

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2026. 05. 006

循环造粒流化床对浓水软化和管道阻垢的中试研究

岳耀旭^{1,2}, 闫晓磊³, 秦施熠³, 胡瑞柱^{1,2}, 黄廷林^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学
陕西省水污染控制与水质安全保障协同创新中心, 陕西 西安 710055; 3. 陕西水务发展
供水集团有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 以陕西某超滤-反渗透(简称“双膜”)工艺地下水厂产生的反渗透浓水为研究对象, 采用化学结晶循环造粒流化床与循环结团造粒流化床组合系统(简称“循环造粒流化床系统”)进行浓水软化和管道阻垢中试研究。当上升流速为 80 m/h、晶种投加量为 225 g/L、氢氧化钠投加量为 500~550 mg/L、盐酸投加量为 50~55 mg/L、聚丙烯酰胺(PAM)投加量为 1.00 mg/L 时, 总硬度和钙离子去除率分别可达到 60% 和 88%, 出水浊度为 0.2~0.5 NTU、pH 为 7.10, 药剂成本为 2.14~2.35 元/m³, 此时出水 Langelier 饱和指数为 -0.37、Ryznar 稳定指数为 7.77、Puckorius 结垢指数为 6.65, 满足管道不结垢条件。经 EDS 和 XRD 表面元素分析, 结晶颗粒物主要成分为高纯度 CaCO₃。中试结果表明, 循环造粒流化床系统能有效去除浓水中的硬度和碱度, 降低管道的碳酸钙结垢倾向, 可为其在双膜工艺水厂中的实际应用提供理论依据和数据支撑。

关键词: 循环造粒流化床; 反渗透浓水; 高硬度水软化; 结垢指数; 管道结垢

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)05-0041-06

Pilot Study of Circulating Granulation Fluidized Bed for Concentrated Water Softening and Pipeline Scale Inhibition

YUE Yaoxu^{1,2}, YAN Xiaolei³, QIN Shiyi³, HU Ruizhu^{1,2}, HUANG Tinglin^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Collaborative Innovation Center of Water Pollution Control and Water Quality Security Assurance of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Water Development Water Supply Group Co. Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: This study conducted a pilot-scale investigation on concentrated water softening and pipeline scale inhibition using a combined system comprising a chemical crystallization circulating granulation fluidized bed and a circulating agglomeration granulation fluidized bed (collectively referred to as the circulating granulation fluidized bed system). The feed water was reverse osmosis (RO) concentrate from an ultrafiltration-RO (“dual membrane”) groundwater treatment plant in Shaanxi Province. Under the optimal operating conditions—upflow velocity of 80 m/h, seed crystal dosage of 225 g/L, sodium hydroxide dosage of 500–550 mg/L, hydrochloric acid dosage of 50–55 mg/L, and

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

polyacrylamide (PAM) dosage of 1.00 mg/L—the removal rates for total hardness and calcium ions reached 60% and 88%, respectively. The treated effluent exhibited a turbidity of 0.2–0.5 NTU and a pH of 7.10. The chemical cost was calculated to be 2.14–2.35 CNY/m³. The scaling propensity indices of the effluent were as follows: Langelier saturation index (LSI) of -0.37, Ryznar stability index (RSI) of 7.77, and Puckorius scaling index (PSI) of 6.65, collectively indicating a low potential for pipeline scaling. Surface element analysis via EDS and XRD confirmed that the primary component of the crystalline particles was high-purity CaCO₃. The pilot-scale results demonstrate that the circulating granulation fluidized bed system can effectively remove hardness and alkalinity from the concentrate, reduce the tendency of calcium carbonate scaling in pipelines, and thereby provide a theoretical basis and data support for its practical application in dual membrane groundwater treatment plants.

