

试验研究

# 降低生活污水中硬度与碱度的试验研究

杨建超

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

**摘要:**为了使东滩煤矿生活污水二级生化处理后的出水满足循环冷却水水质要求,采用药剂法进行试验研究,通过投加 NaOH 降低钙硬度和投加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 降低甲基橙碱度。试验结果表明:二级生化出水中的钙硬度、甲基橙碱度、pH 分别为 401.10 mg/L、237.50 mg/L、7.64,投加 110 mg/L 的 NaOH,经充分搅拌反应并过滤掉水中的沉淀物后,钙硬度、甲基橙碱度、pH 分别为 233.00 mg/L、195.00 mg/L、9.32;再投加 17.64 mg/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,甲基橙碱度、pH 分别降为 177 mg/L、8.42,达到《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2007)中再生水水质要求。

**关键词:**生活污水;药剂法;硬度;碱度;循环冷却水

**中图分类号:**X703      **文献标识码:**A      **文章编号:**1006-8759(2017)05-0020-03

## EXPERIMENTAL STUDY ON REAGENT METHOD FOR REMOVING CALCIUM HARDNESS OF DOMESTIC SEWAGE

YANG Jian-chao

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:**To make secondary treatment effluent of Dongtan coal mine domestic sewage satisfy recirculating cooling water quality, calcium hardness and methyl orange alkalinity were respectively reduced by adding NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the advanced treatment segment. The results indicate at the dosage of 110mg/L NaOH, after full agitation and filtering out deposits, the calcium hardness, methyl orange and pH respectively reached 233mg/L, 195mg/L and 9.32 with the corresponding influent indices of 401.1mg/L, 237.50mg/L and 7.64. After this, at the dosage of 17.64mg/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, methyl orange alkalinity and pH respectively reached 177mg/L and 8.42. The effluent quality finally met the reclaimed water quality demands about code for design of industrial recirculating cooling water treatment (GB50050-2007).

**Key words:** domestic sewage; reagent method; calcium hardness; alkalinity; recirculating cooling water.

我国作为煤炭生产和消费大国,2015年,煤炭占一次能源消费的比重为64.4%,煤炭生产企业在国民经济中占有重要地位,但是煤炭生产过程中不可避免的要产生污水,为了最大限度减少

煤炭生产对当地环境造成的损害,矿区污水的深度处理及利用是必不可少的途径之一<sup>[1]</sup>。由于东滩煤矿位于南水北调工程的核心区域,因此当地环保局要求矿区外排的污水必须达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)类要求<sup>[2]</sup>。其生活污水经深度处理达标后外排,白白浪费了大量水资源;而同时东滩煤矿坑口电厂的生产过程中需要

大量的循环冷却水,因此将生活污水回用作为坑口电厂的循环冷却水补充水,不仅减少了对当地环境的损害,而且保证了相关产业的正常发展,有利于煤矿企业的可持续发展<sup>[3]</sup>。

东滩煤矿生活污水深度处理工艺为:二级处理+同步生物氧化池(SBOT)+澄清池+过滤,生活污水经深度处理后出水中的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、悬浮物、浊度、氨氮等指标已经达到《工业循环冷却水处理设计规范》中的再生水水质标准,只有钙硬度、甲基橙碱度两项指标没有达到规范要求,即钙硬度 $<250\text{ mg/L}$ 、甲基橙碱度 $<200\text{ mg/L}$ 。采用离子交换法、反渗透等膜法去除水中的硬度,不仅投资大,而且水处理成本很高<sup>[4]</sup>。根据东滩煤矿生活污水深度处理工艺及水质特点,决定采用药剂法去除水中的钙硬度及甲基橙碱度,这样可以最大限度利用原有处理设施,不需要新增处理构筑物,降低工程投资和运行成本。本文对比了 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种药剂对于生活污水中钙硬度的去除效果,经过技术经济比较后选定 $\text{NaOH}$ 作为投加药剂去除水中钙硬度,投加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节出水 $\text{pH}$ 并去除甲基橙碱度,最后出水完全达到《工业循环冷却水处理设计规范》<sup>[5]</sup>中的再生水水质标准。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验水质

试验水质选用东滩煤矿生活污水处理厂二级处理出水,水质指标详见下表:

表1 二级处理出水水质

项目	pH	钙硬度	甲基橙碱度
范围	7.55~8.01	388.00~406.00	217.50~250.00

表中钙硬度及甲基橙碱度均以 $\text{CaCO}_3$ 计

### 1.2 试验仪器及药剂

PHS-3C型PH计(上海雷磁);TG328(S)分析天平(上海天平仪器厂)。氢氧化钠( $\text{NaOH}$ );氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ );硫酸(98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),以上药剂全部为分析纯药剂。定量分析滤纸(中速、 $d=11\text{cm}$ )。

