

反渗透海水淡化预处理技术研究现状

张海春, 陆阿定

(舟山市海水综合利用研究所, 浙江舟山 316000)

摘要:阐述了预处理对于反渗透海水淡化的重要性,介绍了目前反渗透海水淡化预处理的主要技术,特别是新型的膜法预处理技术,提出了今后反渗透海水淡化预处理技术的发展方向。

关键词:海水淡化;膜法预处理;反渗透

中图分类号:P747 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2010)03-0001-04

RESEARCH STATUS OF PRETREATMENT IN SEAWATER REVERSE OSMOSIS DESALINATION

ZHANG Hai-chun, LU A-ding

(Zhoushan Institute for Comprehensive Utilization of Seawater, Zhoushan 316000, China)

Abstract: The important of pretreatment in seawater reverse osmosis desalination is discussed. The main methods of pretreatment in seawater reverse osmosis desalination especially the new methods of membrane pretreatment are introduced. The direction of pretreatment in seawater reverse osmosis desalination in future is proposed.

Keywords: seawater desalination; membrane pretreatment; reverse osmosis

反渗透海水淡化技术是目前得到工业化应用的两大海水淡化技术之一,自上世纪80年代以来,得到了极快的发展。由于反渗透膜对进水水质有着严格的要求,因此对海水进行预处理是反渗透海水淡化的必要环节之一,对于保证反渗透海水淡化系统的正常运行,提高膜的使用寿命,降低海水淡化的成本具有十分重要的意义。近些年来,在传统预处理的基础之上,许多新型的预处理技术逐渐发展起来,为反渗透海水淡化预处理技术的发展注入了新的活力。

1 预处理的目的

海水是一个复杂的体系,特别是靠近陆地的海域,海水中含有大量的胶体、悬浮颗粒、微生物、

细菌、溶解性有机物和无机物。在反渗透海水淡化过程中,大量的胶体、悬浮颗粒可能会阻塞管路,引起膜元件的污染;微生物和细菌会使膜元件受到侵蚀,其残体可能在膜表面沉积而引起膜的污染;海水中含有的大量的碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物等使其具有很高的硬度,在反渗透的过程中形成水垢而引起膜的污染;海水的pH值、余氯的变化会引起膜的水解和氧化;淡化过程中溶解氧的存在使淡化装置的金属材料易腐蚀和产生氧化物污垢。

反渗透膜对进水水质有着较高的要求,一般来讲,反渗透膜组件的生产商均会提供给水水质指标。因此反渗透海水淡化成功与否首先取决于预处理的合理性。

2 反渗透海水淡化的预处理技术

2.1 传统的预处理技术

传统的预处理流程主要包括:消毒、凝聚和絮

凝、过滤、调节 pH 值、加阻垢剂等。传统的预处理方式对于水质较好的海域完全可以满足反渗透海水淡化的进水需求,在国内外海水淡化工程中应用广泛。但是传统的预处理方式本身也存在许多问题,如其中的海水加氯一般采取连续加氯的过程,加氯量不宜控制,加氯不足则杀菌不彻底,加氯过量则易对 RO 膜造成不可逆损害。连续加氯方式还可能使耐氯性较强的细菌残存下来并以液氯分解的微生物和细菌为营养源而繁殖更快。

传统的预处理方式存在工序较多,占地空间大,且成本高,效果不好,难于控制的问题,更重要的是常规的预处理方式不能对细菌和胶体构成有效的屏障,保护反渗透膜,而且其产水流量和水质随着原水水质而变化,不能满足反渗透进水水质恒定的要求。随着反渗透技术的广泛应用,对于水质较差的地区的预处理方式,传统的预处理方式面临着很大的挑战。

2.2 新型的预处理技术

随着膜过滤技术的不断发展,许多新的预处理技术不断地应用到反渗透海水淡化技术当中,这些年来,膜法预处理技术成为反渗透预处理技术的一个重要发展方向。

2.2.1 微滤(MF-microfiltration)技术

微滤技术是一种压力驱动膜分离技术,用于过滤 0.1~10 μm 大小的颗粒、细菌、胶体,属于筛网状过滤。微滤膜多数为对称结构,具有比较整齐、均匀的多孔结构。近年来具有耐高温、耐溶剂、化学稳定性好的聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯制成的微滤膜已商品化。采用微滤作为预处理具有以下特点:出水 SDI 在 3 以下;对原水水质波动的适应能力强;占地面积小,组合式设备,方便水处理系统的扩建增容。

