



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202207055 中图分类号 X703 文献标识码 A

崔明启, 董翔宇, 徐新华, 等. 基于碳酸钙条件溶度积理论的造纸废水好氧曝气除钙[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 453-460. [CUI Mingqi, DONG Xiangyu, XU Xinhua, et al. Calcium removal by aerobic aeration of papermaking wastewater based on  $\text{CaCO}_3$  conditional solubility product theory[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 453-460.]

# 基于碳酸钙条件溶度积理论的造纸废水好氧曝气除钙

崔明启<sup>1</sup>, 董翔宇<sup>1</sup>, 徐新华<sup>1</sup>, 沈海涛<sup>2</sup>, 方剑其<sup>2</sup>, 程丽华<sup>1,3,✉</sup>

1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 浙江景兴纸业股份有限公司, 嘉兴 314214; 3. 浙江大学膜与水处理技术教育部工程研究中心, 杭州 310058

**摘要** 造纸废水中较高的钙离子浓度会对废水处理带来很大挑战, 为实现造纸废水中钙的有效快速去除, 首先用条件溶度积理论分析了造纸废水钙离子浓度过高但不能及时有效沉淀的原因, 然后结合模拟溶液和好氧原水曝气实验, 探讨了造纸废水好氧段曝气除钙的 pH 变化机理, 最后根据曝气过程中条件溶度积的变化情况探索了钙离子沉淀的有利条件。结果表明, 好氧原水的碳酸钙条件浓度积  $P_s$  最大, 最接近理论计算曲线, 好氧原水的钙沉淀趋势最明显且最容易沉淀。对好氧原水直接曝气可以促进碳酸钙沉淀, pH 呈现出先上升后下降再上升的趋势, 这是脱除  $\text{CO}_2$  气体提高溶液碱性 with 溶液中生成碳酸钙沉淀增加酸性互相竞争的结果。条件溶度积计算表明, pH 为 7.5~8.5 时碳酸钙条件溶度积处于较低值, 溶解度最小, 该条件有利于钙的沉淀去除。

**关键词** 造纸废水; 好氧曝气; 除钙; 条件溶度积; 钙沉淀

由于碳酸钙在造纸工艺中的大量应用, 造成了造纸废水的钙离子含量高的特征, 这给造纸废水的处理带来了不小的挑战。高浓度的钙离子对造纸工艺的厌氧、好氧以及深度处理等阶段均会带来不利影响, 如导致厌氧污泥钙化<sup>[1-2]</sup>, 阻碍污泥与外界环境传质, 影响废水生化处理效果<sup>[3-4]</sup>; 造成好氧污泥絮凝体增大, 剩余污泥产量增多, 抑制污泥活性, COD 去除率下降<sup>[5-6]</sup>; 在膜表面产生粒径较小的无机颗粒物导致膜污染, 影响膜的使用寿命, 增加处理成本<sup>[7-8]</sup>。

目前除钙技术有物理法、化学法, 生物法等。物理法主要有离子交换法、吸附法和膜分离法; 化学法主要有化学沉淀法和电化学法; 生物法主要是指生物矿化除钙。物理法除钙主要面临着除钙容量低, 选择性较差等不利因素; 化学法是目前应用最为广泛的除钙方法, 但对除钙药剂的添加量有严格的要求<sup>[9-10]</sup>; 生物法主要是利用自然界生物矿化机理, 利用微生物代谢产生脲酶催化分解尿素水解产生碳酸根离子, 进而与钙离子结合生成碳酸钙沉淀<sup>[11]</sup>, 但生物法除钙工艺会带来氨氮含量超标等问题<sup>[12]</sup>。

应用最广的化学沉淀法除钙的原理是溶度积理论, 但在实际废水处理中, 理论与实际出入很大, 有学者研究碳酸钙的结晶析出问题时也发现, 碳酸钙结晶过程存在着一个过饱和状态, 在该

收稿日期: 2022-07-12; 录用日期: 2023-01-10

基金项目: 港口特征污水高效处理与水资源集约节约利用关键技术及系统研究 (2022YFC3203403); 平原河网地区污染源深度削减成套技术与综合示范 (2017ZX07206-002); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (226-2022-00020)

第一作者: 崔明启 (1997—), 男, 硕士, [cumingqi@zju.edu.cn](mailto:cumingqi@zju.edu.cn); ✉通信作者: 程丽华 (1974—), 女, 博士, 副教授, [chenglihua@zju.edu.cn](mailto:chenglihua@zju.edu.cn)

