

曹瑞杰. 典型高浓度有机废水软化除硬试验[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 133-139.

CAO R J. Experimental on softening and hardening of typical high concentration organic wastewater[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 133-139.

## 典型高浓度有机废水软化除硬试验

曹瑞杰<sup>1,2,\*</sup>

(1. 上海环境卫生工程设计院有限公司, 上海 200232; 2. 上海生活垃圾处理和资源化工程技术研究中心, 上海 200232)

**摘要** 【目的】 膜分离技术在渗滤液处理领域广泛应用,但由于渗滤液中污染物成分复杂,盐分及无机离子含量高,容易造成膜污染和设备管路结垢,影响渗滤液处理能力和运行稳定性。文章旨在通过软化工艺优化研究,为膜污染防治提供技术支撑。【方法】 文章以碱度大于硬度和硬度大于碱度的2种典型高浓度有机废水作为试验对象,探究渗滤液处理中软化工艺对硬度去除效果的影响。文章分析了软化药剂种类、投加量、pH等对硬度与COD的去除效果及经济成本。【结果】 对于硬度大于碱度的废水,单独投加NaOH时硬度的去除率最高可达86%,单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>时硬度去除效果最高只有47.69%;使用NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时,NaOH投加量为1.55 g/L,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>投加量为1.6 g/L时,硬度去除率达到91.18%;使用Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时,当Ca(OH)<sub>2</sub>投加量为2.06 g/L,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>投加量为1.8 g/L时,硬度去除率为93.73%。而对于碱度大于硬度的废水,当Ca(OH)<sub>2</sub>投加量为1.4 g/L时,总硬度去除率最高为87.32%。在COD去除方面,硬度大于碱度的废水,投加NaOH对COD去除效果不明显,最高只有10%,单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>对COD去除率最高可达27%;碱度大于硬度的废水,2种软化药剂单独投加对COD去除均有一定效果,投加Ca(OH)<sub>2</sub>去除效率最高达到24%。【结论】 从经济性和实用性角度分析,推荐采用Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>处理硬度大于碱度的废水,此时药剂成本为9.48元/t,对于碱度大于硬度的废水,推荐单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>,药剂成本为2.10元/t。本文为渗滤液处理工艺提供了2种典型废水的软化处理方案,即针对不同类型水质,选择不同组合药剂,可有效减少膜处理中的膜污染问题,具有一定的理论和实际应用价值。

**关键词** 填埋场渗滤液 湿垃圾 沼液 软化 硬度 碱度

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)11-0133-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.015

## Experimental on Softening and Hardening of Typical High Concentration Organic Wastewater

CAO Ruijie<sup>1,2,\*</sup>

(1. Shanghai Environmental & Sanitary Engineering Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200232, China;

2. Shanghai MSW Treatment and Resource Recycling Engineering Technology Research Center, Shanghai 200232, China)

**Abstract** [Objective] Membrane separation technology is widely used in the field of leachate treatment. However, due to the complex composition of pollutants in leachate and the high content of salts and inorganic ions, it is easy to lead to membrane contamination and scaling of equipment piping. This affects the leachate treatment capacity and operational stability. The study aimed to provide technical support for membrane fouling prevention through an investigation into the optimization of the softening process.

[Methods] This paper utilized two high-concentration organic wastewater samples: One with alkalinity greater than hardness and another with hardness greater than alkalinity as experimental subjects. The aim was to investigate the impact of the softening process on the removal efficiency of hardness during the treatment of leachate. The paper analyzed the effects of softening agent types, dosage, pH on hardness and COD removal efficiency, as well as economic costs. [Results] For wastewater with hardness greater than alkalinity, the hardness removal rate of NaOH alone could reach up to 86%. Conversely, the highest achievable hardness removal using Ca(OH)<sub>2</sub>

[收稿日期] 2024-04-22

[基金项目] 上海市科委科技创新行动计划(23DZ1203603);上海市技术带头人项目(23XD1433500);上海城投集团科技创新计划项目(CTKY-CYHYD-2023-006);上海环境集团科研项目(AHJ-HJY2-0002-2023)

