

技术进展

海冰淡化方法与应用前景概述

于 慧,高学理,苏保卫,王 剑,高从培

(中国海洋大学化学化工学院,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100)

摘要:海冰淡化是海水淡化技术的延伸。目前,该方法主要分成两大类:一类是固态脱盐法,主要包括离心脱盐法、浸泡脱盐法和重力法等;另一类是液态脱盐法,主要是利用超滤-反渗透集成膜法。海冰淡化帮助我们在中国的北部获取淡水。将海冰淡化方法同膜法结合,将有更好的应用前景。

关键词:海冰;淡化;反渗透集成膜法;离心法;淡水

中图分类号:P731.15

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)11-0012-05

Overview of desalination methods and application prospects of sea ice

YU Hui, GAO Xue-li, SU Bao-wei, WANG Jian, GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Desalination of sea ice is an extension of desalination technology. At present, the method is mainly divided into two categories: solid desalination method which includes centrifugal desalination, immersion desalination, gravity method, *et al*, and liquid desalination method which mainly utilize UF-RO membranes. Desalination of sea ice helps to get freshwater in the northern of China. Combined with the membrane method, desalination of sea ice will have a more bright application future.

Key words: sea ice; desalination; UF-RO membranes; centrifugation; freshwater

环渤海地区是全国有冰海区沿岸经济最发达地带,也是我国北方最重要的经济地区。但20世纪90年代以来,随着环渤海地区经济的飞速发展,人口的急剧增加,淡水资源紧缺已成为制约这一地区社会经济可持续发展的严重障碍。按照联合国年人均淡水量在500 m³以下就是缺水地区的标准,环渤海地区的人均资源量仅有100~300 m³的大连、营口、盘锦、葫芦岛、唐山、天津、黄骅、威海、龙口等港口城市,均为淡水资源严重匮乏城市。

渤海是地理位置偏北的内陆型海区,是中国北方地区最大的水面,在冬季亚大陆冬季风及寒潮的影响下,易出现海水冻结现象,从而形成大范围的海冰现象。

其冰期一般为2~3个月,其中辽东湾冰期最长,可达3~4个月。从历史上记录的数据来看,每次冰封或者严重的冰情都会造成不同程度的损失,如船只被冻在海上,港湾及航道被封冻,海上建筑物遭到破坏等^[1]。因此,海冰淡化相对于海水淡化来讲有更突出的价值,因为在获得淡水的同时也在减少一项灾害。

海冰主要由多边形的纯冰晶、卤水、空气和少量固体杂质组成^[2-3],其成分比率随外界条件(温度、荷载)、时间和空间的改变而变化。渤海海水的盐度约为28‰~32‰,而渤海海冰的盐度只有4‰~11‰^[4-5]。海冰的固-液两相共生的混合体结构特征奠定了海冰盐分迁移的基础,海冰淡化的基本原理就是通过各种方法去除海冰中盐度高的卤水,从而达到脱盐的目的^[5]。经过初步研究测算^[6-7],渤海辽东湾常冰年(以1999—2000年为例)的海冰储量为38亿m³,如果考虑到海冰年内再生周期^[8],则辽东湾常冰年海冰潜在储量可达161亿~284亿m³,而整个渤海在重冰年的海冰潜在储量可达到1000亿m³。因此,可以预见海冰将能成为我国北方地区新的后备淡水资源。海冰资源的成功开发利用不仅增加我国淡水资源总量,也是对人类发展具有重要价值的一项科学创新^[9-10]。

中国是目前世界上惟一开展海冰淡化利用研究的国家。从“十五”期间开始,在国家“863”计划项目的支持下,以北京师范大学为首的海冰课题组开展了海冰脱盐机理^[10]、海冰资源量测算和海冰淡化

收稿日期:2011-05-27;修回日期:2011-08-17

基金项目:国家“863”计划项目(2010AA09Z301)

作者简介:于慧(1986-),女,硕士生,研究方向为膜法水处理,0532-66781962, yuhui_ouc2009@sina.com;高学理(1975-),硕士,高级工程师,主要研究方向是超滤膜、纳滤膜的研制及其在海水淡化中的应用,通信联系人,0532-66782017, gxl_ouc@126.com。

