

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.13.009

诱晶软化技术对饮用水结垢倾向的控制效能

李长庚¹, 刘 成^{1,2}, 武海霞², 邱 超³, 刘念爱²

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 江苏河清海晏环境有限公司, 江苏 宿迁 223800; 3. 宿迁市河海大学研究院, 江苏 宿迁 223800)

摘 要: 水质稳定性是影响饮用水管道输送和日常使用的重要因素,部分水厂原水由于总硬度、总碱度含量较高而呈现较明显的结垢倾向,需要进行处理。以 LC 水厂原水为研究对象,考察诱晶软化技术对原水结垢倾向的控制效果,并分析作用机制。结果表明,水厂原水结垢倾向严重,且有加剧趋势,结垢成分以 CaCO_3 为主,并掺杂有少量硅、镁等成分;诱晶软化技术可有效降低原水结垢倾向。当软化药剂投加量为 10 mg/L 时,原水的结垢倾向基本被消除,管道输送过程中无明显结垢现象;水中离子组分分析结果表明,结垢倾向的降低主要缘于水中钙离子及重碳酸根含量的降低,出现碳酸钙沉淀晶体的几率显著降低。连续运行试验结果表明,诱晶软化技术对结垢倾向的控制效果稳定,且能一定程度上提升水厂出水水质,直接运行成本(包括动力费和药剂费)可控制在 0.05 元/ m^3 左右。综上,诱晶软化技术可以作为控制水厂原水结垢倾向的备选技术之一。

关键词: 水质化学稳定性; 诱晶软化技术; 结垢倾向; 硬度

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)13-0054-06

Control Effect of Induced Crystal Softening Technology on Drinking Water Scaling Tendency

LI Chang-geng¹, LIU Cheng^{1,2}, WU Hai-xia², QIU Chao³, LIU Nian-ai²

(1. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Jiangsu Heqinghaiyan Environment Co. Ltd., Suqian 223800, China; 3. Suqian Research Institute of Hohai University, Suqian 223800, China)

Abstract: Water quality stability is an important factor affecting drinking water pipeline transportation and daily use. Due to the high total hardness and total alkalinity, raw water of some water treatment plants has obvious scaling tendency, which needs to be treated. Therefore, control effect of induced crystal softening technology on raw water scaling tendency in LC water treatment plant was investigated, and the mechanism was analyzed. The raw water scaling tendency in the water treatment plant was serious and had a tendency of aggravation. The scaling component was mainly CaCO_3 with a small amount of silicon, magnesium and other components. The induced crystal softening technology could effectively reduce the scaling tendency. When the softening agent dosage was 10 mg/L, the scaling tendency of raw water was basically eliminated, and there was no obvious scaling phenomenon during pipeline transportation. Ion composition in the water showed that the decrease of scaling tendency was

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-005)

通信作者: 刘成 E-mail:107489860@qq.com

mainly due to the obvious reduction of calcium ion and bicarbonate ion content and the occurrence of calcium carbonate crystal precipitation was significantly reduced. The continuous operation results showed that the treatment performance of the device was stable and the product water quality could be improved to a certain extent. Direct operational cost (including power and reagent costs) was about 0.05 yuan/m³. In conclusion, induced crystallization softening technology can be used as one of the alternative technologies to control drinking water scaling tendency.

Key words: chemical stability of water quality; induced crystal softening technology; scaling tendency; hardness

饮用水的化学稳定性是影响其输送及使用的重要水质特性,腐蚀和结垢是其两种具体表现^[1-2]。我国部分地区的供水水源存在总硬度和总碱度含量较高的情况,不仅影响饮用水的口感,并且会增加水的结垢倾向,导致在管道输送和日常使用过程中出现明显的“结垢”现象,影响正常使用^[3-4]。针对水的化学稳定性,一般可以通过 Langelier 饱和指数 (L. S. I)、Ryznar 稳定指数 (R. S. I)、Puckorius 结垢指数 (P. S. I)、Mc Cauley 推动力指数 (DFI)、Abrasion Index 腐蚀指数 (AI)、Momentary Excess 暂时过度指数 (ME) 等典型体系进行评价^[5]。其中, R. S. I 和 P. S. I 是结合实际工程资料进行经验修正的评价指标,故使用上述两种指数对水质进行评价更加贴合实际^[6-7]。

