

述评与讨论

## 反渗透海水淡化水的电导率、氯化物及硼指标分析

王晓楠, 刘小骐, 刘 昱, 马明远

(自然资源部 天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

**摘 要:** 反渗透海水淡化水的质量直接反映了反渗透海水淡化装置整套性能的好坏,并对反渗透海水淡化水的应用起决定性作用。讨论了反渗透海水淡化水的3项重要指标——电导率、氯化物及硼。通过实际水样的分析,综合考虑国内外饮用水标准,反渗透海水淡化发展的技术水平、淡化水应用现状、投资成本等因素,反渗透海水淡化水市政应用的电导率建议值 $\leq 1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ( $25\ ^\circ\text{C}$ );氯化物的建议值 $\leq 200\ \text{mg}/\text{L}$ ,上限值为 $250\ \text{mg}/\text{L}$ ;硼则划分为三种情况,硼浓度 $\leq 0.5\ \text{mg}/\text{L}$ 时可直接供人饮用,硼浓度 $\leq 1.0\ \text{mg}/\text{L}$ 时可作为掺混水源进入市政管网,硼浓度 $\leq 2.4\ \text{mg}/\text{L}$ 时可作为淡水补充水源的市政用水。这3项水质指标数值的提出,将促进反渗透海水淡化行业朝着健康有序的方向规模化发展,为反渗透海水淡化水的应用提供数据支撑。

**关键词:** 海水淡化; 反渗透; 电导率; 氯化物; 硼

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)22-0010-05

## Analysis on Conductivity, Chloride and Boron of Product Water for Drinking by Full-scale Seawater Reverse Osmosis Desalination Plants

WANG Xiao-nan, LIU Xiao-qi, LIU Yu, MA Ming-yuan

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR, Tianjin 300192, China)

**Abstract:** Quality of product water from seawater reverse osmosis desalination not only directly reflects the performance of the device but also plays a decisive role in the application of the product water. In this paper, three important indicators of the water including conductivity, chloride and boron were discussed. Indicators values of the product water were considered from the development of seawater reverse osmosis technique, application of product water, health effects, cost of investment, and the update drinking water quality standards. The quality criteria of the desalinated water was suggested as follows: conductivity $\leq 1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $25\ ^\circ\text{C}$ ), chloride $\leq 200\ \text{mg}/\text{L}$  (the maximum limit is  $250\ \text{mg}/\text{L}$ ); when the concentration of boron is  $\leq 0.5\ \text{mg}/\text{L}$ ,  $\leq 1.0\ \text{mg}/\text{L}$ ,  $\leq 2.4\ \text{mg}/\text{L}$ , the product water can be used for human drinking water, a mixed water source to enter the municipal pipe network, freshwater replenishment source, respectively. The proposed values of these three indexes will help to provide technical support for the improvement of reverse osmosis desalination process and to provide reliable basis for further application of the desalinated water.

**Key words:** seawater desalination; reverse osmosis; conductivity; chloride; boron

## 1 概述

反渗透海水淡化已是世界范围内解决淡水资源短缺的重要途径,以海水为水源,经过反渗透处理生产新水源。截止到2016年6月,全世界反渗透海水淡化市政供水占比已达62%,在中东地区以及美国、澳大利亚、日本等国应用广泛,解决了全球近2亿人的生活饮水和用水的问题。在全球海水淡化市场占比最大的海湾国家,许多居民饮用海水淡化水已经长达25年。反渗透海水淡化水已经成为城镇居民生产、生活的重要水源,以及海岛、船舶、海上平台、企业生活用水的主要水源。

反渗透海水淡化水终端用户主要分为两类:一类是工业用水,另一类是生活用水。对于工业用水,通常根据客户的具体要求定制生产。但是对于生活用水,则需要保障用水人群长期使用的安全性。目前关于反渗透海水淡化水水质,有报道不同地点、不同工厂的水质,也有与生活饮用水水质进行对比分析的数据,还有少量针对反渗透海水淡化水特殊指标的报道<sup>[1-4]</sup>。

