

淡化后浓海水真空蒸发浓缩析出规律研究

周子凡¹, 李娜², 陈忻¹

(1 佛山科学技术学院环境与化学工程学院化学工程系, 广东 佛山 528000;

2 佛山科学技术学院物理与光电学院物理学系, 广东 佛山 528000)

摘要: 本文对淡化后所剩浓海水进行真空蒸发浓缩, 探讨了浓海水析盐的顺序规律, 通过真空蒸发实验, 取上层清液分析测试并计算溶液中离子含量。实验结果表明, 浓海水中硫酸钙在整个蒸发过程中不断析出, 氯化钠析出点波美度为 24.35, 波美度达到 27.36 时, 氯化钠大量析出。经过净化处理后, 样品中钙、镁杂质离子去除后, 氯化钠析出点波美度为 24.84, 产物的纯度较高。

关键词: 浓海水; 真空蒸发; 析盐规律

中图分类号: 352

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2017)07-0075-03

Study on Crystallization Law of Salts from Concentrated Seawater after Desalinated through Vacuum Evaporation and Concentration

ZHOU Zi-fan¹, LI Na², CHEN Xin¹

(1 School of Environmental and Chemical Engineering Foshan University, Guangdong Foshan 528000;

2 School of Photovoltaic and Physical, Foshan University, Guangdong Foshan 528000, China)

Abstract: The crystallization law of salts of the condensed seawater after desalination based on Vacuum evaporation and condensation experiments was studied. The results showed that calcium sulfate in the evaporation process continuous precipitated. When the concentration of the condensed seawater was 24.35° Bé, the crystallization of sodium chloride began to form. After purification treatment, calcium and magnesium ions of impurities in the sample were removed. When the concentration of the condensed seawater was 24.84° Bé, the crystallization of sodium chloride began to form.

Key words: concentrated seawater; evaporation and concentration; crystallization law of salts

当前, 通过膜技术海水淡化和海水资源利用正在迅速发展, 在获得淡水的同时也产生了大量的浓海水。由于淡化后浓海水浓度远高于自然海水, 若未经处理而直接排海可能会造成沿海生态灾难, 同时也是一种资源的浪费。如何解决海水淡化副产浓海水排放和利用, 是关系到淡化工程附近的环境保护, 和可持续发展大问题^[1-6]。本文针对南海湛江盐厂晒盐后所产生浓海水进行真空蒸发浓缩研究, 测定了海水中各类离子的浓度, 探讨各离子从浓海水中析出的顺序的规律性, 为制备浓海水绿色利用打下基础。

1 实验

1.1 浓海水组成

水样来源于湛江南海海域盐厂晒盐后浓海水, 主要含有 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 等离子, 按照《盐和卤水分析方法》进行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 浓海水主要组分含量

Table 1 Contents of seawater

离子种类	含量/(g/L)
Ca^{2+}	0.597
Mg^{2+}	12.022
Na^+	95.193
K^+	3.385
SO_4^{2-}	16.644
Cl^-	173.002

采用 1.3 所述精制卤水的方法, 对浓海水进行精制处理。按照《盐和卤水分析方法》测定其含量, 结果见表 2。

表 2 净化后浓海水主要组分含量

Table 2 Contents of main components in purified seawater

离子种类	含量/(g/L)
Na^+	98.554
K^+	3.251
SO_4^{2-}	15.923
Cl^-	176.233

第一作者: 周子凡(1978-), 男, 博士, 主要从事海水利用研究工作。

1.2 真空蒸发试验

实验将浓海水浓缩过程设计为七个阶段，将盛有淡化后的浓海水 300 mL 烧杯置于恒温电热套，在压力为 0.01 MPa，温度 50 °C 蒸发浓缩，并用波美比重计监测蒸发过程中的浓海水的浓度变化，待达到要求时的浓度时，留液相于 30 °C 下进行实验。取蒸发样品上层清液用于测其相对密度及化学组成。

在相同条件下，将按照 1.3 方法精制的浓海水浓缩过程分为 4 个阶段，控制蒸发条件为 0.01 MPa，控制温度 50 °C 条件下蒸发浓缩，并用波美比重计监测在蒸发过程中样品的浓度变化情况，待达到预定的浓度时，留液相降温至 30 °C 下进行实验。取所蒸发样品上层清液，用 2.4 中所述方法测其相对密度及化学组成。

1.3 浓海水精制方法

采用烧碱-纯碱法对浓海水进行精制处理，加入 Na₂CO₃、

NaOH，保持溶液 pH 为 11 左右，静止、过滤沉淀。然后调节精制浓海水的 pH 到 7 左右。

1.4 分析测试方法

用密度计测浓海水密度，用 EDTA 络合滴定方法测定 Ca²⁺，Mg²⁺ 离子浓度，用硝酸银沉淀滴定法测 Cl⁻ 离子浓度，用硫酸钡重量法测 SO₄²⁻ 离子浓度，用四苯硼酸钾重量法测 K⁺ 离子浓度，用差减法计算 Na⁺ 离子浓度^[7-9]。

