

添加 R141b 促进剂的 CO₂ 水合物法海水淡化实验研究

刘昌岭¹ 任宏波¹ 孟庆国¹ 孙始财²

1. 国土资源部天然气水合物重点实验室·青岛海洋地质研究所 2. 山东科技大学土木建筑学院

刘昌岭等. 添加 R141b 促进剂的 CO₂ 水合物法海水淡化实验研究. 天然气工业, 2013, 33(7): 90-95.

摘要 我国天然气中 CO₂ 的利用率非常低, 净化过程中脱出的 CO₂ 主要是排放, 不仅会污染大气, 也在无形中损失了巨额的经济效益, 因而我国陆地和海上酸性气田开发中加强对 CO₂ 的综合利用就显得尤为重要。CO₂ 水合物法海水淡化是一种新型的海水淡化技术, 主要是利用较易生成水合物的小分子物质与海水生成水合物晶体, 固液分离后, 分解水合物即可得到淡水, 该技术目前在我国尚处于室内实验研究阶段。为了提高 CO₂ 水合物法海水淡化效率, 在海水中添加 R141b 促进剂以加快 CO₂ 水合物的生成速度, 利用研制的双釜海水淡化实验装置, 探讨了 R141b 促进剂的添加比例及其对 CO₂ 水合物法海水淡化效率的影响, 确定了该法的技术参数; 通过测定水合物生成前后溶液的盐度及离子变化, 探讨了 CO₂ 水合物法海水淡化的程度。结果表明: ① R141b 促进剂与海水的最佳体积比为 1:70, 添加 R141b 后 CO₂ 水合物法海水淡化效率可提高 3 倍; ② 在一级和二级淡化水中, 离子去除率平均分别可达 58.7% 和 81.0%, 而三级和四级淡化水的平均离子去除率则分别达到了 94.8% 和 98.4%; ③ 四级淡化水的各项离子浓度指标都优于饮用水标准。

关键词 CO₂ 水合物 海水淡化 R141b 实验技术 淡化时间 淡化水 盐度 离子去除率 淡化效率

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2013.07.016

An experimental study of CO₂ hydrate-based seawater desalination with the R141b as an accelerant

Liu Changling¹, Ren Hongbo¹, Meng Qingguo¹, Sun Shicai²

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources // Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong 266071, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 33, ISSUE 7, pp.90-95, 7/25/2013. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: In the previous development of those continental and offshore sour gas fields in China, CO₂ removed from the produced natural gas contributed a lot to carbon emission, which not only led to global warming but brought about a great loss. However, the recycling of CO₂ produced along with natural gas has aroused research interest in present China. CO₂ hydrate-based desalination is a new seawater desalination technique that is still in laboratory research in China. This technique uses small-molecule materials, which easily form hydrate, and seawater to form solid hydrate and after the solid-liquid separation, fresh water can be obtained from the solid hydrate dissociation. In order to improve the efficiency of CO₂ hydrate-based desalination, in this experimental study, R141b was used as an accelerant to accelerate the forming speed of CO₂ hydrate in seawater. Based on our experimental device with two reactors developed for hydrate seawater desalination, the R141b proportion and its effects on the efficiency of CO₂ hydrate-based desalination were discussed, and the technical parameters of this method were also suggested. The degree of seawater desalination was discussed through measuring the variation of the salinities and ionic concentrations in the solution before and after the hydrate was formed. The following findings were achieved. a. The optimal *v/v* ratio of R141b to seawater was 1:70. The efficiency of CO₂ hydrate-based desalination with R141b was 3 times higher than that without R141b. b. The removing rates of ions in the first and second grade desalination water were 58.7% and 81.0%, respectively, and reached up to 94.8% and 98.4% in the third and fourth grade desalination water, respectively. c. The ionic concentrations in the fourth grade desalination water were even better than those in the national standard drinking water.

