

海水淡化中浓海水的综合利用研究

Review on the comprehensive utilization of concentrated sea water in desalination industry

张宁^{1,2}, 苏营营^{1,2}, 苏华^{1,2}, 邓莉萍^{1,2}, 李丽丽^{1,2}, 杨沛珊^{1,2}, 王新亭¹, 朱校斌¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

中图分类号: TQ085

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)06-0085-04

我国的海水淡化研究兴起于 20 世纪 50 年代, 到 80 年代已有了突飞猛进的发展。经过几十年的发展, 技术已日趋成熟, 经济性亦日趋合理, 国家已将其列为“十一五”期间的重大产业化项目, 应用前景广阔, 但提取淡水后将产生大量高盐度海水。一般 1 t 海水淡化后, 要排放 0.65 t 左右盐度在 52 以上的浓海水, 其中含有高浓度的镁、钙、钾等金属离子和各种酸根, 这不仅是对有限资源的浪费, 也将对脆弱的海洋生态带来巨大威胁。

浓海水是指海水经淡化技术提取淡水后, 海水被浓缩一倍左右的部分, 以及海水作为工业循环冷却水时, 海水中的水分逐渐挥发, 在海水的浓度增加一倍左右后排放的部分^[1]。由于经济、技术等方面因素, 现有的处理方法都对环境有一定危害。大部分国家采用的是浓海水直接排海或者冲稀后排海。目前我国海水淡化产业所产生的淡化水规模以及浓海水排放量都还不高, 浓海水排放对环境造成的影响还不是十分严重。但随着人类水资源的日益短缺, 海水淡化产业的规模将不断增加, 这一问题将会逐渐突显起来, 并将引起了世界各国的关注。事实上, 浓海水排放经常被认为是海水淡化的主要问题, 而且可能是海水淡化工业的主要限制因素, 因此值得政府和科研工作者及早考虑并进行对策研究。

传统的苦卤综合利用系统, 只有氯化钾、氯化镁、硫酸钠、溴素等产品, 并且由于运行成本高, 产品价格低, 经济效益差, 使我国各大海盐区的盐化工业均处于窘迫的经济状况。而浓海水的优势在于其中的化学物质的浓度大幅度提高, 能够降低海水资源综合利用过程中提取化学物质的能量消耗, 易于实现工艺联产, 减少海水淡化的造水成本。所以, 研究开发浓海水利用工艺和海水资源提取新技术, 结合新的产品链条, 可以实现零污染、零废料、低能耗、高效益。因此, 浓海水资源综合利用, 可提高海水淡化效益和保护生态环境。

1 海水淡化的工艺与成本

海水淡化技术在解决世界缺水问题上显示出重要的作用和巨大的发展潜力。经过半个多世纪的发展, 目前海水淡化的主要方法包括: 以多级闪蒸 (MSF)、多效蒸发 (ME) 和压汽蒸馏 (VC) 为代表的蒸馏法, 以反渗透法 (RO) 和电渗析法 (ED) 为代表的膜法, 还有结晶法、溶剂萃取法和离子交换法等其他方法。虽然海水淡化方法有很多种, 而适用于大型的海水淡化的方法只有 MSF、ME、RO^[2]。蒸馏法出现较早, 技术成熟, 它的设备简单可靠, 受原水浓度限制较小, 产品水质较高; 但是投资费用高、能耗高, 已失去其技术优势, 逐渐落入低谷。而膜法近年来以惊人的速度在发展, 它是指用天然或人工合成的高分子薄膜, 以外界能量或化学位差为推动力将海水溶液中盐分和水分离的方法^[3]。由于过程中不存在相变, 能量消耗较少, 所以膜法越来越显现出其投资省、能耗低、占地少、建造周期短、易于自动控制、启动运行快、安全可靠等经济和技术优势, 并以反渗透 (SWRO) 为典型代表。据国际脱盐协会 (IDA) 公布的各种海水淡化各种方法所占比例的统计结果表明, 从 1998 到 2002 年期间, RO 所占的市场份额增加了 4.5%。可见, 膜法在淡化产业中的应用已经越来越普遍。并且该法从能源和成本的角度来看均被认为是最高效的海水淡化方法。

