

Experimental Study on Advanced Treatment of Ship Desalination by Secondary Reverse Osmosis

Xiaodong Tang

Hudong-Zhonghua Shipbuilding (Group) Co., Ltd., Shanghai
Email: 848517165@qq.com

Received: Jan. 7th, 2019; accepted: Feb. 6th, 2019; published: Feb. 13th, 2019

Abstract

In the aspect of ship water supply, the primary reverse osmosis device can convert the seawater with total dissolved solids (TDS) of about 35,000 mg/L to the desalinated water with TDS of 200 - 700 mg/L. After a long-term operation, the TDS of the produced water will exceed the TDS limitation of ship water quality. Moreover, the primary reverse osmosis device has the problem of poor boron removal effect, causing a certain health risk in using desalinated water supplied by the primary reverse osmosis device. Therefore, it is necessary to carry out the secondary advanced treatment. The effects of operating pressure and concentrated water reflux on volume and TDS of the water produced by secondary reverse osmosis were experimentally studied, as well as the boron removal effect of the primary/secondary reverse osmosis process. The results show that the value of TDS of the produced water ranges from 6 - 10.5 mg/L when the operating pressure ranges from 0.89 - 1.05 MPa, which meets the requirement of drinking water quality for warships. The volume of concentrated water reflux has little influence on the volume and TDS of the produced water. When the inlet water temperature ranges from 15°C - 25°C, the boron content of the primary reverse osmosis outlet ranges from 0.6 - 0.9 mg/L, which cannot satisfy the upper limit of 0.5 mg/L stipulated in the Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2006); the boron content of the secondary reverse osmosis outlet ranges from 0.2 - 0.4 mg/L, which meets the requirement.

Keywords

Operating Pressure, Concentrated Water Reflux, Boron Removal Effect

船舶海水淡化二级反渗透深度处理试验研究

唐小东

沪东中华造船(集团)有限公司, 上海
Email: 848517165@qq.com

收稿日期：2019年1月7日；录用日期：2019年2月6日；发布日期：2019年2月13日

摘要

在船舶供水方面，一级反渗透海水淡化装置能将溶解性总固体(Total Dissolved Solids, TDS) 35,000 mg/L左右的海水转化为TDS在200~700 mg/L的淡化水，但长时间运行后其产水TDS会超过舰船淡化水水质要求。并且一级反渗透海水淡化装置对脱硼的效果不佳，仅采用一级反渗透海水淡化装置供水存在一定的健康风险，因此需要对一级产水进行二级反渗透深度处理。试验研究了操作压力和浓水回流对二级反渗透产水流量和产水TDS的影响，以及一级反渗透、二级反渗透的脱硼效果。结果表明：当操作压力在0.89~1.05 MPa时，二级反渗透的产水TDS在6~10.5 mg/L之间，满足舰船饮用水要求。浓水回流量对产水流量和TDS影响很小。当进水温度在15℃~25℃时，一级反渗透出水的硼含量为0.6~0.9 mg/L，达不到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定的0.5 mg/L的限值；二级反渗透出水的硼含量在0.2~0.4 mg/L，满足饮用要求。

