

冷冻浓缩法处理高盐废水的研究进展

王晓凯, 赵长盛*, 李鲁震, 张博伟, 刘绪振, 谭宇

(齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014)

摘要: 工业生产过程产生大量高盐废水, 水质成分复杂, 含有大量 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等盐离子及有毒物。传统高盐废水处理技术仍存在效率低、运行成本高的特点, 冷冻浓缩作为一种高效清洁且无二次污染的处理技术而得到广泛关注, 但冷冻浓缩所制备的冰晶存在杂质是当前亟待解决的问题。总结了近年来冷冻浓缩技术在高盐废水处理领域的研究进展。对冷冻时间、冷冻温度、初始溶液浓度等关键参数进行研究; 通过浸泡、重力、加水等净化方法对杂质冰晶进行净化; 为了加快脱盐进程和提高脱盐效果, 探究了成核剂和超声波辅助冷冻浓缩的方法, 并对冷冻浓缩技术的能耗进行了经济性分析; 最后对技术发展进行了总结和展望, 以期对冷冻浓缩处理高盐废水的发展和实践提供一定的参考。

关键词: 冷冻浓缩; 高盐废水; 冰晶净化; 辅助方法; 经济性分析

中图分类号: X-1 文献标志码: A 文章编号: 1002-4026(2023)06-0121-10

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Research progress in high-salinity wastewater treatment by the freeze concentration method

WANG Xiaokai, ZHAO Changsheng*, LI Luzhen, ZHANG Bowei, LIU Xuzhen, TAN Yu

(Shandong Analysis and Testing Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

Abstract: The industrial production process produces large quantities of high-salinity wastewater comprising complex water-quality components, including a large amount of Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , and other salts as well as toxic substances. Traditional high-salinity wastewater treatment technology has low efficiency and high operating cost. The freeze concentration method for high-salinity wastewater treatment has received widespread attention as a highly efficient and clean treatment technology without secondary pollution. However, the problem of impurities in the ice crystals prepared via freeze concentration should be solved urgently. This article summarizes the research progress of freeze concentration technology in high-salinity wastewater treatment in recent years. The key parameters such as freezing time, freezing temperature, and initial solution concentration were discussed, and various methods for removing impurities from ice crystals, including immersion, gravity, and water addition purification methods, were investigated. To accelerate the desalination process and improve the desalination effect, nucleating agent and ultrasonic-assisted freeze concentration

收稿日期: 2023-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877041); 齐鲁工业大学(山东省科学院)科教产融合创新试点工程项目(2020KJC-ZD13); 山东省自然科学基金项目(ZR2022MC204)

作者简介: 王晓凯(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境工程。E-mail: wangxiaokai981025@163.com

* 通信作者, 赵长盛(1980—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为环境化学、废水处理。E-mail: zhaochsh1980@163.com

methods were investigated. Furthermore, the energy consumption of the freeze concentration technology was economically analyzed. Moreover, the development of the technology is summarized and a prospect is proposed to provide specific references for the development and application of freeze concentration method in high-salinity wastewater treatment.

Key words : freeze concentration; high-salinity wastewater; ice purification; assistant method; economic analysis

随着我国工业化和城市化水平的不断发展,高盐废水排放量占全国废水排放总量的 25%。硫酸盐废水等高盐废水的外排不仅会直接造成水资源的污染,还会影响到土壤环境,对整个动植物的生态环境造成危害^[1-2]。另外,我国废水年处理量高达 392 亿 m³,工业废水治理领域投资需求将超过千亿元^[3]。除此之外,我国高盐废水排放政策要求严格,山东省全盐量的排放标准限值二级指标为 1 600 mg/L,一级指标为 1 000 mg/L。在此背景下,必须改变传统的水处理发展模式,开发更为高效、经济、可持续的水处理技术。

近年来,冷冻浓缩(freeze concentration,FC)被认为是最有潜力的废水脱盐技术。FC 技术利用固液相平衡理论对废水进行脱盐,其优势在于,理论上所需能耗低且节能环保^[4];处理过程中产生的冰晶可以以冷能的形式储存起来,满足冷藏、制冷方面的需求^[5];可以回收营养元素废水中的氮、磷等元素制作营养盐肥料^[6]。FC 技术在废水处理领域已经实现初步应用,相较于传统的生物化学法,极大提高了废水脱盐率和资源利用率,废水处理效果可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)^[7]。

为了进一步实现 FC 技术在废水处理领域的规模应用,国内外学者展开了更深入的研究。通过总结归纳各位学者的研究成果,对 FC 技术的作用机理、FC 处理高盐废水技术研究及冰晶成核进行综述,旨在对 FC 技术未来的研究方向和技术发展提供参考。

1 高盐废水处理方法

1.1 工业高盐废水的来源及组成

高盐废水来源广泛、种类繁多、成分复杂、更具有污染性^[8],其处理难度大,属于工业废水中较难治理的一种,废水来源及组成见表 1。

表 1 工业高盐废水的来源及组成

Table 1 Source and composition of industrial high-salinity wastewater

高产盐行业	废水来源	主要成分	参考文献
印染工业	染料生产废水、印染工艺废水等	氯化钠、硫酸钠等	[9]
造纸业	洗浆废水、抄纸废水等	木质素、有机酸盐、硫酸钠、次氯酸盐等	[10]
煤化工工业	洗涤废水、冷凝废水等	高浓度酚、氨化合物及有机物,水质成分复杂	[11]
炼油工业	精制和蒸馏过程的冷凝水、裂化和重整装置排水等	硫化物、挥发酚、氨氮等	[12]
制药业	结晶等工艺生产废水、过滤机等冲洗废水等	酸、碱化合物及多种有机物	[13]