当前, 海水淡化的成本问题, 是制约海水淡化事业发展的瓶颈。如何从能源、方法改进和资源综合

收稿日期: 2007-04-10; 修回日期: 2007-10-20

基金项目: 国家十一五科技支撑计划 (攻关) 项目 (2006BAB03A12); 国家 863 计划项目 (2006AA06Z362); 国家自然科学基金项目 (30530080)

作者简介: 张宁 (1982-), 男, 天津市人, 硕士研究生, 主要从事环境友好化学与环保技术的研究, E-mail: zhangning919@126.com, 15964252906; 朱校斌, 通讯作者, E-mail: xzbzhu@ms.qdio.ac.cn

利用等方面降低成本,已成为科学研究的重点领域。在新能源研究领域,有学者提出了利用核能来解决海水淡化中巨大的能源消耗问题,从而降低成本。利用核能进行海水淡化有许多优点,它能够大量的廉价能源而缓解现有能源的供求矛盾,同时利用核能可解决大量燃烧化石燃料造成的环境污染问题^[4]。国外已有成功地建立了核电站与海水淡化厂的耦合方式先例。早在20世纪中期,美、英、法、前苏联即组织力量,相继开展了原子能海水淡化的研究。而日本的LMFR型50MW反应堆,被称为4S(Super、Safe、Small and Simple),采用反渗透法可产水 7×10^7 t/a^[5]。另外,太阳能的利用也是研究的热点之一。太阳能淡化海水具有不消耗常规能源、不产生二次污染、运行费用最省、所得淡水纯度高等优点。太阳能在海水淡化工程中能量的利用方式有两种:一是利用太阳能产生热能以驱动海水相变过程(蒸馏)——直接利用,二是利用太阳能发电以驱动渗析过程——间接利用。目前开发使用的太阳能海水淡化工程较多的采用间接法。安装在墨西哥的海水淡化系统集热面积为 680 m^2 ,淡化能力为 $12 \text{ m}^3/\text{d}$,太阳能集热器运行温度在 $35 \sim 110$ 之间。同时法国也有集热面积 670 m^2 ,每天产淡水 40 m^3 的工程实例^[6]。降低海水淡化成本的另一有效途径是进行海水资源的综合利用。发达国家都在积极地发展海洋化工产业,向海水索取各种化学物质,并取得了明显的经济效益^[7]。

同时,海水淡化对于环境的影响日趋受到重视,工厂排放的废气,排放浓海水的浓度、噪声,运输和操作工程中的化学危害,建造和管理过程中的公共安全问题等等,已成为选择淡化方法过程中必须考虑的问题^[8]。

2 浓海水的处理

目前,国际上海水淡化厂的浓海水排放基本上是直接排海或者是冲稀后排海,一般来说还没有出现大的环境问题,但也引起环境专家和渔业界的关注。海水淡化产业对环境最大的影响便是浓海水的排放,其影响的大小取决于周围的环境和地质学因素,比如海岸构造、海流和近岸的水深等因素^[9]。对于这些高盐度废水的处理方法有重新送回入水口或其他附属系统,或者进行深井注射,或者通过构筑蒸发池蒸发或者进行喷射烘干。对于海岸带附近的淡化工厂,将浓海水排放回大海是一种可行的方法,但是仍要考虑到对环境的影响,要求远离河口和海滨排放^[10]。然而对于一些封闭或半封闭海域(如我国渤海等),排海问题可能需要慎重研究,特别是当淡化

