

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.03.020



造粒反应器处理高硬度水试验研究

顾艳梅^{a,b}, 许航^{a,b}, 孙宇辰^c, 邱云鹏^b, 崔建峰^b

(河海大学 a. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室;

b. 环境学院; c. 港口海岩与近海工程学院, 南京 210098)

摘要:为降低水的硬度,以一定粒径的细砂为填料,构建新型造粒反应器软化高硬度水。反应器在中温(20℃)条件下运行,通过改变 pH 值、填料粒径、水力条件、反应时间检测填料中碳酸钙的含量,考察反应器性能。试验结果表明,控制原水的 pH 值大于 12、砂石填料粒径为 0.2~0.5 mm、原水进水流量为 10~35 mL/s,反应器的运行效果达到最佳。随着反应器运行时间的延长,细砂填料表面附着的碳酸钙晶体逐渐增多,运行 15 d 左右填料表面所附着的碳酸钙晶体达到饱和,将沉下的填料取出,更换成新的填料。反应器对原水硬度的去除率为 58%~67%,出水水质良好。

关键词:造粒反应器;硬度;砂石填料;吸附**中图分类号:**TU991.26 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2015)03-0151-05

Experimental analysis of the treatment of high-hardness water by granulation reactor

Gu Yanmei^{a,b}, Xu Hang^{a,b}, Sun Yuchen^c, Qiu Yunpeng^b, Cui Jianfeng^b

(a. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake of Ministry of Education; b. College of Environment Science, Hohai University; c. College of Harbor, Coastal and offshore Engineering, Nanjing 210098, P. R. China)

Abstract: To reduce the hardness in the water, the new-style granulation reactor with gravel packing is utilized. The reactor operates at 20°C. During the experiment, the content of absorbed calcium carbonate crystal in the gravel packing is measured by changing pH value, the diameter of the gravel packing, hydraulic condition and reacting time to investigate the performance of the reactor. Experimental result demonstrates that when the pH value is over 12, the diameter of the gravel packing was 0.2~0.5 mm; the feed water flow of raw water was 10~35 mL/s; the reactor has the optimal treatment efficiency. With the progress of the granulation reactor, it is found that the calcium carbonate crystal absorbed in the surface of the gravel padding gradually accumulates. When the reactor operates for about 15 days, the content of absorbed calcium carbonate crystal reaches saturated state, and the old packing could be replaced with new one. The reactor removed 58%~67% of the hardness in raw water, and the water quality of the effluent is good.

Key words: granulation reactor; hardness; gravel packing; absorption**收稿日期:**2015-01-14**基金项目:**国家自然科学基金(51308185);江苏高校优势学科建设工程资助项目;中央高校基本科研业务费(2013B32314)**作者简介:**顾艳梅(1991-),女,主要从事饮用水安全保障理论与技术研究,(E-mail)guyanmei1991@163.com。

许航(通信作者),男,副教授,博士,(E-mail)xuhang810826@sina.com。

Received:2015-01-14**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (No. 51308185); A Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions; Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No. 2013B32314)**Author brief:** Gu Yanmei (1991-), main research interests: theory and technology of safety for drinking water, (E-mail) guyanmei1991@163.com,

Xu Hang (corresponding author), PhD, associate professor, (E-mail) xuhang810826@sina.com.

硬度作为一项重要的水质指标在饮用水中受到广泛关注。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定,总硬度(以 CaCO_3 计)限值为 450 mg/L 。一般来说钙离子和镁离子是产生硬度的主要原因^[1]。依据水中钙、镁离子的浓度, Bekri-Abbes 等^[2]将水分为软水、轻度硬水、中度硬水和硬水,对应的钙离子质量浓度分别为 $0 \sim 17$ 、 $17 \sim 60$ 、 $60 \sim 120$ 、 $120 \sim 180 \text{ mg/L}$ 。中国黄河流域^[3]、辽河流域^[4]等水体硬度偏高。针对高硬度水的处理,已提出了很多有效的软化方法,包括沉淀软化法^[5-7]、吸附与离子交换法^[8-11]、混凝/混凝强化除硬度技