1.2 传统高盐废水处理方法

现阶段,规模化处理高盐废水仍存在效率低、成本高的问题。针对这一问题,可根据废水的来源、组成及浓度等选择合适的高盐废水处理方法,常用的方法主要包括蒸发法、生物法及膜分离法等。各种方法的原理、优缺点及应用见表 2 所示。

表 2 传统高盐废水处理方法

Table 2 High-salinity wastewater treatment method

高盐废水处理技术	原理	优缺点	参考文献
蒸发法	加热使高盐废水中的水汽化从而使高盐废水得以浓缩,达到减量化处理	运行高效、处理效果好;设备成本高,能耗高等	[14]
生物法	对废水中有毒物质进行富集、转化、降解等	环保且安全性更强;不适合处理浓度较高的盐水	[15]
膜分离法	处理膜两侧形成压力差,透过处理膜最终实现筛选分离	适应性强、能耗低;单独作用时处理效果有限	[16]

1.3 冷冻浓缩技术原理及应用现状

冷冻浓缩(FC)技术是近年来新兴起的被认为最有潜力的废水脱盐技术^[17],其处理高盐废水时以物理过程中冰和水溶液之间的固液相平衡为理论基础,在冷环境中,将废水温度下降至凝固点以下直至产生细小的冰晶,废水中水分子不断向冰晶表面移动形成大的冰晶^[18]。废水中溶质盐离子有着比水凝固点低的物理特性,且冰对杂质不耐受,外来原子不能进入冰晶,故废水中的水会以固相冰晶态被析出,最后分离固液相,对包裹杂质的冰进行净化,得到较纯净的冰晶^[17, 19]。冷冻过程水分子和盐分子迁移模型见图 1。

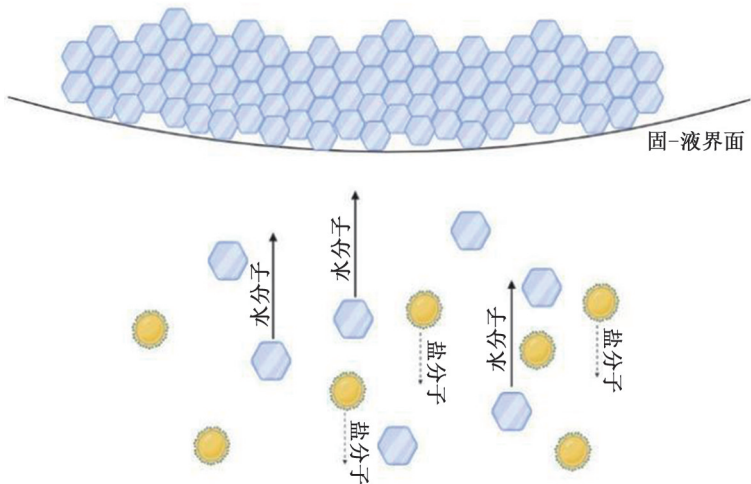


图 1 冷冻过程水分子和盐分子的迁移模型

Fig.1 Migration model of water and salt molecules in the freezing process

FC 技术在食品加工、海水淡化等领域广泛应用。该技术在食品加工业主要是被用于浓缩果汁的保鲜,Yoda 等^[20]通过冷冻浓缩苹果汁,产生 37 种风味化合物,更好地保留果汁原有风味。果汁的浓缩可以延长保质期,利于储存和运输^[21]。冷冻浓缩技术可用于浓缩葡萄酒生产,其产品比初始样品的酒色更深,酒精含量更高^[22]。还可作为乳制品制造中热处理的替代方法,保留生物活化性^[23]。

Liu 等^[24]在关于海水淡化技术的发展中介绍了喷雾冷冻淡化海水技术,优势在于水和空气传热传质的接触面积大,喷雾冷冻脱盐效率更高,与反渗透脱盐相比不需要频繁的换膜。Badawy 等^[25]研究发现在不使用其他添加剂的情况下,低温冷冻法能够将海水盐度从 4.1%降至 0.06%。Lin 等^[26]将液化天然气(liquefied natural gas, LNG)作为冷能进行海水淡化,优化海水淡化流程,改善海水淡化过程中的传热和相分离,与蒸馏法和吸附法相比结垢轻、效率高。

近年来,FC 技术已逐渐应用于废水处理,因其对待处理废水无选择性,尤其适合高盐废水及易挥发的有机废水^[27]。但也存在一些问题和不足,如冰晶制备过程中会形成盐泡导致出水夹带杂质盐、冰与浓缩液的分离问题等^[28-29]。为了解决这些问题,国内外学者从冷冻浓缩的冷冻方式和冰晶净化等方面展开研究,为后续 FC 技术的进一步发展提供参考依据。

2 冷冻浓缩处理高盐废水工艺

FC 技术对废水无选择性,对不同废水均有不同效果的去除作用,尤其对废水中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等盐类物质及挥发性有机物等难处理物质有较好的去除效果。但 FC 技术在应用时会存在冰晶夹带杂质等问题,导致脱盐效果降低,因此通过多级浓缩或复合法对冰晶进行净化,以期达到更高的脱盐率。Yuan 等^[30]对生物燃料生产的废水进行资源回收研究,重点探究了冷冻工艺参数及废水性质对浓缩效果的影响。实验结果表明 COD(化学需氧量)和含油量急剧下降,去除效率超过 96%,同时能净化和回收原始体积 60%~80% 的废水。这也证明了 FC 在水处理技术中的可行性及高效性。金秋冬等^[31]对多种工业废水进行冷冻分离试验,主要研究了 COD、浊度、重金属离子浓度等参数指标,发现在冷冻温度和冷冻时间分别为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、24 h 时,经过滤分离后,浊度及重金属离子浓度的去除率均可达 90% 以上。FC 技术作为新兴脱盐技术,具有广阔的发展前景,技术流程图见图 2。