规模很大时^[11]。影响排放方式的因素主要包括:浓海水的排放量、浓海水的成分组成、排放地点的环境、投资和运行费用等^[12]。

相对于广袤的海洋,海水淡化系统所排放的浓海水只是其中的一小部分,不会对海洋环境造成很大的影响。在美国的佛罗里达州进行了一项各学科间的调查,目的是研究浓海水排放的方式对环境的影响。在调查海域周围的淡化工厂都是一些小规模的小型淡化厂,最大的日生产能力不超过 5500 m^3 。在大部分情况下,浓海水被直接排海,有时通过短的管道排入海中。如果海域浪高 $1 \sim 1.5 \text{ m}$,海水原来的盐度是35,浓海水排放后最高盐度是39。通过对无脊椎动物(有孔虫等)、鱼类和海藻数量的监测以及对海底、海面不同方向 10 m 范围内盐度的测量表明,伴随着高盐度海水的流动,在研究区域的生物量没有显著变化。但是,有研究表明,在淡化工厂出水口附近的海域,水温比周围海域环境高出 $5 \sim 6$,在冬季,温度的升高提高了生物的活性,但是夏季生物的活性明显降低。另外,由于排放水中的高盐度和淡化过程中引入的其他化学物质,这些化学物质主要包括:用于防止生物生长的 NaOCl 的氯化物质;用于絮凝和去除悬浮物的 FeCl_3 和 AlCl_3 ;用于调节pH的 H_2SO_4 或是 HCl ;用于保护管道和滤膜的SHMP(NaPO_3)₆;用于抑制水体中残留氯的 NaHSO_3 等等。它们能杀死和伤害出水口附近的生物体,并且高密度的浓海水沉到海底,潜在地危害深海生物。同时,外加管道、水箱和容器中的金属腐蚀,使得少量的铜、镍、锰混入排放的浓海水中,这些金属聚集在海水上层几毫米的微层,毒害海洋生物^[13]。

在我国,李易^[14]曾对锦州湾海域内建设的某海水淡化工厂排放的浓海水进行海洋环境调查:该厂是以海水为原料,采用膜法反渗透工艺技术,经预处理和脱盐后制取淡水,而海水经浓缩后将产生浓海水直接向海域排放;由于锦州湾的东北部为毛虾产卵区,距该工程高盐水排放点甚远,同时,该项目的盐度增量很小,因此,高盐水排放对海域环境影响不大。由此可见,在海水淡化工程开工以前,进行科学的环境影响评价是十分必要的,尤其是对于浓海水排放的环境影响评价。一个较好的环境影响评价体系应当考虑到人们生活生产的需求,主要包括,农业、工业、环保和日常饮用水的需求;考虑到海洋环境和区域环境的敏感度和响应,使得淡化工厂对环境的影响达到最小;考虑到各种浓海水处理方法的经济和环境效益^[9]。结合这些因素,有学者认为反渗透法(RO)是比蒸发法具有明显优势的海水淡

化方法^[15]。

海水淡化应用在我国兴建的一些发电厂中,它们采用了先进的海水淡化装置,节能降耗效果显著,但是剩余的浓海水仍是由电厂的海水冷却排水系统排入大海。目前,正在兴建的天津北疆电厂考虑到了这一点,准备将海水淡化后浓缩海水引入长芦汉沽盐场制盐,可以大大提高制盐效率。一期工程投产后,盐场年产量可提高 50 万 t,同时节省 22 km² 的盐田用地。制盐母液进入化工生产程序,生产溴素、氯化钾、氯化镁、硫酸镁等市场紧缺的化工产品,海水被“吃干榨净”,实现零排放。

此外,浓海水排放的方式还有排入地表水、引入蒸发池、排入城市污水系统、进行深井注射等等^[16]。总的来说,这些方法只适用于一些中小规模的排放处理。

3 浓海水资源的综合利用

为了降低海水淡化的成本、有效解决浓海水对环境的污染和有效利用资源,进行浓海水资源的综合利用无疑是最有效的方法。海水是巨大的资源宝库,浓海水的资源更是不可限量。以 10 万 t/d 海水淡化装置为例,其每天排出的浓海水中的含盐量约为 6 000 t,如果作为副产品提取,就可以使淡化成本降低 20 %^[17],而其一年排出的浓海水中化学资源总量则为 200 万 t^[11],利用潜能更是无可限量,如表 1 所示。

表 1 主要资源含量^[11]

| 物质名称 | 质量(t) |
|------------------|-----------|
| NaCl | 1 860 000 |
| Mg | 94 000 |
| S | 61 000 |
| K | 26 000 |
| Br | 4 500 |
| D ₂ O | 2 100 |
| Li | 11.9 |
| U | 0.23 |