术^[12-15]、膜除硬度技术^[16],但高效、低成本的除硬技术仍是饮用水处理研究的热点。笔者依据反应器水动力学,结合填料与水体化学反应动力学原理,研发针对高硬度水处理的造粒反应器,研究造粒反应器对高硬度水的处理效能,阐述其去除原理,以期为高硬度水处理提供科学依据。

1 试验装置和方法

1.1 试验水质

试验原水取长江水南京段,原水中投加无水氯化钙和碳酸氢钠配制,配置后部分水质指标详见表 1。

表 1 原水水质指标

Table 1 Water quality of raw water

温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	浊度/NTU	色度/铂钴色度单位	硬度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
20	7.0~8.5	12.3~22.4	5~8	500	2.6~3.8

1.2 试验装置

试验所采用的试验装置如图 1 所示。试验装置主要由反应器、计量泵、原水箱、药剂配水箱等组成。反应器为高 1 m 、内径 5 cm 的有机玻璃圆柱筒,反应器下部分别有一个进水口、一个进药口和一个填料更换口,上部有一个出水口,反应期内装有 15 cm 高的细砂填料。

试验原水和药剂分别通过计量泵注入造粒反应器底部,在反应器内混合,调节进水流量以控制反应器内一定的流速,从反应器上部出水。细砂填料在水流的冲击下形成流化床状态。随着反应器的运行,填料表面不断吸附反应中形成的碳酸钙,填料的重量逐渐增加,流化床状态的平衡被打破,砂石填料渐渐沉在反应器底部,此时,砂石填料失效,将失效的填料取出,替换成新填料,以保证反应器高效运行。

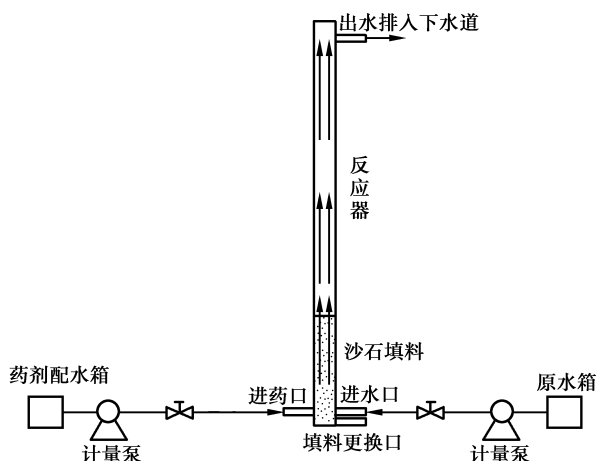


图 1 试验工艺流程

Fig 1 The schematic diagram of the experiment

1.3 分析方法

用 pH 计测定原水的 pH 值;用减量法测定砂石填料对碳酸钙晶体的吸附量;用扫描电镜测定砂石填料的表观形态,并用 X 射线能谱分析得出表面元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对碳酸钙颗粒形成的影响

混合液中能够生成碳酸钙沉淀取决于 CO_3^{2-} 离子的多少,当混合液中存在足够多的 CO_3^{2-} 时,原水中的钙离子与之反应可以生成碳酸钙沉淀。而水中碳酸体系可以用以下的反应和平衡常数来表示。根据 K_1 及 K_2 的值,就可以制作以 pH 为主要变量的 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 体系形态分布图,如图 2 所示。

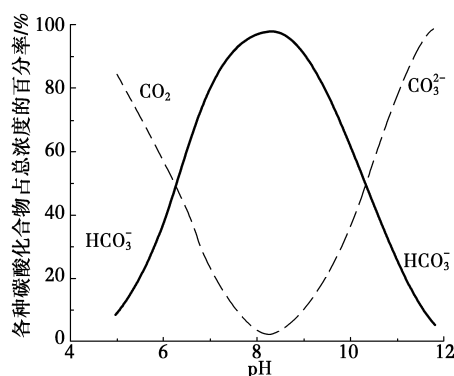
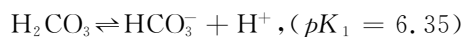


