



冷冻法海水淡化技术新进展

李凭力 马 佳 解利昕 王世昌

(天津大学化工学院化学工程研究所, 天津 300072)

摘 要 对几种常用的海水淡化技术如反渗透、多级闪蒸和冷冻法进行了经济分析, 得出了冷冻法海水淡化技术由于具有成本低、对设备腐蚀和结垢轻的优点而具有广阔的发展前景。重点对天然冷冻法和人工冷冻法中的冷媒直接接触冷冻法、真空蒸发式直接冷冻法、真空冷冻高压融化冰晶法、真空冷冻多相转变法以及交换结晶冷冻脱盐法的原理及生产工艺进行了详细叙述, 并介绍了海冰淡化的几种方法。

关键词 冷冻; 海冰; 脱盐; 海水淡化

中图分类号 P 747 文献标识码 A 文章编号 1000-6613(2005)07-0749-05

Recent Progress of Seawater Desalination by Freezing

Li Pingli, Ma Jia, Xie Lixin, Wang Shichang

(Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology,
Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In this paper, a preliminary economic analysis among some seawater desalination technologies such as reverse osmosis, multi-stage flash and freezing is presented. Desalination by freezing is of great prospect due to its low energy consumption, low cost, slight corrosion and scaling. This paper emphatically reviews the principles and production processes of natural freezing and artificial freezing including Direct Refrigerant Freezing Process, Vacuum Freeze-Vapor Process, Vacuum Freezing High Pressure Ice-Melting Process, Vacuum Freezing Multiple Phase Transformation Process and Exchange Crystallization Freeze Desalination Process. In addition, some methods of sea ice desalination are also described in this paper.

Keywords freezing; sea ice; desalination; seawater desalination

淡水资源的紧缺已经成为一个世界性问题, 联合国不止一次地向世界发出警告: 除非各国采取有力措施, 否则到 2025 年世界将约有三分之一的人口(约 23 亿)得不到安全的饮用水供应。

我国是水资源大国, 同时也是人均水资源贫国。全国水资源总量为 $2.81 \times 10^{13} \text{ m}^3$, 居世界第 6 位, 但人均水资源量仅为 $2.20 \times 10^3 \text{ m}^3$, 为世界人均的 1/4, 居世界第 121 位, 被联合国列为 13 个最贫水国之一。随着经济的发展和人民生活水平的提高, 对水量的需求越来越大, 对水质的要求越来越高, 加上我国水资源时空分布不均、超限度的开采、无节制浪费以及随意的污染, 使得本来紧张的水资源供需矛盾更加尖锐, 淡水资源的缺乏已经成为制约中国经济发展和社会进步的瓶颈。“中国可持续发展水资源战略研究”^[1]提出, 中国水资源供求矛盾将影响国家整体性的可持续发展。其中北

方, 特别是环渤海地区, 淡水供求矛盾已经成为这一地区可持续发展的关键因素^[2]。

面对严重的淡水危机, 中国开始将目光转向了丰富的海水资源。中国拥有约 $1.80 \times 10^4 \text{ km}$ 的海岸线, 海洋面积约 $3.0 \times 10^6 \text{ km}^2$, 故利用海水淡化技术将丰富的海水作为人们生活、工业生产、农业灌溉需求的淡水资源, 解决中国缺水的问题, 特别是满足沿海城镇和岛屿对淡水的需求, 是十分必要的。经过多年实践证明, 海水淡化是可行的和经济的。

收稿日期 2005-03-15; 修改稿日期 2005-04-14。

基金项目 国家“863”资助项目(No. 2004AA2Z4020)“渤海海冰资源开发与农业综合利用技术研究”。

第一作者简介 李凭力(1961-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事传递与分离方面的研究工作。电话 022-27405902; E-mail lpltd@263.net。

1 海水淡化技术

海水淡化是通过一系列的过程将高盐度的海水转变为人们可以直接使用的低盐度的海水或淡水。目前海水淡化的方法有许多种，如蒸馏法^[3~5]、冷冻法^[6]、反渗透法、电渗析法、水合物法^[7]等，如表1所示。

表1 海水淡化方法

从海水中分离出水	从海水中分离出盐
蒸馏法	离子交换法
多级闪蒸法	吸附法
多效蒸馏法	膜法
压汽蒸馏法	电渗析法
膜蒸馏法	
太阳能蒸馏法	
冷冻法	
直接法	
真空法	
冷媒冷冻法	
间接法	
膜法	
反渗透法	

