

## 碱化絮凝法海水脱硼预处理的研究

李爽, 衣守志, 周磊

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用碱化絮凝法对渤海海水进行脱硼预处理, 考察了单因素 pH、温度、碱化剂种类、絮凝剂种类、絮凝剂用量、慢搅时间对脱硼效果的影响. 结果表明, 在 30 °C, 用碱化剂 NaOH 调节 pH = 11, 加入絮凝剂聚硅酸铝铁 (PAFCS) 3 mg/L, 聚丙烯酰胺 (PAM) 1 mg/L, 慢搅 (50 r/min) 15 min, 静沉 3 h 效果最佳, 脱硼率达到 89.24%, 余硼含量 0.48 mg/L. 利用电子显微镜对浆料 Mg(OH)<sub>2</sub> 进行观测分析, 初步探讨了碱化絮凝机理.

**关键词:** 碱化絮凝法; 脱硼; Mg(OH)<sub>2</sub>

中图分类号: P747

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)06-0038-05

## Study on Pretreatment of Seawater and Boron Removal from Seawater by Alkalinization-Flocculation Method

LI Shuang, YI Shou-zhi, ZHOU Lei

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Boron removal from Bohai seawater by alkalinization-flocculation have been investigated. The influences of main single factors such as pH, temperature, the types of alkalinizer and flocculant, the dosage of flocculant, and slow stirring time on the boron removal have been explored. The results showed that at 30 °C, pH was adjusted to 11 by alkalinizer (NaOH), the dosage of flocculant-poly aluminium ferrumiron chloride silicate (PAFCS) was 3 mg/L, and the dosage of polyacrylamide (PAM) was 1 mg/L, slow stirring time was 15 min, standing time was 3 h, which was the best experimental condition. The rate of boron removal obtained 89.24%, the remaining amount of boron was 0.48 mg/L. In addition, the slurry Mg(OH)<sub>2</sub> was observed and analysed by electronic microscope, and explored the alkalinization-flocculation mechanism primary.

**Keywords:** alkalinization-flocculation method; boron removal; Mg(OH)<sub>2</sub>

反渗透 (RO) 海水淡化近几年来正在成为解决沿海城市淡水资源不足的有效途径<sup>[1]</sup>. 为了保证反渗透膜分离系统的正常运行, 对海水进行预处理非常必要, 其中脱硼是一项重要的预处理工艺. 硼是人和动植物所必需的营养元素, 但长时间接触过量硼会引发人体、动植物中毒. 海水的平均含硼量是 4.5 mg/L, 世界卫生组织 (WHO) 规定硼在饮用水中不得高于 0.3 mg/L, 在灌溉水中不得高于 1.0 mg/L<sup>[2]</sup>. 因此对于海水脱硼研究势在必行.

硼是第二周期第 IIIA 族元素, 其价层电子构型为 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>, 是缺电子原子, 容易形成多中心键, 在海水中主要是以 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在的<sup>[3]</sup>. 现如今, 国内外主要

的脱硼方法有: 吸附法、沉淀法、萃取法、反渗透法、离子交换法. 希腊、土耳其等国家采用吸附膜过滤<sup>[4]</sup>的方法脱除海水中的硼, 能符合反渗透进水要求, 但是吸附膜成本较高; 波兰采用电渗析法<sup>[5]</sup>对海水进行脱硼, 效果较好, 但是由于成本过高, 电渗析法不适合实际应用研究. 因此, 寻求一种高效, 低廉的脱硼方法非常重要.

本研究采用碱化絮凝法, 通过碱化剂调节海水 pH, 利用生成的 Mg(OH)<sub>2</sub> 胶体的吸附特性来脱除海水中的硼, 处理过程既不引入新的吸附剂又可使硼的含量降低, 同时可副产 Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料, 是一种绿色化学技术.

收稿日期: 2011-06-23; 修回日期: 2011-09-09

作者简介: 李爽 (1986—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 衣守志, 教授, yshzh@tust.edu.cn.

# 1 材料与方法

## 1.1 水样、试剂及仪器

用于碱化絮凝的海水取自渤海湾天津塘沽海域,其主要水质指标见表1.

