

重碳酸盐碱度对电吸附设备除盐性能影响的研究

赵雪娜¹ 孙晓慰² 郭洪飞² 倪文¹

(1. 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 常州爱思特净化设备有限公司, 北京 100176)

摘 要 为了系统地考察重碳酸盐碱度对电吸附设备除盐性能的影响, 利用小型电吸附模块对含有不同重碳酸盐碱度的原水水质进行处理。实验结果表明, 随着其含量从 170 mg/L 增加到 400 mg/L, 电吸附设备的除盐率明显下降。通过对起始工作电流降低这一变化作理论分析, 认为重碳酸盐碱度在电吸附模块内部积存结垢是影响电吸附设备除盐性能的重要原因, 并通过实验证实其与钙离子共同作用导致了结垢。

关键词 重碳酸盐碱度 除盐 结垢 电吸附

中图分类号 TQ028 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)05-0647-05

Study on effect of bicarbonate alkalinity on desalination performance of eletrosorption equipment

Zhao Xuena¹ Sun Xiaowei² Guo Hongfei² Ni Wen¹

(1. State Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. EST Purification Equipment Co. Ltd., Beijing 100176)

Abstract Feed water of different bicarbonate concentrations was treated by an eletrosorption module in order to systematically study the effect of bicarbonate alkalinity on the desalination performance of eletrosorption equipment. The results show that bicarbonate alkalinity has a significant effect on desalination rate, which drops remarkably with increasing the bicarbonate concentration from 170 mg/L to 400 mg/L. Analysis of the decline of initial working current reveals that bicarbonate alkalinity store up and form the scale in the electrosorption module, which is an important reason for affecting desalination rate of electrosorption equipment. It is confirmed that the combined effect of bicarbonate alkalinity and the calcium causes the scale by the experiments.

Key words bicarbonate alkalinity; desalination; scaling; electrosorption

电吸附除盐技术是利用通电电极表面带电的特性对水中盐离子进行静电吸附, 从而达到净化水质的目的^[1]。作为一种新兴的水处理技术, 它以良好的除盐能力和环保节能特性越来越受到人们的重视^[2-4]。

除盐领域中的原水大多含有一定的碱度, 通常表现为重碳酸盐碱度(即 HCO_3^- 的浓度)。由于 HCO_3^- 的扩散系数及淌度比其他常规离子要小, 所以电吸附设备对 HCO_3^- 的去除效果要逊于其他离子, 但 HCO_3^- 是否会对电吸附设备除盐性能产生影响, 本文作者通过实验对此问题的考察、研究表明, HCO_3^- 是影响电吸附设备运行稳定性的一个重要

因素。

1 实验部分

1.1 实验装置与流程

实验装置包括小型电吸附模块(常州爱思特净化设备有限公司提供, 由 10 对相同的电极并联组成)、配套的控制系统和其他水处理设施, 具体的实验流程如图 1 所示。

收稿日期: 2007-11-21; 修订日期: 2008-01-30

作者简介: 赵雪娜(1978~), 女, 博士研究生, 主要从事水处理方面的研究工作。E-mail: zhaoxuena2002@163.com

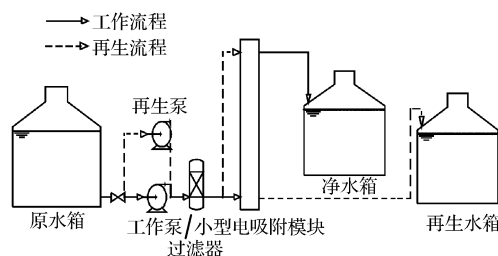


图1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

1.2 实验用水

1.2.1 重碳酸盐碱度的影响

为了考察不同 HCO_3^- 浓度对电吸附设备长期除盐效果的影响,本实验用实验室自来水加入 NaCl 和 NaHCO_3 固体进行配水(表1)。

表1 实验用水的配制情况

Table 1 Feed water concentration

实验 编号	Cl^- 浓度 (mg/L)	HCO_3^- 浓度 (mg/L, 以 CaCO_3 计)	NaCl (mg/L)	NaHCO_3 (mg/L)
1	200	170	297.8	-
2	200	300	297.8	218.4
3	200	400	297.8	386.4

