

海水脱钙技术研究进展及发展趋势

张继军,袁俊生

(河北工业大学教育部海水化工技术工程研究中心,天津 300130)

摘要:海水脱钙作为海水预处理技术是进行海水综合利用极其重要的一个环节,技术种类繁多,但大多因为技术原因或经济原因处于实验室研究阶段,远未工业化推广,尚需在机理和应用方面做大量的研究工作。介绍了离子交换法、纳滤法、化学法、电化学法、萃取法、活性污泥法及烟气脱钙法的技术情况和研究进展。指出烟气海水脱钙是一种绿色、颇具发展前景的,具有创新性和可行性的技术。

关键词:海水脱钙;离子交换;纳滤;烟气

中图分类号:TQ95

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0038-04

Progress and development trend of calcium removal from seawater

ZHANG Ji-jun, YUAN Jun-sheng

(Engineering Research Center of Seawater Utilization Technology, Ministry of Education, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Calcium removal from seawater, as techniques for pretreatment of seawater, is an absolutely necessary process. There are many sorts of methods removing calcium from seawater. However, for economic or technical reasons, most of them are still at the stage of experimentation at present. Their industrial application is not realized and lots of the research work on mechanism and application are needed. The developments and technical situations of ion-exchange method, nanofiltration, chemical precipitation, electrochemical, solvent extraction, activated sludge method and removing calcium from seawater using flue gas are introduced in detail. Removing calcium from seawater using flue gas is proposed as a new green technology with innovation and feasibility.

Key words: removing calcium from seawater; ion-exchange; nanofiltration; flue gas

海水脱钙技术属于海水预处理范畴。海水预处理的主要目的是去除海水中的固体悬浮物、胶体物质、微生物等杂质,同时尽量去除海水中的钙、镁等易结垢离子,以提高海水利用率,减少设备维护及维修费用,减缓设备腐蚀,延长设备使用寿命和降低生产成本。国际上对海水中单独去除钙镁离子的研究非常少,只是在研究膜法海水淡化的过程中有所涉及。海水脱钙的方法主要有离子交换法、纳滤法、化学法、电化学法、萃取法、活性污泥法和烟气脱钙法几种,但大多因为技术原因或经济原因处于实验室研究阶段,远未工业化推广,尚需在机理和应用方面做大量的研究工作。本文主要介绍这几种方法的技术情况和研究进展,着重叙述了烟气海水脱钙技术。

1 离子交换法

离子交换法在饮用水除去硬度生产软化水方面应用很广泛。意大利的 Ohlemann 等^[1]在 20 世纪 80 年代初曾报道一种先进船载脱盐淡化水装置,采用逆流化床离子交换预处理海水,海水脱钙率达 90% 以上。俄罗斯的 Tokmachev 等^[2]在 2008 年提出了一种在载体再生过程中不需加入化学品的自循环流程,实验表明此流程是可行的,且模型与实验数据符合很好。荷兰的 Barba 等^[3]研制出了一种名叫

DECAL 的对钙离子有高选择性的强阳离子交换树脂,特别适用于做多级闪蒸海水淡化的预处理,可使海水进口温度提高至 140 ~ 150℃。伊朗的 Entezari 等^[4]2008 年采用超声波强化烷基磺酸苯乙烯-二乙烯基苯强酸阳离子树脂对水中硬度的脱除取得了较好的实验效果。中国的 Qin 等^[5]于 2009 年研制出一种对钙高选择性的沸石,并分别在 pH 9.18 和 2 ~ 12.5 进行了吸附性能实验研究,研究表明,钙选择吸附性能可达 105 mg/g,表明了沸石在环境友好海水脱钙中潜在的巨大应用价值。

离子交换法固然对去除水中钙镁离子非常有效,但任何树脂或载体在使用过程中都存在着再生问题,而在再生过程中一般又都需要再生药剂,存在着对环境的二次污染且费用较昂贵,所以很难在海水除钙中推广应用。沸石作为一种价廉、易得且来源广泛的交换载体,对钙离子有较高的选择性,且再生相对容易,环保,故进一步研究提高其对钙离子的选择吸附能力,并制定出合理的技术工艺路线,回收海水中的有用矿物成分,极有可能使离子交换除钙方法在海水预处理中发挥较大作用。

