氯碱一次盐水钙镁离子深度脱除工艺优化研究

贾瑞朝　　张增利

陕西省榆林市神木市锦界镇北元化工集团股份有限公司 陕西 榆林 719319

【摘　要】：氯碱工业中一次盐水质量直接影响离子膜电解槽的效率与寿命，钙镁离子的深度脱除是关键环节。本研究针对传统工艺中钙镁离子残留问题，系统分析了现有脱除技术的局限性，重点探讨了通过优化沉淀剂组合、引入高效螯合树脂吸附、耦合膜分离技术及智能化控制策略进行工艺强化的路径。实验结果表明，采用复合沉淀结合两级吸附的优化方案，可将盐水中的钙镁离子总量稳定控制在 0.1mg/L 以下，显著优于传统指标。该工艺优化为提高氯碱生产装置的运行稳定性与经济效益提供了可靠的技术支持。

【关键词】：氯碱工业；一次盐水；钙镁离子；深度脱除；工艺优化

DOI:10.12417/3083-5526.25.10.008

引言：

氯碱工业是现代化学工业的基础，它的主要电解过程对于原料盐水的纯度要求很高。一次盐水中的钙、镁等碱土金属离子如果不能被有效地去除，在后续的离子膜电解槽中就会形成氢氧化物或者碳酸盐沉淀，从而造成膜孔堵塞、电流效率降低、槽电压上升，严重的还会使离子膜发生不可逆的损坏[1]。随着离子膜技术向高电流密度、长周期运行的方向发展，盐水精制的深度也要求越来越高。虽然传统的两碱法（氢氧化钠、碳酸钠）沉淀工艺被广泛使用，但是面对更低的浓度限值、更复杂的原料以及节能降耗的要求时，它的不足就越来越明显。因此对一次盐水钙镁离子深度脱除工艺做系统的优化研究，对保证氯碱装置高效、稳定、经济运行有着十分重要的现实意义。

1 钙镁离子的来源、危害及传统脱除工艺概述

氯碱工业的一次盐水是由工业原盐溶解而成的，原盐中除主要成分为氯化钠外，还含有氯化钙、氯化镁、硫酸钙等杂质。化盐时，这些杂质离子就会进入到盐水中，成为钙镁离子的主要来源。另外生产用水、设备腐蚀、工艺添加剂等也会带入少量的碱土金属离子。这些离子的危害性主要表现在电解过程中，在电解槽阴极室高碱度的环境中，钙离子会和氢氧根或者碳酸根结合成碳酸钙或者氢氧化钙沉淀，镁离子主要形成氢氧化镁沉淀。沉淀物会沉积在离子膜的阴极侧表面以及内部微孔中，物理堵塞离子通道，增大膜电阻，造成槽电压升高和能耗增大。长期沉积还会使膜内部的微观结构发生变化，降低其选择透过性，缩短膜的使用寿命[2]。严重沉积会造成膜局部过热、起泡、穿孔，引起非计划停机和巨大的经济损失。为解决这个问题，工业上一般用化学沉淀法做初级脱除，称为“两碱法”。该工艺将粗盐水依次加入氢氧化钠和碳酸钠中，使镁离子以氢氧化镁沉淀形式、钙离子以碳酸钙沉淀形式被去除。反应结束后得到的沉淀物经由絮凝、沉降、过滤等固液分离过程和精制盐水分开。该工艺成熟可靠、成本低，是氯碱盐水精制的标准流程。但是传统的两碱法存在着固有的不足，第一，其脱除深度受到溶度积的限制，理论上不能把钙镁离子的浓度降到很低的水平，一般残余总量在 1 到 5mg/L 之间；第二，沉淀反应受 pH 值、温度、过饱和度、混合条件等因素的影响较大，操作弹性小，稳定性容易受到上游原料盐质量波动的影响；第三，生成的沉淀颗粒非常细小，沉降和过滤性能差，容易造成过滤系统负担加重和精盐水浊度超标；第四，过量的沉淀剂会带来新的钠离子，还会增加结垢的风险。因此，只用传统的化学沉淀法不能达到现代高性能离子膜对盐水超低杂质含量的要求，必须寻找深度脱除的优化和强化技术途径。

