

钙镁离子在污水处理过程中的去除机理研究

申佳丽 潘飞飞

国家能源集团宁夏煤业煤制油化工质检计量中心生控分析二车间

DOI: 10.12238/cms.v5i4.6399

[摘要] 水是人类生存和发展的基本要素之一, 而水污染问题已成为全球性的环境挑战之一。钙镁离子是自然界中普遍存在的重要离子, 广泛存在于地下水、河流和湖泊等水体中, 在现如今化工生产过程中更是普遍存在的金属离子。然而, 过高的钙镁离子含量会导致水体硬度增大, 不仅影响水质, 还会对水处理设施和水资源利用带来一系列问题。因此, 本论文通过对钙镁离子在污水处理过程中的去除机理进行深入研究, 旨在探索有效的去除方法和优化污水处理工艺, 为环境保护和水资源管理提供有益的参考。

[关键词] 钙镁离子; 污水处理; 去除机理; 化学沉淀; 离子交换; 膜分离; 生物吸附

Study on the removal mechanism of calcium and magnesium ions in wastewater treatment process

Shen Jiali, Pan Feifei

National Energy Group Ningxia Coal to Liquid Chemical Quality Inspection and Measurement Center Production Control Analysis Workshop 2

[Abstract] Water is one of the fundamental elements for human survival and development, and water pollution has become one of the global environmental challenges. Calcium and magnesium ions are important ions commonly present in nature, widely found in groundwater, rivers, lakes, and other water bodies. They are also commonly found metal ions in chemical production processes nowadays. However, excessive calcium and magnesium ion content can lead to an increase in water hardness, which not only affects water quality but also brings a series of problems to water treatment facilities and water resource utilization. Therefore, this paper conducts in-depth research on the removal mechanism of calcium and magnesium ions in sewage treatment processes, aiming to explore effective removal methods and optimize sewage treatment processes, providing beneficial references for environmental protection and water resource management.

[Keywords] calcium and magnesium ions; Sewage treatment; Removal mechanism; Chemical precipitation; Ion exchange; Membrane separation; Biosorption

引言:

随着工业化和城市化的快速发展, 钙镁离子的排放不断增加, 使得水环境中钙镁离子的去除日益成为一项紧迫的任务。目前, 针对钙镁离子的去除技术涵盖了化学、物理和生物等多种方法。化学沉淀法、离子交换法、膜分离技术和生物吸附法是常用的去除技术。本论文旨在对钙镁离子在污水处理过程中的去除机理进行深入研究, 通过分析其来源与危害、化学特性和分析方法, 探讨常用的去除技术及其机理, 并探索其他新型去除技术的应用潜力。

一、钙镁离子在污水中的来源与危害

(一) 钙镁离子的来源

钙镁离子在污水中的主要来源包括自然水体和工业、生活污水的排放。在自然水体中, 钙镁离子常常存在于岩石和

土壤中, 通过风化和侵蚀作用溶解进入水体。地下水和地表水经过流动、混合等过程也会富集钙镁离子。工业生产过程中使用的化学药剂和生产过程中排放的废水等含有钙镁成分, 这些物质在生活污水中排放后也成为钙镁离子的重要来源。

(二) 钙镁离子的危害及对水环境的影响

钙镁离子是水体硬度的主要成分之一, 水的硬度是指水中钙、镁离子的含量, 硬水含有较高浓度的钙镁离子。硬水不仅对人类生活和工业生产带来不便, 还会导致管道、设备等的钙镁垢堵塞问题。高浓度的钙镁离子会导致水体的 pH 值升高, 使得水体呈现碱性。这会改变水体中的化学平衡, 影响水中其他物质的溶解度和稳定性, 从而导致水质的恶化。水体的碱性还可能导致生态系统的改变, 影响水生生物的繁

殖和生长。

钙镁离子对于水处理工艺的干扰是一个常见问题。在水处理过程中,钙镁离子往往与其他污染物发生反应,形成难以沉淀的复合物,影响混凝剂的使用效果。高浓度的钙镁离子在水体会形成钙镁沉积物。^[1]沉积物严重堆积会造成沉淀池翻泥,影响装置稳定运行。