图 2 3 种离子浓度比例与溶液 pH 值的关系曲线

Fig 2 The relationship between the concentration of three ions and the pH value

由图2可知,溶液中各种碳酸化合物占总浓度的百分率随pH值的改变而变化。当 $\text{pH} < 5$ 时,溶液中碳酸化合物主要以 CO_2 的形态存在;当 $5 < \text{pH} < 8.3$ 时,主要存在 CO_2 和 HCO_3^- 离子两种形态;当 $8.3 < \text{pH} < 10$ 时, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 同时存在;当 $\text{pH} > 10$ 时, HCO_3^- 迅速减少;当 $\text{pH} > 12$ 时,水中几乎只存在 CO_3^{2-} 一种形态的离子。因此,在试验中,需要控制 $\text{pH} > 12$,此时混合液中的碳酸化合物主要以 CO_3^{2-} 的形态存在,原水中的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应生成 CaCO_3 沉淀。

以 NaOH 作为软化药剂,通过控制 NaOH 溶液的浓度来调节混合液的pH值。同时,取粒径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的砂石填料,控制一定的进水流量,使反应器运行15 d,记录填料中碳酸钙的含量,得到如图3所示的关系曲线。

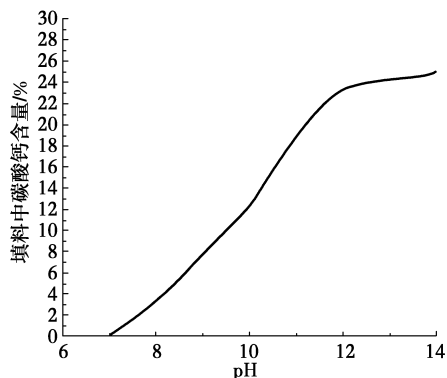


图3 砂石填料 CaCO_3 含量与pH值变化关系
Fig 3 The relationship between the CaCO_3 content in packing and the pH value

由图3可以看出,在其他条件一定时,当混合液的pH值大于12,填料中碳酸钙的含量达到最高值,这与此前的理论推测相一致。因此,在试验中,通过投加 NaOH 溶液,控制反应器中混合液的pH值大于12,形成大量碳酸钙沉淀,沉淀附着于砂石填料上,从而原水中的钙离子得以去除,以达到降低原水硬度的目的。

2.2 砂石填料粒径的选择

砂石填料的粒径对碳酸钙的结晶效果有着显著影响。砂石的粒径越小,则填料的比表面积越大,碳酸钙晶体与砂石表面的接触面积越大,软化反应速率更快。但如果砂石的粒径过小,砂粒会在反应器的运行过程中随水流流出反应器,使得反应器对原水的软化效果不佳。取不同粒径的砂石填料进行试验,控制一定的进水流量使填料处于流化床状态,反应器连续运行15 d,分别测定砂石填料中碳酸钙的含量,碳酸钙含量-砂石粒径曲线图见图4。

由图4可以看出,当进水流量和反应器运行时

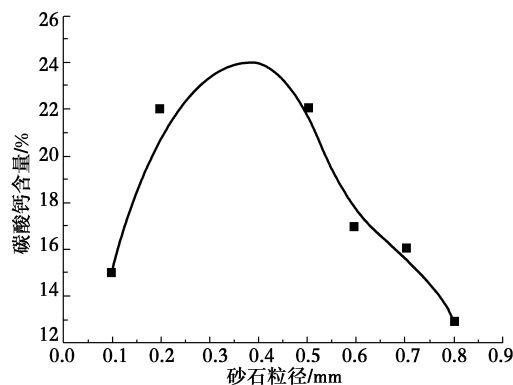


图4 砂石填料 CaCO_3 含量-砂石粒径关系曲线
Fig 4 The relationship between the CaCO_3 content in packing and the diameter of the gravel packing

间一定时,砂石粒径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 时,碳酸钙沉淀在填料上的附着量较多,可以达到去除水中更多硬度的目的。因此,试验中确定砂石填料的粒径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 。

2.3 水力条件的构建

造粒反应器和过滤池的反冲水力特性是相同的,水流从反应器的底部进入,自下向上流动,由于受到水流冲击,砂石填料层发生膨胀并处于流化床状态。参考滤池反冲洗过程的水力特征以确定反应器的水力条件。滤池反冲洗过程中水头损失的经验计算式为

$$H = 130 \frac{\nu^{0.8}}{g} \frac{(1 - P_e)^{1.8}}{P_e^3} \frac{V^{1.2}}{d^{1.8}} L_e$$