2 纳滤法

沙特阿拉伯的 Hussain 等^[6]对 2 种商业纳滤膜

Desal-HL 和 NF 700 MWC0 进行了实验研究,并根据实验数据给出了预测纳滤膜物理性能的理论模型,揭示了电荷密度和膜纤维孔直径是预测纳滤膜分离性能的重要表面参数,得出了离子直径对电荷密度的预测具有重大影响的结论。英国的 Hilal 等^[7-8]对 3 种商业纳滤膜(NF90, NF270, N30F)进行了近似海水的不同盐溶液的过滤研究,同时也对其中前 2 种纳滤膜处理合成海水及真实海水的性能进行了研究。王玉红^[9]选用了几种商业纳滤膜对海水软化进行了研究,李晓明^[10]对海水纳滤软化过程中的膜性能演变机制进行了研究。科威特吉达海水淡化厂开发出的纳滤-反渗透海水淡化工艺,采用高脱盐率的反渗透膜与纳滤膜技术结合,海水经纳滤膜处理后,几乎可以全脱除浊度和微生物。海水淡化与纳滤结合不仅可以减少海水高硬度和含各种杂质带来的许多麻烦,而且还可以降低反渗透膜组件的海水盐度,为提高海水淡化回收率创造了条件。在反渗透海水淡化工艺中,用纳滤技术预处理海水,可以较好地解决以上的难题。

纳滤技术是一个绿色环保的有着巨大发展潜力的海水软化技术,但在工程化之前还有大量的工作要进行,特别是纳滤膜的制备和选择,以及如何减少膜表面积垢、膜表面积垢清理和再生的技术研究。

3 化学法

化学法在各种盐溶液去除钙镁的实际应用中最为普遍。其主要机理就是向需除去钙镁离子的盐水或溶液中投加一定的化学药剂,以使钙镁离子形成难溶性盐而沉淀或絮凝除去。常用的化学法主要有烧碱-纯碱法、石灰-纯碱法和石灰-芒硝-二氧化碳法 3 种。当然,对溶液中不含镁离子或只需除去钙离子的情况,只需投加纯碱或饱充二氧化碳(碱性条件下)即可。以上方法对去除海水中的钙镁离子同样有效。但是由于海水处理量巨大,需投入的化学品质也很大,费用较高,同时化学法往往产生数量巨大的污泥对环境造成二次污染,所以很难推广。如何降低费用并降低甚至消除对环境的二次污染,同时尽量回收其中的化学元素并将其资源化是下一步研究的重点。

俄罗斯的 Khozhainov 等^[11]通过实验室实验得出在温度 40℃ 以上, pH 11.5 时,用饱和碳化水来除去海水中的钙镁离子,可使其降至 1 mg/L,同时副产能当肥料、牙膏、建筑用原材料的碳酸钙和氢氧化钙。埃及的 Samir 等^[12]在实验室用烧碱对红海的

表层水进行了碱化处理实验,提高了透过率,且产生的污泥量少,环境友好。同时提出所需用的烧碱可利用海水用电解的方法在线产生,方法快速、清洁、经济。中国的蔡梅初^[13]提出用质量分数 0.1% 以上的难溶性钙盐为诱导晶种,以对应钠盐为沉淀剂进行诱导结晶处理海水后,其钙离子可降至 40 mg/L。马敬环等^[14]用淡化后的海水制取纳米级氢氧化镁。徐宝强等^[15]用苦卤水制备纳米氢氧化镁的研究实验,预先加入一定量的无水硫酸钠与钙离子反应生成硫酸钙沉淀,以此除去镁盐溶液中的钙离子。澳大利亚的 Sheikholeslami 等^[16]在海水反渗透前用化学沉淀和絮凝的方法除去海水中的二氧化硅、钙、镁等物质,存在钙除去不彻底、操作繁琐、沉淀易吸附有用成分、滤渣堆放带来的环境污染等问题。

