

海水淡化反渗透膜对硼和溴的脱除应用研究

1 前言

利用反渗透技术进行海水淡化并用于生活饮用水、农业灌溉时需要确保水质达到相关水质标准。过去反渗透海水淡化产水会与其它水进行混合，例如中东地区与热法海淡产水混合后满足相应水质要求。但随着反渗透海水淡化技术成为海水淡化最经济的工艺并被广泛采用以来，人们对于技术革新的关注点是如何能以最小的投入对反渗透膜元件和系统进行优化，以满足用户的水质标准。

美国海德能公司的海水淡化膜元件为全球提供约100 万 m^3/d 的淡水。海水中的总溶解固含量（TDS）从墨西哥湾30 000 mg/L到波斯湾的45 000 mg/L。海水中总溶解固含量（TDS）中高成份主要有钠、氯和其它单价和两价的离子，它们都较容易被反渗透膜脱除。但其中约5 mg/L的硼，由于其水合离子大小和带电程度不容易被脱除。脱硼率与水的pH值有关，当pH从8提高到10时，第二级RO产水的硼透过率会降低70%。在某些情况下，一级RO产水中其它离子都会满足生活或灌溉需要，第二级RO系统只是用来脱硼，因此提高了系统的投资和运行成本。一种方式是在第一级海水RO系统中调节pH值，当pH值从8.1提高到8.6时，透硼率可降低40%。这种方式适用于那些对产水硼要求低于1mg/L的项目。这样可以降低第二级RO的系统规模，但第二级还需要加碱来提高脱硼率。

本文讨论采用不同设计时对脱硼成本的影响，对比第一级海水RO和第二级RO加碱的经济性。海水加碱的一个优势是当采用高脱盐率的海水淡化膜时，产水TDS满足要求时就不再需要第二级RO系统；当产水TDS没满足要求时，也可以降低第二级RO系统的加碱量。优化设计主要受脱硼率的影响。目前，大多数海水淡化膜能达到90-93%的脱硼率，美国海德能公司新推出的SWCB在标准测试条件下的脱硼率更高达到95%。

海水RO技术改进的另一个关注点是脱溴率。海水中溴离子含量较低，一般为50-100mg/L，通常不会影响健康。但是溴离子可以和臭氧反应生成溴酸盐——一种潜在致癌物。另外，很多应用是海水RO产水与含氯胺的饮用水混合，有研究发现当溴离子超过0.2mg/L时，会导致氯胺不能保持稳定值。因为溴化物与氯胺反应会生成溴胺，溴胺是更强的氧化性物质且衰减更快。因此，膜技术发展也是要提高脱溴率。本文将列举水厂的实际数据，表明在高水温下脱溴率能达到99.3%。

2. 设计思路

2. 1 降低硼含量

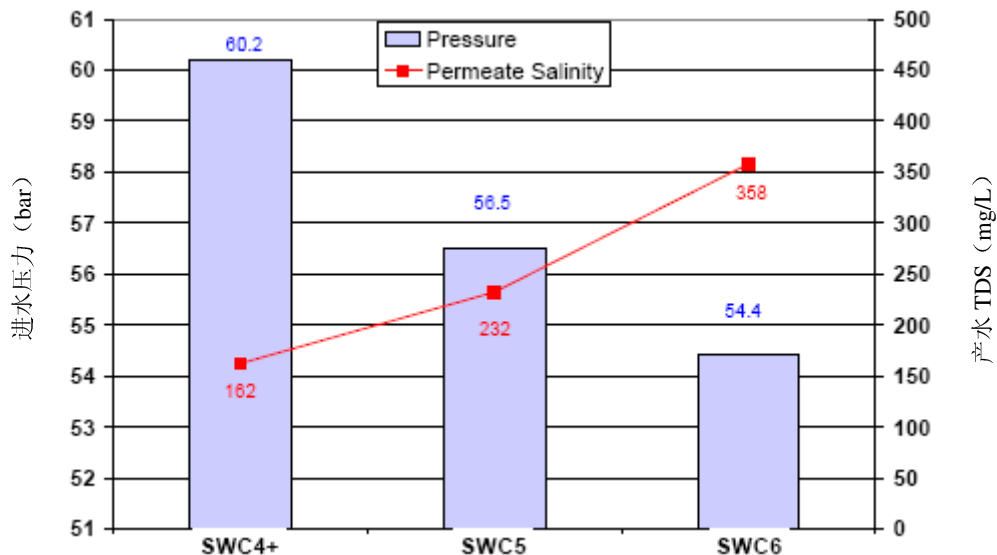
海水RO系统的设计取决于进水含盐量、进水温度范围、产水要求等因素。目前海水淡化RO膜有很多型号，有些侧重于高脱盐率，有些是侧重于高产水量，设计人可根据不同项目的情况进行膜选型。表1列出美国海德能公司提供的部分海水淡化RO膜。

