

技术总结

## 饮用水钙硬度去除中 C/Ca 值对 $\text{CaCO}_3$ 结晶的影响

金筱英<sup>1,2,3</sup>, 聂小保<sup>1,2,3</sup>, 蒋昌波<sup>1,2,3</sup>, 隆院男<sup>1,2,3</sup>, 余志<sup>1,2,3</sup>, 胡明睿<sup>1,2,3</sup>,  
唐韵子<sup>1,2,3</sup>, 周梨<sup>1,2,3</sup>

(1. 长沙理工大学 水利工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 洞庭湖水环境治理与生态修复  
湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114; 3. 水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室,  
湖南 长沙 410114)

**摘要:** 饮用水中钙硬度去除效能主要受  $\text{CaCO}_3$  结晶过程影响。通过改变 C/Ca 值模拟饮用水钙硬度去除, 考察不同 C/Ca 值条件下, 溶液体系 pH 值和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化、上清液浊度变化以及结晶产物颗粒粒径分布、晶型和形态, 以阐明钙硬度去除过程中  $\text{CaCO}_3$  结晶行为。结果表明: 试验条件下结晶产物均为方解石; 溶液体系中加入的  $\text{CO}_3^{2-}$  首先发生质子化, 提高体系 pH 值, 然后与  $\text{Ca}^{2+}$  结晶反应降低体系 pH 值; C/Ca 值的增大提高了 pH 值, 有助于  $\text{Ca}^{2+}$  的去除, 但同时也会提高结晶产物颗粒数量、密度和减小结晶产物颗粒粒径, 导致上清液浊度增大。饮用水钙硬度去除中要综合考虑残余  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、出水 pH 值和浊度以及混凝剂用量等来优化确定 C/Ca 值。

**关键词:** 钙硬度;  $\text{CaCO}_3$  结晶; C/Ca 值; 过饱和度; pH 值

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0037-05

## Effect of C/Ca Ratio on Crystallization of $\text{CaCO}_3$ during Calcium Hardness Removal in Drinking Water

JIN Xiao-ying<sup>1,2,3</sup>, NIE Xiao-bao<sup>1,2,3</sup>, JIANG Chang-bo<sup>1,2,3</sup>, LONG Yuan-nan<sup>1,2,3</sup>,  
YU Zhi<sup>1,2,3</sup>, HU Ming-rui<sup>1,2,3</sup>, TANG Yun-zi<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Li<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China; 3. Hunan Province Key Laboratory of Water, Sediment Sciences & Flood Hazard Prevention, Changsha 410114, China)

**Abstract:** The removal efficiency of calcium hardness in drinking water is mainly affected by  $\text{CaCO}_3$  crystallization process. The removal of calcium hardness in drinking water was simulated by changing the C/Ca ratio. Variations in pH value and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration of the solution system and turbidity of the supernatant, and particle size distribution, polymorph and crystal shape of the crystallized products were investigated under different C/Ca ratios, so as to clarify the crystallization behavior of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408068); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50672); 湖南省教育厅科学研究项目(18A122、13C1024)

通信作者: 聂小保 E-mail: niexbslg@163.com

CaCO<sub>3</sub> during the removal of calcium hardness. Calcite was the only crystallized product in the present experimental conditions. The addition of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> to the solution first protonized and increased the pH value of the system, and then it crystallized with Ca<sup>2+</sup> and reduced the pH value of the system. The increase of C/Ca ratio increased the pH value and was conducive to the removal of Ca<sup>2+</sup>. However, it also increased the particle number and density of the crystallized products and reduced the particle size of the crystallized products, resulting in the increase of the turbidity of the supernatant. Therefore, factors such as residual Ca<sup>2+</sup> concentration, pH value and turbidity of the supernatant, and the dosage of coagulant should be comprehensively considered to determine the optimal C/Ca ratio during calcium hardness removal in drinking water.

