

苦咸水冷冻淡化实验成果分析及实用方法研究

王双合¹, 罗从双², 陈颂平¹, 刘宗平^{1, 2}

(1. 甘肃省水环境监测中心, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要 通过对甘肃省祖厉河、渭河等流域的苦咸水进行冷冻淡化实验, 发现冷冻法对这些地区苦咸水中主要超标离子的去除效果很好, 单次平均去除率可达 50% 以上, 冷冻温度越低淡化效果越好。实验表明, 对矿化度小于 5 000 mg/L 的苦咸水, 一般在 -15℃ 温度下, 经过一次冷冻提纯就能够使水质基本达到饮用水水质标准。研究认为, 该法不仅可以在实际中推广和应用, 而且具有采用自然能、投资小、环保无污染、简单易行、适宜于农村推广应用的特点和优势, 是解决苦咸水地区人民饮水困难的有效途径之一。

关键词 苦咸水淡化; 冷冻实验; 去除率

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2009)01-0070-04

Experiment of freezing and de-salting brackish water and its application

WANG Shuang-he¹, LUO Cong-shuang², CHEN Song-ping¹, LIU Zong-ping^{1, 2}

(1. Water Environment Monitoring Center of Gansu Province, Lanzhou 730000, China; 2. College of Earth and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract Through freezing and de-salting of brackish water from the Zuli River Basin, the Wei River Basin, and other regions in Gansu Province, it is concluded that the freezing method can remove most of the main polluting ions, up to 50% on average, and the desalinization effect is better at lower freezing temperatures. The experiment indicates that after one freezing experiment at -15℃, brackish water with a salinity of less than 5 000 mg/L can be used as drinking water. The results show that this method has low cost, low energy consumption, and no pollution. It can be used easily and widely, especially in rural areas, and can be one way to solve drinking water problems in places with brackish water.

Key words brackish water desalinization; freezing experiment; removal rate; practical method

甘肃是一个水资源贫乏的省份, 人均水资源 1 114 m³, 占全国平均水平的一半, 耕地平均水资源 5 835 m³/hm², 只有全国平均水平的四分之一, 而且时空分布不均, 水环境污染严重, 原生劣质水广布^[1]。尤其在黄河流域中东部干旱地区, 一方面降水稀少, 蒸发强烈, 水资源天然匮乏, 约占全年总量 60% 的水资源集中在汛期, 春季水资源分布较少, 经常出现“卡脖子”旱; 另一方面象马莲河、祖厉河流域地表水和地下水一般为矿化度大于 3 000 mg/L 的苦咸水^[2], 总硬度、氟化物、硫酸盐、氯化物等多项指标不符合或达不到国家生活饮用、农田灌溉等质量标准^[3], 利用价值大大降低, 甚至无法利用。这不

仅制约当地经济社会发展, 而且连基本的生活饮用水也得不到保障, 严重影响了人民的生活质量和健康水平, 成为经济社会可持续发展、构建社会主义和谐社会的障碍。近年来, 当地推行雨水集流工程和技术, 解决了部分饮用水问题。但是, 水资源短缺的状况未能得到根本性的改变。在没有可替代淡水资源的情况下, 寻求苦咸水的灌溉利用^[4]和淡化处理利用方法, 是缓解当地水资源紧张状况的有效途径, 也是一个需要研究解决的重要课题。

目前应用较广且比较成熟的苦咸水和海水淡化技术方法主要有蒸馏法、电渗析法和反渗透法。上述各种方法能够满足较小规模的用水需求。但由于

设备投资高、能耗大、运行费高、操作过程较为复杂、产出率低等问题的存在,难以大规模推广和应用,尤其是苦咸水地区广大农村受经济条件的限制更是无法普及。为了寻求经济实用、简单易行、可进行大规模处理的苦咸水淡化技术方法,兰州大学与甘肃省水环境监测中心联合对冷冻淡水这一新的技术方法进行了初步实验研究,取得了令人满意的成果。本文对冷冻实验成果数据进行了分析,对实际应用的技术方法做了初步研究和探讨,以期对苦咸水冷冻淡化利用提供依据和思路。