关键词

操作压力，浓水回流，脱硼效果

Copyright © 2019 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

反渗透膜基于其良好的物理性质和分离效果，广泛地应用于化工、医药、海水淡化、环保等领域。目前在船舶上获取饮用水一般都采用反渗透法和蒸馏法[1]，而反渗透技术在海水淡化处理中表现出优异的性能。2000年开始，反渗透海水淡化技术逐步在船舶上获得应用，主要采用一级反渗透获取淡水，由于产水水质无法达到饮用标准，主要作为洗涤水使用。随着各国对海水淡化装置要求的提高，研究也有了很大的进展。在材料性能方面，使用了新材料和新技术。芬兰和瑞典的两家公司提出了可用于膜法和蒸馏法的海水淡化装置中新型的不锈钢材料，这种双相不锈钢已经成功地运用在世界各地的海水淡化装置中[2]。T Humplikt [3]研究了能够直接参与海水脱盐分离的纳米结构材料，减少海水腐蚀的影响问题，并开创了新的局面。通过改善膜材料的使用性能，可以降低海水淡化的生产成本及相关的操作费用[4]。随着控制方法的逐渐成熟，模糊控制和神经网络在海水淡化控制系统中得到应用，近年我国船用海水淡化装置控制系统也逐渐智能化[5]。虽然反渗透能去除海水中大部分的细菌、无机盐、有机物等，但反渗透对海水中各组分离子不是等比例地脱除，对二价离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等的截留率较一价离子高。此外，由于反渗透无法截留海水中的 CO_2 气体，这些 CO_2 透过膜组件到达产水侧后会重返水中转化为 HCO_3^- ，这将使得反渗透淡化水 pH 较低，因此具有更强的腐蚀性。相比于天然饮用水，反渗透淡化水水质存在以下特征：1) TDS 偏高；2) pH 及总碱度较低，水质呈弱酸性；3) 总硬度较低，水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等含量偏低；4) 一级反渗透海水淡化装置对脱硼的效果不佳。因此，必须进行进一步调质处理，主要采用加药调质、石灰石溶解调质等措施，从而存在成本高、工艺复杂、水质不易控制等难题。此外由于国内外舰船以反渗透海水淡化方法制备的饮用水还没有专门的水质标准，我国舰船反渗透淡化水作为饮用

水应符合 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》。由于反渗透淡化水的硬度、碱度过低，不适合长期饮用，需要对其进行水质调节后处理，为防止调质后淡化水 TDS 过高，一般要求舰船反渗透出水 TDS 在 150 mg/L 以下[6]。本研究对一级反渗透海水淡化装置的出水进行了水质检测，部分水质指标的结果见表 1，运行参数：进水 TDS 为 35000 mg/L，海水温度 15℃，操作压力 5.0 MPa。

Table 1. Analyses of water quality of primary reverse osmosis water production

表 1. 一级反渗透产水水质分析

测试项目	单位	测试结果		生活饮用水卫生标准
		原水	产水	
锰	mg/L	0.025	未检出	0.1
铜	mg/L	0.016	未检出	1
钡	mg/L	0.035	未检出	0.07
硼	mg/L	4.14	0.939	0.5
钠	mg/L	9830	120	200
钙	mg/L	368	0.193	/
镁	mg/L	1170	0.444	/
氟化物	mg/L	1.02	未检出	1
硝酸盐氮	mg/L	0.2	未检出	10
氯化物	mg/L	19,700	203	250
硫酸盐	mg/L	2860	1.9	250
溶解性总固体	mg/L	35,000	417	1000
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	mg/L	6670	3.6	450
耗氧量(COD _{Mn} 法, 以 O ₂ 计)	mg/L	7.61	1.15	3
色度(铂钴色度单位)		未检出	<5	15
浑浊度(散射浊度单位)	NTU	未检出	<0.5	1
臭和味		0	0	无异臭、异味
肉眼可见物		无	未检出	无
pH		7.6	6.7	6.5~8.5
氨氮	mg/L	0.05	未检出	0.5

通过表 1 可以看出，一级反渗透出水的硼含量是 0.939 mg/L，超过了《生活饮用水卫生标准》规定的 0.5 mg/L 限值；TDS 的含量为 417 mg/L，超过了舰船反渗透出水 TDS ≤ 150 mg/L 的建议要求[6]，此外钠离子的含量为 120 mg/L，氯化钠是人体内重要物质，人体内新陈代谢、血液渗透压和酸碱平衡、神经肌肉兴奋性都与该物质息息相关[7]，钠超量摄入会增加患高血压的风险[8]，GJB1335-92《低矿化度饮用水矿化卫生标准》规定饮用水中的钠含量在 20~100 mg/L，因此需要对一级反渗透的出水进行二级反渗透深度处理。

2. 试验装置及试验流程

本试验装置为二级反渗透深度处理装置，设计产水量为 15 m³/d，设计产水 TDS ≤ 150 mg/L，以一级反渗透淡化水作为进水，试验装置的工艺流程见图 1。其部分参数指标如下：

- 1) 进水 TDS: ≤500 mg/L;
- 2) 进水温度: 0℃~40℃;
- 3) 产水量: 15 m³/d;

- 4) 产水 TDS: ≤ 150 mg/L;
- 5) 脱盐率: $\geq 98\%$;
- 6) 回收率: 74%~89%;
- 7) 膜类型: 陶氏 BW30-4040 膜;

