

11746

海水淡化



2
1978

总第8期

科学技术文献出版社

海水淡化

(限国内发行)

1978年第2期(总第8期)

编辑者:中国科学院海洋研究所

地址:青岛市南海路七号

出版者:科学技术文献出版社

印刷者:中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 4.5印张 115千字

统一书号:17176.168 定价:0.40元

1979年2月出版 印数:6500册

《海水淡化》1978年第2期 (总第8期)

目 录

蒸 馏 法

- 多效多级蒸馏法海水淡化小型试验研究——填料塔中水的真空脱气试验……………旅大市多效多级蒸馏法海水淡化会战组、大连光明化工研究所 (1)
- 多效多级蒸馏法海水淡化小型试验研究——水中微量溶解氧的分析(碘量法)……………旅大市多效多级蒸馏法海水淡化会战组、大连光明化工研究所 (9)

反 渗 透

- 湍流促进器性能试验……………国家海洋局第二海洋研究所一室反渗透工艺组 (12)

电 渗 析

- 谈谈对威尔逊公式进行修正的问题……………杨宝林 (17)

膜 技 术

- 醋酸丁酸纤维素膜的改进……………国家海洋局第二海洋研究所一室反渗透膜组 (21)

新 工 艺

- 锅炉用水电渗析法处理新工艺……………徐梅生 (24)

技术讲座

- 电渗析水处理的基本知识
第二讲 电渗析设备及工艺流程

- 第一节 电渗析设备……………上海化学工业专科学校无机化工系、上海海燕电子器件厂 (26)

海水淡化小知识

- (二)反渗透法 (三)热渗透法 (四)压渗析法……………李国庆 (36)

简 讯

- 《海水淡化》第四次编委(扩大)会议在旅大召开……………本刊编辑部 (40)
- 附:《海水淡化》第四次编委(扩大)会会议纪要…………… (40)
- 浙江省电渗析器技术鉴定会召开……………浙江吴兴织里塑料电器厂报道组 (59)

综 述

- 介绍一种性能优良的聚丙烯非均相阳离子交换膜……………中国科学院上海有机化学研究所许景文 (41)
- 反渗透淡化技术的发展近况……………中国科学院大连化学物理研究所王学松 (49)

索 引

- 中空纤维膜文献主题索引……………四川省化学工业研究所薄膜分离组 (60)

译 文

- 耐有机污染阴离子交换膜的制备方法…………… (67)

国际消息

- 第六届国际海水淡化讨论会即将召开……………石松供稿 (8)

多效多级蒸馏法海水淡化小型试验研究 ——填料塔中水的真空脱气试验

旅大市多效多级蒸馏法海水淡化会战组

大连光明化工研究所

一、前言

在蒸馏法海水淡化生产中,防垢和防腐是个关键问题。通常采用的防垢方法有两种。一种是添加防垢剂的方法,其缺点是操作温度一般不能超过 95°C 。另一种是pH控制法,即加酸处理海水,使水中大部分重碳酸盐分解而脱去 CO_2 ,从而避免碱性垢层的生成。在脱碳后,再加碱中和,调节到 $\text{pH}=7.0-7.5$ 。这种方法对pH值的控制要求非常严格。此外,为了最大限度地减轻对金属材料的腐蚀,还要将海水中的溶解氧脱除到极低的含量。这也是一项要求很严的操作。

所以,pH控制法的中心问题是脱气(CO_2 和 O_2)和控制pH值。对于脱碳,如果仅仅为了防垢,水中的总 CO_2 浓度脱到3ppm即可,但为了防腐应该更低一些。脱氧的要求比脱碳的高得多,应该达到10ppb以下。

这种方法的特点是盐水最高温度可达 120°C 。

目前,海水淡化厂的脱气生产有两种方法。一种是先使海水在大气中脱碳,然后再用真空汽提的方法同时脱氧和脱碳。

真空脱气使水在较低温度($30-40^{\circ}\text{C}$)下操作,因此热量较省,这是所以采用真空的主要方面。利用真空以降低气相中的溶解气的分压是其次要方面。

理论上,用真空汽提的方法脱气只要一个理论级就可以。但实际上,仅仅利用蒸馏釜是不行的,必须利用塔设备。这是因为 CO_2 和 O_2 从水中解吸都是液相传质控制过程。

通常,真空脱气塔都采用气液逆流方式。按其操作又可分为两种流程。如图1所示,(a)是简单真空脱气法,水由塔顶加入,气体由塔顶抽出。脱气后的水由塔底排出。在塔内气液作逆流接触,但不通入汽提蒸汽。(b)是有汽提的真空脱气法,与(a)不同的是在塔底通入汽提蒸汽或用再沸器产生蒸汽。

海水淡化厂对脱气的要求很高,因此实际上都采用有汽提的真空脱气法。

真空汽提脱气塔要求较低的压力降,因此板式鼓泡塔一般是不适用的,目前一致采用的是填料塔。

关于填料真空脱气塔的研究,见诸文献的首先是美国盐水局于1965年发表的《从海水中解吸 CO_2 和 O_2 》的试验研究报告^[2]。所

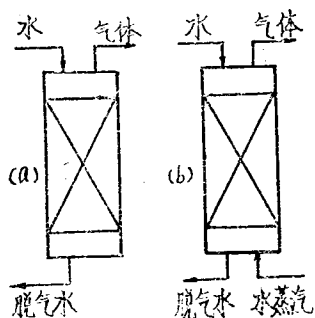


图1 真空脱气塔的两种流程

用试验塔的塔径为 200 毫米, 内填 25 毫米瓷质鞍形填料, 填料层高 3.2 米。其中心课题是测定在填料塔中海水中 CO_2 和 O_2 的解吸速率, 以便提出脱气器的设计方法。该项研究对脱气过程做了不少工作, 提出了一些很有参考价值的意见。但由于填料层较高, 分析方法也不完善, 未能对于上述中心课题作出确切的回答。日本的小畑健三郎等人于 1974 年发表了题为《关于填料塔真空脱气》的试验报告^[1]。实验用的填料塔内径为 130 毫米, 内装 $12 \times 12 \times 2$ 毫米磁环(乱堆), 填料层高约 1.5 米。该文着重探讨在用填料塔真空脱气时, 进水闪蒸的影响, 对于脱氧效果研究了闪蒸和汽提的关系, 并综合研究了气、液流量, 塔压等因素对塔性能的影响, 关联得计算传质系数的无因次准数式。

关于大型的填料脱气塔, 在美国自由港海水淡化试验厂于 1961—1969 年间曾进行过一些试验^[3,4], 但所得数据很不稳定。关于生产性脱气设备的资料也很缺乏。