1.2.2 结垢的验证

根据前面实验结果的分析,利用实验室自来水配制 Ca^{2+} 浓度(以 CaCO_3 计)为 350 mg/L、 HCO_3^- 浓度(以 CaCO_3 计)为 400 mg/L 的原水来验证高重碳酸盐碱度高钙离子原水是否结垢。

1.3 电吸附实验及采样方案

对 10 对电极施加 15 V 的电压进行实验,进水流量为 40 L/h。每个小周期的工作程序包括通电

工作 58 min、短接静置 22 min 和短接再生 36 min 3 个步骤。每个小周期结束后,倒换加在模块上的正、负电极极性,即该模块正负电交替工作。本实验以自动运行的 40 个小周期(4 d)为一个大周期,每个大周期结束后手动冲洗 2.5 h。本实验过程中,电极从正电开始工作。

在每个大周期内,分别对第 1、2、13、14、25、26、37 和 38 小周期进行记录和取样。记录不同时刻的进水电导率值、电流值,并检测重碳酸盐碱度(以 CaCO_3 计)和氯离子浓度。

1.4 检测方法

电导率值由控制系统上的电导率仪读取;电流值由稳压电源上的电流表读取;重碳酸盐碱度采用盐酸滴定法(GB 8538-1987)测定(实验用水的 pH 小于 8.3,碱度表现为重碳酸盐碱度);氯离子浓度采用硝酸银滴定法(GB/T 8538-1995)测定。

2 结果与讨论

2.1 电导率平均降低率的变化规律

水的电导率大小主要取决于水中离子的多少和水的温度^[5],因此在相同温度的条件下,可以通过电导率值来反映水样的总含盐量。电导率降低率(η)是进、出水电导率的差值占进水电导率值的百分比,它表示即时电导率的降低情况。电导率平均降低率的计算方法是即时电导率降低率对时间的积分再对时间取平均值,反映了一定时间段的除盐效果。

图2是电导率平均降低率随时间的变化曲线。从中可以看出,在3种实验工况下,电导率平均降低率发生了很明显的变化,都呈现下降趋势。这表明,重碳酸盐碱度严重影响了电吸附设备的除盐性能。

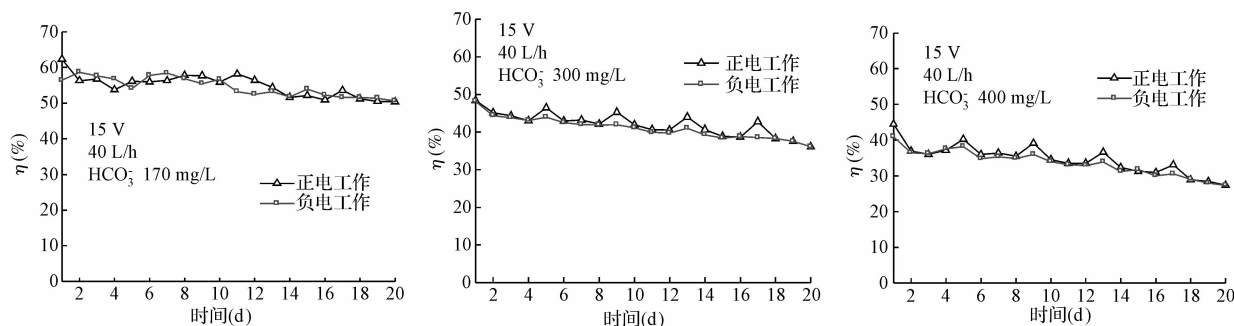


图2 电导率平均降低率的变化规律

Fig.2 Average reduction rate of conductivity

电极从正电开始工作,在每个大周期开始运行的第1个小周期(正电工作),电导率平均降低率的值比较高,形成了图中的峰值,这是因为,在新周期开始前进行了一段时间的冲洗,使得残存在电极内部的离子能得到进一步清除,电极再生效果趋于理想。正、负电工作结果的差异主要与电极的再生效果有关。