Keywords: circulating granulation fluidized bed; reverse osmosis concentrate; high-hardness water softening; scaling index; pipeline scaling

近年来,反渗透(RO)技术凭借高效、适用范围广等特点被广泛应用于水处理领域,尤其在市政给水行业,大幅度提高了城镇居民的饮用水水质安全。但RO膜系统同时也截留了大量的有机物和无机盐,形成了高含盐量的反渗透浓水。反渗透浓水中过饱和的碳酸钙或硫酸钙易造成排放管道的结垢腐蚀^[1],严重影响排水管道的过水能力和使用寿命。管道结垢物质主要取决于排放水体中的离子成分,采用超滤-反渗透(简称“双膜”)工艺的市政给水厂排放的浓水一般具有极高暂时性硬度特征,管道结垢物质主要为碳酸钙,这与大多数工业循环冷却水系统的结垢物质相似^[2]。若能对反渗透浓水进行软化,去除其中的钙离子,可有效降低管道结垢倾向,进而达到管道阻垢效果。

循环造粒流化床系统由化学结晶循环造粒流化床和固液分离循环结团造粒流化床组成,目前化学结晶循环造粒流化床在软化电厂循环冷却水和城市中水等方面取得了较好效果^[3-4];而循环结团造粒流化床对水厂排泥水和水库水等不同水质原水中的浊度具有良好的去除效果^[5-6]。反渗透浓水的硬度较高,单独采用结晶流化床会导致出水浊度偏高,所以将二者组合起来的循环造粒流化床系统则既可以实现水质的软化,也能保证出水浊度达到进入双膜系统的要求。为此,以陕西省某地下水厂排放的反渗透浓水为研究对象,通过中试考察了循环造粒流化床系统对反渗透浓水的水质软化效果,并采用碳酸钙结垢指数进行管道阻垢实验研究,以期为解决浓水排放管道结垢问题提供参考,并为双膜

法水厂中的反渗透浓水软化提供新思路。

1 材料与方法

1.1 反渗透浓水水质

中试地点位于陕西省某双膜法地下水厂,地下水水质类型为380岩溶水,具有高水温、高硬度等特点,处理规模为20 000 m³/d,反渗透浓水的产量为3 600 m³/d。中试用水为反渗透浓水,经膜浓缩后,反渗透浓水部分水质指标如下:温度为41.8℃、pH为7.75、浊度为0.1 NTU、HCO₃⁻为870 mg/L、总碱度(以碳酸钙计)为970 mg/L、Mg²⁺为185 mg/L、Ca²⁺为580 mg/L、总硬度(以碳酸钙计)为2 210 mg/L、溶解性总固体(TDS)为3.12 g/L。可以看出,反渗透浓水属于高暂时性硬度水体,碱度以重碳酸盐碱度为主,钙、镁离子含量较高,且水温较高,加速了碳酸钙在排水管道的沉积,造成市政排水管道碳酸钙结垢严重,极大降低了排水系统的运行效率。

1.2 分析项目及方法

pH:便携式pH计;浊度:浊度仪;TDS:便携式电导率仪;硬度:EDTA滴定法;碱度:酸碱滴定法;结晶颗粒物的微观表征、物相分析:扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射仪(XRD)。

1.3 药剂与晶种

中试所用晶种为30~40目的石榴石,并以氢氧化钠作为软化药剂,以聚合氯化铝(PAC)和阴离子聚丙烯酰胺(PAM)分别作为絮凝剂及助凝剂来降浊,采用31%浓盐酸溶液调节pH。

1.4 中试装置

中试装置如图1所示,主要包括化学结晶循环

造粒流化床和固液分离循环结团造粒流化床两大部分,其中,化学结晶循环造粒流化床主体高4.5 m、直径为0.6 m,设计水量为20~30 m³/h;固液分离循环结团造粒流化床主体高4.5 m、直径为1.2 m,设计水量为20~30 m³/h。反渗透浓水从流化床底部进入,在水流的混合作用下与加药泵投入的氢氧化钠反应,迅速生成碳酸钙结晶并附着在石榴石晶种上。软化水从上部排出,晶种则在重力作用下经流化床内筒重新回到底部反应,进行循环造粒,待颗粒变大后排出。软化后出水自下而上进入固液分离循环结团造粒流化床,并投加PAC和PAM加速降浊进程,除浊水从顶部流出。生成的絮体在流化床底部聚集成污泥,定期排放。最后投加盐酸溶液调节循环结团造粒流化床出水pH。