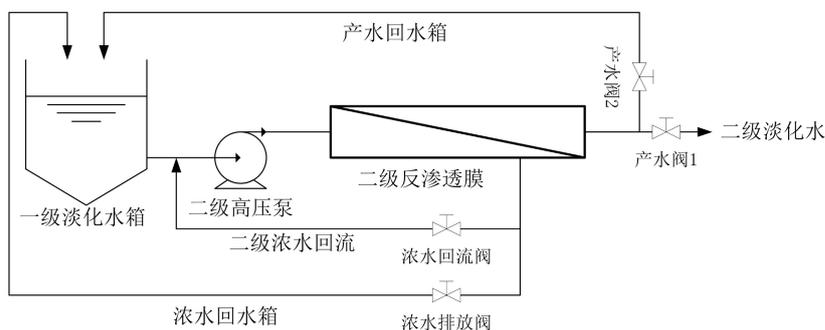


Figure 1. Process flow of the secondary reverse osmosis device
图 1. 二级反渗透装置试验流程

通过二级反渗透深度处理试验,研究了不同操作压力下的产水流量及产水 TDS 的变化;不同浓水回流量下产水流量及产水 TDS 的变化;不同温度条件下试验装置的脱硼效果。

3. 试验结果与分析

3.1. 操作压力对二级产水量及 TDS 的影响

为研究反渗透装置的进水压力与产水流量和 TDS 之间的关系,试验保证进水流量、进水 TDS、进水温度和浓水回流量为定值,试验结果见图 2。其中,进水流量为 14 L/min,进水 TDS 为 233~235 mg/L,进水温度为 24.7℃~24.9℃,浓水回流量为 6 L/min,表观回收率是指产水流量与进水流量的比值。

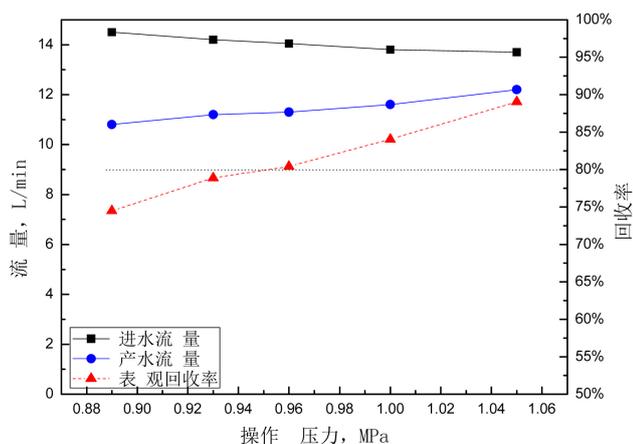


Figure 2. The change of the outlet flow and apparent recovery rate of the secondary water production affected by the operating pressure

图 2. 二级产水流量和表观回收率随操作压力的变化关系

由图 2 可以看出:当操作压力为 0.89~1.05 MPa 时,产水流量能达到 10.8~12.2 L/min,而且操作压力与产水流量之间是正相关,产水的表观回收率在 74%~89%,说明通过控制操作压力,可以使装置达到 80%的回收率要求[9][10]。

由于二级反渗透装置存在浓水回流工艺, 进入反渗透膜的流量是进水流量和浓水回流量之和, 这是反渗透装置进膜的实际流量, 所以反渗透装置的实际回收率会低于表观回收率。实际回收率就是产水流量与进水流量和浓水回流量之和的比值。二级产水流量和实际回收率随操作压力的变化关系见图 3。由图 3 可以看出: 操作压力与产水流量之间也是正相关, 但二级反渗透的实际回收率在 52%~62%之间。由于装置是 3 支膜串联, 因此单支膜的实际平均回收率为 17%~21%, 低于陶氏设计导则中规定的 30% 的最大回收率[11]。