**Key words:** calcium hardness; crystallization of CaCO<sub>3</sub>; C/Ca ratio; supersaturation; pH

水中硬度超标将对日常生活、工业生产造成一定影响,甚至威胁人类健康<sup>[1]</sup>。化学沉淀法除硬度具有操作简单、去除率高的优势,已有上百年应用历史,且易与混凝、沉淀等净水工艺结合,适应性强,至今仍是最常用的硬度去除技术<sup>[2]</sup>。但化学沉淀法存在的问题同样明显,主要包括:结晶产物颗粒细碎、沉降性能差、出水浊度较高;出水 pH 值偏高,需进行酸回调;沉淀剂投加量大,污泥产率高。

CaCO<sub>3</sub> 结晶行为在化工、地球化学等领域已得到广泛研究,研究表明<sup>[3-4]</sup>,环境条件和操作过程如温度、pH 值、过饱和度、搅拌强度和時間等都会影响 CaCO<sub>3</sub> 结晶行为,进而影响结晶产物品型、尺度和形态等。但饮用水钙硬度(以下简称硬度)去除中 CaCO<sub>3</sub> 结晶过程明显有别于这两个过程,与前者相比,饮用水中 Ca<sup>2+</sup> 浓度一般在 mmol/L 级, CaCO<sub>3</sub> 过饱和度相对较低;与后者相比,饮用水中 CaCO<sub>3</sub> 结晶过程要求时间尽量短,而后者时间尺度一般以年计。目前关于化学沉淀法去除硬度的研究集中于技术研发,针对 CaCO<sub>3</sub> 结晶行为的研究尚不系统,对其进行深入研究有助于解决化学沉淀法除硬度存在的前述问题。笔者通过改变结晶反应体系中 C/Ca 值(C 指无机碳,下同),研究 CaCO<sub>3</sub> 结晶体系物化特性随 C/Ca 值的变化,探讨硬度去除过程中 CaCO<sub>3</sub> 的结晶行为,为饮用水中硬度物质的高效低耗去除提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

CaCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 均为分析纯;试验用水由 Millipore Milli-Q Gradient 水净化系统制备, pH 值为 6.6~6.8。CaCl<sub>2</sub> 溶液和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液均现用现

配,浓度分别为 5 mmol/L 和 0.5 mol/L。

### 1.2 试验方法

结晶反应在 1 L 烧杯中进行,往烧杯中倒入 500 mL 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液,放入 pH 电极和钙离子选择电极,置于恒温磁力搅拌器上,控制溶液体系的温度为 (30±1)℃。用移液枪往烧杯中分别加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 5.0、3.0、2.5 和 2.0 mL,相应 C/Ca 值为 1.0、0.6、0.5 和 0.4。药剂投加完毕后测定溶液体系的 pH 值,启动磁力搅拌器,搅拌速度为 200 r/min,反应时间为 5 min,搅拌结束后静置 100 min。

在反应的第 0、1 和 5 分钟以及静置的第 10、20、30、40、60、80 分钟时测定溶液体系的 pH 值和 Ca<sup>2+</sup> 浓度;在静置的第 10、20、30、40、60、80 分钟时测定上清液浊度。静置结束后取结晶产物进行形态观测和晶型、粒径分析。

为考察结晶产物絮凝性能,重复上述结晶反应,反应结束后立即投加聚合氯化铝(PAC)进行混凝,反应条件包括:PAC 投加量为 5 mg/L 和 20 mg/L,搅拌速度为 100 r/min,反应时间为 5 min,反应结束后静置 30 min,测上清液浊度。

### 1.3 分析项目及方法

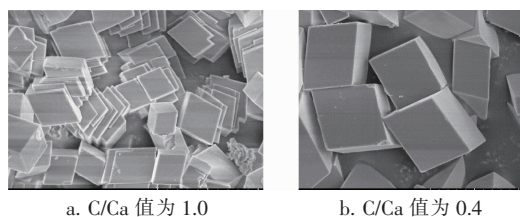
pH 值和 Ca<sup>2+</sup> 浓度分别采用 pH 电极和钙离子选择电极测定;浊度采用浊度仪测定;结晶产物粒径采用激光粒度仪分析,形态和晶型分别采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结晶产物电镜扫描和 XRD 分析

图 1、2 分别是 C/Ca 值为 1.0 和 0.4 时结晶产物的 SEM 照片和 XRD 图谱。两种条件下结晶产物均为方解石。C/Ca 值为 1.0 时结晶产物以四边形板状晶片堆积形态为主,伴有部分正六面体和斜方