为了我国蒸馏法海水淡化工业的发展, 对于填料塔中的真空脱气过程及设备的设计是需要研究的问题。作为初步工作, 我们利用内径为 149 毫米的填料塔, 进行了真空脱气的试验工作。主要目的是探讨海水脱气的适宜的工艺条件。

二、试验流程及设备

根据我们的试验目的, 所用试验流程及设备如图 2 所示。脱气塔 6, 其内径为 149 毫米, 总高 5.6 米, 共分 6 节, 从上至下 1—5 节都是一米高。第一节填料层高 0.5 米, 2—5 节各为 0.9 米, 填料层总高 4.1 米。填料为 $15 \times 15 \times 2$ 毫米瓷环, 整齐排列。第六节为塔底。

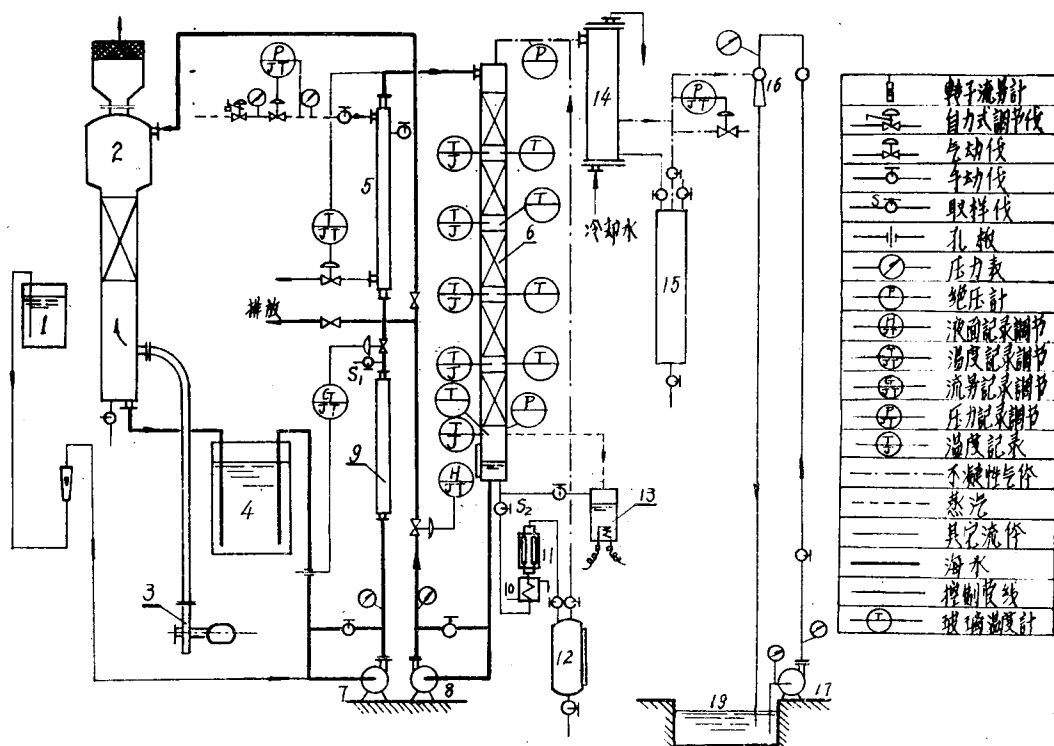


图 2 真空脱气试验流程图

原料水貯于罐4中，由离心泵7输送。

如做脱CO₂试验，则在进料中加浓度为5%的硫酸，硫酸从高位槽1经过转子流量计计量，加到离心泵7的入口，在泵中初步混合，再经过混合器9。

根据国外经验^[2]，加酸后，水在进塔前的停留时间应大于16秒，以保证酸化反应完全。我们采用的混合器9的容积为6.5升，按试验的最大水流量为1.5米³/小时，在混合器内的平均停留时间为15.6秒。

水经混合器后，再经套管预热器，加热到试验所需要的温度后进入脱气塔顶。经过脱气的水从塔底由离心泵8排出。

在脱气塔底可通入汽提蒸汽，蒸汽由电热釜13发生，用塔底的脱氧水连续给水。

塔底有水的取样装置，由冷却器10、取样瓶11和中间罐12组成。

塔顶的气体经过冷凝14以便使部分水蒸汽冷凝，其余的不凝性气体和水蒸汽由水喷射泵16排出以维持真空。冷凝液量可由计量罐15计量。喷射泵的用水由离心泵17循环。

如果加酸作脱碳试验，则将脱气后的水排放。如只做脱氧试验，不加酸，水可以循环使用。这时，从脱气塔出来的水打入吸收塔2，用鼓风机3吹入空气，使水吸收空气中的氧，以使原料水的溶解氧浓度能保持在适宜的恒定条件。

为了使试验的各项参数稳定和便于操作，对下列参数采用自动调节：

1. 进料流量，由进预热器5前的调节阀调节。
2. 塔底液面，由出料泵8后的调节阀调节。
3. 塔顶真空度，由抽空管线上泄漏空气调节阀调节。

此外，进料温度由预热器的加热蒸汽压力和套管换热器管间的冷凝水液面调节。

试验中测定与分析项目如下：

1. 料液入塔温度 T_i 以及料液出各段填料处的温度 T_1-T_5 ：各点均有 $1/10^\circ\text{C}$ 的玻璃水银温度计和铂电阻温度计。前者用来准确读取温度数据，后者用于观察操作过程中温度的变化。温度计均经校正。

