

雷春元, 胡瑞柱, 李恺弘, 等. 结晶造粒法中 CO<sub>2</sub>-NaOH 联用技术软化高硬度水静态试验[J]. 净水技术, 2022, 41(10):38-42.  
LEI C Y, HU R Z, LI K H, et al. Static test on softening of high hardness water by combined technology of CO<sub>2</sub>-NaOH in crystallization and granulation[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10):38-42.



扫我试试?

## 结晶造粒法中 CO<sub>2</sub>-NaOH 联用技术软化高硬度水静态试验

雷春元<sup>1</sup>, 胡瑞柱<sup>2,\*</sup>, 李恺弘<sup>2</sup>, 黄廷林<sup>2</sup>

(1. 西安市自来水有限公司, 陕西西安 710082; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

**摘要** 工业生产中会产生大量 CO<sub>2</sub> 气体, 将其回收再利用可在有效降低碳排放量的同时实现 CO<sub>2</sub> 资源化。现有研究结果表明, 化学结晶造粒流化床系统处理不同工业水均可获得良好的软化效果, 该系统目前采用 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等碱性药剂作为软化剂。文中将 CO<sub>2</sub> 作为软化药剂, 与 NaOH 同时应用于化学结晶造粒法中进行静态试验, 通过控制药剂投加量配比、反应温度、反应压力, 对该技术的应用效果进行研究。试验结果表明, 当试验压力为 2.5 kg/m<sup>2</sup>、水温为 20 ℃、CO<sub>2</sub> 与 NaOH 投加量分别为 3.5 mmol/L 和 2.5 mmol/L 时, 水中 Ca<sup>2+</sup> 去除率为 85.0%, 总硬度去除率为 74.0%。与目前生产上采取的软化药剂相比, CO<sub>2</sub> 和 NaOH 联合软化处理具有出水 pH 易控制、水质稳定性高、操作便捷以及运行成本低等优点。

**关键词** CO<sub>2</sub> 资源化 水质软化 化学结晶造粒法 高永久性硬度 双碱法

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)10-0038-05

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.10.006

### Static Test on Softening of High Hardness Water by Combined Technology of CO<sub>2</sub>-NaOH in Crystallization and Granulation

LEI Chunyuan<sup>1</sup>, HU Ruizhu<sup>2,\*</sup>, LI Kaihong<sup>2</sup>, HUANG Tinglin<sup>2</sup>

(1. Xi'an Water Supply Co., Ltd., Xi'an 710082, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract** A large amount of CO<sub>2</sub> gas is produced in industrial production, it can effectively reduce carbon emissions and realize CO<sub>2</sub> resource utilization by recycling and reusing. The existing research results show that the chemical crystallization and granulation fluidized bed system can achieve good softening effect on different industrial water. The system currently uses NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and other alkaline agents as softeners. In this paper, CO<sub>2</sub> was used as softening agent, and it was used in the chemical crystallization and granulation method together with NaOH to carry out static test. The application effect of this technology was studied by controlling the dosage ratio of the chemical agent, reaction temperature, reaction pressure. The test results showed that when the test pressure was 2.5 kg/m<sup>2</sup>, the water temperature was 20 ℃, and the dosages of CO<sub>2</sub> and NaOH were 3.5 mmol/L and 2.5 mmol/L, respectively, the removal rate of Ca<sup>2+</sup> in water was 85.0%, and the removal rate of total hardness was 74.0%. Compared with the softening agents currently used in production, the combined softening treatment of CO<sub>2</sub> and NaOH has the advantages of easy control of effluent pH, high water quality stability, convenient operation and low operating cost.

**Keywords** CO<sub>2</sub> resource utilization water softening chemical crystallization and granulation method high permanent hardness double alkali method

[收稿日期] 2022-03-16

[基金项目] 国家重点研发计划(2016YFC0400706)

[作者简介] 雷春元(1967—),男,硕士,高级工程师,研究方向为城市供水系统及水处理技术,E-mail:1132783858@qq.com。

[通信作者] 胡瑞柱,E-mail:huruizhu@xauat.edu.cn。

温室效应被认为是全球气候变化的主要原因之一,CO<sub>2</sub> 是所有温室气体中占比最高的气体<sup>[1-2]</sup>。2021年2月,国务院发布《国务院关于加快建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》等相关