诱晶软化及其基础上衍生出来的除硬度技术被用于饮用水处理工程中,并取得了较好的去除效果^[8-9]。然而其对饮用水化学稳定性的影响目前还没有明确的结论,尤其是针对水质稳定性较差的水源水。因此笔者考察了诱晶软化技术对饮用水化学稳定性的影响,并明确其作用机制,以期为实际工程提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验地点位于华北地区 LC 水厂,试验进水采用水厂原水,具体水质:水温为 14~20℃、pH 值为 7.95~8.05、浊度为 0.20~0.30 NTU、溶解性总固体为 245~265 mg/L、总硬度为 250~260 mg/L (以 CaCO₃ 计)、钙硬度为 170~180 mg/L (以 CaCO₃ 计)、镁硬度为 78~85 mg/L (以 CaCO₃ 计)、总碱度为 240~255 mg/L (以 CaCO₃ 计)。

化学试剂包括乙二胺四乙酸二钠、盐酸、氢氧化钠、氯化铵、95% 乙醇、氨水、铬黑 T、钙羧酸、酚酞、甲基橙,除特别说明外均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 水厂原水结垢倾向及成分分析

根据水厂原水的历次检测结果,分别计算各评价指标的数值,综合各评价指标的计算值判断水厂原水的化学稳定性。收集现有输水管路上形成的结垢物质,分别采用酸溶法和 X 射线衍射技术 (XRD) 测定实际管网中结垢物质的成分。

1.2.2 诱晶软化试验

诱晶软化试验采用处理能力为 20 m³/d 的一体化除硬度装置。其中,结晶软化单元采用上向流流化床,晶核采用粒径为 0.15~0.20 mm 的石英砂,软化药剂采用食品级片状氢氧化钠,使用时配制成 5% 的溶液,通过蠕动泵投加^[10]。装置进水管直接连接至水厂原水管道,运行过程中主要参数:晶核填充高度为 30 cm,过滤单元的滤速为 10 m/h,结晶单元上升流速、软化药剂投加量分别为 20~50 m/h 和 5~30 mg/L。装置 24 h 连续运行,每天分别取 2 次进、出水水样,测定相关水质指标。

1.2.3 管道结垢试验

为直观反映管道水垢质量和结垢倾向,针对水厂原水和装置出水分别连接输水管道,长度为 0.5 m,每 5 d 取单位管道内表面上附着的结垢物质,在 105℃ 下烘干至恒质量后称重,并核算整个管道内壁的水垢质量,同时观察管道的实际结垢情况。

1.3 检测分析项目及方法

总硬度、钙硬度、镁硬度采用 EDTA-2Na 滴定法测定,检测限为 1 mg/L (以 CaCO₃ 计);总碱度的检测方法为酸碱指示剂滴定法,检测限为 1.25 mg/L (以 CaCO₃ 计);pH 值、浊度和溶解性总固体均采用台式检测仪器测定。

