宋 战,董晓梅,黄童童,等.冷冻-重力脱盐淡化技术淡水产出效率研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6307-6319.
Song Z, Dong X M, Huang T T, et al. Freshwater production efficiency of freeze-gravity desalination technology [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6307-6319.

冷冻-重力脱盐淡化技术淡水产出效率研究

宋 战[1,2],董晓梅[1],黄童童[1,2],刘 杨[1,2],李朝阳[1,2,3],荣 欣[1],杨玉辉[1,2*] (1.塔里木大学水利与建筑工程学院,新疆 阿拉尔 843300；2.塔里木大学,现代农业工程重点实验室,新疆 阿拉尔 843300；3.农业农村部西北绿洲节水农业重点实验室,新疆 石河子 832061)

摘要：脱盐率与产水效率低是限制冷冻淡化(FD)技术商业化应用的重要原因,为探究制冷温度对冷冻-重力脱盐(GD)技术淡水产出效率的影响,试验设置了三种制冷温度和两种融化方式,研究了结冰与融化过程中盐分的分布规律.结果表明,在结冰过程中,冰晶盐分浓度随制冷温度降低而增加,但脱盐率最低仍有40%左右;GD融冰过程冰融水总溶解性固体(TDS)随冰融水量增加呈指数衰减;提出了重力脱盐混合冰融水假设,并发现混合冰融水TDS值等于设定的冰融水 TDS 目标值(1000mg/L)时的产水量(WP_2)和产水率(WPR_2)显著高于瞬时冰融水 TDS 值小于 1000mg/L 时的产水量(WP_1)和产水率(WPR_1),产水率提高了21%以上;FD技术和GD技术联合进行脱盐,且以混合冰融水假设中所设方法收集冰融水时,淡水产出效率(FP)随制冷温度的降低而显著升高,解决了制冷温度对结冰过程脱盐率的限制和用户对较快产冰效率(IP)的需要之间的矛盾.

关键词：冷冻淡化技术；重力脱盐技术；指数衰减；淡水产出效率
中图分类号：P747;X37 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6307-13

Freshwater production efficiency of freeze-gravity desalination technology. SONG Zhan[1,2], DONG Xiao-mei[1], HUANG Tong-tong[1,2], LIU Yang[1,2], LI Zhao-yang[1,2,3], RONG Xin[1], YANG Yu-hui[1,2*] (1.College of Hydraulic and Architectural Engineering, Tarim University, Alaer 843300, China；2.Key Laboratory of Modern Agricultural Engineering, Tarim University, Alaer 843300, China；3.Key Laboratory of Northwest Oasis Water-saving Agriculture, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Shihezi 832061, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6307~6319

Abstract：Low desalination rates and water production efficiency are key factors limiting the commercial application of freeze desalination (FD) technology. To investigate the effect of refrigeration temperature on freshwater production efficiency in freeze-gravity desalination (GD) technology, experiments were conducted with three refrigeration temperatures and two melting methods to study salt distribution patterns during freezing and melting. Results indicate that during freezing, salt concentration in ice crystals increases with decreasing the refrigeration temperature, yet the minimum desalination rate remains around 40%. During GD melting, total dissolved solids (TDS) in meltwater exhibit exponential decay increasing meltwater volume. A hypothesis for gravity-driven desalination of mixed ice meltwater was proposed. It was found that when TDS value of the mixed ice meltwater equaled the target (1000mg/L), the water production (WP_2) and water production rate (WPR_2) were significantly higher than those (WP_1 and WPR_1) when the instantaneous TDS value of ice meltwater was below 1000mg/L, with the water production rate increasing by over 21%. When combining FD and GD technologies for desalination and collecting meltwater using the method proposed in the mixed meltwaterhypothesis, the freshwater production efficiency (FP) significantly increases with decreasing refrigeration temperature. This resolves the conflict between the limitation of desalination rate during the freezing process imposed by regrigeration temperature and the users' demand for faster ice production efficiency (IP).

Key words：freeze desalination technology；gravity desalination technology；exponential decay；freshwater production efficiency

海水淡化技术作为一种从海水中获取淡水的有效手段,已成为解决全球淡水资源匮乏问题的主要方式[1-3].在众多海水淡化技术中,冷冻淡化(FD)技术是一种极具潜力的海水淡化方法,其利用水分子在冷冻结晶过程中排除盐分的原理,获取含盐量较少的冰晶,将冰晶融化后便可获得满足用户需求的淡水[4].

在能量需求方面,FD技术优势显著,热力学数据表明,使用FD技术脱盐所需能量仅约为热脱盐工艺所需能量的七分之一[5],不仅如此,FD 技术由于操作

收稿日期：2025-04-11
基金项目：塔里木大学校长基金-胡杨杰出青年科技人才支持项目(TDZKJQ202504);“天山英才”培养计划“三农”骨干人才项目
* 责任作者, 副教授, yyh4353050@163.com

温度较低,结垢和腐蚀问题也降至最低[6].因此,FD技术具有能耗低、不易结垢、腐蚀小的优点,借助 FD 技术,能够生产出低成本且高质量的淡水,从而满足人类日常生活中的用水需求[7].

FD 技术在淡化海水时相较于其他淡化技术展现出显著优势,然而,其局限性也不可忽视.先前研究表明,海水在冷冻结晶过程中,会产生高浓度盐水袋,导致冰晶盐分浓度较高,降低了 FD 技术的脱盐率[8-9].且在使用 FD 技术脱盐时,制冷温度对冰融水总溶解性固体(TDS)及成冰速率有着显著影响[10],相关研究指出,随着制冷温度的降低,冰晶盐分浓度会逐渐增加[11];与此同时,制冷温度与成冰速率之间存在负相关关系[12],即制冷温度越高,成冰速率就越缓慢,导致用户难以在较低的冰晶盐分浓度要求与较快的成冰速率需求之间取得平衡并做出抉择,在一定程度上阻碍了 FD 技术在实际应用中的推广,因此,仍需持续深入地探索和挖掘更为高效可行的解决方案.

值得关注的是,冰晶融化期间的脱盐效果相较于结冰期间更为显著[13].目前,为提升 FD 技术的脱盐率,可采用多种分离方法,如发汗[14]、淡水洗冰法[15]、重力脱盐法[16]、微波法[17]等,其中,除重力脱盐法外,其他方法均需额外输入能量.重力脱盐(GD)技术作为一种高效的盐水分离后续处理方法,能够在室温条件下实现盐水分离,有效提高 FD 技术的产水量,其原理是利用重力引流作用,在冰晶融化时,初融水在重力的驱动下,沿着冰壁和冰体内的通道排出,进而将盐水从冰体中洗出[18-19].已有研究表明,FD 技术脱盐率最高可达 35%左右,而经过 GD 技术作用后,脱盐率可提升至 95%以上[20].这些研究成果为 FD 技术的优化开辟了新路径,有望有力推动其商业化应用进程.

在进行重力诱导海冰脱盐过程中,研究者发现通过建立数学模型不仅可以节约人力和物力,而且可以优化系统参数,达到事半功倍的效果[18].在冷冻-重力脱盐相关的理论研究中,建立了一些关于海冰融化和盐分迁移的理论模型,这些模型从微观层面解释了盐分在冰中的存在形式以及融化过程中盐分的释放机制:海冰中盐分主要以卤水盐胞的形式存在,在融化时,盐胞逐渐破裂,盐分随着冰融水流出;基于这些理论模型,可以推导出描述冰融水量与冰融水 TDS 关系的数学表达式,为方程拟合提供理论基础[21-22].通过与实验数据相结合,对理论模型进行验证和优化,进一步确定合适的拟合方程.

目前研究发现,冷冻-重力脱盐淡化技术在较高制冷温度时具有良好的淡水产出效率[11],然而,在更低的制冷温度下,冷冻-重力脱盐淡化技术是否还具有良好的淡水产出效率需进一步探索.

本文将 FD 和 GD 技术进行联合,针对新疆南部盐碱水开展室内模拟结冰、融冰试验,试验设置了三种不同的制冷温度,并采用两种融化方式(常规融化和重力脱盐融化),深入探究了盐分在结冰、融冰过程中的分布规律,利用拟合方程描述重力脱盐过程冰融水 TDS 与冰融水量之间的关系,定量分析了 GD 技术对 FD 技术淡水产出效率的提升作用,同时系统研究了 FD 和 GD 技术进行联合脱盐时,制冷温度对淡水产出效率的影响规律,旨在为基于 FD 和 GD 技术的盐碱水淡化装置设计提供科学参考与依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料与方法

供试盐碱水取自新疆阿拉尔市十一团塔南总排渠,取水点位于 210 省道 192km 处(40°32′32″N, 81°34′45″E),系阿拉尔灌区标志性总排渠,因此,供试农田排水水质代表南疆农田排水情况.原水水质指标如表 1 所示.使用滤网过滤水样中泥沙和悬浮物,密封后在常温下储存.本试验设置制冷温度(−24℃、−30℃、−36℃)和融化方式(常规融化、重力脱盐融化)两个影响因素,冷冻方式为单向渐进式结冰,融化温度固定为 23℃.