2. 塔顶和塔底的绝对压力：用水银绝压计测量。

3. 进料流量：用文氏管流量计测量，差压由水银差压计读得。

4. 汽提蒸汽量：电热釜所产生的蒸汽量由瓦特计所测电功率计量。

5. 水中溶解氧的分析：原料水中的溶解氧浓度为5—10ppm，用一般碘量法测定。脱氧水中溶解氧浓度一般小于50ppb，用修正的碘量法分析。

6. 水中总CO₂的分析：常量用差值滴定法。微量（小于5ppm）用电导法测定。

7. pH值的测定：在脱碳时，加酸混合后的水用pH计连续测定。原料和脱气后的水的pH值间断取样测定。

试验开动后，全部参数调节到所需要的数值，再经过一小时的稳定过程，开始取样分析。每个试验条件一般均取三次塔底水样，原料取一次。

三、自来水的脱氧试验

自来水脱氧试验的各参数变化范围如下：

1. 塔底汽提量 $G=0-5.0$ 公斤/米³水；
2. 塔顶绝压 $P_T=32-73$ 毫米汞柱；

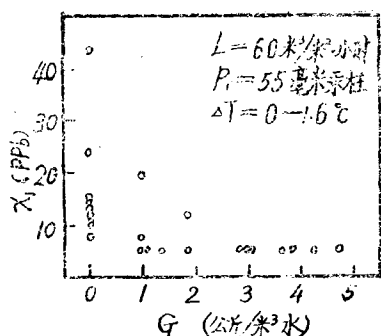


图3 汽提量G对脱氧效果的影响

如图可见，在 $G=0$ 即无汽提时，脱氧效果变化很大，不易达到10ppb以下。当汽提量为1—3公斤/米³水时，一部分数据可以达到，另一部分达不到。这属于不稳定区域，主要是塔压波动的影响。由于控制设备的限制，试验塔塔顶绝压的变化最大可达±2毫米汞柱。试验证明，当塔压控制较稳时，脱气效果就好。当汽提量大于3公斤/米³时，都可以达到要求的指标。

(2) 真空度的影响：在喷淋密度为60米³/米²·小时、水温过热0—1.6°C、进水中溶解氧浓度为6—8 ppb的情况下，改变塔压分别为31、40、55及72毫米汞柱，试验结果是脱气效果都达到5 ppb以下。真空度对脱气效果看不出影响，主要是因为试验塔的填料高度较富裕。理论上，塔压降低有两点不利条件，一是水温降低使液相传质系数降低，二是采用相同的汽提量，在真空度高时，汽提蒸汽在填料层中冷凝得较多。

(3) 喷淋密度的影响：在塔压55—66毫米汞柱、汽提量3公斤/米³水、水的过热温度0—1.6°C以及进水中溶解氧浓度为8—9 ppm的情况下，改变喷淋密度，试验结果的典型数据如表1所示。由表列数据可知，当喷淋密度增加时，脱氧效果略有下降，这是符合一般规律的，但仍能满足要求。

表1 喷淋密度L对脱氧效果的影响

L (米 ³ /米 ² ·小时)	37.2	59.8	71.2	86.2
X (ppb)	<5	<5	8.1	6.3

(4) 温度差 ΔT 的影响：进水温度与饱和温度之差，即前述 $\Delta T \equiv T_f - T_s$ 是一个很重要的影响因素，图4示出 ΔT 对脱氧效果的明显影响。

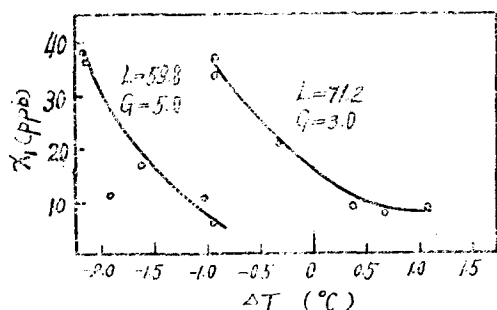


图4 ΔT 对脱氧效果的影响

由图可见，当塔的负荷较小时，进水温度稍低于饱和温度尚能满足要求。当负荷较大时，则进水温度在饱和温度以上即 $\Delta T > 0$ 才是有利的。实践证明，对于塔的操作，控制其进料温度在饱和温度以上是很重要的。这是一个很敏感的因素， ΔT 略大于零例如过热0.5—1.0°C是很必要的。这样，不仅脱氧效果好，而且可使操作稳定，容易承受塔压波动的影响。

(5) 填料层的温度分布：如图5(a)、(b)、(c)是三种不同操作状态的温度分布图，其横坐标为温度，纵坐标为填料高度。由下向上在0，

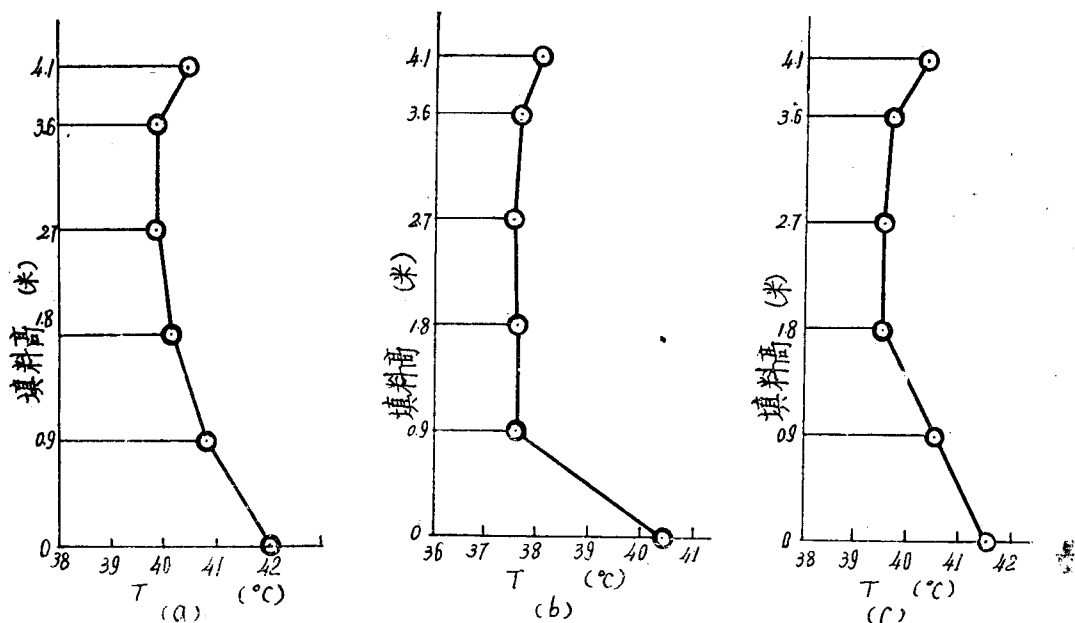


图5 填料层的温度分布(自来水脱氧)

0.9, 1.8, 2.7, 3.6及4.1米处各有一个测温点。从温度分布可以看出塔内上升蒸汽量的变化以及压力的变化。

图5(a)是操作条件较好的情况, $\Delta T > 0$, 汽提量 $G = 5$ 公斤/米³, $P_T = 55$ 毫米汞柱, $L = 60$ 米³/米²·小时。

由图可见, 在下面三段填料层中, 水温都是上升的(由上至下), 这就是说都有蒸汽通过, 或者说水温都接近于饱和温度。温度随高度变化的大小说明蒸汽冷凝量的多少, 也反映了压差的大小。塔顶温度下降是由于闪蒸或绝热蒸发而无热量补充所造成的。

