

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.015

矿井水膜浓缩出水诱导结晶软化脱盐试验研究

王小强¹, 胡瑞柱², 魏继林¹, 李恺弘², 李世昶², 黄廷林²,
程海涛¹, 宁丁莹¹

(1. 中煤西安设计工程有限责任公司, 陕西 西安 710000; 2. 西安建筑科技大学 环境与
市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 矿井水经过多级膜系统处理后所产生的大量膜浓缩废水具有含盐量高、离子种类多和含有阻垢剂等特点。采用硫酸钙诱导结晶法对其开展静态试验研究,通过预先向水样中加入的诱导晶种使水中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 生成 CaSO_4 结晶物并附着在晶种表面,从而达到软化脱盐的效果。结果表明,该方法可以获得较好的处理效果,硫酸钙不饱和原水中 Ca^{2+} 去除率可以达到49.37%;硫酸钙过饱和原水中 Ca^{2+} 去除率可以达到40.46%, SO_4^{2-} 去除率可以达到26.53%。水中 CaSO_4 过饱和状况、诱导晶种类型及投加量、溶液pH、搅拌强度和搅拌时间等条件是影响结晶效果的主要因素。晶种表面SEM分析结果表明,试验中产生了结晶物并有效附着在其表面;EDS分析表明,该结晶物主要为 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 化合物。

关键词: 膜浓缩出水; 高矿化度矿井水; 诱导结晶; 软化; 硫酸盐脱除

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0101-06

Induced Crystallization Softening and Desalination of Effluent from Mine Water Membrane Concentration

WANG Xiao-qiang¹, HU Rui-zhu², WEI Ji-lin¹, LI Kai-hong², LI Shi-chang²,
HUANG Ting-lin², CHENG Hai-tao¹, NING Ding-ying¹

(1. China Coal Xi'an Design Engineering Co. Ltd., Xi'an 710000, China; 2. School of
Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055, China)

Abstract: After undergoing multistage membrane system treatment, a considerable amount of membrane concentrate generated from mine water membrane concentration possesses the characteristics of high salinity, a variety of ions, and the presence of scale inhibitors. The method of calcium sulfate induced crystallization was employed to undertake a static test study. The induced crystal seeds were added to the water samples in advance, enabling Ca^{2+} and SO_4^{2-} to form CaSO_4 crystals and adhere to the surface of the crystal seeds, thereby achieving softening and desalination of the concentrate. This method could achieve better removal results. The removal efficiency of Ca^{2+} in calcium sulfate unsaturated raw water could reach 49.37%, while the removal efficiency of Ca^{2+} in calcium sulfate supersaturated raw water could amount to 40.46%, and the removal efficiency of SO_4^{2-} could stand at 26.53%. The

基金项目: 陕西省教育厅重点科学研究计划项目(23JY047)

通信作者: 胡瑞柱 E-mail: huruizhu@xauat.edu.cn

supersaturation of CaSO_4 in water, the type and dosage of induced crystal species, the pH of the solution, the stirring intensity, and the stirring time were the main factors influencing the crystallization performance. The SEM analysis results of the crystal seed surface indicated that crystals were produced during the experiment and effectively adhered to its surface, and the EDS analysis demonstrated that the crystals were mainly composed of Ca^{2+} and SO_4^{2-} compounds.

Key words: membrane concentrate; high salinity mine water; induced crystallization; softening; sulfate removal

矿井水是在矿山开发利用过程中由各类水资源汇聚而成的一种特殊废水,其中总含盐量(TDS)大于1 000 mg/L的矿井水被称为高矿化度矿井水^[1],我国西北地区的矿井水以含有大量 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 等离子的高硫酸钙型水质为主。近年来,我国环保政策要求日益提升且矿区水资源状况趋于紧张,因此矿井水的资源化利用逐渐成为了热点研究问题之一^[2]。