表 1 原水水质指标

Table 1 Raw water quality parameters

指标	TDS	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}
浓度(mg/L)	8113.70	1918.89	110.23	1300.00	500.93

冷冻容器和单向渐进式结冰试验流程如图 1 所示.冷冻容器由不锈钢外筒、苯板和测量尺组成,不锈钢外筒为长方体(D×D×H=30cm×30cm×50cm),不锈钢外筒侧面和底部包裹有 5cm 厚的苯板作为保温材料,并在缝隙填充密封胶,以确保冷冻能够严格地从上到下进行,测量尺用以观测冰晶厚度.原水注

满后放入可控温冷柜(中国合肥美的冰箱有限公司生产,BD/BC−768DKEMA),在设定制冷温度下冷冻,每隔 2h 测量冰层厚度并记录,待结冰厚度为 3cm 时,将顶部冰体从冷冻容器中分离出来,进行融化实验.取 150mL 未冻结的水样(浓缩水)进行测试和分析,将剩余未冻结的水样作为新一轮的原水再次实验,重复 5 次,依次记为不同的冷冻级数:F_1、F_2、F_3、F_4、F_5,原水标记为 F_0.

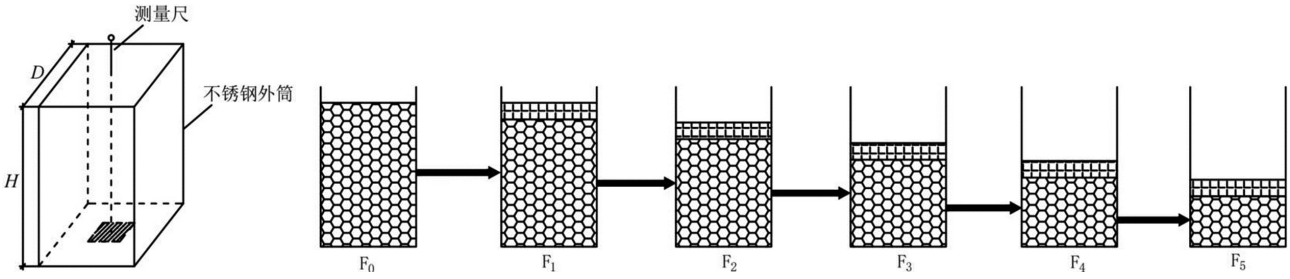


图 1　冷冻装置与单向渐进式结冰试验流程

Fig.1　Freezing device and unidirectional progressive icing test procedure

融冰装置与融化流程如图 2 所示.融冰装置分为常规融化装置和重力脱盐融化装置,常规融化装置由玻璃容器和玻璃盖组成,重力脱盐融化装置由玻璃罩、不锈钢漏斗、量筒组成.将结冰试验中取出的冰块于冷柜中快速平均分割为两部分,由于分割后的两部分冰的体积误差小于±5%,切割过程中体积差可以忽略不计.一部分冰晶放在常规融化装置内常规解冻,直至冰块全部融化;另一部分放在重力脱盐融化装置内融化,每收集 150mL 时停止并密封保存用以指标测定,后续冰晶重复以上方法,共收集 5 次,依次标记为 M_1、M_2、M_3、M_4、M_5.

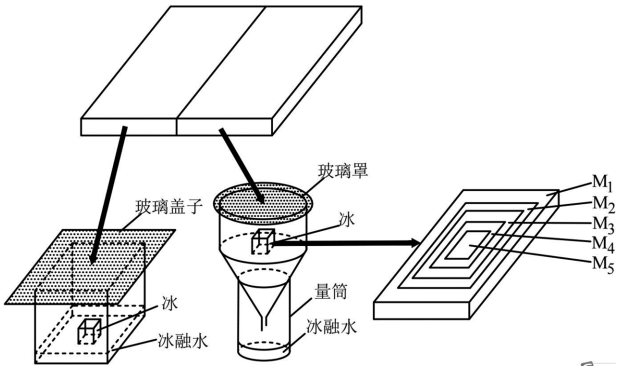


图 2　常规融化装置、重力脱盐融化装置与融化流程

Fig.2　Conventional melting unit, gravity desalination melting unit and melting process

1.2　指标检测与参数计算

使用电导率仪(DDB−303A)测定水样电导率(EC),用重量法(GB 11901−89)标定水样 TDS 与电导率的关系,进而计算得出水样中 TDS:

$$\mathrm{EC}=0.7784X-0.8091,\ R^2=0.9977 \tag{1}$$

式中:X 为水样 TDS,g/L;EC 为电导率,mS/cm.

脱盐率(Desalination rate,R):反应各项指标在结冰过程中脱除比例,包括 TDS,脱盐率计算公式为:

$$R=\frac{C_0}{C_0-C_1}\times 100\% \tag{2}$$

式中:R为脱盐率,%;C_0 为原水TDS,mg/L;C_1 为冰融水TDS,mg/L.

为了定量描述GD过程中盐分的变化规律,采用指数方程对冰融水TDS和冰融水量进行拟合:

$$Y=a\mathrm{e}^{bX} \tag{3}$$

式中:Y为冰融水 TDS,mg/L;X为冰融水量,mL;e 为自然常数,2.718;a 和 b 为拟合参数.

GD 融冰过程中,冰融水瞬时 TDS 值小于设定冰融水 TDS 目标值(1000mg/L)时的产水量($\mathrm{WP_1}$)和产水率($\mathrm{WPR_1}$)的计算公式如下:

$$\mathrm{WP_1}=v-X_{u1} \tag{4}$$

$$\mathrm{WPR_1}=\frac{v-X_{u1}}{v}\times 100\% \tag{5}$$

式中:v 为 GD 过程冰融水总量,mL;X_{u1} 为 GD 过程中冰融水瞬时 TDS 为 1000mg/L 时排出的冰融水量(矿化度较高且需要排出的冰融水量),mL.

预测模型准确度由决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)、标准化均方根误差(nRMSE)和误差百分比(EP)确定.使用模拟值和实测值的数据计算 R^2、RMSE 和 nRMSE,使用每个数据点的模拟值和测量值计算获得 EP.计算公式如下:

$$R^2=\frac{\left[\sum_{i=1}^{n}(Q_i-Q)(P_i-P)\right]^2}{\sum_{i=1}^{n}(Q_i-Q)^2\sum_{i=1}^{n}(P_i-P)^2} \tag{6}$$

$$\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(P_i-Q_i)^2} \tag{7}$$

$$n\mathrm{RMSE}=\frac{\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(P_i-Q_i)^2}}{Q}\times 100\% \tag{8}$$

$$\mathrm{EP}=\frac{\left|Q_i-P_i\right|}{Q_i}\times 100\% \tag{9}$$

式中:Q_i 和 P_i 分别表示实测值和模拟值;Q 和 P 分别表示实测值和模拟值的平均值;n 为处理的个数.

GD 融冰过程中,以混合冰融水 TDS 值理论上等于设定冰融水 TDS 目标值(1000mg/L)时的产水量(WPR_2)、产冰效率(Ice production efficiency,IP)、冰融水产量(Ice-melt water production,IWP)和淡水产出效率(Freshwater production efficiency,FP)的计算公式如下:

$$\mathrm{WP}_2=v-X_{u2} \tag{10}$$

$$\mathrm{WPR}_2=\frac{v-X_{u2}}{v}\times 100\% \tag{11}$$

$$\mathrm{IP}=\frac{v_i}{AT} \tag{12}$$

$$\mathrm{IWP}=\mathrm{IP}\cdot\rho_i \tag{13}$$

$$\mathrm{FP}=\mathrm{IWP}\cdot\mathrm{WPR}_2 \tag{14}$$

式中:v 为 GD 过程冰融水总量,mL;X_{u2} 为 GD 过程混合冰融水 TDS 为 1000mg/L 时排出的冰融水量(矿化度较高且需要排出的冰融水量),mL;v_i 是冰块总体积,cm^3;A 是冷冻容器的受冷面积,m^2;ρ_i 为冰的密度,mg/cm^3.