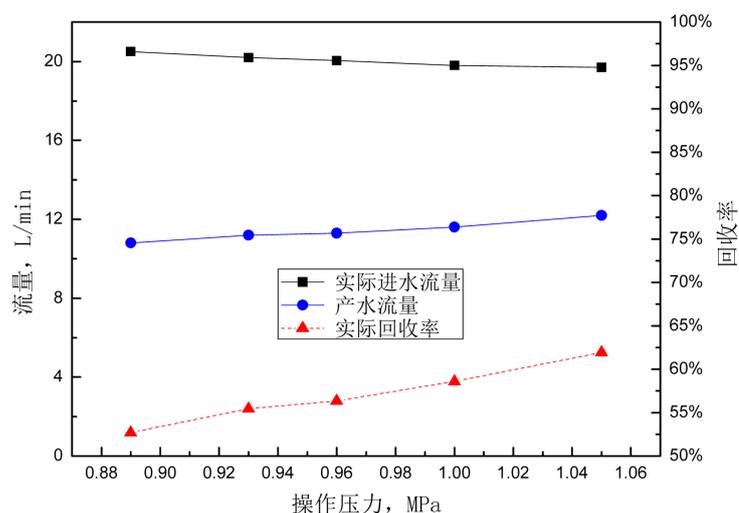


Figure 3. Relationship between the changes of the outlet flow and actual recovery rate of the secondary water production affected by the operating pressure

图 3. 二级产水流量和实际回收率随操作压力的变化关系

由图 4 可以看出: 当操作压力为 0.89~1.05 MPa 时, 产水 TDS 在 6~10.5 mg/L 之间, 低于 GB 5749-2006 的标准, 钠离子的含量低于 50 mg/L, 作为饮用水不会有味道, 同时操作压力的变化对产水 TDS 浓度基本没影响。产水 TDS 的表观脱盐率在 95.5%~97.5%之间, 说明二级反渗透的整体脱盐率还是较高的。

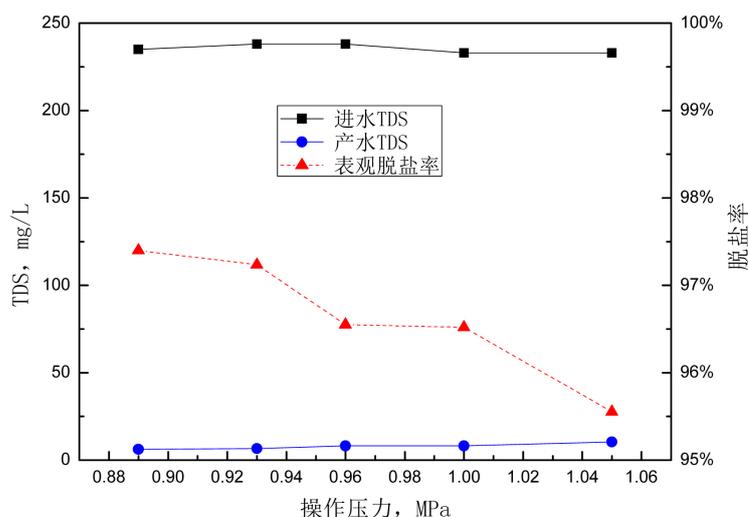


Figure 4. Relationship between the changes of the TDS and apparent desalinating rate of the secondary water production affected by the operating pressure

图 4. 二级产水 TDS 和表观脱盐率随操作压力的变化关系

二级反渗透装置因为存在浓水回流工艺, 因此进入反渗透膜的混合水 TDS 是进水 TDS 和浓水回流 TDS 的混合。根据进出水 TDS 总量守恒, 在已知进水流量、进水 TDS、产水流量、产水 TDS、浓水回流量等数据的基础上可以求出进入反渗透膜的实际 TDS, 计算后得到的结果见图 5。由图 5 可以看出: 二级反渗透的实际进水 TDS 在 430~785 mg/L, 实际脱盐率在 98.5%~98.8%之间, 略高于表观脱盐率。

