

Study on desalination effect of shallow underground brackish water in eastern plain of Handan City

Zheng Wei

The First Geological Brigade of Hebei Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Handan, Hebei, 056000, China

Abstract

To address environmental challenges caused by freshwater scarcity and groundwater overexploitation in Handan City, Hebei Province, this study investigates the application of Membrane Capacitance Deionization (MCDI) technology in brackish water desalination. Through constructing an activated carbon electrode-ion exchange membrane composite system, we systematically analyzed the effects of voltage, flow rate, and influent concentration on

Keywords

shallow underground salt water; membrane capacitor deionization technology; parameter optimization; desalination effect

邯郸市东部平原浅层地下咸水脱盐效果研究

魏征

河北省地质矿产勘查开发局第一地质大队, 中国·河北 邯郸 056000

摘要

针对河北省邯郸市淡水资源短缺及地下水超采引发的环境问题, 本研究聚焦膜电容去离子技术 (MCDI), 探究其在地下咸水脱盐中的应用。通过构建活性炭电极-离子交换膜复合装置, 系统分析电压、流速、进水浓度对脱盐性能的影响, 结果表明: (1) 电压升高 ($>1.2V$) 虽加速脱盐, 但引发法拉第反应导致电荷效率下降; (2) 低流速延长离子停留时间, 提升单位体积脱盐量, 但处理效率受限; 高流速则因吸附时间不足和水力扰动降低脱盐率; (3) 高浓度进水可提升脱盐速度, 但装置内外浓差扩散会削弱电荷效率并增加能耗。MCDI技术适用于邯郸咸水区水质结构, 通过优化运行参数可显著提升脱盐效能, 为区域水资源可持续利用提供新途径。

关键词

浅层地下咸水; 膜电容去离子技术; 参数优化; 脱盐效果

1 引言

水是人类生活必不可缺的物质, 淡水是人类可直接利用的水资源, 而地球上可以直接被利用的淡水非常有限^[1]。同时随着人口的增加, 工业化程度加强, 水污染日趋加剧, 可利用的淡水资源更加匮乏^[2,3]。当下解决淡水资源短缺的方法主要有三种: 一是保护淡水资源不被污染, 防治进一步减少可利用淡水资源量; 二是推广节水理念和高效节水灌溉方式; 三是开发利用非常规水资源, 例如将咸水、海水淡化, 污水处理回收后再利用等措施。对于蕴含大量地下咸水资源的地区, 实现脱盐处理是解决超采地下淡水的一种有效

办法。

当前主要的脱盐技术有蒸馏法、离子交换法、膜法、溶剂萃取法等, 用的最多的为蒸馏法与膜法^[4]。蒸馏法主要包括多级闪蒸、多效蒸发等。蒸馏法可以不受溶液溶质的影响, 可以用于各种成分含盐废水的脱盐, 但是蒸馏法所需要的能耗很高, 同时容易结垢。膜法主要包括反渗透、膜蒸馏和电渗析法等。膜法能够实现高的盐水分离效率, 能耗略低于蒸馏法, 但是工艺需要额外施加压力如反渗透, 或者产生大量副反应使其能耗增加如电渗析。因而寻求低能耗、高效率的脱盐技术迫在眉睫。电容去离子技术 (Capacitive Deionization, CDI) 是一种新型的脱盐技术, 因其在处理低浓度盐水时能耗较低而成为当前研究热点。

2 项目区背景

河北省是水资源短缺的省份, 每年约缺水 80 亿 m^3 , 多年来, 邯郸市广泛开采利用浅层淡水和深层淡水, 由于不合理开采, 导致了地下水位降落漏斗、地面沉降、地裂缝等一

【基金项目】邯郸市科学技术研究与发展计划 (项目编号: 23422093448)。

【作者简介】魏征 (1989-), 男, 中国山东昌邑人, 硕士, 高级工程师, 从事地下水资源及地下水污染评价研究。

系列环境地质问题,给人民生活带来了影响。水资源的短缺已经成为制约邯郸市经济发展的一个瓶颈。为了缓解淡水资源短缺的危机,改善生态环境,开发利用地下咸水是一项变“废”为宝、减轻危害、增加水资源、改善环境最为有效的措施之一。

