



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102001763 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010507614.0

(22) 申请日 2010.10.15

(71) 申请人 天津欧纳海洋科技发展有限公司
地址 300452 天津市开发区第二大街 3 号
A-419 号

(72) 发明人 马敬环

(74) 专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司
12207

代理人 王小静

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

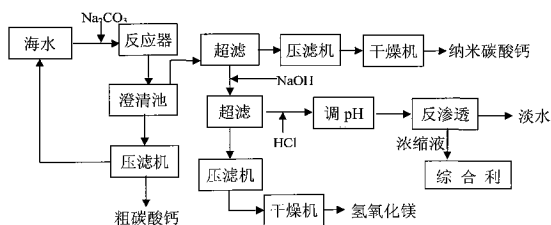
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

海水脱硬预处理淡化的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种海水脱硬预处理淡化的生产方法。海水采用化学法与超、微滤膜法结合提取碳酸钙、氢氧化镁，提取钙、镁离子后的海水，经淡化产生淡水的同时，所产浓盐水供综合利用。本发明通过海水提钙、提镁脱硬预处理后，淡化过程无须添加阻垢剂，不但淡水回收率反渗透法可达 60% 以上，蒸馏法可达 80% 以上，预处理过程中可副产纳米级碳酸钙和纳米级氢氧化镁产品，淡化后浓盐水可以高附加值产品形式综合利用，极大地降低了海水淡化的投资和运行成本，是一典型的低碳、绿色、循环经济海水淡化技术。



1. 一种海水脱硬预处理淡化的生产方法,其特征在于它包括下述步骤:
 - 1) 采用海水淡化后的海水为原料,加入沉淀剂碳酸盐提钙,搅拌下反应,形成碳酸钙沉淀,静止,沉降、澄清,上清液用超滤膜过滤;
 - 2) 碳酸钙后的超滤膜透过液海水与氢氧化钠溶液混合反应,进一步提镁或淡化,
 - 3) 提镁后的海水经超滤膜过滤,浓缩,回收纳米级碳酸钙;
 - 4) 超滤膜透过液海水加盐酸调整 pH 值,再经淡化装置淡化,产生淡水和浓盐水。
2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的提镁的条件:除钙后海水加入沉淀剂氢氧化钠,转速为 50 ~ 200r/min 的速度搅拌下反应 0.1-5h,形成氢氧化镁沉淀,静止 3 ~ 24h,沉降、澄清、上清液进入超滤膜分离,超滤膜透过液供淡化。
3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 1) 所述的碳酸钠与海水中钙的浓度的摩尔比是 :1.1 ~ 2.0 : 1,碳酸钠的浓度是 0.1 ~ 10.0mol/L。
4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 2) 所述的提钙后的海水中钙离子的浓度是 0.01 ~ 0.30g/L。
5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 2) 所述的氢氧化钠溶液浓度 1.0 ~ 10.0mol/L。
6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 2) 所述的氢氧化钠与提钙后的海水中镁离子的浓度的摩尔比是 :1.05 ~ 2.0 : 0.5。
7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 3) 所述的提镁后海水中钙离子浓度小于 15mg/L,镁离子浓度小于 15mg/L。
8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 4) 提镁后海水,加入盐酸调整 pH 值至 7.5 ~ 8.5 后供淡化,淡化方法是反渗透膜法淡化或蒸馏法淡化。
9. 按照权利要求 1-8 任一项所述的方法,其特征在于所述的超滤膜为陶瓷超滤膜,膜面流速为 0.1 ~ 4 米 / 秒,回流量为 15 ~ 60%。
10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的碳酸钙的沉降时间控制在 3 ~ 48 小时。

海水脱硬预处理淡化的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种海水脱硬预处理淡化的生产方法。具体说,海水采用化学法与超、微滤膜法结合提取碳酸钙、氢氧化镁,提取钙、镁离子后的海水,经淡化产生淡水的同时,所产浓盐水供综合利用。本发明海水通过脱去钙、镁离子(脱硬)预处理后,淡化过程无须添加阻垢剂,不但淡水回收率反渗透法可达60%以上,蒸馏法可达80%以上,预处理过程中可副产纳米级碳酸钙和纳米级氢氧化镁产品,淡化后浓盐水可以高附加值产品形式综合利用,极大地降低了海水淡化的投资和运行成本,是一典型的低碳、绿色、循环经济海水淡化技术。