2.2 离子浓度的变化规律

2.2.1 氯离子浓度平均去除率的变化规律

电吸附除盐过程是对不同离子的吸附行为,各离子之间会存在一定的相互关系,因此,对电吸附设备性能的监测除了考察总含盐量(电导率)的变化之外,还需要考察其主要盐离子的变化,本实验考察了重碳酸盐碱度对氯离子去除效果的影响,考察的指标为氯离子平均去除率(η_{Cl^-})的变化规律。

为了综合比较,以时间周期为横坐标,氯离子平均去除率为纵坐标作图,得到3种实验阶段下每个大周期中取样的4个小周期的氯离子平均去除率的几何平均值的变化曲线,如图3所示。

从图3可以看出,170 mg/L重碳酸盐碱度工况下氯离子平均去除率由66%降至58%,下降了8个百分点,而在300 mg/L工况下氯离子平均去除率下降了9个百分点;400 mg/L工况则下降了11个百分点。这表明 HCO_3^- 影响了电极材料对氯离子的

吸附效果。

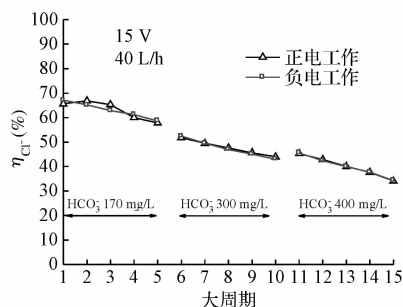


图3 大周期氯离子平均去除率的变化规律

Fig.3 Average removal rate of Cl^- in large cycles

电极对水中氯离子的吸附作用减弱,初步分析是因为重碳酸盐碱度的增大,在电极内部形成一定的垢体,使得电极内部进行电吸附作用有效孔面积减小,进而影响其对氯离子的吸附效果。

2.2.2 重碳酸盐碱度平均去除率的变化规律

本实验旨在考察重碳酸盐碱度(即 HCO_3^- 浓度)对电吸附设备除盐性能的影响,重碳酸盐碱度本身的去除情况也是一个重点考察的指标,图4给出了分别在170 mg/L、300 mg/L、400 mg/L重碳酸盐碱度工况下的 HCO_3^- 的变化, $\eta_{\text{HCO}_3^-}$ 表示重碳酸盐碱度的平均去除率。

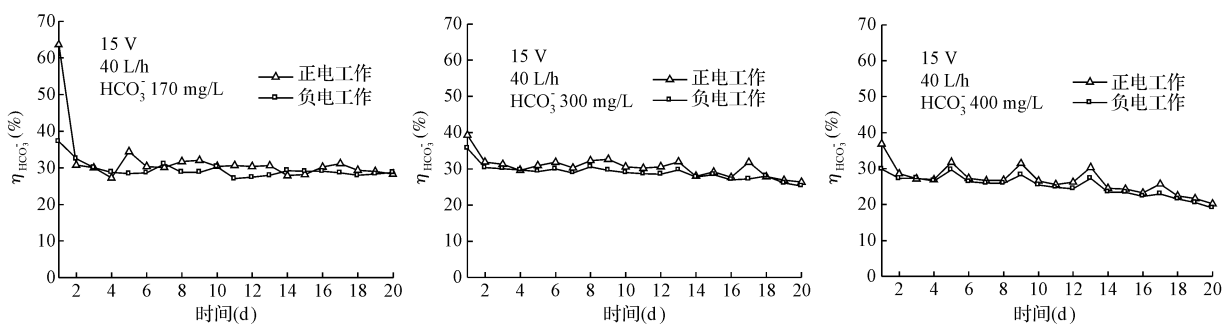


图4 重碳酸盐碱度平均去除率的变化规律

Fig.4 Average removal rate of HCO_3^-

从图4可以看出,在170 mg/L重碳酸盐碱度工况的运行过程中, HCO_3^- 去除效果还相对稳定,但当浓度提高到300 mg/L和400 mg/L,在20 d的连续运行后,重碳酸盐碱度的平均去除率均下降10个百分点。实验同时验证了电吸附设备对 HCO_3^- 的去除效果相比 Cl^- 来说低20~30个百分点。