二、钙镁离子的化学特性与分析方法

(一) 钙镁离子的化学特性

钙镁离子是两种重要的碱土金属离子,它们在自然界中广泛存在并以多种形式存在于水体中。钙离子(Ca^{2+})和镁离子(Mg^{2+})都是双正离子,它们的存在对于水体的硬度和碱性起着重要作用。在水中,钙离子和镁离子主要以溶解态的形式存在。它们来源于矿物质的风化和溶解,也可通过地下水 and 地表水的流动进入水体。钙离子和镁离子在水体中往往与其他阴离子(如碳酸根离子、硫酸根离子等)结合形成相应的盐类,如碳酸钙(CaCO_3)、硫酸镁(MgSO_4)等。

这些盐类的形成会直接影响水体的硬度,导致水垢的形成和水质的恶化。钙离子和镁离子在水体中还可能与有机物质结合形成胶体颗粒,或者形成难溶的盐类,如氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)等。这些不溶性盐类的生成会影响水体中其他物质的稳定性和去除效率。

(二) 钙镁离子的分析方法

(1) 离子选择电极法

离子选择电极法是一种常用的测定离子浓度的方法。该方法通过特定的离子选择电极,对钙镁离子进行选择测定。根据钙镁离子与电极表面的交换反应,可以通过电极电位的变化来测量钙镁离子的浓度。

(2) 配位滴定法

配位滴定法是一种通过配位反应测定钙镁离子含量的方法。在酸性条件下,钙镁离子与指示剂形成络合物,随着滴定剂的加入,络合物的形成和消失可通过指示剂的颜色变化来判断滴定终点,从而计算出钙镁离子的浓度。

(3) 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是一种常用的测定金属离子浓度的方法。通过将样品中的钙镁离子蒸发成原子态,然后用特定波长的光源照射样品,测量钙镁离子原子对特定波长的吸收程度来确定其浓度。

(4) 复合指示剂法

复合指示剂法是一种将多种指示剂混合使用来测定钙镁离子的方法。不同的指示剂对钙镁离子有不同的选择性和反应特点,通过混合使用它们,可以提高分析的准确性和灵敏度。^[2]

三、钙镁离子的去除技术

(一) 化学沉淀法

化学沉淀法是一种常见且有效的去除钙镁离子的方法。该方法利用化学反应使钙镁离子与添加的沉淀剂发生反应,形成难溶的沉淀物,从而将钙镁离子从水中除去。常用的沉

淀剂包括氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)等。该方法适用于大规模处理和简单工艺,但在一些情况下,可能会产生大量的污泥,需要进一步处理和处置。

(二) 离子交换法

离子交换法是一种通过树脂或其他吸附材料上的功能基团与钙镁离子发生交换反应的方法。树脂中的功能基团通常为氢氧化物或羧酸,当钙镁离子通过树脂床时,它们会与功能基团发生离子交换,从而被树脂吸附。随着时间的推移,树脂的吸附容量会逐渐饱和,泄漏出钙、镁离子,处理后的出水硬度就超出使用所要求的规定数值,此时树脂已失效,要进行再生。离子交换法对于低浓度的钙镁离子去除效果较好,但对于高浓度的钙镁离子可能需要较大量的树脂和频繁的再生,增加了运营成本。

(三) 膜分离技术

膜分离技术包括反渗透(RO)和离子交换膜等,可以通过膜的选择性透过性,实现对钙镁离子的去除。反渗透膜通过对水进行高压处理,将水中的钙镁离子与其他杂质分离,从而获得去除效果较好的纯水。离子交换膜则是利用膜上的离子交换作用,将钙镁离子与其他离子进行交换,从而实现去除。膜分离技术具有高效、节能的优点,但由于膜材料的昂贵和膜污染问题,其成本较高且需要定期维护。