邯郸市东部平原区大致以京广铁路为界,总面积 7587km²。大面积分布有咸水区,主要包括第 I 含水组 and 第 II 含水组中上部,其中第 I 含水组矿化度 0.7 ~ 6.2g/L,第 II 含水组中上部咸水矿化度 2 ~ 15.1g/L。

咸水体主要分布在小寨镇—张西堡镇—肥乡镇—院堡镇一线以东的广大地区,大名县东南部、馆陶东部还以浅层淡水为主,浅层咸水体面积约 2613.3km²。从区域上看,自西北向东南底板埋深和咸水体厚度均呈逐渐增大的趋势,咸水底板埋深由西部的 50m 逐渐增大到工作区东南部的 200m,咸水体厚度也由西北部的 40m 增大到东南部的 200m 左右。

从埋藏条件来看,鸡泽东南部、曲周、永年东南部、邯郸县东部、肥乡中部和东部、广平、成安东部、魏县北部和中部、邱县大部分地区浅层均无淡水分布,咸水直接出露,为咸—淡结构,咸水顶板埋深与浅层地下水水位一致,多为 3-30m;魏县南部、鸡泽东北部、邱县东北部、馆陶、大名均有浅层淡水分布,垂向呈淡—咸—淡三元结构类型,咸水顶板埋深 35-60m。咸水体底板埋深受基底构造、古地形地貌的制约,自西向东逐渐加深。咸水层厚度总体与咸水底界埋深变化一致。在工作区西部扇前交接洼地一带厚度变化较大,湖积洼地中心最大达 150m,向外围逐渐变薄;向东漳卫河冲湖积平原咸水厚度多为 70-100m;在古黄河冲湖积平原咸水层厚度多为 100 ~ 180m。

邯郸市东部平原包括多个水文地质亚区,主要以漳卫河冲积平原和古黄河冲积平原为主。

漳卫河冲积平原区地下水水质结构以上部咸水—下部淡水二元结构型为主,局部为河道带浅层淡水—咸水—深层淡水类型。区内浅层咸水富水性较大,开采强度较高。该区域水化学类型主要为 SO₄·Cl-Na·Mg、Cl·SO₄-Ca·Mg、HCO₃-Na·Mg,局部为 HCO₃·SO₄-Na·Mg;在永年洼一带水化学类型复杂,包括 HCO₃·SO₄·Cl-Na·Ca·Mg、Cl·SO₄-Na·Mg、Cl·HCO₃-Mg·Ca,形成这种多元混合水化学类型,因淡水和咸水的交替与混合作用有关。该区矿化度多在 2-3g/L 之间或 3-5g/L 之间,局部地区矿化度 >5g/L 或 <2g/L。

古黄河冲积平原区地下水水质结构以河道带浅层淡水—咸水—深层淡水类型为主,局部为上部咸水—下部淡水二元结构型,区内古河道发育,主要分布在馆陶、魏县、大名等大部分地区。其水化学类型存在多样性,主要为 HCO₃-Na·Mg,在古河道边缘带为 HCO₃·SO₄-Na·Mg、HCO₃·Cl-Na·Mg,古河道间带的咸水化学类型

为 Cl·SO₄-Na·Mg。本区内大部分地区矿化度为小于 2g/L 的淡水,魏县北部及大名中东部一带矿化度在 2-3g/L 之间或 3-5g/L 范围内。

在垂向上根据地下水的水质结构特征可将有咸水区地下水分为两种结构,一种为咸—淡结构,另一种为淡—咸—淡结构。咸水层内垂向上矿化度变化呈低—高—低的变化规律,即咸水层中部矿化度最高,向上部及下部地下水矿化度均呈减小趋势。

其中一个区域地下水的上部不存在浅层淡水,咸水直接出露于地表,而咸水的下部则直接接触淡水,主要分布在邯郸市鸡泽东南部、曲周、永年东南部、邯郸县东部、肥乡中部和东部、广平、成安东部、魏县北部和中部、邱县大部分地区。本区地下水的矿化度值相差非常明显。