式中: H 为水头损失,m; ν 为水的运动粘滞系数, m^2/s ;g为重力加速度, m^2/s ;P_e为膨胀砂层的孔隙率;V为反应器中水流流速,m/s;d为砂石填料的粒径,m;L_e为膨胀后填料层的高度,m。

当流速在一定范围内,水头损失随着反冲流速的提高而增加,当反冲流速超过一定值时,水头损失就保持稳定。理论上,此水头损失的值等于填料在水中的重量,此时,砂石填料层开始出现流化床状态。填料中的水头损失可以表示为

$$\rho_w g H = (1 - P)L(\rho_p - \rho_w)g$$

$$\text{或} \quad H = (1 - P)L \frac{(\rho_p - \rho_w)}{\rho_w}$$

式中: ρ_w 为水的密度, kg/m^3 ; ρ_p 为砂石填料的密度, kg/m^3 ;P为砂石填料膨胀前的孔隙率;L为填料层膨胀前的高度,m。

试验中砂石填料粒径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$,砂石密度为 $2650 \text{ kg}/\text{m}^3$,控制流化床的膨胀率为200%,可以得到砂石填料膨胀前的孔隙率 $P = 0.42$,膨胀砂层的孔隙率 $P_e = 0.715$ 。当 $d_1 = 0.2 \text{ mm}$ 时,最小流化速度 $V_1 = 0.004812 \text{ m}/\text{s}$;当 $d_2 = 0.5 \text{ mm}$ 时,最大流化速度 $V_2 = 0.019 \text{ m}/\text{s}$ 。

试验采用的反应器为圆柱体,底面直径为 5 cm,计算得到反应器的理论进水流量 $Q=9.45\sim 37.31$ mL/s。所以,依据理论取本反应器的原水进水流量为 $10\sim 35$ mL/s,使得砂石填料层处于流化床状态。

2.4 反应时间对填料性质的影响

图 5 为造粒反应器运行不同天数时砂石填料样

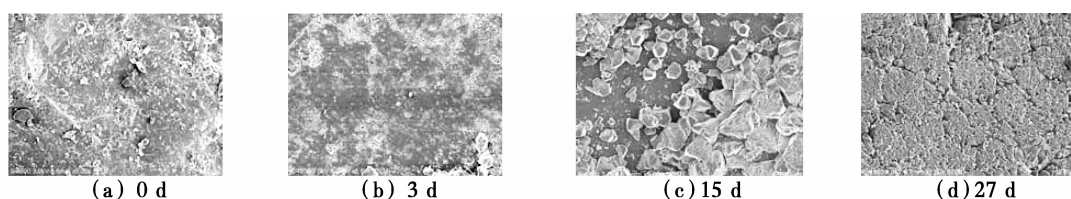


图 5 反应器运行不同天数时沙样的扫描电镜图(放大倍数为 5 000 倍)

Fig 5 The SEM images of the sand when the reactor operates for different days (the magnification is 5 000)

分别取反应器运行 0、3、6、9、12、15、18、21、24、27 d 并干燥的砂石填料样本,用减量法测定各砂样中碳酸钙的含量,测得各个砂样中碳酸钙的含量分别为:0%、4%、12%、18%、21%、25%、28%、31%、34%、37%。图 6 为反应器运行不同天数时砂石填料中 CaCO_3 含量和时间的关系曲线,从图 6 可以看出随着反应器运行时间的增长,砂石填料中碳酸钙的含量逐渐增多。

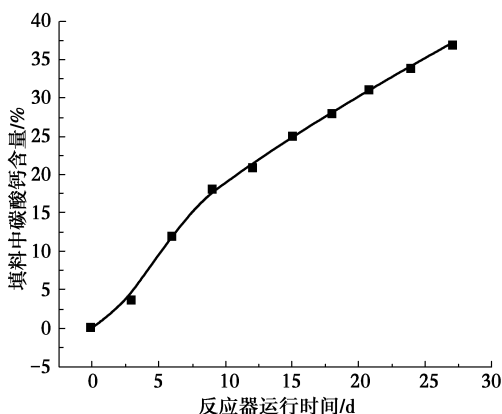


图 6 反应器运行不同天数时砂石填料 CaCO_3 含量变化曲线

Fig 6 The variation of the CaCO_3 content in packing when the reactor operates for different days