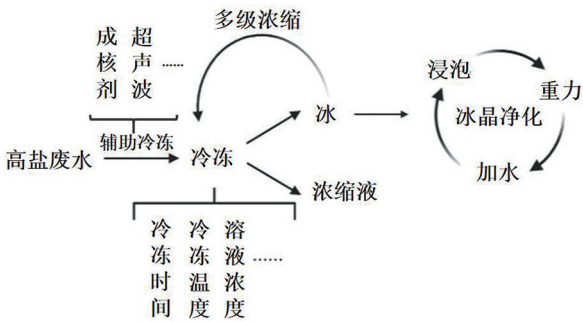


图 2 冷冻浓缩技术流程图

Fig.2 Flow chart of the freeze concentration technology

金秋冬等^[31]对多种工业废水进行冷冻分离试验,主要研究了 COD、浊度、重金属离子浓度等参数指标,发现在冷冻温度和冷冻时间分别为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、24 h 时,经过滤分离后,浊度及重金属离子浓度的去除率均可达 90% 以上。FC 技术作为新兴脱盐技术,具有广阔的发展前景,技术流程图见图 2。

2.1 两种冻结方式下的废水处理

冷冻浓缩按冰晶形成途径不同可分为自然冷冻和人工冷冻。自然冷冻就是利用自然界丰富的冷能使废水结成冰晶,通过分离固液相得到较纯净的冰和浓缩液。人工冷冻又可分为渐进冷冻(PFC)^[32]和悬浮结晶(SFC)^[33],PFC是指在绝热的状态下,冷冻场中冰层在表面生产并沿冷却面成长,最终得到整体冰晶,溶液被浓缩到底层的方法。但该方法存在导热效率差,冷能利用率低的缺点^[34]。SFC溶液中会生成很多悬浮的细小冰晶,冰晶在搅拌作用下会慢慢长大,搅拌使溶液中冷能分布更加均匀,生成更多的冰晶,冰晶生长变大后通过过滤分离装置,得到纯净的冰晶和浓缩液^[35]。实际应用需根据待处理废水水质情况和环境条件选择合理冷冻方法。

2.1.1 渐进冷冻法废水处理

PFC处理废水的冻结方式一般为自上而下,利用特制保温棉将容器包裹,使溶液只能从上方接触冷气,这样的冻结方式可得到整体的冰块,便于与母液分离^[36]。Liu等^[37]对盐离子的迁移规律给出解释,发现盐离子有向稳定迁移的趋势,盐离子在水中比在冰体中更加稳定,随着冰体自上而下的生长,盐离子迁移到冰下的水中,从而实现盐水分离。国内外学者对渐进冷冻法进行了一系列研究,探究各工艺参数对脱盐率和冰回收率的影响。Liu等^[37]在利用PFC去除废水中的Ca²⁺的研究中,探究了冰融水及浓缩液中Ca²⁺的迁移规律,研究发现,随冷冻温度的降低,Ca²⁺的去除率降低,但相较于原水Ca²⁺含量仍有较高的去除效果。此外,对初始浓度的研究结果表明渐进冷冻法对不同初始溶液浓度Ca²⁺的去除率差异不大,均高于90%。Moharramzadeh等^[38]对人工海水(35.6 g/L)和浓缩盐水(2 600 mg/L)进行分盐处理,结果表明,人工海水比浓缩盐水的去除率低。分析原因可能是高浓度废水黏度较大影响浓缩处理效果。这一研究事实说明Liu等^[37]实验处理溶液浓度较低且所设浓度梯度较小,对溶液黏度的影响不大。Moharramzadeh等^[38]的研究还发现溶液的初始温度会影响脱盐率,当冷冻温度为-6℃时,实验所设3种初始温度对脱盐率和冰回收率的影响有较大的差异。此外,该实验重点研究了搅拌速度的影响,结果表明,随着搅拌速度增加,脱盐率提高了60%,但冰回收率下降了15%,即脱盐率与冰回收率呈负相关。冷冻时间是PFC过程中重要参数之一,随冷冻时间的增加,脱盐率先增加后降低,成冰率提高的同时冰晶之间会相互压缩增加冰体密度和硬度,当冷冻时间过长会导致冰体中夹带更多盐杂质^[39]。Mazli等^[40]对不同温度、不同冷冻时间和搅拌速率下PFC回收盐分的最佳条件进行研究,实验结果得到的最优解为转速300 r/min、冷冻时间为35 min和冷冻温度为-12℃时的盐回收率最高,即对溶液的脱盐效果最好。通过上述研究表明PFC的实验效果佳,但不同工艺参数对脱盐率的影响有一定差异,主要包括冷冻温度、冷冻时间、搅拌速率和初始溶液浓度,因此实验可以通过控制不同影响因素的参数值来提高脱盐效率。