4 电化学法

电化学法把电子作为试剂,是一种洁净的试剂,由于具有用途广泛和环境友好等特点被人们广泛应用于海水预处理的研究中。从电化学的角度来考虑,电极材料的选择是非常重要的,因为电极材料可以影响机制、效率和阳极反应的产品。波兰的 Rózańska 等^[17]对苦咸水用 Donnan 电渗析的方法进行了预处理实验,结果表明,采用阴膜可将原溶液中的 88% 的硫酸根和 66% 的碳酸氢根用氯根替代;采用阳膜可将 89% 的钙离子和 90% 的镁离子用钠离子替代。处理完后溶液中的可溶性盐含量将增加。中国天津科技大学的 Yi 等^[18]在实验室中采用电化学反应器对采自渤海的海水进行了预处理实验,实验数据表明,在电流密度 39.45 mA/cm²,处理时间 35 min 条件下,镁离子由 1 256.37 mg/L 降到 131.47 mg/L,钙离子由 359.70 mg/L 降到 292.58 mg/L。过程中副产氯气和氢气,生成的富含氢氧化镁的碱性污泥是一种很好的钢铁废水处理剂。

以上研究充分显示出电化学法预处理海水简捷、有效、环保,具有很大的应用前景,值得进一步深入研究。

5 萃取法

除去海水中钙、镁离子方法有多种,溶剂萃取法是一种有效的方法,具有选择性强,处理容量大,试剂消耗少,能连续操作等优点,1953 年开始用于分离海水中的盐和水。溶剂萃取法用于除去海水中的钙、镁有 2 种途径,一种是利用萃取剂除去海水中的钙、镁;另一种是利用萃取剂萃取出海水中的水,再

使溶剂与水分离得淡水。但溶剂萃取法还存在一些有待解决的问题,所以至今仍处于小试阶段。萃取法除钙镁在原油除钙及某些盐化工中应用广泛,但在海水除钙镁中的研究很少。中国山东大学的孙洵等^[19]曾以 P204 为萃取剂对海水中的钙镁离子分离进行了研究,发现在 pH、氯化钠体积分数、相比、萃取剂体积分数较高的情况下有利于钙镁的萃取;而在 pH 较低的情况下有利于两者的分离。用溶剂萃取可以有效地进行碱土金属离子间的分离,从而能使产品纯度和原料利用率大幅度提高,并可生产适合高技术领域要求的高纯产品。溶剂萃取法除钙的研究报导较少,许新等^[20]对用于除钙的萃取剂进行较详细的综述。中国科学院化工冶金研究所的许新等^[21]分别考察了二(2-乙基己基)磷酸、2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸的煤油体系对碱土金属离子的萃取行为,实验表明,3 种萃取剂都能有效地从锶钡溶液中除去钙。李坤等^[22]研究采用 D2EHPA 为萃取剂的溶剂萃取法,研究在制备高纯碳酸锶工艺中的除钙问题,实验证明,采用多级逆流萃取可以达到除去钙而制备高纯碳酸锶的目的。但是溶剂萃取法存在着成本高的问题。

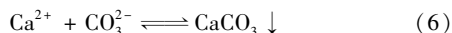
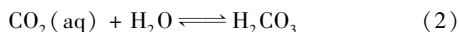
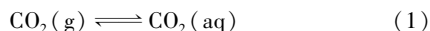
6 活性污泥法

活性污泥一般是含细菌、真菌、原生动物、后生动物和其他一些微生物的有机体,因此在活性污泥体系中,其对金属离子去除作用相当复杂。活性污泥法除钙主要是利用污泥的生物吸附作用机理或通过活性污泥降解有机磷形成磷酸盐与钙形成沉淀,从而达到去除钙离子的目的。同时,活性污泥表面带负电荷,活性污泥对钙离子的去除作用可能还有一部分静电吸附作用。

湖南工业大学的湛含辉等^[23]研究了活性污泥对回用净水中钙离子的去除,并对比了剩余活性污泥、氧化沟活性污泥和脱水污泥对钙离子的吸附情况,结果表明,用活性污泥去除钙离子可以获得较好的效果,去除量为 19 mg/g,吸附时间为 5 min。湛含辉等^[24]用活性污泥与沸石按一定比例配制成一种生物吸附剂,并在静态条件下进行了生物吸附剂对废水中钙离子的去除实验和机理探讨,结果表明,用生物吸附剂去除钙离子可以获得较好的效果,出水钙离子的质量浓度可降到 200 mg/L 以下,满足工业循环水回用要求。但由于海水中具有较高的盐分,组分复杂,许多菌种在此环境下难以存活和繁殖,此技术用于海水的脱钙处理比较困难,至今未见研究报道。