背景技术

[0002] 海水淡化已成为解决全球水资源短缺的重要途径,伴随海水淡化技术发展和社会需求量加大,海水淡化工厂的淡化规模不断扩大。其规模从最初的日产几百立方米,发展到现在的日产几十万立方米。海水淡化技术日趋成熟,淡化规模不断扩大,成本不断降低。随着海水淡化技术的日臻成熟和海水淡化产业的健康发展,“海水淡化”将呈现出比“跨流域、远距离调水”更大的价格优势。

[0003] 虽然大力发展海水淡化的时机已成熟,但淡化水成本相对高,核心技术少,淡化后浓盐水的尚未综合利用却是制约海水淡化产业发展的主要因素。降低淡化成本,一直是海水淡化行业的梦想,然而,高能耗却是制约海水淡化产业大规模发展的技术瓶颈!打破该技术瓶颈,将为海水淡化产业的迅猛发展打开大门!降低高能耗的主要方法是去除引起高能耗的因素——即在淡化过程中易于结垢的钙、镁离子。无论是热法还是膜法海水淡化,钙、镁离子的存在都会随着淡化后浓盐水浓度的升高而在膜表面或蒸馏设备表面,形成越来越多的垢层,使得淡化的回收率无法提高,淡水回收率只能达到40~45%,提高淡水回收率是降低淡化成本的最有效途径,面对淡水资源短缺、国际节能减排、低碳经济发展的大势,开发低成本海水淡化技术势在必行!

[0004] 中国专利 CN1861529 提出的一种低成本零排放海水淡化综合利用的组合生产工艺技术,是通过海水预处理使海水净化,应用电渗析(ED)浓缩设备和低温真空泵将海水浓缩成饱和盐水,再以饱和盐水为原料提取各种盐化工产品。其中浓缩后余下的被稀释的淡盐水,经反渗透膜(RO)淡化设备提取出50%的淡水,剩余下来50%的盐水又返回到海水净化池中被循环使用。中国专利 CN01129466 发明为一种反渗透海水淡化微滤膜预处理方法。它包括将加入了絮凝阻垢剂的海水进行沉淀,析出沉淀后的上清液经加压后进入由数组微滤膜并联组成的微滤单元,从微滤单元流出的透过液即可完全满足反渗透膜系统的要求。中国专利 CN 02111670.9 利用深层海水淡化、浓缩制取深海饮用水及深海添加剂的方法,用水泵抽取深海水,在海上进行化验、检测,将深海水灌装入船上容器内运输回港,在陆上进行化验、检测、调质,经检测合格的深海水通过反渗透技术进行淡化。将淡化后得到的30%~40%的深海淡化水制成瓶罐装的深海饮用水,将其余60%~70%的初步浓液进行蒸馏,经蒸馏得到的深海淡化水制成瓶罐装的深海饮用水,蒸馏后的其余浓缩部分是深海

饱和盐液作为深海饱和盐液添加剂。尽管对于海水淡化的文献相当多,到目前为止还未见到脱硬预处理海水淡化的文献及专利。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种海水脱硬预处理淡化的生产方法。海水在预处理过程中通过提钙、提镁脱硬处理,再采用反渗透或蒸馏法淡化,在获得淡水的同时得到高浓度浓盐水。它是低成本、循环经济海水淡化技术,由于钙、镁离子的去除和净化,极大提高了淡水生产率,淡化后产生的高浓度洁净浓盐水有极高的综合利用价值。

[0006] 本发明提供的海水脱硬预处理淡化的生产方法包括下述步骤:

[0007] 1) 采用海水淡化后的海水为原料,加入沉淀剂碳酸盐提钙,搅拌下反应,形成碳酸钙沉淀,静止,沉降、澄清,上清液用超滤膜过滤;

[0008] 2) 碳酸钙后的超滤膜透过液海水与氢氧化钠溶液混合反应,进一步提镁或淡化;

[0009] 3) 提镁后的海水经超滤膜过滤,浓缩,回收纳米级碳酸钙;

[0010] 4) 超滤膜透过液海水加盐酸调整 pH 值,再经淡化装置淡化,产生淡水和浓盐水。

[0011] 所述的提镁是指提钙后海水与氢氧化钠溶液反应后,再经超滤膜过滤,透过液供淡化系统,浓缩液经超滤膜浓缩(获取高纯度氢氧化镁产品还需洗涤)、干燥可以得到不同浓度的浆式氢氧化镁、工业氢氧化镁粉体、纳米级氢氧化镁等产品。