技术^[5,11-12]小试等多项研究,提出了离心法^[12]、重力法^[5]、冻融法^[5]、膜法、淋融法^[11]、挤压法等多种海冰脱盐方法。经过近10年的研究攻关,海冰离心脱盐法和重力脱盐法在诸多海冰脱盐方法中表现出脱盐效果好、技术经济成本低等优点,成为海冰淡化从科学设想走向产业化的主要技术。

1 海冰淡化方法

目前我国对海冰进行脱盐的方法大概分成2大类:一类是固态脱盐法,另一类是液态脱盐法。

1.1 固态海冰脱盐法

通过海冰形成的原理可知,海冰的盐分来源于海冰形成的过程中包裹的海水,即所谓的盐泡。如果把海冰击碎盐泡也随之破碎,盐水就会流出。但是由于冰温较低,盐泡中卤水黏度较大,盐泡破碎后卤水都黏附在冰表面。如果能给以外力(离心力、重力、挤压、冲洗等)或降低黏度,使盐水从冰表面脱掉,即可达到脱盐的目的。

对固态海冰进一步脱盐的方法有:离心脱盐法、浸泡脱盐法、浸泡离心脱盐法、重力脱盐法等。

1.1.1 离心法脱盐

海冰固态离心脱盐的基本原理是通过对海冰中卤水施加超重力(通常是通过离心运动),使卤水克服冰表面的黏性附着力和盐胞管中的表面张力对其的约束,从而使卤水脱离海冰。可见海冰离心脱水主要为卤水在冰面的液膜流动。由于海冰本身为淡水,主要盐度来自于卤水,即海冰盐度取决于海冰中卤水含量,海冰离心脱盐的过程也就是使海冰离心脱水的过程^[12]。

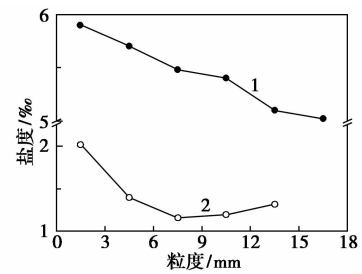
国家海洋局环境监测中心^[12]研究了离心转速对渤海灰白冰脱盐效果以及主要超标水质参数的影响。实验发现,在其他实验条件相同的情况下,离心转速的变化对灰白冰脱盐效果有显著影响。当转速达到2000 r/min左右时,脱盐效果便可达到标准。

天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室对粒径、分离因数进行了实验分析,通过实验得出了最佳的分离粒径是6~9 mm,最佳分离因数是1100。

(1) 分离粒径

该实验室采用滚筒式碎冰机破碎海冰将盐分暴露出来,通过筛选取粒度为 ≤ 3 、3~6、6~9、9~12、12~15 mm的颗粒,并分别取不同粒度的海冰100 g,测量未离心前不同粒度海冰的盐度。同样再取不同粒度下、相同重量的海冰,在分离因数为1100,分离时间为1 min,经离心机离心脱盐,检测淡化后海

冰盐度,实验结果如图1所示^[13]。



1—离心分离前;2—离心分离后

图1 不同粒度下的海冰离心前后的盐度

从图1中可以得出,在离心分离前海冰盐度随粒径的增大而减小,在离心分离后随粒径增大盐度先降低后升高,在6~9 mm达到最小。海冰破碎是从海冰脆弱的盐道处破裂,大颗粒的本身盐泡就较少,比表面积小。小颗粒较大颗粒有更大的比表面积,故在分离前小颗粒盐度高于大颗粒。经过离心分离,大比表面积的小颗粒表面的液膜不易脱落,大颗粒虽然相对比表面积小,但本身还含有未破碎的盐泡,而6~9 mm的颗粒大部分盐泡都被打开,相对于小颗粒又有较小的比表面积,故盐度达到了最小值。粒度对盐度的影响是比表面积和未打开盐胞共同作用的结果。

(2) 分离因数

该实验室通过取相同质量和相同粒径(3~6 mm)的冰粒在分离因数500~1700进行离心脱盐的实验,来考察分离因数对脱盐效果的影响。从图2可以看出,分离因数越大越容易脱盐,随着分离因数的增加,盐度逐渐降低,但当分离因数超过1100时,盐度趋于平衡。增加分离因数,实质上增大了使卤水脱离冰粒的驱动力,使卤水更快地从冰面脱离,卤水液膜减薄^[13]。