2.1.2 悬浮冷冻法废水处理

SFC脱盐效果的影响因素与PFC大致相同,PFC形成块状整体冰,而SFC通过持续搅拌作用使冷能在容器中均匀分布,使分子的能量状态发生改变,分子运动由无序变为有序,在发生相变时,水分子团聚形成冰水临界面,在满足成核条件后形成晶核(成核需满足的条件见图3),最终得到细小冰晶。此外,许多学者认为SFC相较于PFC设备复杂,成本较高,一般应用于废水预处理阶段。陈晓远等^[41]将SFC作为预处理方法处理敌草胺生产废水,研究发现对废水中K⁺、COD及色度均有较高的去除效果,但冰回收率却随去除率的升高而降低。这一结果表明,成冰率与脱盐率呈负相关,与Moharramzadeh等^[38]研究的PFC脱盐的结果一致。Yin等^[42]研究发现冷冻温度越高,SFC对格氏废水处理效果的差异越大,脱盐率随初始浓度增加而降低。Mountadar等^[43]研究发现利用SFC处理废水时,随搅拌速率的增加,脱盐率有一定的提高。此外,为了探究冷冻速度对SFC效果的影响,诸多学者分析记录不同冷冻速度下的浓缩效果的变化,研究发现,在冷冻时间相同的条件下,所设冷冻温度越低,冷却速度越快,结冰速度越快,每单位体积冰的冰晶数量和体积大,导致冰包裹盐离子越多,脱盐率降低^[44-45]。同时冷却速度的快慢决定晶核的数量、冰晶颗粒的大小和冰晶分支的形状,影响冰晶和浓缩液的分离^[46]。

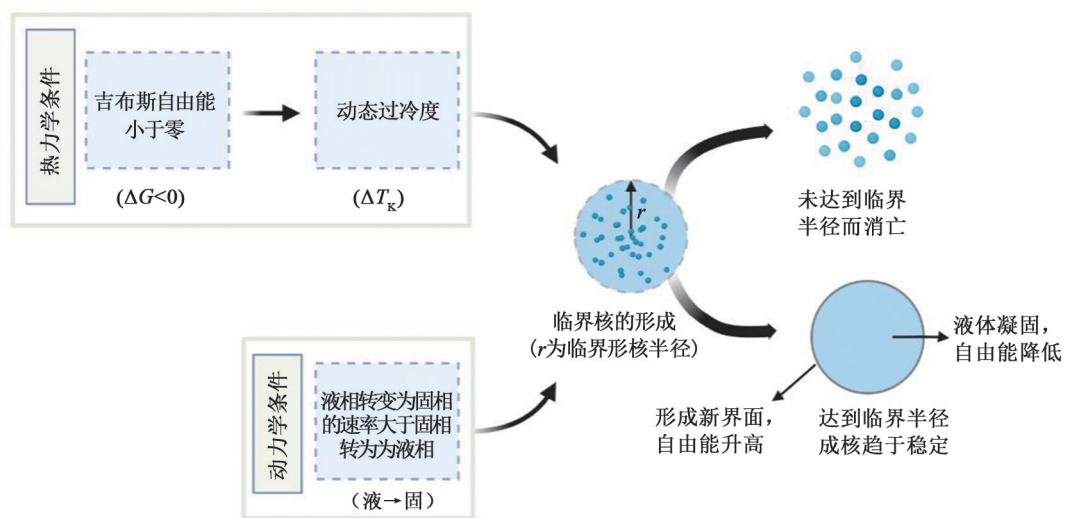


图 3 冰晶成核的条件

Fig.3 Conditions for ice crystal nucleation

2.2 冰晶净化

2.2.1 冰晶杂质来源

当成冰率较高的时候,生成更多密且细的冰晶,同时由于成冰率较高、温度比较低,水分子快速地向固/液界面移动超过盐离子的运动速度,一部分盐离子被包裹以冰晶的形式被析出,从而得到的冰晶质量变差,就会导致盐离子夹带率高^[47-48]。PFC 处理高盐废水会形成整体冰块,当冻结速率高于盐离子的传质速率时,在大冰块内形成一些盐泡,一方面是在冰体生长过程中受到吸附力作用形成,另一方面冷冻速度过快,导致盐离子被包裹在冰体内^[49]。SFC 会形成大量冰晶,晶体表面具有较大的比表面积,所以更多的盐水附着在小的晶体上,随冰晶长大而被包裹在内^[50]。

2.2.2 净化方法

冰晶净化是提高废水脱盐率的一种手段,目前研究主要包括多级浓缩和复合法脱盐。多级浓缩是对一级出水回流再浓缩,经多次冷冻浓缩后所得出水的盐杂质被降低到更低的水平。Zhang 等^[51]的研究发现 35 g/L 的盐水溶液经过 4 次浓缩可获得饮用水。该方法虽经多次浓缩后获得高质量出水,但其耗能也相应增加。为了节省能耗,进一步净化冰晶,提高盐水分离效率,提出了 FC 的复合方法^[52]。包括冷冻-加水-离心复合方法(FWCM)、冷冻-浸泡-离心复合方法(FSCM)和冷冻-重力-离心复合方法(FGCM)。FWCM 和 FSCM 两种方法最大的不同是冰晶净化方式,FWCM 利用纯水将所得冰碎冰后冲洗,清除夹带杂质。但在实际应用中,为了经济性选择待处理的废水作为冲洗剂。Chen 等^[35]对电镀废水进行多级浓缩处理,将所得冰晶加水清洗,清洗后的水回流到冷凝装置中进行二次浓缩,各组数据的杂质去除率均达 90%以上。FSCM 将所得冰晶在低温环境进行浸泡,保证浸泡液浓度小于废水浓度,在渗透压作用下将杂质从冰体中转移,从而达到冰晶除杂作用^[53]。江苑菲^[54]的研究数据显示经过浸泡 1 min 后的脱盐率和 COD 去除率分别从 66.27% 和 67.30% 上升到 92.10% 和 92.35%。FGCM 与前两者不同,不需要进行碎冰处理,直接将所制冰置于底部带有收集容器的漏斗上。冰晶在达到融点的室温下,表面冰层首先会融化,冰晶中夹带的盐杂质吸热使包裹的冰晶融化形成盐通道在重力作用下将盐杂质排除冰体外^[55]。