六面体结构,且少量晶面发育不完全。C/Ca 值降为 0.4 时,方解石晶体粒度明显增大,晶体大小均一、呈规则的斜方六面体,且各晶面生长完整。

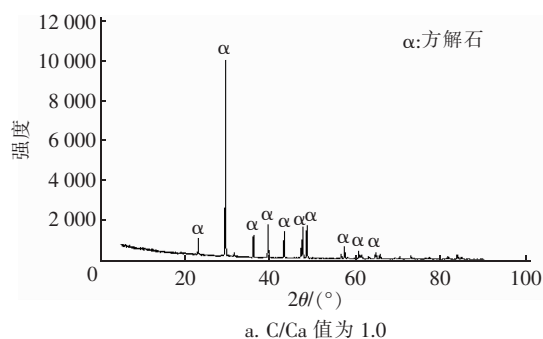


a. C/Ca 值为 1.0

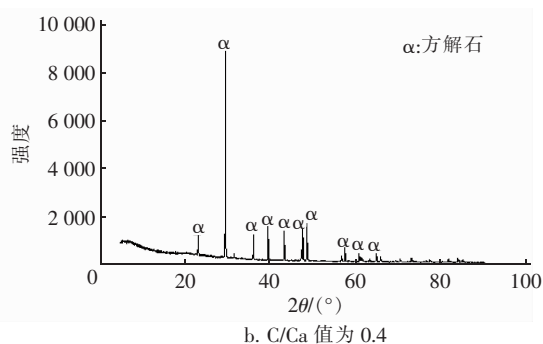
b. C/Ca 值为 0.4

图 1 结晶产物的电镜扫描照片

Fig. 1 SEM photo of crystallized products



a. C/Ca 值为 1.0



b. C/Ca 值为 0.4

图 2 结晶产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of crystallized products

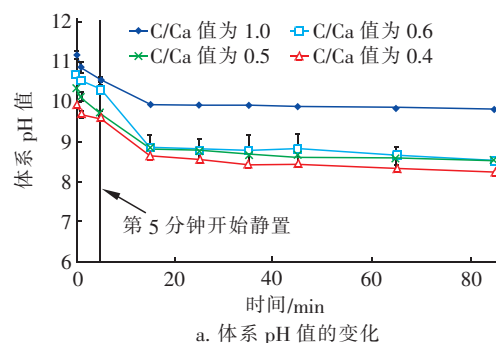
$\text{CaCO}_3$  结晶产物按热力学稳定性从低到高依次有无定形态、球霏石、文石和方解石 4 种晶型,改变结晶反应条件可实现对晶型的控制<sup>[5]</sup>。均相结晶体系中,结晶产物的晶型和形态主要受体系过饱和度和 pH 值的影响。黄文艺等<sup>[6]</sup>研究发现,当体系初始  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度均为 125 mmol/L 时,结晶产物以球霏石为主,伴有少量方解石;随着浓度的降低,方解石比例逐渐提高。Rodriguez-Blanco 等<sup>[3]</sup>研究发现,体系 pH 值为 6.7 ~ 11 时, $\text{CaCO}_3$  结晶产物以方解石为主,超过 11.5 后则以球霏石为主。本研究证实饮用水钙硬度去除中, $\text{CaCO}_3$  结晶产物为方

解石,与上述结论相符。

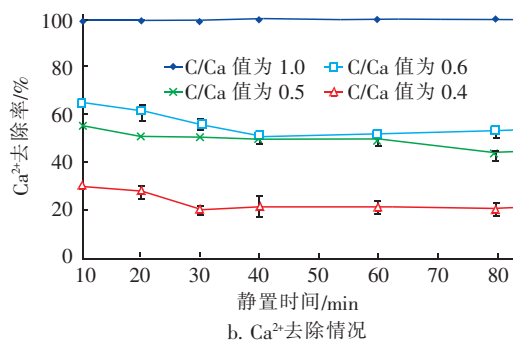
SEM 照片表明,过饱和度的增加会减小  $\text{CaCO}_3$  结晶产物粒度。过饱和度是  $\text{CaCO}_3$  结晶成核的驱动力,过饱和度增加会促进成核,晶核数量增加,导致体系残留的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  不足以支撑晶核的持续成长,颗粒粒径难以进一步增大;低过饱和度下,由于晶核数量较少,得以充分发育,颗粒粒径较大。

