



The settling behavior of scaling ions in brine purification process by NaOH–flue gas method

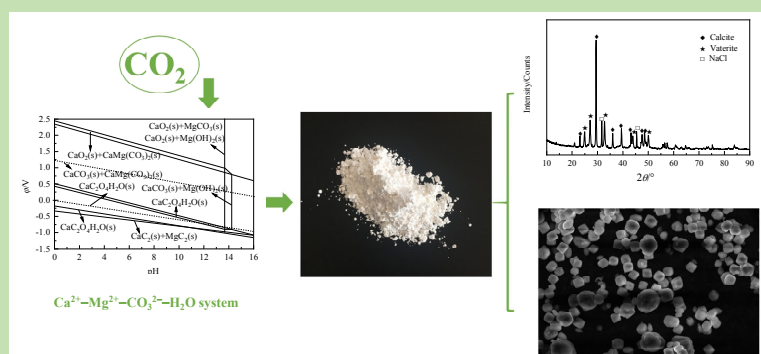
Xingguo LUO¹, Jianbo PENG², Sanqiang ZHENG¹, Mingyu ZHANG^{3*}, Xingbin LI¹,
Chang WEI¹, Zhigang DENG¹

1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

2. Yunnan Salt Industry Co., Ltd., Anning, Yunnan 650021, China

3. Yunnan Energy Research Institute Co., Ltd., Anning, Yunnan 650021, China

Abstract: The scaling ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} and CO_3^{2-}) in raw brine are easy to form calcium carbonate and calcium sulfate deposit in the process of vacuum evaporation. Because of their poor thermal conductivity and their good adherence to the walls, these mineral compounds decrease the heat transfer ratio and even shorten equipment life by corrosion. The brine purification method of NaOH–flue gas



can utilize the flue gas from a power plant and low concentration waste alkali from chlor-alkali enterprises, which has absolute advantages and broad application prospects in energy conservation and environmental protection. In order to analyze the behavior of scaling ions in the process of brine purification by NaOH–flue gas method, the experiment of brine purification by CO_2 instead of flue gas was carried out. The effects of CO_2 feeding time and pH value on the behaviors of Ca^{2+} , Mg^{2+} and CO_3^{2-} in brine were investigated. The behavior of scaling ions and the mineralogical characteristics of precipitates were studied by thermodynamic calculation (Factsage), XRD and SEM–EDS. The thermodynamic and experimental results showed that when $\text{pH}=11.5$ and CO_2 introduction time was 60 min, Ca^{2+} in raw brine was reduced to 6.0–8.0 mg/L, and Mg^{2+} concentration was reduced to 0.65 mg/L when the time was extended to 80 min. There was a linear relationship between the concentration of CO_3^{2-} and CO_2 entry time. Besides, the dissolution amount and ratio of CO_2 in brine were the largest, and the equilibrium constant (K) was the largest at the $\text{pH}=11.5$. Then, the results of XRD and SEM showed that the precipitated vaterite type of calcium carbonate crystals was obtained when the pH of the process was controlled at 9.5. When the pH value increased to 10, the crystal form of calcium carbonate transformed from vaterite to aragonite crystals, and its morphology changed from a regular spherical shape to an oval shape. When the pH was 11 or 11.5, the precipitation was a eutectic of calcium and magnesium, and the crystal form of calcium carbonate was converted from vaterite to calcite crystals, which was more thermodynamically stable.

Key words: brine purification; CO_2 ; calcium ion; magnesium ion; carbonate ion

收稿: 2019–12–31, 修回: 2020–04–10, 网络发表: 2020–04–24, Received: 2019–12–31, Revised: 2020–04–10, Published online: 2020–04–24

基金项目: 云南省科技计划科技入滇专项(编号: 2018IB030); 昆明市科技计划重点项目(编号: 2018-1-H-17215)

作者简介: 罗兴国(1992–), 男, 贵州省惠水县人, 博士, 研究方向为化工冶金, E-mail: lxgkust@163.com; 张明宇, 通讯联系人, E-mail: 642575018@qq.com.

引用格式: 罗兴国, 彭建波, 郑三强, 等. NaOH–烟道气法卤水净化中成垢离子的沉降行为. 过程工程学报, 2021, 21(2): 174–182.

Luo X G, Peng J B, Zheng S Q, et al. The settling behavior of scaling ions in brine purification process by NaOH–flue gas method (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 174–182, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220002.

NaOH-烟道气法卤水净化中成垢离子的沉降行为

罗兴国¹, 彭建波², 郑三强¹, 张明宇^{3*}, 李兴彬¹, 魏 昶¹, 邓志敢¹

1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

2. 云南省盐业有限公司, 云南 安宁 650021

3. 云南省能源研究院有限公司, 云南 安宁 650021

摘 要: 卤水中的成垢离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 等)在真空蒸发浓缩过程中易形成低热力学活性和强吸附性的碳酸钙和硫酸钙垢层,降低换热管传热效率。NaOH-烟道气法卤水净化可利用电厂废气-烟道气以及氯碱厂低浓度的废碱,在节能环保方面具有绝对的优势和广阔的前景。为研究 NaOH-烟道气法卤水净化过程中成垢离子的沉降行为规律,采用 CO_2 替代烟道气开展卤水净化实验研究。采用 Factsage 热力学软件、XRD 和 SEM-EDS 等分析手段探究了不同 CO_2 通入时间和 pH 值对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 沉降行为的影响及所得沉淀物的矿物学特征。结果表明,当控制 pH=11.5, CO_2 通入时间 60 min 时,可将卤水中的 Ca^{2+} 浓度降低至 6.0~8.0 mg/L,延长沉降时间至 80 min, Mg^{2+} 浓度可降低至 0.65 mg/L。此外,该 pH 值条件下沉淀反应的平衡常数最大,钙、镁的净化效果较其他 pH 条件下更佳。控制过程 pH=9.5 时,所得沉淀物为球霏石(Vaterite)型碳酸钙晶体;当 pH 升至 10,碳酸钙的晶型由球霏石转化为霏石型(Aragonite)晶体,其形貌由规则的球形转变为椭圆形;当 pH=11 和 11.5 时,沉淀物为钙和镁的共晶体,碳酸钙的晶型由球霏石转换为热力学更加稳定的方解石型(Calcite)晶体。