[0012] 所述的提镁的条件:除钙后海水加入沉淀剂氢氧化钠,转速为 50~200r/min 的速度搅拌下反应 0.1~5h,形成氢氧化镁沉淀,静止 3~24h,沉降、澄清、上清液进入超滤膜分离,超滤膜透过液供淡化。

[0013] 步骤 1) 所述的碳酸钠与海水中钙的浓度的摩尔比是:1.1~2.0:1,优选 1.0~1.5:1,碳酸钠的浓度是 0.1~10.0mol/L,优选 0.5~2.5mol/L。

[0014] 步骤 2) 所述的提钙后的海水中钙离子的浓度是 0.01~0.30g/L。

[0015] 步骤 2) 所述的氢氧化钠溶液浓度 1.0~10.0mol/L,优选氢氧化钠溶液浓度 1.0~3.0mol/L。

[0016] 步骤 2) 所述的氢氧化钠与提钙后的海水中镁离子的浓度的摩尔比是:1.05~2.0:0.5。

[0017] 步骤 3) 所述的提镁后海水中钙离子浓度小于 15mg/L,镁离子浓度小于 15mg/L。

[0018] 步骤 4) 提镁后海水,加入盐酸调整 pH 值至 7.5~8.5 后供淡化,淡化方法是反渗透膜法淡化或蒸馏法淡化,淡化后得到淡水和浓盐水,浓盐水可综合利用。

[0019] 所述的超滤膜为陶瓷超滤膜,膜面流速为 0.1~4 米/秒,回流量为 15~60%。

[0020] 所述的碳酸钙的沉降时间控制在 3~48 小时之间(除钙单元,是通过控制碳酸钠的加入速度和反应沉降时间,控制钙离子的去除率,碳酸钙的沉降时间根据氢氧化镁产品纯度或后续工艺要求)。

[0021] 本发明对氢氧化镁的产品质量分析采用氢氧化镁行业标准 HG/T 3607-2000 和纳米级氢氧化镁满足行业标准 HG/T 3821-2006。

[0022] 本发明具有以下优越性:

[0023] 海水淡化工艺新,预处理工艺简单可靠,流程短,占地面积小。

[0024] 传统海水淡化预处理,一般都需加药、混凝、澄清、多介质过滤、超滤等预处理技

术,或上述几种技术的组合,工艺复杂,占地面积大,成本高。本发明海水在预处理过程中,无需添加任何药剂,成本低、且为后续工序工厂化制盐提供高品质原料,实现真正意义上的绿色化工、清洁生产。

[0025] (2) 超滤净化海水的同时,脱除了钙、镁离子,且钙、镁离子以碳酸钙、氢氧化镁产品的形式被提出,还可生产部分纳米级碳酸钙、氢氧化镁产品,极大地降低了海水预处理的成本,解决淡化(包括膜法、热法)过程中的结垢问题;脱硬后海水钙、镁离子含量均小于15mg/L,SDI < 3,为淡化和浓缩提供了优质原料。

[0026] (3) 常规纳米级碳酸钙和纳米级氢氧化镁产品的制取工艺比较复杂,直接利用海水制取纳米级碳酸钙和纳米级氢氧化镁,不但成本低,工艺简单,而且产品纯度高,颗粒粒径小,且粒度均匀。

[0027] (4) 脱硬后海水经反渗透淡化,可以获得55%以上淡水回收率,经蒸馏法淡化,可以获得80%以上淡水回收率,填补国内外空白。目前,国内外常规海水淡化淡水产率为40~45%。本项目由于在预处理过程中脱除了钙、镁离子,常规海水淡化操作压力下回收率可达到55%以上,与常规海水淡化技术相比,淡水产率高一近倍,采用蒸馏法淡化甚至可浓缩至接近饱和盐水。

[0028] (5) 由于淡化后浓盐水浓度很高,可综合利用和工厂化制盐,将节省滩晒盐占用的大量宝贵土地资源。

附图说明

[0029] 图1 脱硬预处理海水淡化生产流程示意图。

[0030] 图2 脱硬预处理反渗透海水淡化生产工艺流程图。

[0031] 图3 脱硬预处理多效蒸发海水淡化工艺流程。

具体实施方式

[0032] 本发明结合附图详细描述如下:

[0033] 本发明所用超微滤膜、反渗透膜均为市售产品。

[0034] 如图所示2,1- 碳酸钠反应罐,2- 澄清器,3- 碳酸钙收集池,4- 提钙超滤水泵,5- 提钙超滤膜,6- 氢氧化镁循环罐,7- 提镁超滤水泵,8- 提镁超滤膜,9- 压滤机,10-RO 进水箱,11-(高压) 泵,12- 反渗透膜。

[0035] 如图3所示,1- 碳酸钠反应罐,2- 澄清器,3- 碳酸钙收集池,4- 提钙超滤水泵,5- 提钙超滤膜,6- 氢氧化镁循环罐,7- 提镁超滤水泵,8- 提镁超滤膜,9- 压滤机,10- 淡化进水箱,11-(蒸发进水) 泵,13- 多效蒸发器。

[0036] 实施例1 经预沉池沉淀后 $3\text{m}^3/\text{h}$ 海水与 1mol/L 碳酸钠溶液按照 $1.2 : 1\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比,在搅拌转速 $60\text{r}/\text{min}$ 的条件下反应 10min ,反应液经泵打入澄清器,静止沉降 50min ,上清液自流入 $0.1\mu\text{m}$ 中空纤维超滤膜进水箱,经 $0.1\mu\text{m}$ 膜面积 70m^2 中空超滤膜过滤,回流量控制为20%,透过液用于提取氢氧化镁,浓缩液用于回收纳米级碳酸钙。澄清器底部沉淀定期排放。

[0037] 中空纤维超滤膜处理后海水 $3\text{m}^3/\text{h}$,分析钙、镁离子浓度后,按照 $2.2 : 1\text{NaOH}/\text{Mg}^{2+}$ 的摩尔比,在线加入质量浓度10%氢氧化钠溶液,进入提镁水箱,用泵将混有氢氧化镁的

海水打入直径为 5mm 的管式超滤膜过滤单元,膜面流速为 4 米 / 秒,回流量为 50%。经管式超滤膜循环浓缩、洗涤、压滤、干燥后,可得到纳米级氢氧化镁产品。

[0038] 提镁后海水,钙离子浓度为 9.5mg/L,镁离子浓度为 7.6mg/L,加盐酸调整 pH 值为 7 ~ 8.5 后,进入淡化单元,经反渗透膜淡化后,淡水回收率可达 60%,淡化后浓盐水用于提溴、提钾及真空制盐制得氯化钠。

[0039] 流程框图如图 2 所示。图 2 脱硬预处理反渗透法海水淡化生产流程图。

[0040] 实施例 2

[0041] 经预沉池沉淀后 5m³/h 海水与 1mol/L 碳酸钠溶液按照 1.2 : 1Na₂CO₃/Ca²⁺ 的摩尔比,在搅拌转速 90r/min 的条件下反应 30min,反应液经泵打入澄清器,静止沉降 90min,上清液自流入 0.1 μ m 中空纤维超滤膜进水箱,经 0.1 μ m 膜面积 80m² 中空超滤膜过滤,回流量控制为 15%,透过液用于提取氢氧化镁,浓缩液用于回收纳米级碳酸钙。澄清器底部沉淀定期排放。

[0042] 中空纤维超滤膜处理后海水 5m³/h,分析钙、镁离子浓度后,按照 2.2 : 1NaOH/Mg²⁺ 的摩尔比,在线加入质量浓度 10% 氢氧化钠溶液,进入提镁水箱,用泵将混有氢氧化镁的海水打入直径为 5mm 的管式超滤膜过滤单元,膜面流速为 3 米 / 秒,回流量为 60%。经管式超滤膜循环浓缩、洗涤、压滤、干燥后,可得到纳米级氢氧化镁产品。

[0043] 提镁后海水,钙离子浓度为 8.0mg/L,镁离子浓度为 5.6mg/L,加盐酸调整 pH 值为 7 ~ 8.5 后,进入淡化单元,经多效蒸发器淡化后,淡水回收率可达 80% 以上,淡化后浓盐水用于综合利用。

[0044] 图 3 是脱硬预处理蒸馏法海水淡化生产流程图。

[0045] 本发明公开和提出的脱硬预处理海水淡化技术,本领域技术人员可通过借鉴本文内容,适当改变工艺路线等环节实现,尽管本发明的方法已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法进行改动或重新组合,来实现最终结果。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。

