

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.01.006

反渗透浓水诱导结晶法除硬技术开发与应用

刘 壮¹, 罗莉涛², 黎泽华¹, 魏云云², 刘亚顺¹, 段梦缘¹
(1. 金科环境股份有限公司, 北京 100102; 2. 华北理工大学 建筑工程学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 针对化纤类工业园区反渗透浓水除硬难题,研发了硫酸钙诱导结晶除硬优化技术,设计了结晶器并开展中试研究,同时对优化技术进行评价,并进一步将中试成果应用于示范工程,实现了资源化回收硫酸钙产品。对结晶产物进行扫描电镜-能谱(SEM-EDS)分析和热重分析,明确了结晶产物主要为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,当硫酸钙结晶器的水力停留时间为60 min、絮凝剂(含量为11%的聚合氯化铝)投加量为100 mg/L时,硬度去除率较高,同时也可控制运行成本。示范工程运行结果表明,反渗透浓水中的钙离子和硫酸根离子得到了充分回收, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成量为51~81 t/d。该诱导结晶除硬技术不仅可以克服传统双碱法的不足(药剂使用量大、运行成本高),还可以减少污泥产量,实现硫酸钙的资源化回收。

关键词: 反渗透浓水; 除硬; 诱导结晶; 硫酸钙结晶器

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)01-0039-06

Development and Application of Induced Crystallization Method in Hardness Removal from Reverse Osmosis Concentrate

LIU Mu¹, LUO Li-tao², LI Ze-hua¹, WEI Yun-yun², LIU Ya-shun¹,
DUAN Meng-yuan¹

(1. GreenTech Environmental Co. Ltd., Beijing 100102, China; 2. College of Civil and Architectural Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: This paper developed the optimized technology of calcium sulfate induced crystallization for hardness removal, so as to address the challenge of hardness removal from reverse osmosis concentrate in chemical fiber industrial parks. A crystallizer was designed and applied in a pilot test, while the optimized technique was evaluated. The achievements of the pilot test were further applied in a demonstration project, in which the recovery of calcium sulfate products was realized. The crystal products were analyzed by scanning electron microscopy-energy dispersion spectroscopy (SEM-EDS) and thermogravimetric analysis, which conformed that the crystal products were mainly $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. When the hydraulic retention time of calcium sulfate crystallizer was 60 min and the dosage of flocculant (11% polyaluminum chloride) was 100 mg/L, higher hardness removal efficiency was obtained, while the operating cost could be controlled. The operational results of the demonstration project showed that the

基金项目: 唐山市科技计划项目(22150234J); 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项(2022YFE0104900)
通信作者: 刘壮 E-mail: liumubeigongda@163.com

calcium ions and sulfate ions in the reverse osmosis concentrate were fully recovered, and the yield of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was 51–81 t/d. The induced crystallization technology for hardness removal overcame the shortcomings such as large chemical dosage and high operating cost of the traditional double-alkali method, reduced the yield of sludge and realized the recovery of calcium sulfate.

Key words: reverse osmosis concentrate; hardness removal; induced crystallization; calcium sulfate crystallizer

在水处理行业中,由于反渗透具有处理效果好、能耗低、运行操作简便等突出优点而被广泛应用。但是反渗透技术在制取优质水的同时,进水中的杂质被高度浓缩,尤其是化工园区产生的反渗透浓水,具有COD浓度高、可生化性差、色度高、含盐量高的特点,是典型的难处理废水^[1-2]。反渗透浓水如得不到妥善处理而直接排放,必然会对生态环境产生不利影响。

目前常用的反渗透浓水除硬技术主要为双碱法,即通过投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使水中的碳酸盐硬度(暂时硬度)形成难溶性化合物而被去除,而非碳酸盐硬度(永久硬度)则需要加入 Na_2CO_3 才能进一步地降低^[3]。双碱法相对成熟,但是用于反渗透浓水除硬时,化学药剂使用量大,尤其当反渗透浓水的永久硬度较高时,需要加入大量 Na_2CO_3 ,运行成本高,而且温度较低时反应速率较慢,需要延长水力停留时间,同时,双碱法会产生大量污泥,固废处理费用较高^[4-5],以上问题制约了双碱法在反渗透浓水除硬方面的应用。