表1 美国海德能公司海水淡化膜元件在标准测试条件下的性能参数

膜特点	膜型号	膜面积, ft ² /m ²	标准产水量, gpd/ (m ³ /d)	公称脱盐率, %	脱硼率, %
高脱盐率	SWC4+	400/37.2	6 500/ 24.7	99.83	93
高脱硼率	SWC4B	400/37.2	6 500/24.7	99.83	95
高产水量	SWC5	400/37.2	9 000/34.2	99.8	92
极高产水量	SWC6	400/37.2	1 2000/45.6	99.8	91

设计人应注意表1中的性能参数是在同样条件下测得的，标准测试条件是在5.5MPa、8%回收率和25℃等。当膜元件在同样产水量和不同压力下运行时，产水水质会有所不同。图1显示同样产水量、排列、回收率和温度条件下运行时，极高产水量的SWC6膜元件产水水质比SWC4+高出120%，但操作压力低0.5MPa。SWC5的运行压力介于两者之间，但产水水质只比SWC4+高出43%。因此，SWC6通常适用于低含盐量和低温运行。

图1 不同膜元件在同样运行条件下的进水压力和产水水质图

 (运行条件：进水TDS 40000mg/L，产水量925m³/h，45%回收率，25℃，7芯装)


为更好地理解优化工艺的影响因素，我们做了一个运行温度在15-35℃的海水淡化系统案例研究。分析模拟的基础参数见表2，系统的产水目标设定为：通过3年运行，产水TDS是200mg/L；B是0.75 mg/L。当一级RO达不到出水要求时，就采用两级RO。在两级RO系统中，设计采用美国海德能公司的专利技术分流式部分两级，即一级产水从膜壳两端出水，低含盐量直接进产水箱，高含盐量部分再进入到第二级系统中。在两级系统中，第二级全部采用大膜面积的ESPA MAX。第二级膜数量取决于最高温度下达到产水水质要求所需要的膜数量。

参数	数值	参数	数值
进水TDS (mg/L)	39000	产水TDS (mg/L)	200
进水B (mg/L)	5.3	产水B (mg/L)	0.75
产水量(m ³ /h)	22000	回收率(%)	一级45；二级90

膜运行时间 (年)	3	膜元件数/膜壳	7
泵效率 (%)	83	电机效率 (%)	93
能量回收装置效率 (%)	97		
一级水通量 (lmh)	13.8	二级水通量 (lmh)	34
碱价格 (\$/kg)	0.616	电费 (\$/kwhr)	0.06

在所有计算中都考虑了海水RO系统中有能量回收装置。能量回收计算时采用IMSDesign2009来模拟, 设定最大压差1bar、泄漏率1%、混合比为6%。这导致进水含盐量从38000mg/L升高到39000mg/L, 例如下面的模拟计算结果。

Hydranautics Membrane Solutions Design Software, v. 2009

12/6/2000

SPLIT PARTIAL TWO PASS WITH Pressure/Work Exchanger

RO program licensed to:		Blended flow:	22200.0	m3/d
Calculation created by:		Permeate flow:	1350.00	m3/d
Project name:	Med Water	Raw water flow:	44550.0	m3/d
HP Pump flow:	1862.5			
	62.5			
	m3/hr			
Feed pressure:	66.3	Permeate recovery:	50.0	90.0 %
Feedwater Temperature:	15.0	Total system recovery:		49.8 %
Feed water pH:	8.0	Element age:		3.0 years
Chem dose, ppm, ppm	0.0	Flux decline % per year:	7.0	5.0
		Salt passage increase, %/yr:	10.0	5.0
Average flux rate:	13.9	Feed type:	Seawater - well	
	32.8			
	lm2hr			