状态下并无沉淀生成<sup>[13]</sup>。为解决理论与实际的差异问题,预测水处理中碳酸钙的最小溶解度,有学者提出了碳酸钙条件溶度积的概念<sup>[14]</sup>。条件溶度积是利用化学平衡和数学方法进行推导,在某一温度下考察水中所能存在的难溶电解质的溶质组成,比实际的溶度积常数要大,但还未见用于指导实践。本研究对嘉兴某造纸厂废水处理工艺好氧段实际水样进行研究,结合造纸废水好氧原水高钙浓度、高无机碳含量的特点,并利用条件溶度积理论,探究了不添加化学药剂直接通过物理曝气进行除钙的可行性;考虑在好氧池之前增设曝气除钙工艺,进行曝气除钙实验研究,探寻了条件溶度积应用于实践指导的可能性,以期为造纸废水好氧段除钙工艺的改进提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 水质分析方法

本研究以嘉兴某造纸厂废水处理单元水样为研究对象,如图1所示,对废水水质成分进行检测分析,pH和温度采用梅特勒pH计(METTLER TOLEDO公司生产)进行测定,TDS采用便携式电导率仪进行测定。 $\text{Ca}^{2+}$ 的质量浓度采用EDTA滴定法(GB 7476-87)进行测定,无机碳(IC)质量浓度通过总有机碳分析仪(TOC-VCPH,日本岛津公司)测定。水样中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等阴离子质量浓度采用离子色谱(ICS-1000)进行测定, $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子质量浓度采用原子吸收法(AA6800,日本岛津公司)进行测定。

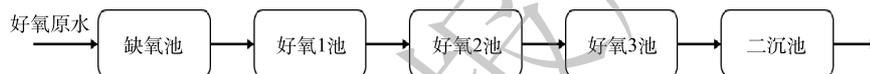


图1 嘉兴某造纸厂废水好氧段处理流程图

Fig. 1 Aerobic treatment of wastewater from a paper mill in Jiaxing

### 1.2 曝气实验方法

对实验室模拟溶液和造纸厂好氧原水(厌氧段出水)分别在曝气柱中进行曝气实验,研究曝气对钙离子的去除效果。曝气柱为有机玻璃柱,柱高1 m,内径10 cm,底部用曝气石曝气,溶液体积为2 L。采用电磁泵进行曝气,曝气流量为 $2 \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1})$ 。结合好氧原水中的钙离子含量,在曝气实验中设置钙离子质量浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,IC的浓度梯度为240、360、480和 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

模拟溶液采用配制好的1 L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液和1 L  $\text{CaCl}_2$ 溶液混合而成,IC浓度梯度的设置通过改变混合液中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的量来控制。实验开始时,先将两溶液混合,每隔5 min测定1次pH,并取样测 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度,当pH趋于稳定,且 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度不再显著下降时,开始对混合溶液进行曝气,继续测定pH和 $\text{Ca}^{2+}$ 的变化。另对2 L好氧原水在相同条件下进行曝气,测定曝气过程中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度和pH的变化。

### 1.3 溶度积与条件溶度积

难溶电解质溶解平衡时的平衡常数为溶度积常数,简称溶度积。据此,常通过溶液中过饱和度的计算来判断沉淀是否达到完全,过饱和度的定义是离子浓度积与溶解平衡常数之比,碳酸钙的过饱和度根据式(1)<sup>[15]</sup>计算。碳酸钙条件溶度积可定义为碳酸钙溶解平衡时总碳浓度与总钙浓度的乘积(式(2)),总钙和总碳浓度分别根据式(3)和式(4)计算。

$$S = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_s} \quad (1)$$

其中: $S$ 是碳酸钙的过饱和度; $C_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 分别为 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $K_s$ 为方解石的溶度积,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $K_s=8.7 \times 10^{-9}$ 。当 $S < 1$ 时,没有沉淀生成; $S=1$ 时,为溶解平衡状态;当 $S > 1$ 时,有沉淀生成。

$$P_s = C_{\text{Ca}} C_{\text{C}} \quad (2)$$

$$C_{Ca} = C_{Ca^{2+}} + C_{CaOH^+} + C_{CaHCO_3^+} + C_{CaCO_3^0} \quad (3)$$

$$C_C = C_{CaHCO_3^+} + C_{CaCO_3^0} + C_{H_2CO_3} + C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}} \quad (4)$$

式中： $P_s$ 为碳酸钙条件溶度积； $C_{Ca}$ 为溶液中所含有 Ca 元素的物质组分的浓度之和， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_C$ 为溶液体系中所含有 C 元素的物质组分的浓度之和， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