离心作为最后的步骤,使冰表面的浓缩液克服黏性附着力和表面张力,将盐杂质与冰体分离。待净化后的冰晶融化,就得到高质量的出水。以上 3 种复合方法均能有效净化冰晶,提高高盐废水的处理效果。目前常用的三种复合方法的优缺点及最佳脱盐率见表 3 所示。

表 3 三种冷冻复合法净化冰晶的优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of three freezing composite methods for ice crystal purification

复合冷冻浓缩法	优点	缺点	最佳脱盐率	参考文献
冷冻-加水-离心 (FWCM)	稀释冰晶表面的浓缩液,降低冰晶黏度,操作简单	出水产率降低,经济性差	93.2%	[49]
冷冻-浸泡-离心 (FSCM)	浸泡液与冰晶接触面广,节省时间,所需浸泡液简单易取	浸泡导致冰晶融化,产冰率降低	96.0%	[53]
冷冻-重力-离心 (FGCM)	出水产率高,处理效果最好,操作简单	处理时间长	99.8%	[55]

2.3 冷冻浓缩的辅助方法

2.3.1 成核剂辅助冷冻浓缩

低温冷冻浓缩处理高盐废水虽然操作方便、环保,但不能一次性将盐水彻底分离,需要其他手段来辅助冷冻。近几年,成核剂也逐渐应用在 FC 技术中,成核剂的加入对冷冻过程发挥着很大的作用。基于冷冻浓缩的目的,最合适的成核剂应为细小的纯净冰晶,在成核阶段加快成核速度,提供成核位点。有研究发现天然产物纳米纤维素晶体作为成核剂对冰晶生长成针尖状有利,所得冰晶尺寸提高约 37%,冰晶生长速度加快约 500 倍^[56]。此外,Mochizuki 等^[57]研究发现水溶性分子花粉多糖和聚乙烯醇能够促进成核,并通过分子动力学模拟验证,发现水溶性分子成核剂通过降低水分子的稳定状态来增加成核率。因此通过添加合适的成核剂来提高成核效率,可以降低冰晶夹带率,提高脱盐效果。

2.3.2 超声辅助冷冻浓缩

超声波是一种特殊的高频率声波,由于超声的方向性好、穿透性强等特点已被广泛应用,可以根据超声的应用性质分为低强度超声波(5~10 MHz)和高强度超声波(20~100 kHz),其中高强度超声波由于频率低、能量高用于辅助 FC 技术^[58]。为了探究超声辅助机理,研究者进行了大量超声辅助的实验研究,Gai 等^[59]的研究认为超声波辅助主要是利用超声波的机械效应影响或改变晶核形式以及生长过程。这也证实了 Tian 等^[60]的研究,利用超声所产生的振动,使已形成树枝状的冰晶发生破碎,获得更细小的冰晶作为晶核,促进冰晶的生长。Wang 等^[61]认为超声波的空化效应产生的高压影响过冷和过饱和的程度,进而影响溶液内部水的黏度、离子活跃度等。另外,超声作用下分子间摩擦碰撞产生热量,分子结构发生改变从而促进相变和传热。Gao 等^[62]研究超声频率对液滴冻结过程的影响,发现低频超声波有利于液滴的冻结。可能是低频超声的穿透能力强,对冷冻的积极作用大于副作用,从而表现为促进液滴的冻结。Grossier 等^[63]认为在超声作用辅助冷冻的相变初级阶段,溶液并不是处于最稳定状态而是次稳状态,水分子作无规则运动,受到热力学吸附力的作用,聚集形成分子簇,并不断增大形成晶核。Saclier 等^[64]研究超声冷冻对甘露醇水溶液形成的冰晶大小及形状的影响,发现所形成的冰晶细小,同时平均圆形度也增加。现阶段的研究证明超声可以增加系统中的传热传质扩散冷能,破碎树枝状冰晶提供成核位点,对 FC 技术应用起辅助作用。

此外,冷冻浓缩法与膜法联合处理废水是一种经济高效的脱盐方法。相较于单独使用膜法处理高盐废水,该方法的优势是可以处理高浓度废水,同时降低换膜频率,降低成本。待处理废水先通过冷冻浓缩去除大部分的盐,而由于渗透膜的后期处理,也弥补了冷冻浓缩法冰晶夹带杂质的缺点,两者联用优势互补。冷冻浓缩法还可与生物法联用处理高盐高浓度废水,大部分生物法无法单独处理高盐废水,主要是大多数生物无法在高盐废水中生存,以冷冻浓缩法作为预处理,降低废水盐度,后续联合生物法可以提高微生物的存活率,使高盐废水盐度降到排放标准以下。

3 经济性分析

3.1 能耗分析

冷冻浓缩系统的能耗与经济环保性是冷冻浓缩技术能否被广泛推广的关键,蒸发法是目前较为常用的脱盐技术,蒸发法主要能耗为废水蒸发时所需的热能与设备运行所需的电能。冷冻浓缩的能耗主要来自 3 个方面,一是将常温状态的废水温度降至冰点所需的冷能消耗;二是废水过冷阶段需要维持冷能,保证低温水处于过冷状态;三是废水由液态转变为固态的相变过程。冷冻浓缩的冷能来源包括液化天然气(liquefied

natural gas,LNG)气化释放的冷能^[65]、电能转化等。电能转化冷能为常用的冷源,冷能供应稳定、实验条件易操控。有研究估算过按处理量为 20 t/d 处理氨氮废水时消耗的电功率理论值为 16.1 kW,处理硫酸钾废水的电功率消耗理论值为 18.9 kW^[66]。利用电能转化冷能处理废水的总能耗是可以接受的,且低于机械式蒸汽再压缩技术处理等量废水的能耗,是较为理想的冷源,更合适作为工程应用的冷能来源。通过公式(1)~(2)计算冷冻浓缩的理论电功率消耗^[66]:

$$Q = C_{\text{水}} M \Delta T_1 + (M - m) \Delta_{\text{fus}} H V_{\text{ifr}} + C_{\text{冰}} (M - m) \Delta T_2 V_{\text{ifr}} ,$$