B. Chakravorty 等^[1]阐述了 MF 相对于传统预处理的好处和大量 MF 技术在反渗透海水淡化中应用的实例,认为 MF 作为 RO 的预处理是完全可行的。S. Ebrahim 等^[2]通过 MF 的实验装置,从技术和经济角度对比海滩沉井和传统的预处理方式,说明 MF 对于 RO 海水淡化的预处理是切实可行的。

连续微滤技术(CMF-continuous microfiltration)是最近几年国外发展起来的一种新型膜处理技术,它是传统微滤技术的深度发展。以微滤膜为中心处理单元,配以特殊的管路、清洗和控制系

统,形成一套闭路连续操作系统。在天津市 1 000 t/d 反渗透海水淡化示范工程上应用的天津膜天膜工程技术有限公司自行研制开发的连续微滤作为反渗透海水淡化的深度预处理,产水水质浊度 $\leq 0.1\text{NTU}$,SDI ≤ 3 ,保证了反渗透的进水水质^[3]。浙能乐清发电有限责任公司海水淡化工程采用了盘滤+微滤的预处理方式,满足了反渗透海水淡化的进水要求。

浸没式膜过滤技术(IMF-immersed microfiltration)采用帘式微滤膜,利用过滤泵产生的负压使净化水透过膜壁,能有效去除海水中的藻类、细菌及其他杂质。该技术现已普遍用于膜生物反应器(MBR)中,进行污水的深度处理,但在海水淡化方面的应用较少。

刘耀璘等^[4,5]采用日本某膜公司和天津膜天膜工程技术有限公司的聚偏氟乙烯中空纤维微滤膜,混凝-微滤技术对渤海湾海水进行了预处理的实验研究,技术和经济分析表明,采用该工艺作为反渗透的进水,可以简化处理工艺,降低基建费用,并且运行费用没有明显增加。胡国付等^[6,7]在刘耀璘试验的基础上,对混凝-微滤工艺进行了进一步的优化,并对膜污染和清洗进行了研究。

国内天津工业大学采用非均质 PVDF 中空纤维浸没式微滤帘式膜在天津市重大攻关项目海水淡化预处理工程进行的前期实验中取得了较好的效果。

2.2.2 超滤(UF-ultrafiltration)技术

超滤技术也是一种压力驱动膜分离技术,平均孔径在 2~100 nm 之间,介于微滤和纳滤之间。它的筛分孔径小,对水中的致病微生物、浊度、天然有机物、微量有机污染物、氨氮等都有较好的处理效果,已广泛应用于饮用水、废水、食品行业、制药行业等。小型淡化装置的研究表明,超滤系统可以有效地控制海水水质,为反渗透系统提供高质量的入水。长期试验也表明,超滤系统的出水 SDI 值可以非常好的控制在 2 以下。

S.C.J.M. van Hoof 等^[8]采用 PES/PVP 共混毛细管 UF 膜作为 RO 的预处理,经过 2 500 h 的测试,有 98.4% 的测试数据的 SDI < 3 ,说明该 UF 预处理的出水水质相当不错。A. Brehant^[9]用中空纤维 UF 膜预处理表层海水,其 UF 出水 SDI < 1 ,且出水水质非常稳定,而传统的双重介质过滤则仅能降到 2.5 左右。

Jia Xu 等^[10,11,12]进行了针对有机超滤膜运行参数优化、低温死端过滤和清洗方案的中试试验,研究和优化了 UF 作为海水淡化预处理的工艺参数,验证了 UF 作为 RO 海水淡化预处理的可行性。对黄岛电厂 3 000t/d 海水淡化工程的 UF 系统进行长期监测,对运行状况进行调整和优化,结果表明,大型 UF 系统可以通过调整工艺参数和化学清洗而稳定运行,产水水质稳定,产水浊度在 0.00~0.02NTU 范围,SDI 在 2.0~2.5 范围,符合 RO 的进水要求。