“多级膜浓缩+蒸发结晶分盐”是较为常用的矿井水资源化处理工艺,为避免下一级膜表面结垢,通常会向原水中加入阻垢剂,因此处理后产生的膜浓缩废水中离子含量一般为原水的5~8倍且含有阻垢剂^[3],该类废水现阶段主要采用絮凝沉淀法、离子交换法、电渗析法等进行处理。以水中离子的诱导结晶为原理的水处理技术研究早在20世纪初就已经逐步开始^[4],近年来相关技术装备逐渐被广泛应用^[5-7],其中西安建筑科技大学研发的造粒流化床工艺装备广泛用于工业中循环水的补充水^[5]、排污水^[6]以及市政饮用水^[7]等的软化处理,在获得良好水处理效果的同时实现了废水废物零排放。在硫酸钙诱导结晶研究中,徐海等人^[8]通过静态试验分析了温度、含盐量等因素对结晶过程的影响;陈曲仙^[9]通过物理表征手段对硫酸钙结晶过程进行了微观尺度的研究;刘牡等人^[10]针对化纤类反渗透浓水使用诱导结晶法进行软化处理,并取得了良好的效果。已报道的技术装备主要用于不含阻垢剂的水质软化处理且均获得了一定效果,但存在系统占地面积大、工艺流程复杂和处理效率低等问题。

笔者以膜浓缩处理高硫酸钙型矿井水产生的膜浓水为研究对象,通过静态试验对不同水质的废水进行处理,探究硫酸钙诱导结晶机理及其影响因素,通过改变控制条件优化对 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的脱除效果,并通过扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)

等分析处理过程中所形成的结晶物。

1 材料与方法

1.1 原水来源及水质

试验原水为陕西榆林D煤矿、K煤矿项目矿井水经多级膜浓缩处理后的出水,两种原水均低浊无臭无味,具体水质见表1。

表1 原水水质

Tab.1 Raw water quality

项目	pH	HCO_3^- / (mmol·L ⁻¹)	CO_3^{2-} / (mmol·L ⁻¹)	总硬度 / (mmol·L ⁻¹)	Ca^{2+} / (mmol·L ⁻¹)	SO_4^{2-} / (mmol·L ⁻¹)
原水1(D煤矿)	7.8~8.1	0.92~1	8.7~8.8	5.8~6.6	4.2~4.5	78.2~79.8
原水2(K煤矿)	6.3~6.5	0.75~0.81	0	22.9~25.8	23.7~25.4	46.8~49.7

1.2 试验流程

采用恒温六联搅拌装置,试验时先将一定量原水加入烧杯中,在预设搅拌转速条件下进行搅拌并向水中加入一定量诱导晶种,使之与原水充分混合,进而发生诱导结晶反应。为了提升反应后水中悬浮物质的沉降效率,在达到控制时间后向混合液中加入聚丙烯酰胺(PAM)进行絮凝沉淀,待水中固液分离过程完成后测定pH,并取上清液通过0.45 μm滤膜过滤后测定相关水质指标。

1.3 分析项目及方法

pH采用pH计测定;硬度采用EDTA滴定法测定;碱度采用酸碱滴定法测定; SO_4^{2-} 采用铬酸钡分光光度法测定;颗粒物表面物理性质采用SEM和EDS进行分析。

2 结果与分析

2.1 诱导晶种选型试验

水中硫酸钙多以二水硫酸钙的形式结晶^[9],二水硫酸钙离子活度积IAP、过饱和指数SI以及 K_{sp}^0 之

间存在的关系式如下: $SI = \lg IAP - \lg K_{sp}^0$ [11]。离子的 IAP 和 K_{sp}^0 之间的大小影响结晶与溶解的动态平衡关系: $IAP = K_{sp}^0$, $SI = 0$, 溶液饱和; $IAP < K_{sp}^0$, $SI < 0$, 溶液不饱和; $IAP > K_{sp}^0$, $SI > 0$, 溶液过饱和。使用 Phreeqc 软件对两种原水中 CaSO_4 的 SI 值进行计算 [9], 发现原水 1 的 $SI = -0.58 < 0$, 为不饱和状态; 原水 2 的 $SI = 0.43 > 0$, 为过饱和状态。