采用 Origin 2021、WPS Excel 和 Auto CAD 2022 软件用于数据的收集、分析和可视化,SPSS 25.0 软件用于对数据进行单因素方差分析(ANOVA).

2 结果

2.1 结冰和 GD 融冰过程的盐分分布规律

单向渐进式结冰试验流程中盐分分布规律如图 3 所示,在逐级结冰过程中,冰融水和浓缩水 TDS 随冷冻级数的增加而显著升高(P<0.05),例如,在−24 ℃时,冰融水 TDS 由 2855.97mg/L(F_1)增加到 4823.572mg/L(F_5),浓缩水 TDS 由 8609.54mg/L(F_1)增加到 12789.548mg/L(F_5).上述现象表明,随着结冰过程进行,盐分在冰晶中逐阶段(F_1~F_5)增加,这是由于在每一级结冰过程中,部分盐分被排斥到未冻结的水(浓缩水)中,且将浓缩水设定为下一个冻结原水,导致后续冻结冰晶中盐分含量相较于上一级冰晶显著增加(P<0.05).

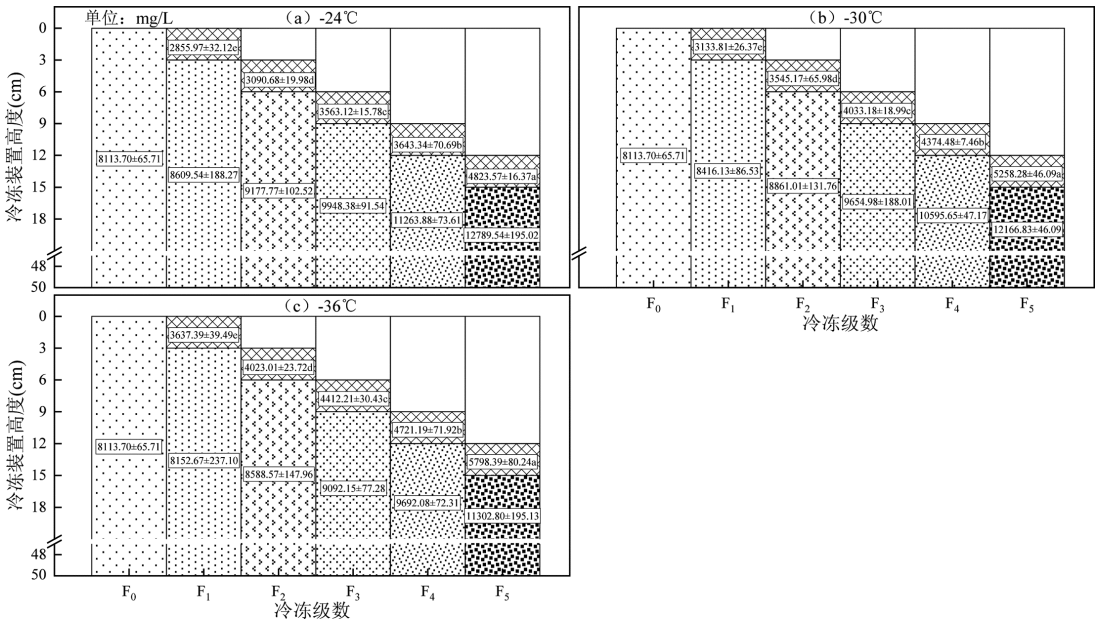


图 3 结冰试验过程盐分分布规律

Fig.3 Salt distribution patterns during the freezing test process

每个 F_i(i 分别为 0、1、2、3、4 和 5)表示独立的冷冻容器,F_1 至 F_5 表示渐进冷冻过程.F_1 至 F_5 容器顶部为冰体,下部为水体,容器中的点密度定性地反映了水和冰中 TDS 的大小,数值表示水或冰中的 TDS 值.冰中的不同字母表示在相同温度下进行比较时在 P<0.05 水平上显著不同的值

在 F_1 冷冻级数下,随制冷温度的降低,冰融水 TDS 显著增加,浓缩水 TDS 显著降低(P<0.05);在 F_2~F_5 冷冻级数下,随着制冷温度的降低与原水 TDS 的降低,冰融水 TDS 显著增加,浓缩水 TDS 显著降低(P<0.05).上述现象表明,制冷温度是影响冰融水 TDS 和浓缩水 TDS 的关键因素,制冷温度越低,分布在冰晶中的盐分越多,存在于浓缩水中的盐分越少.

单向渐进式结冰试验过程脱盐率如表 2 所示,在同一制冷温度下,随着冷冻级数的增加,脱盐率显著降低(P<0.05);在同一冷冻级数下,随着制冷温度的降低,脱盐率显著降低(P<0.05);随着制冷温度的降低和冷冻级数的增加,冰晶盐分含量增加,但在−36℃、F_5 处理下,冰融水 TDS 仍显著低于原水 TDS(P<0.05),表明 FD 技术能够有效淡化盐碱水.

图 4 所示为 GD 融冰过程中冰融水 TDS 随冰融水量的变化规律.GD 融冰过程是盐分逐渐排出的过程,且随着 GD 融冰过程的进行(M_1~M_5),冰融水 TDS 显著降低(P<0.05).在不同制冷温度下,GD 融冰过程中盐分释放规律基本一致,均呈现出:前期(M_1~M_2)集中大量释放,此时冰融水水质处于咸水范围;中期(M_3~M_4)盐分释放量显著减少(P<0.05,相较于前期),冰融水水质处于微咸水范围;后期(M_5)盐分释放量仍在减少,大部分冰融水 TDS 小于 1000mg/L,水质属于淡水范围.

表 2　单向渐进式结冰试验过程脱盐率

Table 2　Desalinization rate during unidirectional progressive icing test process

制冷温度(℃)	脱盐率(%)				
	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
−24	64.80±0.66a	62.94±0.69a	61.17±0.37a	60.36±0.59a	57.17±0.33a
−30	61.37±0.13b	57.87±0.94b	54.48±0.47b	54.69±0.88b	50.37±0.63b
−36	55.16±0.72c	50.65±1.17c	48.62±1.02c	48.07±0.43c	40.17±1.10c

注:数值表示为平均值±SD,不同字母表示在相同冷冻级数内进行比较时在P<0.05水平上显著不同的值.

由图 3 可知,由于 F_2~F_5 阶段的原水 TDS 存在差异,不利于定量分析,因此,仅分析 F_1 阶段的 GD 融冰过程.由图 4 数据可知,随着制冷温度的降低,同一融化阶段的冰融水 TDS 显著增加(P<0.05).由表 3 数据可知,结冰过程产生冰晶的盐分浓度能够影响融出盐分的质量,表现为制冷温度为−24℃时,冰晶中盐分浓度较低,前期融出盐分质量为 2061.58mg,而制冷温度为−36℃时,冰晶中盐分浓度较高,前期融出盐分质量为 2550.45mg;中期融出盐分质量由−24℃的 443.87mg 增加至−36℃的 728.44mg;后期融出盐分质量由−24℃的 96.17mg 增加至−36℃的 177.90mg.

综上所述,制冷温度直接影响冰晶中的盐分浓度,而冰晶盐分浓度直接影响 GD 融化过程的进行.因为随着冰晶融化,其排出的盐分逐渐减少,所以冰融水融出量对冰融水质量显得更为重要.

表 3　F_1 阶段 GD 过程中融出盐分质量及比例

Table 3　Mass and proportion of dissolved salts during the GD process in Phase F_1

指标	制冷温度(℃)	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	前期	中期	后期
盐分质量(mg)	−24	1481.74±22.63b	579.83±14.26c	296.64±4.35c	147.23±9.43c	96.17±4.81c	2061.58±36.89c	443.87±13.78c	96.17±4.81c
	−30	1535.46±19.06b	687.70±9.90b	392.38±6.56b	206.64±13.37b	136.04±6.24b	2223.16±28.97b	599.01±19.94b	136.04±6.24b
	−36	1729.19±27.07a	821.26±14.53a	472.94±12.93a	255.50±7.96a	177.90±2.50a	2550.45±41.60a	728.44±20.89a	177.90±2.50a
盐分质量占比(%)	−24	41.77±0.64b	16.35±0.40b	8.36±0.12b	4.15±0.27b	2.71±0.14c	58.12±1.04a	12.51±0.39b	2.71±0.14c
	−30	39.45±0.49b	17.67±0.25a	10.08±0.17a	5.31±0.34a	3.50±0.16b	57.12±0.74b	15.39±0.51a	3.50±0.16b
	−36	38.28±0.60a	18.18±0.32a	10.47±0.29a	5.66±0.18a	3.94±0.06a	56.45±0.92b	16.12±0.46a	3.94±0.05a

注:数值表示为平均值±SD.不同字母表示在相同冷冻期内进行比较时在P<0.05水平上显著不同的值.GD期间排出的盐的质量是冰融水TDS和冰融水量(150mL)的乘积.GD过程中融出盐分比例是GD期间排出的盐分质量与冰晶总盐质量的比.