化纤类工业园区产生的反渗透浓水中,钙离子和硫酸盐的浓度远高于镁离子和碳酸氢盐的浓度,因此该浓水的总硬度以永久性钙硬度为主。常温下 CaSO_4 的饱和浓度约为2.5 mg/g^[6],化纤类工业园区产生的反渗透浓水的 CaSO_4 浓度可达到3.9 mg/g以上,呈现显著过饱和状态。近年来,诱导结晶技术引起广泛关注,当反渗透浓水中的 CaSO_4 过饱和时,会在管壁和反应器壁面析出并附着,导致结垢现象的发生,在反渗透浓水中加入诱导晶种后,因晶种吸附接触面积较大,钙离子会优先附着在晶种表面,并在表面扩散^[7],这为反渗透浓水诱导结晶提供了理论基础。诱导结晶技术不仅可以克服传统双碱法药剂使用量大、运行成本高的不足,还可以实现 CaSO_4 的资源化回收^[8]。目前关于此类反渗透浓水诱导结晶除硬的相关研究较少,并且多为实验

室小试规模,未见中试研究和工程应用的报道。鉴于此,笔者基于诱导结晶技术,设计了 CaSO_4 诱导结晶器,通过中试优化诱导结晶条件,同时对结晶产物进行表征分析,形成了诱导结晶法除硬优化技术,通过中试验证该技术并将其应用于实际工程,目前已稳定运行1年以上,实现了 CaSO_4 的资源化回收,应用前景广阔。

1 材料与方法

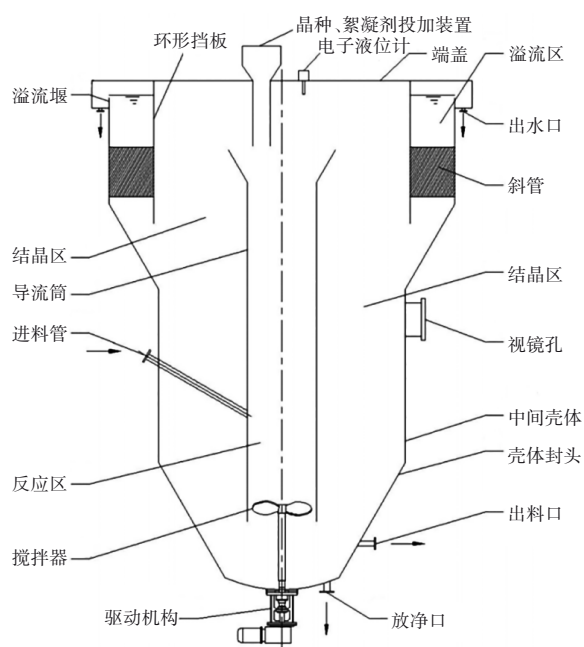
1.1 反渗透浓水

实验用水为某化纤类工业园区产生的反渗透浓水,由于聚合磷酸盐类阻垢剂的添加和反渗透膜的浓缩作用,该反渗透浓水具有硬度高、硫酸盐和难降解有机物浓度高、总磷浓度大幅度提升的特点。反渗透浓水中COD、 BOD_5 、 NH_4^+-N 、TN、TP、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、总硬度(以 CaCO_3 计)、硫酸盐和碳酸氢盐的浓度分别为57~142、9.8~26.3、0.08~21.2、28~42、0.11~4.87、1 176~1 826、15~24、3 007~4 672、9 838~18 775和196~514 mg/L。

1.2 硫酸钙结晶器的设计

本研究设计的 CaSO_4 诱导结晶器由结晶功能区 and 溢流功能区组成。其中,结晶功能区由浓水进料管、导流筒、与驱动机构连接的搅拌器、晶种及絮凝剂投加装置、反应区、结晶区和结晶出口组成;溢流功能区由斜管、环形挡板、溢流区和上清液出水口组成。 CaSO_4 结晶器的详细结构如图1所示。