[通信作者] 曹瑞杰(1993—),女,工程师,研究方向为固体废弃物處理及资源化,E-mail:caorj@huanke.com.cn。

alone was only 47.69%. Using  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , with  $\text{NaOH}$  dosage at 1.55 g/L, and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dosage at 1.6 g/L, the hardness removal rate was up to 91.18%. Using  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dosage at 2.06 g/L and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dosage at 1.8 g/L, the hardness removal rate was 93.73%. However, for wastewater with alkalinity greater than hardness, with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dosage at 1.4 g/L, the maximum total hardness removal rate was 87.32%. In terms of COD removal, For wastewater with hardness greater than alkalinity, the addition of  $\text{NaOH}$  on the COD removal effect was not obvious, up to only 10%, alone with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  on the COD removal rate of up to 27%. For wastewater with alkalinity greater than hardness, both softening agents showed some effectiveness on COD, with the highest efficiency using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaching up to 24%. [Conclusion] Considering the economics and practicality, it is recommended to use the combination of  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  for treating wastewater with hardness greater than alkalinity, with a drug cost of 9.48 yuan/ton. For wastewater with alkalinity greater than hardness, it is recommended to solely add  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , with a drug cost of 2.10 yuan/ton. This paper provides softening treatment solutions for two typical types of wastewater in leachate treatment processes, suggesting that for different types of water quality, different combinations of chemicals should be chosen. This approach can effectively reduce membrane fouling issues and has certain theoretical and practical implications.

**Keywords** landfill leachate household food waste biogas slurry softening hardness alkalinity

膜分离技术因为能有效分离水中的杂质和溶解物,保障出水稳定达标,目前在渗滤液的深度处理中得到广泛应用<sup>[1]</sup>。然而,膜污染问题成为其长期稳定应用的瓶颈,显著缩短了膜的使用寿命,增加了运行成本。膜污染会降低膜的通量和选择性,导致处理效率下降,进而影响渗滤液深度处理的质量和效率<sup>[2]</sup>。如果不对渗滤液中影响膜污染的物质进一步去除,将严重影响后续处理过程的稳定性和可靠性,甚至威胁到整个系统的运行。因此,解决膜污染问题对于提高渗滤液深度处理系统的稳定性和经济性至关重要。

膜污染是膜和污染物在一定条件下相互作用的结果,在膜污染的研究领域,研究者们<sup>[3-4]</sup>普遍集中于有机污染物的影响,但不可忽视的是,无机污染物同样对膜污染有着重要的影响<sup>[5-6]</sup>。渗滤液中常见的具有污染潜力的无机元素包括金属元素,如钙(Ca)、镁(Mg)、铝(Al)、铁(Fe)等,以及电负性较低的非金属元素,如硅(Si)、磷(P)等<sup>[7]</sup>。其中,Ca和Mg是主要成分,其他金属离子的含量相对较低。因此,一般以水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的总含量表示水的总硬度。在渗滤液处理过程中,总硬度高更易造成膜结垢,从而降低膜的处理效率<sup>[8]</sup>。 $\text{Ca}^{2+}$ 的存在不仅增加了原水的硬度和结垢倾向,还会与有机物(主要是带负电荷的腐植酸等)发生络合和架桥作用,这些作用会减小有机物分子之间的静电斥力,进而增加有机物在膜表面污染层的密实度,导致膜通量下降<sup>[9]</sup>。

姚春阳等<sup>[10]</sup>指出化学软化技术能有效去除水中的钙和镁等易结垢成分,从而显著降低后续反渗

透处理阶段的运行压力。王立江等<sup>[11]</sup>对比了使用“软化+管式超滤(tubular ultrafiltration membrane, TUF)膜”和不使用该工艺情况下后端反渗透的运行情况,研究发现使用该工艺后降低了水中的硬度和碱度,化学清洗频次较少,膜污染程度较轻,证明了“化学软化+TUF”可以显著改善后续反渗透系统的运行稳定性。

本文以2种典型的高浓度有机废水为研究对象,以减少膜污染为主要目标,探索在不同pH条件、不同药剂组合及投加量下对硬度去除效果的影响。通过软化工艺对废水中总硬度的去除情况和去除机理的研究,为减少渗滤液膜处理中的膜污染问题提供解决思路。