Stage	Perm. Flow m3/hr	Flow/Vessel Feed m3/hr	Conc m3/hr	Flux l/m2-hr	Beta	Conc.&Throt. Pressures bar	Element Type	Elem. No.	Array
1-1	931.2	7.2	3.6	13.9	1.02	65.4 0.0	SWC5	1806	258x7
2-1	42.8	15.6	4.9	37.4	1.24	11.1 0.0	ESPA2+	28	4x7
2-2	13.5	9.9	3.1	23.5	1.19	9.6 0.0	ESPA2+	14	2x7

Ion	Raw water mg/l	Adjusted Water mg/l	Feed water mg/l	Permeate mg/l	Concentrate mg/l	ERD Reject mg/l
Ca	410.0	408.7	421.5	0.458	842.5	816.8
Mg	1337.0	1332.7	1374.5	1.493	2747.3	2663.5
Na	12000.0	11966.5	12340.6	64.714	24603.8	23855.2
K	229.0	228.4	235.5	1.546	469.2	454.9
NH4	0.0	0.0	0.0	0.000	0.0	0.0
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
CO3	15.5	15.6	16.1	0.008	32.2	31.2
HCO3	150.0	149.6	154.2	1.211	306.9	297.6
SO4	2802.0	2793.1	2880.8	3.132	5757.6	5582.0
Cl	21000.0	20944.0	21599.1	94.469	43074.9	41763.6
F	0.0	0.0	0.0	0.000	0.0	0.0
NO3	0.0	0.0	0.0	0.000	0.0	0.0
B	5.30	5.36	5.50	0.751	10.10	9.8
SiO2	4.0	4.0	4.1	0.01	8.2	8.0
CO2	0.93	0.94	0.94	0.89	0.00	0.94
TDS	37952.8	37847.9	39032.1	167.79	77852.5	75482.5
pH	8.0	8.0	8.0	8.7	8.6	

	Raw water	Feed water	Concentrate
CaSO4 / Ksp * 100:	22%	23%	55%
SrSO4 / Ksp * 100:	0%	0%	0%
BaSO4 / Ksp * 100:	0%	0%	0%
SiO2 saturation:	3%	3%	7%
Langelier Saturation Index	0.93	0.95	2.12
Stiff & Davis Saturation Index	0.03	0.05	1.14
Ionic strength	0.75	0.77	1.54
Osmotic pressure	27.0 bar	27.7 bar	55.3 bar
H.P. Differential of Pressure/Work Exchanger:	1.0 bar	Pressure/Work Exchanger Leakage:	1 %
Pressure/Work Exchanger Pump Boost Pressure:	2.0 bar	Volumetric Mixing:	6 %

为优化膜元件的选型, 分析时也考虑了B的脱除情况。不仅如传统方式在第二级加碱提高脱硼率, 也在第一级加了碱。图2-5是计算结果。

首先我们先按目前海水淡化厂的方式只在第二级系统中加碱, 见图2。当采用SWC4+

时，所需的第二级系统产水量比SWC6小得多，15℃时不需要第二级RO系统；25℃时只需要900m³/d，因为其它离子都满足要求，第二级RO的作用只是脱硼。图3表示第二级系统为达到产水硼含量目标所需的加碱量。

图2 膜型号和温度对第二级系统产水量的影响

(进水TDS 39000mg/L, 总产水量22000m³/d, 50%回收率, 产水TDS 200mg/L, B 0.75mg/L)