对于浓海水资源利用的各种工艺,国内外的研究表明,将 Mg、Ca 等提前提出,有利于后续的进一步再利用,因为浓海水中的 Mg、Ca 离子形成结垢的 CaSO₄、CaCO₃、Mg(OH)₂ 等影响了新技术的采用。Somerville 等利用海水或海水淡化后浓缩液,先用碱液将镁沉淀,得到镁产品,再利用磷酸处理得到肥料或动物饲料添加剂,最后的澄清卤水用于制盐。利

用浓海水制盐能够大量地节约盐场面积,进一步降低成本,促进盐化工及相关产业的发展。

钾是重要的植物生物要素,需求量很大,但是我国钾资源稀缺,生产能力不足,钾肥主要依赖进口,据海关统计,近年来我国钾肥进口量都在 500 万 t。从海水中提取钾的技术研究,是解决这一问题的有效方法。海水或淡化后的浓海水提钾的方法主要有:利用生成难溶性钾盐的沉淀法;利用有机溶剂萃取或沉淀 K⁺ 的有机溶剂法;利用磷酸盐类或者沸石分子筛进行选择吸附的无机离子交换剂法。Gorshkov 等^[18]采用离子交换技术将 KCl 和 NH₄NO₃ 转化成 KNO₃;Muraviev 等利用等温过饱和离子交换技术,将 KCl 和 Na₂SO₄ 转化成为 K₂SO₄。我国已经在 20 世纪 80 年代利用沸石分子筛技术成功地建成了千吨级提钾中试厂,产品的 KCl 纯度在 90 % 以上^[19]。日本利用电渗析浓海水(含 K⁺ 0.16 g/L)加 Ca(OH)₂ 沉淀,去除 Mg 后再加石膏在 80 °C 反应 30 min,可沉淀 34 % 的钾,反复处理可提取 83.7 % 的钾。

对于从海水中提溴的方法,主要包括水蒸气蒸馏法、空气吹出法、树脂吸附法、间歇氧化法、沉淀法、电解法、离子交换电渗析法、溶剂萃取法和催化法等。已实现工业化生产的主要是水蒸气蒸馏法和空气吹出法。水蒸气蒸馏法的原料是苦卤提取氯化钾的副产卤水(称老卤),其工艺成熟,过程简单,能耗低,成本低,但由于受原料所限,并且回收率不高,对苦卤中溴的回收率为 80 % 左右,而对应制盐用海水中溴的回收率则仅有 15 %,所以欲提高溴资源的利用率,需要将提溴过程前移,开发低度卤水及海水提溴新技术^[19]。而空气吹出法适宜于以含溴量较低的卤水为原料。目前许多大型制盐企业已陆续建设采用“空气吹出法”的中度卤水(盐度 97.2 ~ 151.4)工厂,膜法和离子交换法等海水及卤水提溴新技术也取得了一定进展^[20]。

镁是海卤水中最具开发前景的元素,制取金属镁、高纯镁砂、功能氢氧化镁是海水镁利用的重要方向。目前,我国镁资源利用所生产的产品仍是以低档、初级产品为主,国外发达国家以生产优质、高档及高附加值的深加工产品为主^[21]。

将海水淡化与从浓缩液中提取其他化学资源有机结合起来,进行合理的规划,提高资源的利用率,从而能够充分地体现浓海水综合利用的意义和价值。近年来,日本学者提出了将发电、淡化、制盐和其他产品回收相结合的海水综合利用新工艺,从技术和经济效益来看,这项工艺的主要优势在于:所需处理的浓海水量为常规海水的一半;水温保持在

35 左右,利于后续的化学处理;不需另增提取海水、预处理、加氯杀菌等设备,可以大大降低成本^[22]。

此外,浓海水用来灌溉高耐盐的植物也是浓海水利用的一个方向。这些植物可承受高于 35 000 mg/L 的盐度^[23],但是此法要注意对地下水和地表水的保护。有研究表明,在半干旱或半湿润易旱滨海地区,用海水直接灌溉耐盐经济植物,控制一定的灌溉定额,采取有效的调控措施,土壤盐分与水分会在一个理想的水平达到平衡,不会造成土壤严重盐渍化^[24]。