## 1 研究对象及试验方法

### 1.1 研究对象

本试验选取2种典型高浓度有机废水,一种来自上海某填埋场渗滤液,填埋时间较长,废水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等金属离子积累,导致水质硬度高、碱度低,以下简称“硬度大于碱度”废水;一种来自上海某湿垃圾厌氧发酵后沼液,湿垃圾经厌氧发酵后产生的沼液碱度高、硬度相对较低,以下简称“碱度大于硬度”废水,2种废水处理工艺均采用“膜生物反应器(MBR)+纳滤(NF)+反渗透(RO)”。本试验以MBR膜处理后的出水为研究对象,采用2种典型高浓度有机废水进行软化试验,探究MBR膜出水中导致膜污染物质的去除效能,试验重点研究不同药剂种类及其投加量对水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 去除效果,并利用X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)等分析技术对软化后产生的沉淀物进行成分分析。本试验对

象水质特性如表 1 所示,水质分析测试方法如表 2 所示。

表 1 试验废水水质特性  
Tab. 1 Characteristics of Wastewater Quality of the Test

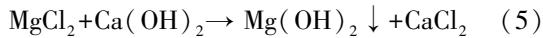
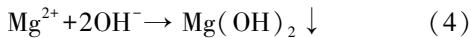
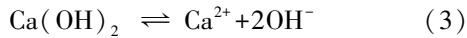
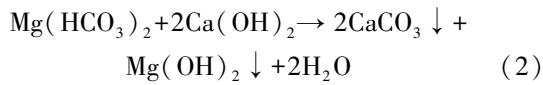
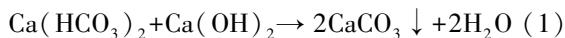
研究对象	pH 值	化学需氧量 (COD)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总硬度(以 CaCO <sub>3</sub> 计)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总碱度(以 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 计)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	Si <sup>4+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (μs·cm <sup>-1</sup> )
碱度大于硬度废水	8.15	302	630.69	2 184	306.69	405.49	102.72	65.87	211.69	11 960
硬度大于碱度废水	7.53	1 081	4 999.95	2 780	312.84	384.31	107.48	39.66	2 166.42	13 050

表 2 水质分析测试方法  
Tab. 2 Analysis Testing Methods for Water Quality

测试项目	方法	仪器名称	仪器型号
pH	《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》(GB/T 6920—1986)	pH 酸度计	Orion star3
COD	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)	具塞滴定管	50 mL
总硬度	《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》(GB/T 7477—1987)	蓝白线具塞滴定管	50 mL
碱度、碳酸盐	《水和废水监测分析方法》(第四版)中的酸碱指示剂滴定法	蓝白线具塞滴定管	25 mL
电导率	《水和废水监测分析方法》(第四版)中的实验室电导率仪法	电导率仪	DDS. 307A
磷酸盐、硫酸盐	《水质 无机阴离子(F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的测定 离子色谱法》(HJ 84—2016)	离子色谱仪	Aquion 1100
硝酸盐氮	《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ/T 346—2007)	紫外-可见分光光度计	TU-1900
钠、钾、硅	《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015)	电感耦合等离子体发射光谱仪	Agilent 5110

## 1.2 软化反应原理

在处理高碱度(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量高)废水时,通过加入软化剂并调节至碱性环境,使得氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)与碳酸根离子(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)共同与水中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>发生反应,生成不溶性CaCO<sub>3</sub>和Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀,这些沉淀物通过过滤等方法从系统中去除,从而降低水的硬度,即式(1)和式(2)。当处理硬度大于碱度的废水时,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>消耗完,会发生式(3)、式(4)和式(5),需要补充碱度才能进一步去除水中钙硬度。所以,本试验软化药剂选择单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>、单独投加NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>方式开展试验。



## 1.3 试验方法

本文参考王楠等<sup>[12]</sup>的研究方法开展软化试验,

具体试验方法如下。

NaOH 软化:在 6 个烧杯中加入 200 mL 样品,投加 30% NaOH 调节 pH 值至 8、9、10、11、12,用六联搅拌器以 100 r/min 快速搅拌 2 min,再以 60 r/min 慢速搅拌 18 min,静置 30 min 后取上清液测量硬度和 COD 浓度。