(1)

$$E_{\text{itap}} = \frac{Q}{\varepsilon \times T} ,$$

(2)

式中: Q 为吸收的热量,J; M 和 m 分别为处理废水的质量和总处理量析出的物质的质量,kg; $C_{\text{水}}$ 和 $C_{\text{冰}}$ 分别为处理废水和冰的比热容,J/(kg·K); ΔT_1 和 ΔT_2 分别为原水温降差和冰降差,℃; $\Delta_{\text{fus}} H$ 为冰的熔化焓; V_{ifr} 为成冰率; E_{itap} 为消耗的电功率,kW; ε 为冷冻机组的制冷系数; T 为冷冻时间。

3.2 环保性分析

冷冻浓缩法相较其他方法能耗更低,而且机械设备也有较高的环保性。在低温环境下降低了化学反应速率,减少废水对设备的腐蚀,延长设备使用年限。此外,设备占地面积小且运行时不会对周围环境造成噪音、废气等二次污染,对环境的保护性更高。冷冻浓缩法可以对废水中的价值元素进行回收利用,提高了资源利用率。虽然设备初始投资较高,但维护成本低,其总体经济相对机械式蒸汽再压缩技术等蒸发法仍具有优势。因此,冷冻浓缩法无论是在能源消耗还是环保等方面都表现出良好的经济性能。

4 总结与展望

低温冷冻浓缩技术无论是对混合盐还是单盐杂质都能进行处理,除盐的同时能够降低废水的化学需氧量,对有机物有着很好的去除效果。FC 技术存在的杂质夹带问题,可以通过控制实验条件和施加冷冻浓缩辅助方法促进成核以减少杂质的夹带率,而后通过多级浓缩和复合法去除夹在冰晶中的杂质。FC 技术可以对其他废水处理方法进行预处理,降低后续工艺废水的处理量。但现阶段冷冻浓缩技术仍处于中试规模的研究阶段,尚未得到大规模推广与应用。在这里我们对其提出一些看法和展望:

(1)辅助机理的研究。应继续深入超声与冷冻浓缩的协同机理研究,除超声外还可与磁场等物理机制进行辅助处理。深入研究不同机理辅助成核的作用原理,同时运用透射电子显微镜及分子模拟等技术相结合,对分子结构及分子行为进行分析。通过对机理的研究与掌握,更好地发挥辅助作用,增强整个脱盐系统稳定性。

(2)开发简单高效的冰晶净化方法。冷冻浓缩技术制备所得冰晶存在杂质,是影响脱盐效果的重要因素,因此开发简单高效的冰晶净化方法尤为重要。

(3)成核剂的研究与使用。成核剂在冷冻浓缩中发挥着明显的作用,但已有的研究中很少对其作用效果和作用机理进行分析。因此加快成核剂技术的开发和研究,以获得更为高效、经济、性质稳定的成核剂,同时加快对成核微观机制的理解,为人为控冰应用提供重要理论指引。

(4)耦合工艺的推进与应用。冷冻浓缩的一级出水已经将大部分污染物排除在外,根据待处理废水的种类,选择合适的技术与冷冻浓缩耦合,以达到更高的盐去除效率。比如与膜法或生物法联用,解决单独使用膜法处理需要频繁换膜、生物法驯化周期长的问题。

参考文献:

[1]FANG J M, SHI C C, ZHANG L, et al. Kinetic characteristics of evaporative crystallization desalination of acidic high-salt wastewater[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 187: 129-139. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.08.035.

[2]LI Y H, LUO Z, GUO F B, et al. The culture of salt-tolerant strains and its degradation performance of high-salt organic