2 海水淡化主要方法经济水平比较

虽然海水淡化方法已有几十种，但在实践中被认为行之有效的办法仅有上述的几种。而且海水淡化自身也存在着一些问题，例如：建厂投资费用高、能耗大、设备运行费用高等，这些都限制了淡化水的使用。Madani^[8]曾对大、中、小型海水淡化装置的经济性能进行了详细的分析，并对大型和中型海水淡化装置的多级闪蒸、反渗透和冷冻法进行了经济分析，结果列于表2中。

由表2中数据可以看出，从能耗角度考察，对

表2 3种海水淡化方法的经济分析(单位：美元/吨)

项目	2 000 m ³ /d 产品水			37 850 m ³ /d 产品水		
	多级闪蒸	反渗透	冷冻法	多级闪蒸	反渗透	冷冻法
设备投资	0.65	0.56	0.6	0.56	0.43	0.41
能耗	1.48	1.19	0.76	0.7	0.4	0.435
药剂费	0.32	1.67	0	0.1	0.15	0.01
膜置换费	0	0.37	0	0	0.45	0
劳动力	0	0	0	0.15	0.1	0.1
总计	2.45	3.79	1.36	1.51	1.53	0.95

于中型装置呈现下列趋势：多级闪蒸> 反渗透> 冷冻法，对于大型装置则为多级闪蒸> 冷冻法> 反渗透；从水费的角度考虑，无论是大型装置还是中型装置均呈现下列趋势：反渗透> 多级闪蒸> 冷冻法。上述呈现的趋势只是从能耗和水费方面进行的比较。由于反渗透法需要对海水进行严格的预处理，并且所用的膜一般3~5年便需要更换，而膜的更换费用约为总费用的40%左右，故综合各种因素考虑，冷冻法在经济上和技术上都具有一定的优势。

3 冷冻法

海水在结冰时，盐分被排除在冰晶以外，将冰晶洗涤、分离、融化后即可得到淡水，利用这一原理进行海水淡化的方法即为冷冻法。冷冻法工艺主要包括冰晶的形成、洗涤^[9]、分离、融化等。其中，按冰晶形成的途径不同可分为天然冷冻法和人工冷冻法，人工冷冻法又可分为直接冷冻法和间接冷冻法。但是间接冷冻法传热效率不高，而且需要很大的传热面积，从而限制了它的使用。

3.1 天然冷冻法

在较高纬度地区，可以利用冬天温度低这一自然环境条件使海水自然冷冻结冰，取冰融化而得到淡水。

环渤海地区地处较高纬度区域，在重冰年可采海冰作为淡水资源，总量约 $4.0 \times 10^{11} \text{ m}^3$ ^[10,11]。虽然海水在结冰时大量的盐分被排除在冰晶之外，但是在海冰形成过程中仍然会包裹一定量的海水，所以渤海海冰盐度在3‰~8‰^[12]，经过简单分离便可以用于工农业生产及生活饮用。因此，不少专家提出，开发渤海海冰作为淡水资源可缓解环渤海地区缺水的现况。

3.2 人工冷冻法

人工冷冻法可分为间接冷冻法(利用低温冷冻剂与海水进行间接热交换使海水冷冻结冰)和直接冷冻法(冷冻剂或冷媒与海水直接接触而使海水结冰)。

根据冷冻剂的不同，直接冷冻法又可分为冷媒直接接触冷冻法和真空蒸发式直接冷冻法。

3.2.1 冷媒直接接触冷冻法

该方法原理如图1所示^[13]，以不溶于水、沸点接近于海水冰点的正丁烷为冷冻剂，与预冷后的海水混合进入冷冻室中。在压力稍低于大气压的情况下，正丁烷气化吸热，使冷冻室内温度维持在-3℃左右，海水冷冻结冰。正丁烷蒸气经压缩机^[14]压缩至101 325 Pa以上，进入融化器与冰直



接接触,正丁烷蒸气液化,冰融化,形成了水-正丁烷不互溶体系,由于密度不同而使之分离,水作为产品放出,正丁烷则在过程中循环使用。丁烷冷冻法方便、可靠,在目前的大、中型海水淡化工厂中应用较普遍。但由于丁烷循环使用,要求系统必须严格密封,否则会因泄漏而使冷冻剂局部积累,带来安全隐患,使投资费用增加。另外,虽然丁烷与水不互溶,若脱除不完全,水就不可避免地含有少量丁烷而受到污染。