文件,针对温室气体减排、建立健全绿色低碳循环发展的经济体系等方面提出了政策性要求。“碳减排”已经成为我国一项国家战略<sup>[3]</sup>。工业生产中会产生大量的 CO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>,将 CO<sub>2</sub> 收集并合理应用对“碳减排”“碳中和”具有重要作用<sup>[5]</sup>。

化学结晶造粒流化床系统是一种以非均相诱导结晶为原理的水质软化系统,处理时反应器中的诱导晶种使水中硬度离子在软化药剂的推动力作用下发生结晶反应,达到水质软化目的<sup>[6-7]</sup>。目前,该系统常被用于饮用水、工业循环水补充水以及工业循环系统排污水等水质软化处理,具有良好的应用效果<sup>[7-9]</sup>。与传统工艺相比,该系统具有软化效果好、处理效率高、上升负荷高、水质适应性强等优点。理论上,该系统在软化处理过程中所产生的中间产物为一种质密、易脱水的结晶颗粒物,研究表明该颗粒物表面 Ca 元素纯度高,回收后可用于工业烟气脱硫处理,系统可实现零排放<sup>[10]</sup>。

水中所含 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的总量(总浓度)称为水的总硬度。根据假想化合物原理并考虑水中阴离子成分,把硬度分为碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度。碳酸盐硬度即是 Ca 和 Mg 的重碳酸盐和碳酸盐,又称为暂时性硬度。碳酸盐以外的硬度盐类如 Ca 和 Mg 的硫酸盐、氯化物等称为非碳酸盐硬度,又称为永久性硬度。高硬度水质可根据水中硬度离子与碳酸盐含量的大小分为高永久性硬度和暂时性硬度水质,当硬度离子含量高于碳酸盐含量时

称为高永久性硬度水质,反之则为暂时性硬度水质<sup>[11]</sup>。目前,化学结晶造粒法中常采用烧碱(NaOH)、纯碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等碱性药剂作为软化剂,针对不同水质类型采取不同的药剂组合方式。对于高永久性硬度水质,采取 NaOH 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 联合投加方式,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水解生成的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 在碱性条件下与水中 Ca<sup>2+</sup> 反应生成 CaCO<sub>3</sub> 结晶物,并附着于诱导晶种表面从水中去除。已有研究表明,该方法具有良好的处理效果<sup>[12]</sup>。但在实际处理系统中存在药剂成本高、软化后水质 pH 高等不足。对于暂时性硬度水质,结晶造粒流化床只需投加 NaOH 便可获得较好的处理效果<sup>[7,9]</sup>。CO<sub>2</sub> 在水中溶解后会生成弱酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 易分解成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[13]</sup>,此时若加入 NaOH 可以进一步促进碳酸盐的生成。因此,理论上可以使用 CO<sub>2</sub> 代替 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 向水中补充碳酸盐。本文以高永久性硬度水质为研究对象,在化学结晶法中使用 CO<sub>2</sub> 与 NaOH 作为软化药剂进行静态试验,研究各控制条件对软化效果的影响,并对试验结果进行总结分析,为 CO<sub>2</sub> 在化学结晶造粒流化床系统中的应用提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质

静态试验原水为高永久性硬度水质,水中 Ca<sup>2+</sup> 含量高于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量,部分水质指标如表 1 所示。

表 1 原水水质指标  
Tab. 1 Water Quality Indices of Raw Water

水质指标	pH 值	温度/℃	总碱度/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mmol·L <sup>-1</sup> )	总硬度/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> / (mmol·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> / (mmol·L <sup>-1</sup> )
数值	7.7~8.1	20~40	0.45	0.45	1.3	1.1	0.2

### 1.2 仪器及分析方法

试验中 pH 采用哈希 HQ40d 便携式 pH 计测定,硬度采用 EDTA 滴定法测定,碱度采用酸碱滴定法测定,浊度采用哈希 2100Q 便携式浊度仪测定。

试验中使用的设备有磁力搅拌器(上海艾测 78-1)、电子天平(浙江君凯顺工 rj-5025)等。

试验时使用粒径为 0.1 mm 的矿物颗粒作为诱导晶种,CO<sub>2</sub> 采用纯度为 99% 的商品气体,N<sub>2</sub> 为商

品氮气,纯度为 99.99%。

### 1.3 试验流程

试验系统如图 1 所示。化学结晶造粒流化床生产系统中,软化药剂投加点为流化床反应器底部,具有一定的压力,系统上升负荷可达到 80~110 m/h,会产生水力搅拌。为模拟生产性系统中的反应条件,本试验使用密封抗压装置,使用可加热式磁力搅拌装置为系统提供机械搅拌作用力,同时控制反应器水温。反应器为不锈钢材质,设有压力表、温度