在反渗透浓水中投加 CaSO_4 晶种后,在搅拌器作用下,晶种与反渗透浓水中的过饱和 CaSO_4 溶液充分接触,在导流筒内壁形成晶体颗粒,并沿内壁生长,从内壁的顶部转向外壁后沿外壁沉降。较大的晶体颗粒沉降到结晶器底部,部分悬浮在水中的晶体颗粒通过环腔区的斜管阻挡后,晶体颗粒聚集吸附,形成大颗粒后沉降到结晶器底部,最后生成的 CaSO_4 晶体从底部出料口排出。

图1 CaSO_4 结晶器结构示意图Fig.1 Schematic diagram of CaSO_4 crystallizer

1.3 中试设备参数及运行工况

硫酸钙中试设备结晶区总容积为 6.0 m^3 , 反渗透浓水进水流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$, 结晶区实际使用容积分别为 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 6.0 m^3 , 诱晶载体为自生二水合硫酸钙, 晶种体积比(留存下来当晶种的二水合硫酸钙的体积与硫酸钙结晶器总容积的比值)为 5% , 即反应后硫酸钙晶体不会全部排出, 而是会留存 5% 在结晶器内用作下次反应的晶种。

1.4 结晶条件优化

由于反渗透浓水中含有阻垢剂, 因此推测钙离子以螯合物的形式存在, 阻垢剂与磷酸基团之间的配位键可能会对硫酸钙的结晶反应过程造成干扰。而聚合氯化铝絮凝剂理论上可以通过铝离子基团和氢氧根基团的静电引力分别吸附钙离子和磷酸基团, 借助吸附架桥作用促使钙离子和磷酸基团分离, 进而促进硫酸钙的结晶沉淀, 同时去除总磷^[9-10]。

基于上述影响因素, 以是否投加絮凝剂为核心变量, 设计进行两类诱导结晶中试研究。水力停留时间选择 30 、 60 、 90 、 120 、 180 、 240 、 300 、 360 min , 絮凝剂为 11% 的聚合氯化铝, 絮凝剂投加速率分别为 0 、 25 、 50 、 75 、 100 、 150 、 200 g/h , 对应的絮凝剂初始浓度分别为 0 、 25 、 50 、 75 、 100 、 150 、 200 mg/L 。通过参数优化选出最佳水力停留时间和絮凝剂投加量。

1.5 水质及结晶产物分析方法

COD 采用重铬酸钾快速消解-分光光度法测定, BOD_5 采用生物传感器法测定, NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法测定, TN 采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定, TP 采用过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法测定, 总硬度(以 CaCO_3 计)、钙离子、镁离子采用 EDTA 滴定法测定, 硫酸盐采用铬酸钡分光光度法测定, 碳酸氢盐采用酸碱指示剂滴定法测定。

为明确硫酸钙结晶器的生成产物, 对产物进行扫描电镜-能谱(SEM-EDS)表征和热重分析, 其中, SEM-EDS 联用可确定晶体微观结构和组成成分, 热重分析可确定晶体中结晶水含量。

1.6 二水合硫酸钙产量的计算方法

结晶器进水硬度去除量乘以进水流量可得到结晶质量(以 CaCO_3 计), 将结晶产量以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计并进行单位换算。硫酸钙结晶器产出的二水合硫酸钙晶体产量采用以下公式计算:

$$M = (H_0 - H_1) \times m_1 \times Q \times 10^3 / (m_2 \times 10^9) \quad (1)$$

式中: M 为二水合硫酸钙晶体产量, t/d ; H_0 为结晶器的进水硬度, mg/L ; H_1 为结晶器的出水硬度, mg/L ; m_1 和 m_2 分别为二水合硫酸钙和碳酸钙的摩尔质量, 分别为 172 和 100 g/mol ; Q 为反渗透单元的浓水流量, 约为 $15000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

经过合并与缩简后, 二水合硫酸钙晶体产量的计算公式为:

$$M = 0.0258 \times (H_0 - H_1) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂对诱导结晶的影响