Key words: CO₂ hydrate, seawater desalination, R141b, experimental technique, desalination time, desalination water, salinity, removing rate of ion

基金项目: 山东省科技发展计划项目“CO₂ 水合物法海水淡化技术研究”(编号: 2011GHY11527)。

作者简介: 刘昌岭, 1966 年生, 研究员, 博士; 长期从事天然气水合物研究工作。地址: (266071) 山东省青岛市福州南路 62 号。电话: (0532) 85755855。E-mail: qdliuchangling@163.com

随着沿海地区淡水资源的日趋紧张,人们对海水淡化技术的研究越来越重视。传统的海水淡化方法主要有蒸馏法、膜法、结晶法、溶剂萃取法和离子交换法等^[1]。随着科技的发展,一些新型海水淡化技术,如核能、正渗透和水合物法等也不断涌现出来。水合物生成过程中有排盐效应^[2],水合物法海水淡化技术就是利用这一效应,选择合适的水合剂在一定的温度和压力条件下与海水生成水合物晶体,通过固液分离后,升高温度使水合物分解便可得到淡水^[3]。分离后的水合剂仍然可以循环利用。因此比较节能环保。

早在20世纪60年代,Knox等^[4]就发明了利用丙烷水合物法进行海水淡化的装置,但该技术并没有引起人们的足够重视。直到20世纪90年代以后,才有学者在技术和经济方面对水合物法海水淡化技术的可行性进行了论证^[5-6],认为该方法的能耗和其他方法相当,证明了其有广阔的应用前景。理论上,只要能与海水生成水合物同时又能达到固液分离的物质,都可以作为水合剂。理想的水合剂,既可在更宽松的温度、压力条件下与海水生成水合物,又具有无毒、化学性质稳定且廉价易得、可循环利用等优点。因此,要想提高水合物法海水淡化的经济性,对水合剂的选择至关重要。国外学者对不同的水合剂[如一氟二氯乙烷(R141b)、CO₂、C₂H₆等]在不同的条件下开展了海水淡化研究^[7-12],得到了盐度去除率等相关的技术参数,并申请了一系列水合物法海水淡化的专利技术^[9-12]。在国内,水合物法海水淡化技术方面的研究才刚刚起步,为数不多的报道^[13-16]主要集中在R141b、CO₂等与海水生成水合物的实验研究方面,虽取得了一些成果,但总体上这方面的研究还不够深入。

另一方面,我国天然气中CO₂的利用率非常低,净化过程中脱出的CO₂主要采取的措施是排放,不仅会污染大气,而且也在无形中损失了巨额的经济效益。因而,我国陆地和海上酸性气田开发中加强对CO₂的综合利用就显得尤为重要,其中作为海水淡化的水合剂就是一种有益的利用途径探索。

为此,笔者研制了一套水合物法海水淡化实验装置^[17],采用双反应釜设计,两釜之间气体、液体可以相互流通,可开展海水的逐级淡化研究。首次将R141b作为促进剂与CO₂气体结合起来,大大加快了反应速度,探讨了水合物法海水淡化操作的最佳条件,以期为该技术的工业应用提供依据。

1 实验技术与方法

1.1 实验装置

图1为水合物法海水淡化实验装置示意图。该装

置主要由双视窗反应釜、温度控制系统(控温精度为0.02 K)、气体循环系统、液体循环系统和数据采集系统组成。2个釜体分别由2个独立的水浴槽进行温度控制。每个反应釜有效容积为500 mL,最大工作压力为25 MPa。两边有可视窗口,可清晰地看到釜内水合物生成与分解的现象。反应釜带磁力搅拌器,调速范围为90~1 250 r/min。反应釜采用316 L不锈钢材质,釜盖与釜体采用快开式结构,可迅速打开反应釜。

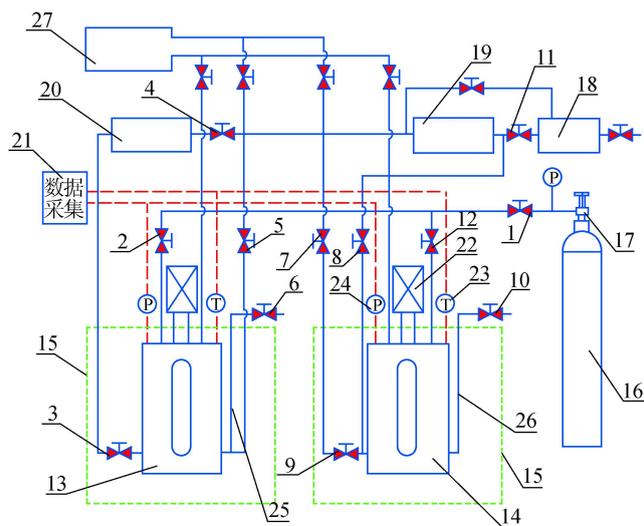


图1 水合物法海水淡化装置示意图

注:1~12.阀门;13~14.反应釜;15.水浴槽;16.储气瓶;17.加压装置;18.贮液罐;19~20.平流泵;21.数据采集系统;22.磁力搅拌仪;23.温度传感器;24.压力传感器;25~26.取样管道;27.气体循环泵