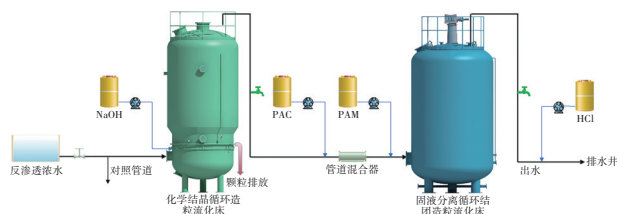


图1 中试装置

Fig.1 Diagram of pilot test device

1.5 结垢指数

Langlier 饱和指数 (LSI)、Ryznar 稳定指数 (RSI)、Puckorius 结垢指数 (PSI) 是目前常用的判断结垢的方法。3种结垢指数的结垢倾向判定标准如下^[7]: ① LSI>0, 结垢倾向; LSI=0, 不腐蚀、不结垢; LSI<0, 腐蚀倾向。② RSI<6, 结垢倾向; LSI=6, 不腐蚀、不结垢; LSI>6, 腐蚀倾向。③ PSI<6, 结垢倾向; PSI=6, 不腐蚀、不结垢; PSI>6, 腐蚀倾向。

2 结果与讨论

2.1 化学结晶循环造粒流化床的软化效果

2.1.1 氢氧化钠投加量对出水水质的影响

根据反渗透浓水的水质数据,浓水碱度由 HCO₃⁻和 CO₃²⁻组成,其中 HCO₃⁻占主要部分,随着氢氧化钠投加量的增大,总硬度、钙和镁离子以及 HCO₃⁻浓度不断降低(如图2所示),相应的去除率则持续升高。当氢氧化钠投加量为300~1 300 mg/L时,反渗透浓水中的总硬度去除率为32%~90%,钙离子去除率为50%~99%,镁离子去除率为3%~70%,HCO₃⁻去除率为30%~100%。当氢氧化钠投加量为700 mg/L时,浓水中的钙离子大都以碳酸钙晶

体的形式被去除,而镁离子的去除需要较高的pH环境,在较低的氢氧化钠投加量下,镁离子以钙镁化合物的形式被少量去除^[8]。试验结果表明,循环造粒流化床系统对反渗透浓水的软化效果较好,能有效降低浓水的硬度和碱度。

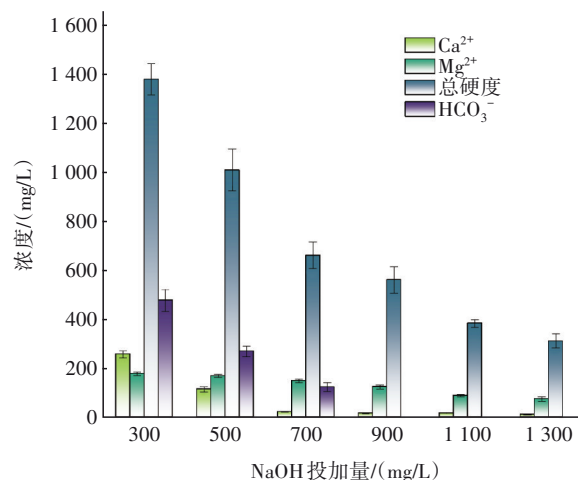
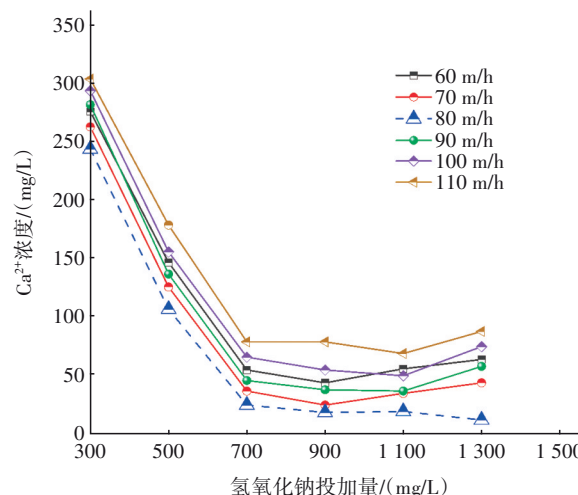