根据化学反应方程式及相应平衡常数  $K$  值，将式 (2) 中右侧的两项用  $C_{H^+}$  ( $H^+$  浓度) 和  $C_{H_2CO_3}$  ( $H_2CO_3$  浓度) 表示，根据亨利定律可推导得出  $P_s$  的数学表达式，在特定条件下将其转换成只和 pH 有关的函数。设  $x = \text{pH}$ ，则  $C_{H^+} = 10^{-x}$ ，代入以上表达式可得式 (5)。

$$P_s = \left[ P_{CO_2} \times 10^{-1.5} \left( 1 + 10^{x-6.37} + 10^{2x-16.69} \right) + 10^{3.26-x} + 10^{-6.1} \right] \times \left[ \frac{10^{9.71-2x}}{P_{CO_2}} \left( 1 + 10^{x-12.51} \right) + 10^{3.26-x} + 10^{-6.1} \right] \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 造纸厂废水水质与钙沉淀趋势分析

对嘉兴某造纸厂废水好氧处理单元 (图 1) 的水质进行取样分析，结果如表 1 所示。

对好氧原水中阳离子  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  及阴离子  $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$  的质量浓度进行了测定，结果发现阳离子中  $Ca^{2+}$  的质量浓度最高，为  $554.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其次是  $Na^+$ ，为  $366.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $K^+$  为  $64.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $Mg^{2+}$  为  $27.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。各阴离子分别为： $252.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $Cl^-$ 、 $33.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $NO_3^-$ 、 $20.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $SO_4^{2-}$ 、 $6.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $PO_4^{3-}$ 。

由表 1 可以看出，好氧原水的 pH 约为 7，经过好氧单元的沿程处理，pH 逐渐上升，温度保持在  $29\text{ }^\circ\text{C}$  左右，TDS 和 IC、 $Ca^{2+}$  的含量均有所下降。实际工艺中  $Ca^{2+}$  质量浓度的下降主要发生在好氧处理前段，在几个好氧池中  $Ca^{2+}$  和 IC 的质量浓度略有波动。之前的研究 [16] 表明，造纸废水中钙离子主要通过形成  $CaCO_3$  的形式而去除。但实际结果表明 IC 和  $Ca^{2+}$  含量的减少若以物质的量浓度来计，并不是按照 1:1 的比例，这表明 Ca 离子去除过程中伴随着 IC 形式的转化。查阅该厂相关资料得知，厌氧塔中  $CO_2$  分压约占 30%。根据碳酸的一级、二级解离常数以及水的平衡常数进行理论推导，可以得到理想体系中不同 pH 条件下碳酸的组分分布，结果如图 2 所示。结合好氧处理段 pH 为 7.13 可知，造纸厂的厌氧出水中 IC 主要以  $HCO_3^-$  的形式存在，且含有丰富的溶解性  $CO_2$ ，在好氧曝气的过程中，水中的  $CO_2$  被吹脱至空气中，pH 有所上升，同时  $HCO_3^-$  大量转化为  $CO_3^{2-}$ ，与水中游离的  $Ca^{2+}$  结合，生成  $CaCO_3$  沉淀，而这是造成好氧颗粒污泥团聚以及剩余污泥产量大的重要原因之一。根据表 1 中好氧原水的水质指标，其无机碳的含量为  $412.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，碱度为  $34.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而钙的含量为  $554.0$

表 1 好氧处理单元水质情况

Table 1 Characteristic of wastewater in the aerobic treatment unit

取样点	pH	TDS/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$T/^\circ\text{C}$	IC/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$Ca^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
好氧原水	7.13	2 263	29.3	412.9	554.0
缺氧池	7.70	1 935	28.9	240.7	289.4
好氧1池	7.93	1 743	29.0	237.2	314.1
好氧2池	7.94	1 610	29.0	198.8	283.3
好氧3池	7.95	1 552	29.4	206.6	328.7
好氧出水	8.01	1 544	29.0	193.2	283.0
二沉池	7.97	1 585	29.2	96.5	163.9

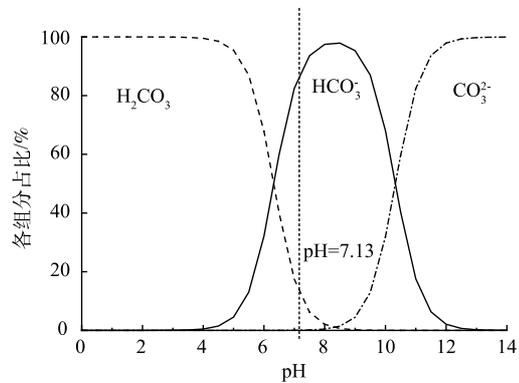


图 2 “ $H_2CO_3-HCO_3^-CO_3^{2-}$ ”随 pH 变化的组分分布图  
Fig. 2 Composition distribution diagram of “ $H_2CO_3-HCO_3^-CO_3^{2-}$ ” varying with pH