1.2 实验方法

实验所用海水采自青岛近海(盐度29.5‰),与R141b按体积比70:1混合好。CO₂气体纯度为99.9%。

实验时,先在一个反应釜中加入300 mL配制好的海水,通入CO₂气体至一定的压力,降温并启动搅拌系统,使其生成水合物。然后通过平流泵将生成的固体水合物与残余液体分离,液体通过管道快速排到贮液罐中,同时采用过滤方法防止管道堵塞。固液分离后,固体水合物在升温时分解产生一次淡化水;接着在装置中对一次淡化水加压降温,再次生成水合物,固液分离后可生成二次淡化水;多次重复可获得不同级别的淡化水。在实验过程中,可根据需要随时通过取样管道采集少量海水样品监测盐度与离子浓度的变化。

1.3 分析测试方法

对原海水溶液、生成过程中的浓盐水溶液、水合物分解之后的淡水溶液均取样分析了其盐度与离子浓度的变化。使用盐度计(型号:MASTER-S28 α)测定溶液盐度;采用ICP-AES法测K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、

Sr^{2+} 离子浓度;采用离子色谱法测定 F^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度;采用硝酸银滴定法测 Cl^- 离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 R141b 的添加比例选择

配制了 R141b 与海水体积比分别为 1:10、1:20、1:30、1:40、1:50、1:60、1:70 和 1:80 的溶液,分别放入一系列试管中,置于温度为 2°C 的水浴内,每隔 30 min 轻轻摇动数次,使试管中 R141b 溶液与水充分接触。实验发现,经过 40 h 的反应,1:70 的试管内最先出现明显的雾状水合物,又经过 3 h 的反应,1:50、1:60 的试管内也生成水合物,而 1:70 的试管内水合物量明显增加。直到 48 h 后,其他比例的试管才生成水合物现象,此时,1:60 和 1:70 的试管中水合物基本反应结束。考虑到水合物海水淡化的成本,选用体积比为 1:70。

为了考察 R141b 在深海中(有一定的压力)与海水生成水合物的过程,笔者选用氮气作为增加环境压力的气体,主要由于氮气水合物极难生成。将反应釜的温度设为 2°C ,加入 240 mL 海水及 6 mL 的 R141b,密封反应釜。通入氮气至压力为 8.5 MPa,调节搅拌机速率为 400 r/min,进行水合物生成反应,每小时用相机记录下水合物反应情况。图 2 为观测到的 R141b 水合物生成过程,可以看出,在 4 h 内水合物大量生成,远远低于在常压下的反应时间,说明在高压下 R141b 可很快地与海水生成水合物。在反应过程中,釜内压力不变,依然为 8.5 MPa,说明氮气没有参与水合物的生成反应。

