

# 复合沉淀法去除地表原水中的硫酸盐及硬度

艾恒雨<sup>1</sup>, 韩璐<sup>1</sup>, 汪明明<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 南京市市政设计研究院  
有限责任公司, 江苏 南京 210005)

**摘要:** 采用分步投加聚合氯化铝(PAC)、氯化铝和氧化钙(或氢氧化钙)形成复合沉淀物的方法同时去除地表原水中的硫酸盐和硬度,考察了药剂种类和投加量对去除效果的影响。结果表明,当PAC、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以CaO计)投加量分别为30、30和100 mg/L时,对硫酸盐和硬度的去除率分别可达37%~45%和32%~41%,并且反应过程中必须有 $\text{Al}^{3+}$ 参与,其最佳使用量为30~40 mg/L(以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计),反应生成的沉淀物主要成分为 $\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。复合沉淀法可使出水中的硫酸盐和硬度满足生活饮用水标准。

**关键词:** 复合沉淀法; 硫酸根; 硬度; 地表原水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0048-04

## Removal of Sulfate and Hardness in Surface Raw Water Using a Complex Precipitation Process

AI Heng-yu<sup>1</sup>, HAN Lu<sup>1</sup>, WANG Ming-ming<sup>2</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Nanjing Municipal Design and Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210005, China)

**Abstract:** Composite precipitation, formed by adding polyaluminum chloride (PAC), aluminum chloride, and calcium oxide (or calcium hydroxide) into the flocculation tank, could remove sulfate and hardness simultaneously. The effect of the type and dosage of the chemical agent on the removal rate was investigated. The experimental results showed that when PAC,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (calculated by CaO) dosage were 30 mg/L, 30 mg/L, and 100 mg/L, respectively, removal rates of sulfate and hardness reached 37%–45% and 32%–41% respectively.  $\text{Al}^{3+}$  was necessary in the process with an optimum dosage of 30–40 mg/L (calculated by  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), and the reaction product was mainly composed of  $\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . The sulfate concentration and the hardness of the effluent could meet the drinking water standard.

**Key words:** complex precipitation process; sulfate; hardness; surface raw water

我国很多地区地下水或地表水中存在硫酸盐和硬度同时超标的问题。去除硫酸盐和硬度的方法有很多,如生物法或药剂法<sup>[1,2]</sup>、离子交换法与膜分离法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>,但这些方法仅针对硫酸盐或硬度,同时去除二者时,往往不同程度上存在运行管理复杂或费用高等不足。因此,笔者采用复合沉淀法使

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等在碱性条件下相互结合生成复合沉淀物 $\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ,以达到同时去除硫酸盐和硬度并降低运行费用的目的。

### 1 试验材料与方法

#### 1.1 原水水质

试验时间为2015年和次年的8月、9月。原水

取自宁夏某市自来水管道的原水管道,该厂原水为当地3个水库的混合水源,其硫酸盐、硬度和藻类含量均较高。宁夏地处西北,岩石土壤风化严重,水体中硫酸盐和硬度大部分来自于矿物质。原水水质如下:浊度为18~50 NTU,  $\text{SO}_4^{2-}$  为250~480 mg/L,硬度(以  $\text{CaCO}_3$  计)为380~550 mg/L,藻类为(2 000~4 000)  $\times 10^4$  个/L, pH 值为7.0~8.2。根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),除 pH 值外,其他水质指标均存在不同程度的超标现象。

## 1.2 试验装置

采用絮凝沉淀一体化装置进行动态试验,药剂采用计量泵自动投加,设计水量为2 m<sup>3</sup>/h,网格絮凝池絮凝时间为25 min,斜板垂直高度为0.6 m,清水区上升流速为1 mm/s,装置有效水深为2 m。工艺流程如图1所示。

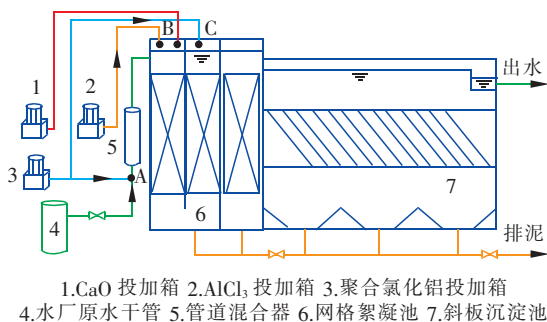


图1 工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of experimental device

## 1.3 试验方法

针对原水水质特点,以单独投加聚合氯化铝(PAC)为对比,考察不同药剂对硫酸盐和硬度的去除效果,探索复合药剂法所需的药剂种类及用量;通过改变药剂投加点,研究复合法的去除机理。试验分为两部分:①单独投加 CaO 或 PAC;②在不同点投加 PAC + CaO 或 PAC + AlCl<sub>3</sub> + CaO。试验使用的 PAC 浓度为15%,其他药剂为分析纯。

