

大型反渗透海水淡化系统双端产水脱硼工艺研究

翁晓丹^{1,2}, 张希建¹, 张建中¹, 孙毅², 何钦雅¹, 陈亮¹, 韩万玉¹,
陶如钧¹

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 浙江 杭州 311122; 2. 浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 针对大型反渗透海水淡化系统,设计了一种双端产水脱硼工艺,并采用反渗透系统模拟软件研究了二级进水 pH 值、海水温度和硼含量等参数对工艺脱硼效果的影响。结果表明,该工艺能有效脱除海水中的硼,当二级进水 pH 值为 9.5 时,产水水质可以达标。当海水温度和硼含量均较低时,仅开启一级系统时产水水质即可达标;当海水温度 > 13 ℃ 或硼含量 > 2.3 mg/L 时,需启用二级系统进一步脱硼;当海水温度 > 30 ℃ 或硼含量 > 6.0 mg/L 时,还需适当提高二级进水 pH 值来增强反渗透膜的脱硼率,以实现产水硼含量达标。与常规脱硼工艺相比,双端产水脱硼工艺通过减少 43% 的二级系统处理规模,使二级系统的建设投资成本和运行成本均减少 43%。

关键词: 反渗透海水淡化; 双端产水脱硼工艺; 硼含量

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0026-06

Double-end Deboronization Process for Large-scale Reverse Osmosis Desalination System

WENG Xiao-dan^{1,2}, ZHANG Xi-jian¹, ZHANG Jian-zhong¹, Sun Yi²,
HE Qin-ya¹, CHEN Liang¹, HAN Wan-yu¹, TAO Ru-jun¹

(1. PowerChina Huadong Engineering Corporation Limited, Hangzhou 311122, China; 2. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A double-end deboronization process was designed and applied in a large-scale reverse osmosis desalination system, and the effects of secondary influent pH, seawater temperature and boron content on deboronization performance of the process were explored by using reverse osmosis system analysis software. The novel process could effectively remove boron in seawater. When the pH of the secondary influent was 9.5, the fresh water quality could reach the standard. When the seawater temperature and boron content were low, the fresh water quality could reach the standard by only operating the first-stage system. When the temperature was higher than 13 ℃ or the boron content was more than 2.3 mg/L, the second-stage system should be started for further deborating. When the temperature was higher than 30 ℃ or the boron content was more than 6.0 mg/L, pH of the secondary influent had to be appropriately increased to improve the deboronization rate, so as to achieve the boron content in the fresh water reaching the standard. Compared with traditional deboronization process,

基金项目: 浙江省科技计划项目(2018C03034)

通信作者: 张希建 E-mail: zhang_xj3@ecidi.com

double-end deboronization process could reduce the treatment scale of the second-stage system by 43%, and the construction investment and operation cost of the secondary system were both reduced by 43%.

Key words: reverse osmosis desalination; double-end deboronization process; boron content

反渗透海水淡化技术是以外加压力为驱动力,利用反渗透膜的选择透过性,使海水中的水分子克服海水的渗透压透过反渗透膜,从而实现海水淡化的技术。反渗透海水淡化技术具有能耗较低、工艺简单、易于工程化等优点,是水资源开源增量的有效技术,是解决沿海地区水资源短缺的重要途径^[1-2]。大型反渗透海水淡化工程主要包括取水系统,混凝沉淀池、无阀滤池和机械滤器/超滤膜装置组成的预处理系统,高压泵、能量回收装置和反渗透膜装置组成的脱盐系统,后矿化系统以及浓海水排放/利用系统^[3]。其中,脱盐系统是反渗透海水淡化工程的核心,常采用单级单段工艺,其反渗透膜装置内所有反渗透膜壳并联安装,膜壳内多个反渗透膜元件串联装填。