Ca(OH)<sub>2</sub> 软化:在 6 个烧杯中加入 200 mL 样品,投加 10% Ca(OH)<sub>2</sub>,调节 pH 值至 8、9、10、11、12,用上述方法搅拌静置取上清液测试硬度和 COD 浓度。

NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 软化:在 7 个烧杯中加入 200 mL 样品,先投加最优的 NaOH 的量,再分别加入 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、2.2 g/L 的 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,用上述方法搅拌静置取上清液测试硬度和 COD 浓度。

Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 软化:本批试验分为 4 组,每组试验先分别加入 1.30、1.50、1.88、2.06 g/L 的 10% Ca(OH)<sub>2</sub>,再分别加入 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、2.2 g/L 的 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,用上述方法搅拌静置取上清液测试硬度和 COD 浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MINTEQ 软件模拟软化反应情况

MINTEQ 是一款专门用于模拟溶液中的离子化

学平衡状态的软件,可以预测和分析水溶液中各种化学成分的相互作用及其平衡形态。模拟时,首先将水温设定为25℃,根据表1中水质数据输入溶液中各离子的浓度,利用MINTEQ模型内置的化学平衡常数,计算在特定pH条件下水质中离子存在的形态和浓度。图1为使用MINTEQ软件模拟水质中

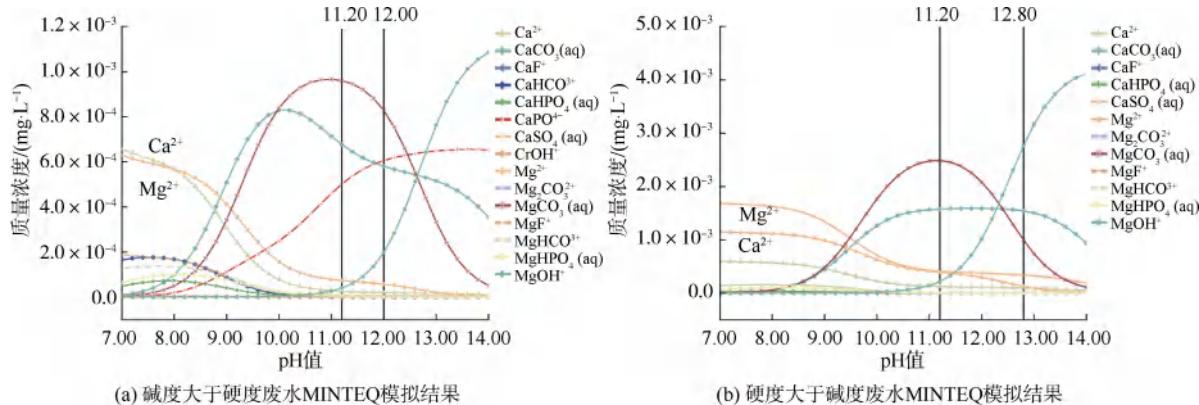


图1 MINTEQ模拟水质中离子赋存形态

Fig. 1 Ion Occurrence Form in Simulated Water Quality of MINTEQ

## 2.2 软化药剂的确定

图2、图3分别为投加NaOH和Ca(OH)<sub>2</sub>后水样中硬度变化情况。由图2和图3可知,随着软化药剂的投加,硬度去除率呈上升趋势,这主要是由于软化药剂引入的OH<sup>-</sup>与溶液中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应产生CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,进而与Ca<sup>2+</sup>生成CaCO<sub>3</sub>沉淀,导致水中的Ca<sup>2+</sup>浓度降低,同时Mg<sup>2+</sup>在pH值>8.8时,与OH<sup>-</sup>产生Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀,从而去除溶液中的Mg<sup>2+</sup><sup>[11]</sup>。对于硬度大于碱度的废水,单独投加NaOH硬度的去除率最高可达86%,但是单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>硬度去除效果不明显,而且随着投加量的增加,硬度去除率先升高再降低,这主要是因为水中碱度不足,这时主要发生式(3)和式(5)所示的反应,没有更多的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>促使生成CaCO<sub>3</sub>沉淀,Ca<sup>2+</sup>不断积累,水质硬度开始上升。根据软化反应原理,为进一步提高废水中总硬度去除效果,需补充水样中碱度后再分析测试总硬度去除效果,同时考虑药剂的投加成本,后续拟开展NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>组合药剂对硬度去除率和药剂成本方面的研究。对于碱度大于硬度的废水,单独投加NaOH硬度去除率最高达76.68%,单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>控制pH值为12时,去除效果最高可达87.12%,所以对于碱度大于硬度的废水可使用Ca(OH)<sub>2</sub>作为软化药剂。