## 1.4 分析方法

硫酸盐采用铬酸钡分光光度法(热法)测定,硬度采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定, pH 值采用玻璃电极法测定,浊度采用浊度计测定。采用扫描电镜观察生成物的表面形态,采用 X 射线衍射仪测定生成物的晶体结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单独投加CaO对硫酸盐和硬度的去除效果

试验过程中,将生石灰配制成乳液后投加到管

道混合器前端的 A 点,投加量为0.1~1.0 g/L,且不投加其他药剂。原水温度为20~21℃, pH 值为7.5~7.9。

结果表明,当进水硫酸盐浓度为324~378 mg/L时,出水中硫酸盐浓度为322~374 mg/L。可见,单独投加 CaO 对去除硫酸盐的作用不大,即使是 CaO 的使用量达到了1.0 g/L,对硫酸盐的去除率也不足5%,此时出水中的硫酸盐浓度为326 mg/L,仍不满足小于250 mg/L的要求。尽管试验中发现有白色沉淀生成,但沉淀物的成分主要是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$ ,而  $\text{CaSO}_4$  由于其在水中的溶解度相对较大(10℃时为0.1928 g/100 g,40℃时为0.2097 g/100 g),难以析出。因此 CaO 投加量增加后(如增大到0.8 g/L以后),少量  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除并非是形成了化学沉淀物,可能是由于其他沉淀物对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附作用所致。但这一吸附量太小,不能满足要求,因此采用投加石灰生成  $\text{CaSO}_4$  沉淀以去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的方法是不可行的。单独投加 CaO 对去除硬度有一定作用(见图2),可见进水中存在一定浓度的暂时硬度,去除原理见式(1)~(5)。

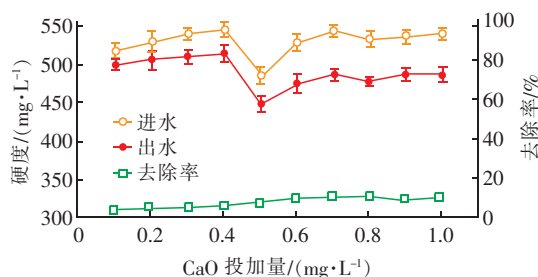
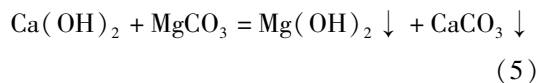
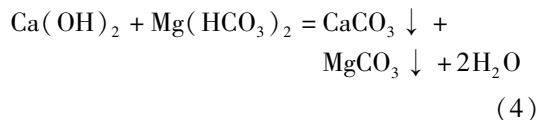
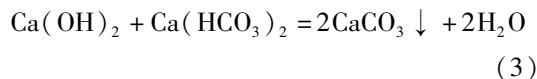
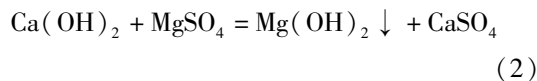
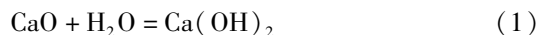


图2 单独投加CaO对硬度的去除效果

Fig. 2 Effect of CaO alone on removal of hardness

当进水硬度不高时,出水硬度基本可以满足要求,此时所需的CaO的投加量为0.5 g/L,相应的进出水硬度分别为488和450 mg/L。但当进水硬度

升高时,出水硬度则不能满足要求。当 CaO 的投加量不超过 0.6 g/L 时,硬度去除率随 CaO 使用量的增加而略有增加(从 4.51% 增加到了 10%),但当 CaO 的投加量超过 0.6 g/L 后,对硬度的去除率基本不变,表明原水中的永久硬度约占 90% 左右,这部分硬度不可用投加石灰的方法去除。

## 2.2 单独投加 PAC 对硫酸盐和硬度的去除效果

鉴于水厂采用絮凝沉淀的方法去除浊度,试验欲考察不同密实度絮体对硫酸盐是否具有吸附性能。原水温度为 22~23℃、pH 值为 7.0~7.5 时,在单独投加 PAC(仅在 A 点投加)的条件下,硫酸盐和硬度的去除效果如图 3 所示。

