



二、实用离子交换膜的性能要求

- ① 膜对离子的选择透过性高。实用离子交换膜要求离子迁移数在 0.9 以上。
- ② 膜的电阻低、导电性能好，以利于降低膜堆电压、节省能耗。
- ③ 膜具有较高的交换容量，一般为 1.0~2.5 mol/kg (干)。
- ④ 尺寸稳定。膨胀和收缩性应尽可能地减小而且均匀。
- ⑤ 有足够的机械强度。一般要求膜的爆破强度大于 0.3 MPa。
- ⑥ 有很好的化学稳定性，要求膜有耐酸、碱及抗氧化的能力。
- ⑦ 电解质的扩散和水的渗透量要小，水的电渗透量要小。

三、商品化离子交换膜

国产商品化离子交换膜的性能见表 9-1，国外商业化离子交换膜性能见表 9-2。

表 9-1 国产商品化离子交换膜的性能

膜名称	牌号	厚度 /mm	含水量 /%	交换容量 /[meq/g(干)]	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) 3362(阴)	0.4~0.5	35~50 35~45	≥ 2.0 ≥ 1.8	≤ 12 ≤ 13	≥ 92 ≥ 90	一般	> 0.3	水脱盐,一般化 工分离,中等酸、碱 性废水处理
聚氯乙烯 半均相膜	KM(阳) AM(阴)	0.25~0.45	35~45 25~35	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
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
过氯乙烯 均相阴膜	M813-4 M813-6	0.2~0.3	43 53	1.49 1.80	< 15 < 3		耐酸性 好	≥ 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
四氯乙烯 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

表 9-2 国外商业化离子交换膜性能

公 司	膜	类型	结构性能	交换容量 /[meq/g]	底衬	厚度 /mm	含水量	膜面电阻 /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	选择透过性/% 1.0/0.5NKCl
日本 Asahi 化 学工业有限公司	K100	阳	苯乙烯/DVB	1.4	有	0.24	24	2.1	91
	A111	阴	苯乙烯/DVB	1.2	有	0.21	31	2~3	45
日 本 Asahi Glass 有限公司	CMV	阳	苯乙烯	2.4	PVC	0.15	25	2.9	95
	AMV	阴	丁二烯	1.9	PVC	0.14	19	2~45	92
	ASV	阴	一价离子透过	2.1		0.15	24	2.1	91
	DMV	阳	渗析			0.15		—	—
	Flemion	阳	全氟化					—	—
美国 Ionac 公 司	MC 3470	阳		1.5	Tergal	0.6	35	6~10	68
	MA 3475	阴		1.4	Tergal	0.6	31	5~13	70
	MC 3142	阳		1.1		0.8		5~10	—
	MA 3148	阴		0.8	Tergal	0.8	18	12~70	85



续表

公 司	膜	类型	结构性能	交换容量 /(meq/g)	底衬	厚度 /mm	含水量	膜面电阻 /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	选择透过性/% 1.0/0.5NKCl
美国 Ionics 公 司	61AZL386	阳		2.3	改性丙烯的	0.5	46	约 6	—
	61AZL389	阳		2.6	改性丙烯的	1.2	48	—	—
	61CZL386	阳		2.7	改性丙烯的	0.6	40	约 9	—
	103QZL386	阴		2.1	改性丙烯的	0.63	36	约 6	—
	103PZL386	阴		1.6	改性丙烯的	1.4	43	约 21	—
	204PZL386	阴		1.9	改性丙烯的	0.57	46	约 8	—
	204SXZL386	阴		2.2	改性丙烯的	0.5	46	约 7	—
	204U386	阴		2.8	改性丙烯的	0.57	36	约 4	—
美国 Du Pont 公司	N 117	阳	全氟化	0.9	无	0.2	16	1.5	—
	N 901	阳	全氟化	1.1	PTFE	0.4	5	3.8	96
美国 Pall RAI 公司	R 5010-L	阳	LDPE	1.5	PE	0.24	40	2~4	85
	R-5010-H	阳	LDPE	0.9	PE	0.24	20	8~12	95
	R 5030-L	阴	LDPE	1.0	PE	0.24	30	4~7	83
	R-5030-H	阴	LDPE	0.8	PE	0.24	20	11~16	87
	R 1010	阳	全氟化	1.2	无	0.1	20	0.2~0.4	86
	R-1030	阴	全氟化	1.0	无	0.1	10	0.2~0.4	81
德国 Rhone- Poulenc Chemie GmbH 公司	CRP	阳		2.6	Tergal	0.6	40	6.3	65
	ARP	阴		1.8	Tergal	0.5	34	6.9	79
日本 Tokuya- ma Soda 有限公 司	CL-25T	阳		2.0	PVC	0.18	31	2.9	81
	ACH-45T	阴		1.4	PVC	0.15	24	2.4	90
	ACM	阴	低 H ⁺ 迁移	1.5	PVC	0.12	15	4~5	—
	AMH	阴	耐化学	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	一价离子透过	>1.4	PVC	0.18	25	2~2.5	—
	AFN	阴	耐污染	<3.5	PVC	0.15	45	0.4~1.5	—
	AFX	阴	渗析	1.5	PVC	0.14	25	1~1.5	—
	Ncosepta-F		全氟化						

第四节 电 渗 析 器

一、电渗析器主要部件

目前世界上水处理应用的电渗析器几乎都是压滤型的。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型电渗析器。

图 9-4 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,都指这种型式的电渗析器。

离子交换膜、隔板和电极是构成电渗析器的三种主要部件。离子交换膜的种类和性能参考第三节。

1. 电渗析器隔板

(1) 隔板的作用

- ① 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;
- ② 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;
- ③ 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;

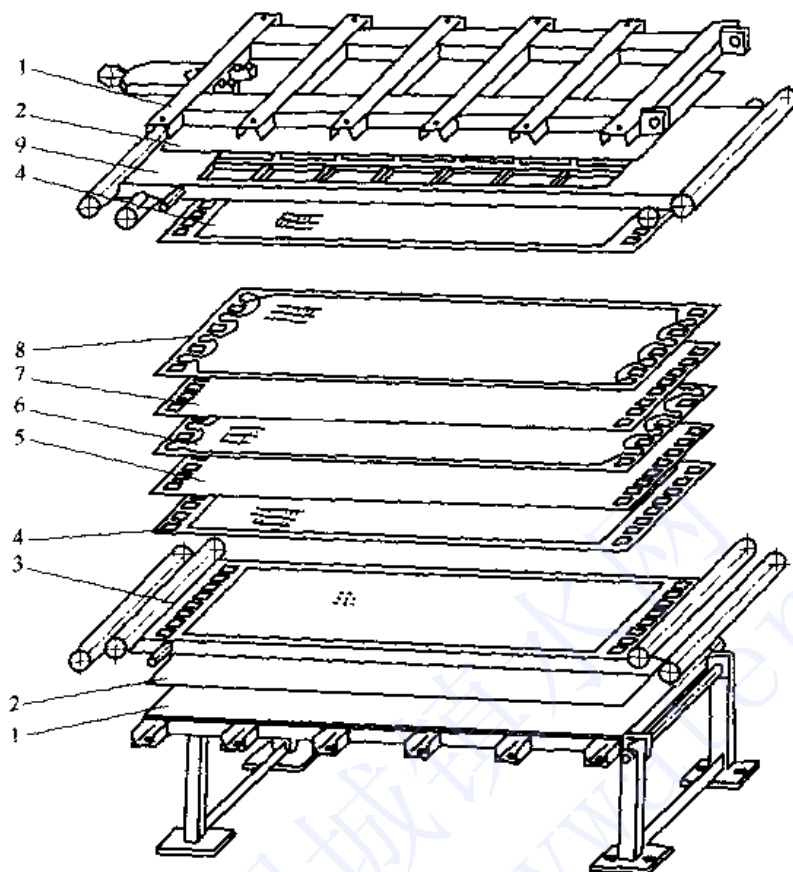


图 9-4 电渗析结构

1—加紧板；2—绝缘橡皮板；3—电极（甲）；4—加网橡皮圈；5—阳离子交换膜；
6—浓（淡）水隔板；7—阴离子交换膜；8—淡（浓）水隔板；9—电极（乙）

④ 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 9-5）和有回路隔板（图 9-6）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，适用于小流量的一次脱盐电渗析器；无回路隔板流程短而流道宽，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 9-7），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。