7 烟气海水脱钙法

CO₂ 溶于海水溶液中,是伴有化学反应的较为复杂的吸收,其气液平衡既要服从相平衡关系,又要服从以下化学平衡关系:



各物质的关系图可以用图 1 表示。

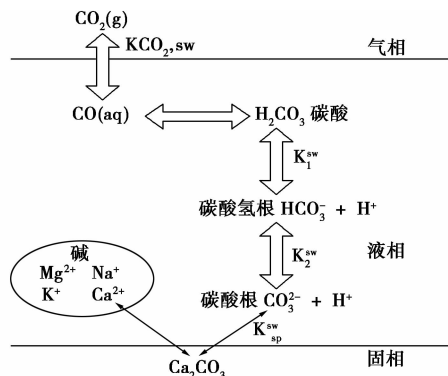


图 1 CO₂-海水体系平衡原理图

从式(1)~(6)及图 1 可以看出,pH 是控制平衡移动的关键因素。pH 越高,平衡就越向 CaCO₃ 析出方向移动。因此通过控制 pH 来达到 CO₂ 脱除海水中钙离子的方法在理论上是可行的。

笔者于 2008 年开始首次研究利用烟道气中的二氧化碳去除海水中钙镁离子。通过大量的实验工作得到了更为系统的二氧化碳-海水体系溶解度数据,研究发现,在恒定 pH 下海水体系的二氧化碳化学平衡并不符合前人所提出的计算模型,并根据实验结果和利用 Aspen 流程模拟软件首次拟合建立了适合此条件的理论计算模型;研究了海水中碳酸钙结晶动力学,建立了海水中碳酸钙成核和晶体生长动力学模型,在阐明二氧化碳在海水体系中的溶解性能和碳酸钙在海水体系中的沉淀反应机制的基础上,进行二氧化碳与海水中的钙离子进行沉淀反应条件优化研究,利用二氧化碳脱除海水中钙离子的冷模实验,利用烟道气脱除海水中钙离子的热模实验等工作,最终获得了高效、经济的海水脱钙新技术;基于液体并流板型能提高板效率的机理,结合性能优良的立体传质塔板,采用特殊的降液结构,提出了一种新型液体并流复合塔板的结构型式,开发出

适合烟气海水脱钙的新型液流并流的高效立体传质并流塔;基于气液并流操作无液泛,适合大液气比的特性,结合立体旋液式塔板能大大强化传质的机理,开发出立体旋液式并流塔,并分别将这2种塔用于烟气海水脱钙的工业实验,脱钙效率均能达到90%以上,同时建立了相应的计算模型,为工业推广提供了设计基础。该技术以烟道气作为二氧化碳的来源,用CO₂沉淀海水钙离子,研究开发出新型的立体传质并流塔和立体旋液式并流塔,并作为脱钙设备,从而构成了具有创新性和可行性的技术路线。此技术在海水淡化、海水冷却和海水综合利用等海水利用行业中具有广泛的应用前景。

8 结语

在众多海水脱钙技术中,普通离子交换法存在着对环境的二次污染且费用较昂贵,所以很难在海水除钙中推广应用。沸石价廉、易得且来源广泛,对钙离子有较高的选择性,且再生相对容易、环保,故进一步研究,极有可能使离子交换除钙方法在海水预处理中发挥较大作用。纳滤技术是一个绿色环保的有着巨大发展潜力的海水软化技术,但在工程化之前还有大量的工作要进行,特别是纳滤膜的制备和选择,以及如何减少膜表面积垢、膜表面积垢清理和再生的技术研究。化学法往往产生数量巨大的污泥对环境造成二次污染,所以很难推广。电化学法预处理海水简捷、有效、环保,具有很大的应用前景,值得进一步深入研究。溶剂萃取法具有选择性强、处理容量大、试剂消耗少、能连续操作等优点,但存在着成本高的问题。活性污泥法绿色环保,但由于海水中具有较高的盐分,组分复杂,许多菌种在此环境下难以存活和繁殖,用于海水的脱钙处理比较困难。烟气海水脱钙法以烟道气作为CO₂的来源,用以沉淀海水钙离子,以新型的立体传质并流塔和立体旋液式并流塔作为脱钙设备,构成了具有创新性和可行性的技术路线。此技术在海水淡化、海水冷却和海水综合利用等海水利用行业中具有广泛的应用前景。

参考文献

[1] Ohlemann B, Emmermann D K. Operating experience and performance data of an advanced barge-mounted VTE/VC seawater desalination plant[J]. *Desalination*, 1983, 45(2): 39-47.