离子存在形态及沉淀物分析,由图1可知,水样中Ca<sup>2+</sup>在pH值为12.00时基本沉淀,Mg<sup>2+</sup>在pH值为11.20时基本沉淀,同时会生成CaF<sup>-</sup>、CaCO<sub>3</sub>、CaHPO<sub>4</sub>、MgHPO<sub>4</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等沉淀物,不同pH条件下生成的沉淀会有所不同,且CaCO<sub>3</sub>和Mg(OH)<sub>2</sub>生成量随pH的升高而增加。

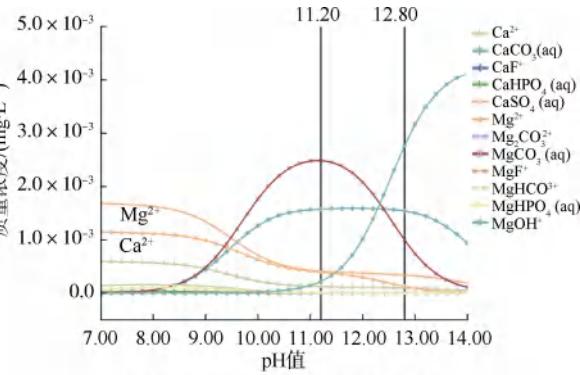
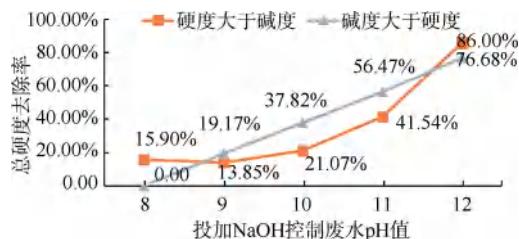


图2 单独投加NaOH后总硬度去除率变化

Fig. 2 Changes of Total Hardness Removal Rates after NaOH Dosing Only

图3 单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>后总硬度去除率变化Fig. 3 Changes of Total Hardness Removal Rates after Ca(OH)<sub>2</sub> Dosing Only

## 2.3 软化药剂对COD去除效果分析

分别投加NaOH和Ca(OH)<sub>2</sub>后水样中COD变化情况如图4和图5所示。对于硬度大于碱度的废水,单独投加Ca(OH)<sub>2</sub>对COD有较好的去除,最高

可达 27%, 投加 NaOH 对 COD 去除效果不明显, 最高只有 10%, 这主要是因为石灰和生成的  $\text{CaCO}_3$  均有一定的絮凝作用, 沉淀时会吸附和携带有机物, 从而导致 COD 降低; 对于碱度大于硬度的废水, 2 种软化药剂单独投加对 COD 均有一定去除效果,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  控制废水 pH 值为 12 时去除效率最高达到 24%。

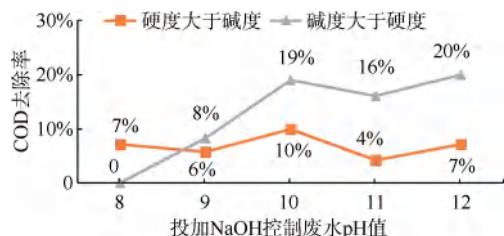


图 4 投加 NaOH 后 COD 去除率变化

Fig. 4 Changes of COD Removal Rates after NaOH Dosing

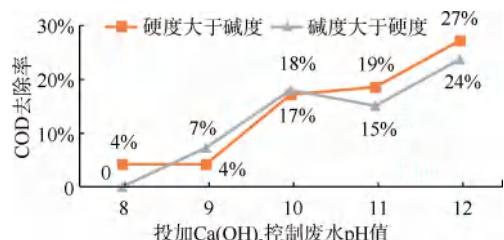


图 5 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后 COD 去除率变化

Fig. 5 Changes of COD Removal Rates after  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Dosing