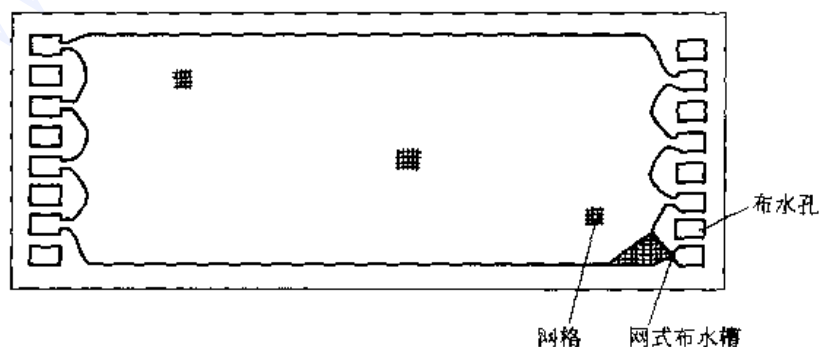


图 9-5 无回路隔板

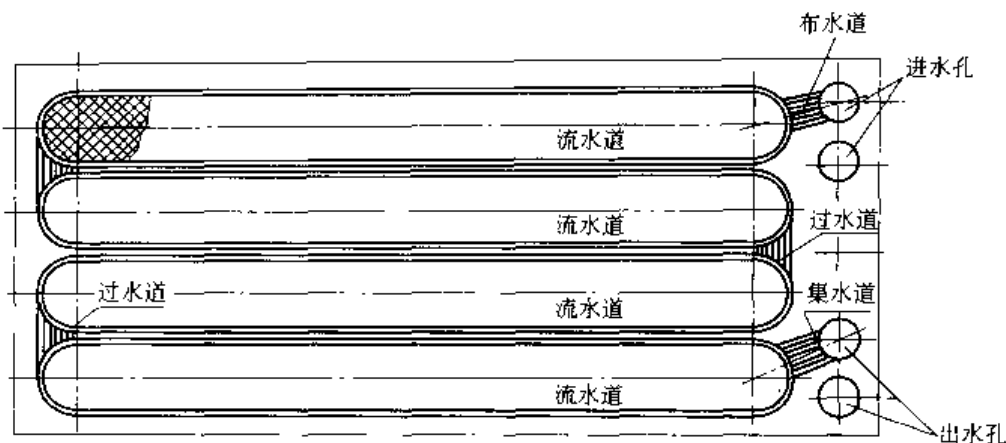


图 9-6 有回路隔板

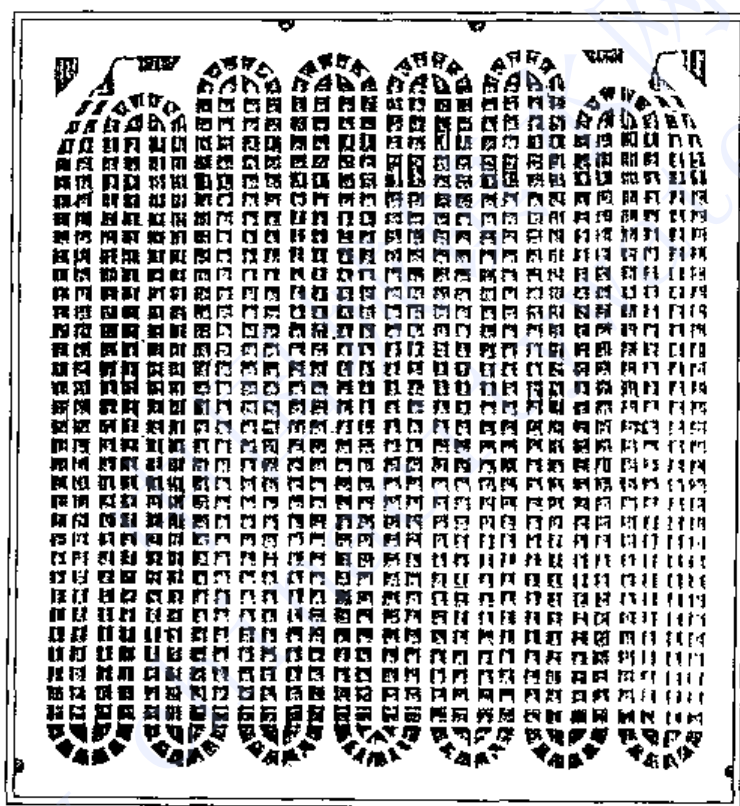
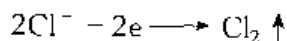


图 9-7 曲折式有回路隔板 (Ionics Inc.)

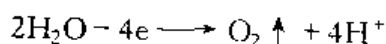
通常，隔板由非导体和非吸湿材料制成。这类材料要有一定的弹性，保证有良好的密封性能和绝缘性能。常用材料有天然或合成橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯等。均相离子交换膜较薄，弹性差，以选配天然橡胶或合成橡胶隔板为宜。异相离子交换膜较厚，弹性好，通常配以聚氯乙烯或聚丙烯等隔板。国产聚丙烯隔板由 95% 聚丙烯加 5% 的聚乙烯制成。

2. 电渗析电极

天然水脱盐的电极反应通常为：



阳极反应：





阴极反应：
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$$

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范围见表 9-3。

表 9-3 不同电极材料的适用水质^[5,6]

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	限制较少	无
石墨	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 引起氧化损耗	Cl ⁻ 越高损耗越少	广泛	无
不锈钢	Cl ⁻ 有穿孔腐蚀作用	NO ₃ ⁻ 、HCO ₃ ⁻	Cl ⁻ < 100 mg/L 的 SO ₄ ²⁻ 和 HCO ₃ ⁻ 水型	无
铅	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ 越高越好	少 Cl ⁻ 的 SO ₄ ²⁻ 水型	Pb ²⁺

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，仍应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极调压硅整流器，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、电导仪及其它水质分析仪器。

(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。

二、电渗析器的组表

1. 电渗析器的组表方式

几个常用术语

膜对——有阴膜、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，前后两极共同的电极。

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，也说是仅有一级，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成含有 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于这种组装。