## 2.2 体系 pH 值变化和 $\text{Ca}^{2+}$ 去除率

不同 C/Ca 值条件下,体系 pH 值变化和对应的  $\text{Ca}^{2+}$  去除情况见图 3。溶液体系中加入的部分  $\text{CO}_3^{2-}$  首先进行质子化,引起 pH 值迅速升高,且 C/Ca 值越高,溶液体系 pH 值越高。 $\text{Ca}^{2+}$  初始浓度为 5 mmol/L, C/Ca 值为 0.4、0.5、0.6 和 1.0 时, pH 值分别增至  $9.90 \pm 0.03$ 、 $10.33 \pm 0.03$ 、 $10.70 \pm 0.06$  和  $11.19 \pm 0.11$ ,此后  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的结晶反应促进  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  去质子化,降低了体系 pH 值,见图 3(a) 中 0 ~ 15 min。



a. 体系 pH 值的变化

b.  $\text{Ca}^{2+}$  去除情况图 3 C/Ca 值对体系 pH 值和  $\text{Ca}^{2+}$  去除情况的影响Fig. 3 Effect of C/Ca ratio on pH value and  $\text{Ca}^{2+}$  removal of solution system

当 C/Ca 值为 1.0 时,  $\text{Ca}^{2+}$  去除率接近 100%, 与理论值较吻合;而当 C/Ca 值为 0.6、0.5 和 0.4 时,  $\text{Ca}^{2+}$  去除率均小于理论值,分别为 55%、40% 和 20% 左右[见图 3(b)],分析认为这与  $\text{CaCO}_3$  结晶产物的溶度积  $K_{sp}$  随体系 pH 值的变化有关。随着

C/Ca 值的降低,体系 pH 值降低,结晶产物的  $K_{sp}$  越大,相应的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较理论值也越高,其去除率也就越低。值得指出的是,当 C/Ca 值  $< 1.0$  时,静置前 40 min 内  $\text{Ca}^{2+}$  去除率有缓慢降低的趋势[见图 3(b)],这可能是此阶段晶核缓慢成长引起 pH 值降低和  $\text{CO}_3^{2-}$  消耗所致。图 3(a)也证实当 C/Ca 值  $< 1.0$  时,静置阶段溶液体系 pH 值仍略有降低。由于 pH 值的降低和  $\text{CO}_3^{2-}$  的消耗,体系中  $\text{Ca}^{2+}$  水解产物及其与  $\text{CO}_3^{2-}$  的络合产物如  $\text{CaHCO}_3^+$  和  $\text{CaCO}_3$  将会释放  $\text{Ca}^{2+}$ ,导致  $\text{Ca}^{2+}$  去除率随静置时间的延长而降低。当晶核成长过程结束,体系 pH 值和  $\text{CO}_3^{2-}$  基本不再变化, $\text{Ca}^{2+}$  去除率也基本不再变化。而当 C/Ca 值为 1.0 时,由于过饱和度较高,均相成核充分,成核阶段已消耗溶液体系中绝大部分  $\text{Ca}^{2+}$ ,因此去除率基本接近 100%。

### 2.3 结晶产物颗粒粒径分布

C/Ca 值为 0.4 和 1.0 时结晶产物粒径分布见图 4。当 C/Ca 值由 0.4 增加到 1.0 时,结晶产物颗粒尺寸明显降低, $d_{0.5}$  由  $6.76 \mu\text{m}$  降至  $2.54 \mu\text{m}$ 。

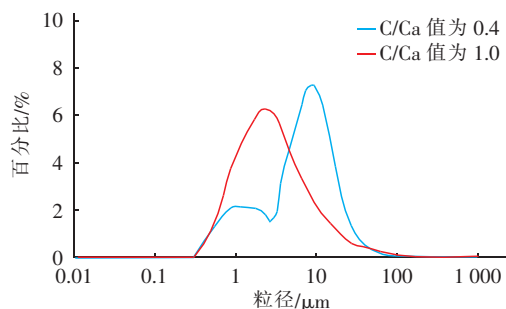


图4 结晶产物粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of crystallized products

