

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.11.008

核晶造粒技术同步去除疏干水中硬度与悬浮物

商亚博¹, 张志鹏², 殷伟民³, 赵 杨³, 张亚强², 张宇恒⁴,
金 鑫¹, 金鹏康¹

(1. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 中科核润<陕西>生态环境有限公司, 陕西 西安 710000; 3. 陕西水务发展集团有限公司, 陕西 西安 710018; 4. 江苏新宇天成环保有限公司, 江苏 无锡 214214)

摘 要: 针对采煤疏干水深度处理过程中硬度与悬浮物浓度较高、影响回用的问题,研发了核晶造粒硬度与悬浮物同步去除技术,并成功合成了钙、镁专用晶种。采用一体化反应器开展中试,考察了其去除效果,并对关键参数进行了优化。采用两级核晶造粒串联,当一级和二级的NaOH投加量分别为250、500 mg/L时,总硬度和浊度去除率分别超过90.7%和75%,实现了对硬度与悬浮物的同步去除。X射线衍射、X射线光电子能谱分析显示,第一、二级分别形成了CaCO₃和Mg(OH)₂密实造粒体,结合扫描电镜和傅里叶红外光谱分析,证明了悬浮物被共聚于造粒体表面而同步去除,最终降低了出水浊度。对晶种表面Zeta电位的测定显示,Ca²⁺/Mg²⁺主要是通过静电力作用富集在专用晶种表面,同时在药剂的驱动下,在晶种表面成核并生长成致密的造粒体,进而从水中分离。该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,还可以减少污泥产量。

关键词: 疏干水; 核晶造粒技术; 硬度; 悬浮物; 同步去除

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)11-0056-09

Nucleation Crystallization Pelleting (NCP) Process for Simultaneous Removal of Hardness and Suspended Solids in Mine Drainage Water

SHANG Ya-bo¹, ZHANG Zhi-peng², YIN Wei-min³, ZHAO Yang³,
ZHANG Ya-qiang², ZHANG Yu-heng⁴, JIN Xin¹, JIN Peng-kang¹

(1. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Zhongke Herun Ecological Environment Protection Co. Ltd., Xi'an 710000, China; 3. Shaanxi Water Development Group Co. Ltd., Xi'an 710018, China; 4. Jiangsu Xinyu Tiancheng Environmental Protection Co. Ltd., Wuxi 214214, China)

Abstract: Aiming at the problem of high content of hardness and suspended solids in the advanced treatment of coal mining drainage water, which affects the water recycling, the nucleation crystallization pelleting (NCP) process with the ability of simultaneous hardness and suspended solids removal was developed. In addition, calcium and magnesium crystal seeds were synthesized and modified. An integrated pilot-scale reactor was designed to carry out application research. Key parameters were

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目(52230001); 国家自然科学基金资助面上项目(52170052); 陕西省秦创原平台“科学家+工程师”团队项目(2023KXJ-149)

通信作者: 金鹏康 E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn

optimized and the removal efficiency was evaluated. The results of the pilot-scale reactor for two-stage NCP process showed that when NaOH dosage was 250 mg/L in the first stage and 500 mg/L in the second stage, the removal efficiency of total hardness and turbidity could reach more than 90.7% and 75% respectively, which achieved the simultaneous removal of hardness and suspended solids. The results of X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the NCP in the first and second stage formed dense CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pellets, respectively. The results of scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) proved that the suspended solids were co-precipitated on the surface of pellets and removed simultaneously, which finally reduced the effluent turbidity. As determined by the Zeta potential on the surface of the crystal seeds, it was found that $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ was mainly accumulated on the surface of the customized crystal seed by electrostatic force, and grown into dense pellet on the surface of the crystal seed driven by the reagents, which finally was separated from water. The NCP process can not only overcome the shortcomings of the traditional bi-alkaline method (high dosages of chemicals and operational costs), but also reduce sludge production.

Key words: drainage water; nucleation crystallization pelleting process; hardness; suspended solids; simultaneous removal

目前,我国新型煤化工企业发展迅速,主要集中在煤炭资源丰富、水资源短缺的西北地区,耗水量的同时废水排放量巨大,废水直接排放会破坏水体环境^[1]。采煤疏干水主要指煤炭开采过程中井下地质性涌渗水到巷道、为安全生产而排出的自然地下水和井下采煤生产过程中洒水、降尘、灭火灌浆、消防及液压设备产生的废水,据统计我国每年疏干水排放量高达 $45 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[2]。因此,对疏干水进行处理并加以综合利用,不仅可以有效解决耗水量大的问题,同时,经过进一步深度处理后可作为工业用水、农业灌溉用水或地下水补给,避免了水资源的浪费^[3]。

疏干水的水质特性主要受地质条件、煤层特性、采煤工艺的影响,主要含有无机盐类、重金属、固体颗粒和微生物等。其中,无机盐类包括 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等^[4]。同时,由于煤粉和岩粉渗入水中形成的高悬浮固体(SS),水的颜色一般呈灰色^[2]。疏干水一般需要经过一系列的物理、化学和生物处理,才能达到回用标准。但是其中硬度离子的存在(一般在500~2 000 mg/L之间,以 CaCO_3 计),会增加后续处理系统管道的结垢风险,影响深度处理环节膜的使用寿命。因此,疏干水往往需要先经过软化去除其中的硬度离子后,才能进一步处理与回用。