某反渗透海水淡化系统的设计规模为 5 000 m³/d,单级单段工艺能有效脱除海水中的盐离子,产水中的溶解性总固体(TDS)含量低于 1 000 mg/L,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求;但单级单段工艺很难脱除海水中的硼,产水中的硼含量高于 GB 5749—2006 标准限值(0.5 mg/L)。海水中的硼含量为 0.5~9.6 mg/L,以硼酸分子形式存在,分子直径很小,仅为 0.4 nm^[4]。饮用水中硼含量过高会影响人体健康,使人恶心、呕吐、头痛、腹泻及肾损伤等;硼摄入人体后会在体内沉积而引起慢性中毒,进而引发生殖系统、神经系统疾病^[5]。因此,世界卫生组织和大部分国家都对生活饮用水中的硼含量有严格的限制。

针对单级单段工艺产水硼含量超标的问题,一种处理方法是与自来水按比例勾兑,但大部分情况下没有勾兑条件,需要收集一级系统的产水,通过二级系统进一步脱硼,即两级反渗透工艺^[4,6]。其本质为采用一级反渗透产水箱收集海水淡化膜装置产水,经过苦咸水淡化膜装置进一步脱硼后所产生的二级产水,作为反渗透海水淡化系统的产水。上述工艺新增了一级反渗透产水箱和二级系统,需要较大的工程建设投资与运行成本。因此,亟需研发一种更经济、高效的反渗透海水淡化系统脱硼工艺。鉴于此,笔者设计了一种大型反渗透海水淡化系统

双端产水高效脱硼工艺,采用反渗透系统模拟软件研究了二级进水 pH 值、海水温度和硼含量等参数对双端产水脱硼工艺系统脱硼效果的影响,对比了常规脱硼工艺和双端产水脱硼工艺的第二级系统建设投资与运行成本,以期大型反渗透海水淡化工程建设和系统运行提供理论依据。

1 工艺设计

1.1 进水海水水质与产水水质

试验进水为渤海某海域海水,其硼含量为 4.52 mg/L, TDS 为 35 302 mg/L, pH 值为 7.80, K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 分别为 500、10 870、1 200、389 mg/L, Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 分别为 19 000、3 000、280、22.66 mg/L。产水水质需要满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),其中硼和 TDS 的限值分别为 0.5、1 000 mg/L。