Garea 等<sup>[7]</sup>研究表明,高过饱和度下成核速率快,生成晶核数量多,这意味着颗粒粒径减小。Bolze 等<sup>[8]</sup>研究发现,体系中  $\text{CaCO}_3$  浓度由 4.5 mmol/L 提高到 5 mmol/L 时,结晶产物粒径由 130 nm 降低至 40 ~ 60 nm。本研究中结晶产物的 SEM 照片和颗粒粒径分布均证实了随着 C/Ca 值的增大,结晶产物颗粒粒径有降低趋势,与前人研究结果一致。结晶产物的沉降性能将随着颗粒粒径的增大而提升,因此控制饮用水中硬度去除过程在低过饱和度和下进行,有助于结晶产物的固液分离。

### 2.4 上清液浊度变化

静置 30 min 后,各 C/Ca 值条件下上清液浊度仍高达 100 NTU 以上[见图 5(a)],说明结晶产物

沉降性能较差。为进一步明确上清液浊度与 C/Ca 值的关系,增加 C/Ca 值为 3.0 和 5.0 的结晶试验。静置 30 min 后,上清液浊度与 C/Ca 值关系的拟合结果见图 5(b),两者呈明显正相关。

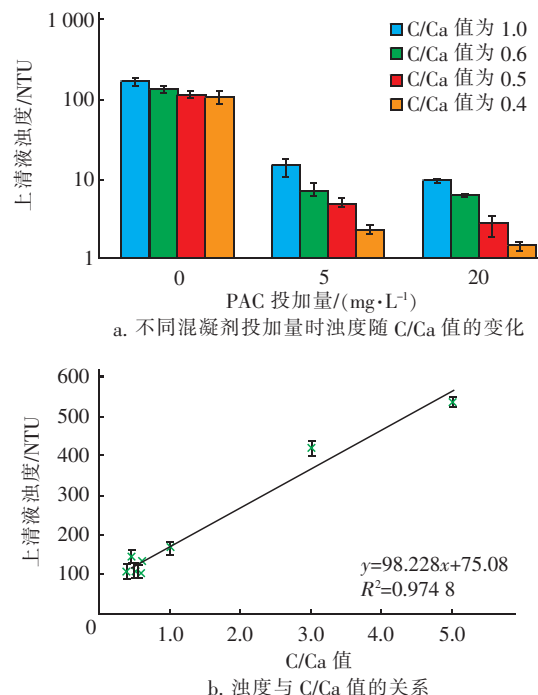


图5 C/Ca 值对上清液浊度的影响

Fig.5 Effect of C/Ca ratio on turbidity of supernatant

图 5(a)表明,在相同 PAC 投加量条件下,上清液浊度均随着 C/Ca 值的增加而增大。这一方面可能是由于结晶产物粒径随 C/Ca 值增加而减小,导致混凝沉降性能变差;另一方面也可能是因为随着 C/Ca 值的增加, $\text{Ca}^{2+}$  去除率增大,结晶产物的总量增加而引起浊度增大。图 5(b)中当 C/Ca 值  $> 1.0$  后, $\text{Ca}^{2+}$  接近 100% 去除,体系中  $\text{CaCO}_3$  结晶产物物质的量不再变化,但浊度仍随 C/Ca 值的增加而增大,这就说明结晶产物颗粒粒径减小导致混凝沉降性能变差,是上清液浊度随 C/Ca 值增加而增大的主要原因。由图 5(a)还可知,当 C/Ca 值为 1.0 时,即便 PAC 投加量为 20 mg/L,上清液浊度仍然高达 9.85 NTU,而当 C/Ca 值为 0.4、PAC 投加量为 5 mg/L 时上清液浊度也仅为 2.40 NTU。因此,控制硬度去除过程在低过饱和度下进行,是降低混凝剂投加量、确保出水浊度达标的关键。

综合图 3 和图 5,在饮用水硬度去除过程中减小 C/Ca 值,即降低体系  $\text{CaCO}_3$  过饱和度,一方面有利于控制出水 pH 值和降低浊度,一方面也降低了



药剂消耗,但同时也降低了对  $\text{Ca}^{2+}$  的去除率。考虑到  $\text{Ca}^{2+}$  是人体必需的元素,饮用水中保留一定量  $\text{Ca}^{2+}$  对人体健康而言仍有必要。WHO 推荐人类钙日常摄入量为 1 000 mg/d 左右(以  $\text{CaCO}_3$  计),美国给水工程协会(AWWA)饮用水标准中规定总硬度为 80 ~ 100 mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)。因此,在硬度去除过程中,不必追求过高的  $\text{Ca}^{2+}$  去除率,而要综合考虑残余  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、出水 pH 值和浊度以及药耗等来优化确定 C/Ca 值。