目前,常用的水体软化方法主要有吸附法^[5]、膜

分离法^[6]、电化学法^[7]、化学沉淀法^[8]等。其中,吸附法水力停留时间较长,膜分离法适用于低硬度水处理,电化学法需要消耗大量电力,能耗高。而化学沉淀法因其技术成熟、操作简单而被广泛应用,但是会产生大量的含水污泥,需结合压滤单元使用,增加了占地面积和处理成本,在此过程中,悬浮物也得到了同步去除而变成含水污泥。因而,亟须开发一种高效、低耗、短流程的废水硬度处理技术,实现对硬度离子的高效去除,同时降低出水浊度。基于此,课题组研发了核晶造粒(NCP)技术,设计并合成了钙、镁离子专用晶种,开发了一体化装备。具体地,该技术通过预先向装备中投加一定量的专用晶种,调整药剂投加量,使得钙、镁离子分别以碳酸钙、氢氧化镁的形式结晶于专用晶种上,同时通过调整水力学参数,实现对硬度离子和悬浮物的同步去除,并形成致密的造粒体,无需污泥脱水。

以内蒙古某矿业公司采煤疏干水为研究对象,建立了中试处理系统,并采用2级串联的核晶造粒技术,探究不同工艺参数条件下对硬度离子与悬浮物的去除效率,同时对造粒体进行表征分析,揭示核晶造粒同步去除机理,以为后续的工程应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 中试水质

中试在内蒙古乌审旗某矿业公司进行,采煤疏

干水经过调节池、斜板沉淀池去除水中大颗粒的沉淀物后进入核晶造粒设备。经测定, pH 为 8.25 ± 0.13 , TDS 为 $(7\,760 \pm 230)$ mg/L, 总硬度(以 CaCO_3 计)为 $(1\,310.3 \pm 100.5)$ mg/L, Ca^{2+} 为 (344 ± 12.5) mg/L, Mg^{2+} 为 (105.6 ± 10.2) mg/L, HCO_3^- 为 (552 ± 20.3) mg/L, 浊度为 (65.38 ± 8.35) NTU。由于原水 pH 在 8.2 左右, 因此无需调整 pH, 可以直接进入核晶造粒反应器。

1.2 试验材料

中试中, 一级使用钙、镁专用复合晶种, 二级使用镁专用晶种, 两种晶种的初始粒径均为 80~120 目 ($0.15 \sim 0.2$ mm), 因此具有较大的比表面积, 这为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 的附着成核提供了更多位点。其中, 钙专用晶种的堆密度约为 1.5 g/cm³, 镁专用晶种的堆密度约为 1.2 g/cm³, 高密度的晶种提高了其耐冲击负荷的能力, 同时能够快速沉降。由于原水中含有大量的 HCO_3^- , 因此, 第一级与第二级核晶造粒均使用 NaOH 作为诱晶剂。

1.3 中试装置

现场中试装置如图 1 所示, 反应器主体由 SS304 不锈钢加工而成, 总高为 6.0 m, 由底部至顶部分为反应区 (1.2 m)、造粒区 (3.0 m) 和分离区 (1.8 m); 设备底部设有进水口和进药口。在泵的作用下原水进入第一级反应器, 同时进药泵将 NaOH 送入反应器除钙, 第一级反应结束后出水进入中间水箱, 再经由泵进入第二级反应器, 同时加入 NaOH 用以除镁。反应结束后, 调节出水 pH 至中性。中试过程中, 第一级处理能力为 22 m³/h, 第二级处理能力为 10 m³/h。部分第一级出水被回流至原有水处理系统, 对中试不产生影响。

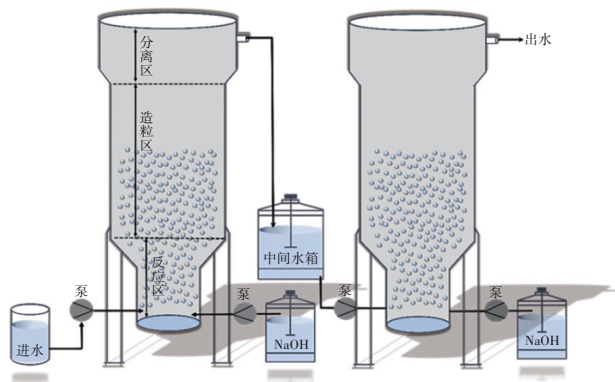


图1 中试装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the pilot device

1.4 分析仪器与方法

pH: 奥豪斯 ST3100 型 pH 计; 总硬度、钙、镁离子: 国标 EDTA 滴定法; 浊度: 哈纳 HI 93703-11 浊度仪, 直接测定出水; 造粒形貌及元素分布表征: 德国 ZEISS Sigma300 SEM 能谱仪 (SEM); 表面基团、晶型结构分析: 日本岛津 IRTracer100 型傅里叶漫反射红外光谱仪 (FT-IR)、美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD); 造粒体粒径: 英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度仪。钙、镁离子去除率的计算方法如下:

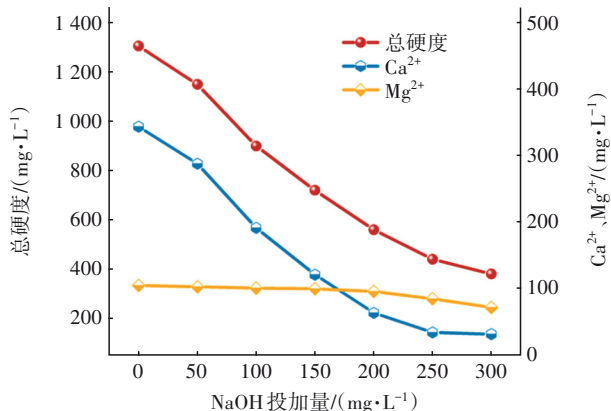
$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为进水钙、镁离子浓度; C_e 为出水经调整成中性后的钙、镁离子浓度。