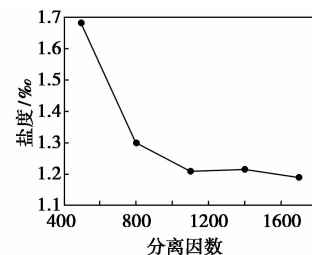


图2 海冰盐度随分离因数的变化

1.1.2 浸泡脱盐法

浸泡法海冰淡化的基本原理是粉碎冰体使海冰中的盐胞被打开,再向冰中加入适量的浸泡水,固态冰在液态水中浸泡时能使冰温升高,卤水的黏度

变小,容易从冰表面流掉^[4]。浸泡液的盐度远远低于卤水的盐度,根据平衡原理卤水中的盐分将向浸泡液中转移。这些都有利于盐分从冰表面脱掉。经过一定时间的浸泡使冰中的卤水盐分转移到水中,达到盐分与冰晶体(或冰晶粒)相分离的目的^[14]。浸泡法淡化海冰能将盐分脱掉60%~70%。

影响脱盐效果的主要因素是浸泡液用量、浸泡时间、浸泡液盐度。

1.1.3 浸泡离心脱盐法

浸泡离心脱盐法是浸泡脱盐和离心脱盐的组合,通过浸泡液的浸泡降低卤水的黏度,使盐分向浸泡液中转移,再利用离心力对海冰中卤水施加超重力(通常是通过离心运动),使卤水克服冰表面的黏性附着力和盐胞管中的表面张力对其的约束,加速卤水在冰面的液膜流动,以达到降低盐度的目的。浸泡离心法最高脱盐率91%,产水符合生活饮用水标准、地面水环境质量和农田灌溉水质标准。浸泡液的加入比例和浸泡液的盐度都影响浸泡离心的脱盐效果。浸泡液的加入比例越大、盐度越低脱盐率越高。

1.1.4 重力脱盐法

重力脱盐法是利用冰块自身的重力作用和环境温度变化产生的融冻作用将冰内的卤水排挤出来。在温度的影响下,冰中卤水的排出主要来自内部压力、温度迁移和重力(开口孔隙)作用^[15]。渤海海冰主要由多边形的冰晶体、卤水泡、空气和少量固体杂质组成^[15]。海冰中所谓的“卤水泡”或“盐水泡”,这种液-固两相共生的混体结构奠定了海冰重力脱盐的基础。冰内卤水泡如果与冰体上下表面上的开口孔隙相互连通形成所谓的“卤水通道”或“卤水管”,冰内高盐度卤水在自重作用下就会向下迁移产生流动,并且随着卤水泡边界冰晶体的有限溶解,冰内卤水大量流失后,海冰就可以由微咸水转化为淡水。海冰重力固态脱盐主要通过冰块码放技术,利用重力作用,实现固态自然排卤的目的。

(1) 冰内压力作用

海冰中的卤水含盐量最初为海水冰点时的盐分浓度,一旦生长的冰层封闭了盐胞,当温度下降,就会从卤水中进一步析出纯冰,卤水中的盐分浓度增大。由于冰结晶后体积增加(水相变成冰体积增大10%),盐胞内的压力增高,一部分卤水通过相互连接的盐胞被挤压进下部海水,海冰的含盐量因此会降低。

(2) 温差作用

气温对海冰重力固态自脱盐的影响较为复杂,因为海冰融化过程伴随着脱盐过程,是一个分子热力学过程。单层海冰暴露在空气中,其融冻取决于环境温度,因为其热容小,所以温度过高时融化快,温度低时不融解或者融水重新凝结,这都不利于海冰盐分排泄。0℃以下时有利海冰固态脱盐。低温时,海冰脱盐姿态效应比较明显,但高温时,气温的影响有所弱化。