### 3 结论

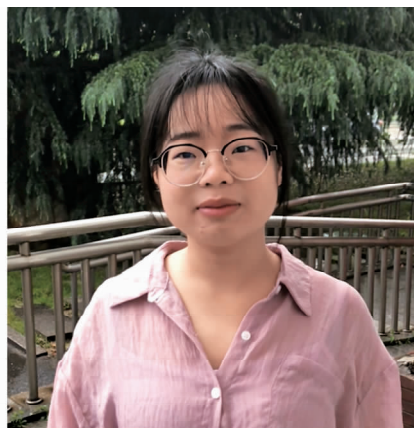
① 在饮用水钙硬度去除过程中,试验条件下  $\text{CaCO}_3$  结晶产物的晶型均为方解石。低 C/Ca 值时结晶产物粒度大,呈斜方六面体形态,晶面发育完全;高 C/Ca 值时结晶产物以四边形板状晶片堆积形态为主,且少量晶面发育不完全。

② 溶液体系中加入的  $\text{CO}_3^{2-}$  首先发生质子化,然后与  $\text{Ca}^{2+}$  结晶反应;质子化作用迅速提高了体系 pH 值,结晶反应则降低了体系 pH 值。

③ 试验条件下,C/Ca 值的增加提高了溶液体系的 pH 值,降低了  $\text{CaCO}_3$  结晶产物的  $K_{sp}$ ,有助于  $\text{Ca}^{2+}$  去除率的提高;但也会引起结晶产物数量、密度的增大和颗粒粒径的降低,不利于控制出水浊度,且增加了混凝剂投加量。饮用水钙硬度去除过程中要综合考虑残余  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、出水 pH 值和浊度以及混凝剂用量等来优化确定 C/Ca 值。

### 参考文献:

- [1] Mahasti N N N, Shih Y J, Vu X T, *et al.* Removal of calcium hardness from solution by fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 378 – 385.
- [2] 张程,刘成,胡伟. 复配药剂软化法对地下水中硬度的去除效能研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(7): 43 – 46.  
Zhang Cheng, Liu Cheng, Hu Wei. Performance of combined chemicals in decreasing hardness of groundwater[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(7): 43 – 46 (in Chinese).
- [3] Rodriguez-Blanco J D, Bots P, Roncal-Herrero T, *et al.* The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 536: S477 – S479.
- [4] Kuvadia Z B, Doherty M F. Effect of structurally similar additives on crystal habit of organic molecular crystals at low supersaturation[J]. Crystal Growth & Design, 2013, 13(4): 1412 – 1428.
- [5] 谢彩锋,丘泰球,陆海勤,等. 超声作用下碳酸钙晶体的形态变化[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2007, 35(4): 62 – 66.  
Xie Caifeng, Qiu Taiqiu, Lu Haiqin, *et al.* Morphology variation of calcium carbonate crystal irradiated by ultrasonic [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(4): 62 – 66 (in Chinese).
- [6] 黄文艺,马蓝宇,程昊,等. 球霏石型碳酸钙微球的制备及在不同溶液中转变过程的研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(5): 18 – 21.  
Huang Wenyi, Ma Lanyu, Cheng Hao, *et al.* Study on preparation of vaterite calcium carbonate microsphere and its transformational process in different solutions [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(5): 18 – 21 (in Chinese).
- [7] Garea A, Aldaco R, Irabien A. Improvement of calcium crystallization by means of the reduction of fines formation [J]. Chem Eng J, 2009, 154: 231 – 235.
- [8] Bolze J, Pontoni D, Ballauff M, *et al.* Time-resolved SAXS study of the effect of a double hydrophilic block-copolymer on the formation of  $\text{CaCO}_3$  from a supersaturated salt solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 277(1): 84 – 94.



作者简介:金筱英(1995 – ),女,上海人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水安全保障技术。

E-mail: 810697014@qq.com

收稿日期: 2019 – 09 – 01