4 结语

缺水问题是一个世界性的问题,解决这一问题的有效途径就是发展海水淡化产业。在发展海水淡化产业的同时,按照经济性原则,结合绿色化学与生态工业思想,充分开发利用海水资源,尤其是实现浓海水的综合有效利用,不仅能解决海水淡化带来的高盐度污染难题,而且能够构造循环经济、环境友好式产业链,推动海水淡化业顺利发展,满足国家对水资源的战略需求,其应用前景广阔。由于水电联产、规模效应、技术进步和综合利用等因素的影响,预期到 2015 年,我国反渗透海水淡化装置的吨水投资可下降到 4 200 元/(t·d),多效蒸馏下降到 5 500 元/(t·d),造水成本低于 4 元/t^[2]。21 世纪是海洋的世纪,广袤的海洋必将给予人类新的、更加广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] 王国强,冯厚军,张凤友. 海水化学资源综合利用发展前景概述 [J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 62-65.
- [2] 高从堦. 海水淡化浅析 [J]. 化工技术经济, 2003, 21(11): 24-26.
- [3] 解利昕,李凭力,王世昌. 海水淡化技术现状及各种淡化方法评述 [J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1 081-1 084.
- [4] 彭彦龙,吴松海,贾绍义. 海水淡化技术的发展 [J]. 天津化工, 2006, 20(3): 15-19.
- [5] Minato A. A challenge to global environment issues by small reactor-nuclear desalination and prevention of desertification [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2000, 37(1-4): 247-252.
- [6] 苏润西. 太阳能海水淡化技术 [J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 27-32.
- [7] 王占坤. 海水资源综合利用现状研究 [J]. 海洋信息, 2003, 1: 17-20.
- [8] Tsiourtis N X. Desalination and the environment [J]. *Desalination*, 2001, 141: 223-236.
- [9] Einav R, Hamssi K, Periy D. The footprint of the desalination processes on the environment [J]. *Desalination*, 2002, 152:141-154.
- [10] Kalogirou S A. Seawater desalination using renewable energy sources [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31:242-281.
- [11] 王世昌,熊日华. 海水淡化解决缺水问题的战略选择 [J]. 科技中国, 2004, 7:66-68.
- [12] Mickley M, Hamilton R, Gallegos L, et al. Membrane concentration disposal [R]. Denver, Colorado: American Water Works Association Research Foundation, 1993.
- [13] 李旭东. 缺水、海水淡化与污染 [J]. 产业与环境, 2005, 27(1):39-40.
- [14] 李易. 浓盐水对锦州湾海域的影响预测 [J]. 气象与环境学报, 2006, 22(2): 30-33.
- [15] Morton A J, Callister I K, Wade N M. Environmental impact of seawater distillation and reverse osmosis processes [J]. *Desalination*, 1996, 108: 1-10.
- [16] 余瑞霞,王越,王世昌. 海水淡化浓盐水排放与处理技术研究概况 [J]. 水处理技术, 2005, 31(6): 1-4.
- [17] 赵华,刁远清. 利用核能海水淡化初探 [J]. 海洋科学, 2002, 26(7): 18-21.
- [18] Gorshkov V I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65: 275-265.
- [19] 高从堦,陈国华. 海水淡化技术与工程手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 426-432.
- [20] 袁俊生,吴举,邓会宁,等. 中国海盐苦卤综合利用技术的开发进展 [J]. 盐业与化工, 2005, 35(4): 33-37.
- [21] 黄西平,张琦,郭淑元,等. 我国镁资源利用现状及开发前景 [J]. 无机盐化工信息, 2005, 3: 1-7.
- [22] 俞三传,高从堦. 膜技术在海水淡化和综合利用中的新进展 [J]. 海洋通报, 2001, 21(1): 83-87.
- [23] Beuggen B V, Reuse L L, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(17): 3 733-3 738.
- [24] 刘兆浦,刘玲. 利用海水资源直接农业灌溉的研究 [J]. 自然资源学报, 2003, 18(4):423-430.

(本文编辑:张培新)