2.3 起始工作电流的变化规律

工作电流的变化是电吸附设备运行过程中一个重要表象特征。起始工作电流是电吸附小模块通电工作1 min时的电流值。在考察工作电流变化的过程中,观察到起始工作电流的特殊变化,如图5所示。

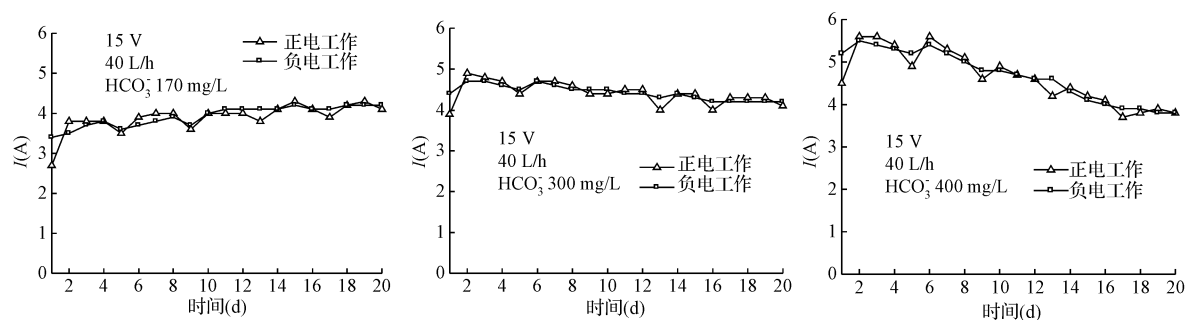


图5 起始工作电流的变化规律

Fig. 5 Change of the initial working current

从图5可以看出,在电吸附设备连续运行的20 d内,在170 mg/L重碳酸盐碱度工况下,起始工作电流呈上升趋势,这主要与电极的再生效果有关,即电极内部和通道内积存的离子浓度逐渐增多,则溶液电阻在初始状态变小,因此起始电流增大。但在 HCO_3^- 浓度为300 mg/L时,起始工作电流开始呈现下降的趋势,400 mg/L重碳酸盐碱度工况时,其下降趋势更为显著。这与电吸附小模块除盐性能下降相对应,说明起始工作电流的降低是电吸附小模块性能衰减的重要表象,分析认为,这与电极材料的有效利用面积发生变化有关。

2.4 重碳酸盐碱度影响设备稳定运行的理论分析

电吸附设备以多孔介质为电极材料,因此材料孔径、离子扩散系数和淌度是制约传质的重要因素。由于离子 HCO_3^- 具有较小的扩散系数($1.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)和淌度($4.61 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{V}$)^[6],并且碳酸盐溶液中 HCO_3^- 间多以氢键相连形成二聚离子或多聚链状离子^[7],因此, HCO_3^- 很难进入多孔介质的孔隙中,而少量进入微孔的离子又很难脱附扩散出来,这是该离子本身去除效果差的主要原因。下面讨论其对电吸附性能的影响机理。

电吸附技术去除盐离子的实质是双电层在电场作用下贮存电荷的过程,即吸附溶液中带有正、负电荷的盐离子。电吸附设备的工作状态类似于理想极化电极的电势阶跃结果,等效电路是含有界面双电层电容 C_d 和相应电阻 R_s (溶液电阻等)的RC电路,如图6所示。

在电场 E 的作用下,电流 i 与时间 t 的关系为^[8]:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d}$$

分析上述关系式可以得出,高重碳酸盐碱度的

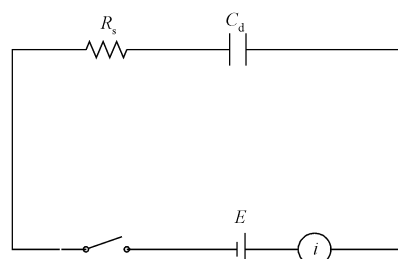


图6 等效RC电路

Fig. 6 Equivalent RC circuit

运行环境中起始工作电流呈下降趋势与界面双电层电容的下降直接相关。分析认为, HCO_3^- 在电极表面可能会分解,并与自来水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成沉淀,附着在电极表面,使电极上可利用的孔面积减小。