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 9-8 所示。

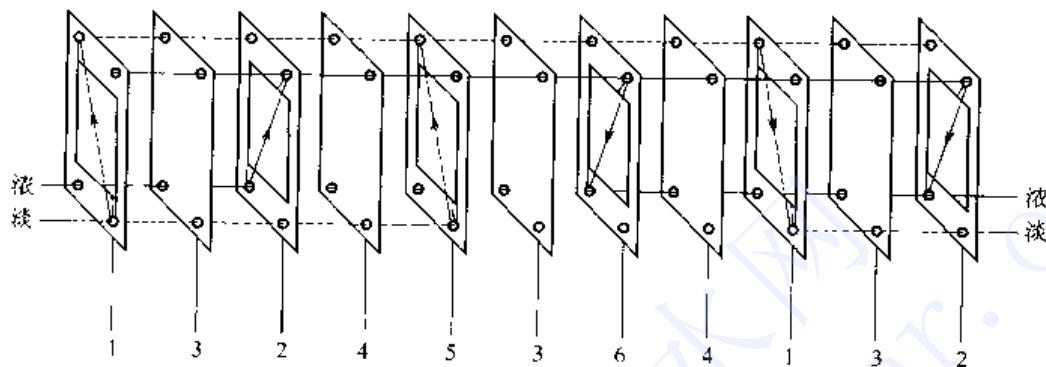


图 9-8 电渗析内水流倒向示意图

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—三孔浓水改向隔板

2. 电渗析器的安装方式

安装方式有立式（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的，无回路隔板大多数是立式安装的，一般认为立式的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。

三、国产电渗析器的规格和性能

规格和性能见表 9-4，表 9-5，表 9-6。

表 9-4 DSA 型电渗析器规格和性能

型号及规格 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
组装膜对数/对	250	500	750	200	400	600	800
产水量 ^② /(m ³ /h)	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
外型尺寸/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(一)			91S430(二)			
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 ^①	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极水在离子浓度不高于 100 mg/L 的情况下；

② 表 9-4、表 9-5、表 9-6 中电渗析脱盐率和产水量的数据是指在 2000 mg/L NaCl 溶液中，25℃ 下测定的数据。



表 9-5 DSB 型电渗析器规格和性能

规格及型号 项 目	DSB II		DSB IV			
	1×1/200	2×2/300	1×1/200	2×2/300	2×4/300	3×6/300
组装膜对数/对	200	300	200	300	300	300
组装形式	一级一段	二级二段	一级一段	二级二段	二级四段	三级六段
产水量 ^② /(m ³ /h)	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
外型尺寸/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
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	400×1600×0.5		400×800×0.5			
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、②见表 9-4 注。

表 9-6 DSC 电渗析器规格和性能

型号及规格 项 目	DSC I			DSC IV		
	1×1/100	2×2/300	4×4/300	1×1/100	2×2/200	3×3/240
组装膜对数(对)	100	300	300	100	200	240
组装形式	一级一段	二级二段	四级四段	一级一段	二级二段	三级三段
产水量 ^② /(m ³ /h)	25~28	30~40	18~22	1.8~2.0	1.5~2.0	1.4~1.8
脱盐率 ^② /%	28~32	45~55	75~80	50~55	70~80	85~90
工作压力/kPa	80	120	200	120	160	200
外型尺寸/mm	940×9600 ×2150	1550×9600 ×2150	1600×9600 ×2150	960×620 ×900	960×620 ×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			400×805×1.0		
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(不锈钢、钛涂钉)			石墨(不锈钢、钛涂钉)		

①、②见表 9-4 注。

第五节 极化和极限电流密度

一、极化现象和极限电流密度经验式

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

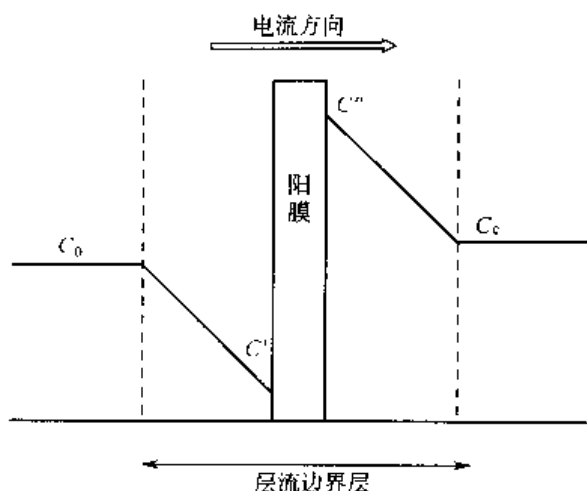


图 9-9 阳膜两侧边界层中的浓度分布

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，如图 9-9 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。极化现象造成的后果是：

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（如图 9-10 所示），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；

③ 极化严重时，淡水呈酸性。

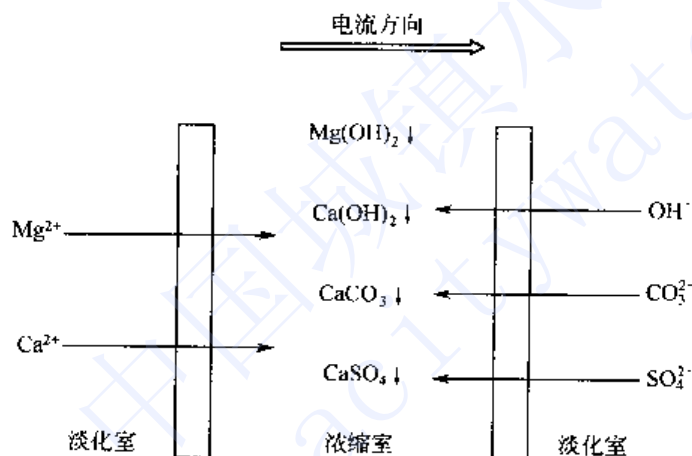


图 9-10 极化沉淀示意图

在电渗析器的运行过程中，应当防止发生极化。

C_0 、 C_c 表示淡水室、浓缩室浓度， C' 、 C'' 表示淡水室、浓缩室膜-液界面浓度。

2. 极限电流密度经验式 (Wilson 经验式)

推算极限电流密度主要有 Wilson 与 Mason-Kirkham 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^[7]：

$$i_{lim} = kvC_m$$

式中 i_{lim} ——极限电流密度，mA/cm²；

v ——淡水流速，cm/s；

C_m ——淡水进出口平均对数浓度，meq/L；

$$C_m = \frac{C_{di} - C_{do}}{\ln \frac{C_{di}}{C_{do}}}$$

k ——水力学常数。



由于推导过程中做了很多假设,实践中发现有较大的偏差。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:

$$I_{\text{lim}} = k C_{\text{di}}^m v^n$$

式中, m 为浓度指数 (一般为 0.95~1.00); n 为流速指数 (一般为 0.5~0.7)。

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^[8]。

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、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、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。

不均匀价型。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 - 1×1/200 型电渗析器 (见表 9-4),在 25℃ 下,极限电流的表达式为:

NaCl 水型

$$I_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.5446 C_m^{0.958} v^{0.66} \quad (9-21)$$

碳酸氢盐型

$$I_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3^-} = 0.2893 C_m^{0.958} v^{0.658}$$

上两式 I 为电流强度 (A); C_m 为淡水进出口平均对数浓度 (meq/L); v 为淡水流速 (cm/s); NaCl 水型

$$I_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.00593 C_{\text{di}}^{0.958} v^{0.66}$$