诱导结晶处理过程中晶种具有关键作用, 晶种选型是否合适对处理效果具有重要影响。在进行诱导晶种选型时优先选择结晶过程所产生的结晶物, 总的原则是: 诱晶能力强、沉降性能强、流化性好、性质稳定、强度高和便宜易得等 [7]。由于原水 1 和原水 2 中硫酸钙饱和状况不同, 因此需要通过试验确定两种原水的诱导晶种类型。分别使用石膏类和非石膏类工业产品为诱导晶种进行溶解度试验, 其中石膏类晶种选择工业级石膏晶体粉末, 非石膏类晶种选择 80 目石榴石矿石晶体颗粒, 主要成分为硅酸盐。试验时分别称取 5 g 晶种投入 1 L 原水中, 充分搅拌后使用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜对反应后的溶液进行抽滤, 对过滤物质进行烘干后测定质量。结果表明, 矿石晶体颗粒物在两种水质下均不会产生溶解现象, 但石膏晶体粉末在原水 1 中会发生一定程度的溶解, 而在原水 2 中没有发生溶解, 为保证后续试验数据准确可靠, 原水 1 和原水 2 分别选择矿石晶体颗粒物和工业级石膏晶体粉末作为诱导晶种。

2.2 诱导晶种投加量控制试验

根据诱导结晶的机理可知, 诱导晶种量是影响结晶效果的重要因素 [4]。在室温条件下, 针对两种原水水质采用不同诱导晶种投加量进行试验, 其他控制条件保持相同, 测定出水水质, 结果如图 1 所示。可知, 诱导结晶法可以有效降低原水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量, 随晶种投加量增加对两种原水的软化效果均有提升。这是由于在诱导结晶过程中, 晶种的加入可以诱导晶核的生成, 这在一定程度上可以降低晶核的形成势垒, 从而促进结晶过程的发生, 此外晶种也为晶体的聚集提供了更大的接触面积, 对于结晶过程也有积极促进作用 [4]。对于原水 1, 当晶种投加量为 40 g/L 时, 继续增加晶种投加量对软化效果提升不明显, 因此选择 40 g/L 为控制条件。同样地, 对于原水 2 选择 80 g/L 为控制条件。

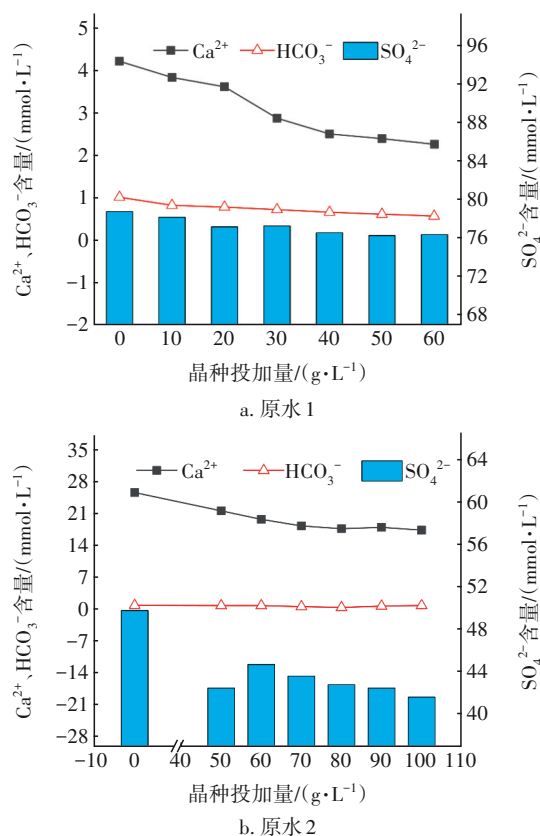
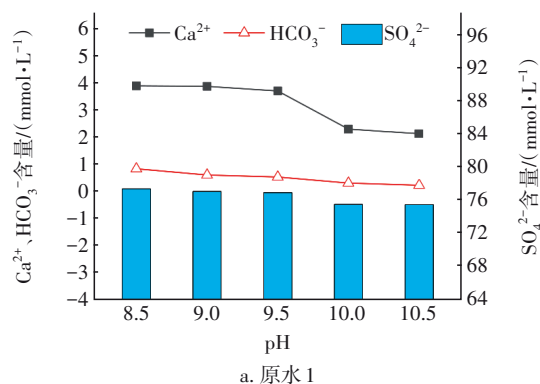