在咸水层之上存在一层浅层淡水,而咸水的底部又直接接触深层淡水,使咸水分布于淡水中间,形成一种淡咸淡的水质结构,该结构地下水主要分布在邯郸市魏县南部、鸡泽东北部、邱县东北部、馆陶、大名大部分地区。这种淡咸水相互迭置的关系,反映了地下水的矿化度随深度由低到高,又由高到低的特点,水化学类型变化也比较明显。

3 材料与方法

基于电法的脱盐技术除了 ED 法外,还有一种新兴的电容去离子技术 (Capacitive Deionization, CDI)。CDI, 又称电吸附技术 (Electrosorption Technology, EST), 其基本原理是在电极上施加电压后,溶液中的离子在电场力的驱动下分别向两极迁移,吸附于电极表面形成双电层,从而达到脱盐目的^[9]。CDI 技术是基于电容器的双电层理论发展而来,该技术包含两个过程,吸附脱盐过程和电极脱附再生过程。电容去离子技术和传统的离子交换、热法、膜法等脱盐技术相比具有众多优势,包括没有二次污染、能量利用率高、电容材料寿命长等优势。但 CDI 装置运行过程中,电极表面存在的同离子效应,即电极表面不但存在带有相反极性电荷的离子吸附行为,同时也存在着同极性电荷的离子被排斥的行为,这种效应会降低装置的吸附量和电荷效率。Kim 等 (2010) 在 CDI 装置的阳极 (阴极) 电极表面加入厚度为 20 μm 的阴 (阳) 离子交换膜构成膜复合电极,利用离子交换膜的选择透过性,有效的避免了 CDI 装置的同离子效应。这种 CDI 和膜构成的膜电容去离子技术 (Membrane Capacitive Deionization, MCDI), 因其具有操作电压低 (< 1.2V), 无需额外的化学试剂,装置结构简单,水回收率高、能耗低及对环境友好等优势,近年来受到研究者们越来越多的关注。

了解 MCDI 的脱盐性能,本次通过不同电压、不同流速、不同浓度的条件下,深入分析不同参数对 MCDI 的脱盐效果。

本次采用活性炭、钛网、电极、阴阳离子交换膜、亚

克力板等材料组成 MCDI 装置,同时为了保证水流在装置中流动姿态更加均匀,在阴阳离子交换膜之间填充一层尼龙隔网。

4 脱盐效果研究

4.1 不同电压下

在不同电压下(1.2 V, 2.4 V, 3.6 V, 4.8 V), MCDI 的脱盐效果各不相同。施加电压后,进水溶液的电导率开始下降,且随着电压的不断增高,电导率下降速度也更加迅速。

在吸附初期,电极表面没有吸附过多离子,电子容易和离子在活性炭布表面形成双电层,电子用于法拉第反应的比重很小,因而在吸附初期电荷效率接近 100%。随着运行时间的增加,电极上储存的离子增多,离子更难与电子形成双电层。阳极继续吸附的阳离子量小于通过外电路注入阳极的电子量,多余的电子可与 H^+ 反应生产 H_2 ,同时阴极继续吸附的阴离子量小于从阴极移出的电子量,不足的电子量只能通过法拉第反应获得, OH^- 被氧化产生电子和氧气,阳极和阴极的法拉第反应造成了后期电荷效率下降。随着电压的升高,一方面双电层形成速度加快,使离子与电子形成双电层的过程在更短时间内受到抑制;另一方面高电势会加快法拉第反应,因此电压越高,动态电荷效率维持不变的时长减少。