关键词: 卤水净化; CO_2 ; 钙离子; 镁离子; 碳酸根离子

中图分类号: X383

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0174-09

1 前 言

盐是人类日常生活和化工业中的重要组成部分,制盐工业在国民经济中占重要地位^[1]。制盐工业的发展可分为蒸发卤水制盐、日晒制盐和真空制盐三个阶段,其中,真空制盐是现代制盐的主流工艺^[2]。蒸发系统换热器的换热效率是影响真空制盐系统能耗及设备正常运行的主要因素,换热效率与卤水中钙、镁离子的沉积结垢息息相关^[3,4]。因此,研究真空制盐系统循环母液中成垢离子的沉降行为对降低换热器的成垢速率具有重要理论指导意义和实用价值。

垢是化工工业及湿法冶金过程中的必然产物,其来源主要为溶液中所含的微溶性物质析出结晶形成垢层、固体悬浮物沉积形成的沉淀物、输送管道腐蚀形成的锈垢或腐蚀垢^[5]、微生物分泌的黏性物质形成的生物黏泥^[6,7]。真空制盐换热器结垢由水中不溶物在高温下结晶析出和固体悬浮物引起,主要为 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 垢。因此,在真空制盐工业中为缓解因装置结垢延长生产周期,通常在卤水蒸发结晶前对其进行净化处理。

目前,国内盐硝联产工艺卤水净化技术多采用石灰-纯碱法、烧碱-纯碱法、石灰-烟道气法和烧碱-烟道气法^[8,9]。以上四种方法各有优缺点,对于石灰-烧碱法,石灰价格低廉,过程产生的石灰乳具有很好的助沉作

用,但净化过程产生废渣给环保带来了潜在的风险^[10];烧碱-纯碱法最大的优点是净化速度快、渣量少,可满足大型盐硝联产装置的生产需求且装置投资和耗能较少,缺点是净化效果波动较大,且烧碱价格昂贵^[11];对于石灰-烟道气法和烧碱-烟道气法而言,其运行成本较烧碱-纯碱法低,综合能耗低,可利用工业产生的烟道气,对环保十分有利,成为了盐硝联产装置卤水净化工艺的发展方向^[12-14]。

在真空制盐行业,蒸汽系统锅炉燃烧产生的烟道废气中含一定的 CO_2 (约 10%)^[15],经除尘脱硫处理后可直接进入卤水净化系统与烧碱发生碳化反应生成碳酸钠,减少温室气体排放的同时,还可大幅降低纯碱的消耗量。但净化过程中成垢离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 的沉降行为研究相对欠缺。本工作以工业级 CO_2 代替烟道气,通过采用热力学计算、SEM-EDS 及 XRD 等技术手段研究了 NaOH- CO_2 法卤水净化过程中成垢离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 的沉降行为规律并优化卤水净化工艺参数,为 NaOH-烟道气法的工业化应用提供理论指导基础。

2 实 验

2.1 材料与试剂

钙羧酸和铬黑 T 指示剂(分析纯,天津恒兴化学试剂制造有限公司), CO_2 气体[工业级,梅塞尔格里斯海

姆(昆明)气体产品有限公司], NaOH(分析纯, 天津恒兴化学试剂制造有限公司), 实验所用的制盐卤水由云南盐业昆明盐矿有限公司提供。采用 EDTA 络合滴定法、双指示剂法、氯化银沉淀滴定法测定原卤中的 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 及原卤中主要成分 Na_2SO_4 和 NaCl 的浓度, 结果见表 1。由表可知, 原卤中除 NaCl 和 Na_2SO_4 外, 成垢离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度分别为 462.1、24.02 和 139.49 mg/L。

表 1 制盐卤水中主要的化学成分及其浓度

Table 1 Main chemical component and content in the raw brine

Component	NaCl	Na_2SO_4	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-
Concentration/(mg/L)	303.36 g/L	21.51 g/L	462.1	24.02	0	139.49

2.2 实验设备与分析仪器

LZB-2 型玻璃转子流量计(淮安森菱仪表有限公司), SH1C-60 开启搅拌器(江苏大地自动仪器厂), HH-S26S 恒温水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂), PhS-5C 型电位 pH 计(上海雷磁仪器有限公司), Rigaku D/max2200 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), WFX-100B 原子吸收分光光度计(北京瑞丽分析仪器有限公司), WP-UP-1810 型实验室超纯水机(四川沃特水处理设备有限公司), Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司), 多种规格的玻璃器皿、烧杯、量筒、移液管等(天津市天波玻璃仪器有限公司)。

2.3 实验方法

按实验方案用量筒量取 1000 mL 的原卤于三口烧瓶中, 缓慢加入 NaOH 调节卤水 pH 至实验设定值, 将装有料液的三口烧瓶置于已预设实验温度的恒温水浴锅中, 开启搅拌器并调节至实验所需的搅拌速度 800 r/min, 以通入 CO_2 的时刻为起点开始计时, 并在预定时刻结束实验。实验过程用玻璃转子流量计稳定控制 CO_2 的通入量。实验结束用砂芯过滤器过滤固液, 渣样在 50°C 下恒温烘干 12 h, 对沉淀物进行 SEM-EDS, XRD 和化学法检测其主要化学成分, 实验装置如图 1 所示。

NaOH-烟道气法卤水净化模拟实验过程中, 通过玻璃转子流量计控制 CO_2 流量, 以 $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流速向实验装置中通入 CO_2 。 CO_2 在卤水中的溶解量和溶解速度对气体的利用率和净化效果的影响极为明显。根据前期大量探索实验和理论分析(以卤水中钙含量和 NaOH 苛化反应沉淀镁所需 CO_2 的量为标准, 计算 CO_2 在实验时间内的通入速率), 为保证卤水的净化效果, 此时 CO_2 的通入速率大于理论通入速率。