2.2　GD 过程中冰融水瞬时 TDS 预测模型构建与反演

GD 融冰过程是盐分逐渐排出的过程,其盐分变化过程如图 4 所示,随着冰融水量的逐渐增加,冰融水的 TDS 先快速下降,然后下降趋势变缓,最终趋于稳定,这种趋势表明冰融水量和冰融水 TDS 之间存在着某种函数关系,可以用来描述冰融水 TDS 随冰融水量的变化.

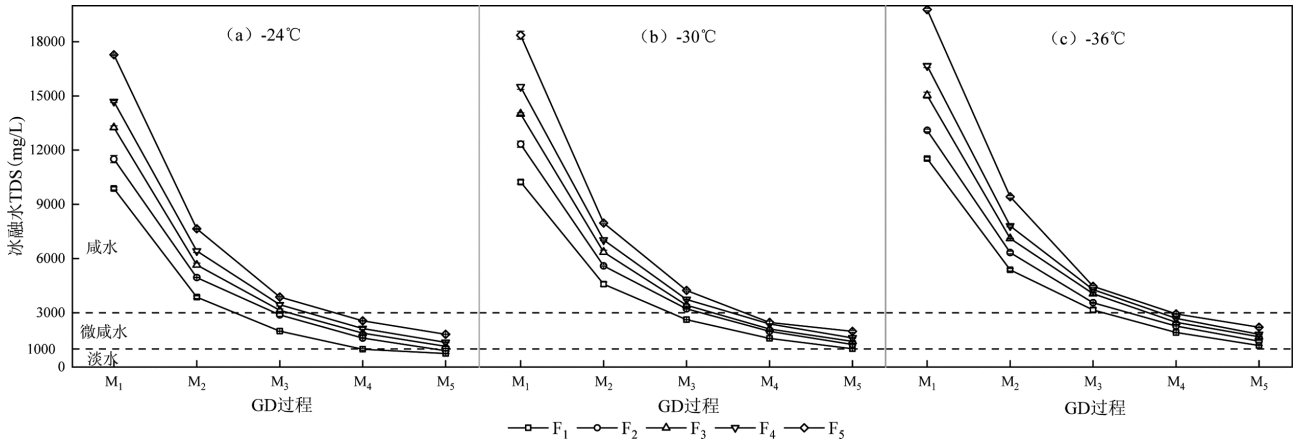


图 4 GD 过程中冰融水 TDS 的分布规律

Fig.4 Distribution pattern of TDS in meltwater during the GD process

淡水 TDS<1000mg/L,微咸水 TDS 在 1000~3000mg/L 之间,盐水 TDS>3000mg/L

为了定量分析GD融冰过程中冰融水TDS的变化规律,Gu W 利用方程 $y=ax^b$ 对重力脱盐过程冰融水量与冰融水 TDS 进行拟合,但 R^2 仅为 0.766,拟合效果不理想[23];张岩等[24]利用方程 $y = A \cdot e^{-x/t} + y_0$ 对 GD 过程冰融水中铁离子和锰离子浓度与冰体浓度之比与累积融水体积比进行拟合,R^2 为 0.994~0.999,拟合效果较好;Yang 等[11]利用方程 $Y=ae^{bX}$ 对 GD 过程冰融水量与冰融水 TDS 进行拟合,拟合方程的决定系数均大于 0.97,表明指数方程能够准确描述重力脱盐冰融水量与冰融水 TDS 间的关系.本文分别利用方程 $y = A \cdot e^{-x/t} + y_0$ 和 $Y=ae^{bX}$ 对 GD 过程(M_1~M_5)的冰融水量与冰融水 TDS 进行拟合,前者 R^2 均大于 0.99,拟合效果理想,但分析发现拟合方程的常数项存在负值,表示当冰融水量持续增加时,冰融水 TDS 会出现小于 0mg/L 的现象,这明显与事实不符;后者 R^2 均大于 0.994,拟合效果理想,且当冰融水量趋近于无穷大时,冰融水TDS趋近于0,与GD融冰过程冰融水 TDS 随冰融水量变化趋势相符,因此,本文利用方程 $Y=ae^{bX}$ 对 GD 过程冰融水量与冰融水 TDS 进行拟合.

GD融冰过程中冰融水TDS与冰融水量进的拟合结果如图 5 所示.拟合方程的决定系数为 0.993~0.996,表明 GD 融冰过程中冰融水 TDS 随冰融水量的变化关系可用指数方程 $Y=ae^{bX}$ 较准确的描述.由指数方程可知,随着 GD 融冰过程的进行,冰融水 TDS 随冰融水量的增加呈指数衰减的变化趋势,可据此指数方程预估在一定温度或初始浓度值下,GD融冰过程中某一体积冰融水的 TDS.

为了定量分析 GD 技术对 FD 技术淡水产出效率的提高,利用指数方程 $Y=ae^{bX}$ 进行反演.由于 FD 试验中所得冰晶总体积为 2700cm^3(30cm×30cm×3cm),冰融水总体积为 2484mL(冰晶的密度取为 0.92g/cm^3),用于 GD 融冰试验的冰晶体积为冰晶总体积的一半,因此,GD 融冰过程冰融水总体积为 1242mL;其中,X 为冰融水瞬时 TDS 值(GD 融冰过程中融出任一微元体积冰融水中的总溶解性固体含量)为 Y 时的排出冰融水量(矿化度较高且需要排出的冰融水量),因此,产水量为冰融水总体积与 X 的差值(1242−X),产水率为产水量与冰融水总体积之比.

生活饮用水卫生标准(GB 5749−2022)规定生活饮用水 TDS<1000mg/L,因此,设定冰融水 TDS 目标值为 1000mg/L.反演冰融水 TDS 值 Y 为 1000mg/L 时的排出冰融水量 X_{u1},经计算便得到了冰融水瞬时 TDS 值小于 1000mg/L 时的 WP_1 和 WPR_1,结果如表 4 所示.由于冰融水量和冰融水 TDS 值均在实测值之内或周围,因此,反演结果准确可靠.

由表 4 数据可知,WP_1 和 WPR_1 随着冷冻级数的增加和制冷温度的降低而降低,这是由于随着原水 TDS 的增加和制冷温度的降低,冰晶盐分浓度增加,进而导致 WP_1 和 WPR_1 降低,因此,FD 过程中冰晶盐分浓度是影响 GD 脱盐效率的关键因素.

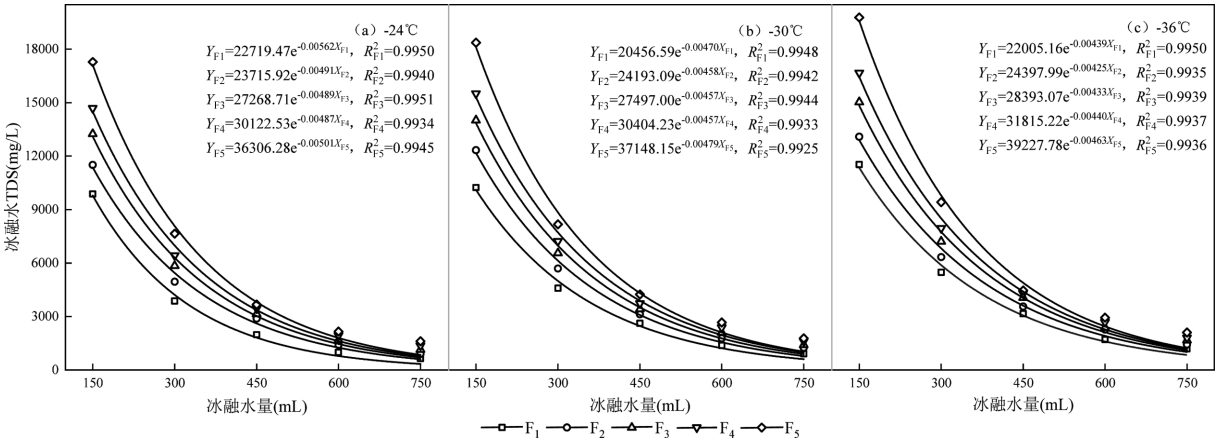


图 5　GD 过程中冰融水 TDS 与冰融水量的拟合

Fig.5　Fit of TDS and meltwater volume during the GD process

表 4　冰融水瞬时 TDS 值小于 1000mg/L 时的 WP_1 和 WPR_1

Table 4　WP_1 and WPR_1 when instantaneous TDS value of meltwater is less than 1000mg/L