2 深度脱除工艺优化的必要性分析

随着氯碱行业技术更新速度加快以及市场竞争日趋激烈，对于生产过程中精细、高效、绿色的要求越来越高，因此对一次盐水中的钙镁离子进行深度脱除工艺的改进也变得十分重要[3]。主要是由于以下几个方面所引起的：第一，离子膜技术更新的需要。新一代高电流密度、低能耗离子膜设计更精细，对进槽盐水中杂质离子的耐受阈值更低。深度脱除钙镁离子是保证高性能膜发挥设计优势，使装置长期稳定运行的基础。第二，对于原料适应性的扩展需求。为了降低生产成本，氯碱企业越来越多地使用价格便宜但是杂质含量高的工业盐、海盐甚至卤水做原料。原料盐成分复杂多变，波动大，传统沉淀工艺处理效果不稳定，需要具有更强鲁棒性的深度净化技术来保证最终盐水质量一直符合标准。第三，节能降耗和成本控制之间的内在动力。由于钙镁离子引起的膜污染，使电解槽电压升高，吨碱电耗增大。采用深度脱除工艺，使膜污染速度减缓，膜寿命提高，清洗次数减少，能获得较好的经济效益。同时优化工艺还会由于减少化学品的使用、简化操作过程而使运行成本降低。第四点就是环保和资源化压力。传统工艺产生的盐泥（主要为氢氧化镁、碳酸钙）量大，其处置或者利用一直是个问题。优化工艺如果可以提高沉淀效率、改善沉淀物性状，或者使用其他产生更少固废或者可实现资源回收的技术，就更加符合绿色发展。第五点就是智能制造趋势的驱动[4]。盐水精制过程的精准、稳定控制属于氯碱生产智能化的重要环节。深度脱除工艺的改善一般会牵涉到更为先进的检测设备以及自动化的调

控机制被应用进来，从而使得整个生产体系朝着更加智能化的方向发展。因此，从技术、经济、环保这三个方面入手，对一次盐水钙镁离子脱除工艺做深入的研究，这是氯碱工业不断发展所必然的要求。

3 深度脱除工艺优化的关键技术路径

3.1 高效沉淀技术与反应条件优化

化学沉淀法属于预处理及主体脱除环节，它的效能改善乃为深度脱除奠定根基。优化方向是沉淀剂的选择和复配。除了传统的氢氧化钠、碳酸钠之外，还可以采用碳酸氢钠、氧化镁等作为部分代替或者辅助沉淀剂来调节沉淀过程的 pH 路径，改善沉淀晶型。采用分阶段精确控制 pH 值的方法，在一定的 pH 范围内先除去镁离子，再在另一个更好的 pH 条件下沉淀钙离子，可以减少两种沉淀物相互包裹和干扰，提高各自的脱除率。其次就是反应条件的精细控制。采用计算流体动力学方法对反应器内结构进行优化设计，保证沉淀剂和盐水的快速、均匀混合，防止局部过浓造成细微晶核的爆发式生成，有利于产生粒径大、容易沉降过滤的沉淀颗粒。温度控制也不能忽视，适当提高反应温度可以加快沉淀反应速度，改变沉淀物的溶解度和形态，但是要权衡能耗的增加[5]。采用晶种循环技术也是一种办法。将部分已经形成的良好结晶作为晶种回流到反应初期，给沉淀提供现成的生长位点，可以抑制大量的初级晶核的形成，使沉淀物主要在晶种表面生长，得到粗大、密实的晶体，极大地改善了后续的固液分离性能。另外开发高效有机或者无机絮凝剂，使细微沉淀颗粒絮凝聚，形成稳定的、沉降速度快的矾花，是提高沉淀工序整体效率的重要环节。经过以上对于沉淀技术本身从药剂、条件、过程的系统优化，在不明显增加成本的情况下，可以将钙镁离子的脱除效率提高一个台阶，为后面深度净化创造更好的条件。