计、气体进出口、泄压口等设施。

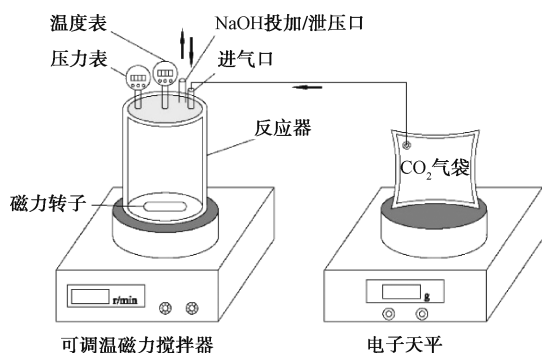
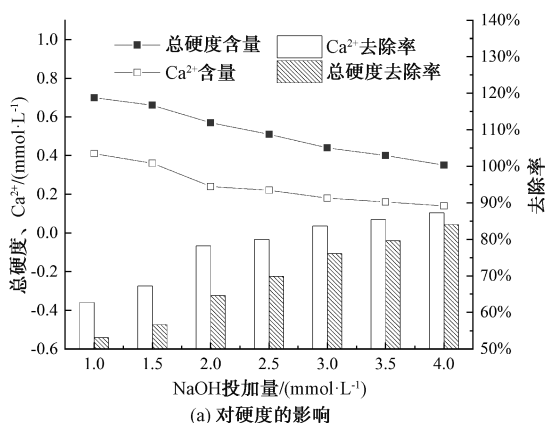


图1 静态试验装置

Fig. 1 Static Test Device

试验时首先加入 50 g 晶种、1 L 原水并将反应器密封。调整搅拌器转速为 350 r/min, 调节温度后



(a) 对硬度的影响

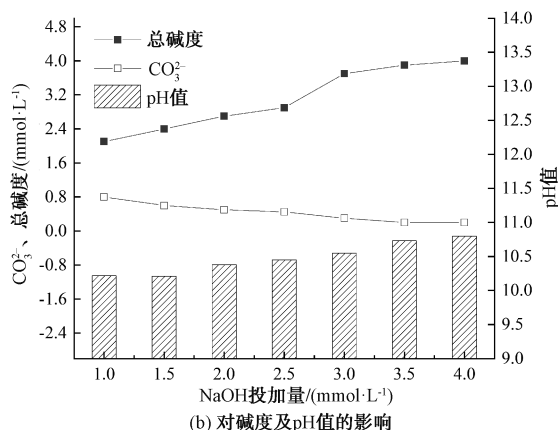
首先加入 NaOH 溶液, 然后加入定量 CO<sub>2</sub>, 切换气体投加阀门通入 N<sub>2</sub> 进行加压。关闭阀门持续搅拌 15 min, 对投加前后 CO<sub>2</sub> 气体储存袋进行称重以确定 CO<sub>2</sub> 投加量。搅拌结束打开泄压阀, 先测定软化后水中 pH, 然后使用 0.22 μm 滤膜进行抽滤, 取滤后水测定各项水质指标。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 药剂投加量

#### 2.1.1 NaOH 投加量对硬度去除效果的影响

控制水温为 25 °C, 反应压力为 2.5 kg/m<sup>2</sup>, CO<sub>2</sub> 投加量为 0.85 mmol/L, 根据碳酸平衡反应计算, 该投加量即为理想状态下原水中 Ca<sup>2+</sup> 完全去除时所需药剂剂量。试验过程中测定不同 NaOH 投加量对试验结果的影响, 结果如图 2 所示。