制冷温度(℃)	$WP_1(1242-X_{u1})$(mL)					WPR_1(%)				
	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
−24	686.27	597.16	565.98	542.77	525.04	55.25	48.08	45.57	43.70	42.27
−30	599.81	546.35	516.82	494.83	487.32	48.29	43.99	41.61	39.84	39.24
−36	537.84	490.35	469.22	455.65	449.48	43.30	39.48	37.78	36.69	36.19

2.3　GD 融冰过程混合冰融水假设与预测模型构建

由图 5 指数方程和表 4 数值计算过程可知,当冰融水量大于 X_{u1}mL 时,冰融水 TDS 值小于设定的冰融水 TDS 目标值(1000mg/L),且由于 GD 融冰过程中冰融水 TDS 随冰融水量增加持续降低,这导致 X_{u1}mL 之后收集的混合冰融水 TDS 进一步降低,因此,混合收集 X_{u1}mL 后的冰融水 TDS 理论上小于设定的冰融水 TDS 目标值(1000mg/L).上述分析表明,以冰融水瞬时 TDS 值小于设定冰融水 TDS 目标值时再收集冰融水的收集方法,低估了 GD 过程的淡水产出能力.

为了进一步提升 GD 过程的淡水产出能力,进行了 GD 融冰过程收集混合冰融水(GD 融冰过程中融出任一连续过程、特定体积下的水体)的假设:当冰融水量为 X_{u2}mL 时,开始收集冰融水,使得自 X_{u2}mL 后收集的混合冰融水 TDS(TDS of mixed ice melt water,C)等于设定的冰融水 TDS 目标值(1000mg/L).

根据混合冰融水假设的描述,通过指数方程建立积分等式,进行 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型的构建,以−24℃、F_1 冷冻级数下的 GD 融冰过程为例,如图 6 所示.根据拟合曲线,冰融水任何微小单元中的盐分质量为 $Y\mathrm{d}X$mg,将冰融水 TDS 从 XmL 积分到 vmL(本研究中 v 为 GD 过程的总冰融水量 1242mL),得到 XmL 后的冰融水中的总盐质量为 $\int_X^v Y\mathrm{d}X=\int_X^v a\mathrm{e}^{bX}\mathrm{d}X$;同时,$X$mL 后的冰融水中的总盐质量亦可为 XmL 后的冰融水体积(Volume of meltwater from XmL,v−X)与混合冰融水 TDS 值(C)的乘积.由此,可以建立关系方程:

$$\int_X^v a\mathrm{e}^{bX}\mathrm{d}X=(v-X)C \tag{15}$$

式中:X 此时为 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 值等于设定的冰融水目标 TDS 值时排出的冰融水量(矿化度较高且需要排出的冰融水量),mL;Y 为排出冰融水量为 XmL 时冰融水 TDS 值,mg/L;C 为混合冰融水 TDS 值,mg/L;v 为 GD 过程总冰融水量,mL;e 为自然常数,2.718;a、b 为式(3)和图(5)中的拟合参数.

求解式(15)得到在 GD 融冰过程排出的冰融水量 X 和混合冰融水 TDS 值(C)的代数关系:$C=\dfrac{a}{b(v-X)}(\mathrm{e}^{bv}-\mathrm{e}^{bX})$,即 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型.

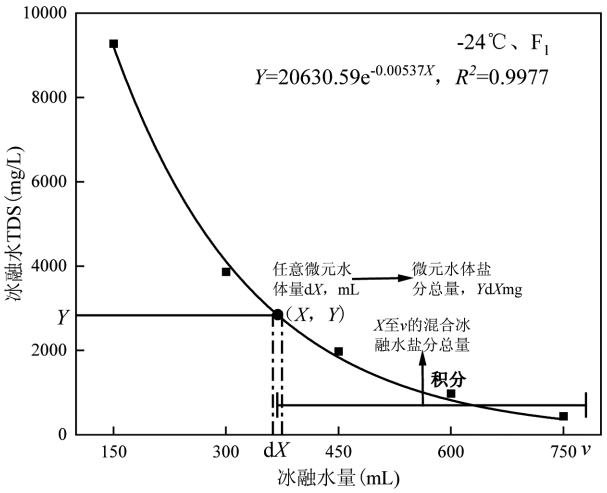


图 6 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型的构建

Fig.6 Development of a TDS prediction model for mixed ice meltwaterduring GD desalination process

验证:基于 GD 融冰过程冰融水量与冰融水 TDS 之间的代数关系式可知,当冰融水量 X 为 0mL、v 为 1242mL 时,即可得到全部冰融水混合后的矿化度,该值与冰晶经常规融化得到的冰融水 TDS 值相对应;当冰融水量 X 为 300mL、v 为 750mL 时,即可得到 300~750mL 冰融水混合后的矿化度,该值与 GD 融冰过程 M_3~M_5 阶段混合冰融水 TDS 值相对应;当冰融水量 X 为 450mL、v 为 750mL 时,即可得到 450~750mL 冰融水混合后的矿化度,该值与 GD 融冰过程 M_4~M_5 阶段混合冰融水 TDS 值相对应;当冰融水量 X 为 600mL、v 为 750mL 时,即可得到 600~750mL 冰融水混合后的矿化度,该值与 GD 融冰过程 M_5 阶段混合冰融水 TDS 值相对应;因此,以设定体积(0~1242mL、300~750mL、450~750mL、600~750mL)混合冰融水 TDS 值作为模拟值,以常规融化冰融水 TDS 值、GD 融冰过程 M_3~M_5 阶段混合冰融水 TDS 值、GD 融冰过程 M_4~M_5 阶段混合冰融水 TDS 值、GD 融冰过程 M_5 阶段混合冰融水 TDS 值作为实测值.利用公式(6)、(7)、(8)、(9)计算模拟值与实测值间的 R^2、RMSE、nRMSE、EP,对模拟值的准确度进行验证.

混合冰融水 TDS 模拟结果验证如图 7 所示,拟合方程的 R^2 均大于 0.93,这表明模拟值与实测值之间具有高度的相关性,模拟值准确.nRMSE 表示平均偏差占实测值均值的百分比,nRMSE≤15%、15<nRMSE<30%、nRMSE≥30%分别代表模型模拟效果较好、中等、较差[25].*nRMSE* 结果表示,图 7(a)、图 7(b)、图 7(d)-(10)的模拟效果中等,图 7(c)、图 7(d)-(11)、图 7(d)-(12)的模拟效果较好,分析数据发现,由于不同数据点的 EP 较大,导致整体 nRMSE 较高,例如,图 7(b)-(4)各个数据点的 EP 分别为 27.51%、26.90%、28.04%、25.98%、29.37%.因此,通过分析模拟值与实测值得出,利用 GD 融冰过程冰融水量与冰融水 TDS 代数关系模拟的 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型是准确可靠的.

利用式(15)计算混合冰融水 TDS 值(C)等于设定冰融水 TDS 目标值(1000mg/L)时的冰融水量 X_{u2},同时计算出 WP_2 和 WPR_2,结果如表 5 所示.由表 5 数据可知,WP_2 和 WPR_2 随着制冷温度的降低和原水 TDS 的增加而降低,这与以冰融水瞬时 TDS 值小于 1000mg/L 时再收集冰融水时的 WP_1 和 WPR_1 分布规律一致;在不同处理下,WP_2 和 WPR_2 显著高于 WP_1 和 WPR_1(P<0.05);在不同制冷温度下,WP_2 平均值分别比 WP_1 增加了 296.76、292.99 和 283.46mL,WPR_2 平均值分别比 WPR_1 增加了 23.90%、23.59% 和 22.82%(P<0.05).因此,需按照混合冰融水假设中的方法收集冰融水,这能够进一步有效提高 GD 技术的淡水产出能力.

对于 FD 和 GD 联合脱盐期间的产冰效率(IP)和淡水产出效率(FP)进行了深入定量分析,但由于 F_2~F_5 阶段的原水 TDS 不同,不利于定量分析,因此,只分析了 F_1 阶段-24℃、-30℃和-36℃时的 IP 和 FP.