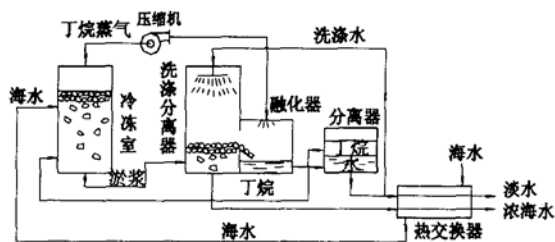


图1 冷媒直接接触冷冻法原理

3.2.2 真空蒸发式直接冷冻法

真空蒸发式直接冷冻法是利用水的三相点原理的一种方法。因为在水的三相点附近,气、液、固三相共存,若将海水控制在三相点附近则海水的蒸发与结冰同时进行,再将冰与蒸气分别融化和冷凝得到淡水。

真空蒸发式直接冷冻法的关键技术在于如何移走产生的蒸气,按照蒸气移去的方式可分为真空冷冻蒸气压缩法和真空冷冻蒸气吸收法。

(1) 真空冷冻蒸气压缩法 该法的原理如图2所示,海水预冷至摄氏零度左右后,喷入真空冷冻室中,部分水汽化吸热,使剩余海水冷冻而析出冰晶(水本身是冷冻剂)。形成的冰晶-盐浆经分离洗涤后,除去冰晶表面附着及内部包藏的盐分,然后融化而得淡水。产生的蒸气经压缩后进入融化器冷凝。但由于水汽化成水蒸气后,体积增大很多倍,若将这些气体及时抽走,对压缩机的功率和材质要求很高。冰融化和蒸气冷凝所得的淡水,一部分用作洗涤水,其余为产品放出^[13, 15]。

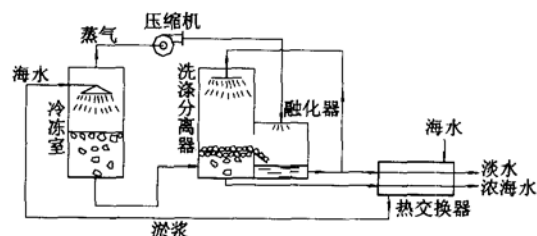


图2 真空冷冻蒸气压缩法

(2) 真空冷冻蒸气吸收法 该法的原理如图3所示,以吸收剂(如溴化锂)吸收冷冻室产生的水蒸气,从而使海水不断汽化与冷冻结冰。稀释后的吸收剂经浓缩再生后循环使用,故需要有吸收剂回收装置。该工艺除了以吸收系统代替压缩机外,其他与真空冷冻蒸气压缩法相同^[13]。

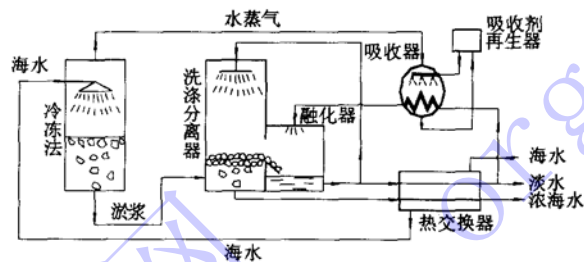


图3 真空冷冻蒸气吸收法

Colt 公司研究开发了真空冷冻喷射吸收工艺^[16],它利用 NaOH 溶液来吸收部分水蒸气(约 38%),其余部分则被喷射器中喷射出来的蒸气压缩至 667 Pa 以上,压缩蒸气再与冰接触冷凝在融化的冰晶表面上。由于在实际的操作中需要将大量的蒸气及时压缩,压缩机的力学性能和效率都很难达到,采用该工艺就解决了这些难题,VFEA 可以适用于任何规模的装置,但同时,NaOH 溶液的再生无疑又增加了设备和投资费用,而且还有可能引起设备的腐蚀。

(3) 真空冷冻-气相冷凝法 华东理工大学的徐立冲、陆柱等^[17]在研究真空蒸发式直接冷冻法有关过程中产生的蒸气的移去问题基础上,研究开发了真空冷冻-气相冷凝海水淡化技术。该工艺采用低温金属表面,使三相点蒸气直接冷凝成冰的方法,成功地解决了蒸气的去除问题,并在实验室完成了小型实验装置。

该工艺包括脱气、预冷、蒸发结晶、冰晶洗涤、蒸气冷凝等步骤,海水在进入蒸发结晶器之前必须经过脱气塔,这样可以使海水中溶有的不凝气体在低压下几乎全部释放。海水脱气后可与蒸发结晶器内排出的浓盐水和淡水产生热交换,预冷至海水的冰点附近,再进入压力和温度低于海水三相点温度和压力的蒸发结晶器,使蒸发与结晶同时进行。根据水的三相图,降低蒸发结晶器内产生的低压水蒸气的温度使之低于其平衡温度以下,能使蒸气冷凝成冰。该工艺的淡化水产品可达到国家饮用水标准。