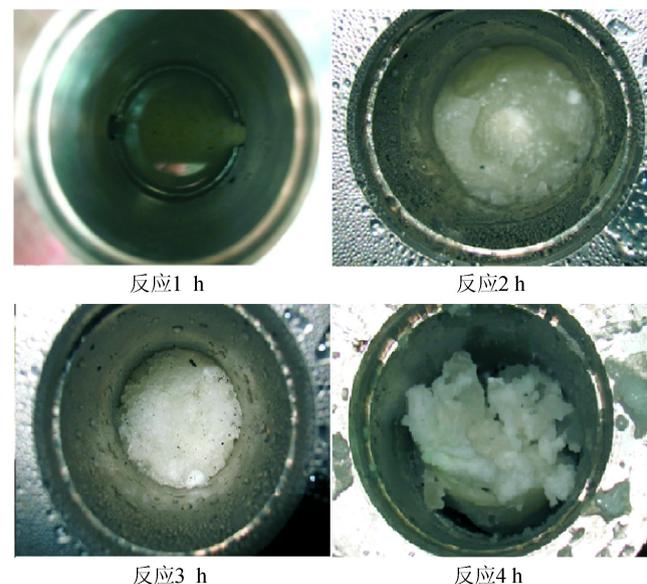


图 2 高压(8.5 MPa)下 R141b 与海水生成水合物过程图

2.2 添加 R141b 对淡化效率的影响

在相同条件下, CO_2 压力降低越快,说明 CO_2 水合物反应速度越快。对照两组相同的实验发现,添加了 R141b 的实验比未添加 R141b 的实验压力降低的速度明显加快,如当 CO_2 压力都降为 3.7 MPa 时,前者所需时间为 2 h,而后者则需要 8 h,说明了添加 R141b 可极大地促进 CO_2 水合物的生成速度,从而提高海水淡化效率。

随着水合物的生成,纯水不断地被消耗,海水的盐度逐渐升高;反过来,通过测定残余海水溶液盐度的变化,即可推断纯水的消耗量,即理论纯水产量,其计算公式为:

$$V_1 = V_0 - \frac{V_0 S_0}{S_1}$$

式中 V_1 表示理论纯水产量; V_0 表示初始海水量; S_0 表示海水初始盐度; S_1 表示实测海水盐度。

将添加及未添加 R141b 的两组实验生产的理论纯水产量进行了对比,结果见图 3。从图 3 中可看出,两组对比实验均为反应前期较为迅速,后期较为缓慢。其中添加了 R141b 的实验,1 h 后即有纯水生成,在前 3 h 内生成的速度较快,产水量可占总量的 60% 左右;而没有添加 R141b 的实验,在反应初期经过 3 h 后才开始有纯水生成,并且整体所用时间相对较慢,为 50 h。

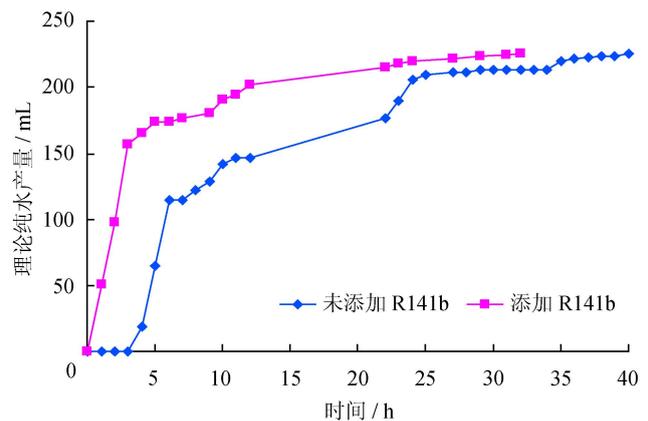


图 3 添加及未添加 R141b 时 CO_2 水合物海水淡化理论纯水产量图

为了更清楚地了解 R141b 促进剂对 CO_2 水合物海水淡化效率的影响,笔者对比了两组实验的相同理论纯水产量所需的时间,结果见图 4。从图 4 中可看出,生产相同量的纯水,不添加 R141b 的实验所需时间为添加 R141b 的 2~4 倍。

从两组实验的实测数据来看,得到相同数量的一次淡化水,盐度的变化不大,说明添加 R141b 并不能

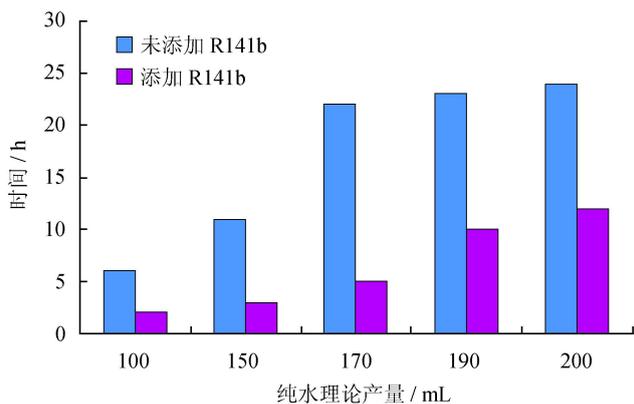


图4 添加及未添加促进剂生产相同的纯水量所需时间图

改变海水淡化的程度,只能提高淡化的效率,要想得到纯度高的水,还需要二级或三级淡化。添加 R141b 的实验第一轮海水淡化的时间应选定在 3 h 以内,然后将生产的一级水再进行二级淡化。