- wastewater[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 631(1): 012029. DOI: 10.1088/1755-1315/631/1/012029.
- [3] 缪冬塬. 共建清洁美丽世界之工业废水治理篇[J]. 中国环保产业, 2022(5): 50-56. DOI: 10.3969/j.issn.1006-5377.2022.05.011.
- [4] NĂSTASE G, PEREZ P A, ȘERBAN A, et al. Advantages of isochoric freezing for food preservation: a preliminary analysis[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, 78: 95-100. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.08.026.
- [5] LATIL P, ZENNOUNE A, NDOYE F T, et al. X-ray microtomography of ice crystal formation and growth in a sponge cake during its freezing and storage[J]. Journal of Food Engineering, 2022, 325: 110989. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2022.110989.
- [6] PENG K W, YANG H K, YIN H B, et al. Integrated and intelligently controlled unit for suspension freeze concentration: design and experimental verification[J]. Instrumentation Science & Technology, 2022, 50(1): 16-31. DOI: 10.1080/10739149.2021.1945621.
- [7] 国家环境保护总局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [8] RAFIQUE M, HAJRA S, TAHIR M B, et al. A review on sources of heavy metals, their toxicity and removal technique using physico-chemical processes from wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(11): 16772-16781. DOI: 10.1007/s11356-022-18638-9.
- [9] EWUZIE U, SALIU O D, DULTA K, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW)[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103273. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103273.
- [10] LI N J, AN X J, XIAO X S, et al. Recent advances in the treatment of lignin in papermaking wastewater[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2022, 38(7): 116. DOI: 10.1007/s11274-022-03300-w.
- [11] SHI J X, HUANG W P, HAN H J, et al. Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China[J]. Desalination, 2020, 493: 114640. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114640.
- [12] DAFLON S D A, GUERRA I L, REYNIER M V, et al. Toxicity identification and evaluation (TIE) of a petroleum refinery wastewater[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2017, 52(9): 842-848. DOI: 10.1080/10934529.2017.1312186.
- [13] SHETE B, SHINKAR N. Dairy industry wastewater sources, characteristics & its effects on environment[J]. International Journal of Current Engineering and Technology. 2013, 3(5): 1611-1615.
- [14] SI Z T, GUO J C, XIANG J W. Study on the operation characteristic and transfer resistance of mechanical vapor recompression and vacuum membrane distillation system under multiple working conditions[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121728. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121728.
- [15] LIU B B, GOVINDAN R, MUTHUCHAMY M, et al. Halophilic Archaea and their extracellular polymeric compounds in the treatment of high salt wastewater containing phenol[J]. Chemosphere, 2022, 294: 133732. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133732.
- [16] NG K K, SHI X Q, ONG S L, et al. An innovative of aerobic bio-entrapped salt marsh sediment membrane reactor for the treatment of high-saline pharmaceutical wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 317-325. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.046.
- [17] ADENIYI A, MBAYA R K K, ONYANGO M S, et al. Efficient suspension freeze desalination of mine wastewaters to separate clean water and salts[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(4): 449-454. DOI: 10.1007/s10311-016-0562-6.
- [18] SHUM E, PAPANGELAKIS V. Water recovery from inorganic solutions via natural freezing and melting[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 31: 100787. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100787.
- [19] AN L Y, DAI Z, DI B, et al. Advances in cytochemistry: Mechanisms, reactions and applications[J]. Molecules, 2021, 26(3): 750. DOI: 10.3390/molecules26030750.
- [20] YODA T, MIYAKI H, SAITO T. Freeze concentrated apple juice maintains its flavor[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 12679. DOI: 10.1038/s41598-021-92274-0.
- [21] ALVI T, KHAN M K I, MAAN A A, et al. Modelling and kinetic study of novel and sustainable microwave-assisted dehydration of sugarcane juice[J]. Processes, 2019, 7(10): 712. DOI: 10.3390/pr7100712.
- [22] PETZOLD G, ORELLANA P, MORENO J, et al. Vacuum-assisted block freeze concentration applied to wine[J]. Innovative

- Food Science & Emerging Technologies, 2016, 36: 330-335. DOI: 10.1016/j.ifset.2016.07.019.
- [23] PRESTES A A, HELM C V, ESMERINO E A, et al. Freeze concentration techniques as alternative methods to thermal processing in dairy manufacturing: A review[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(2): 488-502. DOI: 10.1111/1750-3841.16027.
- [24] LIU Y, MING T Z, WU Y J, et al. Desalination of seawater by spray freezing in a natural draft tower[J]. Desalination, 2020, 496: 114700. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114700.
- [25] BADAWY S M. Laboratory freezing desalination of seawater[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(24): 11040-11047. DOI: 10.1080/19443994.2015.1041163.
- [26] LIN W S, HUANG M B, GU A Z. A seawater freeze desalination prototype system utilizing LNG cold energy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29): 18691-18698. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.176.
- [27] LU Q F, JEONG B G, LAI S R, et al. Performance comparison of EGSB and IC reactors for treating high-salt fatty acid organic production wastewater[J]. Processes, 2022, 10(7): 1295. DOI: 10.3390/pr10071295.
- [28] XU C B, KOLLIPOULOS G, PAPANGELAKIS V. Industrial water recovery via layer freeze concentration[J]. Separation and Purification Technology. 2022, 292: 121029.
- [29] WANG Y Y, LI Y X, WU G X. SRT contributes significantly to sludge reduction in the OSA-based activated sludge process[J]. Environmental Technology, 2017, 38(3): 305-315. DOI: 10.1080/09593330.2016.1192223.
- [30] YUAN W, ZHANG L H, CHANG Y L, et al. Treatment of biofuel production wastewater by a combined freezing method for resources recovery and waste reduction[J]. Science of The Total Environment. 2021, 774: 145173.
- [31] 金秋冬, 张维佳, 黄玉成, 等. 渐进冷冻法处理工业废水的研究[J]. 江苏化工, 2008, 36(5): 39-42.
- [32] VUIST J E, BOOM R M, SCHUTYSER M A I. Progressive freeze concentration of whey protein-sucrose-salt mixtures[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 74: 102829. DOI: 10.1016/j.ifset.2021.102829.
- [33] FENG W L, YIN Y, de LOURDES MENDOZA M, et al. Oil recovery from waste cutting fluid via the combination of suspension crystallization and freeze-thaw processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 172: 481-487. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.281.
- [34] LE H Q, NGUYEN T X Q, CHEN S S, et al. Application of progressive freezing on forward osmosis draw solute recovery[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(28): 34664-34674. DOI: 10.1007/s11356-019-06079-w.
- [35] CHEN D, ZHANG C S, RONG H W, et al. Experimental study on seawater desalination through supercooled water dynamic ice making[J]. Desalination, 2020, 476: 114233. DOI: 10.1016/j.desal.2019.114233.
- [36] 张莹, 张超杰, 周琪. 冷冻法废水处理技术的研究与应用[J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 6-10. DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2013.07.002.
- [37] LIU T S, ZHANG Y, TANG Y Q, et al. Application of progressive freeze concentration in the removal of Ca^{2+} from wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102619. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102619.
- [38] MOHARRAMZADEH S, ONG S K, ALLEMAN J, et al. Parametric study of the progressive freeze concentration for desalination[J]. Desalination, 2021, 510: 115077. DOI: 10.1016/j.desal.2021.115077.
- [39] TERAOKA Y, SAITO A, OKAWA S. Ice crystal growth in supercooled solution[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(2): 218-225. DOI: 10.1016/s0140-7007(01)00082-2.
- [40] MAZLI W A, SAMSURI S, AMRAN N A. Study of progressive freeze concentration and eutectic freeze crystallization technique for salt recovery[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 778(1): 012167. DOI: 10.1088/1757-899x/778/1/012167.
- [41] 陈晓远, 闫莹, 范成李, 等. 悬浮结晶法预处理敌草胺生产废水[J]. 化工环保, 2019, 39(2): 163-167. DOI: 10.3969/j.issn.1006-1878.2019.02.009.
- [42] YIN Y, YANG Y, de LOURDES MENDOZA M, et al. Progressive freezing and suspension crystallization methods for tetrahydrofuran recovery from Grignard reagent wastewater[J]. Journal of cleaner production. 2017, 144: 180-186.
- [43] MOUNTADAR S, GUESSOUS M, RICH A, et al. Desalination of spent ion-exchange resin regeneration solutions by suspension freeze crystallization[J]. Desalination. 2019, 468: 114059.
- [44] HU R, ZHANG C, ZHANG X L, et al. Research status of supercooled water ice making: a review[J]. Journal of Molecular