1 冷冻淡水方法实验研究

1.1 基本原理

根据水在温度达到 0℃ 以下结冰过程中盐分析出的原理,通过调控冷冻温度和持续时间使苦咸水在表面结冰,然后进行冰、水分离,溶冰后获取淡水。

1.2 实验设备与样品

a. 主要实验设备为:可调温冰柜(温度范围为 -25 ~ 0℃)、加保温层的不锈钢盛水皿等。

b. 实验样品共 15 个,全部取自渭河、祖厉河、黄河干流兰州段等黄土高原干旱地区苦咸水河流。样品矿化度一般大于 1 000 mg/L,如表 1 所示。

表 1 冷冻样品来源及矿化度统计 mg/L				
序号	流域	河流	取样点	矿化度
1	黄河	黄河干流	四眼井沟	10 600
2	黄河	黄河干流	咸水沟	3 710
3	祖厉河	祖厉河	新堡子	2 130
4	祖厉河	苦水河	河畔	10 700
5	祖厉河	祖厉河	干沟驿	3 510
6	祖厉河	祖厉河	会宁	3 960
7	渭河	葫芦河	张家小河	1 310
8	渭河	葫芦河	陇川	960
9	渭河	散渡河	通渭桥	1 110
10	渭河	散渡河	安远	1 920
11	渭河	咸河	金家门	2 510
12	渭河	鱼家峡沟	王家营	2 640
13	渭河	秦祁河	别羊口	1 100
14	洮河	洮河	庄坪	262
15	洮河	洮河	窑店	3 310

1.3 实验方法

实验采取实验室冰柜冷冻法,冷冻装置模拟自然冷冻原理和过程,用金属敞口盛水器皿,对底部和四周进行保暖处理,使冷冻从水面开始,当水面冰层达到一定厚度时,停止冷冻,然后进行冰水分离,把取出的冰块放到容器中自然溶化,得到冷冻提取样,对原水样和冷冻提取样的主要超标离子成分进行检测,作对比分析,检验冷冻法对苦咸水的淡化效果。

实验温度利用冰柜电子调温控制系统控制,设定所需实验温度。本次实验冷冻温度根据甘肃黄土高原苦咸水地区冬季温度的变化范围,设定 -15℃ 和 -10℃ 2 个温度级进行了实验,获取了相关实验数据。

1.4 初步冷冻实验结果分析

根据甘肃黄土高原区苦咸水河流主要超标离子情况,本次冷冻实验选取的测试成分为氯化物、硫酸盐、氟化物、总硬度、矿化度 5 种。

对冷冻实验提纯效果以离子去除率^[5]来评价。即:

$$a = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

式中:a 为离子去除率;C₀ 为原水样中某离子的含量;C₁ 为冷冻提纯后某离子的含量。

1.4.1 5 种主要离子平均去除率

分别统计 -10℃ 和 -15℃ 冷冻温度 15 个样品各主要超标离子的平均去除率,可以看出:平均去除率最高的是氯离子,最低的则是硫酸根离子。按去除率排列为:氯离子>矿化度>总硬度>氟离子>硫酸根离子。从冷冻温度和去除率的关系来看,各主要离子在 -15℃ 的平均去除率为 53.9%, -10℃ 的平均去除率为 49.2%。温度降低 5℃,平均去除率增加 4.7%。如表 2 所示。

表 2 冷冻提纯后主要超标离子平均去除率 %			
序号	离子名称	平均去除率	
		- 10℃	- 15℃
1	氯离子	57.8	63.5
2	矿化度	53.6	58.1
3	总硬度	43.1	55.7
4	氟离子	53.2	53.0
5	硫酸根离子	38.2	39.9