2 结果与讨论

2.1 真空蒸发浓海水化学组成分析结果

按照蒸发实验，取蒸发样品清液分析，得到表 3 中的数据。根据表 3 中浓海水中各离子的浓度变化，以卤水波美比重为横坐标，以离子浓度为纵坐标作图 1。

表 3 蒸发过程样品的化学组成分析

Table 3 Chemical composition of samples during evaporation

密度/(g/cm ³)	波美度/°Bé	Ca ²⁺ /(g·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(g·L ⁻¹)	Na ⁺ /(g·L ⁻¹)	K ⁺ /(g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(g·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(g·L ⁻¹)
1.190	23.04	0.597	12.022	95.193	3.385	16.644	173.002
1.203	24.35	0.468	13.660	103.722	3.688	17.804	189.017
1.211	25.14	0.398	14.587	102.475	4.044	18.911	189.227
1.225	26.50	0.368	17.122	98.560	4.644	21.622	190.147
1.234	27.36	0.256	19.208	95.090	5.064	24.443	190.318
1.241	28.02	0.149	22.401	90.383	6.022	27.502	190.599
1.255	29.32	0.118	38.985	66.385	10.499	47.436	190.709
1.265	30.23	0.090	47.085	55.063	12.551	58.144	190.862

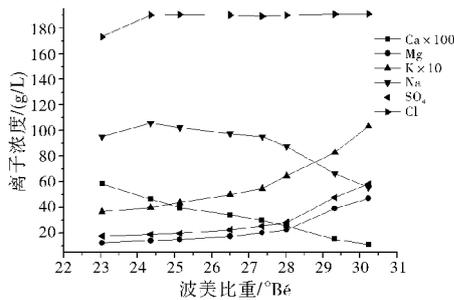


图 1 浓海水离子类浓度与波美比重关系曲线

Fig. 1 Ion concentrated seawater concentration and Baume curve

从图 1 中可以看出，钙离子浓度曲线一直呈现出下降的趋势，说明在整个蒸发过程中钙离子以硫酸钙形式不断析出，其他离子由于水分蒸发，呈现上升趋势。波美度达到 24.35°Bé，钠离子浓度曲线下降，说明氯化钠在浓度后开始析出，波美度达到 27.36°Bé 时，钠离子浓度变化明显，说明在次浓度氯化钠大量析出。不断蒸发过程中，镁离子、硫酸根离子浓度由于溶液减少而平稳增大，说明在此过程中镁离子和硫酸根离子基本无析出^[10-13]，蒸发实验表面，硫酸钙具有反常析出特性，随着温度升高会先析出来；硫酸镁析出再氯化钠之后，不会成为制盐产生的杂质成分。

2.2 精制浓海水化学组成分析结果

精制浓海水去除了 Ca²⁺，Mg²⁺，将蒸发样品清液分析，得到表 4 中的数据。

表 4 蒸发浓缩后海水化学组成分析结果

Table 4 Chemical composition of seawater after evaporation and concentration

密度/(g·cm ³)	波美度/°Bé	Na ⁺ /(g·L ⁻¹)	K ⁺ /(g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(g·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(g·L ⁻¹)
1.181	22.95	98.554	3.251	15.923	153.981
1.201	24.84	106.928	3.592	17.595	167.101
1.225	27.13	87.212	6.275	30.389	138.273
1.247	29.25	61.629	9.751	47.724	100.722
1.278	31.33	38.215	12.684	60.369	66.584

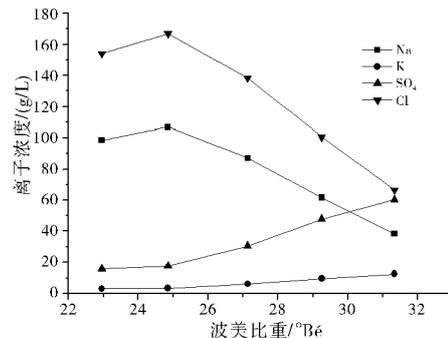


图 2 净化后浓海水离子类浓度与波美比重关系曲线

Fig. 2 After purification of concentrated seawater ion concentration and Baume curve

如图 2 所示，波美度达到 24.84°Bé，钠离子浓度曲线下

降,说明氯化钠在浓度后开始析出,而且钠离子浓度变化十分明显^[14-15],说明在此浓度将有氯化钠晶体大量析出。当波美度达到 29.25°Bé 时,根据计算数据,钾离子、硫酸根有少量析出。经过精制露水,去除钙和镁离子,所得到的产物纯度会比较高。

3 结 论

淡化后浓海水中硫酸钙,在整个蒸发过程中都不断析出,氯化钠析出点为波美度为 24.35°Bé,波美度达到 27.36°Bé 时,氯化钠大量析出,波美度达到 30°Bé 以前,镁离子和硫酸根离子基本无析出。经过净化处理,样品中杂质离子去除后,氯化钠析出点为波美度为 24.84°Bé,波美度达到 29.25°Bé 前,其他杂质离子无析出,可以制备高纯度海盐。