反渗透海水淡化水作为生活用水,其质量的关键核心在反渗透膜,而反渗透膜性能检验的关键参数之一是脱盐率,即反渗透膜截留海水中溶解的盐类物质的能力。电导率因为所使用的测量仪器价格低廉、检测方法简便、数据直观,在国内外的反渗透海水淡化厂得到广泛使用。通过测定电导率数值不仅可以快速判断反渗透膜的脱盐率,而且可以快速测量反渗透膜的过滤效能。这两点直接决定了反渗透海水淡化水的质量,并对其进行进一步的应用也起到了决定性的影响。另外,脱盐率通常用NaCl的截留率进行表征。目前实验室常用的方法是通过氯化物含量变化计算反渗透膜的脱盐率。氯化物能够准确体现反渗透膜的脱盐率是否正常。对于新膜的检验,一般要求脱盐率达到98%~99.8%。在反渗透海水淡化装置设计上,膜的脱盐率要求运行1年内不低于99%(25℃),运行3年内不低于98.5%(25℃)。但实际运行中,受海水水质、预处理、膜性能、运行维护及保养、使用年限增加等因素影响,反渗透膜不仅整体效能降低,而且脱盐率也会下降。

反渗透海水淡化水水质关注的另一项指标是硼。它也是反渗透海水淡化水生产过程中最难去除的组分之一。海水中硼的浓度通常为4~6 mg/L,在正常操作条件下,反渗透系统对硼的去除率通常

在40%~80%,一级反渗透出水硼含量平均为0.7~3.6 mg/L<sup>[5]</sup>。在反渗透膜固定的前提下,反渗透脱硼率的高低主要依赖进水的回收率和pH值。硼在水中的存在形式通常是硼酸 $[B(OH)_3]$ ,在中性条件下常以中性分子形态存在。随着pH值的增加,硼酸在水溶液中与羟基发生反应生成 $B(OH)_4^-$ 。此时溶液中的硼酸以 $B(OH)_4^-$ 的离子形式存在,较难通过反渗透膜。当pH值增大至11时,反渗透膜对硼的脱除率可达到98%~99%,但是实际工程较少在此pH值条件下操作。

## 2 电导率指标

反渗透海水淡化水的电导率受海水水质、温度、膜性能等因素影响,冬季和夏季不同。在大型反渗透海水淡化工程中,冬季电导率比夏季电导率低,一般为300~1 000  $\mu S/cm$ 。浙江省嵊泗县疾病预防控制中心和上海市疾病预防控制中心对2007年—2008年嵊泗列岛反渗透法海水淡化出厂水进行了5次检测分析,电导率为379~588  $\mu S/cm$ <sup>[6]</sup>。国家海洋局杭州水处理技术开发中心设计建造的长岛1 000  $m^3/d$ 的反渗透海水淡化工程,产水电导率稳定在600  $\mu S/cm$ 以内。嵊泗县建设局对嵊泗菜园镇反渗透海水淡化厂一期、三期、四期进行了12次产水电导率(2005年3月—2007年9月)检测,结果为291~670  $\mu S/cm$ <sup>[7]</sup>。

在反渗透海水淡化现场测试时,通过测定电导率,然后依据电导率与溶解性总固体的换算可以快速获得溶解性总固体的数值。溶解性总固体包括无机盐(主要是钙、镁、钾、钠、碳酸氢盐、氯化物、硫酸盐)和水中溶解的少量有机物。适宜浓度的溶解性总固体对人体有益,它不仅可以减少10%~15%的心血管疾病死亡率,而且可以减少20%的癌症死亡率。世界卫生组织提出水中的溶解性总固体<600 mg/L时饮用口感较佳,当此数值>1 000 mg/L时饮用口感较差。美国环境保护署二级饮用水条例中规定溶解性总固体为500 mg/L。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定溶解性总固体含量的上限值为1 000 mg/L,《海水淡化产品水水质要求》(HY/T 247—2018)中规定一级反渗透法产品水溶解性总固体 $\leq 500$  mg/L,二级反渗透法产品水溶解性总固体 $\leq 50$  mg/L。

对于反渗透海水淡化水,实验室检测溶解性总固体一般为200~300 mg/L。2005年4月28日、9

月 28 日、12 月 31 日,浙江省嵊泗县疾病预防控制中心对嵊泗县自来水公司海水淡化厂出厂水溶解性总固体进行检测,结果为 160 ~ 326 mg/L<sup>[7]</sup>。受装置条件限制,部分小型反渗透海水淡化装置的出水溶解性总固体约为 700 mg/L。但是,溶解性总固体通常需要实验室分析,并且检测时间较长。因此,在反渗透海水淡化的现场测试中,通常测定电导率,然后依据电导率与溶解性总固体的换算关系快速获得溶解性总固体含量。电导率与溶解性总固体拟合关系为 1 mgTDS/L  $\approx$  2  $\mu$ S/cm,即与溶解性总固体含量 500 mg/L 对应的电导率平均为 1 000  $\mu$ S/cm。

现行饮用水标准中,欧盟《饮用水水质指令》中规定电导率为 2 500  $\mu$ S/cm;我国 GB 5749—2006 中没有规定电导率的数值,《移动式反渗透淡化装置》(HY/T 211—2016)中规定产品水的电导率应在