结冰过程中的冰晶体积、冰融水总量变化规律如图 8 所示,FD 过程中,F_1 阶段制冷温度分别为-24℃、-30℃和-36℃时,得到相同体积冰晶(2700cm^3)的时间分别为 31.0h、22.5h 和 16.0h,则 IP 分别为 967.74,1333.33,1875.00cm^3/(h·m^2),IWP 分别为 890.32,1226.67,1725.00mL/(h·m^2).利用 F_1 阶段 GD 融冰过程的 WPR_2 计算每个制冷温度的 FP(混合冰融水 TDS 值为 1000mg/L 时),在-24℃、-30℃和-36℃下的 FP 分别为 711.72,901.23,1168.34mL/(h·m^2)(P<0.05).

实验结果表明,在本文试验条件下,制冷温度越低,FP 值越大,说明 FD 和 GD 联合脱盐时,在较低制冷温度有更快的 FP.

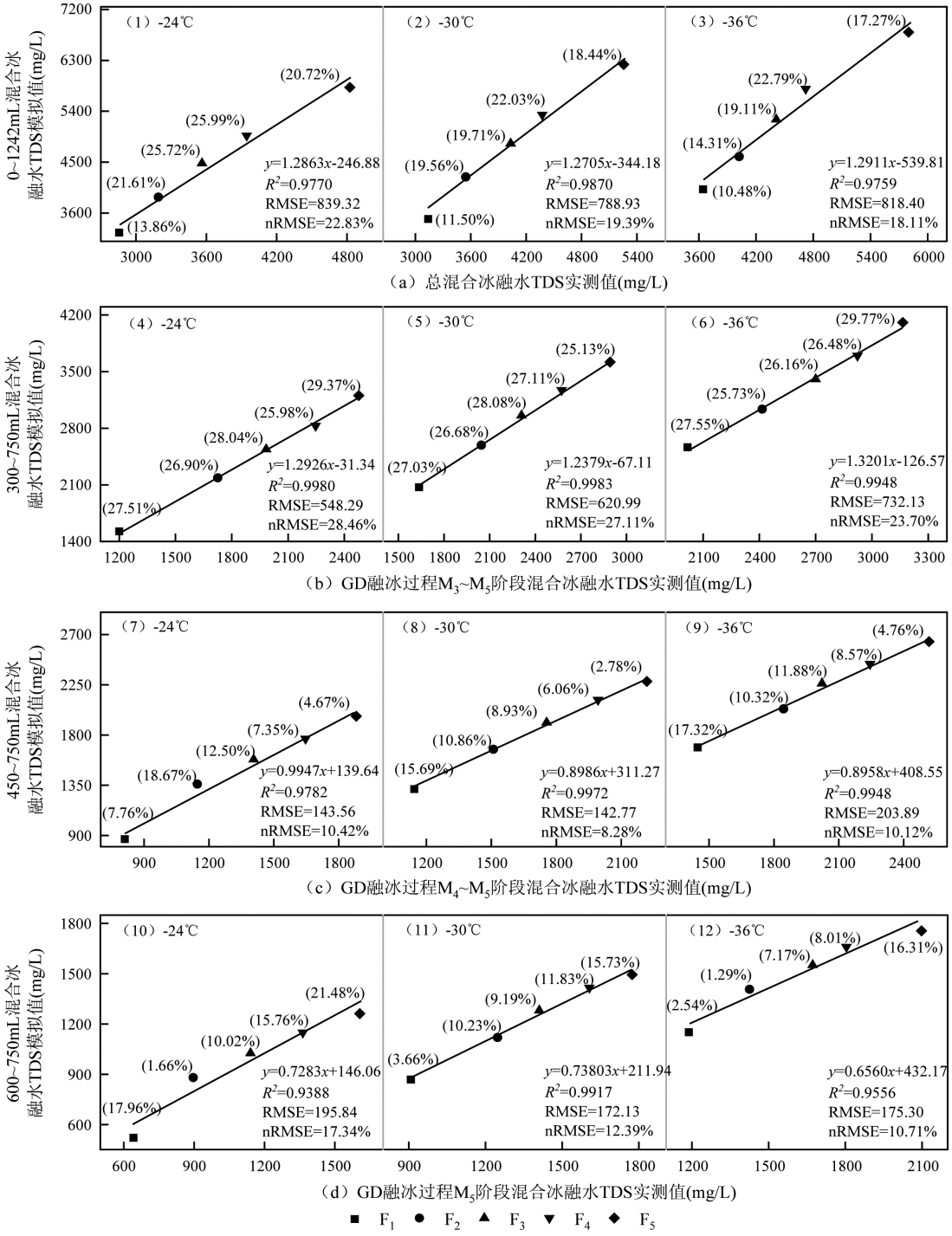


图 7　混合冰融水 TDS 模拟结果验证

Fig.7　Verification of TDS simulation results for mixed ice meltwater

括号中的值为 EP

表 5　混合冰融水 TDS 值(*C*)为 1000mg/L 时的 WP_2 和 WPR_2

Table 5　WP_2 and WPR_2 at mixed ice meltwater TDS value (*C*) of 1000mg/L

制冷温度	$WP_2(1242-X_{u2})$(mL)					WPR_2(%)				
(℃)	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
−24	992.84	902.88	863.59	834.17	807.53	79.94	72.70	69.53	67.16	65.02
−30	912.54	846.87	808.25	778.98	763.48	73.47	68.19	65.08	62.72	61.47
−36	841.16	781.43	750.55	730.27	716.44	67.73	62.92	60.43	58.80	57.68

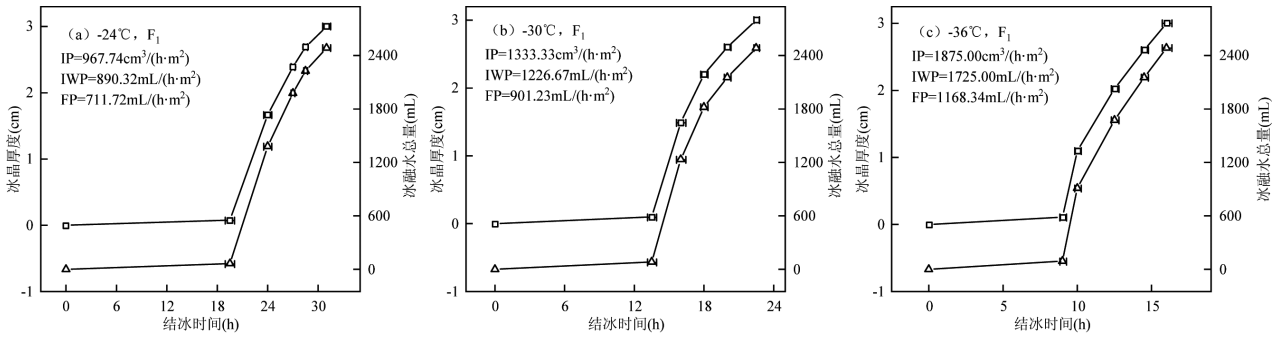


图 8 结冰、GD 融冰过程中的冰晶体积、冰融水总量变化规律

Fig.8 Patterns of ice crystal volume and total meltwater volume during freezing and GD melting process

3 讨论

3.1 FD、GD 过程中盐分分布规律的研究

在FD过程中,不同处理下的冰融水TDS显著低于原水水样,浓缩水 TDS 显著高于原水水样(P<0.05),这主要是由于结冰过程具有排斥盐分与离子的现象,盐分与离子会聚集于下层溶液中,导致冰中盐分浓度较低和冰下浓缩水盐分浓度增加[26-27],说明FD技术能够实现盐水分离,具有良好的脱盐效果.在相同冷冻级数下,冰融水 TDS 随制冷温度升高而显著降低(P<0.05),浓缩水 TDS 随制冷温度升高而显著升高(P<0.05),这主要是由于冰晶呈树突状,易捕获溶液中杂质,导致盐分被包裹在冰晶中,易形成盐胞,并且制冷温度越低,树突状冰晶形成越快,冰晶中包裹盐分越多,冰下溶液盐分分布越少[28-30],具体表现为冰融水 TDS 升高,浓缩水 TDS 降低.

在 GD 融冰过程中,制冷温度越低,同一融化阶段的冰融水 TDS 越高,主要是由于在结冰过程中,制冷温度越低,冰晶中包裹盐分越多,导致在融化阶段冰融水 TDS 较高[26].冰融水 TDS 随冰融水量增加不断衰减,呈现出前期较高、中后期较低的现象,这是由于前期排出冰融水中的 TDS 主要来自于冰晶表面的盐分和外层冰晶内的盐胞,而后期主要来自于内层冰晶内的盐胞[20,31-32].由表 3 数据可知,不同制冷温度下,GD 过程中同一融化阶段融出盐分的比例无明显差异,例如,-24℃、M_1 为 41.77%,-30℃、M_1 为 39.45%,-36℃、M_1 为 38.28%,这主要是由于不同盐分浓度冰晶的熔点不同,冰晶盐分浓度越高,其熔点越低,在吸热过程中会优先融化,且融化所用时间越短,因此,GD 融冰过程是高盐度冰晶优先融化,低盐度冰晶后融化[33-34].综上所述,冰晶融化初期所用时间低于中后期所用时间,且融化所用时间越长,所得冰融水 TDS 越低.