图5(b)是操作条件较差的情况, 和(a)相较, 各项条件相同, 但 ΔT 为 -1.9°C 。由图可知, 这时汽提蒸汽在塔的底段很快冷凝, 使塔的很大一段填料层中没有蒸汽补充热量, 因而使得脱气条件恶化成为无汽提的简单脱气。所以, 这种情况脱气效果较差。这进一步说明了为什么水温低于饱和温度是不利的。

图5(c)是另一种操作条件较差的情况, 主要喷淋密度由60增大到71.2米³/米²·小时, 其次是汽提量由5降到4公斤/米³。这时, 由于流体阻力增加, 汽提蒸汽在塔的下段冷凝较快, 造成上段无蒸汽通过, 水温因绝热蒸发而下降。由此可见, 填料层的压差是一个影响很大的因素。还应该指出, 当阻力较大时, 增加汽提量往往是无益的, 因为阻力随汽提量增加而很快增加。小畑等人的试验⁽¹⁾由于采用乱堆的小填料(12×12×2)而使阻力过大, 因而汽提量达到10公斤/米³也看不出什么作用, 其原因就在于此。

在操作中, 从温度分布可以估计塔的操作状态, 预测脱气效果的好坏。

(6) 几点讨论: 作为载气, 汽提蒸汽的需要量是很小的。所以要有一定的汽提蒸汽, 其作用是①补偿塔的热损失; ②补偿水在脱气过程中绝热蒸发带走的热量; ③由于阻力而引起的蒸汽冷凝。稍多的汽提量可以补偿塔压波动的影响。过多的蒸汽则是无益的。

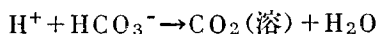
进水温度略高于饱和温度有利于脱氧和稳定操作, 但过热太多则热量消耗太大并增加冷凝器和真空泵的负荷。

塔压波动对脱气影响很大。例如，绝压为55毫米汞柱时，如压力变化3毫米汞柱，饱和温度约变化1℃。也就是说在塔的某位置如蒸汽量原为1.7公斤/米³水，当塔压突然增加3毫米汞柱，蒸汽量就要趋于全部冷凝。所以，要使脱气操作稳定，水温过热少许是很必要的。在本试验塔中，过热1℃，汽提量用3公斤/米³即可达到较稳定的操作。

本试验塔的填料尺寸小，虽然是整齐排列阻力也还是较大。所以，如是用大填料的大直径塔，在这方面会比小塔更有利些。

四、自来水的脱碳和脱氧试验

从自来水中脱除重碳酸盐须先将水酸化，使 HCO_3^- 按下述反应转化成游离 CO_2 ：



游离 CO_2 在脱气过程中从水中解吸出去。由化学平衡可知：随着 pH 值降低（氢离子浓度增加），水中残剩的 HCO_3^- 浓度下降，有利于水中重碳酸根的脱除。

图6示出，在不同pH值的水和海水中，平衡时总二氧化碳中 HCO_3^- 所占的百分数。

我们在喷淋密度 $L=57.5-59.8 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{小时}$ 、汽提量 $G=3.0 \text{公斤}/\text{米}^3 \text{水}$ 、塔顶绝压 $P_T=53.5-55 \text{毫米汞柱}$ 、进料过热温度 $\Delta T=0.4-0.8^\circ\text{C}$ 的条件下，作了酸化程度对脱碳效果的影响，所得结果列于表2。

表2 酸化程度对脱碳效果的影响

进料pH值	出料pH值	进料总 CO_2 (ppm)	出料总 CO_2 (ppm)
5.0	5.6	53	1.06
5.0	5.8	54	1.5
4.3	4.4	54	0.2
4.5	4.6	59	0.3

由表2数据可见，当进料的pH值为4.3—4.5时，即可使出料水中总 CO_2 小于0.5ppm，这是比较适宜的条件。从理论上讲，pH值低，更有利于脱碳，但已无必要。此外，这样势必消耗过多的酸，并使设备腐蚀更甚。

我们还控制进料pH值在4.5—4.7范围内，进行改变汽提量对脱碳效果影响的试验（其余条件与上述酸化程度试验所用条件一样），各次试验的汽提蒸汽量分别为1.0、3.0、5.0公斤/米³水，脱碳效果没有明显变化，出料的总二氧化碳均小于1ppm。

在测定脱碳效果的同时，还测定了出料水中的溶解氧浓度，结果表明：在本试验塔中，喷淋密度 $57.5 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{小时}$ 、汽提量 $3 \text{公斤}/\text{米}^3 \text{水}$ 、塔顶绝压55毫米汞柱、进料过热 $0.5-1.0^\circ\text{C}$ 的情况下，将水酸化至 $\text{pH} \leq 4.5$ ，可将自来水中总二氧化碳脱除到1ppm以下，同时溶解氧可脱除到10ppb以下。

五、海水的脱碳和脱氧试验

海水的脱气和自来水的稍有不同。由于海水中含盐，因此有沸点升高现象。我们试验所用的海水，经分析其氯度为16.3‰，相应的盐度为2.94%，在40℃时沸点的升高值为0.30℃。所以，在试验中，海水的饱和温度按纯水的增加0.30℃计。此外，在加酸脱碳时，pH值应比自来水的低一些（参看图6），我们在试验中一般控制在pH=4.0左右。

海水脱气的试验数据如表3所列。

表3 海水脱碳和脱氧的试验数据

试验编号		S3-1	S3-2	S3-3	S9-1	S9-2	S9-3	S10-4	S10-5
L (米 ³ /米 ² ·小时)		57.5	57.5	57.5	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4
T _f (℃)		41.4	41.45	41.4	40.6	40.65	40.8	40.7	40.65
P _T (毫米汞柱)		53	54	55	55	54	54	53.5	53.5
G (公斤/米 ³ 海水)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
pH	入口	—	—	—	4.1	3.85	3.7	4.1	3.9
	出口	—	—	—	4.9	4.65	4.4	4.7	4.3
CO ₂	X ₂ (ppm)	—	—	—	89	89	89	93	93
	X ₁ (ppm)	—	—	—	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
O ₂	X ₂ (ppm)	5.56	5.70	5.70	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9
	X ₁ (ppb)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

在试验中发现，由于所取试验用的海水物性和自来水不同，在试验塔中脱碳时，海水的允许负荷比自来水的低。所以我们所作的海水脱碳试验，海水的喷淋密度为37.4米³/米²·小时，单独脱氧时为57.5米³/米²·小时。