J.D.Zhang 等^[13,14]采用 6 种不同的超滤膜对某海域高浊度海水进行了预处理,结果显示,UF 除水浊度 $<0.2\text{NTU}$,SDI <3 ,通过周期性的反洗可以使跨膜压差有较好的恢复率,表明 UF 作为高浊度海水反渗透的预处理是可行的。

刘继全^[15]比较了几种不同的 UF 预处理工艺组合,得到了各种组合工艺适合的海水水质。并采用组合工艺 II 对水质污染比较严重的镇海七里屿岛海域进行了预处理,结果表明该预处理工艺能有效去除海水中的浊度、有机物、细菌等污染物,出水水质好,SDI 值可以达到 2.0 以下,能确保反渗透海水淡化装置的正常运行。

王兴戩等^[16]采用微絮凝/超滤组合工艺对天津汉沽盐场低浊度海水进行了处理。试验结果表明该工艺对浊度、COD 的去除率分别为 99.99%和 57.0%。出水 SDI 平均值为 2.61,而且微絮凝工艺减缓了海水对膜的污染。

浸没式超滤膜过滤系统同样也在海水淡化预处理方面有应用。国外加拿大的 ZENON 环境公司在浸没式膜过滤方面做了大量的工作^[17,18],目前已经有商业化的膜组件在日本、沙特和中国应用于海水淡化预处理过程,国内华能玉环电厂 34 560m³/d 海水淡化工程的预处理系统就采用了 ZENON 公司的 ZeeWeed 1 000 超滤膜^[19]。

2.2.3 纳滤(NF-nanofiltration)技术

纳滤技术是 20 世纪 80 年代末发展起来的一种新型的压力驱动型膜分离技术。纳滤膜孔径约在 1nm 左右,由于其特殊的孔径范围和制备时的特殊处理(如复合化、荷电化),使得纳滤膜具有较特殊的分离性能—对二价和多价离子及相对分子质量在 200~1 000 之间的有机物有较高的脱除性能。对单价离子和小分子的脱除率则相对较低,已被用于水软化,包括海水的软化,即去除海水中易

结垢的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子,降低给水 SDI,脱出部分 TDS。

M.Mohesn 等^[20]用 NF 处理约旦 Zarqa 地区的苦咸水,结果表明 NF 能有效降低水中有机和无机化合物的含量,水回收率达到 95%。

Uhlinger Robert A^[21]设计了基于 NF 与 RO 集成技术的海水淡化装置,将 RO 膜和 NF 膜先后装入膜反应器,由计算机控制实现纳滤软化和反渗透淡化的交替运行,整个装置只有一台高压泵就可实现,运行中自动实现 RO 膜和 NF 膜的在线清洗,因此膜污染的可能性大大降低,延长了膜的使用寿命。

SWCC 公司的 A.M.Hassan 等^[22]报道了他们在纳滤方面的研究工作,在 20m³/d 的实验装置的实验表明,其 NF 透过液的 SDI <1 ,硬度也大大降低,在 1.8MPa 的条件下,其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的去除率为 80.7%、87.7%和 93.3%,对 TDS 的去除率达到 37.3%,为后面提高反渗透的回收率,从而降低成本提供了可能。对 Jeddah 的反渗透海水淡化装置应用 NF 作为预处理进行了技术经济分析,结果表明添加 NF 作为预处理具有优越性。此外,SWCC 公司还在不同的纳滤膜及纳滤系统的性能^[23,24],膜的清洗方面^[25]做了大量的工作。

王玉红^[26,27]等研究了几种不同的纳滤膜在单盐溶液体系、混合电解质溶液体系和海水体系的脱盐性能,研究结果表明纳滤可以作为海水淡化的预处理。李晓明等^[28,29]以实际海水和人工海水为研究对象,考察了海水纳滤软化过程中膜性能演变机制,采用多种先进分析测试手段测定和表征纳滤膜污染状态,探索了膜污染机制。