### 1.3 试验方法

试验中水中钙硬度的测定采用国标“水质钙的测定 EDTA 滴定法”(GB/T 7476-1987)<sup>[6]</sup>,甲基橙碱度的测定采用国标“工业循环冷却水总碱及酚酞碱度的测定”(GB/T 15451-2006)<sup>[7]</sup>。

第一步:试验开始先取二级生化出水 50 L,测

定水中的 $\text{pH}$ 、钙硬度、甲基橙碱度,然后取样 15 份,每份 1 L,分别投加 20、30、40……120、140、160、180、200 mg 的 $\text{NaOH}$ ,充分搅拌后静置 30 min,然后分别取上清液 100mL 通过定量滤纸过滤,分别测定每份滤液的 $\text{pH}$ 、钙硬度、甲基橙碱度。以上步骤完成后,再用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 重复以上试验,加药量变为 40、60、80……260、280、300 mg。

第二步:通过以上试验过程,比较去除效果后选定其中一种药剂作为去除钙硬度的药剂,并确定最佳投加量,然后再取其 500 mL 上清液过滤(第一步中最佳投加量水样),向其中投加 0.10 mol/L 的硫酸溶液,每次 0.2 mL,每投加一次测定其 $\text{pH}$ 值并计算其甲基橙碱度,直至 $\text{pH}$ 降为 4.30 为止,最后根据 $\text{pH}$ 值及甲基橙碱度计算值,选定 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的最佳投加量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对钙硬度的去除效果

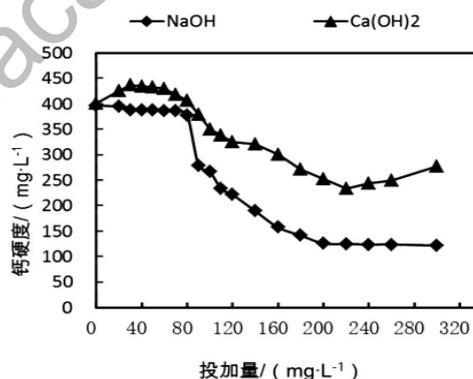
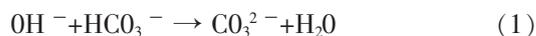


图1 碱剂投加量与钙硬度的关系

采用药剂法去除水中的钙硬度的去除机理大体相同,都是基于溶度积原理,借助化学药剂把钙盐转化成 $\text{CaCO}_3$ 沉淀而去除。投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH}$ 都要经过以下两步反应,但是投加过量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 容易残留过量 $\text{Ca}^{2+}$ ,反而增加了钙硬度,而投加过量 $\text{NaOH}$ 不会增加钙硬度<sup>[8]</sup>。



由图1可知,东滩煤矿生活污水中的钙硬度可以通过投加 $\text{NaOH}$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 降至 $250\text{ mg/L}$ 以下,但是投加 $220\text{ mg/L}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后钙硬度只能由 $401.10\text{ mg/L}$ 降至 $233.10\text{ mg/L}$ ,去除率为 $41.88\%$ ,此后再加大 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的投加量,水中的钙硬度

开始上升;而投加 110 mg/L 的 NaOH 后钙硬度即可由 401.10 mg/L 降至 233.00 mg/L, 去除率为 41.90%, 如果投加 200 mg/L 的 NaOH 钙硬度可降至 126.00 mg/L, 去除率为 68.25%, 继续加大 NaOH 的投加量时, 钙硬度基本维持不变。从去除效果来看, 投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  去除率较低, 虽然钙硬度可以降低至 250 mg/L 以下, 但是最低只能到 233.10 mg/L, 如果原水水质有波动无法保证处理效果; 投加 NaOH 对于降低东滩煤矿生活污水中的钙硬度效果更好, 可以达到更高的去除率, 最低可降至 126 mg/L, 即使原水水质有波动也可以通过增大加药量保证出水钙硬度达标, 因此选择 NaOH 作为降低东滩煤矿生活污水钙硬度的投加药剂。投加 110 mg/L 的 NaOH 已经使钙硬度满足规范要求, 虽然投加更多的 NaOH 可以大幅降低钙硬度, 但这样会增加处理成本, 因此 110 mg/L 可作为最佳投加量。

从水厂的实际运行维护方面来说, 投加熟石灰也存在一些不足: ①熟石灰中的杂质较多, 易堵塞投加泵和溶药池; ②产生的污泥量较多, 增加了沉淀池的排泥频率和后续污泥处置负担; ③熟石灰使用过程中会产生大量粉尘, 污染工作环境, 也容易造成人员伤害<sup>[9]</sup>。如果投加 NaOH 的话, 可以直接采购 50% 浓度的液体 NaOH, 从而避免了运行过程中的堵塞问题, 而且不会污染工作环境, 同时降低了设备维护成本和工人劳动强度<sup>[10]</sup>。虽然投加 NaOH 成本略高于熟石灰, 但从运行方便和维护简单方面来说投加 NaOH 会是更好的选择。