(3) 重力作用

对海冰下层结构的研究表明,下层海冰存在不同尺寸和数量的开口孔隙。冰内盐胞如果在迁移中与开口孔隙连通,冰内高含盐量的卤水在重力作用下就会向下迁移。这种通道如果贯通到海冰的上部,特别是在融冰期,暴露在空气部分的冰内卤水就会大量流失,含盐量迅速降低。静水压引起的盐胞内的卤水“冲洗效应”与重力引起的卤水流失相类似,气温较高时,冰表面会有融解水出现。一部分融解水可与盐胞或开口孔隙连通,开口孔隙和盐胞成为贯通导管,引起融解水与卤水流出,由于融解水的密度小于卤水密度,融解水浮在卤水上面,在重力作用下使融解水将卤水从盐胞中排出并取代卤水位置。因此,海冰表层反复冻融时,海冰的含盐量就可以逐渐降低。

1.2 液态海冰脱盐法

液态脱盐就是对海冰水进行脱盐,所谓的海冰水即海冰融化形成的水资源。主要包括蒸馏法、电渗析和反渗透法。

由于膜分离过程具有传统的分离过程不可比拟的特点和优越性,例如能耗低、常温操作、无副产物产生、纯物理分离、适用对象范围广泛、所用装置简单、易于控制和维修等,使得其在海冰淡化方面具有其他方法所无法比拟的优势。对海冰水的水质分析确定海冰水可以用超滤-反渗透集成膜来进行淡化,目前开展的海冰水淡化研究也主要针对膜法。

1.2.1 实验流程

海冰融水淡化集成膜技术过程,首先用沉淀池将海冰融水进行沉淀,然后将原水提升压力经袋式过滤器过滤,滤除原水带来的较大的颗粒、泥沙等不溶物,后由超滤装置对海冰融水中的胶体、细菌等物质进行进一步截留处理,再进入反渗透装置进行脱盐处理^[16]。

1.2.2 袋式过滤器

海冰融水经过沉淀池沉淀后泵入袋式过滤器

进行过滤,滤除原水带来的固体颗粒、泥沙。随着过滤的进行,过滤袋表面的悬浮物质逐渐积聚,袋式过滤器阻力逐渐变大,通过加大袋式过滤器的进出口压差来维持同样的过滤速率。当其进出口压差大到某个设定值时,需要进行清洗来恢复其过滤性能,常采用反向冲洗过滤袋的方法来恢复过滤性能。当反向冲洗方式不能恢复其过滤性能时,可以采用拆洗(即将过滤袋拆下,用净水进行浸泡)的方法。

1.2.3 超滤系统

超滤作为反渗透预处理单元是近期发展起来的一种新工艺。溶剂在透过膜时把杂质微粒带向膜面,而当膜孔径小于粒子尺寸时,微粒仅停留在膜表面,在错流式横切流的作用下或及时地反冲洗过程中,它们在膜表面很难停留或聚集,而随浓水带出系统。

超滤膜几乎能够阻挡所有不溶物,对于悬浮物的去除能力远远强于传统的过滤方法,而且可以避免常规过滤过程中过滤介质泄漏对膜造成的危害,能够更好地保护反渗透装置。研究表明^[16],超滤对胶体的处理能力和稳定性更优,能明显减少反渗透的胶体污染;同时超滤对有机物的截留效果显著,可以有效地减少反渗透膜的清洗次数,大大延长反渗透膜的使用周期和膜寿命。超滤的出水水质非常稳定,不受原水水质变化的影响。相比传统的过滤工艺,超滤系统操作简单、稳定,设备占地面积小,对大型系统仅约为传统过滤器的五分之一。

1.2.4 反渗透系统

经过超滤的出水满足反渗透的进水要求,将超滤产品水由高压泵提升进入反渗透膜组件中进行脱盐,产品水收集至产品水箱中。

(1) 反渗透膜透水性能考察

马佳^[17]在实验中利用海冰融水(含盐量为5.4‰),分别在操作压力为0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0 MPa下,对膜的产水通量进行了一定时期的考察,实验结果显示,在一定压力下运行,反渗透膜的产水量十分稳定,基本上保持不变。随着操作压力的升高,膜的产水通量近似呈直线增加。

(2) 海冰融水反渗透淡化最佳工艺条件研究

对海冰融水进行反渗透脱盐实验的目的是寻找一条最佳的操作路线。在该实验中,分别在操作压力为0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0、2.25、2.5 MPa下,对反渗透出水质(TDS)、脱盐率和回收率进行了考察,反渗透出水质TDS随着操作压力的增加先降低后增加。增大压力引起水通量的增大却稀释