2.1.1 无絮凝剂-诱导结晶实验结果分析

在无絮凝剂-诱导结晶实验中, 总硬度的去除效果如图2所示。可知, 在不进行絮凝作用的情况下, 结晶反应时间为 $30 \sim 240 \text{ min}$ 时, 反渗透浓水的总硬度去除率从 10.57% 逐渐上升至 40.56% , 并在反应时间约为 240 min 时达到峰值; 当反应时间从 240 min 继续延长到 360 min 时, 总硬度去除率反而下降至 31.44% 。

根据 Langmuir 吸附等温线理论, 诱晶载体作为吸附剂存在吸附容量上限, 随着结晶反应时间的增加, 诱晶载体的吸附容量逐渐达到饱和和临界值, 促

使钙离子保持溶解状态,进而导致阻垢剂对硫酸钙结晶过程显现出干扰作用,在曲线上表现为拐点^[11]。实验结果表明,在不添加絮凝剂等吸附剂的情况下,CaSO₄结晶的最佳水力停留时间较长,总硬度去除率综合偏低,因此需要进一步优化相关参数。

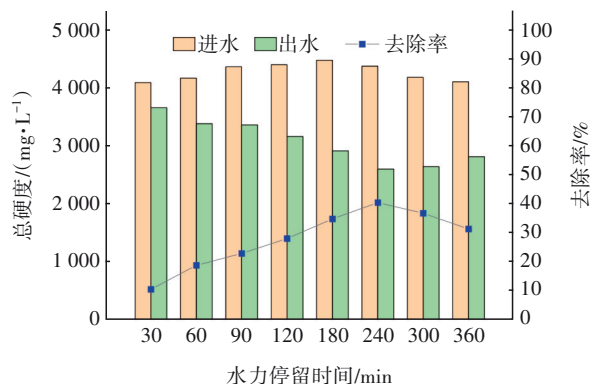
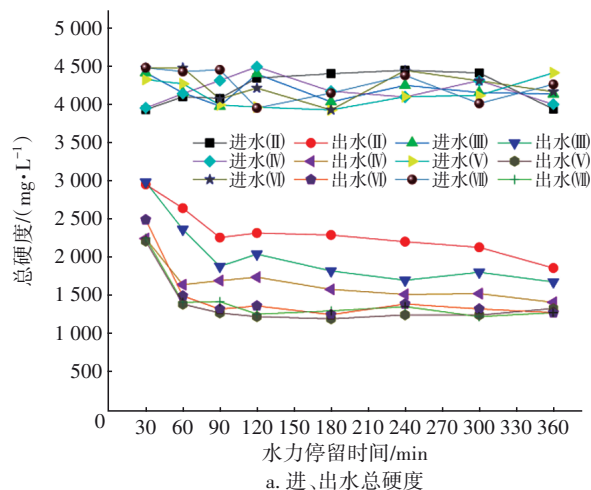


图2 无絮凝剂-诱导结晶实验中总硬度的去除效果

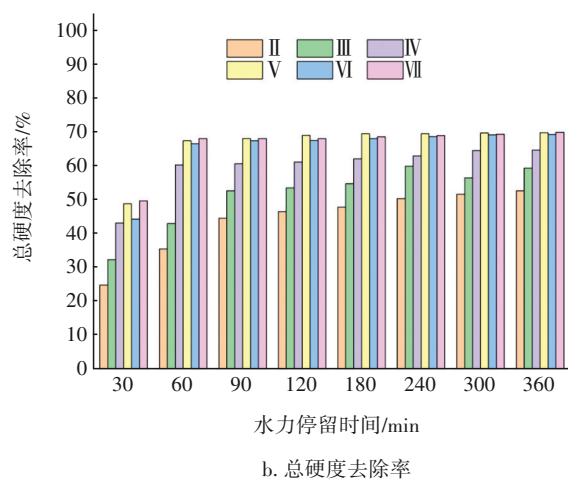
Fig.2 Removal effect of total hardness in induced crystallization test without flocculant