2 000  $\mu$ S/cm 以下。

因此,综合考虑脱盐率、反渗透海水淡化成本等因素,建议电导率  $\leq$  1 000  $\mu$ S/cm(25  $^{\circ}$ C)。

### 3 氯化物指标

利用硝酸银滴定法分析反渗透海水淡化进出水中的氯化物含量,结果显示:进水(海水)中氯化物含量为 17 000 ~ 19 000 mg/L,脱盐率  $> 99\%$ ,出水氯化物含量为 90 ~ 150 mg/L(见表 1)。2005 年 4 月 28 日、9 月 28 日、12 月 31 日,浙江省嵊泗县疾病预防控制中心对嵊泗县自来水公司海水淡化厂出厂水氯化物的检测结果为 87.25 ~ 154.5 mg/L<sup>[7]</sup>。浙江省嵊泗县疾病预防控制中心和上海市疾病预防控制中心于 2007 年—2008 年对嵊泗列岛反渗透海水淡化出厂水进行了 6 次检测,表明氯化物的含量在 110 ~ 202 mg/L 之间<sup>[6]</sup>。

表 1 反渗透海水淡化工艺进、出水氯化物含量

Tab. 1 Chloride content of influent and effluent in reverse osmosis desalination process

1 <sup>#</sup> 水样			2 <sup>#</sup> 水样		
进水氯化物/ (mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	产水氯化物/ (mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	脱盐率/%	进水氯化物/ (mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	产水氯化物/ (mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	脱盐率/%
17 668.3	135.2	99.23	18 546.7	97.4	99.47
17 611.7	134.7	99.24	18 433.5	91.8	99.50
17 616.2	148.8	99.16	18 484.3	93.5	99.49
17 661.4	136.1	99.23	18 425.5	95.6	99.48
17 708.5	137.3	99.22	18 468.6	96.0	99.48
17 684.8	142.8	99.19	18 395.7	93.1	99.49
17 657.6	140.1	99.21	18 476.8	92.7	99.50

对于饮用水,世界卫生组织未给出饮用水中氯离子含量的健康指导值。氯离子的浓度过高,导致水的饮用口感偏咸。人体能够感知的氯离子的浓度取决于水体中其他阳离子含量,如钠离子、钾离子、钙离子等。当氯离子浓度超过 250 mg/L 时,有些人能够喝出口感的不同<sup>[8]</sup>。我国 GB 5749—2006 中规定氯化物含量的上限值为 250 mg/L,欧盟《饮用水水质指令》中规定氯化物的含量为 250 mg/L,美国国家二级饮用水条例中规定氯化物的含量为 250 mg/L,日本《饮用水水质基准》中规定氯化物的限值为 200 mg/L。对于反渗透海水淡化水,以色列规定氯化物的含量  $\leq$  150 mg/L。考虑到氯化物对土壤的影响,通过二级反渗透可将氯化物的含量降低到 20 mg/L。

根据我国当前的科学技术水平,建议氯化物的适宜浓度  $\leq$  200 mg/L,最高限值为 250 mg/L。

### 4 硼指标

浙江省嵊泗县疾病预防控制中心和上海市疾病预防控制中心于 2007 年—2008 年对嵊泗列岛反渗透海水淡化出厂水的水质进行了分析,结果表明,出水硼的含量为 0.72 ~ 1.6 mg/L<sup>[6]</sup>。当反渗透海水淡化水中硼的浓度很高时,工艺上可采用反渗透海水淡化后处理工艺的脱硼处理、二级反渗透、离子交换、与含硼量低的水源掺混等方法,以达到降低硼浓度的目的。但是,这些方法均会导致制水成本大幅提高。

对于饮用水中的硼,世界卫生组织 WHO 最新的《饮用水水质导则》(第 4 版)中,对饮用水中硼的限值规定为 2.4 mg/L。同时,世界卫生组织提到:对于一些淡化装置和自然水平硼含量较高的地区,难以实现 2.4 mg/L 的标准值。当地监管和卫生部门通过评估来自其他方面的“硼”含量,可考虑大于