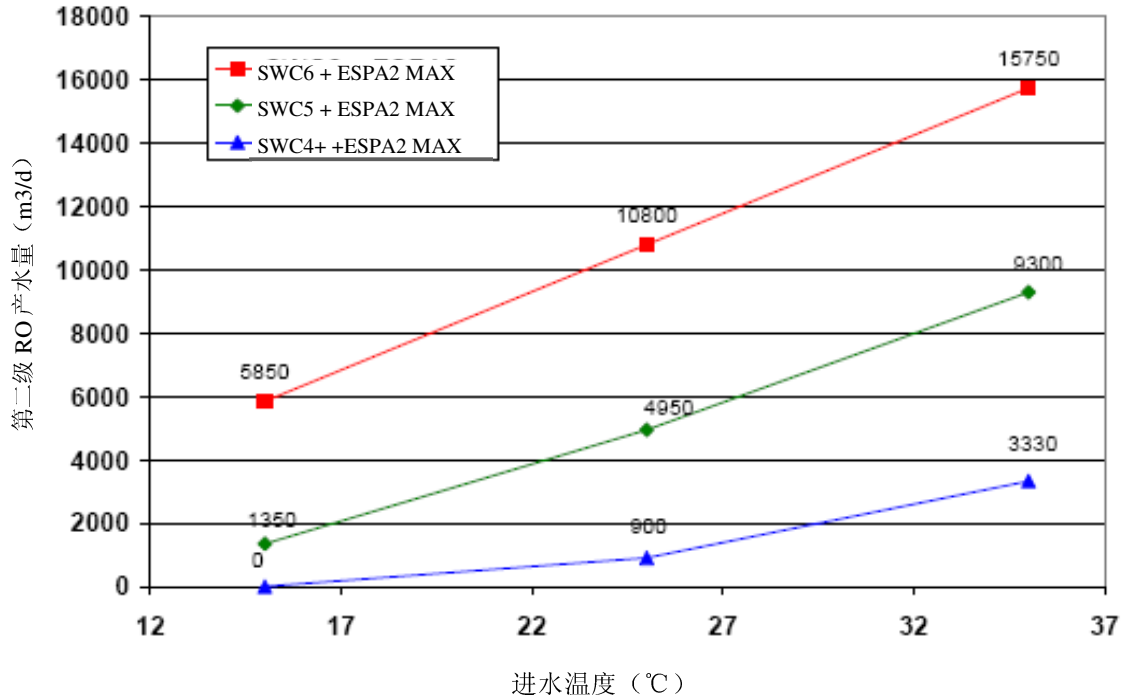
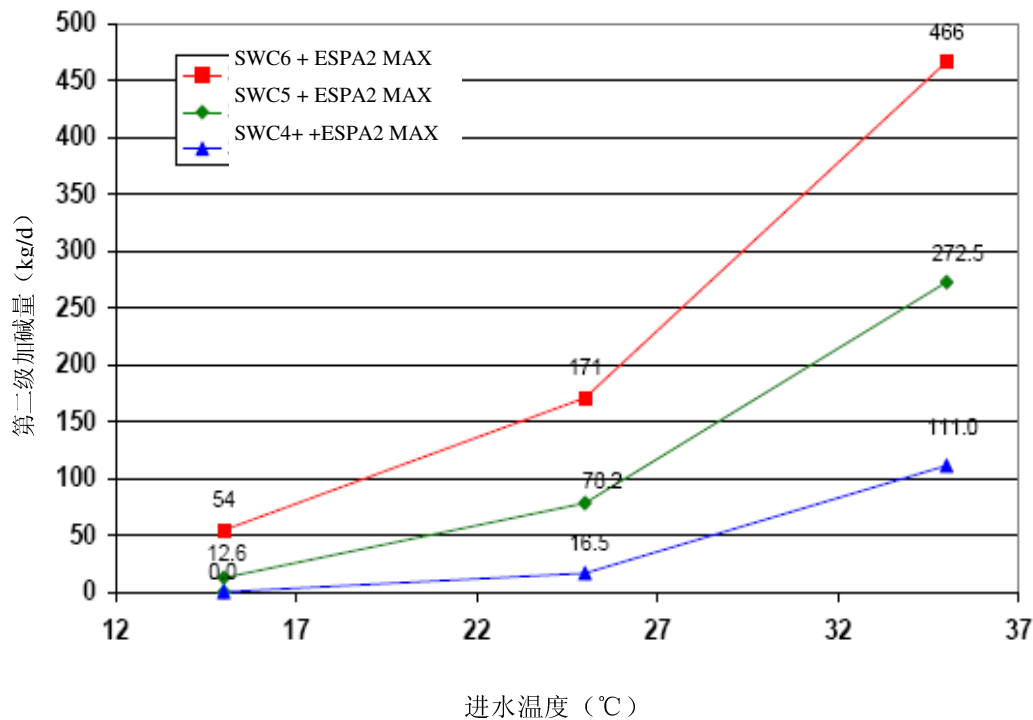