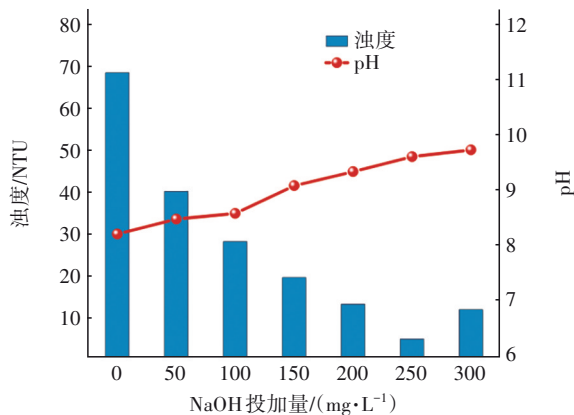
2 结果与讨论

2.1 核晶造粒技术对钙、镁离子的去除率

两级串联核晶造粒技术对钙、镁离子的去除效果及浊度影响见图 2。



a. NaOH 投加量对第一级硬度的影响



b. NaOH 投加量对第一级浊度和 pH 的影响

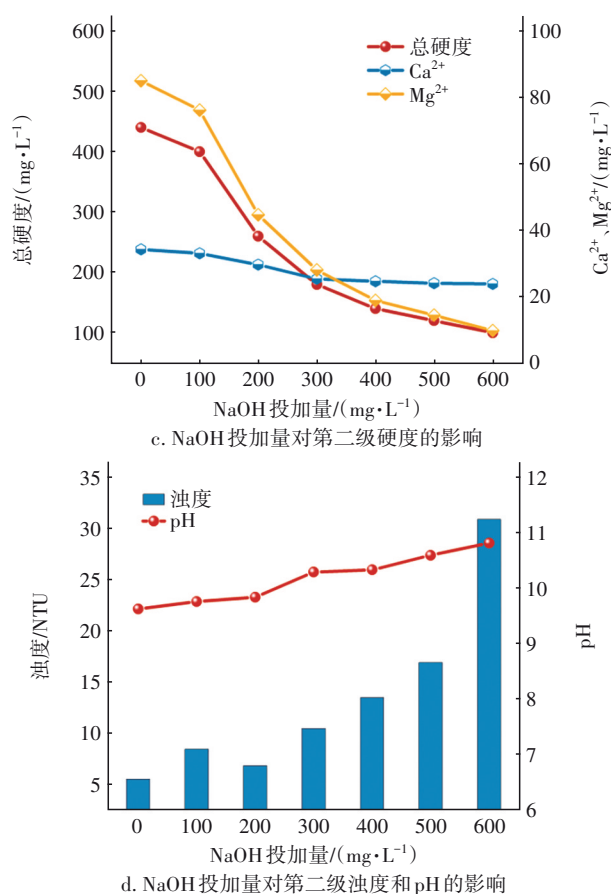


图2 NaOH投加量对核晶造粒效率的影响

Fig.2 Effect of NaOH dosage on the NCP systems

当废水中的离子浓度积大于 CaCO_3 的溶度积 (K_{sp}) 时, CaCO_3 会因为过饱和而结晶析出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也是如此^[9]。因此, 过饱和度是驱动离子结晶析出的主要动力^[10-11]。由于原水中存在约 550 mg/L (9.01 mmol/L) HCO_3^- , 理论上与 NaOH 反应能够生成 9.01 mmol/L CO_3^{2-} , 可与约 360 mg/L 的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 , 因此, 第一级核晶造粒反应器中无需额外加入 Na_2CO_3 。如图 2(a) 所示, 随着 NaOH 投加量的增加, 总硬度和 Ca^{2+} 浓度呈现明显下降趋势, 但是 Mg^{2+} 浓度下降不明显。这是由于此时 NaOH 与 HCO_3^- 反应生成了 CO_3^{2-} , 进而与 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 而结晶于钙专用晶种上。而此时的 pH 及 NaOH 投加量不足以达到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的过饱和度^[12]。因此 Mg^{2+} 的去除可能是由于共沉淀作用。

由图 2(b) 可知, 随着 NaOH 投加量的增加, 出水浊度先降低后增加, 当 NaOH 投加量为 250 mg/L 时浊度达到最低 (5.6 NTU), 此时对总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和浊度的去除率分别为 66.3%、90.1%、19.0% 和 91.8%。当投加量继续增加至 300 mg/L 时, 总硬度、

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率仍在增加, 但出水浊度明显上升, 这是由于生成的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并未结晶附着于钙专用晶种上, 而是随出水流出^[13]。

由图 2(c) 可知, 随着 NaOH 投加量的增加, 对总硬度和 Mg^{2+} 的去除效果明显提高, 这是由于此时主要生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结晶并附着于镁专用晶种上。钙离子则由于共沉淀作用而被少量去除。但是不同于第一级核晶造粒, 随着 NaOH 投加量的增加, 出水浊度呈现逐渐上升趋势, 这可能是水中存在少量 Ca^{2+} , 影响了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的附着, 导致出水浊度上升。因此, 综合考虑出水硬度 (<200 mg/L) 与浊度, 确定第二级核晶造粒的加药量为 500 mg/L。事实上, 将出水调节至中性后, 总硬度约为 140 mg/L, 能够满足出水之于硬度要求。最终, 经由第一、第二级核晶造粒处理后, 总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和浊度的去除率分别达到了 91.1%、93.1%、86.3% 和 75.3%。