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $13.85\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 碱度条件满足曝气除钙要求。因此, 考虑在好氧池前增设曝气除钙池, 根据原水水质条件直接进行曝气除钙工艺。在曝气的过程中, 原水中碱度中的部分  $\text{HCO}_3^-$  逐渐转化为  $\text{CO}_3^{2-}$ , 与水中  $\text{Ca}^{2+}$  结合从而实现钙的沉淀与去除。

由表2可以看出, 好氧原水中含量最多的无机阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$ , 除 IC 外含量最高的无机阴离子为  $\text{Cl}^-$ , 由于离子效应的关系, 其他无机离子的存在也可能会对碳酸钙的溶解度产生影响。有研究<sup>[17]</sup>表明, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  存在的条件下,  $\text{CaCO}_3$  的溶解度会有所增加, 但造纸废水好氧原水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量极低, 这一影响可以忽略不计。

## 2.2 模拟废水与实际废水好氧曝气除钙

好氧原水中 IC 含量较高, 且主要以  $\text{HCO}_3^-$  的形式存在, 在好氧曝气池的处理中, 废水中 IC 和  $\text{Ca}^{2+}$  含量经过好氧 1 池后显著下降, pH 在好氧处理段有所上升。有研究<sup>[18-20]</sup>表明, 脱除废水中的  $\text{CO}_2$  可以提高 pH, 本文进一步研究了通过曝气手段直接去除废水中钙离子的可行性。猜想通过对好氧原水进行曝气脱除  $\text{CO}_2$ , 改变水体 pH, 促进  $\text{HCO}_3^-$  向  $\text{CO}_3^{2-}$  转化, 进而与水中游离的  $\text{Ca}^{2+}$  结合生成  $\text{CaCO}_3$ 。在实验室条件下对模拟废水和实际废水分别进行了曝气实验, 并对实验过程中的 pH、 $\text{Ca}^{2+}$  含量进行测定, 结果如图3所示。

由图3可知, 对模拟溶液而言, 在溶液混合约 20 min 后 pH 降至一定值,  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度变化缓慢, 认为此时钙的自然沉淀已达到饱和。在第 25 min 时对模拟溶液进行曝气, 曝气后模拟溶液的 pH 迅速上升,  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度进一步下降, 一段时间后两者变化均趋缓。这说明曝气可以促进钙的沉淀, 且 IC 含量越高, 钙的沉淀效果越好。曝气开始的 20 min 内, 好氧原水中  $\text{Ca}^{2+}$  的去除速率基本与  $\text{IC}=360\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟溶液相同。但随着曝气时间的延长, 在 IC 为  $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $360\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟溶液中, 由于 IC 不足导致  $\text{Ca}^{2+}$  无法进一步沉淀, 导致其质量浓度维持在一定值; 在 IC 为  $480\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟溶液中, 由于 IC 足量或过量导致  $\text{Ca}^{2+}$  很快沉淀完全, 其质量浓度达到检测下限, 去除率几乎达到 100%; 而好氧原水中的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度则没有稳定下来, 反而是随着曝气的进行稳步持续下降。

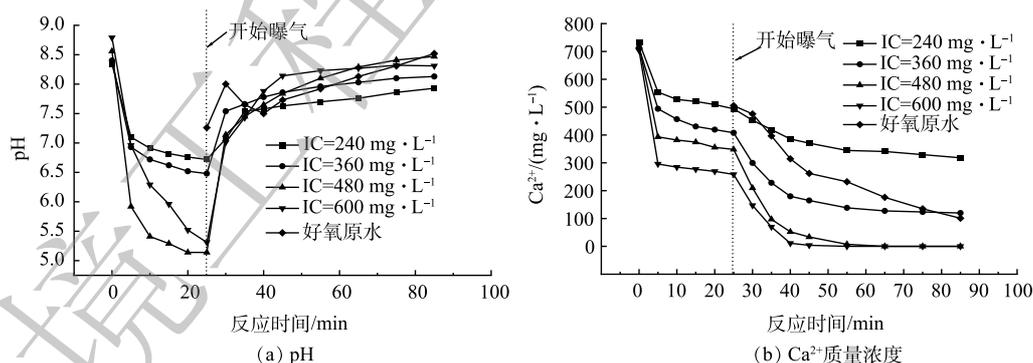


图3 IC浓度对pH和 $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度随的影响

Fig. 3 Effect of IC concentration on the changes in pH and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the simulated solution and aerobic raw water during aeration time