通入的 CO_2 并未完全反应, 实验达到设定时间后, CO_2 大都参与了反应, 除此之外, CO_2 还有两个去向: 反应装置内含一部分未溶解的 CO_2 ; 另一部分 CO_2 虽溶解在卤水中, 但没有参与反应。因此, 对降低溶液中 CO_2 残留量、提高 CO_2 总利用率的问题还有待进一步研究。

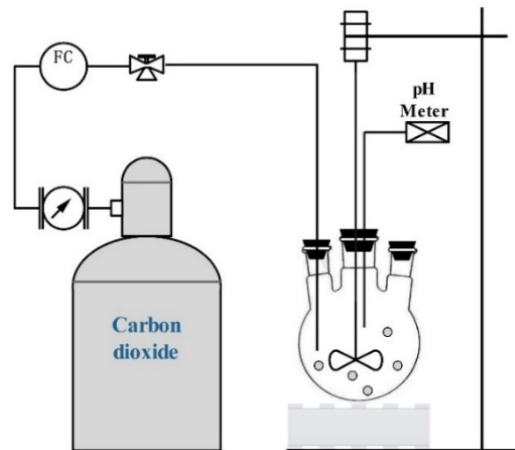
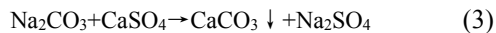
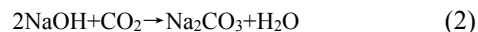


图 1 NaOH- CO_2 法卤水净化实验装置图

Fig.1 Drawing of experimental device for brine purification by NaOH- CO_2 method

2.4 实验原理

NaOH- CO_2 法的原理为 NaOH 与卤水中的 Mg^{2+} 发生沉淀反应, 见式(1), 生成低溶解度的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。余下的 NaOH 和 CO_2 发生碳化反应生成 Na_2CO_3 , 见式(2)。碳化反应生成的 Na_2CO_3 与卤水中 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 沉淀, 见式(3)。不同温度下 CO_2 在水溶液中的溶解度如表 2^[8]所示。根据总碱度^[16]和 pH 值计算水溶液中 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的分布, 结果如图 2 所示。



由表 2^[8]可知, 标准大气压下 CO_2 在水中的溶解度受温度的影响较敏感。随温度升高, 溶解度迅速下降, 因此, 高温条件不利于 CO_2 的吸收和利用。低于 10°C 时, CO_2 溶解度过大, 易生成 HCO_3^- , 并与 Ca^{2+} 离子结合生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 不利于卤水净化。因此, NaOH- CO_2 法卤水净化工艺的适宜温度为 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。由图 2 可知, 水溶液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 受 pH 的影响较明显。pH 值降低, CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- , 最终转化为 H_2CO_3 ; 当 $\text{pH}=9\sim 10$

时, CO_3^{2-} 转变曲线的斜率最大, 因而在此 pH 范围内, CO_2 的溶解速率和转化率最高; 当 $\text{pH}=12$ 时, 溶液中的 HCO_3^- 全部转化为 CO_3^{2-} 。因此, 在净化过程中应维持 $\text{pH}\approx 12$, 可达最佳净化效果。

表2 CO_2 在标准大气压下的溶解度^[8]Table 2 Solubility of CO_2 at standard atmospheric pressure^[8]

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
Solubility/ (g/100 g H_2O)	0.33	0.23	0.16	0.14	0.12	0.07	0.05

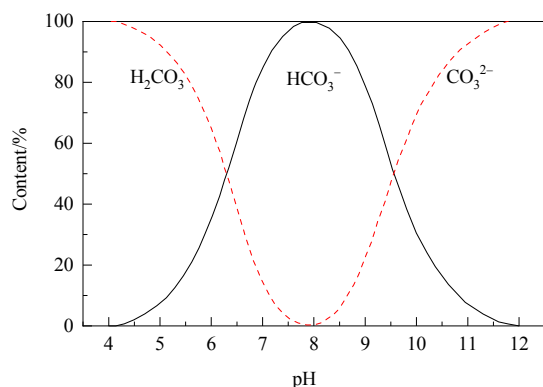
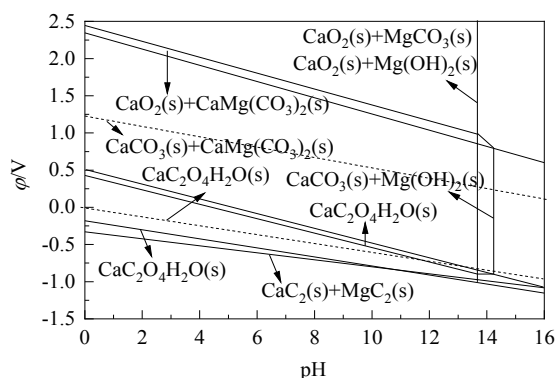


图2 不同 pH 值下水溶液中碳酸的分布

Fig.2 Distribution of carbonic acid in aqueous solution under different pH values

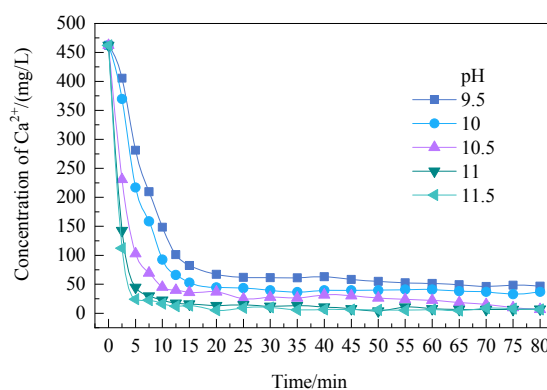
通过 Factsage 热力学软件计算并绘制 Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_3^{2-} - H_2O 体系在 25°C 下的电位 pH 图, 结果如图 3 所示。由图可知, 当 $\text{pH}<12$, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 结合生成 CaCO_3 及钙镁共晶体 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 。当 NaOH 浓度增高, 主要生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