2.2 晶种填充质量、上升流速对出水水质的影响

不同晶种用量下, 各指标的去除效果见图 3。

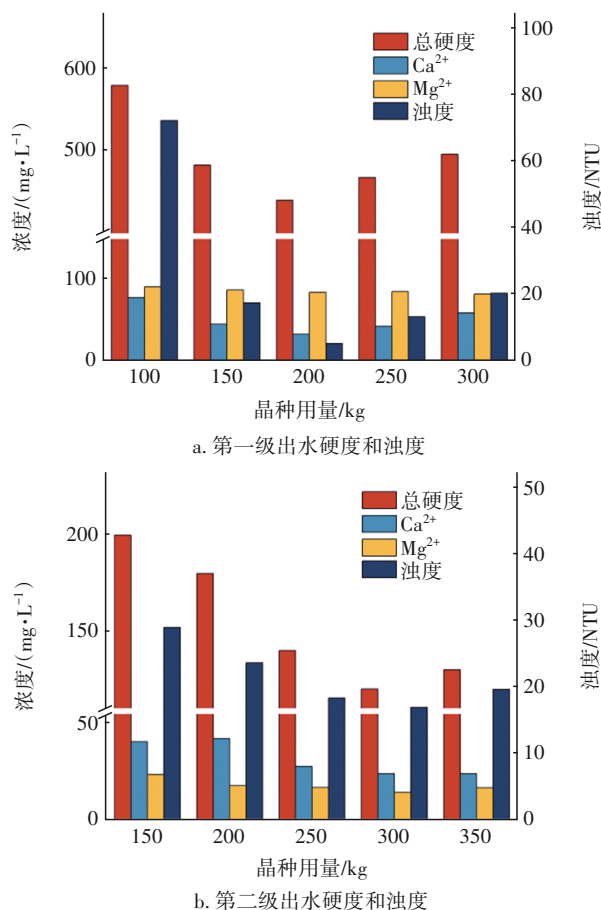


图3 晶种用量对核晶造粒效率的影响

Fig.3 Effect of crystal seed dosage on the NCP systems

在第一级核晶造粒设备中,随着专用晶种用量的增加,出水硬度、 Ca^{2+} 浓度和浊度均呈现先减小后增加的趋势,而 Mg^{2+} 浓度几乎没发生变化。当晶种用量为200 kg时,出水效果达到最佳。分析原因,当晶种用量少于200 kg时,其结晶能力不足以吸附全部 $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒,导致出水浊度较高;而当晶种用量 >200 kg时,由于进水上升流速一定,晶种流化状态变差,进而降低了晶种与 $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的接触面积,导致出水浊度升高^[11,14-15]。同样,确定第二级核晶造粒的最佳晶种用量为300 kg。

除此之外,水力条件也会影响污染物在晶种表面的附着^[16-17]。由于中试设备的尺寸是固定的,因此通过调整进水流量可改变其上升速度,进而影响污染物与晶种的接触时间和接触面积、晶种的流化状态以及系统的混合强度^[10]。不同上升流速下,对总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和浊度的去除效果见图4。

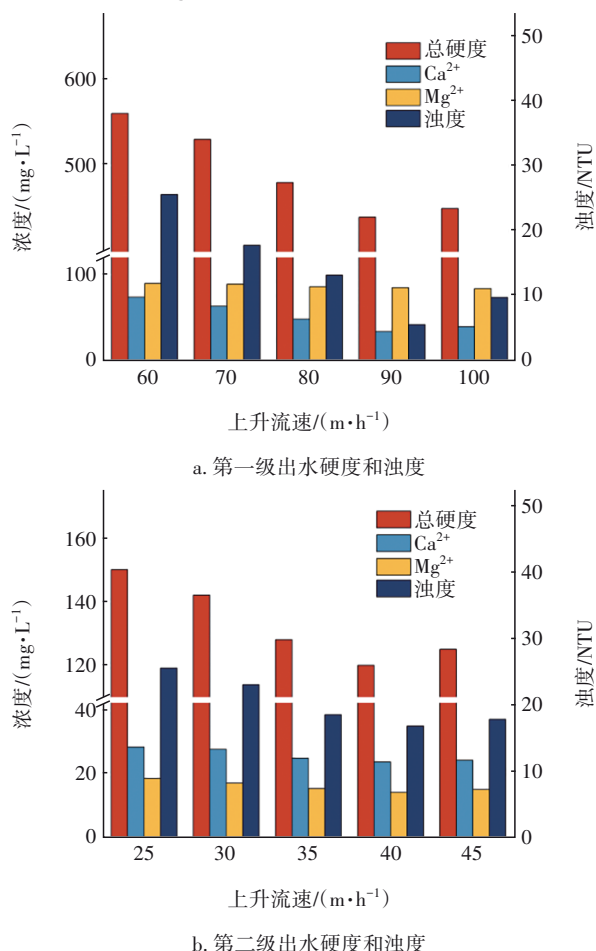


图4 上升流速对核晶造粒效率的影响

Fig.4 Effect of up-flow rate on the NCP systems

由图4(a)可知,当上升流速为90 m/h时,出水

浊度达到最低值,而大于或小于90 m/h时出水浊度均升高。分析原因,当上升流速较小时,专用晶种不能达到最佳流化状态,导致晶种暴露位点少,难以使 $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 全部附着于晶种上,随水流流出从而增加了出水浊度。而过高的上升流速,虽然会使晶种的流化状态变得更好,但减少了晶种与污染物的接触时间,并会冲刷晶种表面的附着物,导致出水浊度升高^[18-19]。同样,确定第二级核晶造粒的最佳上升流速为40 m/h。