1.2 工艺流程

图 1 为 5 000 m³/d 的两级反渗透海水淡化系统,其中图 1(a)为目前工程领域所用的常规脱硼工艺,图 1(b)为本研究提出的双端产水脱硼工艺。

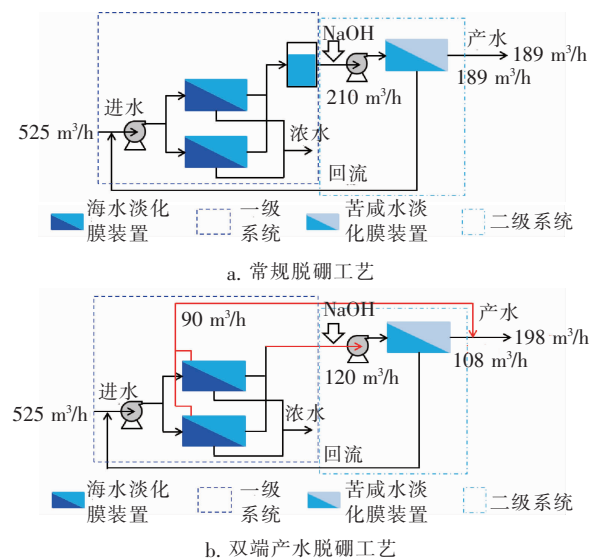


图 1 两级反渗透海水淡化系统

Fig. 1 Two-stage reverse osmosis desalination system

如图 1(a)所示,原海水经过预处理后成为一级进水(525 m³/h),通过一级高压泵和能量回收装置(图中未画出)加压后进入海水淡化膜装置。海水

淡化膜装置设计回收率为 40%, 并配置 64 根 7 芯 8 英寸(1 英寸约为 2.54 cm, 下同)海水淡化膜壳, 膜壳内串联装填 7 支海水反渗透(SWRO)膜元件(SW30HRLE-400)。高压海水中的水分子克服海水的渗透压透过 SWRO 膜, 成为一级产水($210 \text{ m}^3/\text{h}$)进入一级反渗透产水箱, 剩余的高压浓海水($315 \text{ m}^3/\text{h}$)进入能量回收装置。一级产水通过碱(NaOH)加药装置调节 pH 值后成为二级进水($210 \text{ m}^3/\text{h}$), 通过二级高压泵加压后进入苦咸水淡化膜装置。苦咸水淡化膜装置设计回收率为 90%, 按照 21:7 两段配置 28 根 7 芯 8 英寸苦咸水淡化膜壳, 膜壳内串联装填 7 支苦咸水反渗透(BWRO)膜元件(BW30-400)。二级进水经过 BWRO 膜进一步脱硼后成为二级产水($189 \text{ m}^3/\text{h}$), 作为反渗透海水淡化系统的产水($189 \text{ m}^3/\text{h}$), 剩余的二级浓水($21 \text{ m}^3/\text{h}$)回流。

海水淡化膜装置中 SWRO 膜元件为全芳香聚酰胺反渗透卷式膜元件, 膜元件产水汇集于中心管内, 可从膜元件海水进水端收集产水, 也可从膜元件浓水出水端收集产水。基于 SWRO 膜元件的结构特点, 本研究设计了双端产水脱硼工艺, 如图 1(b) 所示。与上述常规脱硼工艺不同, 双端产水脱硼工艺中海水淡化膜装置为双端产水, 在海水进水端取出的产水为硼含量较低的一级产水, 在浓水出水端取出的产水为硼含量较高的一级产水, 海水进水端取水比例在 0~100% 之间可调, 可根据海水的温度和硼含量、苦咸水淡化膜装置的配置进一步设定取水比例的调节范围。图 1(b) 中苦咸水淡化膜装置的设计回收率为 90%, 按 12:4 两段配置 16 根 7 芯 8 英寸苦咸水淡化膜壳, 设定海水淡化膜装置海水进水端取水比例为 43%。海水淡化膜装置浓水出水端产水($120 \text{ m}^3/\text{h}$)经过 BWRO 膜进一步脱硼后, 成为二级产水($108 \text{ m}^3/\text{h}$), 与海水淡化膜装置海水进水端产水($90 \text{ m}^3/\text{h}$)汇合, 作为反渗透海水淡化系统的产水($198 \text{ m}^3/\text{h}$)。此外, 海水淡化膜装置的浓水出水端产水与二级高压泵之间的连接管路上设有压力开关, 用于控制二级系统的启停, 取消设置一级反渗透产水箱。

2 结果与讨论

2.1 二级进水 pH 值对产水硼含量的影响

本研究采用反渗透系统模拟软件(ROSA8), 计算了常规脱硼工艺和双端产水脱硼工艺产水的硼含

量与二级进水 pH 值的关系, 结果如图 2 所示(海水温度为 25°C)。单级单段工艺产水的硼含量为 0.94 mg/L , 超标。常规脱硼工艺增加了二级系统, 产水的硼含量降低至 0.75 mg/L , 但仍然超标, 需要加碱提高二级进水 pH 值。当 pH 值 ≤ 8 时, 二级进水 pH 值对产水硼含量的影响并不显著, 随着二级进水 pH 值的升高, 产水的硼含量缓慢降低到 0.71 mg/L 。当 pH 值 > 8 时, 随着二级进水 pH 值的升高, 产水的硼含量迅速降低, 当二级进水 pH 值为 9 (NaOH 投加量为 4.32 mg/L) 时, 产水的硼含量为 0.49 mg/L , 达标; 当二级进水 pH 值为 10.5 时, 产水的硼含量仅为 0.05 mg/L ; 此后, 二级进水 pH 值对产水硼含量的影响又趋于不显著。