2 结果与讨论

2.1 水厂原水的化学稳定性和管壁结垢情况

水厂原水的化学稳定性指数如图 1 所示。可以

看出,原水的化学稳定性较差,R. S. I 和 P. S. I 等化学稳定性评价指标均表明该原水存在明显的结垢倾向。

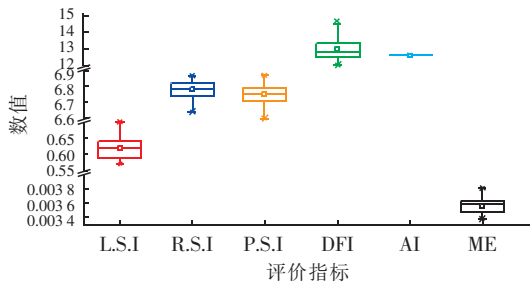


图 1 水厂原水的化学稳定性指数

Fig. 1 Chemical stability index of the raw water from the waterworks

水厂原水管管壁上附着大量结垢物,如图 2(a)所示,整体呈浅黄色,且表面分布有大量的细小孔隙;进一步利用 X 射线衍射技术(XRD)测定了结晶体的成分,见图 2(b),检出的主要结晶体为 CaCO_3 。结果表明,沉积物中 CaCO_3 的含量超过 94%,而 CaSiO_3 和 MgCO_3 的含量分别约为 3.9% 和 1.6%。

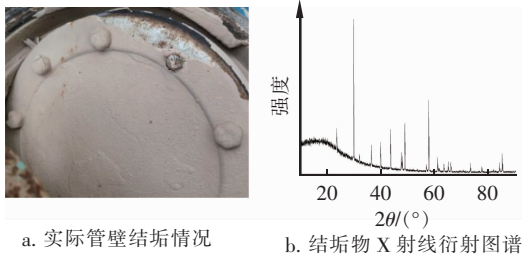


图 2 水厂原水管管壁结垢情况

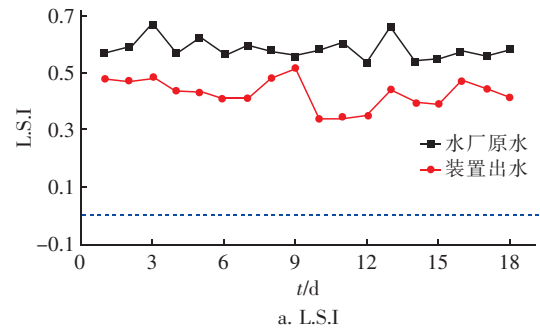
Fig. 2 Scaling on the pipe wall of the inlet pipe

2.2 诱晶软化处理对结垢倾向的控制效能

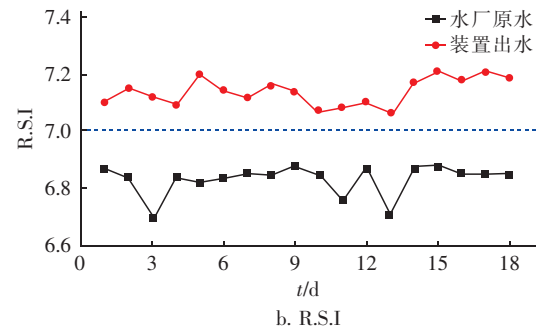
2.2.1 稳定运行期间装置出水的结垢倾向

图 3 为一体化除硬度装置进出水的水质稳定性情况。根据 R. S. I 和 P. S. I 可以认为处理后的出水已无结垢倾向,而 L. S. I、DFI、AI 和 ME 的结果也表明结垢倾向明显降低,但未完全消除结垢倾向。结合上述 6 个指标的意义可知,L. S. I、DFI、AI 和 ME 等 4 个指标为结合水质指标进行的理论计算,相应数值表明处理后的出水水质并未达到理论稳定状态,仍存在结垢倾向;而 R. S. I 和 P. S. I 是在 L. S. I 基础上进行的经验修正,考虑了总碱度对 pH 值的影响,并使用总碱度修正水中实际 pH 值,更能准确地反映水质的实际稳定性情况。结合上述指标的数值可以认为,诱晶软化处理可以明显降低结垢倾向,