2.3 技术参数的选择

本法的主要技术参数为环境压力、淡化温度、搅拌速度及淡化时间等。

2.3.1 环境压力

反应压力与理论纯水产量的关系见图 5。由图 5 可看出,理论纯水产量随着压力的升高而不同程度地升高。4 MPa 环境压力的纯水产量较 2 MPa、3 MPa 有明显升高,虽然 5 MPa 的纯水产量为最高,但是效果与 4 MPa 环境压力相差不大。从实验中可知,环境压力 4 MPa 左右可获得较高的海水淡化效率,同时成本也不会太高。考虑到海水深度可提供 1 MPa 左右的环境压力。因此,可选定 CO₂ 气体的初始压力为 3~4 MPa。

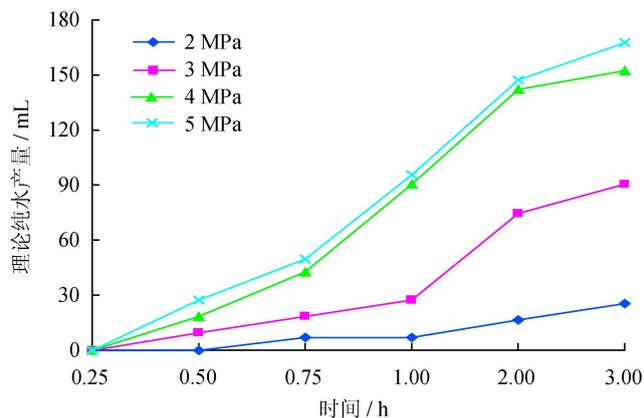


图5 不同压力海水淡化过程中相应的理论纯水产量图

2.3.2 淡化温度

在压力确定的情况下,温度越低,水合物生成的过

压越大,水合物生成速度越快,海水淡化效率就越高。但如果需要人为地为反应装置降温,温度越低则需要消耗的能量越高。因此,温度的选择必须兼顾海水淡化效率与能源成本。我国北方海域平均温度从 12 月份到次年的 3 月份大多可以维持在 4 °C 以下,甚至 0 °C 以下,在此时期,可以不需要对反应装置降温而进行海水淡化;其他月份,则需要对反应体系进行适当的降温,以保证海水淡化的高效进行。笔者推荐海水淡化的适宜温度为 2~4 °C。

2.3.3 搅拌速度

水合物的生成是一个典型的传质过程,搅拌作用对其生成的诱导时间有一定影响。然而,搅拌过快会限制 CO₂ 气体的扩散,并增加大量的机械热,不利于 CO₂ 气体的溶解,又增加了操作成本,而搅拌速度过慢又达不到效果。因此搅拌速度有一个最佳值。实验表明^[18],当体系的搅拌子速率为 400 r/min 时,既可以避免大量的机械热影响水合物的生成,又能缩短水合物生成 CO₂ 水合物诱导时间。所以选择 400 r/min 的搅拌速率较为适宜。

2.3.4 淡化时间

本研究结果表明(图 3、4),当添加了 R141b 促进剂进行 CO₂ 水合物海水淡化时,在其淡化过程中最初开始的 3 h 内,残余海水的盐度、理论纯水产量等主要参数增加的速度最快;此后,反应进行的相对缓慢,理论纯水产量增长趋缓。因此,我们选择一次海水淡化的最佳时间为 3 h 左右,即一级海水淡化 3 h 左右;然后根据需要可进行二级、三级淡化。