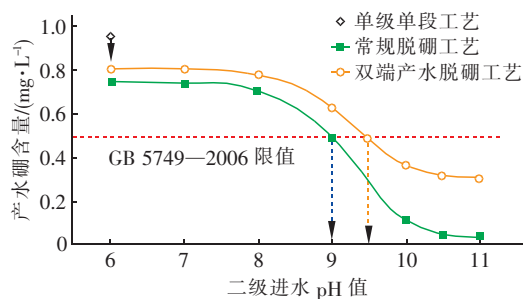


图2 常规脱硼工艺和双端产水脱硼工艺产水的硼含量与二级进水 pH 值的关系

Fig. 2 Relationship between boron content of fresh water and secondary influent pH in traditional deboronization process and double-end deboronization process

双端产水脱硼工艺产水的硼含量与二级进水 pH 值的关系同常规脱硼工艺相似, 都随着二级进水 pH 值的升高而逐渐降低。双端产水脱硼工艺系统产水由二级产水与海水淡化膜装置海水进水端产水两部分组成, 因此其产水的硼含量受二级进水 pH 值的影响显著性稍弱, 相同二级进水 pH 值条件下, 双端产水脱硼工艺产水的硼含量高于常规脱硼工艺产水的硼含量。具体地, 二级进水 pH 值未调节时 (pH 值 = 6), 双端产水脱硼工艺产水的硼含量为 0.81 mg/L , 也超标; 随着二级进水 pH 值的升高, 产水的硼含量逐渐降低, 当二级进水 pH 值为 8 时, 产水的硼含量为 0.78 mg/L ; 当二级进水 pH 值为 9.5 (NaOH 投加量为 7.85 mg/L) 时, 产水的硼含量为 0.49 mg/L , 达标; 当二级进水 pH 值为 10.5 时, 产水的硼含量为 0.32 mg/L 。上述结果表明, 双端产水脱硼工艺可行, 当二级进水 pH 值为 9.5 时, 产水的硼含量达标。

反渗透海水淡化系统产水的硼含量由反渗透膜的脱硼率决定,而反渗透膜的脱硼率与 pH 值的关系由硼酸的电离特性和反渗透膜的分离特性决定。硼酸是一元弱酸,电离平衡常数 K 为 5.7×10^{-10} , $pK_a = 9.2$,其在水溶液中存在如下电离平衡:

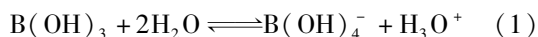


图3给出了不同二级进水 pH 值条件下硼酸的存在形式及各组分的摩尔分数。当 pH 值 ≤ 8 时,硼酸主要以 $B(OH)_3$ 的形式存在, $B(OH)_3$ 的摩尔分数超过 95%, $B(OH)_3$ 很小且不带电,反渗透膜难以有效截留,经过两级反渗透膜装置脱除,双端产水脱硼工艺系统的脱硼率仍低于 82.7%。当 pH 值 > 8 时,硼酸电离效应显现, $B(OH)_3$ 倾向电离成硼酸离子 $B(OH)_4^-$, $B(OH)_3$ 含量迅速减少, $B(OH)_4^-$ 含量迅速增多。 $B(OH)_4^-$ 的尺寸大于 $B(OH)_3$ 而且带负电,同时,在此 pH 值下,反渗透膜表面的 Zeta 电位为负^[7],可以有效截留 $B(OH)_4^-$,系统的脱硼率迅速升高。当二级进水 pH 值为 9.5 时,系统的脱硼率为 89.1%。当二级进水 pH 值为 10.5 时,系统的脱硼率为 92.9%。当 pH 值 > 10.5 时,硼酸主要以 $B(OH)_4^-$ 的形式存在, $B(OH)_4^-$ 的摩尔分数超过 95%,再提高二级进水 pH 值对硼酸电离的促进作用有限,系统的脱硼率已接近上限,进一步提高的空间不大。因此,可以通过调节二级进水 pH 值来影响硼酸的电离特性和反渗透膜的分离特性,控制两级反渗透工艺系统的脱硼率和产水硼含量。