碳酸氢盐型

$$I_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3^-} = 0.0047 C_{\text{di}}^{0.958} v^{0.658}$$

上两式 C_{di} 为淡水进水浓度 (mg/L)。

水温对极限电流也有明显的影响。在我国水处理用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:

$$f = 0.987^{T_0 - T}$$

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,℃;采用本节的经验式或数据时取 25℃;

T ——设计运行的水温,℃。

根据用 NaCl 水型作出的极限电流表达式,在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。

在测试和进水浓度 C 条件相同的情况下,天然水型的极限电流与 NaCl 水型的极限电流



的比值称为水型系数。定义水型 Φ_{AB} 系数。

$$\Phi_{AB} = \left(\frac{I}{C} \right)_{\text{lim}}^{\text{AB}} / \left(\frac{I}{C} \right)_{\text{lim}}^{\text{NaCl}}$$

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天然水的水型系数，见表 9-7。

表 9-7 常温下的极限电流水型系数参考数据

水 型	NaCl	I - I 价型	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：

$$I_{\text{lim}} = k C_m v^n f \Phi$$

二、V-A 曲线法测定极限电流

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，必须分级进行试验。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 0.2 mm 的铜片，使铜片与离子交换膜接触的有效面积不少于 0.5 cm²，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 2~4 h，每对膜施加电压在 0.5 V 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。

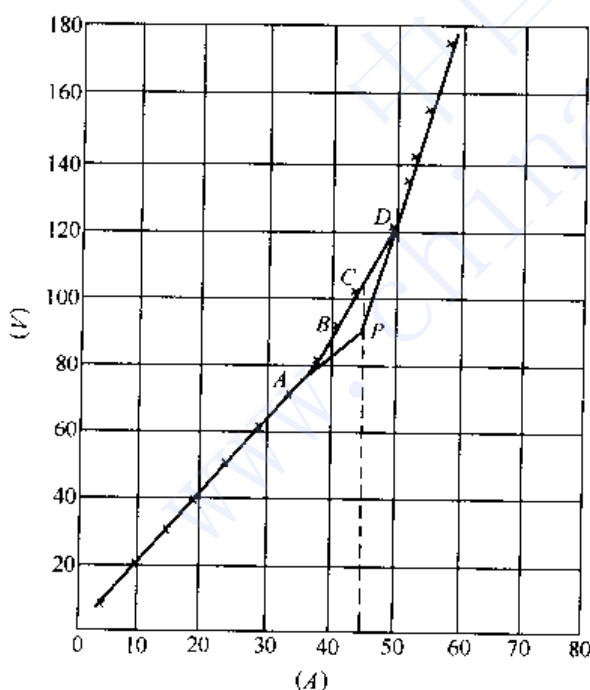


图 9-11 V-A 曲线图

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 0.1~0.2 V，以后每次升高电压的量控制在 0.1 V 左右。两次调压的时间间隔应为淡水在隔室停留时间的 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 2 V 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 9-11 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 9-11 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 B 点或 A 点选作极化点。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。



第六节 电渗析工艺计算

一、基础计算式

(一) 流速和流量

一个淡水隔室的流量为：

$$F_d = 10^{-3} t \cdot W \cdot v$$

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，可以用下式分段计算淡水隔室的水流速度：

$$v = \frac{10^6 Q}{3600 N t W} = \frac{278 Q}{N t W}$$

在以上 3 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 ——一个淡水隔室的流量，L/s；

Q ——一段膜堆的流量，m³/h；

N ——一段膜堆的组装膜对数。

(二) 脱盐率

$$\epsilon = \frac{C_{di} - C_{do}}{C_{di}} \times 100\%$$

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。

(三) 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当量数与通过膜堆的电化当量数之比。

$$\eta = \frac{ZQ(C_{di} - C_{do})F}{IN}$$

式中 Z ——离子电价数；

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 ——电流强度，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：

$$\eta = \frac{Z26.8Q(C_{di} - C_{do})}{NI}$$

式中， Q 为淡水流量 (m³/h)； C_{di} 、 C_{do} 单位为 mmol/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。

(四) 直流耗电

$$W = \frac{UI}{Q_d} 10^{-3}$$

式中 W ——直流耗电， $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ；

Q ——淡水流量， L/s ；

U ——施加膜堆直流电压， V ；

I ——施加电流强度， A ；

Q_d ——电渗析产水量， m^3/h 。

二、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。膜对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、制备纯水或高纯水时用电渗析预脱盐就采用这种流程。

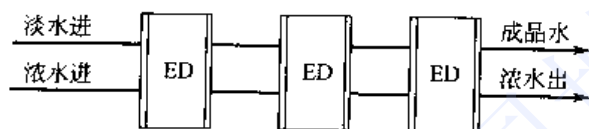


图 9-12 多级连续式脱盐流程

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 9-12 所示。淡水给水经多台单级或多台多级串联的电渗析器后，一次脱盐达到给定的脱盐要求，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，常采用定电压操作。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。

(3) 部分循环脱盐流程 部分循环脱盐流程如图 9-13 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。

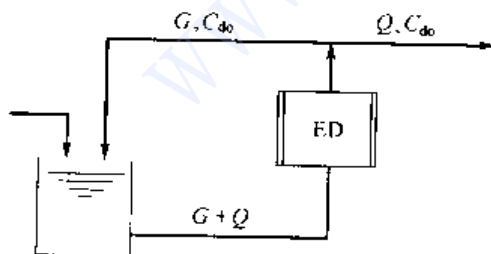


图 9-13 部分循环式流程

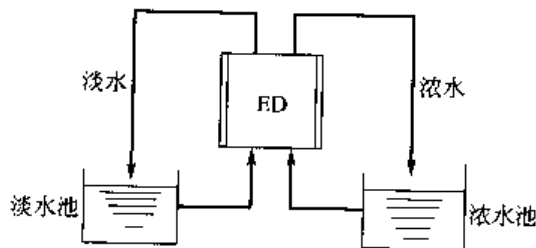


图 9-14 循环式流程

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。

(4) 循环式脱盐流程 循环式脱盐流程如图 9-14 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。当循环脱盐到给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。

三、流程设计计算

(1) 一次式脱盐流程

对于一极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 。

$$N = \frac{1000Q}{tWv}$$

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 。

$$N = \frac{z(C_{di} - C_{do})QF}{\eta i A_p}$$

式中 z ——离子电价数;

Q ——淡水流量, L/s;

C_{di} 、 C_{do} ——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, mA/cm²;

A_p ——单张膜的有效通电面积, cm²。

(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 , 要求脱盐系统的总脱盐率为 ϵ , 则串联级数 n 可按下式计算:

$$n = \frac{\lg(1 - \epsilon)}{\lg(1 - \epsilon_p)}$$

(3) 部分循环脱盐流程 部分循环脱盐流程如图 9-13 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 的增加而减低; 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} 。从物料平衡可给出下式计算式:

电渗析器进水浓度

$$C_{di} = \frac{C_R Q + C_{do} G}{Q + G}$$



回流量

$$G = Q \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_p(1 - \varepsilon)}$$