2.4 海水淡化程度分析

去盐率可以准确反映海水淡化的程度,其计算公式为:

$$\beta = \frac{\rho - \rho'}{\rho} \times 100\%$$

式中 β 表示去盐率; ρ 表示海水初始盐度; ρ' 表示淡化水盐度。

本研究选用的是青岛周边海域的海水,其盐度为 29.5‰±0.5‰。笔者共进行了四级海水淡化实验,表 1 为一到四级海水淡化的实验数据。由表 1 中数据可知,随着淡化级数的不断增加,淡化水的盐度不断降低,从一级淡化水的 13.0‰,到四级淡化水的 0.3‰;相应地,去盐率从一级淡化水的 55.5%,到四级淡化水的 99.0%,淡化水产量却从 395 mL 降到了 80 mL。三级淡化是收集所有的二级淡化水后进行的,而四级淡化则是收集三次淡化水后进行的。因此,其整体能耗及时间应该累加,可以看出,虽然三级淡化和四级淡

表 1 各级海水淡化实验数据表

淡化级别	整体耗时/h	淡水盐度	淡盐水产量/mL	能耗/kWh	去盐率
一级	3.1	13.0‰	395	0.048	55.9%
二级	10.5	4.8‰	238	0.095	83.2%
三级	22.8	1.7‰	160	0.353	94.5%
四级	33.0	0.3‰	80	0.743	99.0%

化所得到的淡化盐度较低,但是,所需要的时间和能耗也非常高,四级淡化水需要时间为 33 h,能耗达到了 0.743 kWh。

对不同级别淡化水进行了离子测定,其常量离子测试结果见表 2,海水淡化后离子的去除率见表 3。由表 2、3 中可以得出,随着淡化级数的增加,各离子浓度降低幅度不断增加,淡化水的离子去除率也不断增加。一级淡化水的离子去除率为 58.7%,而二级淡化水离子去除率达到了 81%,但是水合物中黏附的离子含量仍然过高,尚不能满足饮用水的要求,还需要进一步淡化。三级淡化水离子去除率为 94.8%,大部分离子浓度达到了饮用水的标准。而四级淡化水的离子去除率高达 98.4%,所有离子指标均优于饮用水的标准。所以,如果忽略淡水产量和能耗等指标,随着淡化级别的增加,本研究最终可获得非常理想的纯净水。在实际生产中,可根据具体的需求选择不同级别的淡化水。

表 2 各级淡化水常量离子浓度测试结果表 mg/L

淡化级别	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
原海水	392.0	10 327.0	397.0	1 261.0	19 007.0	2 687.0
一级	154.0	4 136.0	213.0	514.0	7 405.0	932.0
二级	62.6	1 575.0	123.0	217.0	2 978.0	508.0
三级	20.1	560.0	23.0	66.0	939.0	125.0
四级	2.8	61.2	19.6	12.8	102.0	52.4

表 3 各级淡化水常量离子去除率表

淡化级别	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	平均
一级	60.7%	60.0%	46.2%	59.2%	61.0%	65.3%	58.7%
二级	84.0%	84.8%	69.0%	82.8%	84.4%	81.1%	81.0%
三级	94.9%	94.6%	94.2%	94.8%	95.1%	95.3%	94.8%
四级	99.3%	99.4%	95.1%	99.0%	99.5%	98.0%	98.4%

实验发现,在目前技术条件下生成的水合物多为雪状或小冰晶状松散的固体,吸附了大量的残液,即大量的盐分被包裹在小冰晶间的空隙内,致使水合物分

解后的纯水含有较大的盐度。需要研究新的水合物合成技术以生成块状水合物或采用少量淡水淋洗的方法,以提高水合物法海水淡化的效率。

3 结论与展望

1)在研制的实验装置上对海水淡化进行了系统研究,确定了添加的 R141b 与海水体积比为 1:70,选定了重要的淡化技术参数分别为:搅拌速率为 400 r/min,一次淡化时间为 3 h,海水淡化温度为 2 °C,淡化压力为 4 MPa。

2)对本方法的海水淡化程度进行了分析,海水经过多级淡化,可以获得了净化度很高的淡水。在二级淡化水中,常量离子去除率平均可达 81.0%,而三级和四级淡化水的离子去除率则分别达到了 94.8% 和 98.4%,四级淡化水所有的离子浓度指标均优于饮用水标准。