2.3 连续稳定运行效果

在分别探究了第一、第二级核晶造粒的影响因素基础上,进行了72 h的连续流试验,以验证系统的稳定性及耐冲击负荷能力。其间每隔4 h测定进水和第二级核晶造粒出水的总硬度、浊度和pH,结果表明,进水平均总硬度和浊度分别为1 358.9 mg/L和59.3 NTU,而第二级出水的分别为140.2 mg/L和18.4 NTU,去除率分别为89.7%和68.9%。值得注意的是,在连续运行过程中,进水的总硬度及浊度波动较大,但是出水总硬度能够满足小于200 mg/L的要求,同时出水浊度波动较小,出水pH平均值为10.58。因此,可以肯定的是,两级串联的核晶造粒系统能够同步去除废水中的硬度和浊度,并表现出优异的性能及稳定性。

2.4 造粒体形貌、组成及表面特性分析

在经过连续72 h运行后,分别取出第一、二级核晶造粒装置底部的造粒体,用以分析造粒体的结构特征。XRD分析结果显示,第一级造粒体在 2θ 为 26.2° 、 27.2° 、 33.1° 、 37.9° 、 46.5° 、 48.9° 、 51.9° 、 53.0° 和 53.9° 处呈现出明显的衍射峰,与 CaCO_3 的特征衍射峰精准吻合(JCPDS#76-0606),且无其他杂峰,这表明在第一级核晶造粒装置中形成了较纯的 CaCO_3 造粒体。同样地,第二级造粒体在 2θ 为 18.5° 、 37.9° 、 50.7° 和 58.6° 处呈现出明显的衍射峰,这与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰吻合(JCPDS#84-2163),表明在第二级核晶造粒装置中形成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体。除此之外, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体XRD图中出现了明显的专用晶种的特征衍射峰,这是因为第二级原水中的 Mg^{2+} 浓度较低,生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量低,并未完全覆盖专用晶种。

第一级和第二级核晶造粒体在不同倍数下的SEM和EDS照片见图5。可以看出,第一级的 CaCO_3 造粒体粒径分布均匀,粒径大约为1.0 mm,这证明

废水中的 Ca^{2+} 已经以 CaCO_3 的形式附着并生长于专用晶种表面(晶种粒径约为 0.2 mm),并促使晶种长大。研究表明, CaCO_3 晶体表面光滑,具有规则的斜方体或球形结构^[20]。但是,第一级中的 CaCO_3 造粒体表面呈现粗糙状,附着了不规则的物质,这是由废水中的悬浮物被同步去除所导致的^[21]。同样地,第二级中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体表面也附着了悬浮物,但是由于 Mg^{2+} 含量较少,因此其造粒体仅是部分呈现规则状,而且并未长大。从 EDS 照片可以看出, CaCO_3 造粒体表面含有 Mg 元素,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体表面含有 Ca 元素,这是由于发生了共沉淀作用,使得 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 分别沉淀于 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体表面。