以上 3 式各种流量取相同单位, 同样各种浓度也取相同单位。

(4) 循环式脱盐流程 循环式脱盐过程中, 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:

$$N = \frac{(C_{di} - C_{do}) Q F}{\eta i_m A_p}$$

其中

$$i_m = \frac{i_1 - i_n}{\ln \frac{i_1}{i_n}}$$

上式中, 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。

第七节 电渗析脱盐场地设计

一、原水的利用

(1) 设计水量

① 电渗析装置产水量。电渗析装置的产水量由下式确定:

$$Q_p = r_1 r_2 r_3 Q'_p$$

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_2 ——温度系数, 采用表 9-8 的经验数据;

r_3 ——自用水量, 包括膜堆清洗、倒极、泄漏等用水, 取 $r_3 = 1.05$ 。

表 9-8 温度系数经验数据 (设 20℃ 时 $r_2 = 1$)^[9]

20℃ 的脱盐率/%	温度/℃	5	10	15	20	25	30	35	40
51.5		1.36	1.2	1.08	1	0.90	0.84	0.77	0.71
59		1.23	1.14	1.06	1	0.94	0.87	0.80	0.75
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系统设计以外, 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。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。

$$Q_0 = (Q_p + Q_c + Q_e) \times \alpha$$

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 ；

α ——预处理设备自用水量系数，一般取 $\alpha = 1.05 \sim 1.10$ 。

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：

$$K = \frac{Q_p}{Q_p + Q_c + Q_e} \times 100\%$$

(2) 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，则原水回收率仅为40%左右。提高原水回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流速，若极水排放量不够，仍需从极水池排出少量浓水。

如图9-15所示，浓水池中的浓度 C 由下式计算：

$$C = \frac{(Q_1 \epsilon + Q_2 + Q_3) C_0}{Q_2 + Q_3}$$

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, $Q_2 + Q_3$ 为浓水总排放量, Q_3 有时可取为 0。

若定义浓缩倍率

$$B = \frac{C_c}{C_0}$$

式中 C_c ——浓水出水浓度, mg/L;

C_0 ——原水浓度, mg/L。

则

$$B = 1 + \frac{Q_1}{Q_2 + Q_3} \frac{Q_1}{C_0}$$

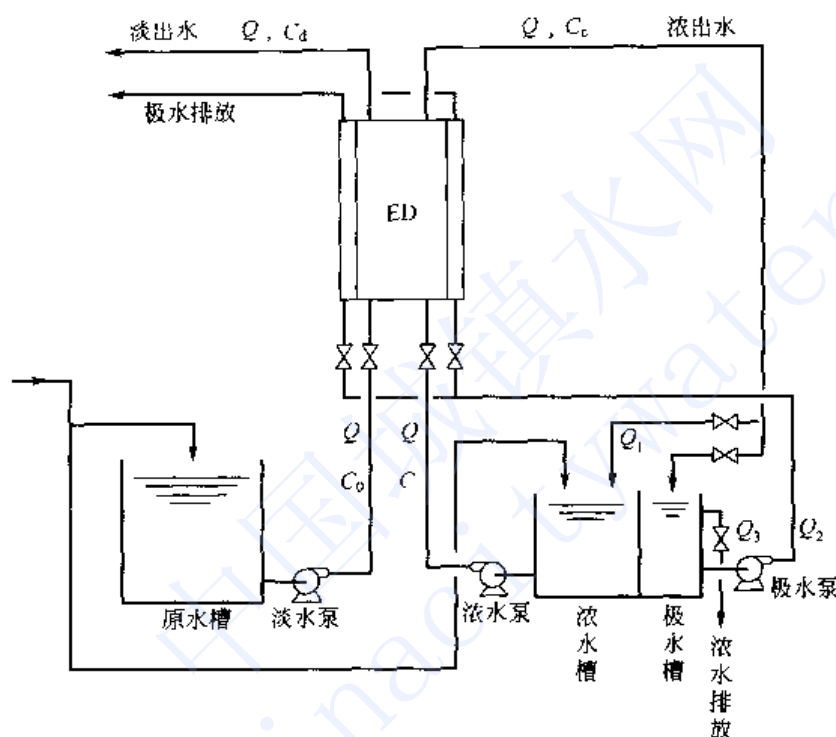


图 9-15 浓水部分循环系统示意图

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有腐蚀倾向。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, 可通过降低脱盐率或增加浓水排放量来减少 LSI。在预处理中除 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 暂时成为稳定的胶状体, 使 CaSO_4 的溶解度积由 $K_{sp} \leq 1.9 \times 10^{-4}$ 提高到 $K_{sp} = 10 \times 10^{-4}$ 。六偏磷酸钠的加入量为 5~10 mg/L。

(3) 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。极水流速一般选取在 20~40 cm/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 50 cm/s 以上。使用板状电极时, 常增设湍流促进器。减小极框的厚度或减少极水的排放量, 并可降低极区电压。

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 (见图 9-15)。

③ 采用阴极水单独循环的方式, 常向极水中加入 HCl 或 H₂SO₄, 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 O₂ 与阴极排出的 H₂ 积累到一定的浓度, 遇明火即可爆炸, 加之考虑 Cl₂ 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以及采用废气吸收措施。

二、电渗析进水水质要求

为防止膜堆污染与堵塞, 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水水质指标:

- | | |
|------------|--|
| (1) 水温 | 5~40 ℃ |
| (2) 耗氧量 | <3 mg/L (KMnO ₄ 法) |
| (3) 游离氯 | <0.2 mg/L |
| (4) 铁 | <0.3 mg/L |
| (5) 锰 | <0.1 mg/L |
| (6) 浊度 | <3 mg/L (1.5~2.0 mm 隔板 ED)
<0.3 mg/L (0.5~0.9 mm 隔板 ED) |
| (7) 淤塞密度指数 | SDI<3~5 (ED)
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, 称压罐内采用孔径 0.45 μm 直径 47 mm 的微孔滤膜。在测试系统中通入氮气, 保持在恒压 0.21 MPa 下过滤原水, 记下初始滤出 500 mL 所需时间 t_0 , 保持继续滤水, 待 10 min (含 t_0) 以后, 再继续滤出 500 mL 水样的时间 t_{10} , 用下式计算 SDI:

$$SDI = \left(1 - \frac{t_0}{t_{10}}\right) \times \frac{100}{10}$$

三、预处理系统

预处理方式的选择应该考虑原水的来源。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 0.1~0.5 mg/L。地表水和地下水预处理后, 当采用 0.5~0.9 mm 隔板电渗析器时, 在进入电渗析器以前应通过 10~20 μm 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滤筒式过滤器。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 作为一级过滤的是砂滤器或无阀滤池, 作



为二级过滤的是精密滤器、微孔管过滤器等。这种系统用在地下水水质较浑、悬浮物较多的情况下。

(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，活性炭用来除去原水中的有机物，之后的过滤器可以是砂滤或精密过滤，防止活性炭细微颗粒等机械杂质进入电渗析器。美国、日本等以次一级生物处理厂流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 ，曝气、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，含铁及高暂时硬度的水。

(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 190 mg/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，此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^+ ，电渗析极限电流可以提高，在电渗析器内不产生水垢。有的脱盐厂，地下水在进入离子交换之前，设有沉淀池以除去水中的细沙等杂质。

(9) 河水→凝聚、沉淀→过滤→电渗析 此种系统用于水质较清，有机物含量不多的水源，主要除去水中的悬浮物及胶体。

(10) 河水→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。凝聚、沉淀和过滤除去水中的大部分悬浮物及胶体，活性炭吸附去水中的有机物，用精密过滤除去水中的细小悬浮物。