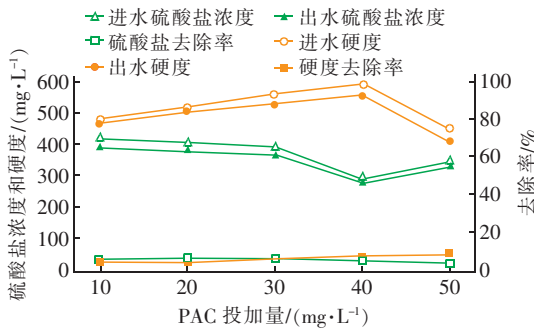


图3 单独投加 PAC 对硫酸盐和硬度的去除效果

Fig.3 Effect of PAC alone on removal of sulfate and hardness

由图 3 可知,PAC 投加量为 10~50 mg/L 时,对硫酸盐和硬度的去除率都较低,分别为 4.0%~5.8% 和 3.5%~8.5%。当进水硫酸盐含量超过 250 mg/L 或者进水硬度(以碳酸钙计)超过 450 mg/L 时,出水均不能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求。由于系统未引入可使  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形成沉淀的药剂,并且  $\text{CaSO}_4$  的溶解度较大,因此系统对硫酸盐和硬度的去除非化学沉淀所致。当 PAC 投量为 10~50 mg/L 时,絮凝池末端水体的 pH 值可降至 6.0~7.0,此条件下投加到系统中的 PAC 多以  $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}(\text{H}_2\text{O})_x$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_m]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_m]^{5+}$  等水合羟基配合物形式存在,这些配合物对水中的胶体颗粒起到了吸附、架桥和网捕作用,形成的絮体对水中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  均有一定的吸附作用,从而使得硫酸盐浓度和硬度均有所降低。

## 2.3 复合沉淀法协同去除硫酸盐和硬度

由于钙矾石中含有 Ca、Al 和  $\text{SO}_4^{2-}$  这 3 种物质,因此基于上述分析,拟采用投加复合药剂絮凝生成

$\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x\text{N}_y$  复合物的方法,同时去除水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 。试验 I:分别向装置的 A 点和 B 点(或者 C 点)投加 PAC 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;试验 II:PAC 投加点位于 A 点和 C 点, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  均投加于 B 点。图 4 表示了 PAC、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以 CaO 计)投加量分别为 30、30 和 100 mg/L 时对硫酸盐和硬度的去除效果。

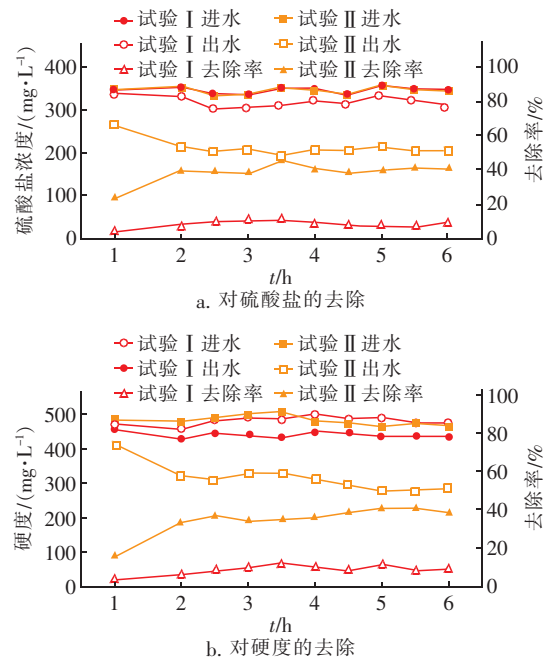


图4 复合沉淀法对硫酸盐和硬度的去除效果

Fig.4 Removal of sulfate and hardness by complex precipitation method

由图 4 可知,试验 I、II 对硫酸盐和硬度的去除率在运行 1 h 时均未达到最高值,2 h 后基本趋于稳定。分析原因是初期运行时系统内的悬浮絮体总量较少,其对  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附量也较少,因此去除率不高。试验 I 与试验 II 相比,对硫酸盐和硬度的去除率均较低。运行 2 h 后,试验 II 对硫酸盐和硬度的去除率分别为 37%~45% 和 32%~41%,可将进水中的硫酸盐从 350 mg/L 左右降低至 250 mg/L 以下,并将硬度从 500 mg/L 左右降低至 350 mg/L 以下。由此可以看出,采用  $\text{PAC} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  复合沉淀法可以达到同时去除硫酸盐和硬度的目的。此外,试验 I 和试验 II 的结果也表明,复合沉淀法中  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入至关重要,或者说  $\text{Al}^{3+}$  是整个试验的关键因素。分析原因,氯化铝和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在絮凝池的前端发生化学反应,可生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀,该反应速度很快,水中胶体颗粒以