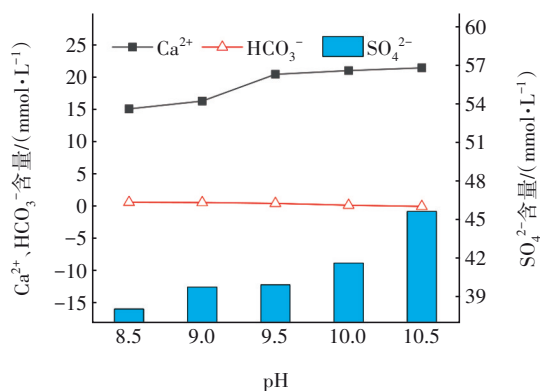
图1 诱导晶种投加量控制试验

Fig.1 Induced crystal seed dosage control experiment

2.3 pH 控制试验

pH 是影响溶液中离子诱导结晶过程的重要因素, 会对晶体的生成和结晶物的形态产生影响。试验中控制原水 1 的晶种投加量为 40 g/L, 原水 2 的晶种投加量为 80 g/L, 分别测定不同 pH 条件下的出水水质, 结果见图 2。可知, 随着 pH 的增加, 两种原水软化效果呈现出相反的变化趋势, 其中原水 1 的软化效果随着 pH 的增加而逐渐提升, 当 pH 为 10.5 时, Ca^{2+} 去除率为 49.21%; 对于原水 2, 随着 pH 的增加, Ca^{2+} 去除率逐渐降低, 在 pH 为 8.5 时, Ca^{2+} 去除率为 40%。



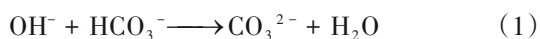


b. 原水2

图2 pH控制试验

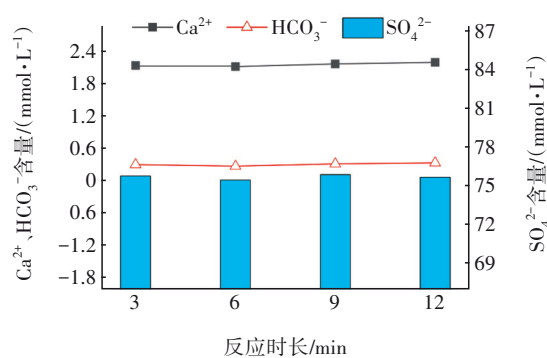
Fig.2 pH control experiment

当水中存在 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子时,存在式(1)~(3)的反应过程。其中水体 pH 的变化对式(1)有较大影响,当 pH 升高时,反应向右进行,水中 CO_3^{2-} 含量增加,促进式(2)的发生。反之当 pH 降低时,水中 CO_3^{2-} 含量降低。原水1中 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 物质的量之比接近 2:1,因此 HCO_3^- 对 Ca^{2+} 的去除具有显著影响,pH 的升高促使水中 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 ,进而从水中去除,因此 pH 的升高优化了软化效果。针对此类水质,降低 pH 则会对 Ca^{2+} 的去除产生负面作用。由图2(a)中 HCO_3^- 含量的变化也可以说明式(1)和式(2)的进展程度,原水1中 SO_4^{2-} 含量也有较为明显的变化,因此在原水1中同时发生了式(3),生成了部分 CaSO_4 。而在原水2中, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 物质的量之比接近 25:1,二者含量差别较大,因此原水2中软化过程以式(3)为主。杨凤玲等人^[12]的研究结果表明,pH 升高会对晶体的形成和晶面的生长产生抑制作用,因此降低 pH 有利于石膏的生成,这一结论与图2(b)的结果一致。因此在以 CaSO_4 诱导结晶为主导的水质软化过程中,较低的 pH 有利于结晶过程的发生。