GD 融化过程是盐分逐渐从冰中释放到冰融水中的过程,这种冰融水的产生和盐分的释放过程在宏观上具有一定的规律性[35-36].指数方程较好地描述了 GD 过程冰融水 TDS 随冰融水量的变化规律(图 4、图 5)[11],并通过数学微分积分方法构建了 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型(图 6).通过与实验数据相结合,对理论模型进行了验证,验证结果如图 7 所示,证明 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型的准确可靠,同时,更有力的说明了利用指数方程 $Y=ae^{bX}$ 能够很好的描述 GD 过程冰融水 TDS 随冰融水量的变化规律.综上所述,GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型是对指数方程的拓展,也是对 GD 过程冰融水 TDS 随冰融水量变化规律的运用.

3.2 GD 技术对 FD 技术淡水产出效率的提高

由图 3 可知,冰晶经常规融化后,其冰融水水质均未达到饮用水水质标准(TDS<1000mg/L),且冰融水 TDS 随着制冷温度的降低和原水 TDS 的增加而增加,这将进一步导致脱盐率降低[37].本实验所用原水 TDS<8200mg/L,与海水相比处于较低水平,但经 FD 技术与常规融化耦合后仍未能产生淡水,若是对于矿化度更高的海水,其冰融水 TDS 将更高,脱盐率会更不理想.

如图 9 所示,对于 F_1 阶段结冰过程脱盐率和 IP 的变化规律进行了分析,但由于原水 TDS 不同,不利于定量分析,因此未分析阶段 F_2 至 F_5 阶段的脱盐率和IP.随着制冷温度的降低,脱盐率降低,IP 增加,上述现象表明制冷温度对结冰过程脱盐率的限制和用

户对较快 IP 的需要相矛盾,即在较高的制冷温度下,冰晶盐分浓度降低,导致脱盐率增加,但其 IP 降低,进而造成淡水产量降低;在较低的制冷温度下,IP 增加,冰晶盐分浓度增加,导致脱盐率降低,可能导致无法产生淡水.

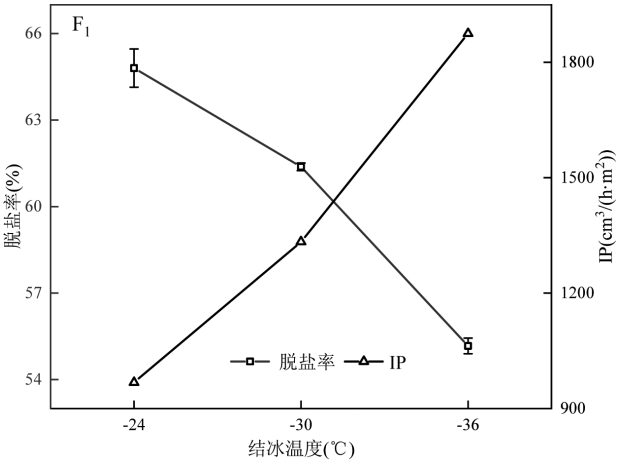


图 9　F_1 阶段结冰过程脱盐率和 IP 的变化规律

Fig.9　Variation patterns of desalinization rate and IP during the F_1 stage freezing process

从结冰过程的实验数据可以看出,若想通过 FD 技术与常规融化耦合产生淡水,则需要进一步降低原水 TDS 或提高制冷温度,这同样限制了 FD 技术的应用.因此,FD 技术需结合其他海水淡化技术,如反渗透[35]、电容去离子[38]、重力脱盐等,用以提高海水淡化的效率和质量.

在本试验中,FD 技术与常规融化耦合时无法产生淡水,需要进一步结合 GD 技术才能得到淡水.本文首先直接以 GD 融冰过程中冰融水瞬时 TDS 小于设定的冰融水 TDS 目标值(1000mg/L)时再收集冰融水,通过计算发现,在不同的处理下,WP_1 为 455.65~686.27mL,WPR_1 为 36.19%~55.25%,说明 GD 技术可有效提高 FD 技术的产水能力,但产水率偏低,且以此种方法收集到的混合冰融水 TDS 小于设定的冰融水 TDS 目标值,这主要是由于 GD 过程冰融水 TDS 随冰融水量增加呈指数衰减导致;因此,为了进一步提高产水率,需采取混合冰融水假设中的方法,使最终混合冰融水 TDS 等于设定的冰融水 TDS 目标值,通过计算发现,在不同的处理下,WP_2 处于 716.44~992.84mL,WPR_2 为 57.68%~79.94%,WP_2 和 WPR_2 显著高于 WP_1 和 WPR_1(P<0.05),说明 FD 技术经 GD 技术作用,且使用混合冰融水假设中的方法收集冰融水后,能够产出更高比例的淡水,因此,采取混合冰融水假设中的方法收集冰融水是有必要的.

GD 融冰过程是高盐度冰晶优先融化,由表 5 数据可知,对于冰晶盐分浓度最低的冰体(F_1 阶段并在 −24℃ 结冰,2855.97mg/L),只需将前 20.06%的冰融水融出,剩余 79.94%的冰融水混合后能够达到淡水水质标准,而对于冰晶盐分浓度最高的冰体(F_5 阶段并在 −36℃ 结冰,5798.39mg/L),同样只需将前 42.32%的冰融水融出,剩余 57.68%的冰融水混合后能够达到淡水水质标准.由图 8 可知,随着制冷温度的降低,IP 和 FP 值增加,这解决了制冷温度对结冰过程脱盐率的限制和用户对较快 IP 的需要之间的矛盾.上述现象说明,当 FD 和 GD 联合脱盐,且使用混合冰融水假设中的方法收集冰融水时,适当的降低制冷温度,IP 增加的同时,亦可实现高比例的产水量和更快的 FP,解决了制冷温度对结冰过程脱盐率的限制和用户对较快 IP 的需要之间的矛盾.

3.3　应用前景及局限性

在本文的试验条件下,降低制冷温度可以提高淡水产出效率,突破了制冷温度对 FD 技术的限制,为基于 FD 和 GD 技术的盐碱水淡化装置设计提供了科学参考与依据.本文提出的 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型为冷冻-重力脱盐淡化技术应用于对水质要求较高的产业或地区提供了可能,例如,工业用水、偏远海岛及沿海地区、内陆苦咸水区域、食品加工行业、制药行业等产业或地区.

由于试验条件的限制,未能进一步探索在更低的制冷温度和多级冷冻条件下本文的结论是否适合.GD 过程中融化时间影响着冰融水质量,融化温度是决定融化时间的关键因素,但本文只设置了一种融化温度,还需进一步探究融化温度对淡水产出效率的影响.

4　结论

4.1　在 FD 过程中,制冷温度越低,分布在冰晶中的盐分越多,存在于浓缩水中的盐分越少.

4.2　在 GD 融冰过程中,冰体前期排出冰融水含有大量盐分,中后期排出冰融水中盐分浓度显著减少(P<0.05),拟合方程 $Y=ae^{bX}$ 可准确描述 GD 过程中冰融水 TDS 随冰融水量的变化,这表明 GD 融冰过程

冰融水 TDS 随冰融水量增加呈指数衰减.

4.3 以混合冰融水假设中的方法收集冰融水时,WP_2 和 WPR_2 显著高于 WP_1 和 WPR_1(P<0.05).

4.4 提出了 GD 融冰过程混合冰融水 TDS 预测模型: $C=\frac{a}{b(v-X)}(e^{bv}-e^{bX})$,可据此模型得到不同 TDS 值的冰融水,以满足不同用户的用水需要.

4.5 GD 技术能有效提高 FD 技术的淡水产出效率,表现在 FD 技术与常规融化耦合无法产出淡水,以混合冰融水假设中的方法收集冰融水时,FP 随着制冷温度降低而增加,解决了制冷温度对结冰过程脱盐率的限制和用户对较快 IP 的需要之间的矛盾.

参考文献:

[1] Ihsanullah I, Atieh M A, Sajid M, et al. Desalination and environment: A critical analysis of impacts, mitigation strategies, and greener desalination technologies [J]. Science of the Total Environment, 2021,780:146585.

[2] Martinez-alvarez V, Bar-tal A, Diaz Peña F J, et al. Desalination of seawater for agricultural irrigation [J]. Water, 2020,12(6):1712.