图3 Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_3^{2-} - H_2O 体系的 ϕ -pH 图Fig.3 ϕ -pH diagram for Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_3^{2-} - H_2O system

3.1 Ca^{2+} 浓度随 CO_2 通入时间的变化规律

为探究 CO_2 通入时间对卤水中 Ca^{2+} 净化效果的影响, 实验在温度 25°C 、 CO_2 流量 $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ 、不同 pH 值的条件下, 考察 Ca^{2+} 浓度随时间和 pH 值的变化情况, 结果如图 4 所示。由图可知, 在 CO_2 通入量不变的条件下, 过程控制的 pH 对净化效果有明显差异。过程控制 pH 越高, Ca^{2+} 达到平衡的时间越短, 净化效果越明显。其原因是 pH 升高使更多的 NaOH 与 CO_2 反应生成 Na_2CO_3 , 结合 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀。当 CO_2 的通入时间由 5 min 升至 60 min, pH 值由 9.5 升至 11.5 时, Ca^{2+} 均得到有效脱除。由此可得, CO_2 的通入时间对卤水中钙离子的净化效果的影响较明显。因此, 继续延长 CO_2 的通入时间, 过程控制 $\text{pH}=11.5$, 料液中 Ca^{2+} 浓度可降至 7 mg/L 以下。

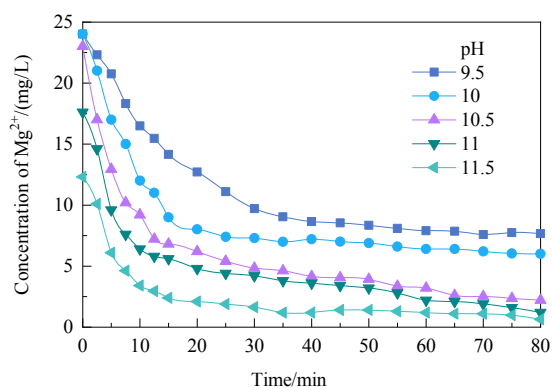
综上所述, 采用 NaOH- CO_2 法卤水净化工艺时, 通过添加 NaOH 调节卤水 $\text{pH}=11.5$, CO_2 通入时间为 60 min, 可将卤水中的钙离子浓度降低至 $6.0\sim 8.0 \text{ mg/L}$ 。

图4 不同 CO_2 通入时间下 Ca^{2+} 浓度变化规律Fig.4 Changes of Ca^{2+} concentration under different CO_2 entry times

3.2 Mg^{2+} 浓度随 CO_2 通入时间的变化规律

为探究 CO_2 通入时间对卤水中 Mg^{2+} 净化效果的影响, 实验在温度 25°C 、 CO_2 流量 $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ 、不同 pH 值的条件下, 考察 Mg^{2+} 浓度随时间和 pH 值的变化情况, 结果如图 5 所示。由图可知, 调节不同初始浓度时(未通入 CO_2 时), 卤水中的 Mg^{2+} 的初始浓度随 pH 升高而降低; 净化过程中(开始通入 CO_2 记), Mg^{2+} 浓度达到最低平衡浓度所需的时间与 pH 值成反比。由此表明, 料液中 Mg^{2+} 的浓度受 CO_2 通入时间的影响较小, 但受 pH 值的影响较大。当 CO_2 的通入时间为 80 min, $\text{pH}=11.5$ 时, Mg^{2+} 浓度可降低至 0.65 mg/L 。其原因可用图 3 进行解释, 净化过程中 Mg^{2+} 主要以 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 两