海水试验的其它条件为自来水试验所得的适宜条件，即塔顶绝压55毫米汞柱、进水过热1℃左右、汽提量3.0公斤/米³海水。

试验S3是单独脱氧的试验。由试验可知，脱氧效果与自来水的相仿，出料中溶解氧含量均小于10ppb。

试验S9、S10，是同时测定脱碳和脱氧效果的试验。结果表明，在所列的操作条件下，出料水中总二氧化碳小于1ppm，溶解氧含量小于10ppb。

六、结 论

用本试验塔从自来水和海水中把溶解氧脱除到10ppb以下，并把总二氧化碳脱除到1ppm以下，其适宜操作条件可归纳为表4。操作温度在30—45℃范围内视需要选定，塔压为其对应的水饱和蒸汽压。

表4 用本试验塔脱碳和脱氧的适宜操作条件

处 理 物 系	自 来 水 脱 氧	自来水脱碳脱氧	海 水 脱 氧	海水脱碳脱氧
L (米 ³ /米 ² ·小时)	60	60	60	37
ΔT (℃)	0.5—1.0	0.5—1.0	0.5—1.0	0.5—1.0
G (公斤/米 ³ 水)	3.0	3.0	3.0	3.0
pH	—	≤4.5	—	≤4.2

关于填料塔真空脱气的研究,目前的工作仅仅是初步的,为了满足生产上的要求,今后还有许多工作要做。

(本文由魏德孚、张洪执笔)

参 考 文 献

- [1] 小畑健三郎, 杉野邦雄, 田原浩一, 1974。日本海水学会志, 第28卷, 第2号 (通卷152号): 104—109。
- [2] 美国OSW, R&D, 1965. Prog. Rept. №158 (M. W. Kellogg Co.).
- [8] 美国OSW-RDP-71-759.
- [4] 美国OSW, R&D, 1967. Prog. Rept. №310 (ORNL).

国际消息

第六届国际海水淡化

讨论会即将召开

第六届国际海水淡化讨论会将于1978年9月17日至22日在西班牙的拉斯帕尔马斯举行。这次会议将由欧洲化工联合会海水淡化工作组、马德里市政工程研究所协助召开。会后,将组织参观兰萨罗特的淡化装置。

最近,会议筹备组织向与会国发出第二号通报,预示将在会议上报告的论文有190篇。其中一般性论文6篇,地区性综述9篇,经济核算3篇,农业用淡化水4篇,副产品回收5篇,传热及传质13篇,多级闪蒸20篇,多级

闪蒸-流动层蒸发器6篇,垂直及水平管蒸发器7篇,锅垢形成及预防19篇,太阳能蒸馏8篇,结构材料和腐蚀8篇,发电和脱盐12篇,离子交换1篇,离子交换膜3篇,电渗析15篇,反渗透膜21篇,反渗透工艺17篇,中空纤维3篇,水合物3篇,等。

仅就预示的论文题目来看,美国、西德、利比亚等国已开始注意把淡化应用到农业方面,说明淡化技术已逐渐达到其成熟阶段。蒸馏方面的论文约81篇,仍居首位。荷兰在上届会议上提出的多级闪蒸-流动层蒸发器的新型设计,将有500吨/日装置运转实验的报告。上两届所报道的利比亚和希腊两个大型电渗析淡化工厂,也将有运转和维修经验方面的介绍。反渗透论文约41篇,仅次于蒸馏。海水淡化反渗透方面的文章逐渐增多并取得了一定成绩。

有关第六届国际海水淡化讨论会论文的详细内容,请注意该届会议论文集的发行。

(石松供稿)

多效多级蒸馏法海水淡化小型试验研究

——水中微量溶解氧的分析（碘量法）

旅大市多效多级蒸馏法海水淡化会战组

大连光明化工研究所

一、前言

测定水中微量溶解氧的方法很多，但应用较广的是靛胭脂葡萄糖溶液比色法及改进的温克勒法。靛胭脂葡萄糖溶液比色法不适用于海水，因为强碱性的试剂将使海水中的某些离子（例如 Mg^{++} ）沉淀，影响测定。

温克勒法即碘量法，是基于加入 $MnSO_4$ 和 KOH/KI 而形成 $Mn(OH)_2$ 沉淀，有溶解氧存在时，二价锰被氧化成高价锰（三价或四价）。然后加酸，在酸性溶液中，高价锰将 KI 氧化为 I_2 。生成的 I_2 可用已知浓度的 $Na_2S_2O_3$ 滴定，从碘量可以计算出水中溶解氧含量。

滴定终点的确定，可以用淀粉作指示剂、电位滴定法、死停终点法或恒电流电位滴定法等方法。其中用淀粉作指示剂，只适用于水中较高含氧量的分析。有关文献介绍道，马铃薯淀粉在 $20^\circ C$ 时，对碘的可检测极限为 $2.1 \times 10^{-6} N$ ，而相当于 $0.017 ppm$ 溶解氧。因此经典的温克勒法，用淀粉作指示剂，溶解氧不能小于 $20 ppb$ 。我们选用的是死停终点法。

填料塔的脱气试验中，脱气水中的微量溶解氧含量均用此法分析。

本法系采用如图1的取样瓶，（ $500 \pm 10 ml$ ）按照经典的温克勒法加试剂处理后，使相当于水中氧含量的游离碘析出。碘量用滴定法测得。先加入过量的硫代硫酸钠（ $1 \times 10^{-3} N$ ），再用 KIO_3 （ $1 \times 10^{-3} N$ ）反滴定，采用死停终点法由PHS-2型酸度计指针的突然偏转来指示终点。从游离碘的量，就可以计算出

水中溶解氧量，即1个毫克当量的 $Na_2S_2O_3 = 8 mg O_2$ 。

所用死停终点指示电路如图2所示。供电用甲电池，电极是国产213铂电极。

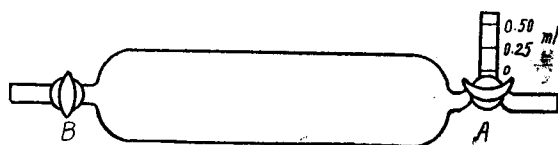


图1 取样瓶

注：A：120°月牙三通真空活塞（带弹簧）
B：真空活塞（带弹簧）

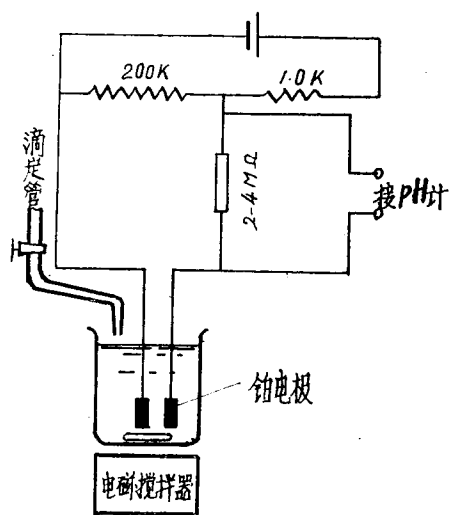


图2 死停终点法装置

二、分析方法

（一）试剂

1. 硫酸亚锰溶液（364克/升）：称取364

本文由文光南、杨桂芳执笔。

克硫酸亚锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 加少量 H_2SO_4 酸化, 过滤并稀释成1升, 储存在试剂瓶中。(若用 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 则按 480克/升, 用 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 按400克/升)。