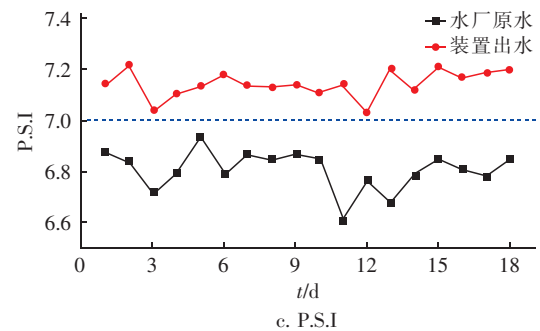
提升水质稳定性。



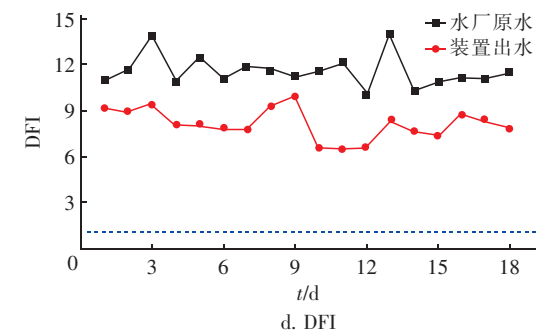
a. L.S.I



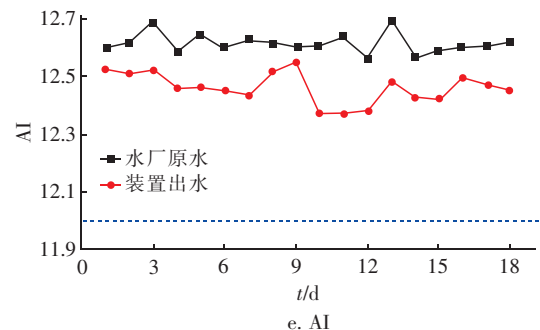
b. R.S.I



c. P.S.I



d. DFI



e. AI

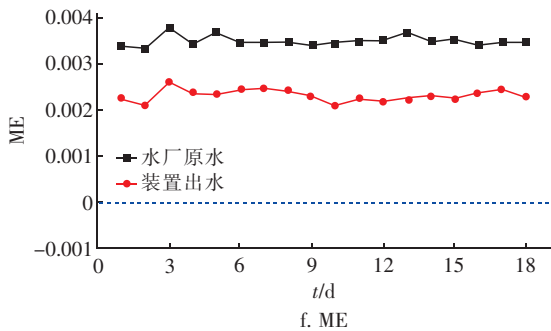


图3 一体化除硬度装置进出水的水质稳定性情况

Fig. 3 Water quality stability of influent and effluent of integrated hardness removing device

2.2.2 诱晶软化处理对管道结垢的影响

经过诱晶软化处理的水体在管道输送过程中的结垢情况如图4所示。从图4可以看出,试验期间水厂原水结垢倾向比较明显,20 d后在长度为0.5 m的管道壁面共沉积2.8 g 结垢物质,折合结垢量为125~170 mg/d;而经过诱晶软化处理后,装置出水结垢情况基本消失,整个试验期间管壁上无明显结垢物质附着。

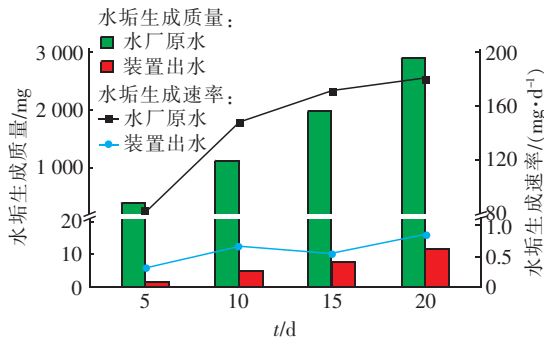


图4 输水管道结垢情况

Fig. 4 Scaling of water pipeline

2.3 诱晶软化改变结垢倾向的机理

水的化学稳定性是水中离子种类、含量及阴阳离子平衡关系的集中体现,水中特定离子种类及含量的变化会导致稳定性的变化。结合典型水质稳定性评价指数计算方法可以看出,针对结垢倾向涉及的离子主要包括钙离子、镁离子、碳酸氢根、碳酸根等,而pH值则通过氢离子、氢氧根离子的含量变化及其与水中离子的反应来影响水的稳定性。因此,针对诱晶软化过程中典型离子含量及pH值的变化情况进行了分析讨论。