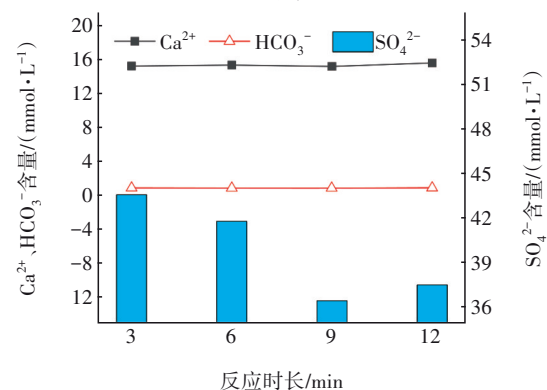


2.4 反应时长控制试验

诱导结晶反应时间会对结晶物的形态和尺寸产生影响,因此需要通过试验对最佳反应时间进行探究^[7]。控制其他条件为最适条件,在不同反应时间下测定软化后的水质指标,结果如图3所示。



a. 原水1



b. 原水2

图3 反应时长控制试验

Fig.3 Reaction time control experiment

从图3可知,两种原水最适反应时长不同,其中原水1在反应时长为6 min 条件下获得最优软化效果,此时 Ca^{2+} 去除率为 49.37%,而原水2在反应时长为9 min 时达到最佳软化效果。这是由两种原水中去除 Ca^{2+} 的主导反应过程不同导致的,由于 CaCO_3 比 CaSO_4 更难溶解,因此原水1达到反应平衡所用时间要短于原水2。两种原水随着反应时长的增加,软化效果均呈现先增加后降低的趋势。这是由于反应时长的增加会使水中离子具有更为充足的接触时间和更高的碰撞几率,因此反应时间在一定范围内增加可以优化运行效果,由于试验采用了搅拌装置,反应时间的增加使得搅拌过程对结晶过程产生影响。因此在实际应用中,要合理设置系统的停留时间和搅拌时间,通过优化控制条件获得最佳运行效果。

2.5 搅拌转速控制试验

搅拌强度对水中晶种的流化状态具有重要影响,同时对结晶过程也会产生一定影响,因此需要通过试验确定最佳控制条件。测定不同搅拌转速下反应后的水质指标,结果如图4所示。可知,搅拌

转速对两种原水中诱导结晶的效果均有影响,在对原水不进行搅拌而只加入诱导晶种的情况下,原水1和原水2中 Ca^{2+} 去除率均不及10%;搅拌转速增加对原水2的处理效果具有明显的促进作用,当搅拌转速为300 r/min时, Ca^{2+} 去除率可以达到40.46%, SO_4^{2-} 去除率可以达到26.53%。因此在使用诱导结晶法去除水中 Ca^{2+} 时需通过机械搅拌或水力搅拌的方式使诱导晶种呈现流化状态来满足去除需求,但由于诱导晶种密度不同,应根据实际应用中所使用的诱导晶种进行试验以确定最优条件。