图3 膜型号和温度对第二级系统加碱量的影响

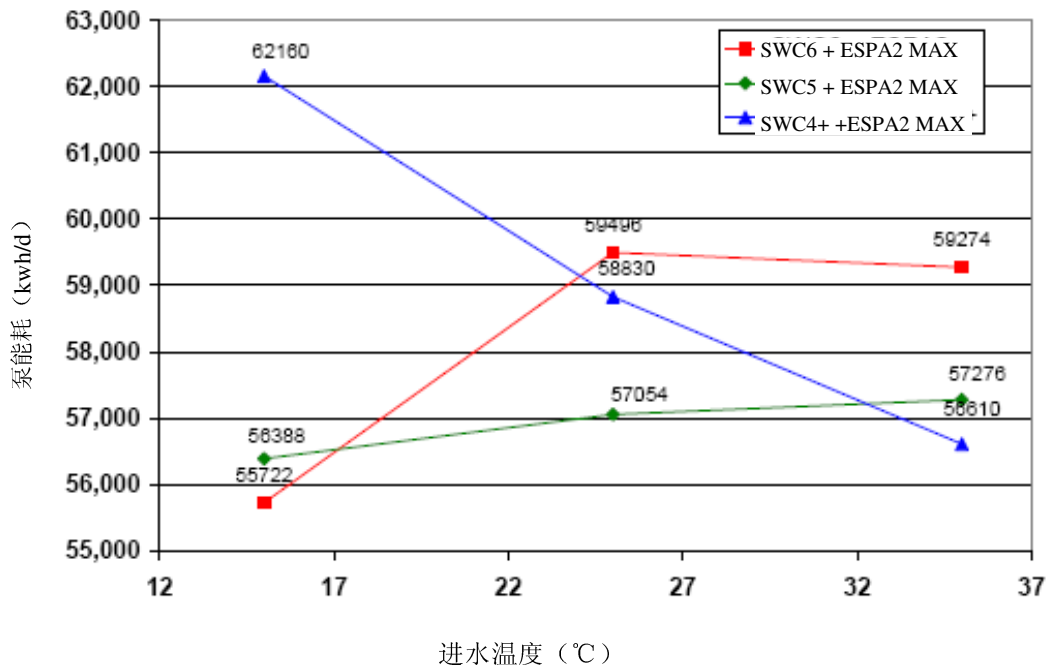
(进水TDS 39000mg/L, 总产水量22000m³/d, 50%回收率, 产水TDS 200mg/L, B 0.75mg/L)



采用极高产水量的SWC6膜元件的优势见图4。当水温为15℃时，SWC6+ ESPA2 MAX组成的两级系统总体泵能耗最低。而SWC4+与ESPA2 MAX组成的两级系统能耗最高，在低温运行并不经济。SWC5与 ESPA2 MAX组成的两级系统在低温时仅略高于SWC6+ ESPA2 MAX的系统，这是因为SWC5是高脱盐率使其需要的二级产水量不大，弥补部分其在一级上比SWC6能耗高的弱势。25℃时，能耗差距缩小；35℃时三种膜元件的系统能耗非常接近这主要由两大原因造成：第一个是温度升高时所需二级系统产水量增大；第二个是由此导致的总体系统回收率降低，一级RO产水量也需增加。SWC6的系统因为二级产水量大需要338个压力容器，而SWC4+只需要269个，见图5。