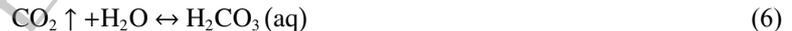
好氧原水曝气过程中的 IC 与  $\text{Ca}^{2+}$  的含量如表2所示。可以看出, 好氧原水中 IC 含量较高, 曝气 60 min 后, 原水中的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度由  $554\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $97.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此时 IC 仍有  $156.846\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 好氧原水中的 IC 值完全满足沉淀  $\text{Ca}^{2+}$  所需的 IC 含量。在足够长的曝气时间下, 理论上可将钙完全沉淀。

值得注意的是, 好氧原水曝气过程中 pH 的变化与模拟溶液中有所不同。模拟溶液在曝气后

pH一直上升, 但好氧原水中的 pH 则呈先上升后下降再上升的变化趋势, 推测这是由于原水体系属于碳酸钙的过饱和溶液所致。

### 2.3 实际废水好氧曝气过程中 pH 变化机理

好氧原水实际曝气过程中 pH 和  $\text{Ca}^{2+}$  的变化情况如图 4 所示。造纸厂好氧原水中富含饱和的溶解性  $\text{CO}_2$ , 从而导致曝气过程中 pH 变化呈先上升后下降再上升的趋势。根据 pH 变化趋势, 将曝气全过程分为 A、B、C 阶段。由于好氧原水 pH 为中性, 溶液中无机碳的存在形式主要以  $\text{HCO}_3^-$  为主,  $\text{CO}_3^{2-}$  含量较低。在 A 阶段, 曝气刚开始时, pH 急剧上升。这是在  $\text{CO}_2$  饱和溶液中  $\text{CO}_2$  大量脱除所致, 即式 (6) 和式 (7) 均向左移动。在 B 阶段, 当 pH 不断升高, 式 (8) 开始向右移动, 水溶液中钙离子与碳酸根相结合, 此时发生碳酸钙的大量沉淀 (式 (9))。钙离子的大量沉淀会导致式 (8) 进一步向右移动, 从而溶液中  $\text{H}^+$  增多, 导致 pH 短暂降低。这里需要指出的是, pH 短暂降低的过程中曝气仍在进行, 式 (6) 和式 (7) 所示反应仍在向左进行, 只不过式 (7) 左移产生的  $\text{OH}^-$  被式 (8) 右移产生的大量  $\text{H}^+$  中和, 最后表现为  $\text{H}^+$  含量升高, pH 降低。pH 短暂降低的过程即为碳酸钙沉淀大量生成的过程。



在 C 段, 经过一定时间的碳酸钙大量沉淀后, 钙含量下降到一定程度, 钙的沉淀速率减缓, 此时随着曝气的不断进行, 反应体系中式 (6) 和式 (7) 的左移作用逐渐超过了式 (8) 的右移效应, 此时再次表现为 pH 上升, 溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  含量增多, 碳酸钙进一步沉淀。在整个曝气除钙过程中, 总反应方程式如式 (10) 所示。



由上述分析结果可见, 对好氧原水进行曝气除钙的过程是碳酸钙过饱和溶液中  $\text{CO}_2$  释放和  $\text{CaCO}_3$  沉淀生成的过程, 曝气过程中 pH 先上升后下降再上升的变化趋势是脱除  $\text{CO}_2$  气体提高溶液碱性和生成碳酸钙沉淀增加溶液酸性 2 个过程互相竞争的结果。这一结果也与徐敬等 (2004) 在研究碳酸钙过饱和溶液的结晶析出过程中测得的 pH 变化趋势相一致, 碳酸钙的结晶析出伴随有  $\text{CO}_2$  气体向大气中的释放。

综上所述, 无论是模拟废水还是实际废水, 曝气操作均能促进钙的进一步沉降。钙去除的首要限制因素是 IC 含量, 在 IC 不足的情况下很难进一步除钙; 而实际废水中 IC 含量丰富, 且含有

表 2 好氧原水曝气过程中的 IC 与  $\text{Ca}^{2+}$  含量

Table 2 Concentration of IC and  $\text{Ca}^{2+}$  in the aerobic raw water during aeration time  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