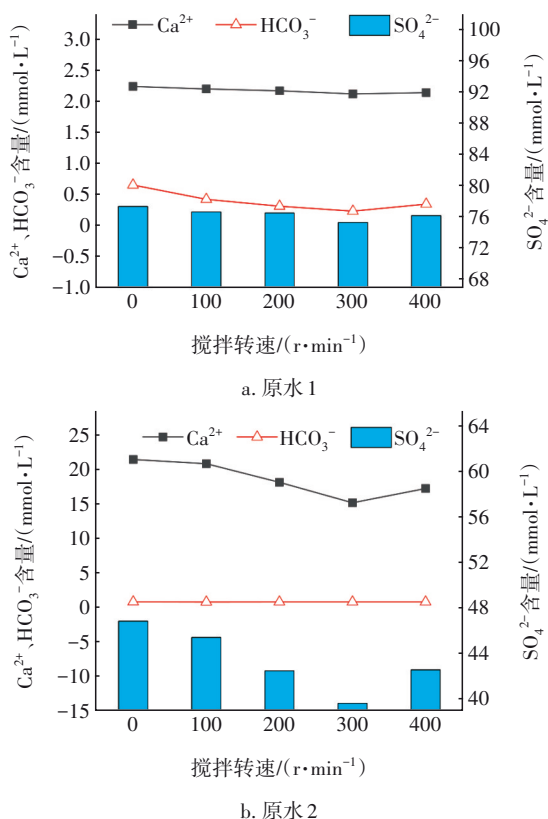


图4 搅拌转速控制试验

Fig.4 Stirring speed control experiment

2.6 结晶颗粒物物理表征分析

由于在原水1处理过程中采用矿石晶体颗粒物作为诱导晶种,为验证去除过程中 CaSO_4 的反应过程是否发生,对一定反应时长之后的结晶颗粒物表面进行了分析。在pH为10.5、搅拌强度为300 r/min条件下反应120 min后,对结晶颗粒物样品进行SEM和EDS分析,结果如图5所示。从图5(a)和(b)可以看出,试验中发生了结晶过程,诱导晶种表面产生了结晶颗粒物,结晶颗粒物多以球状物的形态附着在晶种表面。从图5(c)和(d)可以看出,经过

结晶过程后,原始晶体表面的Ca、S和C元素含量明显增加,结合试验后的水质指标测定可知在原水1的处理过程中式(1)~(3)同时发生,形成的结晶物中既有 CaCO_3 结晶物,也存在 CaSO_4 结晶物。在该技术的实际应用中,随着系统的运行,诱导晶种表面将不断附着硫酸钙结晶物,并不断生长,硫酸钙结晶物覆盖原始晶种后所形成的结晶物同样为硫酸钙结晶物,因此依旧具有诱导作用。随着结晶颗粒物的不断生长,需要排出较大粒径的结晶物并补充新的诱导晶种以保证系统的正常运行。

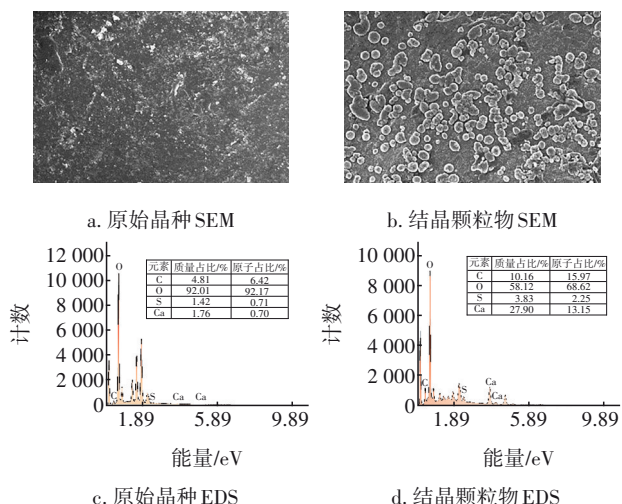


图5 物理表征分析

Fig.5 Physical characterization analysis

3 结论

① 硫酸钙诱导结晶软化法对膜浓缩废水具有良好的处理效果,针对硫酸钙过饱和水质,使用工业石膏晶体粉末作为诱导晶种,在晶种投加量为80 g/L、搅拌强度为300 r/min条件下反应9 min后, Ca^{2+} 去除率可以达到40.46%, SO_4^{2-} 去除率可以达到26.53%。针对硫酸钙不饱和水质,使用80目的矿石晶体颗粒物作为诱导晶种,在晶种投加量为40 g/L、搅拌强度为300 r/min条件下反应6 min后,水中 Ca^{2+} 去除率可以达到49.37%。其中pH、搅拌强度、反应时间以及晶种投加量和类型等对结晶过程具有较大影响。

② 处理前后诱导晶种颗粒物表面SEM和EDS分析结果表明,反应前后诱导晶种表面可以明显观察到结晶物质的生成,表面Ca、S元素含量发生了明显变化,诱导晶种作用明显。与传统水质软化工艺相比,硫酸钙诱导结晶法具有处理效率高、水质适应性强和无中间废物产生等特点,是一种高