(b) 对碱度及pH值的影响

图2 不同 NaOH 投加量对试验结果的影响

Fig. 2 Effect of Different NaOH Dosages on Test Results

由图 2 可知, 软化出水中总硬度与 Ca<sup>2+</sup> 含量分别随 NaOH 投加量的增加而显著降低。当 NaOH 投加量为 4.0 mmol/L 时, 出水中 Ca<sup>2+</sup> 摩尔浓度为 0.14 mmol/L, 总硬度摩尔浓度为 0.38 mmol/L, Ca<sup>2+</sup> 和总硬度去除率分别为 87.2% 和 84.0%。水中总碱度含量以及 pH 均随着 NaOH 投加量增加而不断升高, 而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量不断降低。这表明水中 OH<sup>-</sup> 含量升高时, CO<sub>2</sub> 溶解产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与大量 Ca<sup>2+</sup> 反应, 促进了水中 CO<sub>2</sub> 的溶解, 与 Ca<sup>2+</sup> 的不断反应使生成的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量降低。由于 CO<sub>2</sub> 投加量一定, 继续投加的 OH<sup>-</sup> 便成为了导致 pH 及总碱度增加的主要原因。这表明在该方法中, NaOH 投加量促进 CO<sub>2</sub> 溶解进而对去除硬度的效果产生影响, 使其去除率得到提升。

#### 2.1.2 CO<sub>2</sub> 投加量对硬度去除效果的影响

控制 NaOH 投加量为 1.1 mmol/L, 该值为理想状态下原水 Ca<sup>2+</sup> 完全去除时的药剂剂量, 其他试验条件同 2.1.1 小节。测定不同 CO<sub>2</sub> 投加量时软化出水水质, 结果如图 3 所示。

由图 3 的试验结果可知, 随着 CO<sub>2</sub> 投加量的逐渐增加, 系统的软化效果有一定程度的提升。当 CO<sub>2</sub> 投加量为 3.5 mmol/L 时, Ca<sup>2+</sup> 和总硬度摩尔浓度分别为 0.12 mmol/L 和 0.32 mmol/L。CO<sub>2</sub> 投加量的增加使软化水的 pH 变小, 但水中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量增加。当控制 NaOH 投加量不变时, 增加 CO<sub>2</sub> 投加量到达一定值后 Ca<sup>2+</sup> 去除率无明显提升, 但软化出水 pH 值逐渐降低至 9.2 左右。这表明在该方法中, CO<sub>2</sub> 投加量对 Ca<sup>2+</sup> 去除率影响作用

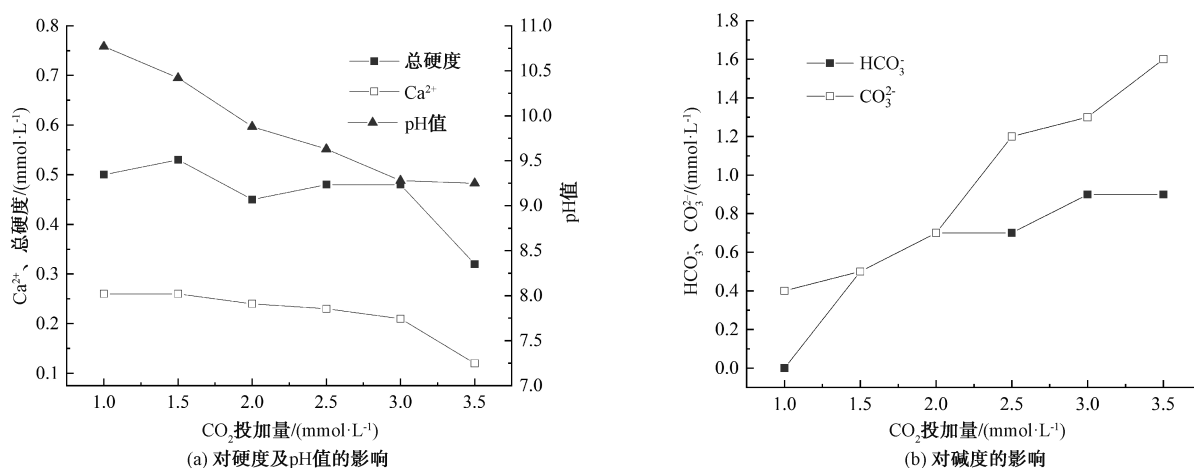


图3 不同CO<sub>2</sub>投加量对试验结果的影响

Fig. 3 Effect of Different CO<sub>2</sub> Dosages on Test Results

较小,当Ca<sup>2+</sup>去除率达到处理需求后,可以通过继续投加CO<sub>2</sub>对软化水pH进行调控。此外,CO<sub>2</sub>的加入增加了水中碳酸盐含量,可有效防止水中碱度含量过低而导致的腐蚀倾向<sup>[14]</sup>,有利于提高软化出水的水质稳定性。