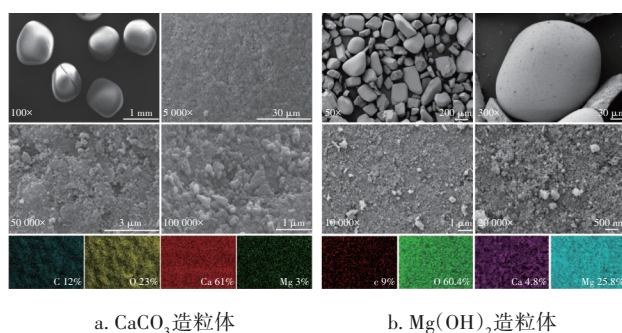


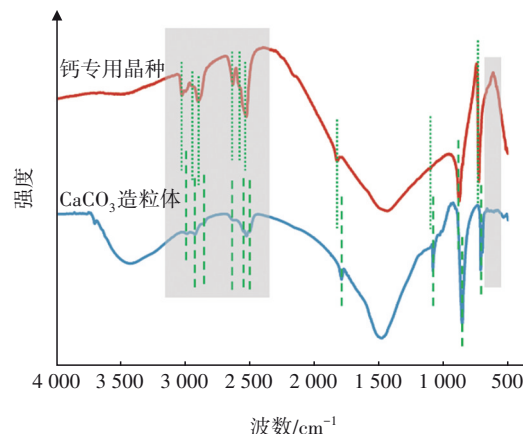
图5 不同放大倍数下造粒体的SEM和EDS照片

Fig.5 SEM and EDS of pellets at different magnifications

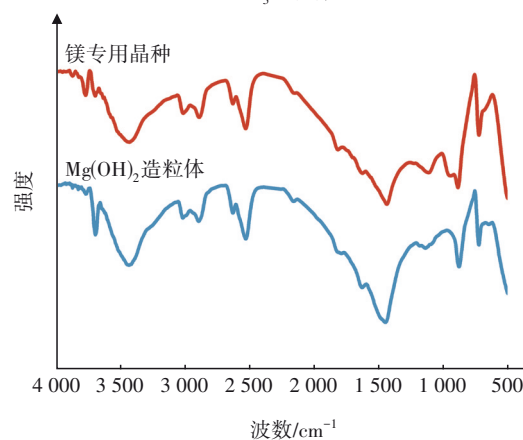
图6呈现了第一级和第二级核晶造粒体的傅里叶红外光谱(FT-IR)。如图6(a)所示,可以明显观察到钙专用晶种的衍射峰均已经被 CaCO_3 造粒体的衍射峰覆盖,这证明了废水中的 CaCO_3 已经生长在钙专用晶种表面,并促进其生长,这与XRD结果一致。同时可以观察到,相比于钙专用晶种, CaCO_3 造粒体在 $2500\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 和 $500\sim750\text{ cm}^{-1}$ 处的衍射峰相对平整且更光滑,这是由于悬浮物的嵌入使得 CaCO_3 基团排列不规则,以致相邻峰相连而合并,促使吸收带数目减少,成为一些宽而钝的带。这表明废水中的悬浮物被同步去除,除被表面吸附外,也嵌入 CaCO_3 造粒体中,这与SEM结果一致。但是,同样的结果并未出现在镁专用晶种和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体的FT-IR图中,这也间接证明了镁造粒体由于 Mg^{2+} 含量少,而并未促使专用晶种长大,因此二者的FT-IR图并没有明显变化。

对第一、第二级造粒体的粒径分布测定结果显示, CaCO_3 造粒体的 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为 664.7、902.2、

1322.6 μm ,明显大于专用晶种(0.15~0.2 mm),证明了专用晶种长大。相反, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体的相应值分别只有 117.4、228.9、395.2 μm ,仅略大于镁专用晶种。这也与SEM结果一致。但是,如果长期运行, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 最终会促使镁专用晶种长大,从而使得 Mg^{2+} 从废水中去除。



a. CaCO_3 造粒体 FT-IR



b. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体 FT-IR

图6 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体的傅里叶红外光谱

Fig.6 FT-IR and of CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pellets

分别取 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体,测定其X射线光电子能谱(XPS),用以进一步了解造粒体的表面化学成分,结果如图7所示。对于 CaCO_3 造粒体, XPS的扫描结果证实了C、O、Ca和Mg的存在。图7(a)中, C 1s的高分辨率分峰拟合结果显示了三个碳酸盐相关的峰值。其中 284.8 eV处观察到了C—C/C=O的峰,可能是废水中的有机物被吸附于造粒体上所致,这一点已被先前的研究证实^[10,14]。289.7 eV处的结合能峰对应于碳酸盐的峰,286.3 eV处的峰则代表了残余含氧基团中的C—O^[22]。类似地, O 1s可以被拟合为三个峰,见图7(b)。其中,位于

533.3 eV 处的峰代表了 $\text{O—H/C—O—C}^{[23]}$; 位于 531.9 eV 处的峰代表了 CaCO_3 造粒体中的 CO_3^{2-} ^[24]; 而位于 530.9 eV 处的峰则代表了 HO—Mg , 这表明其造粒体表面存在 $\text{Mg}^{[25]}$ 。

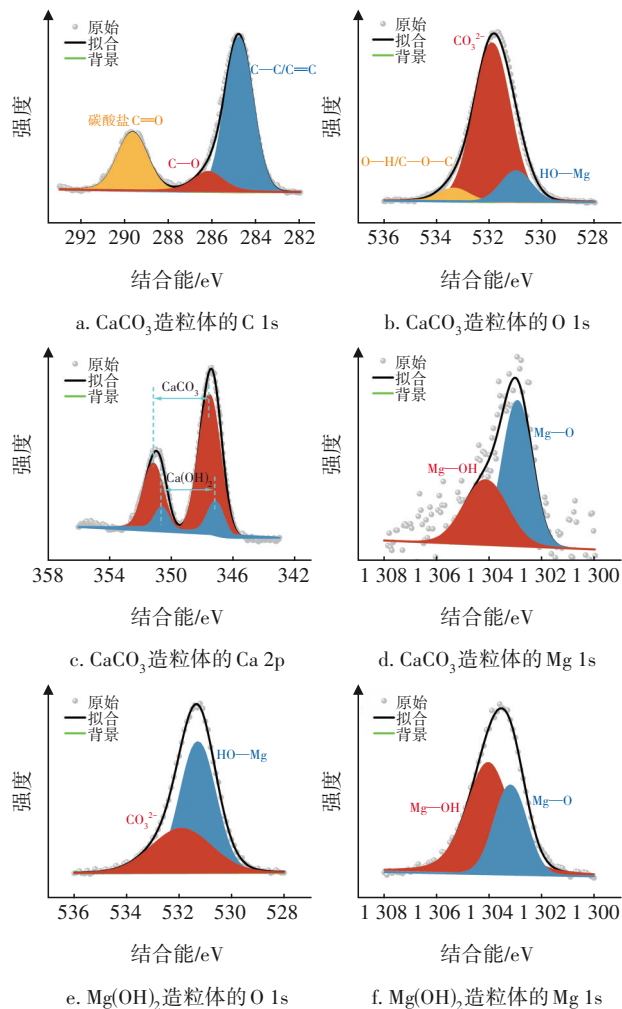


图7 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体的X射线光电子能谱

Fig.7 XPS of CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pellets

在图7(c)中 Ca 2p 峰可以被分别拟合为位于 315.2、347.5 eV 的 CaCO_3 以及位于 350.6、347.1 eV 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 原因可能是 NaOH 的投加导致生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。 Mg 1s 可以被拟合为位于 1 304.2 eV 的 Mg—OH 峰以及 1 302.9 eV 的 Mg—O 峰, 这证明了 CaCO_3 造粒体表面存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 但是因为其含量较少而未在 XRD 中体现。在图7(e)中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体的 O 1s 可以被拟合为两个峰, 分别是位于 531.9 eV 处的 CO_3^{2-} 峰和 531.3 eV 处的 HO—Mg 峰, 原因可能是水中残余的 CO_3^{2-} 导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体表面存在 CO_3^{2-} 。而 Mg 1s 可以被拟合为位于 1 304.2 eV 处的 Mg—OH 峰及位于 1 302.9 eV 处的