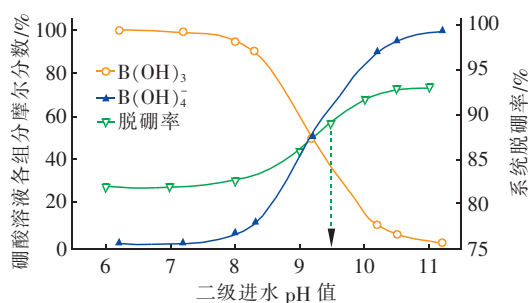


图3 二级进水 pH 值对硼酸电离和双端产水脱硼工艺脱硼率的影响

Fig. 3 Effect of secondary influent pH on boric acid ionization and deboronation rate of double-end deboronation process

2.2 海水温度对产水硼含量的影响

图4为海水温度对双端产水脱硼工艺脱硼率和产水硼含量的影响(二级进水 pH 值为 10)。当海水温度 $< 13^\circ\text{C}$ 时,双端产水脱硼工艺可以关闭二级

系统,仅开启一级系统,海水进水端取水比例为 100%。随着海水温度从 5°C 升高到 13°C ,一级系统的脱硼率逐渐从 93.8% 降低到 89.4%,产水硼含量逐渐从 0.28 mg/L 升高到 0.48 mg/L,产水硼含量达标。当海水温度 $> 13^\circ\text{C}$ 时,需要启用二级系统进一步脱硼,随着海水温度从 13°C 升高到 30°C ,双端产水脱硼工艺脱硼率逐渐从 96.0% 降到 89.4%,产水硼含量逐渐从 0.18 mg/L 升到 0.48 mg/L,产水硼含量达标。在更严峻的情况下,当海水温度 $> 30^\circ\text{C}$ 时,除了启用二级系统外,还需要进一步提高二级进水 pH 值,提升 BWRO 膜的脱硼率,以实现产水硼含量达标。

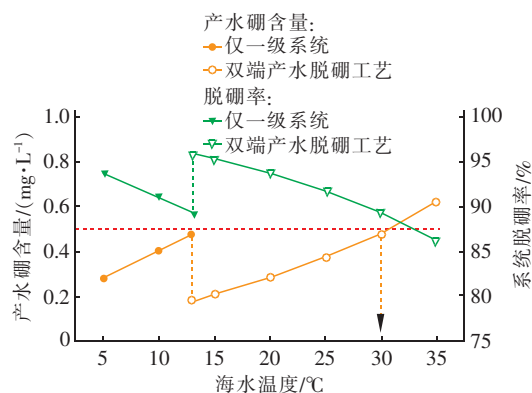


图4 海水温度对双端产水脱硼工艺脱硼率和产水硼含量的影响

Fig. 4 Effect of seawater temperature on deboronation rate and boron content of fresh water in double-end deboronation process

温度对膜分离过程的影响比较复杂,温度升高,海水中水分子、盐离子、硼酸等各组分的热运动和扩散速率都增大。另一方面,反渗透膜中高分子链段运动及其微观结构与温度也密切相关。在工程实践中,可以通过溶解扩散机理^[3]解释温度对反渗透膜的脱硼率和产水硼含量的影响:

$$J_w = -A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

$$J_B = -B\Delta C_B \quad (3)$$

式中: J_w 为透过膜的水通量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; A 为膜的水渗透性常数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa})$; ΔP 为膜两侧的压力差, MPa; $\Delta \pi$ 为膜两侧溶液的渗透压差, MPa; J_B 为透过膜的硼酸通量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; B 为膜对硼酸的透过性常数, cm/s ; ΔC_B 为膜两侧溶液的硼酸浓度差, mol/cm^3 。

海水温度升高,膜的水渗透性常数(A)增大,工

程实践中,借此通过降低高压泵操作压力(ΔP)来节约能耗,维持系统的产水不变,即透过膜的水通量(J_w)不变^[8]。同时,膜对硼酸的透过性常数(B)也增大,而膜两侧溶液的硼酸浓度差(ΔC_B)变化不大,从而透过膜的硼酸通量(J_B)增大。总之,海水温度升高,透过膜的水通量不变,硼酸通量增大,膜的脱硼率降低,产水硼含量升高。