## 2.2 pH 与甲基橙碱度的变化

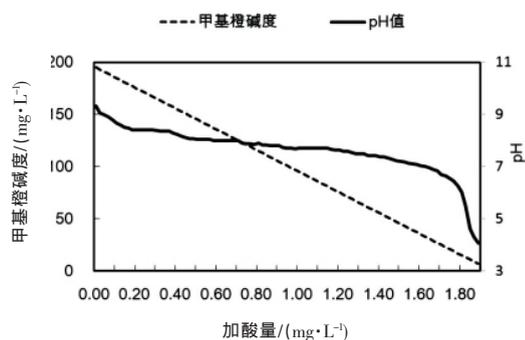


图2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  投加量与甲基橙碱度、pH 的关系

甲基橙碱度也叫总碱度, 代表了水中能与强酸中和的碱性物质总量, 东滩煤矿生活污水处理后 pH 在 7~8 之间, 水中主要为  $\text{HCO}_3^-$  碱度<sup>[11]</sup>, 在投加 110 mg/L 的 NaOH 去除钙硬度的时候, 水中

$\text{HCO}_3^-$  部分转化为  $\text{CaCO}_3$  沉淀去除, 水中碱度仍以  $\text{HCO}_3^-$  为主, 并且含部分  $\text{OH}^-$  碱度, 在此过程中甲基橙碱度由 237.50 mg/L 降为 195.00 mg/L, pH 由 7.64 升高为 9.32, 此时投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH、去除碱度的反应为下面两式。

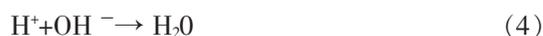


图 2 为生活污水投加 110 mg/L 的 NaOH 反应沉淀后, 过滤液通过投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH、去除碱度的过程, 由于试验过程取样测定甲基橙碱度会消耗水样, 所以甲基橙碱度曲线为理论计算值。开始时过滤液 pH 为 9.32、甲基橙碱度为 195.00 mg/L, 由图可知 pH 从最初的 9.32 降到 8.42 需投加 0.18 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  即 17.64 mg/L, 水中碱性物质消耗了 0.18 mmol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 表示污水的甲基橙碱度降低了 18.00 mg/L, 变为 177.00 mg/L, 增大  $\text{H}_2\text{SO}_4$  投加量至 0.38 mol/L 时生活污水 pH 降为 8.30, 甲基橙碱度降为 159 mg/L, 此后继续投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时由于污水含有  $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$  缓冲体系<sup>[12]</sup>, pH 变化比较缓慢, 下降曲线比较平缓, pH 降为 6.50 共需投加 1.74 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 随后 pH 开始快速减小, 投加 1.90 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时 pH 降为 4.30, 甲基橙碱度计算值为 5.00 mg/L。投加 0.18 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时生活污水 pH、甲基橙碱度都达到了规范要求的指标, 继续加大投加量会大大增加加酸成本, 因此确定 0.18 mmol/L 作为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的最佳投加量。

## 3 结论

通过投加 NaOH 或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  都可以降低东滩煤矿生活污水中的钙硬度和甲基橙碱度, 只是投加 NaOH 对钙硬度去除效果更好, 去除率更高, 可以有效保证处理效果。虽然 NaOH 对于甲基橙碱度的去除率不高, 但是可以通过后续的投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  降低 pH、去除甲基橙碱度, 保证去除效果。因此最终确定投加 NaOH 作为去除钙硬度的处理药剂。

通过投加 110 mg/L 的 NaOH, 17.64 mg/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 东滩煤矿生活污水中的钙硬度、甲基橙碱度可降低到 233.00 mg/L、177 mg/L, 此时 pH 为 8.42, 出水水质满足《工业循环冷却水处理设计规范》中的再生水水质标准。

通过投加 NaOH 降低东滩煤矿生活污水中的  
(下转第 7 页)

同作用的结果。对于春夏两季,序列本身的长程相关性对多重分形特征的影响比较大;而对于秋冬两季,波动的胖尾分布对多重分形特征的贡献比较大。

MF-DFA 可以有效地分析时间序列的标度不变性和多重分形特征,对于描述大气污染物时间序列的动力学变化具有现实意义,为大气污染物的非线性研究提供了一种新的途径。以上结论对于上海市 PM<sub>2.5</sub> 时间序列的非线性研究提供重要的理论依据,对充分认识上海市 PM<sub>2.5</sub> 的动力学演变具有十分重要的意义。