[3] 马 涛,刘九夫,彭安帮,等.中国非常规水资源开发利用进展 [J]. 水科学进展, 2020,31(6):960-969.
Ma T, Liu J F, Peng A B, et al. Progress in development and utilization of non-conventional water resources in China [J]. Advances in Water Science, 2020,31(6):960-969.

[4] 师 茹,杨 晖,郑 颖,等.基于冷冻过程的脱盐研究进展 [J]. 水处理技术, 2023,49(12):35-40,50.
Shi R, Yang H, Zheng Y, et al. Research review on freezing-based desalination [J]. Technology of Water Treatment, 2023,49(12):35-40,50.

[5] Gao P, Guo Z, Zhang D, et al. Performance analysis of evaporation-freezing desalination system by humidity differences [J]. Desalination, 2014,347:215-223.

[6] Naidu G, Zhong X, Vigneswaran S. Comparison of membrane distillation and freeze crystallizer as alternatives for reverse osmosis concentrate treatment [J]. Desalination, 2018,427:10-18.

[7] Balis E, Griffin J C, Hiibel S R. Membrane distillation-crystallization for inland desalination brine treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2022,290:120788.

[8] Wang K, Zhang D, Mei N, et al. Inhibition effect of adsorption on brine pockets formation during seawater freeze desalination [J]. Desalination, 2022,526:115507.

[9] 李恒松.LNG 冷能用于海水淡化和浓缩的关键影响因素研究 [D]. 北京:北京建筑大学, 2016.
Li H S. Study on the key influencing factors of LNG cold energy for seawater desalination and concentration [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2016.

[10] Moharramzadeh S, Ong S K, Alleman J, et al. Parametric study of the progressive freeze concentration for desalination [J]. Desalination, 2021,510:115077.

[11] Yang Y H, Wang H R, Huang W X, et al. A gravity-induced desalination technology effectively improving the freshwater production efficiency of freeze desalination [J]. Journal of Cleaner Production, 2024,449:141586.

[12] 杨玉辉,王兴鹏,李朝阳,等.基于单极冷冻法的南疆咸水淡化及应用 [J]. 环境工程, 2019,37(12):126-31,36.
Yang Y H, Wang X P, Li Z Y, et al. Desalination and application of saline water in Nouthern Xinjiang based on unidirectional freezing [J]. Environmental Engineering, 2019,37(12):126-31,36.

[13] Beier N, Sego D, Donahue R, et al. Laboratory investigation on freeze separation of saline mine waste water [J]. Cold Regions Science and Technology, 2007,48(3):239-247.

[14] Badawy S M. Experimental and kinetic modeling study of multistage freezing-melting process and salt rejection of seawater [J]. Cold Regions Science and Technology, 2022,194:103457.

[15] Chang J, Zuo J, Lu K-J, et al. Freeze desalination of seawater using LNG cold energy [J]. Water Research, 2016,102:282-293.

[16] Janajreh I, Zhang H, El Kadi K, et al. Freeze desalination: current research development and future prospects [J]. Water Research, 2023, 229:119389.

[17] Yang H, Fu M, Zhan Z, et al. Study on combined freezing-based desalination processes with microwave treatment [J]. Desalination, 2020,475:114201.

[18] 张 岩,赵同国,任方云,等.冷冻法海水淡化技术研究进展 [J]. 水处理技术, 2022,48(5):7-11.
Zhang Y, Zhao T G, Ren F Y, et al. Research progress of seawater desalination technology by freezing method [J]. Technology of Water Treatment, 2022,48(5):7-11.

[19] 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学报, 2006,(4):470-478.
Xu Y J, Li N, Gu W, et al. A study on the technology of sea ice desalination in solid state by freezing and melting through temperature control [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2006,(4):470-478.

[20] 杨 晖,李恒松,张思健,等.基于冷冻过程的海水脱盐研究 [J]. 水处理技术, 2016,42(7):57-61.
Yang H, Li H S, Zhang S J, et al. Saline water desalination investigation on the basis of freezing process [J]. Technology of Water Treatment, 2016,42(7):57-61.

[21] 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.
Tan W, Li C L, Gao X C, et al. Theoretical and experimental investigations into centrifugal desalting of Sea Ice [J]. Resources Science, 2011,33(2):372-376.

[22] Jones D W R. The convective desalination of sea ice, F, 2014 [C]. Environmental Science.

[23] Gu W, Lin Y-B, Xu Y-J, et al. Gravity-induced sea ice desalination under low temperature [J]. Cold Regions Science and Technology, 2013,86:133-141.

[24] 张 岩,任方云,唐元庆,等.融冰过程中铁离子和锰离子的迁移规律 [J]. 中国环境科学, 2021,41(5):2391-2398.
Zhang Y, Ren F Y, Tang Y Q, et al. Migration of iron and manganese

ions during ice melting [J]. China Environmental Science, 2021, 41(5):2391−2398.

[25] Shi X, Li X, Guo C, et al. Modeling ammonia volatilization following urea and controlled−release urea application to paddy fields [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2022,196:106888.

[26] 李晓洋,崔康平,席慕凡,等.多级冷冻工艺对高盐高浓度有机废水的处理效果及去除机理 [J]. 环境工程学报, 2020,14(3):652−661.
Li X Y, Cui K P, Xi M F, et al. Treatment performance and mechanism of high−salt and high−concentration organic wastewater using multi−stage freezing technology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020,14(3):652−661.

[27] Yang Y H, Wang H R, Huang W X, et al. Ion migration during freeze−thaw process: a cryo−desalination experiment of saltwater from southern Xinjiang, China [J]. Desalination, 2022,544:116118.

[28] 谌文武,罗从双,韩文峰.单极层状冷冻法处理苦咸水 [J]. 天津大学学报, 2010,43(5):429−434.
Zhan W W, Luo C S, Han W F. Treatment of brackish water with unipolar layered freezing method [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2010,43(5):429−434.

[29] Chen D, Zhang C, Rong H, et al. Experimental study on seawater desalination through supercooled water dynamic ice making [J]. Desalination, 2020,476:114233.

[30] Dong X M, Huang W X, Rong X, et al. A model of freeze desalination for predicting salt concentration in ice using the laws of conservation of matter & mass [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2024, 63:105359.

[31] 黄益平.海水雾化冷冻及粗冰脱盐技术研究 [D]. 天津:天津大学, 2009.
Huang Y P. Research of seawater by the method of atomized freezing and rough sea ice desalination technology [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

[32] Yang H, Zhan Z, Yao Y, et al. Influence of gravity−induced brine drainage on seawater ice desalination [J]. Desalination, 2017,407:33−40.

[33] 袁顺琦,贾　磊,卢　鹏,等.盐度对冰−水侧向融化过程影响的试验研究 [J]. 水利科学与寒区工程, 2023,6(7):12−16.
Yun S Q, Jia L, Lu P, et al. Experimental study on the effect of salinity on the ice−water lateral melting process [J]. Hydro Science and Cold Zone Engineering, 2023,6(7):12−16.

[34] Zhang Y, Yang J, Yao R. An investigation of the factors affecting saline ice melting processes and desalination [J]. CLEAN–Soil, Air, Water, 2018,46(8):1700628.

[35] 张皓兴,杨　晖,董冰艳.冷冻-重力脱盐与反渗透结合的海水淡化分析研究 [J]. 工业水处理, 2020,40(1):40−43.
Zhang H X, Yang H, Dong B Y. Study on seawater desalination with combined freezing−gravity−induced and reverse osmosis desalination method [J]. Industrial Water Treatment, 2020,40(1):40−43.

[36] 张皓兴.基于渐进冷冻过程的海水脱盐方法及微观机理研究 [D]. 北京:北京建筑大学, 2019.
Zhang H X. Progressive freezing seawater desalination method and microscopic mechanism [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2019.

[37] 王海瑞,王兴鹏,李朝阳,等.南疆咸水结冰与融化过程中盐分及离子的变化 [J]. 环境化学, 2022,41(4):1392−1400.
Wang H R, Wang X P, Li Z Y, et al. Changes of salt and ions in the process of salt water freezing and melting in Southern Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2022,41(4):1392−1400.

[38] Huang T T, Dong X M, Huang W X, et al. Construction of activated carbon/activated carbon fibre capacitive deionization composite electrode and its potential application in desalination of brackish water [J]. Desalination, 2025,593:118191.

作者简介：宋　战(1998−),男,河南南阳人,塔里木大学硕士研究生,主要从事冷冻法淡化盐碱水研究.发表论文 4 篇.17630900136@163.com.