2.1.2 有絮凝剂-诱导结晶实验结果分析

当在诱导结晶过程中加入絮凝剂后,受到絮凝剂吸附架桥作用的影响,CaSO₄结晶的最佳水力停留时间由240 min缩短至60~90 min,反应速率明显提高,且拐点后的总硬度去除率基本稳定,如图3所示(Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ依次代表絮凝剂投加量为25、50、75、100、150和200 mg/L,下同)。当絮凝剂投加量从25 mg/L增加到100 mg/L时,反渗透浓水的总硬度去除率最高值从52.76%升至69.85%;当絮凝剂投加量从100 mg/L增加到200 mg/L时,反渗透浓水的总硬度去除率最高值仅略有波动,保持在69%~70%之间。



a. 进、出水总硬度



b. 总硬度去除率

图3 有絮凝剂-诱导结晶实验中总硬度的去除效果

Fig.3 Removal effect of total hardness in induced crystallization test with flocculant

此外,诱导结晶实验中总磷浓度的变化如图4所示(I代表絮凝剂投加量为0 mg/L)。当水力停留时间超过30 min、絮凝剂投加量高于75 mg/L时,硫酸钙结晶器出水总磷浓度能够降至0.3 mg/L以下。综上所述,硫酸钙结晶的水力停留时间为60 min、絮凝剂投加量为100 mg/L时,既可控制药耗,又可保证较高的总硬度去除率,且出水总磷亦可达到地表水Ⅳ类标准。

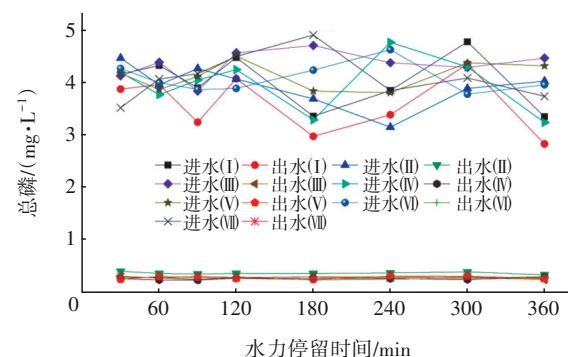


图4 诱导结晶实验中总磷浓度变化

Fig.4 Change of TP concentration in induced crystallization test

2.2 结晶产物分析

对絮凝-诱导结晶产物进行SEM-EDS分析。EDS检测结果表明,结晶产物中O、S、Ca和Al元素的质量百分比分别为62.19%、16.45%、20.94%和0.42%,原子百分比分别为78.84%、10.41%、10.60%和0.15%。SEM-EDS分析结果表明,结晶产物为高纯度硫酸钙及其水合物。

热重分析结果如图5所示,可知,结合水蒸发

后, CaSO_4 晶体产物的质量减少了约 23%, 而不是 13%, 证明该产物主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体而不是 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体组成。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 俗称石膏或生石膏, 可用来制备水泥、橡胶等, 在农业上还可用作化肥, 对其进行资源化回收可产生经济价值。

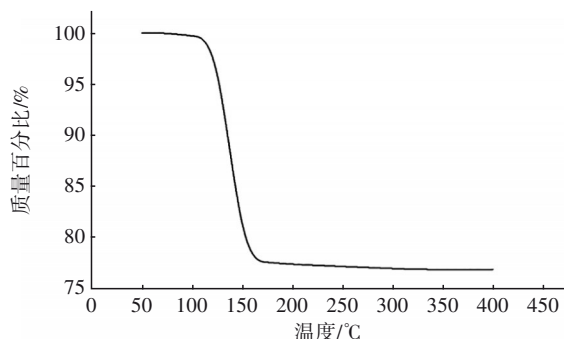


图5 结晶产物的热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analytical curve of crystal product