3.2.3 真空冷冻高压融化冰晶法

该工艺是将冰晶在高压下(约 60 MPa)融化,融化时吸收大量的热量使结晶器中的蒸气冷凝为霜,霜再由海水原地融化。为了使冰融化、蒸气凝华与融化能连续进行,该工艺采用了一种旋转式冷冻-融化器。由于免除了压缩机、吸收剂和冷冻剂的循环,这种工艺较前几种工艺简化,但是由于该工艺是在高压下进行,对设备的材料要求高,增加了设备的投资费用^[18~20]。

3.2.4 真空冷冻多相转变法

该方法是 Cheng 等^[21]在总结前人工作的基础上,结合各工艺的特点提出的。在该工艺中首次提出了亚三相点蒸气和超三相点蒸气,并说明了两者之间的区别。该工艺是将海水预冷至其冰点附近,进入真空冷冻室,该冷冻室内的压力低于海水的蒸气压,温度为其冰点。这样部分海水汽化吸热,使蒸发与结冰同时进行。在该条件下产生的蒸气为亚三相点蒸气,并形成冰晶-浓海水冰浆。同理,在压力高于海水三相点压力下产生的蒸气为超三相点蒸气。将产生的亚三相点蒸气凝华并与超三相点蒸气直接接触融化,同时超三相点蒸气冷凝成淡水,然后进行冰晶的洗涤与融化,得到淡水。由于这个工艺是在真空条件下进行的,使操作难度增大。

3.3 交换结晶冷冻脱盐法

海水经换热器预冷后进入结晶器,同时进入结晶器的还有固液态共存的直链烃。随着烃中的固体融化吸热,海水部分被冷却结冰。本方法^[22]采用的结晶器分为三个区域,可将冰、盐水和烃进行分离。随后冰-盐水形成的冰浆从底部进入洗涤塔,冰融化的一部分水作为洗涤水。如果仅仅将冰简单融化,则不能体现该方法的经济性。于是将其余的冰和从结晶器出来的液态烃一起进入一个混合喷嘴中,并从喷嘴进入整个装置的高压区。根据熔点随着外界压力的变化而变化的原理,冰的熔点随着外界压力升高而降低,而烃的熔点随着外界压力的升高而升高。压力提高,则冰与烃的熔点变化线会有一个交点,进一步升高压力,则冰比烃的融化温度低,因此,冰开始融化时烃将冷冻成固体。由于从高压区排出的冰-水-烃物流具有很高的压力,故交换结晶冷冻脱盐法设计能量回收装置将其转换为进料冰-水-烃物流提高的压力,大幅度地降低系统能量消耗。

3.4 海冰淡化方法

由冷冻法原理可知,海水结冰形成海冰,但在

结冰时大量的盐分被排除在冰晶之外,因此通过海冰形成的原理可知,海冰的盐分是海冰形成过程中包裹的海水,即所谓的盐泡^[23,24],故海水的盐度与其形成时海水的盐度、温度等有关^[25]。一般规律是海冰的含盐量是海水含盐量的 1/5 左右。虽然海冰的含盐量远远低于海水的含盐量,但仍不能满足生产生活的需要,需要进一步进行淡化。

海冰淡化的方法^[26]有:

- (1) 离心法 将冰块破碎至一定粒径后,采用离心机离心脱除盐分;
- (2) 融冻法 利用海冰块自身的重力作用和环境温度变化产生的融冻作用把冰内的卤水排挤出来从而脱去盐分;
- (3) 洗涤法 利用较低盐度的海水喷淋洗涤破碎到一定粒径的海冰,从而降低海冰含盐量;
- (4) 挤压法 通过对海冰施加一定压力将海冰中的盐泡破坏,达到淡化的目的;
- (5) 反渗透法 利用反渗透技术降低海冰融水的盐度;
- (6) 蒸馏法 利用日光温室的温室效应和地-气温度差,使海冰融水蒸发成水蒸气,再将水蒸气冷凝得到淡水。