[2] Tokmachev M G, Tikhonov N A, Khamizov R K. Investigation of cyclic self-sustaining ion exchange process for softening water solutions on the basis of mathematical modeling[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68(8): 1245-1252.

[3] Barba D, Di Giacomo, Evangelista F, *et al.* High temperature distillation process with sea water feed decalcification pretreatment[J]. *Desalination*, 1980, 40(3): 347-355.

[4] Entezari M H, Tahmasbi M. Water softening by combination of ultrasound and ion exchange[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(3): 356-360.

[5] Qin Chenghuan, Ma Wei. Characteristics of calcium adsorption by Ca-selectivity zeolite in fixed pH and in a range of pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(3): 540-545.

[6] Hussain A A, Nataraj S K. Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2): 321-336.

[7] Hilal N, Al-Zoubi H. Nanofiltration of magnesium chloride, sodium carbonate, and calcium sulphate in salt solutions[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 40(16): 3299-3321.

[8] Hilal N, Al-Zoubi H. Performance of nanofiltration membranes in the treatment of synthetic and real seawater[J]. *Separation Science and Technology*, 2007, 42(3): 493-515.

[9] 王玉红. 纳滤特性及其在海水软化中的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.

[10] 李晓明. 海水纳滤软化过程中膜性能演变机制研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.

[11] Khozhainov Yu M, Marcheva R T. Basic flow diagram of fractional method for oceanic water treatment with production of mineral raw material[J]. *Khimiyai Tekhnologiya Vody*, 1992, 14(4): 304-309.

[12] Samir El-Manharawy, Azza Hafez. Study of seawater alkalization as a promising RO pretreatment method[J]. *Desalination*, 2003, 153(1/2/3): 109-120.

[13] 蔡梅初. 海水单脱钙软化的处理方法: CN, 1778718A[P]. 2006-05-31.

[14] 马敬环, 周军, 孙宝红, 等. 从淡化后的海水制取纳米级氢氧化镁的工艺[J]. *化学工业与工程*, 2007, 24(5): 428-432.

[15] 徐宝强, 戴永年, 杨斌. 苦卤水制备纳米氢氧化镁的研究[J]. *云南化工*, 2005, 32(3): 7-9.

[16] Sheikholeslami R, Bright J. Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2002, 143(3): 255-267.

[17] Rózańska A, Wifiniowski J. Modification of brackish water composition by mean of donnan dialysis as pretreatment before desalination[J]. *Desalination*, 2009, 240(1/2/3): 326-332.

[18] Yi Shouzhi, Ma Yingying, Wang Xiacong, *et al.* Green chemistry: Pretreatment of seawater by a one-step electrochemical method[J]. *Desalination*, 2009, 239(1/2/3): 247-256.

[19] 孙洵, 冯素萍, 张存胜. 海水萃取除钙、镁的研究初探[J]. *山东化工*, 1997, 26(2): 5-7.

[20] 许新, 朱屯. 碱土金属溶剂萃取分离的新进展[J]. *化工进展*, 2000, 19(1): 24-27.

[21] 许新, 朱屯. 用溶剂萃取法分离提纯碱土金属[J]. *无机盐工业*, 2000, 32(4): 14-15.

[22] 李坤, 龙光明, 王树轩. D2EHPA 溶剂萃取除钙研究[J]. *盐湖研究*, 2007, 15(3): 37-41.

[23] 湛含辉, 罗彦伟, 韦小利. 活性污泥对回用净水中钙离子的去除研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(8): 10-12.

[24] 湛含辉, 罗彦伟, 韦小利. 生物吸附剂对废水中钙离子的去除试验[J]. *工业用水与废水*, 2007, 38(3): 28-31. ■