表1 实验用海水主要水质指标

Tab.1 Parameters of the raw seawater samples

水质指标	变化范围	平均值
pH	7.83 ~ 8.42	8.12
浊度/NTU	4.08 ~ 67.15	31.54
COD <sub>Mn</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	3.81 ~ 10.14	6.97
Mg <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	1 121 ~ 1 270	1 195.5
Ca <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	320 ~ 551	435.5
硼元素质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	3.25 ~ 5.68	4.46
残余氯质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.1 ~ 0.4	0.25
色度	0.119 ~ 0.217	0.168

NaOH,分析纯;石灰乳、浓氨水、聚丙烯酰胺(PAM);聚合氯化铁(PFC)、聚硅酸铝铁(PAFCS)、三氯化铁,实验室自制;聚合硫酸铁(PFS),天津化工研究院.

PHS-3E型pH计、722S紫外/可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;JJ-4A型六联电动搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;HH-ZK<sub>2</sub>型二孔智能水浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;HI 93703-11型浊度仪、HI 96711型余氯测定仪,天津亚通博驰科技有限公司;XYU-10C金相显微镜,上海豫光仪器有限公司.

## 1.2 实验方法

实验过程中的工艺流程如图1所示.

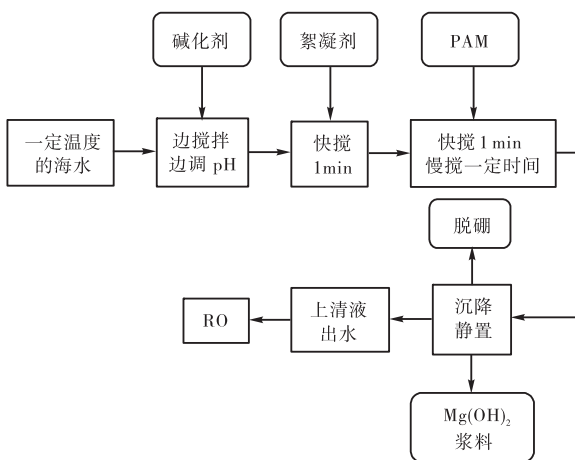


图1 碱化絮凝法海水脱硼预处理工艺流程

Fig.1 Flowchart of the boron removal from seawater by alkalization-flocculation

取一定量的海水水样,并控制温度,在搅拌速度100 r/min下向海水中加入碱化剂调节pH;当pH达到一定值后,加入一定量的不同种类的絮凝剂,快搅(250 r/min)1 min,再加入1 mg/L的PAM,快搅(150 r/min)1 min后慢搅(50 r/min)一定时间,静置3 h.取出处理后一定高度的上清液,测定有关水质参数,并利用甲亚胺-H酸分光光度法测定海水中硼的含量<sup>[6]</sup>,确定最佳的实验条件.将上清液取出,对沉淀进行洗涤、过滤、抽滤、干燥,可得到Mg(OH)<sub>2</sub>浆料,对其进行电子显微镜观测分析.

# 2 结果与讨论

## 2.1 碱化絮凝法对海水的脱硼效果

### 2.1.1 pH的影响

分别用三种碱化剂调节海水pH,结果如图2所示.随着pH的增大,脱硼率呈先上升后下降的趋势,当pH=11时脱硼率均达到最大值.这是因为随着pH的升高,溶液中产生了大量的Mg(OH)<sub>2</sub>胶粒,胶体颗粒带正电,带负电荷的B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>很容易被吸附,脱硼率则逐渐上升;当pH=11时,Mg(OH)<sub>2</sub>达到沉淀溶解平衡,对硼的吸附量最大,脱硼率也最高;此后随着pH的升高,水样中硼的含量有所回升,这是因为溶液中过量的OH<sup>-</sup>开始取代B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>而被Mg(OH)<sub>2</sub>所吸附.