Mg—O 峰, 证明了造粒体的主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。因此, 经过对核晶造粒体的系列表征, 可以确定废水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及悬浮物被同步去除, 而且分别在第一级和第二级核晶造粒装置中形成了密实的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体。

2.5 核晶造粒机理分析

基于上述表征分析, 废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的核晶造粒去除机制见图8。首先, 对专用晶种表面 Zeta 电位进行了分析, 当 pH 为 3.2、6.8、8.9、9.8、10.6、11.8 时, 钙专用晶种表面 Zeta 电位分别为 5.3、-6.2、-7.6、-5.5、-8.3、-9.6 mV; 当 pH 为 3.2、5.8、7.8、9.5、10.9、11.2、11.5 时, 镁专用晶种表面 Zeta 电位分别为 4.6、1.3、-9.8、-13.5、-14.9、-16.8、-18.3 mV。可见, 在 $\text{pH}>8$ 时钙、镁专用晶种表面均带负电。因此在第一级核晶造粒装置中, 当晶种充分流化后, 废水中的 Ca^{2+} 由于静电吸附作用, 聚集于专用晶种上, 此时, 加入的 NaOH 提供了大量的 OH^- , 并快速与原水中的 HCO_3^- 反应生成 CO_3^{2-} , 与吸附于专用晶种上的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 , 进而促使专用晶种长大, 在此过程中裹挟了废水中的悬浮物, 促使其同步去除。而当专用晶种被覆盖后, 其表面为新生成的 CaCO_3 , 且新生成的 CaCO_3 表面仍带负电荷^[26], 因此会吸附 Ca^{2+} 附着, 如此循环使得专用晶种随着运行时长而长大, 并在水力作用下密实化。不同的是, 在第二级核晶造粒装置中, 初始由于静电作用, Mg^{2+} 被吸附于专用晶种表面, NaOH 的加入使得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 处于过饱和状态, 从而在晶种表面不断进行富集, 并促使其长大。而当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包裹专用晶种后, 由于新生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面为正电荷^[26], 此时会吸附水中的 OH^- , 进而促进镁离子聚集, 最终使得其长大并密实化。

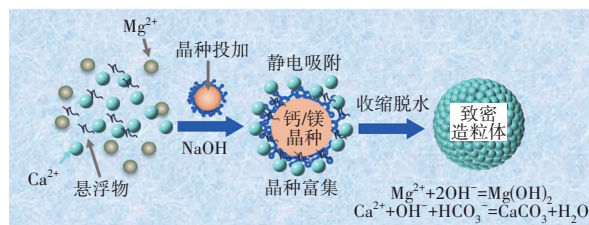


图8 核晶造粒机理

Fig.8 Schematic diagram of NCP mechanism

3 结论

① 两级串联核晶造粒技术可高效去除疏干水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 当一级 NaOH 投加量为 250 mg/L、

上升流速为 90 m/h、晶种用量为 200 kg, 二级 NaOH 投加量为 500 mg/L、上升流速为 40 m/h、晶种用量为 300 kg 时, 总硬度去除率接近 90%, 浊度去除率为 68.9%。同时, 在连续运行中去除效果较稳定。

② 结合 XRD、XPS、SEM-EDS、FT-IR 等表征可以发现, 分别在第一级和第二级核晶造粒装置中形成了密实的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体。由于悬浮物的存在, 晶种表面更加粗糙, 并使造粒体 FT-IR 发生红移; 在过饱和度、水力剪切的作用下, 于专用晶种表面发生非均相成核, 促使晶种长大。

③ 通过 Zeta 电位表征, 在高 pH 时晶种表面均带负电, 初期能够有效吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 在药剂的作用下产生 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并生长于晶种表面; 随后由于新生成的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面电荷不同, 后续晶种持续长大的机理不同, 但最终均能够去除废水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。

④ 相比于传统的化学沉淀/高密度沉淀池除硬而言, 核晶造粒技术具有水力停留时间短的优点。因为核晶造粒装置为竖向, 节省了占地面积; 同时, 由于最终生成了含水率更低且密实的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 造粒体, 无需后续污泥处理, 节省了整体的运行费用。

参考文献:

- [1] 任同伟, 俞彬, 阳春芳, 等. 煤化工高含盐废水资源化处理技术的工程应用研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(2): 96-99.
REN Tongwei, YU Bin, YANG Chunfang, *et al.* Research on the engineering application of the recycling treatment technology of high salinity wastewater in coal chemical industry [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(2): 96-99 (in Chinese).
- [2] 吴珍, 易汉平, 田继兰, 等. 煤矿井下疏干水处理与回用技术[J]. 工业用水与废水, 2022, 53(1): 37-41.
WU Zhen, YI Hanping, TIAN Jilan, *et al.* Technology for treatment and reuse of drainage water in coal pit [J]. Industrial Water & Wastewater, 2022, 53(1): 37-41 (in Chinese).
- [3] 解伟礞. 鄂尔多斯市煤矿井下疏干水的危害与利用研究[J]. 内蒙古水利, 2024(4): 73-75.
XIE Weibo. Study on the hazard and utilization of drainage water in underground coal mines in Erdos City [J]. Inner Mongolia Water Resources, 2024(4): 73-75 (in Chinese).
- [4] 田小强, 侯洪飞, 佟长福. 疏干水利用与处理研究综述[J]. 内蒙古水利, 2024(S1): 30-32.
TIAN Xiaoqiang, HOU Hongfei, TONG Changfu. A review of research on drainage water utilization and treatment [J]. Inner Mongolia Water Resources, 2024(S1): 30-32 (in Chinese).
- [5] CHANG H, LIU T, HE Q, *et al.* Removal of calcium and magnesium ions from shale gas flowback water by chemically activated zeolite [J]. Water Science and Technology, 2017, 76: 575-583.
- [6] EZUGBE E O, RATHILAL S. Membrane technologies in wastewater treatment: a review [J]. Membranes, 2020, 10(5): 89.
- [7] LALIA B S, KHALIL A, HASHAIKEH R. Selective electrochemical separation and recovery of calcium and magnesium from brine [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118416.
- [8] SUN J, CHEN S, DONG Y, *et al.* Removal of hardness and silicon by precipitation from reverse osmosis influent: process optimization and economic analysis [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104147.
- [9] CHEAP-CHARPENTIER H, HORNER O, LÉDION J, *et al.* Study of the influence of the supersaturation coefficient on scaling rate using the pre-calcified surface of a quartz crystal microbalance [J]. Water Research, 2018, 142: 347-353.
- [10] SHANG Y, WANG Y, LI K, *et al.* Nucleation crystallization pelleting process for highly efficient manganese ion recovery in electrolytic manganese wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146271.
- [11] WANG Y, SHANG Y, LI K, *et al.* Enhanced simultaneous phosphate recovery and organics removal by a nucleation crystallization pelleting process [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 349: 127721.
- [12] YANG Q, XU L, HE Q, *et al.* Reduced cathodic scale and enhanced electrochemical precipitation of Ca^{2+} and Mg^{2+} by a novel fenced cathode structure: Formation of strong alkaline microenvironment and favorable crystallization [J]. Water Research, 2022, 209: 117893.
- [13] TIANGCO K A A, DE LUNA M D G, VILANDO A C,

- et al.* Removal and recovery of calcium from aqueous solutions by fluidized-bed homogeneous crystallization [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 128: 307–315.
- [14] LI Y, XIN H, ZONG Y, *et al.* A novel nucleation-induced crystallization process towards simultaneous removal of hardness and organics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122785.
- [15] LI C, LIU C, XU W, *et al.* Control approach and evaluation framework of scaling in drinking water distribution systems: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 948: 174836.
- [16] XU K, GE L, WANG C. Effect of upflow velocity on the performance of a fluidized bed reactor to remove phosphate from simulated swine wastewater [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 140: 78–83.
- [17] HA T H, MAHASTI N N N, LIN C S, *et al.* Enhanced struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) granulation and separation from synthetic wastewater using fluidized-bed crystallization (FBC) technology [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103855.
- [18] CHEN C S, SHIH Y J, HUANG Y H. Remediation of lead $[\text{Pb}(\text{II})]$ wastewater through recovery of lead carbonate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 120–128.
- [19] DREYSCHULTZE C, NEUGEBAUER C, PALIS S, *et al.* Influence of zone formation on stability of continuous fluidized bed layering granulation with external product classification [J]. *Particuology*, 2015, 23: 1–7.
- [20] TANG Y, YANG W, YIN X, *et al.* Investigation of CaCO_3 scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP [J]. *Desalination*, 2008, 228: 55–60.
- [21] ZHANG D, LIN Q, XUE N, *et al.* The kinetics, thermodynamics and mineral crystallography of CaCO_3 precipitation by dissolved organic matter and salinity [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 546–552.
- [22] WANG Q, WANG J, RUI W, *et al.* Metal-carbonate interface promoted activity of Ag/MgCO_3 catalyst for aqueous-phase formaldehyde reforming into hydrogen [J]. *Fuel*, 2023, 337: 126897.
- [23] RAMASAMY V, THENPANDIYAN E, SURESH G, *et al.* Enhanced electrochemical behavior of naturally derived Eu^{3+} :PEG/ CaCO_3 nanocomposite for supercapacitor application [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 159: 111758.
- [24] ZHENG T, HOU D, WU N, *et al.* Synergistic effect and removal mechanism of trichloroethylene (TCE) by nano scale zero-valent iron (nZVI) supported on biological calcium carbonate (CaCO_3) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 111573.
- [25] GONG L, YAO Z, ZHU C, *et al.* Synthesis of porous $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanowires for phosphate removal from water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 676: 132137.
- [26] ZHANG L, MISHRA D, ZHANG K, *et al.* Electrokinetic study of calcium carbonate and magnesium hydroxide particles in lime softening [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116415.

作者简介: 商亚博(1995–), 男, 陕西西安人, 博士, 研究方向为污水处理与资源化利用。

E-mail: ssyb8023@stu.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-08

修回日期: 2024-10-18

(编辑: 李德强)