2.3 示范工程中硫酸钙结晶产量分析

经中试评估后, 在大型示范工程中使用了4套设备, 水力停留时间设为 60 min, 自生 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (晶种) 体积比为 5%, 絮凝剂(11%的聚合氯化铝)投加量为 100 mg/L。在超过 1 年的实际运行过程中, 监测数据见图 6。硫酸钙结晶器产出的晶浆经离心机脱水后, 得到的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体产品的实际质量为 51~81 t/d, 与理论质量的相对误差仅为 0.74%~0.96%, 证明在结晶沉淀过程中, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品的损耗较低, 反渗透浓水中的钙离子和硫酸根离子得到了充分回收。

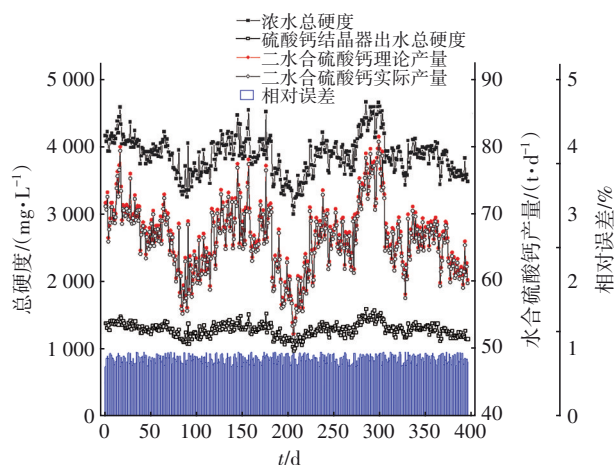


图6 示范工程运行过程中总硬度的变化与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体产量

Fig.6 Change of total hardness and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal yield during demonstration project operation

2.4 成本核算

示范工程的经济效益主要得益于使用 CaSO_4 结晶工艺代替传统碳酸钠软化技术, 本工程中平均总硬度去除量为 0.863 kg/m^3 。对 Na_2CO_3 软化技术和硫酸钙结晶工艺分别进行成本核算, 其中, Na_2CO_3 软化技术的数据来源于文献[3]、[12]及工程经验, 硫酸钙结晶工艺的数据来源于工程应用。

Na_2CO_3 软化技术的成本核算: 药剂(99%的 Na_2CO_3)消耗量平均为 0.92 kg/m^3 , 药剂价格按 1.0 元/kg 计, 则药剂费用为 0.92 元/ m^3 ; 软化池用电量平均为 $0.16 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$, 电价按 0.5 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 计, 则电费为 0.08 元/ m^3 ; CaCO_3 污泥脱水用电量平均为 $0.28 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$, 电价按 0.5 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 计, 则电费为 0.14 元/ m^3 ; 需要处置的污泥产量平均为 0.86 kg/m^3 , 处置单价按 0.32 元/kg 计, 则污泥处置费为 0.28 元/ m^3 。综上, 总费用为 1.42 元/ m^3 。

硫酸钙结晶工艺的成本核算: 药剂(11%的聚合氯化铝)消耗量平均为 0.3 kg/m^3 , 药剂价格按 1.6 元/kg 计, 则药剂费用为 0.48 元/ m^3 ; CaSO_4 结晶器用电量平均为 $0.24 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$, 电价按 0.5 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 计, 则电费为 0.12 元/ m^3 ; 晶浆脱水用电量平均为 $0.14 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$, 电价按 0.5 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 计, 则电费为 0.07 元/ m^3 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品产量平均为 1.47 kg/m^3 , 售价按 0.04 元/kg 计, 则收益为 0.06 元/ m^3 。综上, 总费用为 0.61 元/ m^3 。

可以看出, 与 Na_2CO_3 软化工艺相比, 使用 CaSO_4 结晶器能够降低 57.04% 的成本。

3 结论

① 当硫酸钙结晶的水力停留时间为 60 min、絮凝剂(11%的聚合氯化铝)投加量为 100 mg/L 时, 反渗透浓水的总硬度去除效果较好, 结晶产物主要为高纯度的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

② 将中试优化后的运行参数用于实际工程, 并稳定运行硫酸钙结晶器 1 年以上, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品实际产量为 51~81 t/d, 与理论产量的相对误差低于 1%。