图2 氢氧化钠投加量对出水水质的影响

Fig.2 Effect of sodium hydroxide dosage on effluent quality

2.1.2 上升流速对Ca²⁺浓度的影响

在化学结晶循环造粒流化床中,不同上升流速条件下,浓水中残余Ca²⁺浓度的变化如图3所示。可知,当上升流速由60 m/h逐渐增至110 m/h时, Ca²⁺浓度呈现先降低后升高的趋势。当上升流速为80 m/h时, Ca²⁺浓度最低、去除效果最好;当上升流速为110 m/h时, Ca²⁺浓度最高、去除效果最差。

图3 上升流速对Ca²⁺浓度的影响Fig.3 Effect of upflow velocity on Ca²⁺ concentration

不同上升流速下所产生的Ca²⁺去除效果差异与

流化床内晶种床层的膨胀程度相关,当上升流速较低时,晶种床层的膨胀程度也较低。较低的上升流速会因传质速率低、流化性能差进而导致硬度去除效果较差;而当水力负荷过高时,流化床内的药剂反应时间缩短,晶种间碰撞几率增加,同时也会增大晶体的冲刷强度和剪切力度,使得结晶颗粒产物发生破碎而随水流出,导致出水效果变差^[9]。因此,在运行过程中需要根据颗粒成长状态调整运行流速,以达到最佳的除钙效果。

2.1.3 晶种投加量对 Ca^{2+} 浓度的影响

在不同氢氧化钠投加量下,晶种投加量对 Ca^{2+} 浓度的影响如图4所示。可以看出,当晶种投加量从90 g/L逐渐增至225 g/L时,浓水中残余 Ca^{2+} 浓度逐渐降低, Ca^{2+} 去除率逐渐升高。主要是因为增加晶种投加量,使得流化床内部的晶核数量增多,可为 CaCO_3 进行晶体异相成核提供更多的晶体附着点;另一方面,结晶表面积也会增大,结晶速度加快,硬度去除效果得以提升^[10]。

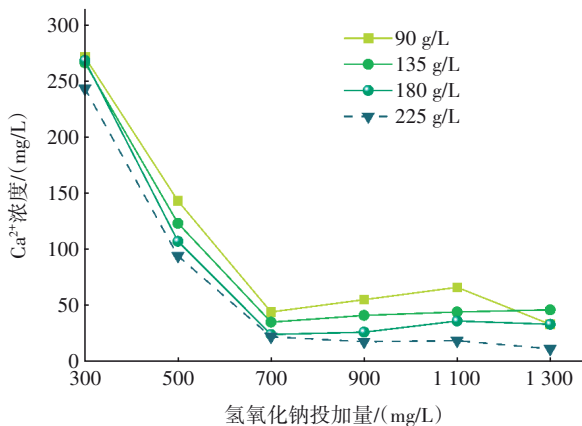


图4 晶种投加量对 Ca^{2+} 浓度的影响

Fig.4 Effect of seed dosage on Ca^{2+} concentration

2.2 固液分离循环结团造粒流化床的运行效果

在氢氧化钠投加量为550 mg/L条件下,当PAM投加量为1.50 mg/L时,不同PAC投加量下出水浊度的变化如图5(a)所示。可以看出,当PAC投加量在5~25 mg/L范围时,固液分离流化床出水浊度均可降至1.0 NTU左右。若不投加PAM、只投加PAC,随着PAC投加量的增加,出水浊度不断降低,当PAC投加量增至25和30 mg/L时,出水浊度分别降至38.7、32.0 NTU,除浊效果显著低于与PAM联用时的。另外,不投加PAC、只投加PAM时,出水浊度随PAM投加量的变化如图5(b)所示。可以看出,