时间/min	IC	$\text{Ca}^{2+}$
0	412.92	554.0
10	265.92	343.6
20	263.04	295.2
30	228.36	212.8
60	156.84	97.2
90	126.00	52.4

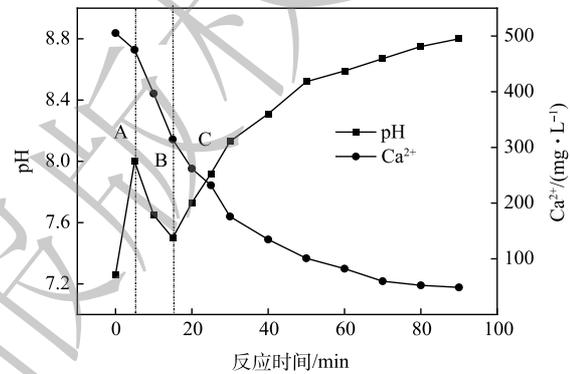


图 4 好氧原水中 pH 与  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度随曝气时间的变化情况

Fig. 4 The pH and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration of aerobic raw water during aeration time

溶解性  $\text{CO}_2$ ，对其进行曝气，可以改变水体 pH，促进  $\text{CO}_3^{2-}$  的生成，进而加快  $\text{Ca}^{2+}$  的去除。

#### 2.4 条件溶度积对曝气除钙的理论指导意义

条件溶度积  $P_s$  的实际意义是量化了一定条件下水体中所有形式的 Ca 和所有形式的 IC 的共存能力的大小， $P_s$  越大，水中所能存在的 Ca 和 IC 就越多，亦可以说， $\text{CaCO}_3$  的溶解度越大。在这个意义上， $P_s$  和  $K_s$  均体现了  $\text{CaCO}_3$  溶解能力的大小，所不同的是，就数值上来讲， $P_s$  比  $K_s$  更大，同时也更接近水样的实际情况。当  $\text{CO}_2$  浓度为大气中平均水平时，即  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{MPa}$ ，代入式 (5) 中，作  $\log P_s - \text{pH}$  图，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，在与大气相通的体系中，当溶液 pH 为 8 左右时， $\log P_s$  值最小， $P_s$  也最小。为更好了解条件溶度积在 pH=8 附近的变化情况，在 pH=6~9 内取不同的 pH，代入式 (6)，计算出相应的  $\text{CaCO}_3$  条件溶度积的值，如表 3 所示。

结合图 5 和表 3 可以看出，pH 在 7.5~8.5 时， $P_s$  值最小，且最小值在 8 附近，说明在  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{MPa}$  条件下， $\text{CaCO}_3$  在 pH 为 8 左右时的溶解度最小，此时容易生成沉淀。根据好氧处理单元各工艺段的 pH、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度以及 IC 浓度等数据，可以计算出实际废水的条件溶度积，将其与该 pH 范围内理论上的条件溶度积进行对比，相应结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出，实际废水好氧处理段的数据值均位于理论曲线的下方，即实际水样中的“条件溶度积”并未超出理论上的“条件溶度积”，这一结果在一定程度上解释了废水中钙离子能够保持较高浓度的原因，即在该 pH 条件下碳酸钙的  $P_s$  较大，没有明显的  $\text{CaCO}_3$  沉淀生成。比较好氧处理单元各取样点的计算结果，由图 6 可知，好氧池原水  $P_s$  最接近其理论计算曲线，各个曝气池位置居中，而二沉池  $P_s$  距离曲线最远，这表明好氧原水的钙沉淀趋势最明显最容易沉淀，而二沉池中钙含量最低系统最稳定钙沉淀不容易继续发生。这与也实际相符合。

好氧原水曝气过程中的条件溶度积变化如图 7 所示。由图 7 可以看出，曝气的前 30 min 内 pH 在 7.5~8.5，条件溶度积值在最小值

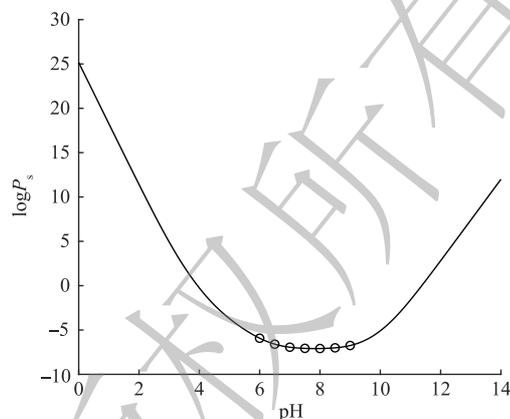


图 5  $\log P_s$  与 pH 的关系 ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{MPa}$ )