3.2 螯合树脂吸附法的应用与强化

在化学沉淀法把钙镁离子浓度降到低（1-10mg/L）之后，为了达到更深层次的脱除（目标＜0.1mg/L），螯合树脂吸附法有其独特之处。该技术利用功能化高分子树脂骨架上整合的亚氨基二乙酸基、氨基磷酸基等螯合基团，对水中的钙、镁离子进行高选择性、高容量的配位吸附，与沉淀不同，不受溶度积的限制，理论上可以将离子浓度降到很低。优化研究开始时就关注到树脂的选择。根据盐水体系中高钠离子背景、特定 pH 范围和可能存在的其他杂质离子，选择出对钙镁离子吸附选择性高、动力学性能好、机械强度和化学稳定性都好的专用螯合树脂。其次就是吸附工艺设计和操作参数的优化。采用固定床吸附柱为常用的工艺，对树脂的装填高度、盐水进料速度、运行温度等进行调节，以达到吸附穿透容量和处理量的最佳状态，并且尽可能减小树脂层阻力。吸附饱和之后，树脂要用酸（盐酸）进行再生，再生剂的浓度、用量、流速和再生方式的优化（顺流再生、逆流再生等），都会影响到树脂的再生效率、再生剂的消耗以及再生产生的废液量，是决定该技术经济性的重要因素。为了应对大规模连续生产，可以采用多柱串联、并联或者模拟移动床等更复杂的吸附系统设计来实现连续进料和连续再生，保证出水水质稳定。另外，对于树脂长期使用过程中出现的有机物污染、铁离子中毒等状况，要制订出相应的树脂维护和复苏清洗办法。将螯合树脂吸附作为沉淀后的一种抛光处理方式，出水水质可以稳定达到离子膜电解的最佳要求，虽然增加了树脂的投资和再生成本，但是处理高质量要求的盐水或者使用劣质原料的时候，它的综合效益明显。

3.3 膜分离技术的耦合集成

膜分离技术，尤其是纳滤(NF)、选择性离子交换膜过程，给一次盐水钙镁离子深度脱除提供了一种新的物理筛分和电驱动分离的方式。纳滤膜对二价、多价离子的截留率较高，对一价钠离子的截留率较低。经过预处理的盐水用纳滤单元，可以有效地把钙、镁、硫酸根等二价离子浓缩到一部分截留液里，得到纯度很高的渗透液作为精制盐水。该技术的改进点为膜元件的选择（孔径、材质、抗污染性）、操作压力及回收率的改善、完善的预处理来预防膜污染和结垢。离子交换膜电解和电渗析技术也可以用来改造以达到杂质分离的目的。设计出特殊的膜堆，在电场的作用下，利用离子交换膜对某些离子有选择性的透过作用，可以将钙镁离子从盐水主体中分离出来并浓缩。耦合膜技术具有过程洁净、不用加入化学药剂、容易自动化控制等特点，并且有可能实现盐水资源的分质利用。但是它的挑战主要是膜材料的成本、能耗和高浓度盐水体系下长时间运行的稳定性。优化研究要着力于研发耐酸碱、抗氧化、抗污染的专用分离膜，改进膜组器结构和流道设计来削减能耗，探寻膜技术同沉淀、吸附工艺的有效融合途径。以沉淀预处理和纳滤精制相结合的方式或者纳滤浓缩和树脂吸附相结合的方式进行处理，在满足深度脱除目标的同时，兼顾投资和运行成本，提高整个精制系统资源利用率。