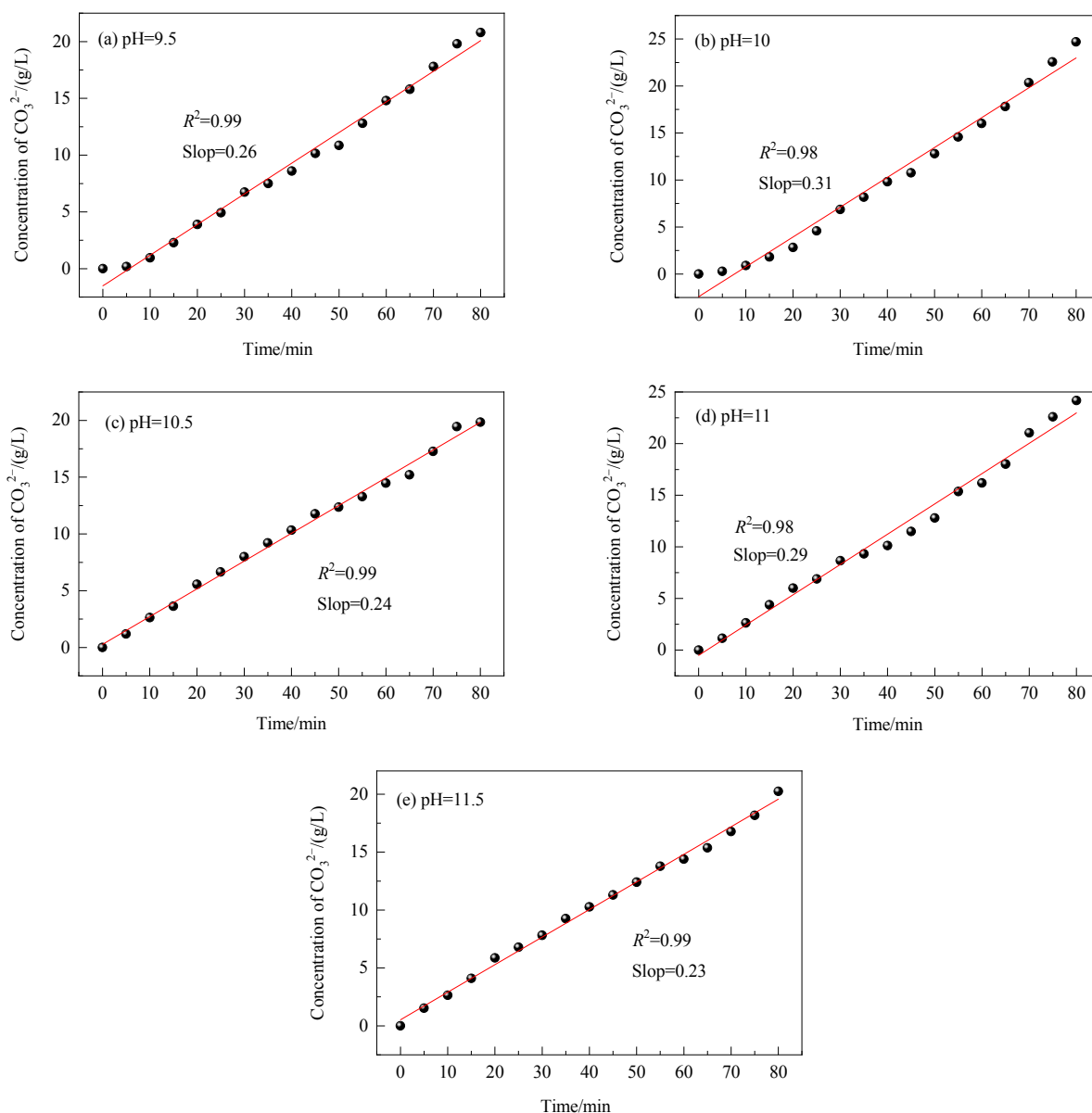
3 结果与讨论

图 5 不同 CO_2 通入时间下 Mg^{2+} 浓度变化规律Fig.5 Changing of Mg^{2+} concentration under different CO_2 entry times

种形式沉淀析出。当过程控制 pH 值越高, 卤水中 CO_3^{2-} 和 OH^- 的浓度越高, 因此卤水中 Mg^{2+} 的脱除效果就越好。综上所述, 采用 NaOH- CO_2 法卤水法净化工艺时, 过程控制卤水 pH 值至 11.5, CO_2 通入时间为 80 min, 可将料液中的 Mg^{2+} 浓度降至 0.65 mg/L。

3.3 CO_3^{2-} 浓度随 CO_2 通入时间的变化规律

实验温度 $25^\circ C$ 时, 过程通过添加 NaOH 控制不同的 pH 值, 采用连续通入 CO_2 方式使 NaOH 发生碳化反应除去 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 气体流量稳定在 $0.04 m^3/h$ 。考察了不同 pH 值条件下, 卤水中 CO_3^{2-} 浓度的变化情况, 结果如图 6 所示。通过对不同 pH 下 CO_3^{2-} 浓度数据进行线性拟合, 结果表明, 各 pH 条件下溶液中 CO_3^{2-} 的浓度均

图 6 不同 CO_2 通入时间下碳酸根浓度变化规律Fig.6 Changes of CO_3^{2-} concentration under different CO_2 entry times

与 CO₂ 的通入时间呈线性关系, 但各 CO₃²⁻ 浓度曲线的斜率存在一定差异。表明在不同 pH 条件下, CO₂ 在溶液中的溶解量与溶解速率存在一定的差异。由图 7 可知, 当过程控制 pH=10, 溶液中 CO₃²⁻ 浓度与 CO₂ 通入时间关系变化直线斜率最高, 表明该 pH 条件下 CO₂ 在卤水中的溶解速率最快。此结论与热力学计算结果(见图 2)相一致。此外, 在 CO₂ 通入时间相等的情况下, 过程 pH=10 时, 卤水中 CO₃²⁻ 的浓度可富集至约 25 g/L。同时, 以浓度曲线的斜率表征 CO₂ 在卤水中的溶解量和溶解速率。结果表明, 其溶解量和溶解速率与 pH 值呈非线性关系, 存在明显的波动现象, 证实 pH 值对 CO₂ 溶解量和溶解速率的影响较敏感。

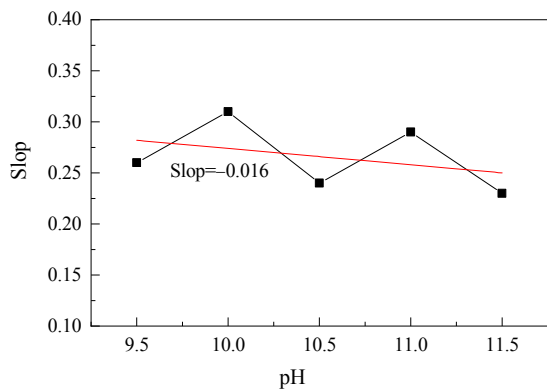
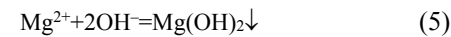
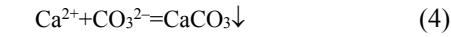


图 7 过程控制不同 pH 下 CO₂ 的溶解速率
Fig.7 Dissolution rates of CO₂ under different pH values

3.4 成垢离子净化效果分析

由图 4 和 5 知, 当 CO₂ 通入时间为 60 min, 不同 pH 下钙、镁离子的沉淀反应均能达到平衡。因此, 可根据沉淀反应的反应物及生成物的系数和吉布斯自由能求算反应的平衡常数(K), 用平衡常数表征钙、镁离子的净化效果。对于 CaCO₃ 和 Mg(OH)₂ 的沉淀反应有:



$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \tag{6}$$

$$K_1 = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} \tag{7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2} \tag{8}$$

根据式(4)~(8)求取不同 pH 下钙、镁离子沉淀反应

[式(4)和(5)]的标准平衡常数, 分别为 $K_1^0=1.04$, $K_2^0=1.06$ 。根据实际实验过程中沉淀反应达到平衡时的离子浓度计算反应平衡常数, 结果如表 3 所示。