分别取反应器运行 0、3、15、27 d 并干燥的砂石填料样本,进行能谱分析实验,得到砂样表面各元素的含量。图 7 为砂样表面各元素的含量和反应时间的关系曲线。从图 7 可以看出,原始砂石填料表面成分主要是 Si、O、Sr 等 3 种元素,分析可得砂石表面

本的扫描电镜图。由图可以看出,随着反应器运行时间的增长,砂石填料表面附着的碳酸钙晶体越来越多,吸附的碳酸钙晶体逐渐覆盖砂石原来的表面,并且附着的晶体层上还可以继续吸附新的碳酸钙晶体。

的主要成分为二氧化硅和微量元素。随着反应器运行时间的增长,砂石填料表面逐渐出现 Ca、C 两种元素,Ca、C 在砂石填料表面的含量呈上升趋势,在运行时间达到 15 d 左右,Ca、C 的含量基本趋于稳定,此时,将沉于反应器底部的填料取出,更换成新的填料,以保持反应器的除硬效能。

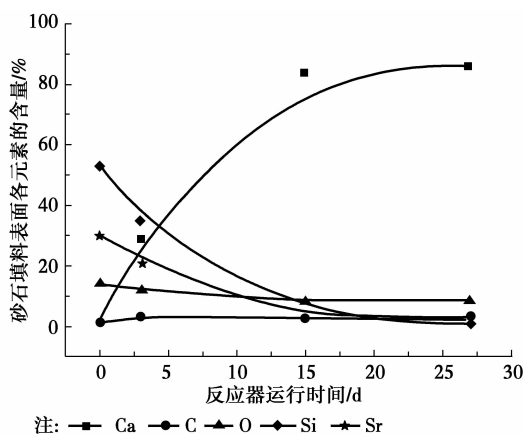


图 7 砂石填料表面各元素的含量和反应时间变化曲线

Fig 7 The relationship between content of variant elements in packing and the reaction time

2.5 反应器的运行效果

通过对反应器各种性质的研究,确定了当混合液 pH 值大于 12、砂石填料粒径为 $0.2\sim 0.5$ mm,原水进水流量为 $10\sim 35$ mL/s 时,填料表面所附着的碳酸钙晶体的量最多,即对原水中硬度的去除率最高。此时,测定出水水质,反应器出水水质指标见表 2。

表 2 出水水质指标

Table 2 Water quality of effluent

温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	浊度/NTU	色度/铂钴色度单位	硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
20	12.5	23.6~30.2	5~7	165~208	2.4~3.6

对比表2与表1,由于所投加的药剂是pH值大于12的碱液,所以反应器的出水pH值较高;由于碳酸钙的过饱和度较大,故碳酸钙会自发成核,使溶液中出现许多不能附着于砂石填料的碳酸钙晶体,这些晶体随着水流流出反应器,造成出水浊度略微增大;出水硬度与原水硬度相比明显降低,硬度的去除率为58%~67%,出水水质良好。

3 结论

造粒反应器中的砂石填料可有效吸附碳酸钙晶体,以达到降低原水硬度的目的,提高出水水质安全性,降低后续水处理单元的运行负荷。反应器中混合液的pH值、砂石填料粒径、水力条件、反应器运行时间等因素对反应器的运行效果有影响。控制混合液pH值大于12、砂石填料粒径为0.2~0.5 mm,原水进水流量为10~35 mL/s,反应器的运行效果达到最佳。随着反应器运行时间的延长,砂石填料表面对碳酸钙晶体的吸附量逐渐增长,当反应器运行15 d左右,填料表面所附着的碳酸钙晶体达到饱和,此时更换新的填料,以保证反应器高效运行。

参考文献:

[1] Park J S, Song J H, Yeon K H, et al. Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes [J]. *Desalination*, 2007, 202(1): 1-8.