## 2.4 硬度大于碱度最优工况分析

由图 2 和图 3 可知, 对于硬度大于碱度的废水, 单独投加 NaOH 硬度的去除率最高可达 86%, 单独投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  硬度去除效果最高只有 47.69%, 为进一步提高废水中总硬度去除效果, 研究增加碱度对硬度的去除效果, 补充  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后总硬度去除变化如图 6 和图 7 所示。增加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后硬度去除率增加显著, 对于  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合, 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投加量为 1.6 g/L 时, 硬度去除率达到 91.18%; 对于  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合, 当  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投加量为 2.06 g/L, 硬度整体去除效率较高, 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投加量为 1.8 g/L 时, 硬度去除效果基本稳定在 93.73%, 综合考虑药剂的投加成本, 建议控制  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投加量为 1.8 g/L。

## 2.5 碱度大于硬度最优工况分析

由图 2 和图 3 可知, 对于碱度大于硬度的废水, 单独投加 NaOH 硬度的去除率最高为 76.68%, 单独投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  硬度去除效果最高达 87.12%。如图 4 和图 5 所示, 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后 COD 去除率比投

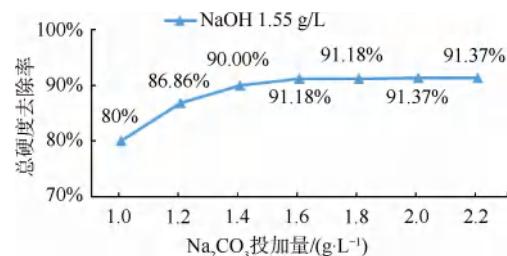


图 6 投加  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  总硬度去除率变化

Fig. 6 Changes of Total Hardness Removal Rates after  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  Dosing

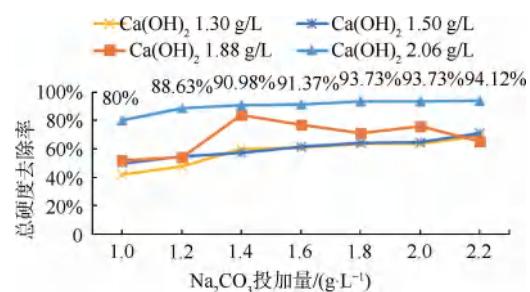


图 7 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$  总硬度去除率变化

Fig. 7 Changes of Total Hardness Removal Rates after  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$  Dosing

加 NaOH 效果好, 去除率最高可达 24%。所以本研究使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为软化剂进一步分析最优工况, 图 8 为投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后总硬度去除率变化情况, 当  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投加量为 1.4 g/L 时, 总硬度去除率最高为 87.32%。

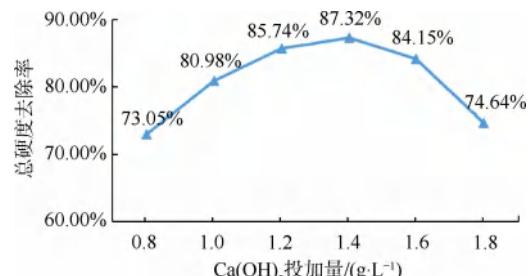


图 8 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  总硬度去除率变化

Fig. 8 Changes of Total Hardness Removal Rates after  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Dosing

## 2.6 软化后沉淀物分析

通过试验发现, 对于碱度大于硬度的废水,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投加量为 1.4 g/L 时软化效果最好, 对于硬度大于碱度的废水, 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  2.06 g/L +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.2 g/L 时软化效果最好, 使用 Bruker D8 Advance de X 射线衍射仪进行测试,  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,

分析其主要沉淀物成分。碱度大于硬度废水  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  软化后沉淀物分析如图 9 所示, 硬度大于碱度废水“ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ”软化后沉淀物分析如图 10 所示。结果表明, 沉淀物成分主要为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$ 。这主要是由于投加的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  均生成  $\text{CaCO}_3$ , 且样品中各物质的相对含量差异较大, XRD 分析未能检测到其他可能存在的沉淀物。