(四) 生物吸附法

生物吸附法是一种利用生物质材料对钙镁离子进行吸附的方法。生物质材料可以是微生物、藻类、植物等,这些生物体内的生物大分子如蛋白质、多糖等具有较好的吸附性能。将生物质材料与钙镁离子接触,钙镁离子会被生物体内的功能基团吸附,从而实现去除。生物吸附法对于低浓度的钙镁离子去除效果较好,但在实际应用中需要考虑生物质材料的来源、再生和稳定性等问题。

四、钙镁离子去除的影响因素

(一) pH 值

pH 值的变化会影响水体中钙镁离子的化学形态和溶解度。在较低的 pH 条件下,水中的氢离子浓度增加,会与钙镁离子竞争吸附位点,从而降低钙镁离子的吸附效率。而在较高的 pH 条件下,水体呈碱性,钙镁离子更容易与水中其他物质形成难溶的沉淀物。因此,针对不同 pH 条件,合理选择去除技术和调整操作参数,可以提高钙镁离子的去除效率。^[3]

(二) 温度

通常情况下,温度升高会使反应速率增加,对于某些去除技术如化学沉淀法和吸附法来说,提高温度可以加快钙镁离子与沉淀剂或吸附剂之间的反应速率,从而增强去除效果。但也有些技术对温度较为敏感,过高的温度可能导致某些膜分离材料的膜污染或失效,降低去除效率。

(三) 初始钙镁离子浓度

较高的钙镁离子浓度会导致去除过程中吸附剂或沉淀剂的饱和,降低去除效率。在低浓度条件下,去除技术可能表现出更好的线性和去除效率。因此,对于高浓度的钙镁离子

污染水体, 可能需要采取多级去除或联合多种技术的方法, 以获得满意的去除效果。

五、钙镁离子去除机理研究

(一) 化学沉淀机理

化学沉淀法是一种常用的去除钙镁离子的方法, 其去除机理涉及复杂的化学反应过程。在化学沉淀过程中, 添加的沉淀剂(如氢氧化钙或氢氧化镁)会与水中的钙镁离子发生反应, 形成难溶的沉淀物(如碳酸钙、氢氧化镁等)。这些沉淀物在水中迅速凝聚和沉淀, 从而将钙镁离子从水中移除。沉淀过程中的反应机理主要包括凝聚和沉淀两个阶段。首先, 沉淀剂的加入使水中的钙镁离子与氢氧根离子(OH^-)结合, 生成钙镁氢氧化物沉淀物。接着, 这些沉淀物在水中迅速聚集形成微小的颗粒, 最终沉积为较大的沉淀团块。凝聚和沉淀的速率受到多种因素的影响, 如沉淀剂浓度、搅拌速度和反应时间等。

(二) 离子交换机理

离子交换法是通过树脂或其他吸附材料上的功能基团与钙镁离子发生交换反应实现去除的过程。树脂中的功能基团通常为氢氧化物或羧酸等具有吸附性能的官能团。当钙镁离子通过树脂床时, 它们会与树脂上的功能基团发生离子交换, 从而被树脂吸附。离子交换机理涉及两个步骤: 吸附和解吸。在吸附阶段, 树脂上的功能基团与钙镁离子之间发生相互作用, 钙镁离子被吸附到树脂表面。在解吸阶段, 树脂被再生, 通过用浓度较高的溶液(如盐酸或硫酸)进行洗脱, 从而使吸附在树脂上的钙镁离子释放出来。树脂在循环使用过程中需要周期性地再生, 以保持吸附能力。^[4]

(三) 膜分离机理

膜分离技术主要包括反渗透和离子交换膜等。反渗透膜是一种半透性膜, 通过对水进行高压处理, 将水中的钙镁离子与其他杂质分离, 从而获得去除效果较好的纯水。离子交换膜则是利用膜上的功能基团与钙镁离子发生离子交换, 从而实现去除。在反渗透过程中, 水通过膜时, 膜上的微孔大小和膜的孔隙率限制了钙镁离子等溶解物质通过的速率。随着水通过膜的压力增加, 钙镁离子被逐渐排除, 使得产出水中的钙镁离子浓度显著降低。离子交换膜则是利用膜上的离子交换作用, 将钙镁离子与其他离子进行交换, 从而实现去除。