[2] Bekri-Abbes I, Bayouhd S, Baklouti M. The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic [J]. *Desalination*, 2008, 222(1/2/3): 81-86.

[3] 李群,穆伊舟,周艳丽,等. 黄河流域河流水化学特征分布规律及对比研究[J]. *人民黄河*, 2006, 28(11): 26-27.

Li Q, Mu Y Z, Zhou Y L, et al. Water resources protection bureau of the Yellow River basin [J]. *Yellow River*, 2006, 28(11): 26-27. (in Chinese)

[4] 高峰,王宏,谢琳娜,等. 辽河流域平原区浅层地下水水化学特征和水质状况[J]. *东北水利水电*, 2007, 25(1): 51-53.

Gao F, Wang H, Xie L N, et al. Water chemistry characteristics and water quality state of shallow groundwater in plain of Liaohe River basin [J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2007, 25(1): 51-53. (in Chinese)

[5] 巩菲丽,王艳秋,单明军,等. 石灰软化法处理反渗透浓盐水中硬度的研究[J]. *环境科学与技术*, 2014(Sup1): 154-157.

Gong F L, Wang Y Q, Shan M J, et al. Study on dealing with the hardness of the concentrated brine after reverse osmosis by lime softening process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014(Sup1): 154-157. (in Chinese)

[6] Seo S J, Jeon H, Lee J K, et al. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization(CDI) for water softening applications [J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2267-2275.

[7] 黄明珠,董燕珊,苏锡波,等. 石灰软化法处理地下水硬度试验研究[J]. *给水排水*, 2012, 48(3): 26-29.

Huang M Z, Dong Y S, Su X B, et al. Study on the lime softening process for groundwater hardness treatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2012, 48(3): 26-29. (in Chinese)

[8] Junior O K, Gurgel L V A, Gil L F. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 184-191.

[9] Soleimani M, Kaghazchi T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones: An agricultural waste [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5374-5383.

[10] Brown P A, Gill S A, Alien S J. Metal removal from wastewater using peat [J]. *Water Research*, 2000, 34(16): 3907-3916.

[11] Comstock S E H, Boyer T H. Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 366-375.

[12] Katz I, Dosoretz C G. Desalination of domestic wastewater effluents: phosphate removal as pretreatment [J]. *Desalination*, 2008, 222: 230-242.

[13] Chuang S H, Chuang T C, You S J, et al. Evaluation of wastewater reclamation processes in a high-tech industrial park [J]. *Desalination*, 2005, 175(2): 143-152.

[14] Matakootian M, Mansoorian H J, Moosazadeh M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water [J]. *Desalination*, 2010, 255: 67-71.

[15] 莫文婷,陈涛,唐友尧. 石灰软化-絮凝法处理地下水硬度动态中试试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2013(4): 9-12.

Mo W T, Chen T, Tang Y Y. A dynamic pilot-scale test on treatment of hardness of groundwater by lime softening-flocculation process [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2013(4): 9-12. (in Chinese)

[16] Liang J J, Huang Y, Zhang F, et al. The use of graphene oxide membranes for the softening of hard water [J]. *Science China Technological Sciences*, 2014, 57(2): 284-287.

http://qks.cqu.edu.cn

硬度作为一项重要的水质指标在饮用水中受到广泛关注。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定,总硬度(以 CaCO_3 计)限值为 450 mg/L 。一般来说钙离子和镁离子是产生硬度的主要原因^[1]。依据水中钙、镁离子的浓度,Bekri-Abbes 等^[2]将水分为软水、轻度硬水、中度硬水和硬水,对应的钙离子质量浓度分别为 $0 \sim 17$ 、 $17 \sim 60$ 、 $60 \sim 120$ 、 $120 \sim 180 \text{ mg/L}$ 。中国黄河流域^[3]、辽河流域^[4]等水体硬度偏高。针对高硬度水的处理,已提出了很多有效的软化方法,包括沉淀软化法^[5-7]、吸附与离子交换法^[8-11]、混凝/混凝强化除硬度技