表 3 不同 pH 下沉淀反应的平衡常数(K)
Table 3 Equilibrium constant (K) of reaction under different pH values

pH	9.5	10	10.5	11	11.5
K_1	1.32×10^{-3}	1.53×10^{-3}	3.08×10^{-3}	7.80×10^{-3}	1.05×10^{-2}
K_2	1.26×10^{18}	1.56×10^{19}	3.11×10^{20}	4.53×10^{21}	8.33×10^{22}

由表可知, 不同 pH 值下钙、镁离子沉淀反应达到平衡时的平衡常数相差较大, 表明 pH 值对卤水中钙、镁离子净化效果的影响较明显。换言之, 卤水中钙、镁的净化程度受 pH 的限制较敏感。随 pH 值增大, K 值明显提升。当 pH=11.5 时, K₁ 和 K₂ 均达到最大值。因此, 当 pH=11.5 时, 钙、镁的净化效果较其他 pH 条件下更佳。在此 pH 值下, 可看出平衡常数 $K_1 < K_1^0$, $K_2 > K_2^0$ 。由此可知, 当 pH=11.5 时, CO₂ 通入时间为 60 min 时, 钙的沉淀反应已经平衡, 镁的沉淀反应未达到平衡, 因此需延长 CO₂ 的通入时间以使镁的净化达最佳。这一结果与图 5 的结果一致。

3.5 烧碱-CO₂ 法卤水净化垢泥的物相分析

3.5.1 垢泥的主要成分及物相分析

在不同实验条件下所得沉淀物中钙、镁的质量百分含量见表 4, XRD 检测结果如图 8 所示。由表 4 可得, 不同 pH 下所得的沉淀物中钙和镁的含量相差较大, 但下降或上升趋势并不明显。结合图 8 分析可知, 当过程控制 pH=9.5 和 10 时, 此时添加的 NaOH 大部分与通入的 CO₂ 发生碳化反应生成碳酸钠, CO₃²⁻ 与 Ca²⁺ 结合生成 CaCO₃ 沉淀。因此, 产生的沉淀物主要以 CaCO₃ 和 NaCl 为主, 此时沉淀的 CaCO₃ 为球霏石(六边形结构)和霏石型(斜方晶系); 当过程控制 pH=11 和 11.5 时, 过程中添加的 NaOH 除与 CO₂ 发生反应外, 剩余的 NaOH 参与了 Mg²⁺ 的沉淀反应, 因此 XRD 谱中出现了钙、镁共晶体的衍射峰, 此时沉淀的 CaCO₃ 属方解石型晶体(菱形结构)。在 CaCO₃ 晶体生长过程中, 球霏石是 CaCO₃ 饱和溶液中最初形成的, 随 pH 值增大逐步转变成方解石型晶体^[17,18]。

表 4 不同 pH 值下沉淀物钙镁含量
Table 4 The content of calcium and magnesium in precipitation under different pH values

pH	9.5	10	11	11.5
Content of Ca/wt%	41.31	35.14	41.73	39.48
Content of Mg/wt%	2.37	0.93	2.77	2.90

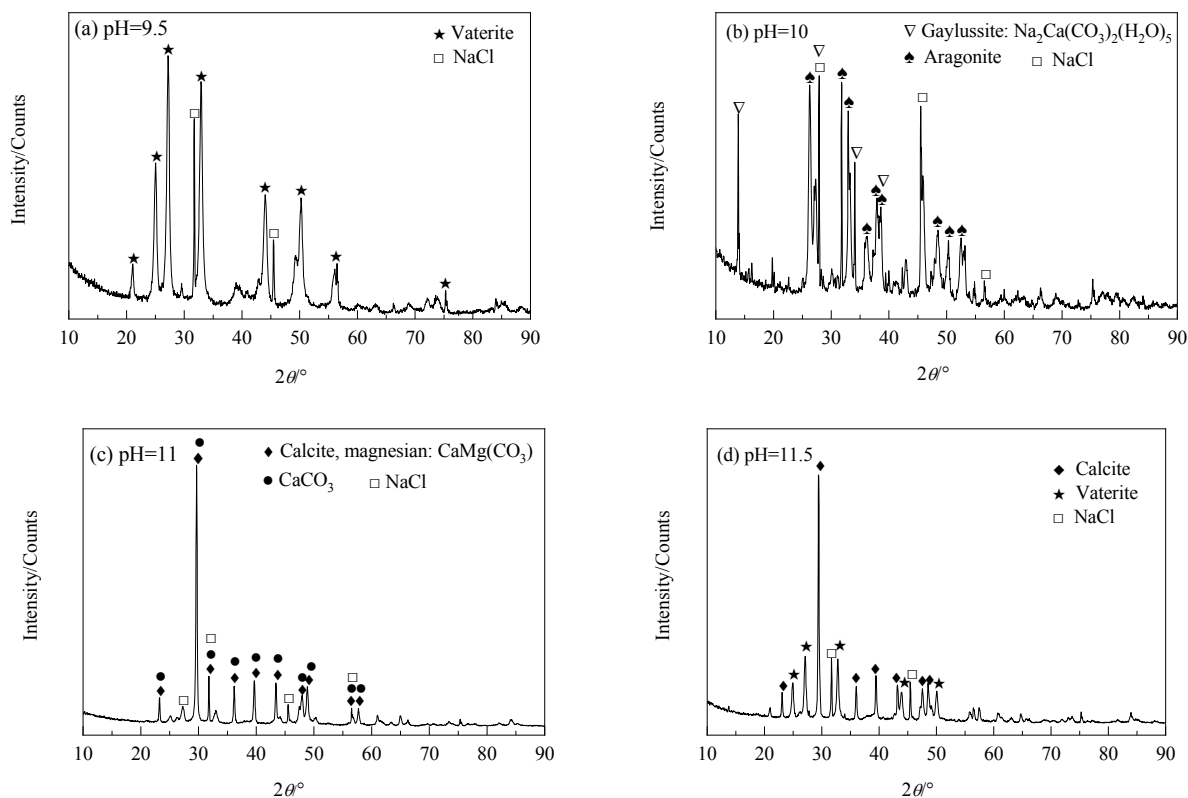


图 8 不同 pH 值下沉淀物的 XRD 谱
Fig.8 XRD patterns of precipitation under different pH values