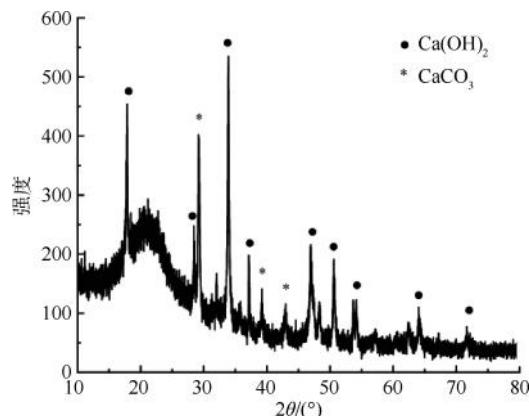


图 9 碱度大于硬度废水  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  软化后沉淀物分析

Fig. 9 Analysis of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Precipitates after Softening with Alkalinity Higher than Hardness

## 2.7 药剂成本分析

根据试验结果, 从经济性和实用性方面对软化

表 3 软化效果和药剂成本分析  
Tab. 3 Softening Effect and Analysis of Chemicals Cost

研究对象	软化前总硬度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	软化后总硬度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	药剂投加量	总硬度去除率	药剂成/ ( $\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$ )
硬度大于碱度	4 999.95	441.18	NaOH (1.55 g/L) + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.6 g/L)	91.18%	11.32
	4 999.95	313.73	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2.06 g/L) + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.8 g/L)	93.73%	9.48
碱度大于硬度	630.69	79.95	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1.4 g/L)	87.32%	2.10

## 3 结论

本研究选用湿垃圾沼液(碱度大于硬度)和老龄填埋场渗滤液(硬度大于碱度)2 种典型高浓度有机废水作为试验对象, 研究了软化药剂种类、投加量、pH 等对水中硬度去除效果的影响, 同时分析了软化药剂对废水中 COD 去除的影响和使用软化药剂的成本情况, 具体结论如下。

(1) 对于硬度大于碱度的废水, 单独投加  $\text{NaOH}$  硬度的去除率最高可达 86%, 单独投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  硬度去除效果最高只有 47.69%。补充水中碱度后硬度去除率进一步增加, 使用  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合,  $\text{NaOH}$  投加量为 1.55 g/L,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投加量为 1.6

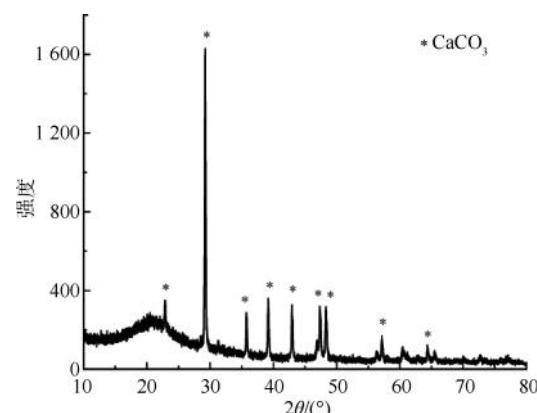


图 10 硬度大于碱度废水“ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ”软化后沉淀物分析

Fig. 10 Analysis of “ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ” Precipitates after Softening with Hardness Higher than Alkalinity

药剂的选择进行了综合评估。参考网上的报价, 软化剂的价格如下:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 550 元/t,  $\text{NaOH}$  3 640 元/t,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1 500 元/t, 对效果较好的试验组分析其药剂投加成本具体如表 3 所示。对于硬度大于碱度的废水, 推荐采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合, 保证软化效果的同时药剂成本也最低为 9.48 元/t。对于碱度大于硬度的废水, 推荐使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为软化剂, 药剂成本最低只需要 2.1 元/t。

g/L 时, 硬度去除率达到 91.18%; 使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投加量为 2.06 g/L,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投加量为 1.8 g/L 时去除率为 93.73%; 对于碱度大于硬度的废水, 使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投加量为 1.4 g/L 时, 总硬度去除率最高为 87.32%。

(2) 在 COD 去除方面, 对于硬度大于碱度的废水, 投加  $\text{NaOH}$  对 COD 去除效果不明显, 最高只有 10%, 单独投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对 COD 去除率最高可达 27%; 对于碱度大于硬度的废水, 2 种软化药剂单独投加对 COD 去除均有一定效果, 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  去除效率最高达到 24%。