当PAM投加量为0.50 mg/L时,出水浊度为17.3 NTU;当PAM投加量为1.00 mg/L时,浊度去除率达到99%,出水浊度降至1.9 NTU。由此可知,仅投加PAM就可以达到较好的浊度去除效果。

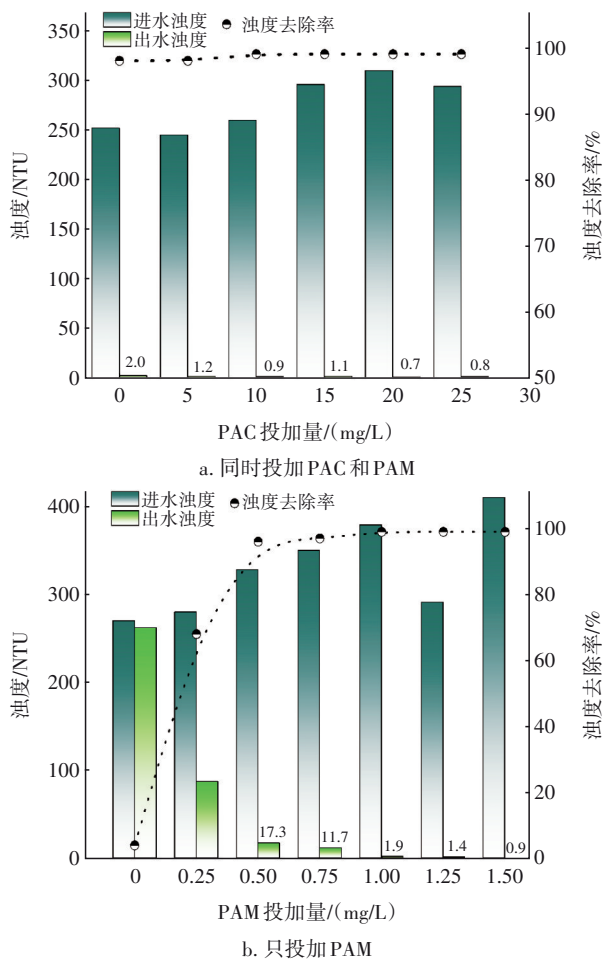


图5 PAC和PAM的除浊效果

Fig.5 Turbidity removal effect of PAC and PAM

综上所述,PAC在降浊过程中作用较小,单独投加阴离子PAM即可达到较好的除浊效果。与需要这两种物质联合作用才能达到除浊效果的水质不同,本试验所要去除的物质为碳酸钙微晶体,PAC的主要作用是使水中胶体或悬浊粒子脱稳,而碳酸钙或硫酸钙等均属于盐类,无需脱稳,因此,只需单独投加PAM即可利用其吸附架桥作用将碳酸钙微晶体等去除。

2.3 浓水排放管道的结垢指数分析

管道内的结垢物以碳酸钙垢为主。中试通过去除水中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,可减少进入管道水体中的碳酸盐硬度,进而减少管道内结垢现象的产生。如图6所示,浓水经软化后, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、TDS分别可降