参考文献

- [1] 刘峰,祁永朝. 钛材在定远盐制盐蒸发系统的应用[M]. 中国井矿盐, 2000, 31(4): 3-5.
- [2] 冯俊举,王绪书,翟拥军. 海水淡化与制盐联产方式的研究[J]. 海湖盐与化工(现代盐业与化工), 2005, 34(5): 4-6.
- [3] Leitner G F. Whatever happened to seawater desalting in the US (Can the trend be changed) [J]. Desalination, 1995, 102: 199-207.
- [4] 王国强,冯厚军,张凤友. 海水化学资源综合利用发展前景概述[J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 62-65.
- [5] 解利昕,李凭力,王世昌. 海水淡化技术现状及各种淡化方法的评述[J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1081-1084.
- [6] 张维润,樊雄. 集成膜工艺海水淡化与浓海水综合利用[J]. 水处理技术, 2007, 33(2): 1-3.
- [7] 中国科学院盐湖研究所分析室. 盐和卤水的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 14-37.
- [8] 天津轻工业学院盐业系制盐教研室. 制盐工艺学(上册)[M]. 天津: 天津轻工业学院, 1997: 40-42.
- [9] 孙之南,郭绍珍. 海水蒸发浓缩析盐规律研究[J]. 海湖盐与化工(现代盐业与化工), 1985, 14(4): 1-8.
- [10] 杨云. 中国井矿“盐烧碱-纯碱法”代替“石灰-纯碱法”卤水净化初探[J]. 中国井矿, 2006, 11(6): 21-23.
- [11] 左秉坚. 制盐工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 105-106.
- [12] 孙之南,王学魁,苑庆忠,等. 制碱废液兑卤后高度卤水析盐规律研究[J]. 山东化工, 1999(1): 6-9.
- [13] 黄雪莉,马风云,胡子昭. 新疆玛纳斯湖水蒸发过程研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2002, 19(4): 471-474.
- [14] 衣丽霞,王学魁,孙之南,等. 扎布耶盐湖冷冻后卤水常温蒸发析盐规律[J]. 海湖盐与化工(现代盐业与化工), 2002, 31(4): 4-8.
- [15] 曾诚壁,刘志达,李炳权,等. 海盐工业分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989: 125-148.

(上接第 72 页)

(3) 相较于在 MBR 之后在进行纳滤工艺,直接用纳滤膜组件 MBR,出水水质可以达到同等水平,MBR 运行稳定,工艺简单,没有出现盐累积和对生化反应不利的现象。膜通量可通过调节回流量控制,在一段时间内,并没有出现严重的膜污染问题,因此纳滤管式膜搭建的膜生物反应器可以稳定运行。

参考文献

- [1] Salerno C, Vergine P, Berardi G, et al. Influence of air scouring on the performance of a Self Forming Dynamic Membrane BioReactor (SFD MBR) for municipal wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2017, 223: 301-306.
- [2] Goh S, Zhang J, Liu Y, et al. Membrane Distillation Bioreactor (MDBR) - A lower Green-House-Gas (GHG) option for industrial wastewater reclamation[J]. Chemosphere, 2015, 140: 129-142.
- [3] Xiao K, Xu Y, Liang S, et al. Engineering application of membrane bioreactor for wastewater treatment in China: Current state and future prospect[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, 8(6): 805-819.
- [4] 刘云,蒋岚岚,张万里,等. 市政领域 MBR 工艺应用现状及技术特点分析[J]. 城市道桥与防洪, 2016(1): 168-172, 17.
- [5] Sert G, Bunani S, Kabay N, et al. Investigation of mini pilot scale MBR-NF and MBR-RO integrated systems performance - Preliminary field tests[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 12: 72-77.
- [6] 熊鸿斌,崔蓓蓓. MBR+纳滤/反渗透处理生活垃圾填埋场渗滤液调整研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(9): 110-115.
- [7] 段建明,余红涛,朱世华,等. 膜生物反应器+反渗透工艺对再造烟叶废水的处理[J]. 云南化工, 2016, 43(4): 55-60.
- [8] 朱华章. 管式膜 MBR 的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2009.
- [9] Gui P, Huang X, Chen Y, et al. Effect of operational parameters on sludge accumulation on membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor[J]. Desalination, 2003, 151(2): 185-194.
- [10] 邵嘉慧,何义亮,顾国维. 膜生物反应器在污水处理中的研究和应用第 2 版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [11] 戴舒,张林生,季月中,等. 印染废水 MBR-NF 工艺处理回用技术[J]. 水处理技术, 2008(11): 75-78.
- [12] Koyuncu I, Topacik D. Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 195(2): 247-263.
- [13] Jung Jin Lim, You Lim Lee, Abtin Ataei, et al. Exploration of dual optimal conditions for COD and nitrogen removal in an MBR[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2011, 6(3): 433-440.
- [14] 刘国华,陈燕,范强,等. 溶解氧对活性污泥系统的脱氮效果和硝化细菌群落结构的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 06: 1971-1978.
- [15] 鞠治洲,王相晶,陈兆波,等. MBR 处理含 7-ACA 废水的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2014(11): 104-106.