2.3.1 对水中典型离子种类及含量的影响

当软化药剂投加量为10 mg/L时,水厂原水与

试验装置出水中主要离子含量的变化如图5所示。可以看出,诱晶软化处理明显改变了水中主要离子的含量,尤其是钙离子、碳酸氢根和钠离子。这是由于投加的软化药剂与碳酸氢根反应生成碳酸根,并进一步与过量的钙离子、镁离子生成碳酸钙、碳酸镁沉淀,从而有效降低了水中钙、镁离子和碳酸氢根的含量。与之相对应的是,钠离子含量有一定程度的增加,但整体的离子含量(溶解性总固体)还是下降了5%。此外,pH值并未明显上升,表明投加软化药剂中的氢氧根离子优先与水中的碳酸氢根反应,并没有明显残留。

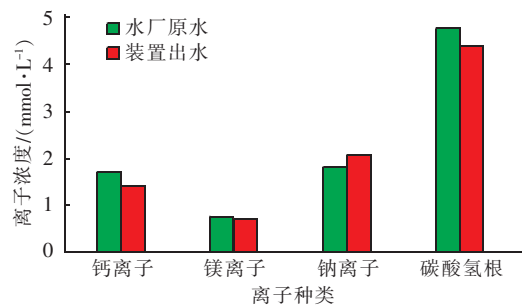


图5 水厂原水与试验装置出水中主要离子含量的变化

Fig. 5 Changes of main ions content in the raw water and effluent of test device

2.3.2 结垢物形成及影响机理分析

图6为原水结垢原理及诱晶软化降低结垢倾向的机理。

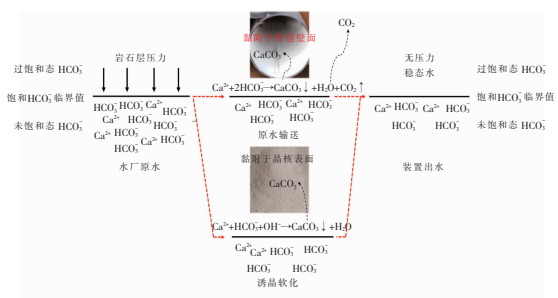
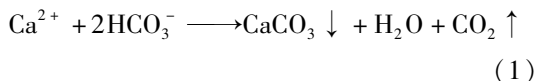


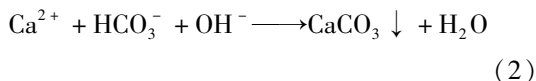
图6 原水结垢原理及诱晶软化降低结垢倾向的机理

Fig. 6 Principle of raw water scaling and mechanism of induced crystal softening to reduce scaling tendency

水中处于过饱和状态的碳酸氢根是影响水质稳定性的关键因素。当外界环境发生变化后,水中处于过饱和态的碳酸氢根会释放二氧化碳,同步生成碳酸根,所形成的碳酸根与水中的钙离子结合生成碳酸钙沉淀。这部分沉淀物具有较强的黏附性,会黏附于管道及构筑物表面,形成附着结垢物,反应过程见式(1)。



但当水厂原水经过软化处理后,投加的软化药剂会先与水中过饱和的碳酸氢根反应,形成碳酸钙沉淀物,并进一步黏附于结晶核表面,见式(2)。



通过软化处理降低了水中碳酸氢根含量,进而降低了过饱和程度及其向二氧化碳和碳酸钙转化的倾向,结垢倾向明显降低,水质稳定性整体提升。

结合式(2)和图6可知,诱晶软化过程中形成的碳酸钙在结晶核表面附着,并不断长大。因此,可以认为诱晶软化是提前将自然结垢过程中碳酸钙析出现象转移到诱晶软化处理过程中,并实现形成的沉淀物快速、高效地分离。由于水厂原水中碳酸氢根的过饱和程度相对偏低,因此软化过程中需要去除的碳酸氢根也相对有限,从而可以用较少的软化药剂投加量实现结垢倾向的有效控制。