3.5.2 沉淀物的形貌分析

图 9 为过程采用 NaOH 控制 pH 值所得沉淀物的 SEM 图和 EDS 谱。由图可知, 不同 pH 下所得沉淀物的形貌有明显差别。当过程控制卤水 pH=9.5 时, 沉淀物颗粒晶型为规则的球形。结合 XRD(图 8)和 EDS 可进一步证实, 所得沉淀物为 CaCO_3 ; 当过程控制卤水 pH=10 时, 发现沉淀物的晶型发生明显转变, 此时晶型为椭圆形。通过 EDS 图谱证实, 图 9 中 Part 2 的主要成分为 O, Ca 和 C。因此, 可推断此时晶体为碳酸钙的另一种晶型; 当过程控制卤水 pH=11 时, SEM 图表明, 沉淀物的晶型转为规则的正四面体晶型。通过 EDS 能谱判断其成分, 此时的晶体的主要成分为氧 O, Ca, C 和 Mg。结合烧碱- CO_2 净化法的原理和 Part 3, Part 4 的 EDS 能谱可知, 沉淀物为钙、镁的共晶体, EDS 检测结果与 XRD 结果一致。

综上所述, 当过程控制 pH=9.5 时, 结合 XRD 和 SEM-EDS 分析可知, 所得沉淀物的晶型为规则的球形, 属球霏石型碳酸钙; 当过程控制 pH=10, 碳酸钙的晶型由规则的球形转变为椭圆形, 为霏石型碳酸钙晶体; 当过程控制 pH=11 和 11.5 时, 沉淀物为钙、镁的共晶体, 属方解石型碳酸钙晶体。

4 结 论

为研究 NaOH-烟道气法卤水净化过程中成垢离子的沉降行为规律, 采用 CO_2 替代烟道气开展卤水净化实验。通过热力学计算、XRD 和 SEM-EDS 等分析手段探究了不同 CO_2 通入时间和 pH 值对卤水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 沉降行为的影响及沉淀物的矿物学特征, 得出以下结论:

(1) 烧碱- CO_2 法卤水净化实验研究过程中, 通过 NaOH 调节卤水 pH=11.5, CO_2 通入时间 60 min 时, 可将卤水中的 Ca^{2+} 降低至 6.0~8.0 mg/L。延长至 80 min, Mg^{2+} 浓度降低至 0.65 mg/L, 卤水的净化效果可达最佳。

(2) 溶液中 CO_3^{2-} 的浓度与 CO_2 通入时间呈线性关系。当过程控制 pH=10 时, CO_2 在卤水中的溶解量和溶解速率最高; pH=11.5 时, 沉淀反应的平衡常数较其他 pH 条件下高, 净化效果更佳。

(3) 当 pH 由 9.5 升至 10 时, 碳酸钙的晶型由球霏石转化为霏石型晶体, 其形貌由规则的球形转变为椭圆形; 当 pH 大于 11 时, 沉淀物为钙和镁的共晶体, 碳酸钙的晶型由球霏石转换为热力学更加稳定的方解石型晶体。