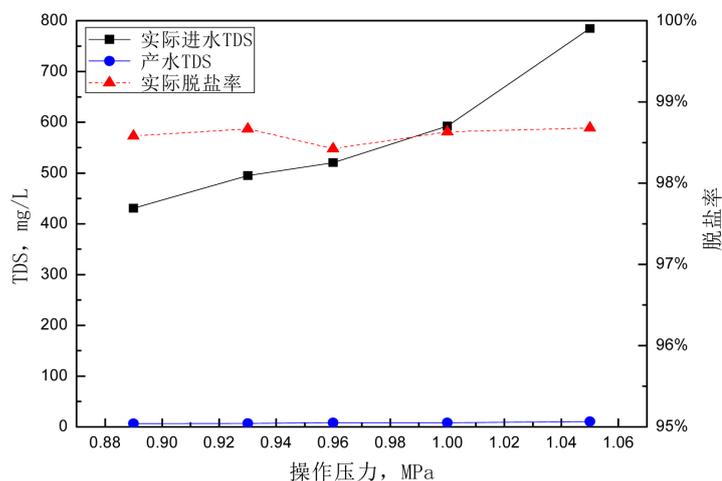


Figure 5. Relationship between the changes of the TDS and actual desalting rate of the secondary water production affected by the operating pressure

图 5. 二级产水 TDS 和实际脱盐率随操作压力的变化关系

由于现实应用中更加注重反渗透装置的表现数据, 因此以后的讨论中不再考虑反渗透装置的实际回收率和脱盐率, 只讨论表观回收率和脱盐率。

3.2. 浓水回流量对二级产水量及 TDS 的影响

试验保证进水流量、进水 TDS、进水温度和操作压力为定值, 研究了反渗透装置的浓水回流量对产水流量和 TDS 的变化关系, 试验结果见图 6。其中, 进水流量为 14 L/min, 进水 TDS 为 239 mg/L, 进水温度为 25.4℃, 操作压力为 1.0 MPa。

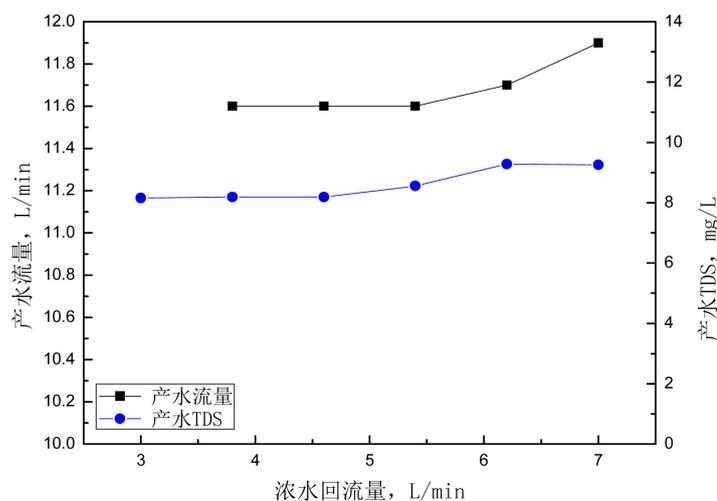


Figure 6. Relationship between the changes of the outlet flow and TDS affected by the concentrated water reflux flow

图 6. 产水流量和 TDS 随浓水回流量的变化关系

由图 6 可以看出：在进水条件不变的情况下，浓水回流量的增加使产水流量略有增加，这是因为浓水回流量增加导致进入反渗透膜的进水流量增加，相同操作压力下导致产水流量增加，产水流量的范围在 11.6~11.9 L/min。浓水流量的增加使产水 TDS 也略有增加，这是因为浓水流量的增加导致进入反渗透膜的混合水中的 TDS 增加，则产水 TDS 也随之增加，产水 TDS 浓度范围为 8~10 mg/L。总体来说，浓水回流比对产水流量和产水 TDS 的影响很小，并且产水 TDS 一直满足舰船反渗透出水 TDS ≤ 150 mg/L 的限值。

3.3. 反渗透装置脱硼效果分析

人们每日会从食物及饮用水中摄入 1~3 mg 硼，硼也是植物生长所必需的微量元素，但是硼的过量摄取会引起恶心、头痛、腹泻、肝脏损害甚至会死亡。因此，从水源中除硼是极其必要的。我国 GB 5749-2006 规定硼含量的上限为 0.5 mg/L。

由于硼在水中通常以硼酸分子的形式存在，分子直径小，而且不带电荷，使其很容易透过反渗透膜达到产水侧。温度对硼的脱除率影响很大[12]。试验测定了不同温度下一级和二级反渗透装置的脱硼效果，结果见表 2。

Table 2. Changes of boron content in reverse osmosis production water affected by the inlet temperature
表 2. 反渗透产水中硼含量随进水温度的变化