2.3 海水硼含量对产水硼含量的影响

图5为海水硼含量对双端产水脱硼工艺脱硼率和产水硼含量的影响(海水温度为25℃,二级进水pH值为10)。

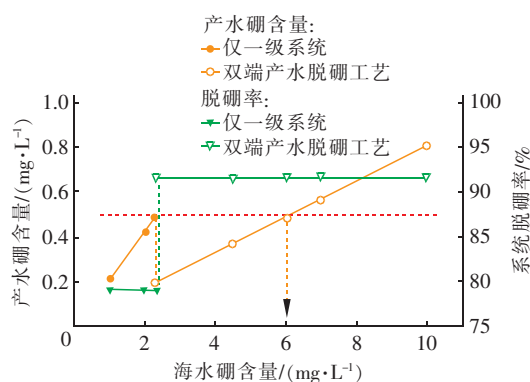


图5 海水硼含量对双端产水脱硼工艺脱硼率和产水硼含量的影响

Fig. 5 Effect of seawater boron content on deboronization rate and boron content of fresh water in double-end deboronization process

当海水硼含量 <2.3 mg/L时,双端产水脱硼工艺可以关闭二级系统,仅开启一级系统,海水进水端取水比例为100%。随着海水硼含量从1.0 mg/L升高到2.3 mg/L,一级系统的脱硼率维持在79%左右,产水硼含量逐渐从0.21 mg/L升到0.48 mg/L,仍然可以达标。当海水硼含量 >2.3 mg/L时,需要启用二级系统进一步脱硼,随着海水硼含量从2.3 mg/L升高到6.0 mg/L,双端产水脱硼工艺的脱硼率维持在92%左右,产水硼含量逐渐从0.19 mg/L升高到0.49 mg/L,仍然可以达标。在更严峻的情况下,当海水硼含量 >6.0 mg/L时,除了启用二级系统之外,还需要进一步提高二级进水pH值,提升BWRO膜的脱硼率,以实现产水硼含量达标。以上分析说明,系统的脱硼率与反渗透海水淡化系统的设计有关,而与海水硼含量无关;在同一个系统下,产水硼含量随着海水硼含量的变化而线性变化。相关试验研究也得出了海水淡化反渗透膜的脱硼率基

本不受进水硼浓度影响的结论^[9]。

3 经济效益分析

本研究对常规脱硼工艺和双端产水脱硼工艺的二级系统建设投资与运行成本进行了对比。根据大型反渗透海水淡化工程建设经验,吨水二级系统建设投资成本约为3万元。以5000 m³/d的反渗透海水淡化系统为例,则常规脱硼工艺的二级系统建设投资成本约为567万元,双端产水脱硼工艺二级系统建设投资成本约为324万元。

二级系统的运行成本方面,主要考虑能耗、调节二级进水pH值的NaOH药耗和BWRO膜更换费用,其中,电费按1.0元/(kW·h)计,NaOH费用为2500元/t, BWRO膜费用为4000元/支、更换周期为5年^[10]。经计算,常规脱硼工艺的二级系统运行成本约为0.536元/m³,双端产水脱硼工艺的二级系统运行成本约为0.303元/m³。