Fig. 5 Diagram of  $\log P_s - \text{pH}$  ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{MPa}$ )

表 3 pH 为 6~9 内  $\text{CaCO}_3$  的  $\log P_s$

Table 3  $\log P_s$  of  $\text{CaCO}_3$  between pH 6 and 9

pH	$P_s$	$\log P_s$
6	$2.80 \times 10^{-3}$	-5.93
6.5	$1.40 \times 10^{-3}$	-6.6
7	$9.71 \times 10^{-4}$	-6.94
7.5	$8.49 \times 10^{-4}$	-7.07
8	$8.34 \times 10^{-4}$	-7.09
8.5	$9.04 \times 10^{-4}$	-7.01
9	$1.20 \times 10^{-3}$	-6.75

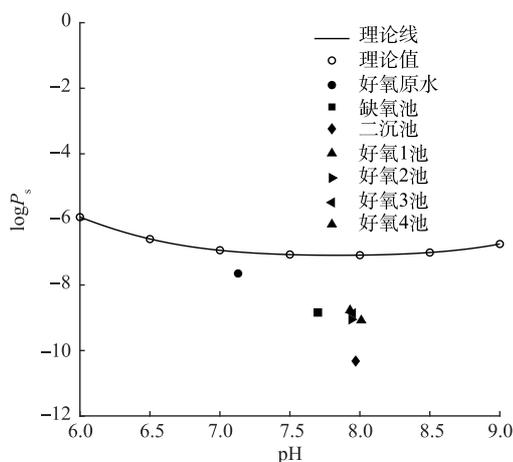


图 6 好氧处理各单元条件溶度积实测值与理论值的比较

Fig. 6 Comparison between measured and theoretical value of conditional solubility product of each aerobic treatment unit

附近, 此时最有利于的钙沉淀去除。这一结果与图3(b)中好氧原水  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度在曝气前段时间内下降速率较快相一致。随着曝气的进行, pH 逐渐上升, 条件溶度积也有所增大(图7)。

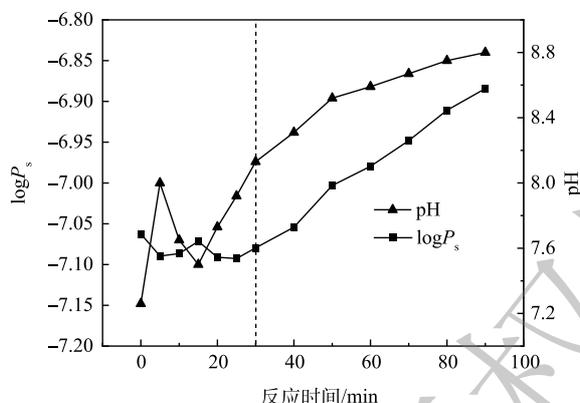


图7 好氧原水曝气过程中的pH和相应的 $\log P_s$ 值变化

Fig. 7 pH and the corresponding  $\log P_s$  value during aeration process of aerobic raw water

### 3 结论

1) 实际造纸废水好氧原水中钙离子含量高而不沉淀的原因是该pH条件下的碳酸钙条件溶度积较大。好氧原水的碳酸钙条件浓度积 $P_s$ 最大, 最接近理论计算曲线, 钙沉淀最明显。

2) 对好氧原水直接曝气可以促进碳酸钙沉淀, 好氧原水曝气除钙过程是碳酸钙的过饱和溶液析出的过程, 曝气过程中pH先上升后下降再上升的变化趋势与溶解性 $\text{CO}_2$ 气体的脱除和 $\text{HCO}_3^-$ 的电离有关。