(11) 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，水中的有机物加氯使其氧化分解。

四、电渗析脱盐场地的布置

脱盐场地包括由电渗析器组成的脱盐部分、原水吸收和预处理部分、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（和盐、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 $200 \sim 300 \text{ m}^3/\text{d}$ 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



于选用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它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联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。两台电渗析器之间若取直管连接, 距离可取 0.4~0.6 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 0.9~1.1 m。系列之间的距离可取电渗析器的高度(不含支座高度)的 1.5~2.0 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 2.0~3.0 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保持大约 0.8~1.0 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 1.0~1.3 m, 非通行通道不应小于 0.4 m。

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 2.0 m, 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 0.20 MPa。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 mm×1600 mm 的电渗析器, 一般一个串联组含电渗析器为 3~4 台, 采用 800 mm×1600 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。开泵时此阀门应是开启状态, 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, 通常采用聚氯乙烯或 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(和盐、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并部分部件。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) 预处理部分 从原水开始, 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，室外塑料接管不得暴晒，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，钢壳过滤器普遍采用衬胶处理。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、喷抹树脂的方法。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，管道数量少，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，一般供电电流都低于极限电流值。使用并联多台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，最好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。

五、电渗析器的稳定运行措施

① 严格进行原水预处理，使之达到电渗析器的进水水质指标。

② 控制工作电流低于极限电流。

③ 定期倒换电极极性。倒换电极的时间间隔一般为 2~8 h。常采用降压后倒换电极。倒换电极的极性，改变浓、淡室的作用，可以有效地减轻膜及阴极上的水垢。一般水垢首先沉淀在浓水室的阴膜表面上。倒换电极后，浓水室、淡水室也相应倒换，使水垢成不稳定状态，易冲掉，而起到减轻结垢的作用。

④ 频繁倒换电极。频繁倒极工艺对高硬度苦咸水脱盐能有效地防止极化污垢的积累，运行稳定，水回收率可以提高。



⑤ 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1~2 h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值相等为止。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。

⑥ 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30~60 min,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。

碱洗后如进行酸洗,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。

⑦ 为防止阴极室和膜堆结垢,可在阴极室和浓水流(池)中连续定量地加盐酸,使pH值达到4~6。

⑧ 当原水硬度较高时,钙镁离子易和氢氧根或硫酸根结合,在电渗析器内部生成水垢,影响电渗析运行效率,可考虑预软化以去除硬度。对高矿化度的苦咸水,预软化更为重要。

⑨ 定期拆槽清洗膜堆和电极。采用倒极、碱洗和酸洗等不能恢复除盐率时,应把电渗析器拆开清洗,重新组装。一般1年电渗析器需要拆洗一次。

第八节 频繁倒极电渗析装置(EDR)

美国 Ionics 公司将其开发的10~30 min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^[10,11] (Electrodialysis Reversal),为了与我国常规倒极电渗析有所区别,已通称为频繁倒极电渗析,EDR具有如下优点。

① 每小时3~4次破坏极化层,可以防止因浓度差极化引起的膜堆内部沉淀结垢。

② 在阴膜朝阳极的面上生成的初始沉淀晶体,在没有进一步生长并附着在膜而上以前,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动方向频繁倒换,减轻了黏泥性物质在膜面上的附着和积累。

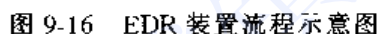
④ 可以避免或减少向浓水流中加酸或防垢剂等化学药品。

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。

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。所以水流要以电动阀或电磁阀控制。图9-16为多级连续式EDR装置流程图。经前级预处理的原水,由给水泵打入10 μm的精密过滤器,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,电渗析阳极出水和阴极出水混和后排放极水箱,在极水箱中和后排放。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。



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, 15 min 倒换一次电极, 倒换时间为 90 s, 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。即是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 15~30 min 之间。我国研制的小型纯水 EDR 装置, 倒极周期在 15~60 min 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时间, 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, 新的阳极为原来的阴极。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杂质。为了使阳极水酸



性更强，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，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。阴极水总是稳定流动的。由于阴极沉淀可以自身消除，极室可以设计得很薄，厚度 3 mm 就可以了。所以阴极水流速度较高，这又便于冲击出沉淀物。EDR 的极水用量为原水的 5% 左右。

第九节 西沙电渗析海水淡化装置

淡水日产量为 200 m^3 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→饮用水。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 35000 mg/L 的海水脱至 500 mg/L ；
- ② 电渗析器的运行稳定性依靠选用合理的操作参数控制，运行过程中不加任何化学药品；
- ③ 根据饮用卫生的要求，安装了脱硼离子交换设备，将淡水含硼量由 4.7 mg/L 降至 0.5 mg/L 以下，是世界上唯一配有脱硼设备的海水淡化现场。