- Liquids, 2022, 347: 118334. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118334.
- [45] HASAN M, LOUHI-KULTANEN M. Ice growth kinetics modeling of air-cooled layer crystallization from sodium sulfate solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 133: 44-53. DOI: 10.1016/j.ces.2015.01.050.
- [46] YUAN W, LV W J, WANG H L, et al. Performance prediction of suspension freeze crystallization for the treatment of liquid hazardous wastes via machine learning methods[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 329: 129629. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129629.
- [47] ZIKALALA N, MAREE J P, ZVINOWANDA C, et al. Treatment of sulphate wastewater by freeze desalination [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 79: 93-102. DOI: 10.5004/dwt.2017.20927.
- [48] KLOTZ S, KOMATSU K, PIETRUCCHI F, et al. Ice VII from aqueous salt solutions: From a glass to a crystal with broken H-bonds[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32040. DOI: 10.1038/srep32040.
- [49] YANG H, SUN Z Y, ZHAN Z L, et al. Effects of watering parameters in a combined seawater desalination process [J]. Desalination, 2018, 425: 77-85. DOI: 10.1016/j.desal.2017.10.014.
- [50] DARMALI C, MANSOURI S, YAZDANPANAH N, et al. Mechanisms and control of impurities in continuous crystallization: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018, 58(4): 1463-1479.
- [51] ZHANG H T, JANAJREH I, HASSAN ALI M I, et al. Freezing desalination: heat and mass validated modeling and experimental parametric analyses[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2021, 26: 101189. DOI: 10.1016/j.csite.2021.101189.
- [52] 付梦晓. 基于冷冻过程的复合脱盐实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [53] YANG H, JIANG Y F, WANG R, et al. Effects of the soaking-related parameters in a combined freezing-based seawater desalination process[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(34): 52162-52174. DOI: 10.1007/s11356-022-19601-4.
- [54] 江苑菲. 高盐高有机物废水处理的冷冻复合方法研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2021.
- [55] YANG H, FU M X, ZHAN Z L, et al. Study on combined freezing-based desalination processes with microwave treatment[J]. Desalination, 2020, 475: 114201. DOI: 10.1016/j.desal.2019.114201.
- [56] HOU Y, SUN X Y, DOU M J, et al. Cellulose nanocrystals facilitate needle-like ice crystal growth and modulate molecular targeted ice crystal nucleation[J]. Nano Letters, 2021, 21(11): 4868-4877. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00514.
- [57] MOCHIZUKI K, QIU Y Q, MOLINERO V. Promotion of homogeneous ice nucleation by soluble molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(47): 17003-17006. DOI: 10.1021/jacs.7b09549.
- [58] JIA L S, CUI W, CHEN Y, et al. Effect of ultrasonic power on super-cooling of TiO₂ nanoparticle suspension[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 120: 909-913. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.128.
- [59] GAI S L, PENG Z B, MOGHTADERI B, et al. Ice nucleation of water droplet containing solid particles under weak ultrasonic vibration[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105301. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105301.
- [60] TIAN Y, ZHANG P Z, ZHU Z W, et al. Development of a single/dual-frequency orthogonal ultrasound-assisted rapid freezing technique and its effects on quality attributes of frozen potatoes[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 286: 110112. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110112.
- [61] WANG Z, LI B G, LUO Q Q, et al. Research on energy saving of ultrasonic wave in the process of making sea-slurry ice[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 247: 114541. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114541.
- [62] GAO P H, CHENG B, ZHOU X Y, et al. Study on droplet freezing characteristic by ultrasonic[J]. Heat and Mass Transfer, 2017, 53(5): 1725-1734. DOI: 10.1007/s00231-016-1934-y.
- [63] GROSSIER R, LOUISNARD O, VARGAS Y. Mixture segregation by an inertial cavitation bubble[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(4): 431-437. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2006.10.010.
- [64] SACLIER M, PECZALSKI R, ANDRIEU J. Effect of ultrasonically induced nucleation on ice crystals' size and shape during freezing in vials[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(10): 3064-3071. DOI: 10.1016/j.ces.2010.01.035.
- [65] XIE C G, ZHANG L P, LIU Y H, et al. A direct contact type ice generator for seawater freezing desalination using LNG cold energy[J]. Desalination, 2018, 435: 293-300. DOI: 10.1016/j.desal.2017.04.002.
- [66] 陈晓远. 冷冻浓缩法废水处理及营养盐回收技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.