3)对水合物法海水淡化技术的研究尚有一些问题需要解决:研究和寻找更高效的促进剂或复合促进剂,可直接利用海底的低温、高压环境来生成水合物;从技术上解决生成的水合物颗粒较细的问题,可更好地与海水有效分离,以获得更纯净的淡水。只要未来能够研究出解决这些问题的有效方法,优化海水淡化工艺、降低淡化成本,那么水合物法海水淡化技术的应用前景就十分广阔。

参 考 文 献

- [1] 王世昌.海水淡化工程[M].北京:化学工业出版社,2003. WANG Shichang. Seawater desalination project [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 刘昌岭,陈强,业渝光,等.多孔介质中甲烷水合物生成的排盐效应及其影响因素[J].石油学报,2006,27(5):56-60. LIU Changling, CHEN Qiang, YE Yuguang, et al. Salt-removing effect and affecting factors for forming methane hydrate in porous media [J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(5):56-60.
- [3] NAGASHIMA K, ORIHASHI S, YAMAMOTO Y, et al. Encapsulation of saline solution by tetrahydrofuran clathrate hydrates and inclusion migration by recrystallization [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(20):10147-10153.
- [4] KNOX W G, HESS M, JONES G E, et al. The hydrate process [J]. Chemical Engineering Progress, 1961, 57(2): 66-71.
- [5] MCCORMACK R A, ANDERSEN R K. Clathrate desalination plant preliminary research study [R]. U.S. Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program Report

No.5,1995.

- [6] JAVANMARDI J, MOSHFEGHIAN M. Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(7):845-857.
- [7] BRADSHAW R, CLIFT W, DEDRICK D, et al. Clathrate hydrates for production of potable water[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2006, 930:1-6.
- [8] MAX M D, SHEPS K, TATRO S R, et al. Seawater desalination as a beneficial factor of CO₂ sequestration[C]// Vancouver, BC, Canada: The 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.
- [9] MAX M D. Hydrate desalination for water purification; U.S. Patent 6,991,722[P]. 2006-01-31.
- [10] MAX M D, KORSGAARD J. Hydrate-based desalination with hydrate-elevating density-driven circulation; U.S. Patent 6,969,467[P]. 2005-11-29.
- [11] MAX M D. Hydrate-based desalination using compound permeable restraint panels and vaporization-based cooling; U.S. Patent 7,485,234[P]. 2009-02-03.
- [12] MAX M D. Hydrate-based desalination/purification using permeable support member; U.S. Patent 7,013,673[P]. 2006-03-21.
- [13] 李栋梁, 龙臻, 梁德青. 水合冷冻法海水淡化研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(6):65-68.
LI Dongliang, LONG Zhen, LIANG Deqing. Preliminary study of seawater desalination using gas hydrate technology [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6):65-68.
- [14] 龙臻, 李栋梁, 梁德青. 一种新型水合物法海水淡化系统能耗及经济性分析[J]. 水处理技术, 2010, 36(8):67-70.
LONG Zhen, LI Dongliang, LIANG Deqing. Energy consumption and economic analysis of a new hydrate seawater desalination process[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(8):67-70.
- [15] 喻志广, 祁影霞, 刘业风, 等. HCFC-141B 水合物海水淡化试验研究[J]. 制冷技术, 2012, 32(1):46-48.
YU Zhiguang, QI Yingxia, LIU Yefeng, et al. Experimental research on HCFC-141B hydrate seawater desalination [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 32(1):46-48.
- [16] 喻志广, 祁影霞, 姬利明, 等. CO₂ 水合物法淡化海水影响因素的实验研究[J]. 低温与特气, 2013, 31(1):21-25.
YU Zhiguang, QI Yingxia, JI Liming, et al. Experimental study of effects on hydrate seawater desalination by CO₂ [J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2013, 31(1):21-25.
- [17] 刘昌岭, 业渝光, 胡高伟, 等. 气体水合物法海水淡化实验装置; 中国, ZL2011 2 0099316.2[P]. 2011-11-30.
LIU Changling, YE Yuguang, HU Gaowei, et al. An seawater desalination device using gas hydrates technology; China, ZL2011 2 0099316.2[P]. 2011-11-30.
- [18] 相风奎. CO₂ 水合物法海水淡化实验研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.
XIANG Fengkui. Experimental study of desalination using carbon dioxide hydrate method[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2011.

(收稿日期 2013-06-04 编辑 居维清)