图4 膜型号和温度对泵能耗的影响

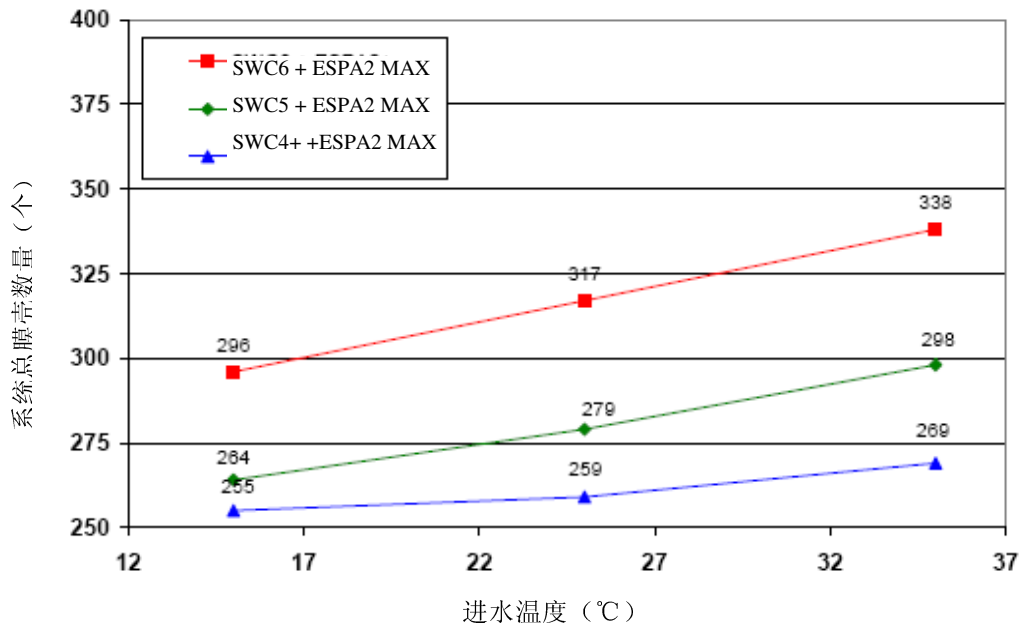
(进水TDS 39000mg/L, 总产水量22000m³/d, 50%回收率, 产水TDS 200mg/L, B 0.75mg/L)



第二级系统的投资成本增加从表2中膜元件和压力容器的数量判断出来。在35℃时，SWC6系统需要338支膜壳；SWC5系统需要298支膜壳，SWC4+需要269支膜壳。虽然SWC4+所需的压力更高些，但其第二级系统产水量最低，这使得其总投资最低。当所有因素都结合考虑时，SWC4+的系统在15℃和35℃时都是投资最低；但如果对于最高运行温度为25℃时，高产水量的海水淡化膜的技术经济性更好。

图5 膜型号和温度对系统总膜壳数量的影响

(进水TDS 39000mg/L, 总产水量22000m³/d, 50%回收率, 产水TDS 200mg/L, B 0.75mg/L)



另外一个考虑是加碱提高脱硼率。在有些项目中，一级海水淡化产水其它指标都符合要求，二级系统的作用只是脱硼。当在海水淡化系统中加碱，可以只采用一级系统使产水硼含量达标。采用SWC5膜元件分别在15°C、25°C、35°C时进行第一级加碱和二级加碱的对比计算，结果见图6。从图中可以看出，第一级加碱量比第二级加碱高出4倍左右，这导致碱药剂费用在25°C每年多花55,000美金；35°C每年多花35,000美金。虽然二级加碱需要调到pH=10.5左右，而第一级只需要8.5，但因为第一级产水量大所以耗碱量更大。虽然有研究表明此pH值下海水淡化系统并不需要加阻垢剂，但一个大型项目的试验采用阻垢剂以确保安全。采用阻垢剂时，费用是0.12美金/天/m³。