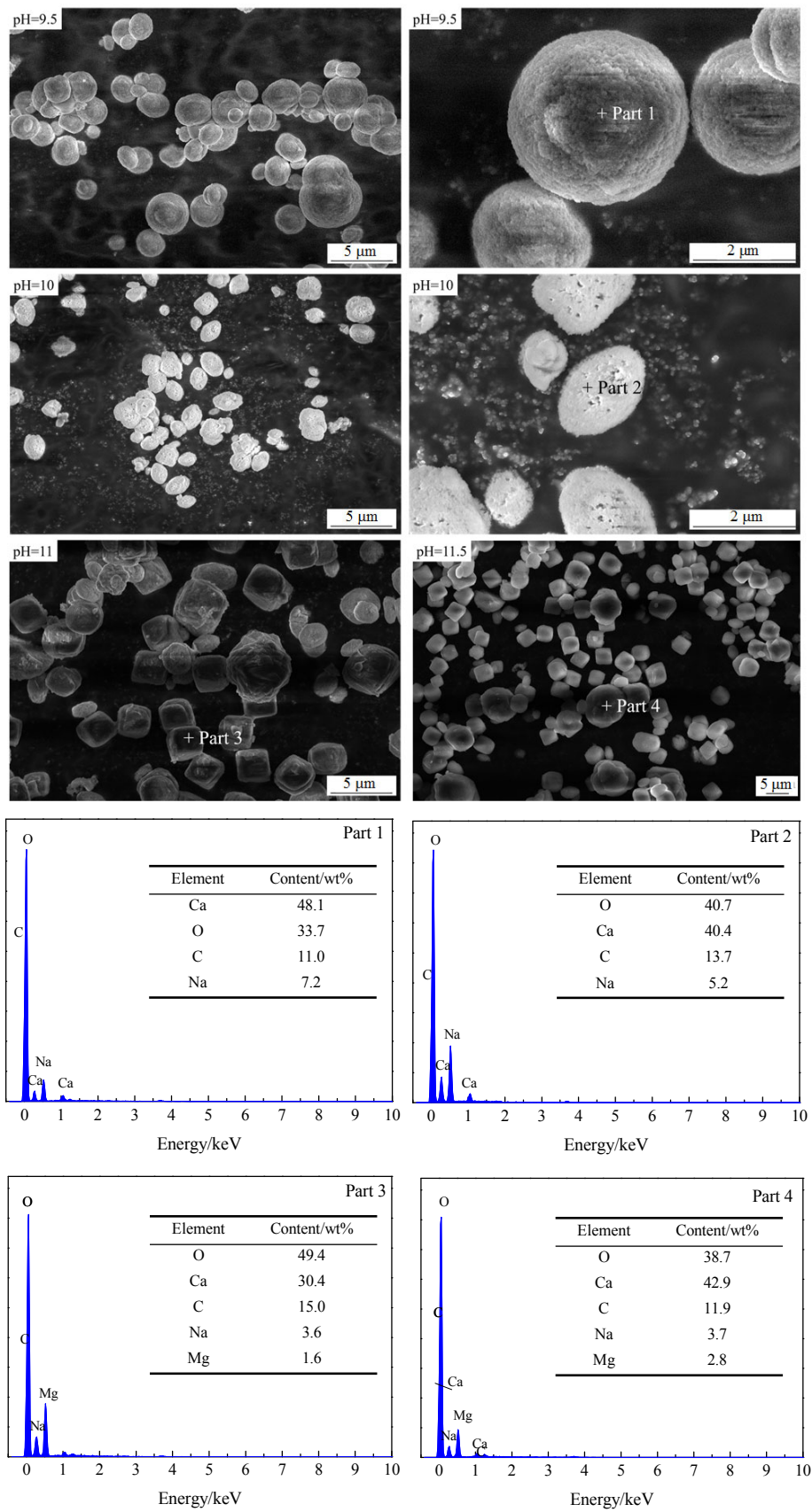


图 9 不同 pH 值下沉淀物的 SEM 图和 EDS 谱
Fig.9 SEM images and EDS patterns of precipitation under different pH values

参考文献

- [1] 罗大忠. 真空制盐发展概况及工艺述评(续) [J]. 中国井矿盐, 2001, 32(1): 7-9.
Luo D Z. Development and technology review of vacuum salt production [J]. China Well and Rock Salt, 2001, 32(1): 7-9.
- [2] 万建军. 中国制盐工业发展现状及未来趋势 [J]. 盐科学与化工, 2013, 42(2): 1-3.
Wan J J. Current status and future trend of Chinese salt production industry [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2013, 42(2): 1-3.
- [3] Tang Y M, Yang W Z, Yin X S, et al. Investigation of CaCO_3 scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP [J]. Desalination, 2008, 228(1): 55-60.
- [4] Shanmukha P G, Subramanian V K. Polymorphism in CaCO_3 —effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt) [J]. Desalination, 2012, 297: 38-47.
- [5] Zhu T Z, Wang L D, Sun W, et al. The role of corrosion inhibition in the mitigation of CaCO_3 scaling on steel surface [J]. Corrosion Science, 2018, 140: 182-195.
- [6] Nasser W N A, Salhi F H A. Scaling and aggregation kinetics determination of calcium carbonate using inline technique [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 86: 70-77.
- [7] 王勇, 莫弘, 谢佳俊. 蓬莱盐化真空制盐系统结垢及防垢探究 [J]. 中国井矿盐, 2017, 48(6): 4-6.
Wang Y, Mo H, Xie J J. Research on scaling and scale prevention of vacuum salt making system of Penglai salt and chemical [J]. China Well and Rock Salt, 2017, 48(6): 4-6.
- [8] 杨文俊, 杨云, 杨丽梅, 等. “石灰-烟道气法”卤水净化之试验研究 [J]. 中国井矿盐, 2007, 38(5): 29-31.
Yang W J, Yang Y, Yang L M, et al. Experimental study on brine purification with “lime-flue gas” process [J]. China Well and Rock Salt, 2007, 38(5): 29-31.
- [9] 杨文俊, 杨炳鑫. 昆明盐矿卤水净化改造及钙镁泥处理方案 [J]. 中国井矿盐, 2000, (4): 29-31.
Yang W J, Yang B X. Measures of brine purify and calcium, magnesium mud treatment in the Kunming salt mine [J]. China Well and Rock Salt, 2000, (4): 29-31.
- [10] 李彩虹, 王少青, 王佩佩, 等. 吉兰泰盐湖卤水净化除杂工艺研究 [J]. 盐科学与化工, 2010, 39(5): 1-3.
Li C H, Wang S Q, Wang P P, et al. Study on the process for removing impurities from brine of Jilantai Salt Lake [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2010, 39(5): 1-3.
- [11] 杨云. “烧碱-纯碱法”代替“石灰-纯碱法”卤水净化初探 [J]. 中国井矿盐, 2006, 37(6): 21-23.
Yang Y. Brief discussion on the replacement of “lime-soda ash” process with “caustic soda-soda ash” process in brine purification [J]. China Well and Rock Salt, 2006, 37(6): 21-23.
- [12] 宋礼慧, 张大成, 刘东红. 石灰-烟道气法卤水净化工艺碳化反应的试验研究 [J]. 盐业与化工, 2010, 39(1): 24-26.
Song L H, Zhang D C, Liu D H. Experimental study on carbonization reaction of brine purification with “lime-flue gas” process [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2010, 39(1): 24-26.
- [13] 杨卫, 焦临德. 石灰-烟道气法净化卤水在湘衡盐化的应用 [J]. 盐科学与化工, 2013, 42(2): 40-42.
Yang W, Jiao L D. Application of brine purification with lime-flue gas method in Xiangtan Salt Chemical Co., Ltd. [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2013, 42(2): 40-42.
- [14] 万建军, 刘东红, 靳志玲. 石灰-烟道气法卤水净化工艺 [J]. 盐业与化工, 2010, 39(2): 34-37.
Wan J J, Liu D H, Jin Z L. Lime and flue gas technology of brine purification process principle [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2010, 39(2): 34-37.
- [15] 陈留平, 姚金华, 赵营峰, 等. 烧碱-烟道气法卤水净化之试验研究 [J]. 现代盐化工, 2014, (3): 10-13.
- [16] 汤鸿霄. 碳酸平衡和 pH 调整计算(下) [J]. 环境科学, 1979, (6): 19-26.
- [17] Ketrane R, Saidani B, Gil O, et al. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration [J]. Desalination, 2009, 249(3): 1397-1404.
- [18] Mamoli F, Dalas E. Calcium carbonate overgrowth on elastin substrate [J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 204: 369-375.