2.4 mg/L 的值。欧盟《饮用水水质指令》中规定硼含量在 1.0 mg/L 以下。日本《饮用水水质基准》中规定硼含量为 1.0 mg/L。美国现行的饮用水水质标准对硼的限值未规定。美国环保署 2008 年 5 月发布的《饮用水健康指导:硼》,提出硼的成人终生健康指导值为 5 mg/L;体重为 10 kg 的孩子长期摄入硼的健康指导值为 2.0 mg/L。加拿大 2008 年 5 月公布的饮用水标准中规定硼浓度的最大值为 5 mg/L。澳大利亚 2004 年颁布的饮用水导则规定,饮水中硼浓度最大值为 4.0 mg/L。我国 GB 5749—2006 对饮用水中硼的限值规定为 0.5 mg/L。过高剂量的硼及其化合物对人和动物具有不良影响,甚至有明显毒性作用,主要是发育毒性和繁殖毒性。

对于农业灌溉应用,硼是植物生长所必需的营养元素之一,在植物生长发育中有非常重要的作用,硼对许多农作物生长过程中的正向的影响值为 0.5 mg/L。以色列以种植柑橘为主,因而对硼含量要求较严格,规定反渗透海水淡化产水的硼含量最高为 0.4 mg/L。

综上所述,国外饮用水水质标准对硼含量的要求已逐渐放宽。考虑到我国淡水资源短缺的现状,结合我国现有饮用水实际,同时根据我国反渗透海水淡化暂时未用于农业灌溉的现状,建议硼浓度设定如下:硼浓度 $\leq 0.5$  mg/L 时,反渗透海水淡化水直接供人饮用,如海岛、船舶等;硼浓度 $\leq 1.0$  mg/L 时,反渗透海水淡化水作为掺混水源进入到市政管网,如大型的反渗透海水淡化厂;硼浓度 $\leq 2.4$  mg/L 时,反渗透海水淡化水作为淡水补充水源的一般市政用水。

## 5 结语

为促进反渗透海水淡化行业朝着健康有序的方向规模化发展,统筹考虑国内外饮用水标准、反渗透海水淡化发展的技术水平、淡化水的应用现状、投资成本等因素,以及结合大型反渗透海水淡化厂实际水样的检测分析,反渗透海水淡化水市政应用的电导率建议值 $\leq 1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$  (25℃);氯化物的建议值 $\leq 200$  mg/L,最高限值为 250 mg/L;硼则划分为三种情况:硼浓度 $\leq 0.5$  mg/L 时可直接供人饮用,硼浓度 $\leq 1.0$  mg/L 时可作为掺混水源进入到市政管网,硼浓度 $\leq 2.4$  mg/L 时可作为淡水补充水源的一般市政用水。

反渗透海水淡化水已经成为市政用水的一个重要组成部分。反渗透海水淡化水的电导率、氯化物、硼指标数值的提出,将为反渗透海水淡化水大规模市政应用提供数据支撑。

## 参考文献:

- [1] 方志刚,杨岳平,周德佳. 海水淡化与舰船淡水保障[M]. 北京:国防工业出版社,2016.  
Fang Zhigang, Yang Yueping, Zhou Dejie. Seawater Desalination and Ship Freshwater Security[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016 (in Chinese).
- [2] 邹士洋,陶永华,曹佳,等. 船舶反渗透海水淡化水的水质检测及卫生学分析[J]. 中国卫生检验,2011,21(10):2511-2513.  
Zou Shiyang, Tao Yonghua, Cao Jia, et al. Surveillance and hygienic analysis of reverse osmosis desalinated seawater in ships [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011, 21 (10): 2511 - 2513 (in Chinese).
- [3] 张建平,张继志,伍俊荣,等. 岛礁反渗透海水淡化水的水质检测及卫生学探讨[J]. 中国卫生检验,2012,22(2):255-257.  
Zhang Jianping, Zhang Jizhi, Wu Junrong, et al. Quality detection and hygienic analysis of reverse osmosis desalinated seawater in islets [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22 (2): 255 - 257 (in Chinese).
- [4] 赵欣,徐赐贤,张森,等. 海岛海水淡化水水质的卫生学调查[J]. 环境与健康,2013,30(4):335-338.  
Zhao Xin, Xu Cixian, Zhang Miao, et al. Hygienic investigation on desalinated seawater in an island [J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30 (4): 335 - 338 (in Chinese).
- [5] Tu K L, Nghiem L D, Chivas A R. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications[J]. Sep Purif Technol, 2010, 75 (2): 87 - 101.
- [6] 倪惠君,姜智海,费军良,等. 2007~2008 年嵊泗列岛反渗透法海水淡化出厂水水质检测分析[J]. 中国卫生检验,2010,20(1):162-164.  
Ni Huijun, Jiang Zhihai, Fei Junliang, et al. Detection of treated water by reverse osmosis method for seawater desalination in Shengsi island from 2007 to 2008 [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20 (1): 162 - 164 (in Chinese).

(下转第 19 页)