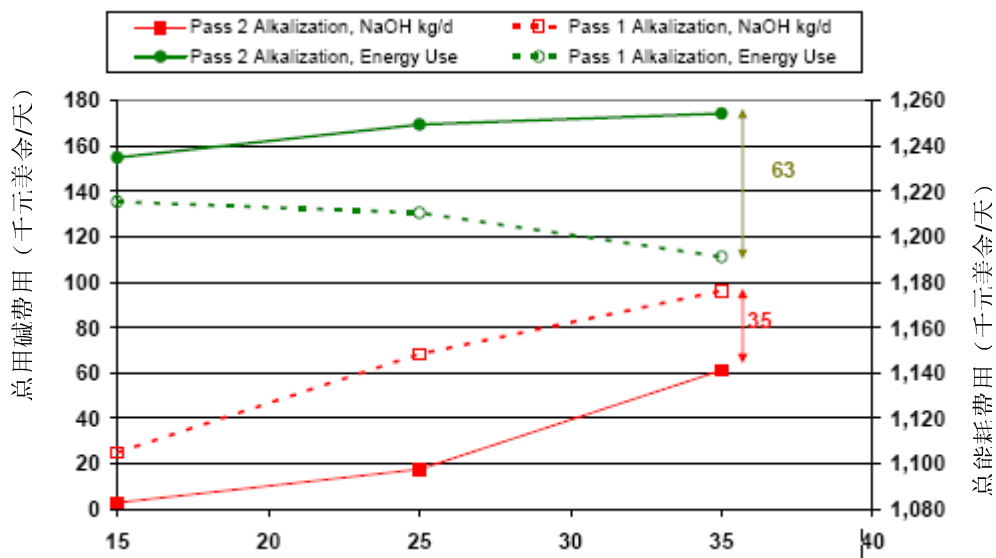
但是总费用计算时，第一级加碱更经济。第一级加碱时，能耗在25°C每年节省39,000美金；35°C每年节省63,000美金。如果水厂主要在高温下运行，第一级加碱更适合；而在低温运行时，二级加碱总运行成本最低，见表3对比数据。如果水厂估计25%的时间运行在15°C、50%的时间在25°C、余下25%的时间在35°C的情况下，计算结果表明第一级加碱和二级加碱的运行成本几乎相同。

在计算投资成本时，第一级加碱在35°C时可节省9%的膜元件和膜壳数量，25°C时节省5%。所以综合各项因素，第一级加碱更性价比最高，特别是运行温度高的情况下。第一级加碱会更节能。本案例中，如采用二级加碱方式，一级产水量需多600m³/d且二级产水量需多出6000m³/d。

表3 一级加碱各项费用对比二级加碱费用值

进水温度 (°C)	碱液费用 (千元美金/天) -对比二级加碱	能耗费用 (千元美金/天) -对比二级加碱	运行费用 (千元美金/天) -对比二级加碱
15	22.1	-19.4	2.7
25	50.7	-38.9	11.8
35	35.0	-63.2	-28.3

图6 不同加碱方式对能耗的碱液费用的影响

 (进水TDS 39000mg/L, 总产水量22000m³/d, 50%回收率, 产水TDS 200mg/L, B 0.75mg/L)


2.2 脱溴

典型海水溴含量为65mg/L, 表明为溴离子或有机溴成分。溴引起关注是因为其使水的可饮用性造成影响。在很多情况下, 海水淡化后的产水需加入氯胺来杀菌再送给用户。但当水中溴、氯、氨共同存在时, 会形成溴胺而不是氯胺。溴胺不稳定, 因此其余量不能保持稳定。另一方面, 溴化物和溴胺会提高三卤甲烷的生成。有分析表明97%以上的三卤甲烷中含有溴成分。世界卫生组织 (WHO) 对于饮用水中三卤甲烷的各项规定值是: 溴二氯甲烷60 μg/L; 三溴甲烷 100 μg/L; 三氯甲烷 200 μg/L、溴酸盐 10 μg/L。也有研究发现, 20 μg/L 以上的饮用水会提高孕妇产下有缺陷婴儿的风险。

溴化物不能被过滤有效去除, RO即成为降低溴的重要工艺部分, 以防止淡化后的海水在加氯消毒时产生消毒副产物。目前有些城市对于水中溴含量的要求是低于60 μg/L, 以便使含溴消毒副产物不超标。

3. 研究数据和结果

在现存海水淡化厂和试验装置上分别进行过新型海水淡化膜的测试。其中一个试验是在太平洋海域, 采用高脱盐率的SWC4+。试验条件见表4。

表4 试验运行条件

参数	数值	参数	数值
进水TDS (mg/L)	34,000	回收率 (%)	49
进水B (mg/L)	4.95	产水流量 (m ³ /h)	3.8
进水Br (mg/L)	71	膜元件数量/膜壳	6
进水压力 (MPa)	6.48	水通量 (lmh)	15.1
进水pH	7.9	进水温度 (°C)	20