一、脱盐流程

西沙日产 200 m^3 淡水电渗析海水淡化装置流程^[12]如图 9-17 所示。

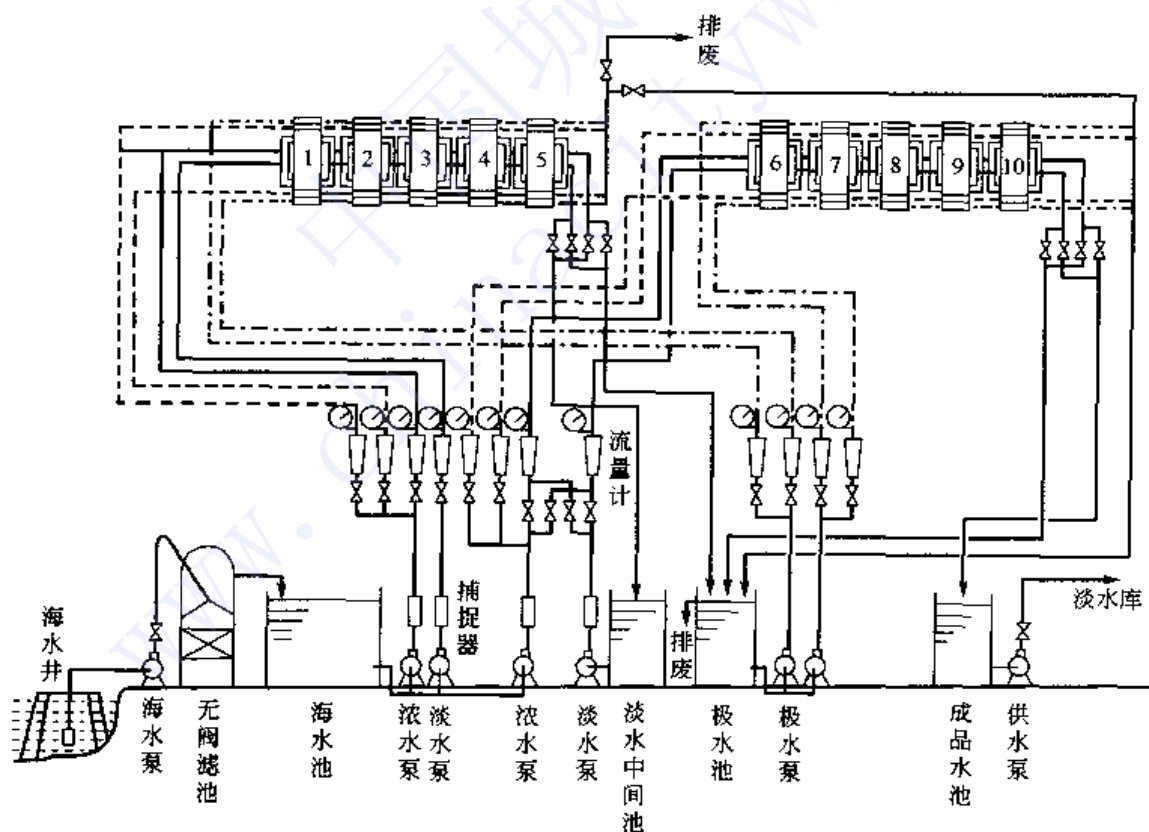


图 9-17 西沙日产 200 m^3 淡水电渗析海水淡化工艺流程图

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 9-9。



表 9-9 无阀滤池主要技术参数

过滤面积	$2.1 \times 2.1 \text{ m}^2$	反冲洗周期	72 h
产水量	$40 \text{ m}^3/\text{h}$	反冲洗时间	4 min
滤速	10 m/s	反冲洗强度	$15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
填料高度	400 mm(石英砂粒度 0.5~1.0 mm)	进水浊度	$< 25 \text{ mg/L}$
	300 mm(无烟煤粒度 1.2~1.6 mm)	滤出水浊度	$< 2 \text{ mg/L}$

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菌藻。

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 9-10。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。保护框水无单独水泵供水,而是由浓水泵分出部分海水分两路通过流量计进入 1~5 级的保护框,走向与极水相同。当第 5 级淡水出口浓度为 4000 mg/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、框水均回流到极水池,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。浓水、极水和框水的走向均与第一组相同。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,再由供水泵送到容量 500 m^3 的淡水水库。

表 9-10 西沙淡化装置电渗析器技术参数

类 型	压滤式,立式放置	类 型	压滤式,立式放置
组装形式	一级一段	隔板细节	外型 $0.4 \times 1.60 \text{ m}^2$,有效面积 0.484 m^2
组装膜对数	I 组 300 对,II 组 200 对	膜间距	0.93 mm
隔室流速	I 组 2.87 cm/s ,II 组 4.0 cm/s	离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜
隔板形式	PP 材料,无回路填双层编织网	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 $25 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$,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 A 点取值)。脱盐范围在 $35000 \sim 500 \text{ mg/L}$,脱盐流程只需 8 台电渗析器就可以了。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 $35000 \sim 8000 \text{ mg/L}$,极限电流很高,一般不需要考虑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,不仅可以保证脱盐率,而且还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,应求得较高得脱盐率,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 5 台电渗析器采用 200 对组装，就是基于以上考虑。若与第一组也组装成 200 对相比，在相同脱盐率下，电流密度降低 1/3。该流程上除后两台电渗析器操作电流取极限电流的 95% 以外，其余各台都远离极限操作电流。

从进水压降考虑，一个串联组水头损失一般以不超过 0.15 MPa 为好。同时考虑到电渗水迁移所造成的层间浓、淡水压力不平衡，以串联 5 台较佳。经试验和推算，组装单台为 200 对膜的电渗析器，5 台串联，在末台的出口流量为 $8.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 时，层间流速约 4 cm/s ，单台压降 $0.025 \sim 0.030 \text{ MPa}$ ，总压降 $0.12 \sim 0.15 \text{ MPa}$ ，所以在这种低流速情况下，串联 5 台是允许的。

在运行中还采用高流速冲刷电极，每 24 h 倒换一次电极极性的措施，所以运行过程中不需要加酸，也能保证稳定运行。

各台电渗析器采用不同的操作电流。第 1~3 台、4~5 台、6~7 台、9~10 台各由一台整流器供电。第 1~8 台的出水浓度由手动调节电流控制。第 9~10 两台，使用盐量计、调节器、可控硅整流器组成浓度自控系统，自动调节电压，使产品水浓度控制在 $450 \sim 550 \text{ mg/L}$ 。

西沙淡化站已运行多年，其间大修过一次，运行数据见表 9-11。

表 9-11 西沙海水淡水装置运行数据

组别	台别	电流 /A	电压 /V	压力/MPa				流量/(m^3/h)				含盐量/(mg/L)		水温 /℃
				淡水	浓水	极水	框水	淡水	浓水	极水	框水	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	1090	
	9	9.5	60									1090	710	
	10	7.0	60					8.4		7.1		710	450	

二、脱硼

海水中的硼主要以正硼酸的形式存在^[13]。大洋海水含硼量平均为 4.6 mg/L 。近海由于受地表水影响含硼量较低，如青岛大公岛海域含硼为 3.9 mg/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 9-12，表 9-13）。从表 9-13 可以看出，西沙海水淡化站电渗析淡化水含硼 4.6 mg/L 。除硼、溴在我国饮水卫生标准中未提出外，其它微量元素都符合饮水卫生标准。

表 9-12 电渗析进出水水质

项 目	原水浓度/(mg/L)	淡水浓度/(mg/L)	浓水浓度/(mg/L)
Na^+	3080	1230	48600
Ca^{2+}	31	10	640
Mg^{2+}	18	7	39
K^+	3.1	1.1	58
Cl^-	1.460	660	21600
HCO_3^-	73	48	437



续表

项 目	原水浓度/(mg/L)	淡水浓度/(mg/L)	浓水浓度/(mg/L)
SO ₄ ²⁻	4250	1640	69600
NO ₃	208	93	3560
TDS(180℃)	9330	3840	148000
pH	9.0	8.4	8.7
Se ²⁺	0.34	0.14	5.2
Si ²⁺	0.30	0.1	6.8
B	15	14	18

表 9-13 西沙电渗析海水淡化装置水质卫生检验数据

项 目	硼/(mg/L)	溴/(mg/L)	氟/(mg/L)	砷/(mg/L)	铅/(mg/L)	锌/(mg/L)
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 4.56 mg/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 2.23~3.32 mg/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 5.74 mg, 其它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 1.0 mg/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 4.6 mg/L 降到 0.5 mg/L 以下。

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工艺流程 (图 9-18)。

564 型树脂理化性能如下:

酸、碱交换容量	2.4~2.7 meq/g(干树脂)	湿真密度	1.07 g/mL
硼交换容量	3.3 mg(B)/mL(湿树脂)	含水量	55%左右
比表面积	16 m ² /g(干树脂)	粒度范围	16~50 目
表观密度	0.74 g/mL(湿树脂)		

主要设备:

稀酸储槽, 聚丙烯制, 容积 850 L;

废酸储槽, 聚氯乙烯制, 容积 1000 L; 1½BA-6 型离心式轻水泵;

25FB-25 型耐腐蚀离心泵;

不锈钢离子交换塔, 内径 0.8 m, 内装 600 L 564 型硼特效树脂;

固碱溶解槽, 碳钢内衬橡胶, 容量 550 L;

稀碱储槽, 聚丙烯制, 容量 1000 L。

输液管道大部分为聚丙烯材料, 固碱采用循环喷射法溶解, 浓硫酸采用喷射吸液泵稀释, 稀酸、碱溶液用耐腐蚀离心泵输送。

进入离子交换塔的吸附原液为电渗析淡化水, 含硼量为 4.6 mg/L, 温度 25~29℃。pH 值为 7.5, 总含盐量 400~600 mg/L。电渗析淡化水由清水泵以 8 m³/h 的流量打入固定