1.4.2 原水样矿化度对去除率的影响

统计各取样点水样在 2 种冷冻温度下矿化度的去除率,然后进行相关分析,结果发现原水样矿化度与去除率之间存在负相关关系,如图 1 所示。即原水样矿化度越低,冷冻去除率越高,其中去除率最高为 76.34%,最低为 26.70%,如表 3 所示。但相关系数较小,证明实验结果并不十分稳定,尤其是矿化度大于 10 000 mg/L 的 2 个水样,冷冻去除率差距很大。究其原因可能是主要离子比例不同等因素所致,也可能是某些实验操作环节的差异所致。因此对这种结论还需要通过更多不同来源水样进一步实验研究来验证。根据各主要离子的去除率来分析判断,当主要离子为硫酸根离子时,去除率相对较低;当主要离子为氯离子时,去除率相对较高。

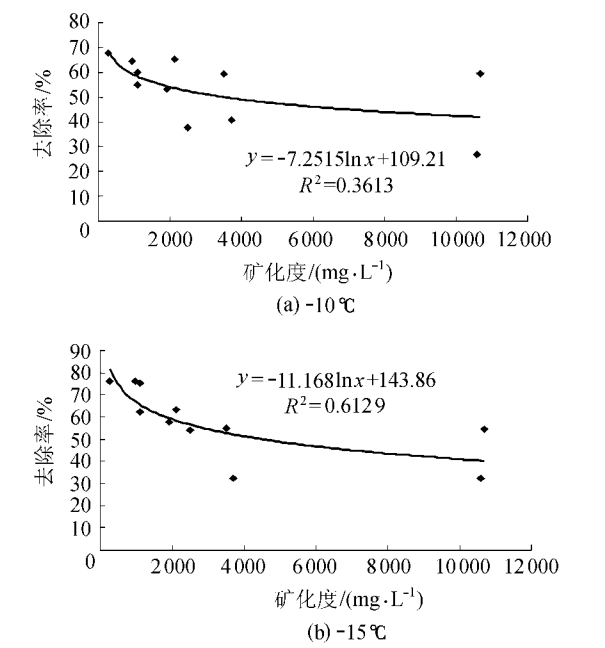


图 1 矿化度去除率与原样矿化度关系

表 3 不同矿化度水样在 2 种温度下冷冻矿化度去除率

序号	取样点	- 10℃		- 15℃	
		原水样 矿化度/ (mg·L ⁻¹)	冷冻提取样 矿化度/ (mg·L ⁻¹) 去除率/%	冷冻提取样 矿化度/ (mg·L ⁻¹) 去除率/%	
1	庄坪	262	84 67.90	62 76.34	
2	陇川	960	342 64.40	228 76.25	
3	别羊口	1100	442 59.80	270 75.45	
4	通渭桥	1110	500 55.00	420 62.16	
5	安远	1920	896 53.30	812 57.71	
6	新堡子	2130	742 65.20	784 63.19	
7	金家门	2510	1560 37.80	1150 54.18	
8	干沟驿	3510	1440 59.00	1580 54.99	
9	咸水沟	3710	2200 40.70	2510 32.35	
10	四眼井沟	10600	7770 26.70	7180 32.26	
11	河畔	10700	4360 59.30	4850 54.67	
平均			53.60	58.10	

另外从 2 种冷冻温度下矿化度的去除效果来看, - 15℃的平均去除率为 58.1%, - 10℃的平均去除率为 53.6%。温度降低 5℃,去除率增加 4.5%。说明更低温度的冷冻提纯效果相对要好。