③ 本诱导结晶除硬技术不仅可以克服传统双碱法药剂使用量大、运行成本高的不足, 还可以减少固废产量, 实现硫酸钙资源化回收, 应用前景广阔。但在实际工程中可能存在反应器结垢、管道堵塞等问题, 需要严格控制结晶反应过程中的流态, 防止出现水流短路及偏流死角。

参考文献:

- [1] BIRBEN N C, UYGUNER-DEMIREL C S, BEKBOLET M. Organic matrix in reverse osmosis concentrate: composition and treatment alternatives [J]. *Current Organic Chemistry*, 2017, 21(12): 1084-1097.
- [2] 史普鑫, 杨萍萍, 丁晔, 等. 市政反渗透浓水及其深度处理工艺研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(2): 114-122.
- SHI Puxin, YANG Pingping, DING Ye, *et al.* Research progress on municipal reverse osmosis concentrate and its advanced treatment technology [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(2): 114-122 (in Chinese).
- [3] 史元腾, 王小强, 寇光辉, 等. 反渗透浓盐水双碱法除硬与除硅工艺研究 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(12): 110-112, 117.
- SHI Yuanteng, WANG Xiaoqiang, KOU Guanghui, *et al.* The treatment of silica and hardness by double-alkali method for reverse osmosis high-salinity water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(12): 110-112, 117 (in Chinese).
- [4] 黄本科, 王开春. 石灰纯碱法去除高硬度废水中硬度的试验研究 [J]. *广州化工*, 2022, 50(9): 64-65.
- HUANG Benke, WANG Kaichun. Experimental study on removing hardness from high hardness wastewater by lime soda ash method [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(9): 64-65 (in Chinese).
- [5] ZHENG L, WANG X J, WANG X Z. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 108: 525-533.
- [6] MCCOOL B C, RAHARDIANTO A, FARIA J I, *et al.* Evaluation of chemically-enhanced seeded precipitation of RO concentrate for high recovery desalting of high salinity brackish water [J]. *Desalination*, 2013, 317: 116-126.
- [7] 吕宏卿, 齐春华, 邢玉雷, 等. 诱导结晶法抑制蒸发沉积垢的研究与应用 [J]. *水处理技术*, 2017, 43(5): 1-5.
- LÜ Hongqing, QI Chunhua, XING Yulei, *et al.* Research and application of induced crystallization methods for prevention of scale formation in evaporation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(5): 1-5 (in Chinese).
- [8] 袁敦, 郭小龙, 柴芳丽. 包头矿硫酸焙烧体系水浸液诱导结晶除钙工艺研究 [J]. *世界有色金属*, 2020(15): 124-125.
- YUAN Dun, GUO Xiaolong, CHAI Fangli. Study on calcium removal from Baotou ore by induced crystallization from aqueous solution of sulfuric acid roasting system [J]. *World Nonferrous Metals*, 2020(15): 124-125 (in Chinese).
- [9] LI X H, HASSON D, SEMIAT R, *et al.* Intermediate concentrate demineralization techniques for enhanced brackish water reverse osmosis water recovery—a review [J]. *Desalination*, 2019, 466: 24-35.
- [10] OSHCHEPKOV M, GOLOVESOV V, RYABOVA A, *et al.* Gypsum crystallization during reverse osmosis desalination of water with high sulfate content in presence of a novel fluorescent-tagged polyacrylate [J]. *Crystals*, 2020. DOI:10.3390/cryst10040309.
- [11] SINGH N B, MIDDENDORF B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, 53(1): 57-77.
- [12] 冯俊亭, 盛守祥, 冯连顺, 等. 典型污泥处置技术性能及经济性对比分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(6): 90-92.
- FENG Junting, SHENG Shouxiang, FENG Lianshun, *et al.* Analysis of economical and property for typical sludge disposal technology [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(6): 90-92 (in Chinese).

作者简介: 刘牡(1986—), 男, 湖南湘乡人, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为生化及膜法水处理技术。

E-mail: liumubeigongda@163.com

收稿日期: 2023-06-09

修回日期: 2023-08-10

(编辑: 刘贵春)