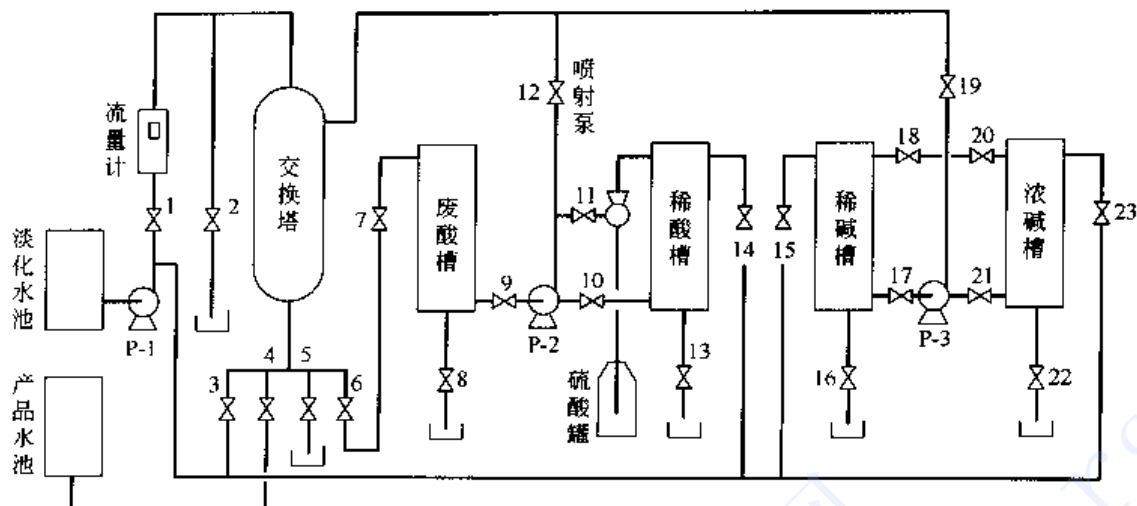


图 9-18 脱硼系统流程图

- 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—正洗水排出阀；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

床离子交换塔顶部，顺溜而下，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 0.5 mg/L 为穿透点，每隔 5 h 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 0.5 mg/L 时，停止进水，进行再生操作。

图 9-19 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 0.5 mg/L 穿透点时，处理水量可达 625 床体积，与小试试验结果一致，与美国 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的小试试验结果相同。

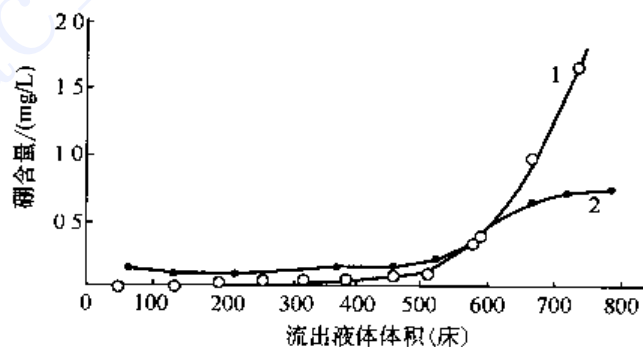


图 9-19 吸附硼的曲线

1—第一周期；2—第二周期

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。由于树脂含有胺基，用酸再生时每个胺基得到一个质子，所以还必须用碱中和胺基上的质子，恢复自由胺基的形式，才能恢复树脂对硼的交换能力。1 L 564 树脂需要 50 g H_2SO_4 和 40 g NaOH 再生，洗脱液中硼的最高浓度接近 2 g/L 。再生过程中酸、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 1 mol/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水排出硫酸，流出液的酸度较高部分接收在废酸槽中，其余排入废液池，当流出液的 pH 值为 $2 \sim 3$ 时，停止进水，将 1 mol/L NaOH 溶液送入离子交换塔，使树脂恢复游离胺基，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 2 min 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海中，这样还可节省部分的再生用硫酸。再生时的碱液流出液，高浓度部分接受储存，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。

单床离子交换脱硼的综合工艺条件列在表 9-14。

表 9-14 单床离子交换脱硼工艺条件

产水能力/(m ³ /h)			8.0
树脂体积/m ³			0.6
交换柱内径/m			0.8
树脂层高度/m			1.2
周期时间/h			46.7
每周期处理水量/m ³			375.0
再 生	反洗	用水量/m ³	1.2
		流量/(m ³ /h)	6.0
		时间/min	12.0
	洗脱	耗 1 mol/L 硫酸量/m ³	0.3
		流量/(m ³ /h)	3.0
		时间/min	6.0
	排酸	用水量/m ³	1.2
		流量/(m ³ /h)	3.0
		时间/min	24.0
	碱中和	耗 mol/L 氢氧化钠量/m ³	0.6
		流量/(m ³ /h)	3.0
		时间/min	12.0
	排碱	用水量/m ³	2.4
		流量/(m ³ /h)	3.0
		时间/min	48.0
一周期总时间/h			48.4
年工作周期数(按 300 d)			146.3
一周期得水率/%			>98.0
一年净得水量/m ³			54862.0

参 考 文 献

- 1 张维润等著. 电渗析工程学. 北京: 科学出版社, 1995
- 2 Winwton Ho W S, Sirkar K K (eds). Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhol, 1992
- 3 Donnan F G. The Theory of Membrane Equilibrium in Presence of a Non-dialyzable Electrolyte. Z Electrochem, 1911, 17: 572
- 4 Donnan F G, Guggenheim E A. Exact Thermodynamics of Membrane Equilibrium. Z Physik Chemie, 1932, A162: 346~360
- 5 曲敬绪等. 不锈钢在一些溶液中的阳极行为. 水处理技术, 1981, 7 (3): 13~16
- 6 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



- 7 Wilson J R. Demineralization by Electrodialysis. Butterworths. London; Scientific Publication, 1960
- 8 宋序彤, 陈光. 不同水质水温对电渗析极限电流影响的研究. 水处理技术, 1982, 8 (3): 13~26
- 9 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
- 10 Katz W E. The Electrodialysis Reversal (EDR) Process. Desalination, 1979, 28 (1): 31~34
- 11 Katz W E. Desalination by ED and EDR-State-of-the-Art in 1981. Desalination, 1982, 42 (2): 129~132
- 12 Song Shi, et al. Design and field trials of a 200 m³/d sea water desalination by electrodialysis. Desalination, 1983, 46: 191
- 13 宋德政等. 西沙 200 m³/d 脱硼装置的设计和运行. 水处理技术, 1986, 12 (1): 24~26



- 7 Wilson J R. Demineralization by Electrodialysis. Butterworths. London; Scientific Publication, 1960
- 8 宋序彤, 陈光. 不同水质水温对电渗析极限电流影响的研究. 水处理技术, 1982, 8 (3): 13~26
- 9 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
- 10 Katz W E. The Electrodialysis Reversal (EDR) Process. Desalination, 1979, 28 (1): 31~34
- 11 Katz W E. Desalination by ED and EDR-State-of-the-Art in 1981. Desalination, 1982, 42 (2): 129~132
- 12 Song Shi, et al. Design and field trials of a 200 m³/d sea water desalination by electrodialysis. Desalination, 1983, 46: 191
- 13 宋德政等. 西沙 200 m³/d 脱硼装置的设计和运行. 水处理技术, 1986, 12 (1): 24~26