(四) 生物吸附机理

生物材料可以是微生物、藻类、植物等, 这些生物体内的生物大分子如蛋白质、多糖等具有较好的吸附性能。将生物材料与钙镁离子接触, 钙镁离子会被生物体内的功能基团吸附, 从而实现去除。生物吸附机理涉及生物材料与钙镁离子之间的吸附平衡和动力学过程。在吸附平衡阶段, 生物材料表面的功能基团与钙镁离子之间建立化学吸附作用, 形成吸附物质。在动力学过程中, 钙镁离子在生物材料表面的扩散和吸附速率决定了去除效率。

(五) 其他去除机理探讨

(1) 电化学去除机理

电化学去除技术利用电极的电化学反应, 实现钙镁离子的去除。在电化学去除过程中, 通过施加外加电压, 电极表面会发生氧化还原反应。对于钙镁离子的去除, 电极的氧化和还原反应可能导致钙镁离子在电极表面沉淀成氢氧化物沉淀物, 或者通过电渗析或电吸附等过程, 将钙镁离子从水体中去除。

(2) 光催化去除机理

光催化去除技术利用光催化剂吸收光能, 产生活性氧化物, 降解钙镁离子或使其转化为易于去除的形式。光催化剂可以是半导体材料如二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)等。当光催化剂受到特定波长的光照射时, 电子-空穴对会被激发, 形成具有氧化性能的活性氧化物。这些活性氧化物可以与钙镁离子发生反应, 使其转化为无害的沉淀物或氧化物。

(3) 纳米材料吸附机理

纳米材料去除技术利用纳米材料的特殊性质和表面活性, 实现对钙镁离子的高效去除。纳米材料具有较大的比表面积和更多的活性位点, 这使得它们能够更有效地吸附钙镁离子。纳米材料的小颗粒大小使其对钙镁离子的吸附速率更快, 从而提高了去除效率。^[5]

(4) 组合技术的去除机理

除了单一的去除技术, 还有一些研究探讨了多种技术的组合应用。例如, 将化学沉淀法与离子交换法、生物吸附法、膜分离技术或其他去除技术相结合, 可以发挥各自的优势, 提高钙镁离子的去除效率。组合技术的去除机理可能涉及各个技术之间的协同作用, 例如沉淀剂对钙镁离子的预处理, 使其更易于被其他技术去除。

结论:

钙镁离子的高效去除对于水环境保护和水资源管理至关重要, 针对不同水体特性和要求, 应根据具体情况选择合适的去除技术和优化操作参数。新型技术的研究和应用有望为钙镁离子去除领域带来更多创新和进步。本论文的研究成果为钙镁离子去除的实践应用包括分析钙镁离子方法提供了科学依据和技术支持, 为改善水环境质量和保护人类水资源做出贡献。

[参考文献]

- [1] 卢宇飞. 新型钙铝石净水剂制备及其在冶炼废水治理中离子同步去除的机理研究[D]. 北京大学, 2013.
- [2] 巩梦, 文方, 谢海燕. 几种药剂对高盐废水中钙镁离子的去除性能研究[J]. 新疆环境保护, 2020, 42(3): 8.
- [3] 何玉燕. 改性锯屑处理含油废水中钙镁离子的吸附特性研究[D]. 吉林大学, 2007.
- [4] 文方, 王志煌, 贾尔恒·阿哈提, 等. 高盐废水中钙镁离子去除药剂及方法: CN202010422680.1[P]. CN111453861A [2023-07-28].
- [5] 赵启文, 张兴儒, 严刚, 等. 斜发沸石对锌冶炼废水中钙镁离子的吸附研究[J]. 无机盐工业, 2010(3): 3. DOI: CNKI: SUN: WJYG. 0. 2010-03-016.