1.5 冷冻实验影响因素分析

从实验结果来看,数据变幅较大,这实际上是受到一些因素的干扰。通过对各实验环节分析,认为可能影响实验结果的干扰因素有以下几方面:

a. 冷冻温度。从结果来看,不同的温度提纯效果是不同的。冷冻温度的高低直接影响结冰的速度,会对盐分的析出程度产生影响。由 2 种实验温度的结果看出,速冻和慢冻情况下盐分的析出程度是完全不一样的。

b. 冷冻时间。在冷冻温度相同的情况下冷冻时间的长短决定结冰的厚度,进而影响冰、水的比例

和各自盐分浓度。冰层越厚提纯效果会越差。

c. 水中的悬浮物、有机物、各离子含量的比例等可能对盐分的析出产生影响。

d. 冰层与余水的分离过程中的影响。冰是提纯的淡水,而余水的含盐量则被浓缩得很高,这样冰块与其分离时,若采用先碎冰,再从水中捞出的办法,就容易受到污染,使含盐量增高。另外冰层的下部是冰、水过渡带,含盐浓度相对较高,而冰层的上部是最先形成的,所以含盐浓度相对较低,对冰层底部的冰花进行有效的剔除,就可以提高提纯的效果。

e. 水样的体积、盛水器的形状和材料等直接影响传热导热过程和温度变化,进而对结果产生影响。

f. 自然冷冻和人工实验冷冻是两个环境条件完全不同的过程,其结果会有较大差异。因此实验室取得的数据,会与自然环境条件下的数据有一定差异。

2 自然冷冻淡水实际运用技术方法探讨

在实际应用中,以冬季自然冷冻为主,这样既可进行大规模的处理,也可以节约能源。冷冻过程需要通过一定的工程设施对整个工艺流程进行控制,同时要配备一些辅助设备配合进行。整个处理过程主要包括原水的沉淀过滤、冷冻、冰块分离、溶冰四个技术环节。需要的工程设施包括河流拦蓄分水设施、输水管道(渠道)、沉淀池、冷冻池和溶冰池。对冰块的转移可选择皮带输送机、抛扬机或人工方法来实施。

图 2 给出了苦咸水自然冷冻淡化处理的技术线路和主要工艺流程构想:首先在选好的位置修建蓄水、沉淀、一级冷冻综合池,然后通过河流适当位置修建的蓄水分水工程取水,把原水输入沉淀池中进行沉淀过滤后再输入一级冷冻池中进行冷冻,当一级冷冻池中的水结冰后,打开底漏阀门,排出结冰后的余水,然后用机械动力工具破碎冰块,转入太阳能温室中进行溶化,对溶化后的水质进行检验,如果已达到用水标准,则直接从该池中取水使用,若达不到使用标准,可将水引入二级冷冻池中进行二次冷

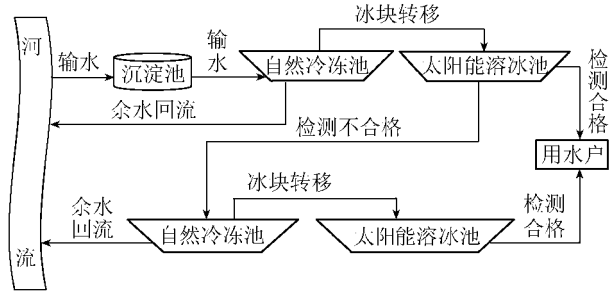


图 2 咸水自然冷冻淡化工艺流程

冻提纯。

若还达不到要求,再进行第3次冷冻提纯。就甘肃实际而言,即使矿化度最高的河水一般经过2次冷冻提纯即可达到生活饮用水标准。

冷冻淡化处理过程所需能源,尽可能采用自然能。如输水方面,可以在修建冷冻池、太阳能溶冰池时,充分考虑其相互之间及与河流之间的落差关系,这样就可以采用自流方式连通输水;冷冻采用露天自然方式进行;溶冰可修建太阳能温室溶冰。上述是针对冬季环境条件下的设计,对夏季环境而言,冷冻环节需要能源的转换,即把太阳能转换为冷能,然后进行冷冻淡化处理,这在技术上是可行的,但投资和运行费用会相应增加。