由上述两部分试验结果可知,在化学结晶法中使用CO<sub>2</sub>与NaOH作为软化剂可以满足硬度处理需求,硬度去除率主要由NaOH投加量决定,此外可以通过控制CO<sub>2</sub>投加量对软化后水中pH进行调控。

## 2.2 反应温度对硬度去除效果的影响

CO<sub>2</sub>在水中的溶解度与水温呈负相关关系<sup>[15]</sup>,需要对不同水温条件下的试验效果进行探究。控制NaOH、CO<sub>2</sub>投加量分别为2.5、3.5 mmol/L,反应压

力为2.5 kg/m<sup>2</sup>,试验结果如图4所示。

由图4的试验结果可知,水温由20℃提高至40℃的过程中,软化出水中Ca<sup>2+</sup>、总硬度以及pH均升高,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度则降低。这是由于温度升高时CO<sub>2</sub>溶解度降低,CO<sub>2</sub>溶解产生的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量相应减少,Ca<sup>2+</sup>去除效率降低。在化学结晶法中使用CO<sub>2</sub>作为软化剂时,处理不同温度原水,需要调节其他控制条件优化CO<sub>2</sub>溶解效果以满足软化需求。

## 2.3 反应压力对硬度去除效果的影响

化学结晶造粒流化床动态系统为上向式反应器<sup>[7]</sup>,该系统采用加压泵将原水从反应器底部流经布水布药系统送入反应器,经反应器软化后由顶部流出,因此,反应器为承压密封状态。此外,在软化

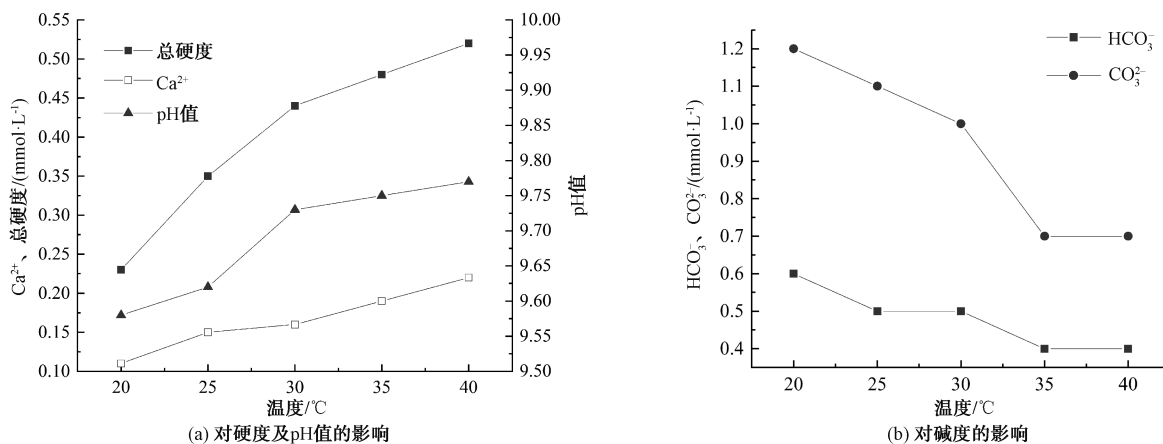


图4 不同反应温度对试验结果的影响

Fig. 4 Effect of Different Reaction Temperatures on Test Results



过程中,随着诱导晶种粒径的逐渐增大,反应器内的压力也不断提高,药剂投加点为可变有压环境。在静态试验中需对不同压力条件下的试验效果进行探究。控制 NaOH、CO<sub>2</sub> 投加量分别为 2.5、3.5 mmol/L,反应温度为 20 ℃,使用 N<sub>2</sub> 调节反应器内压力,试验结果如图 5 所示。