4 结 语

海水淡化是解决人类水资源紧张的一条有效途径,而利用冷冻法进行海水淡化,即海冰淡化,具有其他海水淡化不可比拟的优点:①用蒸馏法得到的几乎是蒸馏水,即所谓的纯水,而用冷冻法除了重离子被沉淀外,一些人体需要的有益微量元素仍然保留在水中;②节约能量,因为水的汽化热在 100℃ 时为 2 257.2 kJ/kg,而水的融化热仅为 334.4 kJ/kg,冷冻法与其他淡化方法相比能耗较低;③由于冷冻法是在低温条件下操作,对设备的腐蚀和结垢问题相对缓和;④不需对海水进行预处理,降低了成本;⑤特别适用于低附加值的产业,如农业灌溉等;⑥将冷冻法与其他方法相结合,不仅减少浓盐水排放带来的环境污染问题,而且可以综合利用海水资源,开发副产品,如蒸馏/冷冻、反渗透/冷冻、太阳能/冷冻等。

现阶段中国还是农业大国,农业在中国国民生产总值中占有非常重要的地位。在沿海地区需要大量廉价的灌溉用水,所以海冰淡化技术在中国有极其广阔的发展前途。但海冰淡化技术在国外尚属空白,这主要是由于高纬度地区的沿海国家的缺水问



题不是十分严重。我国是世界上 13 个最贫水的国家之一,而且随着沿海地区经济的高速发展,沿海大、中城市水资源短缺的局面越来越严重,造成的经济损失越来越大。因此,利用我国渤海湾冬季的海冰来缓解环渤海地区用水短缺的压力,解决周边城市和岛屿的用水问题是一条可行的途径。

参 考 文 献

- 1 钱正英,张光斗.中国可持续发展水资源战略研究综合报告及各专题报告[M].北京:中国水利水电出版社,2001. 2~ 61
- 2 潘家铮,张泽祯.中国北方地区水资源的合理配置和南水北调问题[M].北京:中国水利水电出版社,2001. 3~ 35
- 3 林斯青.[J].水处理技术,2001, 27 (1): 57~ 62
- 4 于德贤,于德良,韩彬等.[J].膜科学与技术,2002, 22 (1): 17~ 20
- 5 熊日华,王世昌.[J].化工进展,2003, 22 (11): 1139~ 1142
- 6 Manwell, James F, McGowan, Jon G. [J]. *Desalination*, 1994, 94 (3): 229~ 241
- 7 耿昌全,裴俊红,朱菊香.[J].化工进展,2001, 20(11): 14~ 17
- 8 Madani A A. [J]. *Desalination*, 1990, 78 (2): 187~ 200
- 9 Dickey, Leland C, Dallmer, Michael F, Radewanuk, et al. [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1996, 74 (6): 905~ 910
- 10 史培军,范一大,哈斯.[J].自然资源学报,2002, 17 (2): 138~ 143
- 11 顾卫,史培军,刘扬等.[J].自然资源学报,2002, 17 (2): 168~ 173
- 12 杨国金.海冰工程学[M].北京:石油工业出版社,2000.

266~ 268

- 13 王俊鹤,李鸿瑞,周迪颐.海水淡化[M].北京:科学出版社,1978. 93~ 96
- 14 Warren Rice, David S C Chau. [J]. *Desalination*, 1997, 109: 157~ 164
- 15 Fraser, James H, Emmermann D K. Office of Saline Water Research and Development Process Report No. 573, 1970
- 16 Koretche, James, Cyan P. Bajela, Office of Saline Water Research and Development Process Report No. 744, 1972
- 17 徐立冲,陆柱.[J].水处理技术,1996, 22 (1): 29~ 34
- 18 陆柱,徐立冲.[J].水处理技术,1994, 20 (3): 140~ 145
- 19 Cheng C Y, Cheng S W. Separation of an Aqueous Solution by the Improved Vacuum Freezing High Pressure Ice Melting Process [P]. US 4236382, 1980
- 20 Cheng C Y, Su Y F, Hopkins D N. [J]. *Desalination*, 1982, 42 (2): 141~ 151
- 21 Cheng C Y, Cheng W C, Yang M D. [J]. *Desalination*, 1987, 67: 139~ 153
- 22 Johnson D W, Lott J L, Sliepcevich C M. [J]. *Desalination*, 1976, 18 (3): 231~ 240
- 23 Jefferies M, Weeks W, Shawr, et al. [J]. *Glacial Res.*, 1993, 39 (132): 223~ 238
- 24 Col D, Shapior L. [J]. *Geophys Res.*, 1998, 103 (C10): 21739~ 21750
- 25 丁德文.工程海冰学概论[M].北京:海洋出版社,1999. 25~ 51
- 26 解利昕,李凭力,王世昌.[J].化工进展,2003, 22 (10): 1081~ 1084