### 参考文献

- [1] 李名升,任晓霞,于洋,等. 中国大陆城市 PM<sub>2.5</sub> 污染时空分布规律[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3):641-650.
- [2] 杨云,付彦丽. 基于 T-S 模型模糊神经网络的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度预测[J]. 陕西科技大学学报, 2015(6):162-166.
- [3] Mandelbrot B B. Fractals: Form, Chance, and Dimension [M]. New York: W.H. Freeman and Company, 1997
- [4] 魏宇,黄登仕. 基于多标度分形理论的金融风险测度指标研究[J]. 管理科学学报, 2005, 8(4):50-59.
- [5] Breslin M C, Belward J A. Fractal dimensions for rainfall time series [J]. Mathematics & Computers in Simulation, 1999, 48 (4-6): 437-446.
- [6] Rodriguez Iturbe I, Marani M, Rigon R, et al. Self-organized river basin landscapes: Fractal and multifractal characteristics [J]. Water Resources Research, 1994, 30(12):3531-3539.
- [7] 史凯,刘春琼,艾南山. 上海市空气质量变化的多重分形分析[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9):60-64.
- [8] Kantelhardt J W, Zschiegner S A, Koscielny-Bunde E, et al. Multifractal Detrended Fluctuation Analysis of Nonstationary Time Series [J]. Physica A Statistical Mechanics & Its Applications, 2002, 316(1-4):87-114.
- [9] Kantelhardt J W, Koscielny-Bunde E, Rybski D, et al. Long-term Persistence and Multifractality of Precipitation and River Runoff Records [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2006, 111(D1):93-108.
- [10] Kantelhardt J W, Rybski D, Zschiegner S A, et al. Multifractality of River Runoff and Precipitation: Comparison of Fluctuation Analysis and Wavelet Methods[J]. Physica A Statistical Mechanics & Its Applications, 2003, 330(1-2):240-245.
- [11] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature [M]. New York: W.H. Freeman and Company, 1982
- [12] 苑莹,庄新田. 基于多重分形的金融市场复杂性分析及应用[M]. 北京:中国经济出版社, 2012.
- [13] 徐小丽,郑婷婷. PM<sub>2.5</sub> 变化趋势的联合多重分形分析[J]. 合肥学院学报(自科版), 2014, 24(3):26-30.
- [14] Shi K. Multifractal Processes and Self-Organized Criticality of PM<sub>2.5</sub> during a Typical Haze Period in Chengdu, China [J]. Aerosol & Air Quality Research, 2015, 2015(3).
- [16] 张琛,倪志伟,姜婷. 基于 WPTMM 的 PM<sub>2.5</sub> 与气象条件关系的联合多重分形分析[J]. 系统工程理论与实践, 2015, 35(8):2166-2176.
- [17] 钱鹏,鲁凤,龚晗,等. 上海市 2000-2012 空气污染变化特征及 R/S 分析[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2014, 13(4):40-43.

(上接第 22 页)

钙硬度和甲基橙碱度,水处理药剂成本比投加 Ca(OH)<sub>2</sub> 略高,但是投加 NaOH 比投加 Ca(OH)<sub>2</sub> 操作更方便,工作环境更好,降低了设备维护成本和工人劳动强度,因此投加 NaOH 法可以作为去除钙硬度的重要方法之一。

### 参考文献

- [1] 程功林,高亮,陈永春,等. 煤矿工业广场生活污水再生利用试验研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(3):88-90.
- [2] 范华,韩少华,周如禄. 东滩煤矿水资源梯级利用处理工艺及模式研究[J]. 能源环境保护, 2011, 25(4):44-47.
- [3] 周如禄,宁静,毛维东. 矿区生活污水深度处理后作电厂用水应用研究[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(7):1-2,37.
- [4] 肖艳,周如禄,郭中权. 石灰法降低矿井水硬度设备的研制与应用[J]. 煤炭科学技术, 2009, 30(8):1-3.
- [5] GB50050-2007, 工业循环冷却水处理设计规范[S].
- [6] GB/T 7476-1987, 水质 钙的测定 EDTA 滴定法[S].
- [7] GB/T 15451-2006, 工业循环冷却水 总碱及酚酞碱度的测定[S].
- [8] 胡瑞柱,黄廷林,杨尚业. 石灰法与氢氧化钠法去除地下水源硬度试验对比研究[J]. 给水排水, 2016, 42(7):29-35.
- [9] 王更国,徐伟志,刘山彪,等. 韶钢生活水厂投加 NaOH 替代石灰工艺的技术改造[J]. 中国给水排水, 2007, 23(18):24-27.
- [10] 周如禄,郭中权,杨建超. 生活污水深度处理后作电厂循环冷却水试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1):152-156.
- [11] 宋丰明. 石灰混凝法去除尾水中碱度及有机物试验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2006:1-65.
- [12] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京:南京大学出版社, 1993.