3) pH为7.5~8.5时碳酸钙的条件溶度积最小, 此条件最有利于钙离子的沉淀去除。

### 参考文献

- [1] YU H Q, TAY J H, FANG H. The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up[J]. *Water research*, 2001, 35(4): 1052-1060.
- [2] BATSTONE D. J, KELLER J, BLACKALL L. L. The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass[J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1930-1940.
- [3] PEETERS B, DEWIL R, LECHAT D, et al. Quantification of the exchangeable calcium in activated sludge flocs and its implication to sludge settleability[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83: 1-8.
- [4] XU DD, KANG D, YU T, et al. A secret of high-rate mass transfer in anammox granular sludge: "Lung-like breathing"[J]. *Water Research*, 2019, 154: 189-198.
- [5] DENG S, BAI R, HU X, et al. Characteristics of a biofloculant produced by *Bacillus mucilaginosus*, and its use in starch wastewater treatment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 60(5): 588-593.
- [6] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. Ca(II)在活性污泥生物絮凝中的作用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(4): 612-616.
- [7] 张海丰, 王斌. 钙离子对MBR污泥混合液及膜污染层影响研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(4): 1144-1149.
- [8] PAULA B, FRANK V, HENK V, et al. Potential of mechanical cleaning of membranes from a membrane bioreactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 429: 259-267.
- [9] 战晓慧, 张辉, 张小红, 等. 废纸造纸废水化学沉淀法除钙研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(12): 1484-1490.
- [10] 张辉. 化学沉淀法去除造纸废水钙污染物的工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [11] 季斌, 陈威, 樊杰, 等. 产脲酶微生物诱导钙沉淀及其工程应用研究进展[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2017, 53(1): 191-198.
- [12] 陈逸帆, 张弛, 王书月, 等. 生物矿化促进造纸废水好氧除钙的技术研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(3): 922-929.
- [13] 徐敬, 李杰.  $\text{CO}_2$ 释放对碳酸钙过饱和溶液析晶过程的影响[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2004(9): 1173-1177.

- [14] 朱志平. 水处理中最小碳酸钙溶解度的预测[J]. *水处理技术*, 1992(5): 58-63.
- [15] PATRICK H. Kinetics of CO<sub>2</sub> stripping and its effect on the saturation state of CaCO<sub>3</sub> upon aeration of a CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: Application to scaling in the papermaking process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011(50): 13655-23661.
- [16] 崔明启, 张弛, 陈逸帆, 等. 造纸废水曝气池中钙的去除及迁移转化规律研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2128-2135.
- [17] 刘再华, 韩军, 李华举, 等. CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O岩溶系统的平衡化学及其(责任编辑: 曲娜)
- [18] 汪惠阳, 李超群, 林金清. CO<sub>2</sub>脱除法提高废水pH值的研究现状[J]. *化学工程与装备*, 2010(8): 135-139.
- [19] ATEF K, MERIAM T. Effect of pH and temperature on calcium carbonate precipitation by CO<sub>2</sub> removal from iron-rich water[J]. *Water and Environment Journal*, 2020, 34(3): 331-341.
- [20] 郭方峥, 解林, 刘伟京, 等. 废纸造纸废水结垢原因及防治对策研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(12): 2750-2754.

## Calcium removal by aerobic aeration of papermaking wastewater based on CaCO<sub>3</sub> conditional solubility product theory

CUI Mingqi<sup>1</sup>, DONG Xiangyu<sup>1</sup>, XU Xinhua<sup>1</sup>, SHEN Haitao<sup>2</sup>, FANG Jianqi<sup>2</sup>, CHENG Lihua<sup>1,3,\*</sup>

1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Jingxing Paper Co. Ltd., Jiaxing 314214, China; 3. MOE Engineering Research Center of Membrane & Water Treatment Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

\*Corresponding author, E-mail: chenglihua@zju.edu.cn

**Abstract** High concentration of calcium ions is a big challenge for papermaking wastewater treatment. In order to remove calcium efficiently from papermaking wastewater, the problem that the Ca<sup>2+</sup> concentration in papermaking wastewater is high and Ca<sup>2+</sup> cannot effectively precipitate was analyzed based on the conditional solubility product theory at first. Through the aeration experiments of simulated Ca<sup>2+</sup> solution and raw water, the pH change mechanism of the aeration calcium removal from the aerobic section of papermaking wastewater was then discussed. Finally, the favorable conditions for calcium ion precipitation were explored according to the variation of conditional solubility product during aeration. The results showed that the conditional concentration product of CaCO<sub>3</sub> in aerobic raw water was the highest, and the closest to the theoretical calculation curve, indicating that the calcium precipitation trend of aerobic raw water was the most obvious and the easiest to occur. The direct aeration of aerobic raw water could promote the precipitation of calcium carbonate. The pH values of wastewater increased firstly, then decreased, and increased again. The characteristic pH peak was formed due to the competitive effect of both solution alkalinity rise from the release of CO<sub>2</sub> and solution acidity rise from the carbonate precipitation during the aeration process. The conditional solubility product calculation of the aeration process showed that the conditional solubility product of calcium carbonate was relatively lower when the pH was at 7.5~8.5, and the solubility of calcium carbonate was the minimum, which was conducive to the removal of calcium precipitation.

**Keywords** paper mill wastewater; aeration; calcium removal; conditional solubility product; CaCO<sub>3</sub> precipitation