2. 碱性碘化钾溶液 (150克/升): 称取 700克氢氧化钾, 用700毫升蒸馏水溶于 800ml 烧杯中, 搅拌冷却至室温, 再称取 150 克碘化钾, 用200毫升蒸馏水溶于250ml烧杯中, 并与 KOH溶液在容量瓶中混合, 用水稀释至1升。储存在使用橡皮塞的试剂瓶中。

3. 硫酸 (3:1): 小心地量取 750 毫升浓硫酸 (比重1.84), 倾入盛有250毫升水的烧杯中, 冷却至室温, 保存在试剂瓶中。

4. 0.1N硫代硫酸钠标准溶液: 称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25克, 溶于新煮过而冷却的蒸馏水中, 并加入碳酸钠(0.2克/升), 用水稀释至 1 升, 放置一周后标定。

5. 0.001N 硫代硫酸钠溶液: 用1支 5.0 ml的移液管, 量取2.50毫升的0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液于250ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 并混匀。此溶液在使用当天配制。

6. 0.1N 碘酸钾标准溶液: 称取 3.5670 克碘酸钾 (KIO_3), 溶于800毫升水中, 加0.5 克碳酸氢钠 (NaHCO_3), 然后稀释至 1 升。

7. 0.001N 碘酸钾标准溶液: 用移液管移取2.5毫升0.1N KIO_3 溶液至 250ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 并混匀。

所有试剂均用分析纯产品配制。

(二) 取样

取样装置如图 3 所示。

将两支取样瓶固定在木盒中的支架上, 并使两取样瓶均成垂直, 两瓶上端用Y型三通连接, 三通管另一端与工艺流程中的中间罐相接。

两取样瓶下端也用Y型三通管与冷却器出口连接, 连接管尽量短, 以免空气中的氧扩散到样品中。

开始取样时, 先将冷却器的冷水阀C打开, 接着打开去中间罐的阀A, 并使两取样瓶的各活塞处在相通位置, 再打开阀B, 控制两瓶流量接近, 使连续流动的水样置换两取样瓶, 同时注意观察有无漏气现象, 当置换水量10倍于取样瓶的容积时, (流速大于500ml/分) 同时关闭两取样瓶上端的活塞, 然后, 关闭下端两月牙活塞。再依次关闭阀A及阀B, 然后取下两取样瓶。

(三) 氧的固定

所取两瓶水样, 分别按顺序加试剂 (作为样品、加试剂的量及顺序为0.5ml KOH/KI, 0.5ml MnSO_4 , 0.5ml H_2SO_4) 及逆加试剂, (作为空白, 加试剂的量及顺序为0.5ml KOH/KI, 0.5ml H_2SO_4 , 0.5ml MnSO_4), 进行溶解氧的固定。具体操作方法如下:

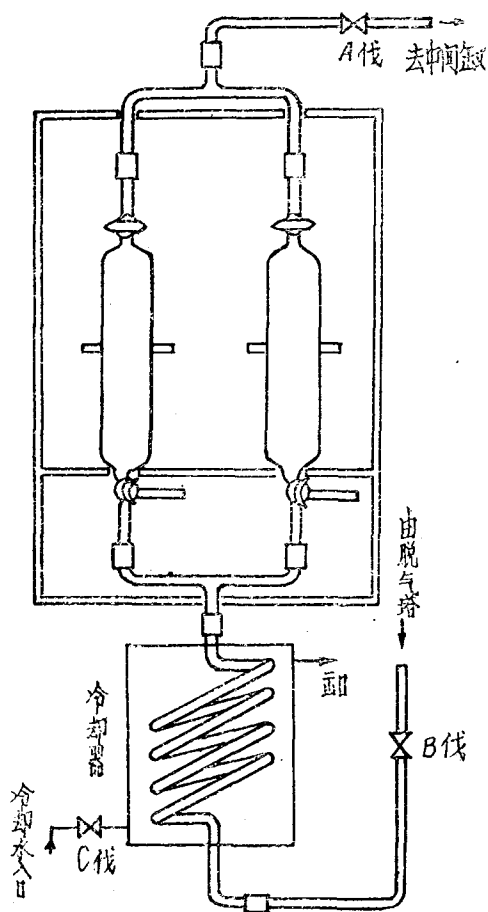


图 3 取样装置

先将作为样品的取样瓶，月牙三通活塞一端的水吹除，用吸管吸取碱性碘化钾溶液，注入管内及活塞孔内，并注意排除管及活塞孔内气泡，再将此活塞转成互不通位置，加入溶液，使溶液面刚好在0.5ml 刻度线上，打开另一端活塞，用月牙三通活塞控制试剂的加入，使试剂弯月面降至下面0 刻度线上。关闭活塞，并用蒸馏水冲洗月牙三通活塞一端及塞孔。摇动取样瓶，使溶液混合均匀。同法，再将0.5ml MnSO_4 溶液加入样品中。然后冲洗管及塞孔，转取样品瓶。最后使样品充分混合，并放置一边。

严格按照上述加试剂的方法，向作为空白的样品中加试剂。但顺序改为0.5ml KOH/KI ，0.5ml H_2SO_4 ，0.5ml MnSO_4 。每加一次试剂后，将管及塞孔冲洗干净，并使瓶内溶液混匀。最后再将前边的样品充分混匀，使沉淀悬浮起来，同上方法，加入0.5ml H_2SO_4 后，冲