了溶质对膜的通过,这时随着操作压力的增大,反渗透出水的TDS值逐渐降低;随着操作压力的继续增大,反渗透回收率变大,主体浓度升高,浓差极化现象严重,使得表面无机盐浓度升高,导致了反渗透出水的TDS值逐渐升高^[17]。反渗透(RO)系统脱盐率随着操作压力发生变化,但是基本保持稳定,均保持在90%以上。综合上述因素分析可知,当操作压力控制在2.25 MPa时为最佳操作条件,回收率为64.8%,产水量为4.05 t/h,反渗透系统出水水质TDS值为216.7 mg/L。经过实验,反渗透对海冰融水的脱盐率均在90%以上,最大脱盐率可达97.86%^[17]。反渗透膜能够有效去除海冰融水中的无机盐类,产品水能够满足饮用要求。

2 膜法海冰淡化发展前景

膜法海冰水淡化法相对于离心脱盐和重力脱盐来讲,发展得还不成熟,但如果能结合一些地区的实际情况综合分析研究,将会有更大的发展空间。

2.1 与苦咸水淡化相结合

渤海陆地海岸线长3 421 km,沿岸滩涂地带的总面积约6 800 km²。海冰淡化实验基地所处的河北省沧州市临港经济开发区中捷友谊农场,由于位于环渤海沿岸,大部分滩涂是盐碱地。由于淡水资源短缺,这些滩涂地改造利用困难,原有的水田变成旱田,盐渍化程度加剧,大部分地下水为含盐量2.5‰左右的苦咸水。由于在每年冬季,其渤海沿岸出现海水结冰现象,故每年冬季对海冰进行采集,用于海冰融水淡化的反渗透-超滤集成膜装置就会闲置。为了充分利用该装置,提高其使用价值,在每年冬季对当地苦咸水采用反渗透进行淡化,一方面使反渗透装置得以充分利用,另一方面可以解决当地居民的吃水难问题。这样就能充分利用集成膜系统,既降低了淡化的成本,又满足了当地的需要。

2.2 与大型企业生产相结合

固态海冰淡化需要经过收集、分离、粉碎、运输等一系列过程,目前利用离心固态海冰淡化的成本在5元/m³左右。在考虑其科研价值的同时还要考虑其产业化进程。环渤海地区沿岸经济发达,可以结合实际情况来进行分析。例如鞍钢股份有限公司鲅鱼圈分公司位于辽宁省营口市鲅鱼圈港区,具有交通、能源、原料等方面的优势,但目前鲅鱼圈及其邻近地区因地表水供水能力有限与地下水限采,无法保障鲅鱼圈分公司的用水需求。到2010年,鲅鱼圈港区新增水量19万m³/d,需新增供水能力

20.3万 m^3/d 。要保证该分公司的生产和生活用水,尚有7~11万 m^3/d 的用水缺口。目前,鲛鱼圈分公司120t反渗透膜法海水淡化实验装置已经安装完毕,除了海水直接淡化技术之外,近年来海冰淡化技术研究发展迅速^[18-21],有可能为解决鲛鱼圈供水问题提供一条新途径。钢铁厂都有一些余热,可尝试利用这部分热量将海冰转化成海冰水,利用集成膜系统将海冰水进行淡化,产水可直接用于生产,这样成本就会大大降低,可以产生一定的经济效益和社会效益。

3 总结与展望

经过多年的努力,海冰淡化技术取得了一定的成果,主要体现在以下方面:

(1)开创了海冰固态重力自脱盐方法、离心法脱盐方法、离心浸泡脱盐法等固态海冰脱盐法,淡化水质符合生产用水标准。海冰淡化这个环保、低碳的公益性科研项目已经进入研究的关键阶段,海冰离心脱盐法和重力脱盐法在诸多海冰脱盐方法中表现出一定的优势,但成本问题是海冰淡化从科学设想走向产业化的关键。

(2)集成膜液态海冰淡化方法在淡化海冰水方面也取得了很好的效果,水质较固态海冰淡化方法有一定的优越性,能满足生活用水的标准。

展望海冰资源淡化与利用技术,如下几个方面将是未来主攻的重点方向:

(1)进一步完善陆基海冰采集-输送-存储-淡化技术集成体系,完成规模化生产设备定型、优化工艺流程、制定技术标准,开展成果转化产业化应用示范。

(2)对初见成效的固态海冰淡化方法进一步研究,以降低其淡化成本,推进产业化进程。

(3)集成膜海冰淡化将成为海冰淡化的一个新的发展方向,开创海冰-海水淡化技术、设备与工艺的集成研究,开创有冰时用冰,无冰时用海水或苦咸水的多途径水资源开发新局面。

目前,环渤海地区是我国海冰资源丰富地区,突破技术和实际生产中的问题,海冰淡化“破茧化蝶”已经为时不远。目前海冰水主要用于灌溉、养殖等行业,局限于环渤海范围内的沿海城市,但在不久的将来,海冰淡化将会发挥越来越大的作用,普及的范

围也将更广阔,将成为未来缓解淡水资源危机的一个新途径。

参考文献

- [1] 李志军. 渤海海冰灾害和人类活动之间的[J]. 海洋预报, 2010, 27(1): 8-12.
- [2] 杨国. 海冰工程学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- [3] 丁德文. 工程海冰学概论[M]. 北京: 海洋出版社, 2000.
- [4] 丁学仁, 陈伟斌, 刘现明, 等. 海冰淡化方法研究: 浸泡脱盐法[J]. 资源科学, 2003, 25(3): 33-36.
- [5] 许映军, 李宁, 顾卫, 等. 控温法海冰冻融固态脱盐技术研究[J]. 应用基础与工程科学, 2006, 14(4): 1-9.
- [6] 史培军, 顾卫, 谢锋, 等. 辽东湾冬季海冰资源量的空间分布特征[J]. 资源科学, 2003, 25(3): 2-9.
- [7] Wei Gu, Ning Li, Sei Ji. Study on spatial characteristics of sea ice reserves in Liaodong bay of China[J]. Journal of Agricultural Meteorology, 2005, 61(2): 105-111.
- [8] 顾卫, 顾松刚, 史培军, 等. 海冰厚度的时间变化特征与海冰再生周期研究[J]. 资源科学, 2003, 25(3): 24-32.
- [9] 王静爱, 苏筠, 刘目兴. 渤海海冰作为淡水资源的开发利用与区域可持续发展[J]. 北京师范大学学报: 社会科学版, 2003, (3): 85-92.
- [10] 史培军, 哈斯, 袁艺, 等. 渤海海冰作为淡水资源: 脱盐机理与可利用价值[J]. 自然资源学报, 2002, 17(3): 354-359.
- [11] Lixin Xie, Jia Ma, Fang Cheng, et al. Study on sea ice desalination technology[J]. Desalination, 2009, (245): 146-154.
- [12] 陈伟斌, 徐学仁, 周传光. 离心转速对渤海灰白冰脱盐作用的实验研究[J]. 海洋学报, 2004, 26(1): 25-32.
- [13] 谭蔚, 李春亮, 高晓冲, 等. 海冰离心脱盐理论与实验研究[J]. 资源科学, 2011, 33(2): 372-376.
- [14] 徐学仁, 陈伟斌, 刘现明, 等. 海冰淡化方法研究: 浸泡脱盐法[J]. 资源科学, 2003, 25(3): 33-36.
- [15] 丁德文. 工程海冰学概论[M]. 北京: 海洋出版社, 2000: 25-50.
- [16] 张赞红. 超滤作为反渗透预处理的探讨[J]. 净水技术, 2003, 22(4): 29-31.
- [17] 马佳. 海冰淡化方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [18] 解利昕, 李凭力, 王世昌. 法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): 1081-1084.
- [19] Ning Li, Wei Gu, Peijun Shi, et al. Reducing Vulnerability to Severe Water Shortage in Northeast China: Using Satellite Remote Sensing to Determine the Extent of Bohai Sea Ice Reserves[J]. IWRA Water International, 2007, 32(3): 483-493.
- [20] Xie L X, Ma J, Cheng F, et al. Study on sea ice desalination technology[J]. Desalination, 2009(245): 146-154.
- [21] 许映军, 王英, 顾卫, 等. 冶金工厂水资源利用的新途径[J]. 鞍钢技术, 2010, (1): 11-14. ■