4.2 不同流速下

进水流速作为一个纯工况条件,对 MCDI 的脱盐性能有着重要的影响。通过对 MCDI 进水流速的变化发现,不同进水流速下离子的吸附-脱附曲线可以看出,进水流速越小,最低出水电导率值就越小,电极达到吸附饱和所需的时间也越长。随着进水流速的增加, MCDI 单元的平均脱盐率逐渐降低。由于进水溶液在 MCDI 脱盐装置中的流速越小,其在极板间的停留时间就越长,则单位体积的 NaCl 溶液中离子的脱除量就越大;然而流速过小,单位时间内处理的水量相对更小,从而整体离子吸附量并不高。当溶液流速过大时,盐离子在极板间的停留时间短,可能造成离子来不及被吸附至电极上而到达出水端;同时过高的流速还会对电极表面形成的双电层造成较强的水力扰动,致使双电层不稳定,厚度变薄,从而降低离子吸附量。

4.3 不同浓度下

MCDI 的脱盐效果不仅与加电电压、水流流速有关,同时也跟进水溶液的电导率浓度高低存在密切联系。已有研究表明,提高进水溶液电导率浓度可以加快进水溶液的离子传递,进而提高 MCDI 的脱盐速度。然而当电导率浓度远高于脱盐装置时,则会造形成浓差扩散,导致 MCDI 脱盐性能降低。

不同的电导率浓度条件运行下,电流变化趋势与电导率一致,随着电压升高, MCDI 电流变大。在电压较高时,

MCDI 电流下降速度较快,主要是在电压较高时脱盐装置内电导率下降加快,脱盐装置中的浓度降低,装置阻力变大所致。在低电压条件下,电场驱动力较小,脱盐装置内的盐离子在电场作用下迁移至电极的速度较慢,因而在低电压下,浓差扩散作用所占的比例更大,而随着电压的升高,浓差扩散占 MCDI 脱盐的比例减小,当电导率浓度增加时,流动电极液的离子传递加快,使 MCDI 脱盐速度加快。

同样由于浓差扩散的作用,在 MCDI 脱盐过程中,会造成脱盐装置内的电导率浓度的增加,使 MCDI 电荷效率降低。在电压较低时,浓差扩散所占的比重大, MCDI 电荷效率大幅下降。随着电压的升高,浓差扩散所占的比重减小, MCDI 电荷效率逐渐提升。但是当电压过高时, MCDI 电极室法拉第反应剧烈,电荷效率快速下降。由上述分析可知,虽然提高 MCDI 电导率浓度可以在一定程度上提升 MCDI 的脱盐速度,但是当进水溶液与脱盐装置内浓差较大时,浓差扩散的存在会造成 MCDI 电荷效率的急剧下降,造成能量的浪费。

5 结论

本次主要研究了不同条件对 MCDI 装置脱盐性能的影响,主要包括工作电压、进水流速、电导率浓度多种影响因素,得到的结论如下:

当加电电压逐渐升高时, MCDI 脱盐速度随电压的升高而增大,电荷效率在低于 1.2V 时维持稳定,当电压高于 1.2V 时,法拉第反应加剧,电荷效率开始下降。

当进水流速不同时,低流速状态下的盐离子在电极板中停留时间较长,单位体积内的脱盐量越大,然而较低的流速会导致单位时间内处理的水量较少;当流速逐渐增大后,盐离子在电极板中停留时间较短,可能导致离子未及时吸附至电极而流出,造成脱盐性能降低。

不同的电导率浓度,会造成其与脱盐装置内形成浓度扩散, MCDI 的脱盐速度会在此作用下降低,而 MCDI 的电荷效率随电压的升高先增大后减小。

参考文献

- [1] P.H. Gleick, Water in crisis: a guide to the worlds fresh water resources[M],New York : Oxford University Press,1993.
- [2] M.A. Shannon,P.W. Bohn, M. Elimelech, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J], Nature, 2008 (452): 301-310.
- [3] W.A. Jury, H.J. Vaux, The emerging global water crisis: managing scarcity and conflict between water users[J], Advances in Agronomy, 2007 (95): 1-76.
- [4] 冯厚军, 谢春刚, 中国海水淡化技术研究现状与展望[J],化学工业与工程, 2010: 103-109.
- [5] Welgemoed T. J.,Schutte C. F. An alternative desalination solution[J]. Desalination, 2005, 183(1): 327-340.