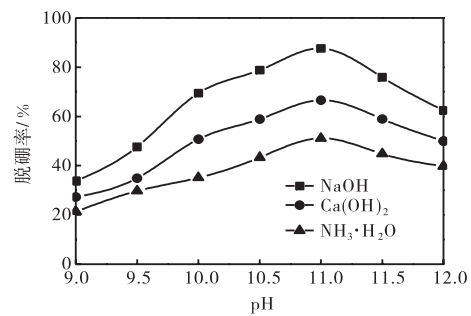


图2 pH对脱硼效果的影响

Fig.2 Influence of pH on boron removal

碱化剂NaOH的脱硼效果最好,脱硼率最大值为87.61%.由于用三种碱化剂调节pH均达到11时,溶液中OH<sup>-</sup>浓度相同,而Mg(OH)<sub>2</sub>达到沉淀平衡,由于Mg(OH)<sub>2</sub>的溶度积K<sub>sp</sub>一定,所以溶液中Mg<sup>2+</sup>浓度都相同.但是三种碱化剂的用量是NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O>Ca(OH)<sub>2</sub>>NaOH,因此溶液中Mg<sup>2+</sup>质量是加入NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的样品>加入Ca(OH)<sub>2</sub>的样品>加入NaOH的样品,而形成的Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀的质量是

加入 NaOH 的样品 > 加入 Ca(OH)<sub>2</sub> 的样品 > 加入 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的样品. 因此碱化剂 NaOH 的脱硼效果最好, 选择此碱化剂进行以下研究.

### 2.1.2 絮凝剂种类的影响

控制无机絮凝剂用量均为 3 mg/L, 有机絮凝剂 PAM 用量为 1 mg/L, 复合使用时也按此用量投加. 以此考察不同种类絮凝剂对脱硼效果的影响, 结果见表 2. 从表中可看出, 向海水中加入絮凝剂要比不加絮凝剂脱硼效果好, 因为之前加入碱化剂形成的 Mg(OH)<sub>2</sub> 絮体, 再加入絮凝剂后, 会使絮体沉降速度变大, 形成的矾花大而致密, 更容易吸附海水中的硼. 在单独使用一种絮凝剂时, PAM 比 PFC、PFS、

PAFCS、FeCl<sub>3</sub> 效果好, 因为 PAM 分子主链上带有大量的侧基——酰胺基, 它的化学活性很大, 有絮凝、增黏的作用且具有表面活性, 易与 Mg(OH)<sub>2</sub> 胶粒黏合, 共同吸附海水中的硼. 所选用的无机絮凝剂中, PAFCS 的除硼效果最好, PFC 和 FeCl<sub>3</sub> 的除硼效果最差; 因为 PAFCS 活性较强, 且 PAFCS 的水解聚合产物较多, 产生的氢氧化物与 Mg(OH)<sub>2</sub> 共同吸附硼, 脱硼效果显著. 由表 2 可知, 将无机絮凝剂 FeCl<sub>3</sub>、PFC、PFS 和 PAFCS 与有机絮凝剂 PAM 联合使用效果要好于单独使用, 因为它使絮体形成、沉淀的速度更快, 体积、强度、吸附活性大大增强. 因此采用有机与无机复合型絮凝剂进行以下研究.

表 2 絮凝剂种类对脱硼效果的影响

Tab.2 Influence of the types of flocculant on boron removal

絮凝剂种类	无絮凝剂	FeCl <sub>3</sub>	PFC	PFS	PAFCS	PAM	FeCl <sub>3</sub> + PAM	PFC + PAM	PFS + PAM	PAFCS + PAM
脱硼率/%	57.61	65.43	65.50	70.22	76.89	78.68	76.79	76.83	83.66	88.78

### 2.1.3 复合型絮凝剂中无机絮凝剂用量的影响

固定 PAM 用量均为 1 mg/L, 改变无机絮凝剂的用量, 考察复合絮凝剂对海水的脱硼效果, 结果如图 3 所示.