洗小管及塞孔，并摇匀。

(四) 滴定

1. 空白滴定：用吸管将空白取样瓶两端液体吸除，打开两端活塞，将空白溶液移转250ml容量瓶中，使溶液弯月面与刻度线重合，然后将此溶液倾入400ml 烧杯中，放在滴定台上，使两支铂电极浸入溶液中，开搅拌器，并向空白液中加入1.00或2.00ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 ($1 \times 10^{-3}\text{N}$)。使pH计指针指某一位置不动，用另一支0.005ml分度的滴定管，以 KIO_3 标准溶液 ($1 \times 10^{-3}\text{N}$) 反滴定，当指针读数突然增大，即为终点。并记录滴定所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数和 KIO_3 毫升数。

2. 样品滴定：按1 步骤，从样品瓶中取出250ml样品进行滴定。

(五) 计算

水样中溶解氧含量用下式计算：

$$\text{溶解氧 (ppb)} = \frac{16000[(ns - me) - (nb - mf)]}{V_s + V_b} \times 10^{-3} - A$$

式中：

n ： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的当量浓度；

s ： 滴定样品所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的毫升数；

m ： KIO_3 标准溶液的当量浓度；

e ： 滴定样品所消耗的 KIO_3 标准溶液毫升数；

b ： 滴定空白所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液毫升数；

f ： 滴定空白所消耗的 KIO_3 标准溶液毫升数；

V_s ： 样品滴定用水样毫升数；

V_b ： 空白滴定用水样毫升数；

A ： 试剂引入的氧的校正值。

式中的 A 值由试验确定。 A 值与试剂用量有关。我们分别制备无氧自来水和海水测定校正值 A ，其结果如表1 所示。

由表1 可见，加入试剂量为0.5ml时， A 值平均为2.6ppb，加入试剂量为2ml 时， A 值平

表1 校正值A的测定

水质	每500ml水样加入0.5ml试剂	每500ml水样加入2 ml试剂
海水	ppb	
	6 次平均：2.1	5 次平均：9.3
自来水	5 次平均：3.0	4 次平均：10.5

均为9.9ppb。当试剂量为2ml时其数值为10.4 ppb，两者相符。

三、分析结果

用取样瓶取已制备好的无氧蒸馏水，再配进经空气饱和的含氧蒸馏水。这样配得已知浓度的水样，用此法分析，所测得结果列如表2。

由表2 可见，标准偏差为 $\pm 3\text{ppb}$ 。

为了比较，我们用配得的已知浓度的蒸馏

表2 配10ppb溶解氧含量蒸馏
水测定结果统计

日期	测定 次序	测定值 $\bar{x}$	$\bar{x} - \bar{\bar{x}}$	$(\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2$
1977.6.16	1	11.4	-0.1	0.01
	2	11.2	-0.3	0.09
1977.6.27	3	7.4	-4.1	16.81
1977.6.28	4	12.8	+1.2	1.44
	5	7.1	-4.4	19.36
	6	13.6	+1.3	1.69
	7	9.8	-1.7	2.89
	8	13.8	+1.3	1.69
	9	9.1	-2.4	5.76
	10	10.5	-1.0	1.00
1977.7.8	11	11.8	+0.3	0.09
	12	12.5	+1.0	1.00
	13	18.2	+6.7	44.89
	14	11.5	0.0	0.00
合 计		160.8		96.52

注：测定平均值 $\bar{\bar{x}} = \frac{160.8}{14} = 11.5(\text{ppb})$

$$\text{标准偏差 } \sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2}{n-1}}$$

$$= \pm \sqrt{\frac{96.52}{13}} = \pm 2.7$$

水样，和靛胭脂葡萄糖溶液比色法进行对照分析，结果如表3，两者基本一致。

表3 两种分析方法测定比较

日期	计算值	葡萄糖 比色法	死停终点法
	ppb		
1977.7.8	10.1	9	9.2
	10.3	8	9.9
1977.7.11	5.3	—	4.8
	5.3	—	5.5

上述方法应用于海水是可以的。但应注意，无论是淡水或海水如有某些还原性或氧化性物质时都会引起误差。例如，水中的亚铁离子含量如超过200 $\mu\text{g/l}$ ，上述方法的误差就会很大，以致不能应用。

反渗透

湍流促进

国家海洋局第二海洋

1977年3月24日—4月27日在实验室进行了圆板式反渗透淡化器的结构试验。本试验是在以往的现场试验及1976年流体力学试验的基础上，对淡化器的结构作了某些改进，并于圆板式反渗透淡化器中加入湍流促进器的情况下进行。经过一个多月（累计运转724小时）的运转试验，基本上达到了预期的目的。

一、试验装置

本试验采用圆板式玻璃钢反渗透淡化器。粘膜后玻璃钢脱盐板的板间距为2毫米，最大流道宽度为380毫米。共组装63块脱盐板，均粘同一批CA膜以资对照，其中56块脱盐板的供给液流道中加入湍流促进器，淡化器中部另有7块脱盐板未加湍流促进器。湍流促进器系聚氯乙烯鱼鳞网粘薄橡胶条制成（见图1）。表1是选板时反渗透膜的平均脱盐性能。

除特殊说明外，试验过程中均以28,000—30,000毫克/升NaCl水溶液作为供给液，操作压力为100公斤/厘米²，流速为15厘米/秒，料液温度20—28℃。

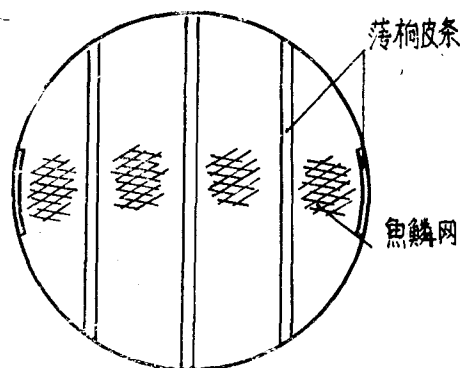


图1 湍流促进器结构示意图

器性能试验

研究所一室反渗透工艺组

表1 选板时反渗透膜的脱盐性能

条 件	平均透水速度 (毫升/厘米 ² ·小时)	平均脱盐率 (%)
加湍流促进器的脱盐板	96.78	0.591
未加湍流促进器的脱盐板	97.14	0.643

注：1. 选板时均未加湍流促进器。

2. 操作条件：供液为26500ppmNaCl-H₂O溶液；操作压力为100公斤/厘米²；供液流速为10厘米/秒；供液温度为18.5℃。

二、湍流促进器性能试验

在反渗透过程中，料液在流道中的流动状态对淡化器的脱盐性能有很大的影响。在流体力学中，流道中流体的流动状态可以用流态指数 n 来衡量，即

$$\Delta P = Ku^n \quad (1)$$

式中 ΔP ——阻力损失

u ——流速

K ——比例常数

当 $n=1$ 时，流体处于层流状态。 $n=2$ 时，即为完全湍流。1976年的流体力学试验证明，湍流促进器能促进层流流动向湍流流动过渡。由于流动状态的改进，浓差极化现象及污物在膜面上的沉淀等都得到了改善，从而能充分发挥反渗透膜的性能，提高膜的使用寿命。表2是根据1975年流体力学试验得到的流体力学特性。从表可以看出，同样的流速，加湍流促进器后，流态指数 n 提高了。