3.4 智能化监测与控制系统构建

工艺优化的效果最终要依靠稳定的、准确的执行，而智能化监测与控制系统创建则是达成这一目的的保证。传统的手动或者简单的 PID 控制方式不能很好地应对盐水精制过程中出现的多种变量、非线性、时变性和原料波动等问题。优化方向就是创建起一个依靠在线水质分析以及先进控制算法的智能化平台。首先要安装关键水质参数的在线实时监测仪表，例如钙镁离子在线分析仪（可以使用原子吸收、ICP 或者专用离子选择性电极技术），pH 计，浊度计，流量计等，保证得到及时准确的过程数据。其次，用这些数据来建立盐水精制过程的数字孪生或者动态机理模型，在不同的操作条件下（沉淀剂加量、反应 pH、流量等）对出水水质以及运行状态进行模拟预测。在此基础上开发先进的过程控制策略，例如模型预测控制（MPC）、模糊控制或者人工智能（AI），比如神经网络、机

器学习等。这些系统可以按照实时进水水质以及设定的目标值，自动、前瞻性的调节各个药剂的投加量、反应器的搅拌速度、膜系统的操作压力等主要参数，保证整个过程一直处在最佳状态，抵御外界的干扰，使出水的钙镁离子浓度保持在设定值下限之内。另外智能化系统可以和故障诊断、预警结合起来，根据数据的趋势来预测树脂饱和、膜污染加重、仪表异常等现象，并且给出预防性维护的建议。虽然系统建立起来需要一定的投资，但是可以极大地提高工艺的稳定性、减少化学品的使用、降低人工的操作强度，是实现深度脱除工艺长期、高效、可靠运行的大脑和神经中枢。

3.5 工艺路线集成与经济性评估

单一的技术只适用于一定范围，有它的不足之处，把上述各种技术结合起来，根据不同的生产现场来选择相应的优化工艺包，才是本研究最终要达到的目的。集成的关键之处在于依照原盐品质，产品需求，投资预算，运行费用这些限制条件展开技术经济综合评价并制订路线设计。如使用优质原盐，成本敏感型企业会偏向“改善沉淀+加强过滤”方向，原料变化大、产品质量要求高时会采用“改良沉淀+螯合树脂吸附”或者“改良沉淀+纳滤”组合方式，有废水资源化目的的则可以融合膜浓缩和结晶回收单元。经济性评价要创建全生命周期成本剖析模型，包含一次性投资（设备、仪表、树脂、膜），运行成本（化学品，能耗，再生费用，膜/树脂替换），维护成本，因为水质改善而带来的效益（节电，延膜，减废）。利用敏感性分析来确定影响经济性的主要参数。评价还要考虑到技术可靠度、操作难易程度、占地面积、环保影响这些非经济因素。最后提出的技术优化方案要达到技术先进性和经济可行性两者之间的最佳结合。经过小试、中试逐级验证，积累运行数据，不断修正优化参数和集成方式，才能给工业化推广应用提供坚实的依据，真正实现氯碱一次盐水钙镁离子深度脱除工艺的整体升级。

结语

本文针对氯碱一次盐水中的钙镁离子进行深度脱除，从危害和传统工艺的不足出发，论述了工艺优化的必要性，对高效沉淀优化、螯合树脂吸附、膜分离技术耦合、智能化控制、工艺集成等关键技术进行了详细的论述。研究表明，利用多种技术联合使用并加以系统改进，可使盐水中钙镁离子含量稳定在 0.1mg/L 以下的超低水平之上，大大超出传统工艺指标，保证离子膜电解槽高效、长时间、低能耗运行。

参考文献：

[1] 岳珊珊.氯碱工业废水处理及回用方案[J].中国氯碱,2025,(07):37-39+62.

[2] 马强.一次盐水工序碳酸钠溶液配制中粉尘的处理[J].氯碱工业,2025,61(07):6-7.

[3] 贾永丽,张遵,黄华涛,张英敏,黄世伟.无机陶瓷膜与凯膜一次盐水精制工艺对比[J].氯碱工业,2024,60(11):1-4.

[4] 李春钢.一次盐水精制工序技术改造总结[J].氯碱工业,2024,60(08):3-6.

[5] 王世刚,郭占明,赵宗强.一次盐水精制装置处理矿盐掺混再生盐的技术总结[J].氯碱工业,2023,59(09):4-6.