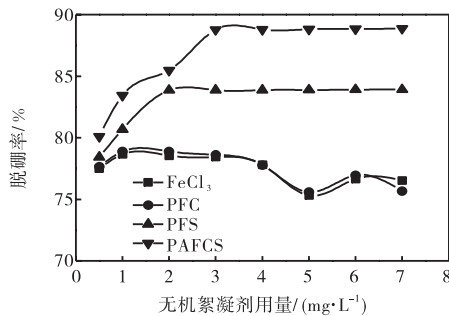


图 3 无机絮凝剂用量对脱硼效果的影响

Fig.3 Influence of the dosage of inorganic flocculant on boron removal

可看出 PAFCS + PAM 对原水的除硼效果最好, 明显好于其他几种复合絮凝剂, 当 PAFCS 用量在 0.5 ~ 3 mg/L 时脱硼率呈急剧增加趋势, 在 3 ~ 7 mg/L 之间脱硼率基本不变; 因此, 综合考虑确定 3 mg/L 为最佳用量, 脱硼率达到 88.78%. 这主要是由于 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、聚硅酸以及铁离子、铝离子水解产物对海水中硼的电中和、吸附架桥、黏附卷扫等综合作用的结果<sup>[7]</sup>. PFS 的用量在 0.5 ~ 2 mg/L 时脱硼率逐渐增加, 继续增加用量, 脱硼率保持不变, 在 2 mg/L 时脱硼率达到 83.86%. 而 PFC + PAM 和 FeCl<sub>3</sub> + PAM 两种复合絮凝剂对硼的去除效果较差, 二者的

趋势线基本相似, 用量在 2 mg/L 时, 脱硼率在 78% 左右. 因此, 选用 PAFCS + PAM 复合絮凝剂进行以下研究.

### 2.1.4 温度的影响

温度对海水脱硼效果的影响如图 4 所示. 按照以上的工艺流程, 随着温度的升高脱硼率先上升后下降, 在 30 °C 时脱硼率最高, 达到 88.52%. 这是因为随着温度的升高, Mg(OH)<sub>2</sub> 的溶度积 K<sub>sp</sub> 增大, 水中 Mg(OH)<sub>2</sub> 的产量降低, 吸附硼的量减少, 脱硼率则降低; 而在低温下, 无机絮凝剂水解困难, 布朗运动减弱, 不利于凝聚, 同时水流剪力增大, 影响絮凝体的成长, 因此温度不宜过低. 在 Mg(OH)<sub>2</sub> 与絮凝剂共同作用下, 30 °C 为最佳温度.

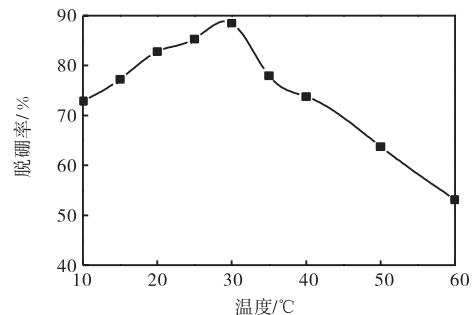


图 4 温度对脱硼效果的影响

Fig.4 Influence of temperature on boron removal

### 2.1.5 慢搅时间的影响

按照确定的最佳实验条件, 考察慢搅时间对脱硼率的影响, 结果如图 5 所示. 脱硼率随着搅拌时间的

增加先上升后下降,这主要是因为搅拌时间太短会使反应不完全,而搅拌时间过长则使产生的絮体被打碎导致絮体很难完全沉降,从而导致脱硼效果变差.当慢搅15 min时,脱硼率达到88.03%.

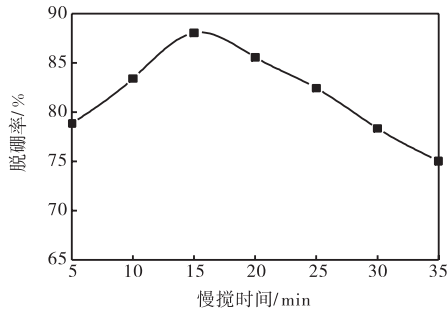


图5 慢搅时间对脱硼效果的影响

Fig.5 Influence of the stirring time on boron removal

### 2.2 碱化絮凝法对海水的预处理效果

按照上述确定的最佳处理条件采用碱化絮凝法对海水进行预处理,实验结果见表3.处理后的海水脱硼率为89.24%,余硼含量0.48 mg/L,达到RO进水要求,其他水质指标除了COD外,基本达到RO进水要求.

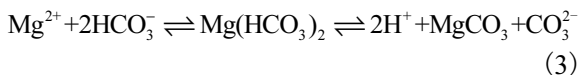
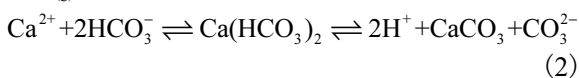
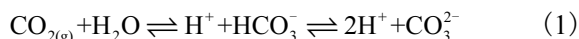
表3 最佳条件处理后的海水水质