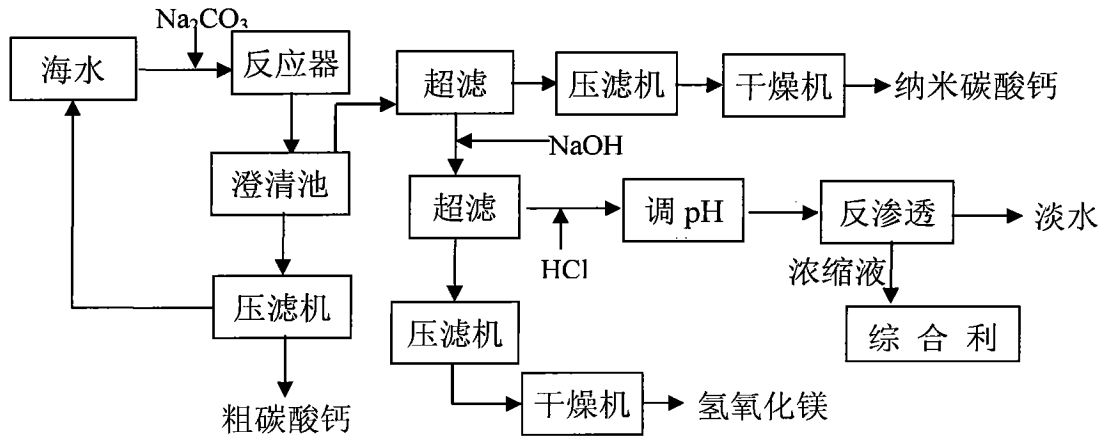


图 1

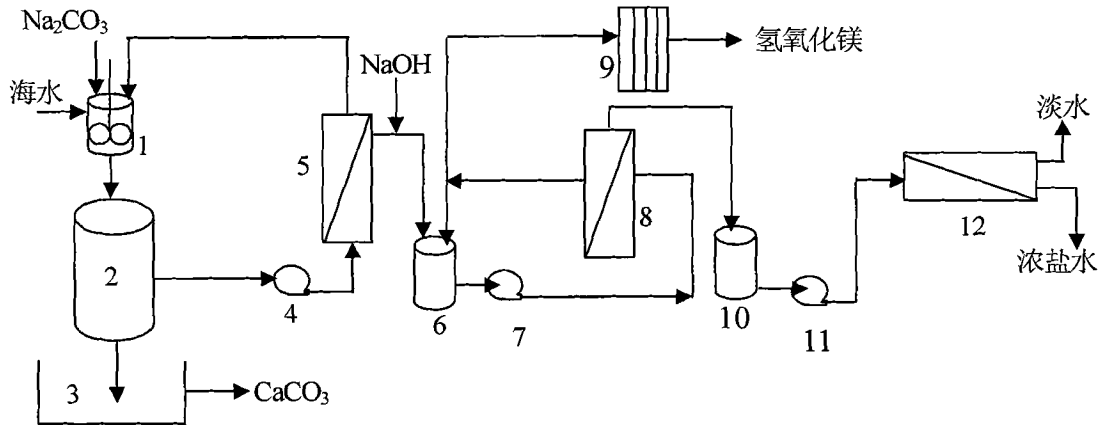


图 2

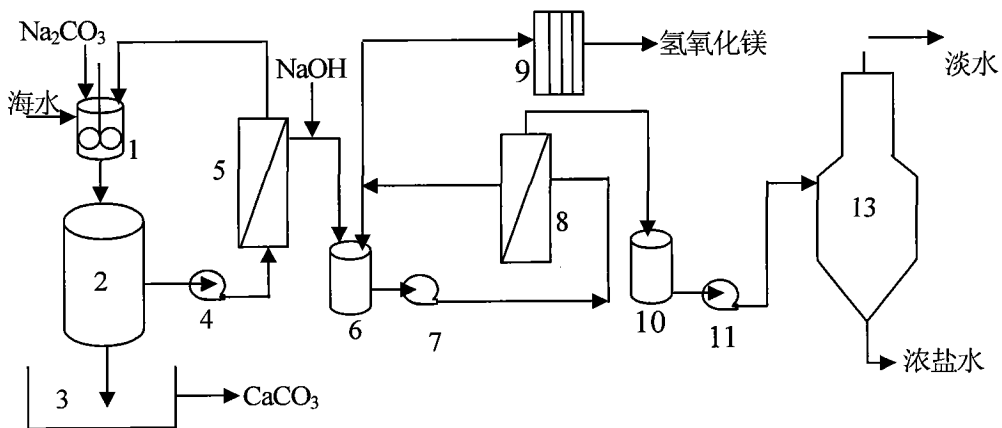


图 3