方建慧等^[30]采用纳滤膜法处理海水,考察纳滤膜分离及纳滤膜运行的稳定性。结果表明,采用纳滤膜技术可以降低海水的硬度和总固溶物的含量,减少结垢与污染,提高水回收率,有望实现海水淡化成本的进一步降低。

陈益棠^[31]等研究了小型反渗透海水淡化装置高回收率反渗透-纳滤海水淡化成本,与传统工艺相比,新工艺在预处理设备投资和操作费用均明显降低。

2.2.4 陶瓷膜过滤技术

无机陶瓷膜作为一种新型的膜材料,与传统的高聚物膜相比,具有耐高温,化学稳定性好,机械强度高,抗微生物污染能力强,孔径分布窄,可

高压反冲洗,再生能力强,分力效率高,不易老化等优点,被广泛应用于饮用水净化、废水处理、食品和生物制品的过滤、提纯及气体除尘等各个领域。已商品化的陶瓷膜,按材质分类,主要有 Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜、 SiO_2 膜、 ZrO_2 膜等。

Gyeong-Taek Lim 等^[32]应用气溶胶火焰沉积法制备了陶瓷膜,并用腐植酸和聚苯乙烯颗粒测试了膜的分离性能,结果表明其对 $8\mu\text{m}$ 以上的聚苯乙烯颗粒的去除效果很好,对腐植酸的去除效果较差,为陶瓷膜作为海水淡化的预处理提供了实验数据。

徐南平等^[33]发明的陶瓷超滤膜海水预处理方法,在海水经前处理后,加压至 $0.1\sim 0.8\text{MPa}$ 后,进入陶瓷超滤膜过滤单元进行处理,超滤单元流出的预处理水质完全满足反渗透系统的要求,实现了反渗透进水的精密过滤,极大地减轻了反渗透处理负担,提高了出水水质。并在青岛碱业集团和浙江舟山蚂蚁岛现场进行了小试和中试实验,实验结果表明,采用 50nm 的蜂窝陶瓷膜装置过滤砂滤后的海水,水回收率为 86% ,膜渗透通量可以维持在 $150\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ 左右,定期反冲是较好的操作方式^[34]。

刘学文等^[35]以胶州湾海水为试验对象,对比砂滤、砂滤+絮凝、絮凝沉降三种工艺研究了陶瓷膜进行海水淡化反渗透预处理时的工艺条件。试验结果表明:以絮凝沉降为陶瓷超滤膜前处理, pH 值 6.5 ,跨膜压差 $0.09\sim 0.10\text{MPa}$ 时,平均渗透通量大于 $300\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,膜面流速在 $0.2\sim 1.0\text{m/s}$ 范围内对渗透通量影响较小,预处理出水水质符合反渗透海水淡化进水要求。

马敬环等^[36]在天津 $1\ 000\text{t/d}$ 海水淡化示范工程试验基础上,采用砂滤+ $0.2\mu\text{m}$ 陶瓷膜进行海水淡化预处理,实验结果表明,该预处理装置运行比较稳定,浊度 $<0.1\text{NTU}$, $\text{SDI}\leq 1$,各项指标完全符合反渗透海水淡化的需求。

徐佳等^[12]研究了国产 50nm 陶瓷超滤膜处理胶州湾海水的实验,初步验证了陶瓷膜作为海水淡化预处理工艺的技术可行性,以 FeCl_3 为絮凝剂的絮凝-陶瓷超滤膜工艺,能有效提高通量和渗透液水质。

膜法预处理方式相比于传统的预处理方式,可以提高进水水质,大幅度降低海水的浊度, TDS 和硬度,减少了化学品的添加和反渗透的清洗次

数,最大限度地维持产水率和脱盐率,降低海水淡化的运行成本。因此,集成膜法淡化系统已成为海水淡化预处理技术的发展趋势。

3 结语

我国海水淡化预处理技术的研究和应用还处于初始阶段。在国外,蓬勃兴起的膜法预处理技术的应用尽管可以成功地提高反渗透膜的使用寿命,但滤膜的定期更换使得淡化成本仍然较高、膜污染问题一定程度上制约了其发展,对膜法预处理的研究不足,缺乏积累,设计还缺乏可靠依据。因此,对反渗透海水淡化预处理来说,当前的工作不仅要从事膜材料的微结构进行设计,还要从工艺参数进行设计,借鉴国外先进经验,研发出能满足技术要求、成本较低、适合中国具体国情的膜法预处理技术。