海水 TDS (mg/L)	海水温度 (°C)	海水硼含量 (mg/L)	一级 RO 压力 (MPa)	一级 RO 产水硼含量 (mg/L)	二级 RO 压力 (MPa)	二级 RO 产水硼含量 (mg/L)
30,000	10.3	3.6	4.5	0.4	1.0	0.3
	15.4			0.6		0.2
	21.2			0.9		0.4
	26.1			0.9		0.4

由表 2 可以看出：随着温度的升高，反渗透装置的产水硼含量逐渐上升。当海水温度为 15°C 以下时，一级反渗透产水的硼含量低于 0.5 mg/L，但是当海水温度为 15°C 以上时，一级反渗透产水的硼含量为 0.6~0.9 mg/L，超过了 GB 5749-2006 规定的 0.5 mg/L 的限值。而温度在 10.3°C~26.1°C 时，二级反渗透深度处理后的产水硼含量是在 0.2~0.4 mg/L 的范围内，满足 GB 5749-2006 要求。所以在船舶海水淡化方面，必须对一级反渗透海水淡化产水进行二级反渗透深度处理，才能使饮用水安全得到保障。

4. 结论

通过上述试验研究，得到以下结论：

1) 二级反渗透深度处理装置的操作压力和产水流量呈正相关关系，当操作压力为 0.89~1.05 MPa 时，产水流量 10.8~12.2 L/min (15.55~17.57 m³/d)；控制操作压力在 0.96 MPa 以上时，装置的回收率大于 80%；当操作压力为 0.89~1.05 MPa 时，产水 TDS 在 6~10.5 mg/L 之间，钠离子的浓度低于 50 mg/L。

2) 二级反渗透深度处理装置的浓水回流对产水流量和 TDS 的影响较小，浓水回流量在 3~7 L/min 的范围内，产水流量在 11~13.5 L/min (15.84~19.44 m³/d)，产水 TDS 保持在 8~9.5 mg/L，产水水量及水质满足设计要求。

3) 在除硼上，一级反渗透海水淡化装置得到的产水不能满足 GB5749-2006 的要求，且温度对硼的去除率影响很大，在温度为 15°C 以下时，一级反渗透产水硼含量低于 0.5 mg/L，但当温度在 15°C 以上时，一级反渗透产水硼含量为 0.6~0.9 mg/L，超过了《生活饮用水卫生标准》规定的 0.5 mg/L 限值。经过二级反渗透深度处理后的产水硼含量能满足《生活饮用水卫生标准》。

参考文献

- [1] 朱玉兰. 海水淡化技术的研究进展[J]. 能源研究与信息, 2010, 26(2): 72-78.
- [2] Olsson, J. and Snis, M. (2007) Duplex—A New Generation of Stainless Steels for Desalination Plants. *Desalination*, **205**, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.051>
- [3] Humplik, T., Leel, J. and O'Hem, S.C. (2011) Nanostructured Materials for Water Desalination. *Nanotechnology*, **29**, 1-19. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/29/292001>
- [4] 李赞忠, 乔子荣. 海水反渗透淡化技术的分析与探讨[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 10-14.
- [5] 刘成江. 船舶海水淡化装置的研究现状与发展[J]. 中国水运, 2010, 30(3): 30-31.
- [6] 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.
- [7] 廖帆. 非钠代用盐的开发、口感改良及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [8] 吕晓娟, 马文军. 低钠盐与高血压关系的研究进展[J]. 华南预防医学, 2014(4): 355-358.
- [9] 孙毅, 郑增建, 单继宏, 等. 基于船用反渗透海水淡化装置的压力与温度参数优化[J]. 浙江工业大学学报, 2016, 44(4): 359-363.
- [10] 康权, 吴水波, 苏慧超, 等. 高国产化率反渗透海水淡化装置的调试运行[J]. 中国给水排水, 2014, 30(6): 97-100.
- [11] 华怀玉. 现阶段反渗透膜研究进展[J]. 应用技术, 2018, 131(2): 95-96.
- [12] 周磊, 衣守志, 李爽. 海水预处理及脱硼研究[J]. 盐业与化工, 2011, 40(5): 20-22.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org