术^[12-15]、膜除硬度技术^[16],但高效、低成本的除硬技术仍是饮用水处理研究的热点。笔者依据反应器水动力学,结合填料与水体化学反应动力学原理,研发针对高硬度水处理的造粒反应器,研究造粒反应器对高硬度水的处理效能,阐述其去除原理,以期为高硬度水处理提供科学依据。

1 试验装置和方法

1.1 试验水质

试验原水取长江水南京段,原水中投加无水氯化钙和碳酸氢钠配制,配置后部分水质指标详见表 1。

表 1 原水水质指标

Table 1 Water quality of raw water

温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	浊度/NTU	色度/铂钴色度单位	硬度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
20	7.0~8.5	12.3~22.4	5~8	500	2.6~3.8

1.2 试验装置

试验所采用的试验装置如图 1 所示。试验装置主要由反应器、计量泵、原水箱、药剂配水箱等组成。反应器为高 1 m 、内径 5 cm 的有机玻璃圆柱筒,反应器下部分别有一个进水口、一个进药口和一个填料更换口,上部有一个出水口,反应期内装有 15 cm 高的细砂填料。

试验原水和药剂分别通过计量泵注入造粒反应器底部,在反应器内混合,调节进水流量以控制反应器内一定的流速,从反应器上部出水。细砂填料在水流的冲击下形成流化床状态。随着反应器的运行,填料表面不断吸附反应中形成的碳酸钙,填料的重量逐渐增加,流化床状态的平衡被打破,砂石填料渐渐沉在反应器底部,此时,砂石填料失效,将失效的填料取出,替换成新填料,以保证反应器高效运行。

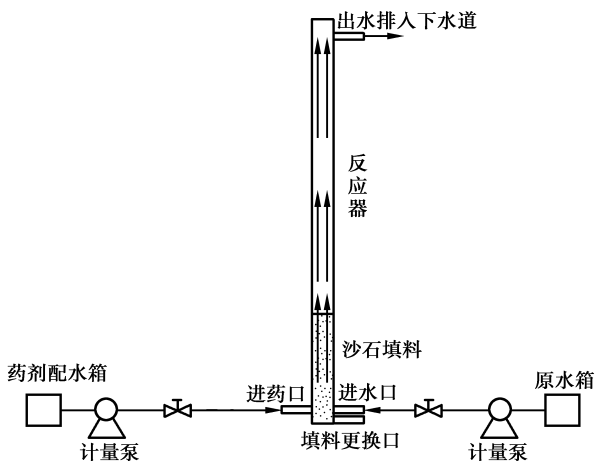


图 1 试验工艺流程

Fig 1 The schematic diagram of the experiment

1.3 分析方法

用 pH 计测定原水的 pH 值;用减量法测定砂石填料对碳酸钙晶体的吸附量;用扫描电镜测定砂石填料的表面形态,并用 X 射线能谱分析得出表面元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对碳酸钙颗粒形成的影响

混合液中能够生成碳酸钙沉淀取决于 CO_3^{2-} 离子的多少,当混合液中存在足够多的 CO_3^{2-} 时,原水中的钙离子与之反应可以生成碳酸钙沉淀。而水中碳酸体系可以用以下的反应和平衡常数来表示。根据 K_1 及 K_2 的值,就可以制作以 pH 为主要变量的 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 体系形态分布图,如图 2 所示。

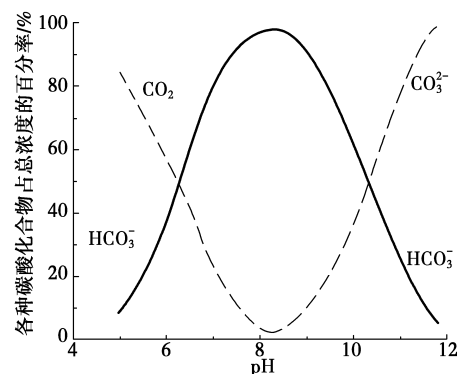
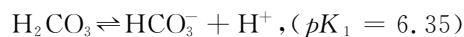
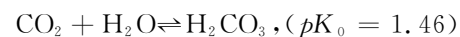


图 2 3 种离子浓度比例与溶液 pH 值的关系曲线

Fig 2 The relationship between the concentration of three ions and the pH value