$\text{Al}(\text{OH})_3$  为反应核心,将  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  吸附到絮体内,在碱性环境下,与 PAC 的水解产物发生化学反应,最终生成  $\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。沉淀污泥的 XRD 分析结果表明,该分子式中的  $x/m$  值不确定,但该值一般为 1~3,污泥样品经过冲洗后,该值会降低至 2 左右,这也说明硫酸盐的去除不只是生成了含有  $\text{SO}_4^{2-}$  的化合物,絮凝池中絮体对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附作用也很大。图 5 为絮体沉淀后的扫描电镜照片,可见生成物为柱状晶体,且表面存在多孔结构,这有利于对  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附。

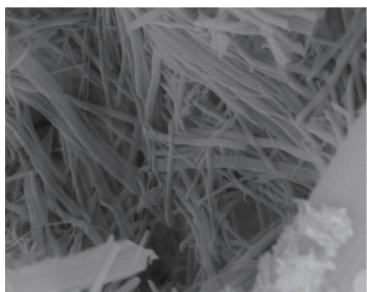


图 5 生成物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of products

#### 2.4 $\text{Al}^{3+}$ 投加量对复合沉淀法去除效果的影响

在试验 II 条件下,考察  $\text{Al}^{3+}$  投加量对复合沉淀法去除硫酸盐和硬度的影响,结果如图 6 所示。

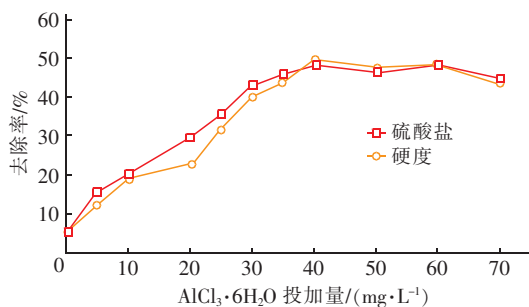


图 6  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  投加量对复合沉淀法去除硫酸盐和硬度的影响

Fig. 6 Influence of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dosages on removal of sulfate and hardness by complex precipitation process

由图 6 可知,硫酸盐和硬度的去除率随氯化铝投量的增加而增大,但当投量超过 40  $\text{mg/L}$  后,则去除率变化不大。这表明  $\text{Al}^{3+}$  在复合沉淀法中尽管不可或缺,但当生成  $\text{Ca}_m\text{Al}_n(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  所需反应晶核  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  足量后,再投加  $\text{Al}^{3+}$  则作用不大。PAC 中的铝多以聚合羟基配合物的形式

存在,尽管 PAC 投到水体后可以释放少量  $\text{Al}^{3+}$ ,但数量不足,仍需外加  $\text{Al}^{3+}$ 。

#### 3 结论

采用分步投加 PAC、氯化铝和氧化钙(或氢氧化钙)形成复合沉淀物的方法可以协同去除硫酸盐和硬度,使出水水质满足生活饮用水标准。当 PAC、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以  $\text{CaO}$  计)投加量分别为 30、30 和 100  $\text{mg/L}$  时,运行 2 h 后对硫酸盐和硬度的去除率可分别达到 37%~45% 和 32%~41%。反应过程中必须有  $\text{Al}^{3+}$  存在,其使用量以 30~40  $\text{mg/L}$ (以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  计)为宜。由于该方法中用到的药剂均为普通市售药剂,因此成本不高,是一种有效的协同去除硫酸盐和硬度的方法。

#### 参考文献:

- [1] McCauley C A, O'Sullivan A D, Milke M W, et al. Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminum[J]. Water Res, 2009, 43(4): 961-970.
- [2] Özdemir M, Cetisli H. Sulfate removal from alunitic kaolin by chemical method[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(9): 3213-3219.
- [3] 刘伟源. A400 和 D301 离子交换树脂去除饮用水中硫酸盐的比较研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [4] 刘桂荣, 廖立兵. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 470-472.



作者简介:艾恒雨(1975-),男,河北衡水人,博士,副教授,主要研究方向为地表水质净化技术。

E-mail: aihengyu@126.com

收稿日期:2017-07-23