参考文献

- [1]B. Chakravorty, A. Layson. Ideal feed pretreatment for reverse osmosis by continuous microfiltration[J]. Desalination, 1997, 110: 143-150.
- [2]S. Ebrahim, S. Bou-Hamed, M. Abdel-Jawad et al. Microfiltration system as a pretreatment for RO units; Technical and economic assessment[J]. Desalination, 1997, 109: 165-175.
- [3]潘献辉,阮国岭,赵河立,等. 天津反渗透海水淡化示范工程($1\ 000\text{m}^3/\text{d}$) [J]. 中国给水排水, 2009, 25(2): 73-77.
- [4]刘耀麟,胡国付,顾平. 混凝/微滤用于反渗透海水淡化的预处理[J]. 中国给水排水, 2005, 21(11): 50-52.
- [5]刘耀麟. 混凝-微滤工艺用于反渗透海水淡化预处理的试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [6]胡国付,沙布,刘耀麟,等. 海水预处理一体化混凝-微滤工艺[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 55-59.
- [7]胡国付. 混凝-吸附-微滤工艺预处理海水的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [8]S.C.J.M. van Hoof, J.G. Minnery, B.Mack. Dead-end ultrafiltration ad alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study[J]. Desalination, 2001, 139: 161-178.
- [9]A. Brehant, V.Bonnelye, M. Perez. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination[J]. Desalination, 144: 353-360.
- [10]Jia Xu, Guoling Ruan, Xizhang Chu, et al. A pilot study of UF pretreatment without any chemicals for SWRO desalination in China [J]. Desalination, 2007, 207: 216-226.
- [11]Jia Xu, Guoling Ruan, Xueli Gao, et al. Pilot study of inside-out and outside-in hollow fiber UF modules as direct pretreatment of seawater at low temperature of reverse osmosis [J]. Desalination, 2008, 219: 179-189.

- [8] 郑楚光,徐明厚,张军营,等.燃煤痕量元素的排放与控制[C].武汉:湖北科学技术出版社,2002.
- [9] Vouitsis, Elias.Ntziachristos, Leonidas; Samaras, Zissis.Particulate matter mass measurements for low emitting diesel powered vehicles: What's next? Progress in Energy and Combustion Science[J], v 29, n 6, 2003, 635~672.
- [10] Gigliotti C.Patania.F.The analysis of the fine and ultra fine dusts present in the atmosphere[A].11th.International Conference on Modeling Monitoring and Management of Air Pollution[C], SEP,2003 Air Pollution, XL:695~699,2003.
- [11] 李高富.论发电厂主要危害因素及防治对策[J].工业安全与防尘.2001,27(6):27~29.
- [12] 周振启.燃煤发电厂输煤系统粉尘污染治理技术[J].中国电力.1997,30(8):56~58.
- [13] 张文丽,崔九思.空气细颗粒物(PM_{2.5})理化特性和生物效应监测[J].中国环境卫生,2002,5(1):159~164.
- [14] 江刚.新的研究报告确认大气颗粒物与健康的关系[J].中国环境科学.2000,30(5):292~295.
- [15] 纪宏舜,宋斐.简易脱硫除尘一体化技术方案的研究及其应用[J].中国电力.1999,32(6):55~59.
- [16] US EPA office of Air and Radiation.Office of air quality planning and standards fact sheet-EPA's recommended final ozone and particulate matters standard(S).1997.
- [17] Dockery D W,Pope C A III,Xu X.et al.An association between air pollution and mortality in six U.S.cities .N engl J Med.1993,329:1753~1759.
- [18] 陈海焱.涡轮除尘技术.现代化工[J].2003,23(1):49~51.
- [19] 魏凤,张军营,王春梅,郑楚光.煤燃烧超细颗粒物团聚促进技术的研究进展[J].煤炭转化.2003,26(3):7~31,63.