表5中表明各项离子在进水、产水、浓水中含量，以及计算的脱除率。从中可以看出，对于氯离子和溴离子的脱除率都是99.8%

硼从进水5mg/L降低至0.7mg/L，脱硼率约为90%。此计算脱硼率是按进水/浓水平均浓度值计算的，与表1中所列的值有所不同。主要是两个原因，一方面是本测试温度为20°C，而标准测试条件为25°C；另一方面测试时水通量为15.31mh，而标准测试条件时是27.61mh。两方面原因造成本测试结果与标准测试时结果不同，但如果换算到标准测试条件下，还是相符的。

表5 采用SWC4+测试的水质分析

水样	pH	Na,mg/L	Mg,mg/L	Ca,mg/L	Cl,mg/L	Br,mg/L	SO ₄ ,mg/L	B,mg/L
产水		34.2	0.14	0.043	54.5	0.255	0.275	0.701
进水	7.9	10200	1250	384	19074	70.9	2497	4.95
浓水		23500	2550	788	39353	156	5187	8.80
脱盐率,%		99.8	99.99	99.99	99.81	99.78	99.99	89.80

在一个试验中采用美国海德能公司最高脱硼率的SWC4B，当运行条件为水通量14.4lmh、回收率50%、温度°C、进水B 4.9mg/L 时，产水B为 0.436 mg/L。试验结果与标准测试条件下SWC4B的脱硼率达95%是吻合的。

我们也做了第一级加碱的试验。在试验中，其它运行条件都一样，只是进行加碱调节pH值，结果见表6。从表中可以看出，对于太平洋海水，pH值从8.14提高到9.14时可降低产水硼62%；对于中东地区海水，pH值从7提高到8.6时，可降低产水硼含量54%。

表6 第一级加碱对于产水B的影响

进水pH值	海水来源	进水温度 (°C)	产水B (mg/L)	产水B降低率 (%)
8.14	太平洋	23	1.27	基准点
9.24	太平洋	23	0.48	62
7.0	地中海		1.3	基准点
8.1	地中海		0.96	26
8.6	地中海		0.60	54

采用SWC5膜元件在某海水淡化厂的运行数据如表7，各项离子成分见表8。水通量为13lmh，比标准测试水通量低很多，但却是许多大型海水淡化厂的典型应用水通量。

表7 太平洋海水采用SWC5的数据

参数	数值	参数	数值
进水流量 (m ³ /h)	1589	产水流量 (m ³ /h)	716
进水压力 (bar)	50.65	产水压力 (bar)	0.45
进水温度 (°C)	25.1	回收率(%)	45
进水TDS(mg/L)	35,309	水通量(lmh)	13
浓水压力 (bar)	49.7	压差(bar)	0.45

表8 采用SWC5的水质分析

水样	pH	Na,mg/L	Mg,mg/L	Ca,mg/L	Cl,mg/L	Br,mg/L	SO ₄ ,mg/L	B,mg/L
产水		92.9	0.577	1.05	144	0.683	1.05	1.75
进水	8.0	10500	1300	395	19925	64.4	2596	5.78
脱盐率,%		99.45	99.84	99.97	99.55	99.34	99.97	81.21

从结比各水厂的数据可以看出，SWC5的脱盐率比SWC4+低。一方面是两种膜型号在标准测试下脱盐率相同但产水量不同，导致它们实际运行时脱盐率会有区别；另一方面是SWC5的运行压力仅为50.65bar，而SWC4+的运行压力则高达64.8bar，SWC4+的水通量更高、回收率更高且温度更低。

4. 结论

对于饮用水或农业灌溉应用，海水淡化系统设计时仅考虑达到TDS和氯离子含量是不够的，需要关注产水的硼和溴含量。采用独特的工艺组合可以在满足产水水质的条件下，尽可能地降低投资和运行费用。当较低温度和低含盐量运行时，SWC5和SWC6较为合适。但即使如此，SWC4+在某些情况下也可以应用，因为采用SWC4+可以不用第二级或降低第二级规模。确定采用何种膜元件是需综合分析温度、能耗、药耗等因素。

SWC4+和SWC5的现场数据表明，它们的脱盐率数据与预期结果相当。脱溴率非常高，但比脱氯率略低。SWC4+透溴率比透氯率高16%，而SWC5则高出45%，这可能是因为海水中氯含量很高但溴含量偏低。两级产水中溴含量满足要求。