至70 mg/L、300 mg/L、2.65 g/L左右。

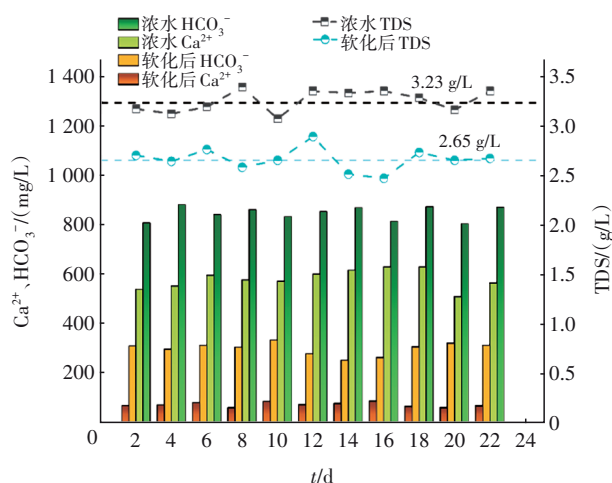


图6 浓水软化前后的水质对比

Fig.6 Comparison of water quality before and after softening

由于该水厂的反渗透浓水排放至河流,根据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),需要将反渗透浓水出水pH调节至6~9。根据以上试验结果,在保证管道不结垢的条件下,尽量降低运行成本,建议反渗透浓水软化的加药量如下:氢氧化钠投加量为500~550 mg/L、盐酸为50~55 mg/L、PAM投加量为1.00 mg/L,在该加药参数下,总硬度和钙离子去除率分别可达到60%和88%,化学结晶循环造粒流化床出水pH在8.10左右,经盐酸调节后循环造粒流化床系统最终出水pH在7.10左右、浊度为0.2~0.5 NTU。在此条件下,出水的结垢指数如下:Langlier饱和指数为-0.37、Ryznar稳定指数为7.77、Puckorius结垢指数为6.65,可以实现在管道中不结垢。而未软化的反渗透浓水的Langlier饱和指数为1.92、Ryznar稳定指数为4.05、Puckorius结垢指数为3.08,具有严重结垢倾向。

2.4 流化床系统稳定运行效果

为了验证流化床系统出水水质的稳定性,对固液分离循环结团造粒流化床出水进行连续10 d的取样分析。结果表明,出水 HCO_3^- 稳定维持在300 mg/L左右, Ca^{2+} 稳定维持在70 mg/L左右,TDS稳定维持在2.65 g/L左右,浊度保持在0.8~2.5 NTU之间,pH在7.45~7.70范围内,说明流化床系统出水水质具有良好稳定性。

2.5 结晶颗粒物表征分析

化学结晶循环造粒流化床软化浓水的优势在

于无额外副产物产生,流化床内产生的唯一副产物是纯度较高的碳酸钙颗粒^[11]。在本试验中,对原始晶种和结晶颗粒物取样,进行SEM、EDS以及XRD分析,结果如图7和8所示。可以看出,结晶颗粒物主要成分为 CaCO_3 ,且纯度较高。

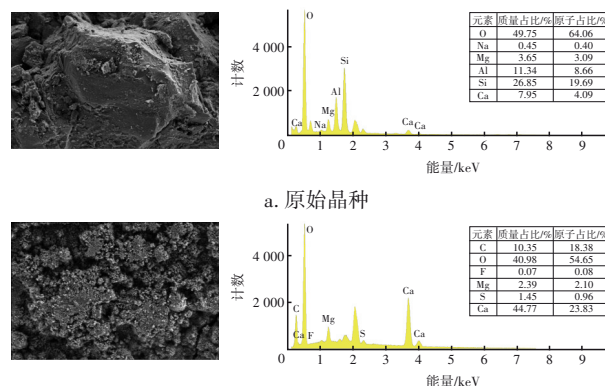


图7 原始晶种和结晶颗粒物的表面形态和元素组成

Fig.7 Surface morphology and elemental composition of original seed and crystalline particles