1. 湍流促进器对浓差极化的影响

在反渗透系统中，透水速度 J_v 与操作压力 P 及溶液渗透压 π 有关，即

表2 流速与流态指数 n 的关系

加湍流促进器			未加湍流促进器		
流速 (厘米/秒)	压力降 (毫米水柱)	n	流速 (厘米/秒)	压力降 (毫米水柱)	n
7	33.8	1.48	7	3.6	1.00
10	58.0	1.60	10	5.6	1.28
15	111	1.63	15	9.6	1.33
25	260	1.63	25	19	1.43
40	570	1.63	40	40	1.60

注：脱盐板间距2.25毫米；板数1。

$$J_v = A(P - \pi_w + \pi_p) \quad (2)$$

式中 A ——膜常数

π_w 、 π_p ——各自为膜面盐水溶液和产品水溶液的渗透压。

当料液渗透压 π 为零，即为纯水时，则

$$J_d = AP \quad (3)$$

(3)式代入(2)式并同除供给液的渗透压 π_0 ，整理得

$$\frac{\pi_w}{\pi_0} = \frac{P}{\pi_0} \left(1 - \frac{J_v}{J_d} \right) + \frac{\pi_p}{\pi_0} \quad (4)$$

(4)式可用来计算浓差极化。在本试验条件下，渗透压与浓度近似成正比(见图2)，则

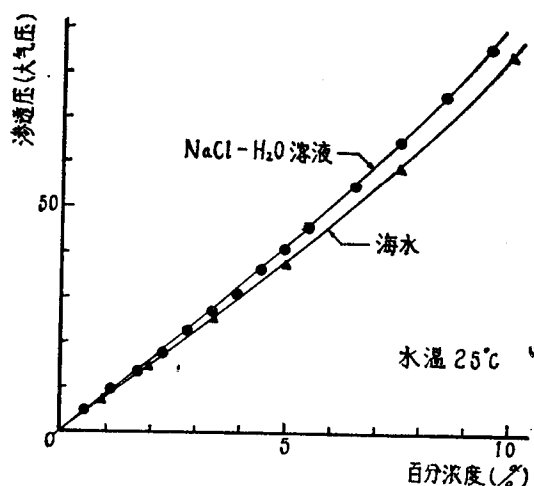


图2 25℃时，海水、NaCl水溶液浓度与渗透压的关系

注：据参考文献^[2]书后附录表A-15，A-20数据制图。

表3 湍流促进器对浓差极化的影响

条 件	海 水 膜			苦 咸 水 膜		
	供液浓度 (ppm)	J_v/J_d	C_w/C_0	供液浓度 (ppm)	J_v/J_d	C_w/C_0
加湍流促进器	30720	0.804	1.06	5460	0.935	1.09
未加湍流促进器	26540	0.749	1.56	5560	0.742	3.65

注：海水膜：操作压力100公斤/厘米²；流速10厘米/秒；料液温度22.5℃。

苦咸水膜：操作压力59公斤/厘米²；流速22.8厘米/秒；料液温度33.8℃。

(4) 式可写成

$$\frac{C_w}{C_0} = \frac{P}{\pi_0} \left(1 - \frac{J_v}{J_d} \right) + \frac{C_p}{C_0} \quad (5)$$

利用(5)式，只要有实测的操作压力 P ，溶液浓度 C_0 ，产水浓度 C_p ，透水速度 J_v 及纯水透水速度 J_d ，并根据 C_0 查图4得 π_0 ，则可以计算浓差极化率 $\frac{C_w}{C_0}$ 。

表3是试验数据用式(5)计算得的结果。其中海水膜所得的数据是7块脱盐板的平均值。而苦咸水膜是单板数据。从表可以看出，流道中由于湍流促进器的加入，浓差极化率降低了。试验中也发现，膜的透水速度越

表4 好板保持比数及坏板比数

运 转 时 间 (小时)	好板保持比数				坏板比数			
	加湍流 促进器		未加湍流 促进器		加湍流 促进器		未加湍流 促进器	
	好 板 数	比 数 (%)	好 板 数	比 数 (%)	坏 板 数	比 数 (%)	坏 板 数	比 数 (%)
93	52	92.9	6	85.7	4	7.1	1	14.3
481	48	85.7	3	42.9	8	14.3	4	57.1
633	42	75.0	2	28.6	14	25.0	5	71.4

注：加湍流促进器的总板数为56块，未加湍流促进器的总板数为7块

表5 膜 的 性 能 与

项 目	运转时间 (小时)	93	114	161	179	219
加湍流 促进器	透水速度 (毫升/厘米 ² ·小时)	0.864	—	—	—	0.779
	脱盐率 (%)	96.7	—	—	—	97.3
未加湍流 促进器	透水速度 (毫升/厘米 ² ·小时)	0.671	0.698	0.649	0.666	0.642
	脱盐率 (%)	96.8	96.8	96.4	96.9	96.4

注：表中所列数据为平均值。

大，浓差极化明显，湍流促进器的作用也更明显。例如透水速度较大的苦咸水膜，由于湍流促进器的加入，透水速度提高25%左右，脱盐率也比原来提高5%左右。

2. 湍流促进器对反渗透膜的保护作用

在试验过程中规定脱盐率在95%以上的脱盐板为好板，而脱盐率低于95% (不包括95%) 的脱盐板为坏板，则加湍流促进器和未加湍流促进器的好、坏板比数按下式计算：

$$(\text{湍}) \text{好板保持比数} = \frac{\text{运转}t\text{小时的好板数}}{\text{加湍流促进器的总板数}}$$

$$(\text{白}) \text{好板保持比数} = \frac{\text{运转}t\text{小时的好板数}}{\text{未加湍流促进器的总板数}}$$

$$(\text{湍}) \text{坏板比数} = \frac{\text{运转}t\text{小时的坏板数}}{\text{加湍流促进器的总板数}}$$

$$(\text{白}) \text{坏板比数} = \frac{\text{运转}t\text{小时的坏板数}}{\text{未加湍流促进器的总板数}}$$

淡化器运转一段时间后，对好板保持比数