因此,相比常规脱硼工艺,双端产水脱硼工艺使二级系统的处理规模减少了43%,使二级系统的建设投资成本和运行成本均减少了43%。

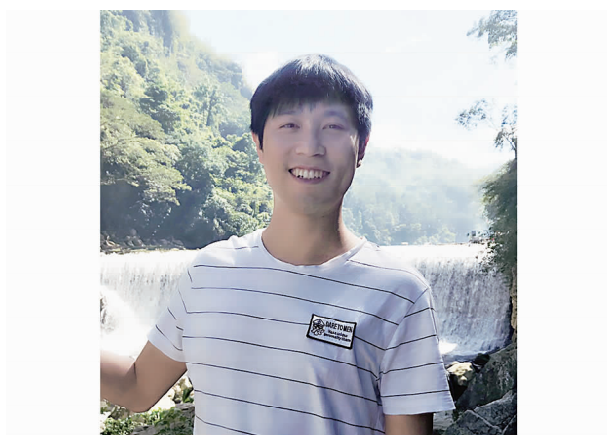
4 结论

针对大型反渗透海水淡化系统,设计了一种双端产水高效脱硼工艺。试验结果表明,双端产水脱硼工艺能有效脱除海水中的硼元素;提高二级进水pH值有利于提高系统的脱硼率、降低产水硼含量,当二级进水pH值为9.5时,产水水质可达标。当海水温度和硼含量较低时,仅开启一级系统产水水质即可达标;当海水温度 >13 ℃或硼含量 >2.3 mg/L时,需要启用二级系统进一步脱硼;当海水温度 >30 ℃或硼含量 >6.0 mg/L时,还需适当提高二级进水pH值来提升反渗透膜的脱硼率,以实现产水硼含量达标。与常规脱硼工艺相比,双端产水脱硼工艺通过在海水淡化膜装置海水进水端取出部分硼含量较低的优质产水,使二级系统的处理规模减少了43%,使二级系统的建设投资成本和运行成本均减少了43%。

参考文献:

- [1] 潘献辉,王生辉,杨守志,等. 反渗透海水淡化能量回收技术的发展及应用[J]. 中国给水排水,2010,26(16):16-19.
Pan Xianhui, Wang Shenghui, Yang Shouzh, et al. Development and use of energy recovery technology in

- RO seawater desalination [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(16): 16–19 (in Chinese).
- [2] 杨树军,周冲,晏鹏. 海水淡化在海岛应用的工程案例[J]. 中国给水排水, 2018, 34(6): 89–92.
Yang Shujun, Zhou Chong, Yan Peng. Case study on desalination application in an islands [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(6): 89–92 (in Chinese).
- [3] 高从堵,阮国岭. 海水淡化技术与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
Gao Congjie, Ruan Guoling. Seawater Desalination Technology and Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016 (in Chinese).
- [4] 王昕彤. 反渗透海水淡化脱硼技术的研究[J]. 一重技术, 2012(6): 35–37.
Wang Xintong. Study on boron removal from RO desalinated seawater [J]. CFHI Technology, 2012(6): 35–37 (in Chinese).
- [5] 翟晓飞,张宇峰,孟建强. 海水除硼方法研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2013, 32(3): 28–32.
Zhai Xiaofei, Zhang Yufeng, Meng Jianqiang. Development of boron removal methods from seawater [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2013, 32(3): 28–32 (in Chinese).
- [6] 邓文川,龚耀平,王银有,等. 一种反渗透脱硼系统[P]. 中国专利: CN201320712736.2, 2014–07–02.
Deng Wenchuan, Gong Yaoping, Wang Yinyou, et al. A Reverse Osmosis Boron Removal System [P]. China: CN201320712736.2, 2014–07–02 (in Chinese).
- [7] Meng J, Cao Z, Ni L, et al. A novel salt-responsive TFC RO membrane having superior antifouling and easy-cleaning properties [J]. J Membr Sci, 2014, 461: 123–129.
- [8] 吴琳琳,樊雄,张薛,等. 渤海湾膜法海水淡化的中试研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 104–107.
Wu Linlin, Fan Xiong, Zhang Xue, et al. Pilot-scale study on membrane seawater desalination in Bohai Rim [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(5): 104–107 (in Chinese).
- [9] 范雯雯,张志银,叶欣楠. 海水淡化反渗透膜脱硼性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3): 81–84.
Fan Wenwen, Zhang Zhiyin, Ye Xinnan. Study on boron rejection performance of SWRO membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(3): 81–84 (in Chinese).
- [10] 朱越杰,张宇,马彤. 浅析与电厂结合生产海水淡化经济评价方法[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 45–48.
Zhu Yuejie, Zhang Yu, Ma Tong. An analysis on economy evaluation methodology of combination between power plant and desalination plant for desalination production [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(5): 45–48 (in Chinese).



作者简介: 翁晓丹(1990–), 男, 浙江龙游人, 博士,
主要从事海水淡化工艺与膜材料研发工作。

E-mail: weng_xd@ecidi.com

收稿日期: 2019–08–30

弘扬宪法精神, 树立宪法权威