效、绿色的水质软化脱盐技术,具有应用转化潜力。

参考文献:

- [1] 汪文. 矿井水在循环冷却系统中的结垢规律及阻垢剂优选实验研究[D]. 晋中:太原理工大学, 2022.
- WANG Wen. Experimental Study on Scaling Law of Mine Water in Circulating Cooling System and Selection of Scale Inhibitor [D]. Jinzhong: Taiyuan University of Technology, 2022(in Chinese).
- [2] 任辉,朱士飞,王行军,等. 煤系矿井水资源开发利用问题与对策研究[J]. 中国煤炭地质, 2020, 32(9): 9-20.
- REN Hui, ZHU Shifei, WANG Xingjun, *et al.* Study on issues and countermeasures in coal measures mine water resources exploitation and utilization [J]. Coal Geology of China, 2020, 32(9): 9-20(in Chinese).
- [3] 林振琳,伍玉全. 膜过程中硫酸钙结晶及其影响因素[J]. 能源与环境, 2019(2): 101-102.
- LIN Zhenlin, WU Yuquan. Calcium sulfate crystallization during membrane process and its influencing factors [J]. Energy and Environment, 2019 (2): 101-102(in Chinese).
- [4] 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).
- [5] 李恺弘,赵承东,张久志,等. 化学结晶造粒流化床系统软化城市中水的实验研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 119-123, 137.
- LI Kaihong, ZHAO Chengdong, ZHANG Jiuzhi, *et al.* Experimental study on softening urban reclaimed water by chemical crystallization granulation fluidized bed system [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46 (12): 119-123, 137(in Chinese).
- [6] 唐章程,黄廷林,胡瑞柱,等. 诱导结晶法软化热电厂高永久性硬度水实验研究[J]. 水处理技术, 2019, 45 (1): 28-32, 41.
- TANG Zhangcheng, HUANG Tinglin, HU Ruizhu, *et al.* Experimental study on softening the high permanent hardness wastewater from thermal power plant by

induced crystallization process [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(1): 28-32, 41(in Chinese).

- [7] 智奥帆. 化学结晶循环造粒法去除水中硬度的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2018.
- ZHI Aofan. Experimental Study on the Removal of Hardness in Water by Chemical Crystallization Cycle Granulation [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).
- [8] 徐海,酆和生,王崇. 硫酸钙结晶过程及其影响因素研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 67-69.
- XU Hai, LI Hesheng, WANG Dong. Study on CaSO_4 crystallization process and its influential factors [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(5): 67-69 (in Chinese).
- [9] 陈曲仙. 氟铝杂质离子和有机酸添加剂对脱硫石膏结晶过程的影响实验研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2014.
- CHEN Quxian. Experimental Research on the Effects of F^- and Al^{3+} Ions Impurities and Organic Additives on Crystallization of Desulfurization Gypsum [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014(in Chinese).
- [10] 刘牡,罗莉涛,黎泽华,等. 反渗透浓水诱导结晶法除硬技术开发与应用[J]. 中国给水排水, 2024, 40(1): 39-44.
- LIU Mu, LUO Litao, LI Zehua, *et al.* Development and application of induced crystallization method in hardness removal from reverse osmosis concentrate [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(1): 39-44(in Chinese).
- [11] SONG Y H, HAHN H H, HOFFMANN E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: a thermodynamic evaluation [J]. Chemosphere, 2002, 48(10): 1029-1034.
- [12] 杨凤玲,翟敏,任磊,等. 电石渣湿法脱硫中结晶产物的影响因素研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(2): 92-98.
- YANG Fengling, ZHAI Min, REN Lei, *et al.* Influencing factors of crystallization products in wet desulfurization of carbide slag [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(2): 92-98(in Chinese).

作者简介:王小强(1978-),男,陕西汉中,大学本科,高级工程师,研究方向为工业水处理。

E-mail:3929814@qq.com

收稿日期:2024-01-25

修回日期:2024-04-22

(编辑:任莹莹)