(上接第4页)

- [12] 徐佳.超滤作为海水淡化预处理工艺的应用研究和 Monte Carlo 模拟[D].青岛:中国海洋大学,2008.
- [13] J.D.Zhang, Y.W.liu, S.M.Gao, et al. Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination[J]. Desalination, 2006, 189:269~277.
- [14] 张敬东,刘炎伟,罗发奎,等.超滤用于高浊度海水淡化反渗透预处理的现场试验[J].武汉大学学报:工学版,2007,40(2):74~78.
- [15] 刘继全.超滤在海水淡化预处理中的应用研究[D].上海:上海大学,2006.
- [16] 王兴戩,刘国田,张守彬.微絮凝/超滤组合工艺处理低浊度海水[J].天津城市建设学院学报,2004,10(1):30~32.
- [17] Pierre Cote, Joson Cadera, John Coburn, et al. A new immersed membrane for pretreatment to reverse osmosis [J]. Desalination, 2001,139:229~236.
- [18] Peter H. Wolf, Steve Siverns, Sandro Monti. UF membrane for RO desalination pretreatment[J]. Desalination, 2005, 182:293~300.
- [19] 王洁如.华能玉环电厂海水淡化工程介绍 [J]. 电力建设, 2008,29(2):51~57.
- [20] M.Mohesni, J.Jaber, M.Afonso. Desalination of brackish water by nanofiltration and reverse osmosis[J]. Desalination, 2003, 157:167.
- [21] Uhlinger Robert A. Desalination method and apparatus utilizing nanofiltration and reverse osmosis membranes[P]. US, 6190556, 2001.
- [22] A.M.Hassan, M.A.K. Al-soft, A.S.Al-Amoudi, et al. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1)[J]. Desalination, 1998, 118:35~51.
- [23] A.M.Hassan, A.M.Farooque, A.T.M.Jamaluddin, et al. Ademonstration plant based on the new NF-SERO process [J]. Desalination, 2000, 131:157~171.
- [24] Mohammad Abdul-Kareem Al-Soft. Seawater desalination - SWCC experience and vision[J]. Desalination, 2001, 135:121~139.
- [25] Ahmed S.Al-Amoudi, A. Mohammed Farooque. Performance restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment[J]. Desalination, 2005, 178:261~271.
- [26] 王玉红,苏保卫,徐佳,等.纳滤膜脱盐性能及其在海水软化中应用的研究[J].工业水处理,2006,26(2):46~49.
- [27] 王玉红.纳滤特性及其在海水软化中的应用研究[D].青岛:中国海洋大学,2006.
- [28] 李晓明,王铎,高学理,等.纳滤海水软化性能及膜污染研究[J].水处理技术,2008,34(4):8~11.
- [29] 李晓明.海水纳滤软化过程中膜性能演变机制研究[D].青岛:中国海洋大学,2008.
- [30] 方慧慧,姜华,刘继全,等.纳滤膜在海水淡化中的应用研究[J].膜科学与技术,2006,26(1):50~54.
- [31] 陈益棠,陈雷.高回收率反渗透-纳滤海水淡化成本[J].水处理技术,2004,30(5):251~254.
- [32] Gyeong-Taek Lim, Hyung-Gon Jeong, In-Sun Hwang, et al. Fabrication of asilica ceramic membrane using the aerosol flame deposition method for pretreatment focusing on particle control during desalination[J]. Desalination, 2009, 238:53~59.
- [33] 徐南平,邢卫红,范益群.海水淡化中陶瓷膜预处理方法[P].中国,200510041360.7,2006.
- [34] 柏其亚,刘学文,冒亚峰,等.蜂窝陶瓷膜用于海水淡化预处理的初步研究 [A]. 第一届海水淡化与水再利用西湖论坛论文集[C], 2006.
- [35] 刘学文,柏其亚,范益群,等.陶瓷膜法海水淡化预处理工艺条件优化[J].水处理技术,2007,33(12):66~69.
- [36] 马敬环,秦竞蕊,黄锦言,等.陶瓷膜在海水淡化预处理中的应用研究[J].天津化工,2007,21(2):26~28.