2.5 重碳酸盐碱度积存导致结垢的验证

考察在不同 Ca^{2+} 浓度工况条件下, HCO_3^- 浓度随时间的变化,结果如图7所示。

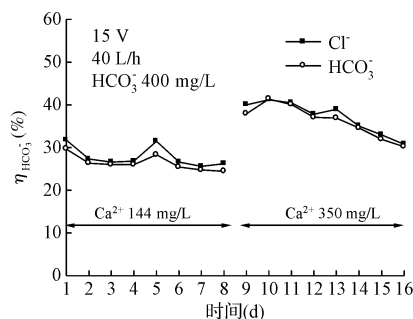


图7 重碳酸盐碱度平均去除率的变化规律

Fig. 7 Average removal rate of HCO_3^-

从图7可以看出, HCO_3^- 的去除效果与 Ca^{2+} 含量有关,在 Ca^{2+} 含量较少的情况下, HCO_3^- 的平均

去除率很低,但随着 Ca^{2+} 含量的增加, HCO_3^- 的平均去除率呈现上升趋势,然而,虽然在 Ca^{2+} 含量较高时, HCO_3^- 的去除率有明显的增高,但该工况下其值是逐渐下降的,且 Ca^{2+} 含量越高,下降趋势越明显。分析认为, HCO_3^- 去除率异常升高是由于该离子在模块内部产生积存造成的。

离子脱附率是再生过程中电极脱附离子量与工作过程中电极吸附离子量的百分数,它反映了电极的再生效果。本实验在高钙高重碳酸盐碱度的环境下,考察了离子脱附率的变化,结果如图8所示。

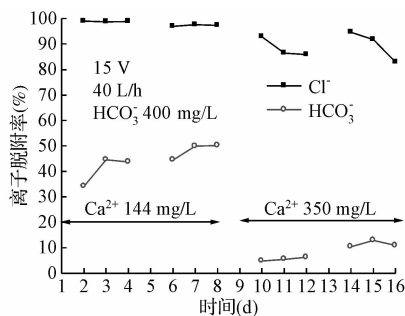


图8 离子脱附率的变化

Fig.8 Change of ion desorption rates

从图8中的对比发现, HCO_3^- 的脱附率随着 Ca^{2+} 浓度的增加出现了明显下降的趋势。这表明, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的综合作用是电吸附模块除盐性能发生变化的原因。即 HCO_3^- 在电极表面发生了分解,并与 Ca^{2+} 形成垢体,因此,电极表面的电容量降低,电吸附设备的除盐性能下降。

3 结 论

考察了不同重碳酸盐碱度环境下电吸附设备的长期运行效果,结果表明,重碳酸盐碱度对电吸附设备性能的稳定性产生了很大的影响。特别是 HCO_3^- 浓度较高时,起始工作电流的下降是其处理效果恶化的重要表象特征。随着 HCO_3^- 浓度的增加,与水中的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 形成垢体,从而使其界面电容量下降。建议在利用电吸附设备进行高重碳酸盐碱度原水除盐时,首先尽量去除原水中的 HCO_3^- ,以减少其对电吸附设备的负面作用。

参 考 文 献

- [1] 刘海静,张鸿涛,孙晓慰.电吸附法去除地下水中离子的试验研究.中国给水排水,2003,19(11):36~38
- [2] 秦仁喜,沈军,薛辉.碳气凝胶电极用于NaCl溶液电容性除盐的研究.水处理技术,2005,31(4):53~55
- [3] 代凯,施利毅,方建慧,等.碳纳米管电极电吸附脱盐工艺的研究.应用科学学报,2005,23(5):539~544
- [4] 莫剑雄,陈福明.电容吸附去离子方法的研究.水处理技术,2007,33(8):20~22
- [5] 宋序彤,印明善.苦咸水淡化.北京:科学出版社,1983
- [6] 石国乐,张凤英.给排水物理化学.北京:中国建筑工业出版社,1997
- [7] 大连理工大学无机化学教研室编.无机化学(下册,第3版).北京:高等教育出版社,2000.564
- [8] [美]巴德,[美]福克纳著,邵元华等译.电化学方法——原理和应用.北京:化学工业出版社,2005