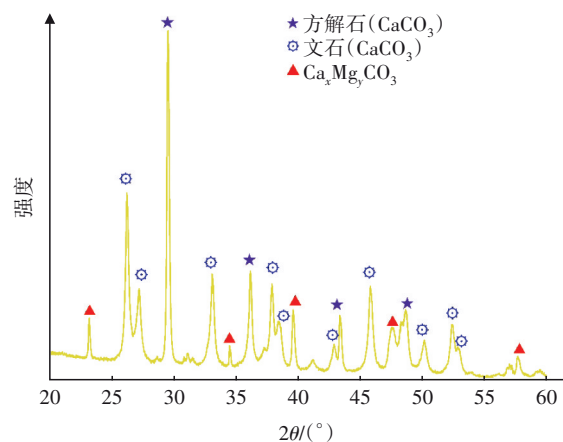


图8 结晶颗粒物的XRD图谱

Fig.8 XRD pattern of crystalline particles

2.6 经济性分析

循环造粒流化床系统的阻垢成本包括药剂费、电费、人工费,其中药剂费占主要部分。在满足管道不结垢要求下,氢氧化钠投加量为500~550 mg/L、盐酸投加量为50~55 mg/L、PAM投加量为1.00 mg/L,3种药剂的市场价格分别按1 200(30%液碱)、800(31%工业级盐酸)、12 000元/t计,则3种药剂的费用分别为2.00~2.20、0.13~0.14、0.01元/ m^3 ,药剂总成本为2.14~2.35元/ m^3 。

3 结论

① 循环造粒流化床系统对反渗透浓水具有

显著的软化效果和管道阻垢作用。当上升流速为80 m/h、晶种投加量为225 g/L、氢氧化钠投加量为500~550 mg/L、盐酸投加量为50~55 mg/L、PAM投加量为1.00 mg/L时,总硬度去除率可达到60%,钙离子去除率可达到88%,出水浊度为0.2~0.5 NTU、pH为7.10;出水Langelier饱和指数为-0.37、Ryznar稳定指数为7.77、Puckorious结垢指数为6.65,满足管道不结垢条件;结晶颗粒物的主要成分为高纯度的CaCO₃;药剂成本为2.14~2.35元/m³。

② 循环造粒流化床系统对浓水软化后,可以有效阻止管道结垢,且具有占地面积小、产生的结晶颗粒物可回收等优势,在实际管道阻垢工程中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LI C G, LIU C, XU W B, 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.
- [2] DIRANY A, DROGUI P, EL KHAKANI M A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14 (4): 507-514.
- [3] 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 K H, ZHAO C D, ZHANG J Z, 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).
- [4] 龙潇, 张建华, 许振华, 等. 化学结晶造粒流化床技术软化电厂循环水的中试实验研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(5): 115-119.
- LONG X, ZHANG J H, XU Z H, et al. Pilot-scale experiment of chemical crystallization granulation fluidized bed technology for circulating water softening in power plant [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(5): 115-119 (in Chinese).
- [5] 孙书博, 谢益佳, 黄廷林, 等. 循环造粒流化床处理水厂排泥水的试验研究 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(7): 12-18.
- SUN S B, XIE Y J, HUANG T L, et al. Treatment of sludge water in waterworks by circulating granulation fluidized bed [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36 (7): 12-18 (in Chinese).
- [6] 韩晓璐, 黄廷林, 邢翔轩, 等. 粉炭强化循环造粒流化床去除天然有机物的研究 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(6): 2513-2520.
- HAN X L, HUANG T L, XING X X, et al. Research on the removal of natural organic matters using a circulating granulation fluidized bed strengthened by powdered activated carbon [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6): 2513-2520 (in Chinese).
- [7] MIRZABEYGI M, NAJI M, YOUSEFI N, et al. Evaluation of corrosion and scaling tendency indices in water distribution system: a case study of Torbat Heydariye, Iran [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(54): 25918-25926.
- [8] LI C G, LIU C, HAN Y, et al. Pathways and enhancement strategies for magnesium hardness removal in modified induced crystallization softening [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122729.
- [9] 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 Z C, HUANG T L, HU R Z, 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).
- [10] NIELSEN M H, ALONI S, DE YOREO J J. In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways [J]. *Science*, 2014, 345 (6201): 1158-1162.
- [11] HU R Z, HUANG T L, WANG T W, et al. Application of chemical crystallization circulating pellet fluidized beds for softening and saving circulating water in thermal power plants [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(22): 4576.

作者简介:岳耀旭(2001—),男,山东济宁人,硕士研究生,研究方向为化学结晶除污技术。

E-mail:yueyaoxu_01@163.com

收稿日期:2024-12-04

修回日期:2025-01-03

(编辑:刘贵春)