对冬季枯水期水量较小的河流可通过修建水库,拦蓄丰水期的水量,以保证冬季冷冻淡化处理的水量供给。

对流量很小的河流,冷冻处理后的余水回流可能会造成矿化度短时间脉冲式升高,但随着流程的延长和支流的加入,矿化度会逐步稀释降低。为了不致河流矿化度明显升高,对河流水质产生较大影响,可对冷冻后的高矿化度余水通过修建蓄水池调节后陆续排放,使其对河流水质的影响降到允许范围之内,也可进行反复冷冻提纯,对最后高度浓缩的小量盐水集中蓄贮,等待自然风干,固化后综合利用。

3 结 论

a. 从对实验结果分析评价来看,冷冻法对甘肃祖厉河、渭河等流域的苦咸水的淡化效果是非常明显的,对总盐量(无机盐)的平均去除率达到50%以上,对其中主要离子的去除率最低达到40%以上。照此去除率计算,对矿化度小于4000 mg/L的苦咸

水来说,通过1次冷冻即可使矿化度降到2000 mg/L以下,基本能满足一般生活用水的标准;对矿化度在4000 mg/L以上的苦咸水,经过2~3次冷冻提纯可以满足生活用水的要求和标准。

b. 自然冷冻法进行水的淡化处理,具有技术方法简单、工艺要求不高、成本低的巨大优势,在整个流程中除碎冰和冰块转移环节以外,其他环节都可以采用自然能,充分达到节能的目的。而且可以进行大规模的处理,为将来进行大规模的苦咸水淡化处理提供了广阔的前景。

c. 从整个工艺流程来看,冷冻淡水方法不产生任何新的污染,环保优势明显。对提纯后的高含盐余水,可在一次循环过程结束后用河水冲洗排除,然后再进行下一次过程。

d. 冷冻淡化可根据实际情况采取分户小规模处理、地窖储存,作为家庭生活饮用水源。也可修建大型冷冻淡化处理和储水设施,与当地自来水管道路连接,作为补充水源,与雨水集流、其他淡水方法结合调剂利用,解决苦咸水地区人民生活用水问题。

参考文献:

[1] 甘肃省水利厅. 甘肃省水资源公报[R]. 兰州: 甘肃省水利厅, 2006.
[2] 张元禧, 施鑫源. 地下水水文学[M]. 北京: 中国水利电力出版社, 2002: 154-155.
[3] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
[4] 余美, 芮孝芳. 宁夏盐碱地改良利用研究进展[J]. 水利水电科技进展, 2006(6): 85-89.
[5] 顾泽平, 孙水裕, 肖华花. Fenton 试剂处理选矿废水的试验研究[J]. 水资源保护, 2006(4): 82-84.

(收稿日期: 2007-08-27 编辑: 傅伟群)

(上接第69页)

参考文献:

[1] 李入林, 赵龙涛, 石昌. 沉降法分离硫酸钠-硼酸的研究[J]. 中国井矿盐, 2002, 33(2): 18-20.
[2] 李汉承, 张强, 刘书静, 等. 丙烯酸-马来酸酐共聚物钠盐分散水相中硫酸钡的研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2006, 29(3): 301-304.
[3] 李剑超, 朱光灿, 刘伟生, 等. 沉积时间和温度对底泥间隙水有机污染物的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23

(4): 723-726.
[4] 朱利中, 杨坤. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特性[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 450-454.
[5] 李冬梅, 施周, 梅胜, 等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 488-492.
[6] 王惠娟, 李秋筠, 付兆程. 松花江污水污染同江段水中硝基苯、苯分析[J]. 黑龙江环境报, 2006, 30(1): 21-22.
[7] 国家环保总局. 松花江化冰期未出现二次污染[N]. 人民日报(海外版), 2006-05-08(1).

(收稿日期: 2007-07-20 编辑: 傅伟群)