Tab.3 Parameters of seawater after pretreatment on the best conditions

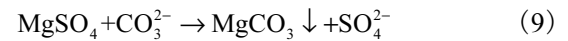
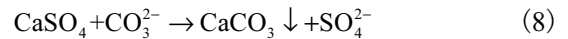
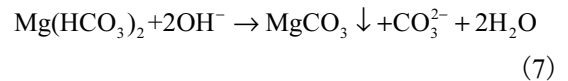
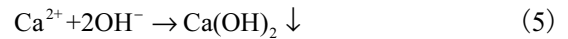
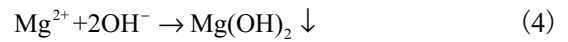
水质指标	RO进水	处理后	去除率/%
pH	2~11	9~10	—
浊度/NTU	<0.1	0.10	99.68
COD <sub>Mn</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<1.5	2.32	66.71
Mg <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	<100	60.1	94.97
Ca <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	<50	25.2	94.21
硼元素质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	<1.0	0.48	89.24
残余氯质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.1	0.01	96.00
色度	<0.01	0.001	99.40

### 2.3 碱化絮凝预处理原理

海水中大量存在的离子主要有Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等;微量存在的离子主要是HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等.由于地区、气候、光照、蒸发量等的不同,不同海域的含量有所变化.海水处于平衡状态时,其受外界影响的主要离子平衡如下<sup>[8]</sup>:



所以,向海水中加入碱化剂引入OH<sup>-</sup>后主要反应为



从反应式可以看出,反应产物有Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>和MgCO<sub>3</sub>.由于CaCO<sub>3</sub>和MgCO<sub>3</sub>是基于HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的产物,而HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>在海水中是微量存在的,故主要沉淀产物是Mg(OH)<sub>2</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>.图6为加入碱化剂后,水中的钙镁离子含量的变化曲线.

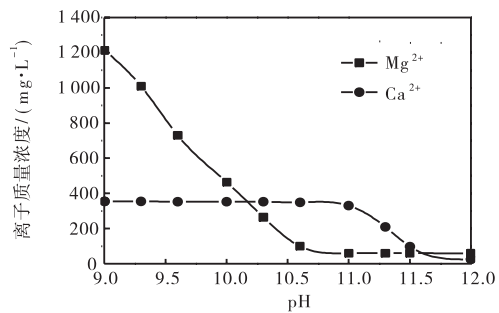
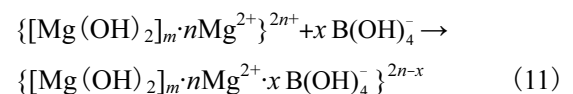
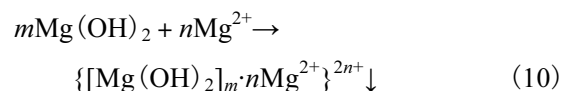


图6 pH对海水钙镁离子含量的影响

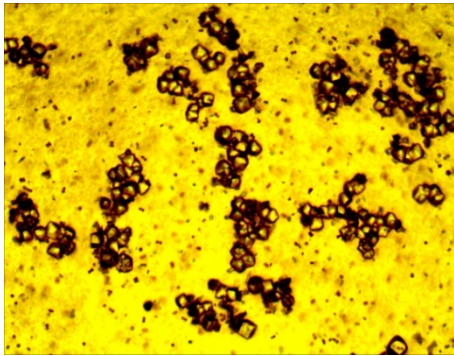
Fig.6 Influence of pH on content of calcium and magnesium ions of seawater

由图6可知,加入碱化剂后,在pH达到11前,Mg<sup>2+</sup>含量一直保持稳定下降的趋势,而Ca<sup>2+</sup>含量基本保持不变;在pH=11以后Mg<sup>2+</sup>含量基本保持不变,而Ca<sup>2+</sup>含量开始下降.这主要是因为Mg(OH)<sub>2</sub>的溶度积(K<sub>sp</sub>=1.8×10<sup>-11</sup>)要远小于Ca(OH)<sub>2</sub>的溶度积(K<sub>sp</sub>=5.5×10<sup>-6</sup>),海水中Mg<sup>2+</sup>和引入的OH<sup>-</sup>的结合力要强于Ca<sup>2+</sup>和OH<sup>-</sup>的结合力,所以Mg(OH)<sub>2</sub>要比Ca(OH)<sub>2</sub>先析出.结合图2和图6可知,在pH=11时,脱硼效果最好,这时水中主要是Mg(OH)<sub>2</sub>的沉淀,并达到沉淀溶解平衡,水中的硼主要是由Mg(OH)<sub>2</sub>吸附的.反应式可简单的表示如下:

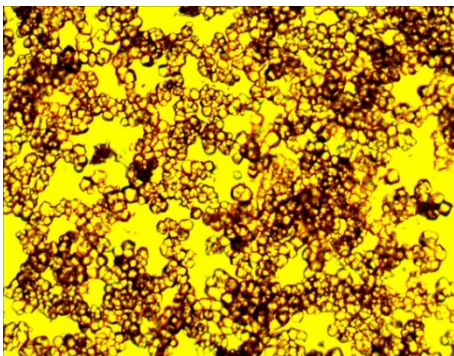


实验中投入铁盐絮凝剂时,会生成各种络合离子,如[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>、[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>和[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>等络合离子,有极好的吸附和架桥特性,它们能压缩双

电层,而且通过胶核外围的反离子层进入内液界面,中和电位离子所带电荷,达到胶粒的脱稳和凝聚,起到电中和的作用<sup>[9]</sup>.由于 $\text{Fe}^{3+}$ 的水解产物主要是氢氧化物和由于缩聚作用产生的多核羟基化合物,这些水解产物相互聚集成三维空间的高分子聚集体,具有很大的比表面积和极强的吸附能力,与水中羟基离子、胶体颗粒表面亲水有机物的极性基团发生化合,通过化学吸附产生架桥作用<sup>[9]</sup>.并且溶液中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 都属于胶体物质,表面带有正电荷,能够吸附海水中带负电的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ .图7是采用金相显微镜观测沉降后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮体颗粒的等倍数放大图,从图中明显看出,加入絮凝剂的絮体颗粒分布密集且吸附的颗粒数量多,吸附效果明显好于不加入絮凝剂的.



(a) 未加入絮凝剂的絮体颗粒



(b) 加入絮凝剂的絮体颗粒

图7 絮体颗粒分布情况

Fig.7 Distribution of flocs particle size

### 3 结 论

采用碱化絮凝法对渤海海水进行脱硼预处理,研究表明:在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,用碱化剂 $\text{NaOH}$ 调节海水 $\text{pH}$ 至11,加入絮凝剂 $\text{PAFCS}$   $3\text{ mg/L}$ ,再加入 $1\text{ mg/L}$ 的 $\text{PAM}$ ,慢搅( $50\text{ r/min}$ )  $15\text{ min}$ ,静置 $3\text{ h}$ 得到海水的脱硼率为 $89.24\%$ ,余硼含量 $0.48\text{ mg/L}$ ,达到 $\text{RO}$ 进水要求,并接近 $\text{WHO}$ 规定的饮用水标准.利用电子显微镜观察絮体沉淀物,发现加入絮凝剂后的吸附效果要比不加絮凝剂效果好.

### 参考文献:

- [1] 龙泽波,张大群,张万钦,等.渤海海水淡化反渗透法的预处理工艺[J].城市环境与城市生态,2003,16(6):241-242.
- [2] 王路明. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对海水中硼的吸附效果[J].海湖盐与化工,2003,32(5):5-7.
- [3] Yazicigil Z, Oztekin Y. Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes [J]. Desalination, 2006, 190(1/2/3): 71-78.
- [4] Kabay N, Bryjak M, Schlosser S, et al. Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview [J]. Desalination, 2008, 223(1/2/3): 38-48.
- [5] Turek M, Dydo P, Bandura-Zalska B. Boron removal from dual-staged seawater nanofiltration permeate by electrodialysis [J]. Desalination and water treatment, 2009, 10(1/2/3): 60-63.
- [6] 虞锐鹏,张龙军.甲亚胺-H酸分光光度法测定东海海水中的硼[J].江南学院学报,1999,14(4):95-97.
- [7] 田玲,王九思,李玉金.水处理絮凝剂的絮凝原理及其研究进展[J].甘肃教育学院学报:自然科学版,2004,18(1):54-57.
- [8] El-Manharawy S, Hafez A. Study of seawater alkalization as a promising RO pretreatment method [J]. Desalination, 2003, 153(1/2/3): 109-120.
- [9] 徐晓军.化学絮凝剂作用原理[M].北京:科学出版社,2005:158.