2.3.3 软化药剂投加量对结垢倾向的影响

在不同软化药剂投加量条件下,试验装置出水水质稳定指数的变化如图7所示。可以看出,软化药剂投加量会明显影响处理后出水水质的稳定性,且影响程度并非线性变化。

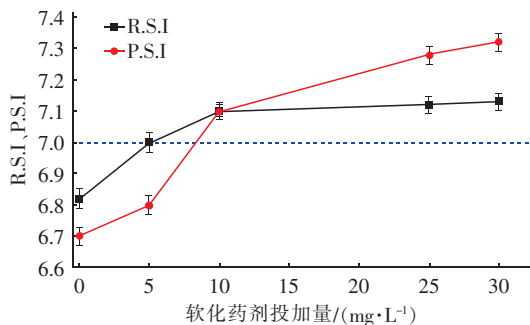


图7 软化药剂投加量与出水水质稳定性指数的关系

Fig. 7 Relationship between the dosage of softening agent and the water quality stability index

软化药剂投加量对结垢倾向的影响过程如下:

软化药剂投加量低于10 mg/L时,水中碳酸氢根与软化药剂迅速反应,并与水中钙离子相结合,此时可使钙离子、碳酸氢根和溶解性总固体含量迅速下降,同时pH值无明显变化。水质稳定性指数结果表明,水质结垢倾向已基本消除。

软化药剂投加量超过10 mg/L后,软化药剂中的氢氧根继续与碳酸氢根反应形成碳酸钙沉淀,水

中钙离子、碳酸氢根和溶解性总固体含量继续下降,R. S. I和P. S. I指数仍呈现一定程度的增加,但增加速度明显减缓。

综上所述,当软化药剂投加量为10 mg/L时,即可达到消除结垢倾向的要求。但由于该水质稳定性指数评价体系是基于静态水质条件下进行判断的,若考虑实际应用中水厂原水水质情况波动和保障水质安全的药剂余量等因素,可将软化药剂的投加量控制在8~12 mg/L。

2.4 出水水质分析及评价

试验期间,经一体化除硬度装置处理后总硬度、钙硬度、镁硬度由255、175、82 mg/L分别降低至211、141、70 mg/L。溶解性总固体和COD_{Mn}仅稍有降低,由255和1.25 mg/L降低至236和1.05 mg/L。而pH值和浊度并未有明显的变化,仍旧维持在8.00和0.30 NTU左右。可见,当软化药剂投加量为10 mg/L时,诱晶软化技术在改善水质稳定性的同时,会显著提升处理后的出水水质,尤其是溶解性总固体(含盐量)也会有一定程度的下降。

2.5 运行费用估算

2.5.1 能耗

试验装置的处理水量为0.8 m³/h,平均电耗为0.09~0.11 kW·h/h,折成处理单位体积水量的电耗为0.12 kW·h/m³。用电价格按0.5~0.55元/(kW·h)计,增加的电耗成本约为0.063元/m³。

考虑到本次试验中流量较低,用电效率偏低,而在实际大规模运行过程中,用电效率会显著提升。结合一般水厂提升相同水头所需电耗,电耗成本增加约0.02元/m³。

2.5.2 药耗

试验装置稳定运行期间,投药量按照10 mg/L计算,折算为处理单位体积水量的药剂量为0.010 kg/m³,药剂以氢氧化钠为主体,目前氢氧化钠的市场价格为3 000元/t,经计算相应增加的药剂成本为0.03元/m³。