(3) 从经济性和实用性方面综合分析软化药剂

选择情况,对于硬度大于碱度的废水,推荐采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的组合,药剂成本为 9.48 元/t;对于碱度大于硬度的废水,推荐单独投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,药剂成本为 2.1 元/t。

(4) 经软化处理后总硬度显著降低,减少了系统中导致结垢的硬度离子,可以有效降低膜表面污堵结垢现象,从而减少对后端膜的清洗频率,提高系统产水率和运行稳定性。

## 参考文献

[ 1 ] SONG X, MIN H, ZHAO L, et al. The experience and development of the treatment technology of municipal solid waste leachate in China [J]. Water, 2022, 14(16): 2458-2458.

[ 2 ] ZHENG W, CHEN Y, XU X, et al. Research on the factors influencing nanofiltration membrane fouling and the prediction of membrane fouling [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 59: 104876. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.104876.

[ 3 ] 武福平, 李锡锋, 骆青虎, 等. 天然有机物对国产纳滤膜的污染及清洗效果研究 [J]. 水处理技术, 2020, 46(4): 26-30, 40.

WU F P, LI X F, LUO Q H, et al. Study on the fouling and cleaning effect of natural organic matter on domestic nanofiltration membrane [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(4): 26-30, 40.

[ 4 ] 班福忱, 杨诗源. 水处理中超滤膜污染及其应对方式研究进展 [J]. 水处理技术, 2021, 47(4): 15-19.

BAN F C, YANG S Y. Research progress of ultrafiltration membrane fouling and its countermeasures in water treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(4): 15-19.

[ 5 ] ZHANG Y Q, JIANG L Y, ZENG E H. Pretreatment method of landfill leachate for lessening membrane fouling effect [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, 2679 (1): 012051.

[ 6 ] ALFAIA R G D S M, ALMEIDA R D, NASCIMENTO K S D, et al. Landfill leachate pretreatment effects on nanofiltration and reverse osmosis membrane performance [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 172: 273 - 281. DOI: 10.1016/j.psep.2023.02.038.

[ 7 ] 李枫, 贾晓琳, 王瑞婧, 等. 垃圾渗滤液膜滤浓缩液的减量技术研究 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(1): 114-122.

LI F, JIA X L, WANG R J, et al. Research on volume reduction technology for landfill membrane filtration concentrate [J]. Membrane Science and Technology, 2024, 44(1): 114-122.

[ 8 ] 赵永志, 高严, 何文丽, 等. 不同纳滤膜对垃圾渗滤液结垢离子去除效果分析 [J]. 中国给水排水, 2021, 37(23): 57-60.

ZHAO Y Z, GAO Y, HE W L, et al. Effect of different nanofiltration membranes on removal of scale-forming ions from landfill leachate [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(23): 57-60.

[ 9 ] ZHAO P, YAO B, MENG J, et al. Studies on the fouling behavior and cleaning method of pervaporation desalination membranes for reclamation of reverse osmosis concentrated water [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274(1/2/3): 119034. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119034.

[ 10 ] 姚春阳, 古创, 陈方方, 等. 化学软化法去除垃圾渗滤液中硬度离子 [J]. 水处理技术, 2018, 44(10): 80-83.

YAO C Y, GU CH, CHEN F F, et al. Hardness ions removal in the landfill leachate by chemical softening [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(10): 80-83.

[ 11 ] 王立江, 沈斌, 周丹飞, 等. “化学软化+TUF”组合工艺在焚烧厂垃圾渗滤液的应用研究 [J]. 水处理技术, 2024, 50(4): 130-134.

WANG L J, SHEN B, ZHOU D F, et al. Study on the application of “chemical softening + TUF” combined process in landfill leachate of incineration plant [J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(4): 130-134.

[ 12 ] 王楠, 潘大伟, 王艳秋, 等. 垃圾渗滤液纳滤浓缩液软化处理研究 [J]. 绿色科技, 2015(12): 212-214, 218.

WANG N, PAN D W, WANG Y Q, et al. Study on the softening treatment of nanofiltration concentrated water and landfill leachate [J]. Journal of Green Science and Technology, 2015(12): 212-214, 218.