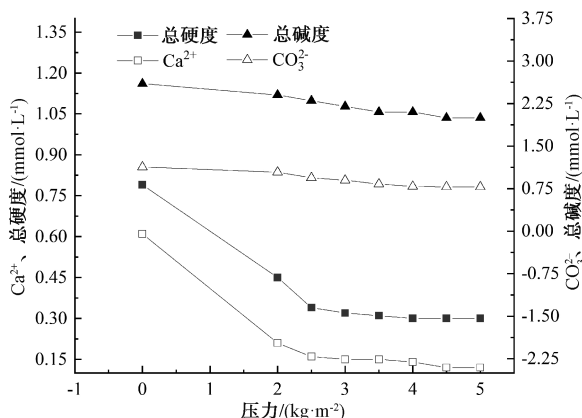


图 5 不同反应压力对试验结果的影响

Fig. 5 Effect of Different Reaction Pressures on Test Results

由试验结果可知,反应压力由 0 增加至 5 kg/m<sup>2</sup> 的过程中,水中 Ca<sup>2+</sup>、总硬度、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、总碱度含量均逐渐降低后趋于稳定。当压力达到 2.5 kg/m<sup>2</sup> 后,继续增加压力对软化效果影响减弱,此时 Ca<sup>2+</sup> 去除率为 85.0%、总硬度去除率为 74.0%。由试验结果可知,在生产性系统中,CO<sub>2</sub> 投加点需为有压环境,反应器静床层厚度以及上升负荷等因素会对药剂投加点处的压力条件产生影响。因此,在实际应用中,需对上述影响因素分别进行试验以确定最佳控制条件。

### 3 结论

(1) 本文在将 CO<sub>2</sub> 和 NaOH 作为软化药剂应用于化学结晶造粒流化床系统中,对高硬度水质进行软化静态试验。当试验压力为 2.5 kg/m<sup>2</sup>、温度为 20 ℃、CO<sub>2</sub> 与 NaOH 投加量分别为 3.5 mmol/L 和 2.5 mmol/L 时, Ca<sup>2+</sup> 去除率为 85.0%,总硬度去除率为 74.0%。与目前使用的双碱法 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH) 技术相比,使用 CO<sub>2</sub> 进行软化处理具有出水水质 pH 低、水质稳定好等优点。CO<sub>2</sub> 在化学结晶法软化处理水中具有应用潜力。

(2) 试验中药剂投加配比、反应温度、反应压力

等控制条件会对 CO<sub>2</sub> 溶解度产生影响。其中 NaOH 对 CO<sub>2</sub> 的溶解具有促进作用;反应压力升高同样会使软化效果提升。因此,在实际应用中需对相关控制条件进行试验并优化 CO<sub>2</sub> 溶解效率以获得良好的软化效果。

(3) CO<sub>2</sub> 回收用于化学结晶造粒流化床系统达到了碳减排和污水处理的双重目的,具有良好的经济效益和生态效益,具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] 马静. 绿色建筑中给排水系统 CO<sub>2</sub> 排放量的阈值研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [2] 刘惠, 蔡博峰, 张立, 等. 中国电力行业 CO<sub>2</sub> 减排技术及成本研究[J]. 环境工程, 2021, 39(10): 8-14.
- [3] 米甜甜. 碳中和对我国经济的影响及其发展路径研究[J]. 现代商贸工业, 2022, 43(3): 17-18.
- [4] 陈洪波, 于静. 二氧化碳市场及发展前景[J]. 化工技术经济, 2003(5): 11-14.
- [5] 付春艳. 平衡策略下煤化工企业 CO<sub>2</sub> 减排与废水回用[J]. 化工管理, 2021(26): 11-12.
- [6] SCHANGE K V, RIETVELD L, KA R B, et al. Control of the fluidised bed in the pellet softening process [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(5): 1390-1400.
- [7] 胡瑞柱, 黄廷林, 文刚, 等. 造粒流化床反应器去除地下水中硬度试验研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 39-44.
- [8] 唐章程, 黄廷林, 胡瑞柱, 等. 结晶造粒流化床同步去除水中铁、锰及硬度的中试实验[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 3090-3098.
- [9] 李恺弘, 赵承东, 张久志, 等. 化学结晶造粒流化床系统软化城市水的实验研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 119-123.
- [10] 智奥帆. 化学结晶循环造粒法去除水中硬度的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [11] 国家环境保护总局 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 唐章程, 黄廷林, 胡瑞柱, 等. 诱导结晶法软化热电厂高永久性硬度水实验研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(1): 28-32.
- [13] 王璐. 地下咸水中 CO<sub>2</sub> 溶解能力研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [14] 裘尚德, 黄中, 诸水顺, 等. CO<sub>2</sub> 和石灰联合投加控制管道腐蚀的影响研究[J]. 给水排水, 2013, 49(9): 96-98.
- [15] 林元华, 邓宽海, 宁华中, 等. 二氧化碳在地层水中的溶解度测定及预测模型[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2021, 45(1): 117-126.