结合现场试验结果与该地实际水厂运行要求,为改善水质稳定性和水体结垢倾向,直接运行成本(包括动力费和药剂费)增加约0.05元/m³。

3 结论

① 水厂原水水质结垢倾向逐年加重,输水管水垢成分分析显示,管道壁面附着沉积物的主要成分为CaCO₃,同时含有少量CaSiO₃和MgCO₃等物

质。当软化药剂投加量为 10 mg/L 时,结垢倾向完全消除,水质化学稳定性最优,各项典型水质稳定性评价指数表示结垢倾向已消除,并且在输水管道壁面无任何结垢现象,装置出水水质稳定性和水质参数可维持在相对平稳、均衡的数值范围。

② 诱晶软化技术在改善水质稳定性的同时,还可以在在一定程度上降低 COD_{Mn} 、总硬度和溶解性总固体等指标,从整体上改善水质。实际运行过程中,将软化药剂投加量控制在 10 mg/L 左右时,直接运行成本(包括动力费和药剂费)可以控制在 0.05 元/ m^3 左右。

参考文献:

- [1] LIU G, ZHANG Y, KNIBBE W J, *et al.* Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: a review[J]. *Water Research*, 2017, 116: 135 – 148.
- [2] 徐浩,雷佳妮,杨鸿辉,等. 电化学水垢去除技术处理能力核算及技术改进[J]. *工业水处理*, 2019, 39(2): 17 – 20, 74.
- XU Hao, LEI Jiani, YANG Honghui, *et al.* Checking on the treatment ability of electrochemical scale removing technology and its improvement[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(2): 17 – 20, 74 (in Chinese).
- [3] 罗艳归,隋贤栋,黄肖容. 水垢防治技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 32(1): 18 – 20.
- LUO Yangui, SUI Xiandong, HUANG Xiaorong. Research progress on the prevention and control of scale[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(1): 18 – 20 (in Chinese).
- [4] 卢金锁,陈诚,李雄,等. 饮用水水垢问题辨析[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(8): 15 – 19.
- LU Jinsuo, CHEN Cheng, LI Xiong, *et al.* Analysis of scale problem in drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(8): 15 – 19 (in Chinese).
- [5] 陈友岚,曾令斌. 中南地区供水厂水质稳定分析及防护技术[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(9): 102 – 106.
- CHEN Youlan, ZENG Lingbin. Analysis and countermeasures of water chemical stability in central and Southern China water plants[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(9): 102 – 106 (in Chinese).
- [6] 彭思琪. 某市供水管网水质化学稳定性研究及控制方法[J]. *陕西水利*, 2021(3): 86 – 88.
- PENG Siqu. Study on the chemical stability of water quality in a city's water supply network and its control methods[J]. *Shaanxi Water Resources*, 2021(3): 86 – 88 (in Chinese).
- [7] 叶建宏,欧飞跃,马铃,等. 绵阳市供水管网系统水质化学稳定性分析[J]. *净水技术*, 2013, 32(6): 18 – 22, 52.
- YE Jianhong, OU Feiyue, MA Ling, *et al.* Analysis of chemical stability of water quality in urban water supply distribution network system in Mianyang City[J]. *Water Purification Technology*, 2013, 32(6): 18 – 22, 52 (in Chinese).
- [8] 刘成,雷声杨,孙韶华,等. 我国高硬度地下水源水的处理技术适用性分析[J]. *中国给水排水*, 2018, 24(9): 38 – 43.
- LIU Cheng, LEI Shengyang, SUN Shaohua, *et al.* Applicability analysis of typical technologies for groundwater hardness removal in China[J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 24(9): 38 – 43 (in Chinese).
- [9] 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.
- HU Ruizhu, HUANG Tinglin, WEN Gang, *et al.* Hardness removal of underground water in fluidized pellet bed reactor[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(21): 39 – 44 (in Chinese).
- [10] 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).

作者简介:李长庚(1996 –),男,山东枣庄人,硕士研究生,研究方向为饮用水处理理论及技术。

E-mail: lichangengok@126.com

收稿日期:2020 – 11 – 29

修回日期:2021 – 01 – 12

(编辑:任莹莹)