

陈流通, 谢洪勇, 奥利陶维恩, 等. CO<sub>2</sub> 注入对矿业废水中钙离子的去除[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(5): 259–263.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.05.051

# CO<sub>2</sub> 注入对矿业废水中钙离子的去除

陈流通<sup>1</sup>, 谢洪勇<sup>1</sup>, 奥利陶维恩<sup>2</sup>, 安啼卡嫩艾罗<sup>2</sup>

(1. 上海第二工业大学环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 芬兰萨沃尼亚应用科技大学, 芬兰库奥皮奥 70210)

**摘要:**向矿业废水中通入 CO<sub>2</sub> 气体, 经过改变反应条件, 使废水中的钙离子以碳酸盐的形式沉淀下来, 固液分离后达到去除钙离子的目的。考察反应时间、pH 值、二氧化碳通气速率、搅拌速度对矿业废水中钙离子去除的影响。结果表明, CO<sub>2</sub> 气体可以有效去除废水中的钙离子, 当 CO<sub>2</sub> 通气时间为 5 min, 通气速率 150 mL/min, 搅拌速率采用“15 min–300 r/min+15 min–50 r/min”模式, 废液 pH 值为 10, 反应时间为 5 h 时, 废水中的钙离子去除率高达 97.98%, 大大降低了钙离子浓度, 且效果稳定。

**关键词:**矿业废水; 钙离子; 二氧化碳; 去除率

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)05-0259-04

矿山开采、运输、选矿及辅助工艺均需要大量的水, 这些过程中形成了以矿山坑道排水、废石场淋滤水、选矿尾矿排水、矿山雨水等为主的矿业废水。矿业废水由于其特殊的形成原因, 导致其不仅含有大量重金属, 还具有一定酸性。目前, 石灰乳中和沉淀法是处理矿业废水非常成熟的工艺, 通过加入中和剂不仅可以使重金属与氢氧根离子反应, 形成氢氧化物沉淀, 还可以调节废水的酸碱度。但是用石灰乳中和法处理后, 上清液会形成碱性的高钙废水。高钙废水增加了水处理装置结垢的倾向, 腐蚀水处理装置, 造成管道爆裂, 容易引起安全事故<sup>[1]</sup>; 高钙废水流入河流中还会造成土壤板结, 抑制植被和农作物的正常生长<sup>[2]</sup>, 导致水体中动物的死亡; 高钙废水污染到地下水体时, 不仅危害人们的身体健康, 还能降低微生物的活性<sup>[3]</sup>, 破坏生态平衡。目前, 解决高钙废水的方法有化学沉淀法<sup>[4-7]</sup>、活性污泥法<sup>[8]</sup>、离子交换法<sup>[9-10]</sup>、膜滤法<sup>[11-12]</sup>、吸附法<sup>[13]</sup>。尽管化学沉淀法处理过程简单, 能够处理高浓度含钙废水, 但须要大量投加化学试剂, 且容易引起二次污染, 处理成本较高; 活性污泥法能够有效处理高浓度含钙废水, 但需要较高的污泥浓度, 要求处理钙离子的环境条件较为严

格; 离子交换法需要交换的载体, 操作复杂并且离子交换的载体容易发生堵塞; 膜分离法处理废水中的钙离子的处理效果好, 但只能适用于浓度相对较低的废水, 适用范围不广泛, 且膜易污染, 运行成本高; 吸附法须要制备特定的选择性吸附剂, 处理成本高, 工艺复杂, 对于高浓度含钙废水处理效果不佳。

本研究采用 CO<sub>2</sub> 试剂进行处理矿业废水中钙离子的试验。CO<sub>2</sub> 气体去除废水中的钙离子相比离子交换法、膜滤法等方法, 具有原料来源广的特点, 特别是 CO<sub>2</sub> 试剂生产工艺已很成熟, 成本相对低, 还具有需要的装置简单、操作方便、CO<sub>2</sub> 去除率高且稳定等特点。另外, CO<sub>2</sub> 的通入, 产生的碳酸钙沉淀物还可以回收利用, 不仅使废物重新利用, 降低了对环境的污染, 还可以降低企业运行成本。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂种类

CO<sub>2</sub> 气体; NaOH (AR); 50% HNO<sub>3</sub>;

### 1.2 仪器类型

混合搅拌仪 Flocculator-2000; pH 计; 气泡石 AS-30; 分光光度计 DR-2800; 真空干燥箱 (DZF-6020); 电子分析天平 (AL204); XRD 射线衍射仪 (德国布鲁克 D8-Advance); 扫描电子显微镜 (SEM)

### 1.3 试验原理

在试验过程中, 试验水样来自芬兰库奥皮奥市某矿业废水。该矿业废水中含有大量的 Ca<sup>2+</sup>, 经过检测, 其 Ca<sup>2+</sup> 的浓度为 1 093 mg/L, 此外还含有一

收稿日期: 2019-02-08

基金项目: 上海第二工业大学研究生项目 (编号: EGD17YJ0016)。

作者简介: 陈流通 (1992—), 男, 河南周口人, 硕士, 主要从事污水治理和环境监测研究。E-mail: 1124546346@qq.com。

通信作者: 谢洪勇, 博士, 教授, 主要从事纳米材料和污水治理研究。

E-mail: hyxie@sspu.edu.cn。

定量的  $\text{Mg}^{2+}$ , 矿业废水检测指标种类及含量如表 1 所示。 $\text{CO}_2$  容易溶解在碱性条件的水体中, 提供的  $\text{CO}_3^{2-}$  可以与  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成  $\text{CaCO}_3$  沉淀<sup>[14-15]</sup>, 达到除去钙离子的目的。

表 1 矿业废水检测指标	
指标	含量 (mg/L)
$\text{Ca}^{2+}$	1 093.00
$\text{Mg}^{2+}$	114.52
Fe	50.71
Ni	7.70
Zn	7.20
Cu、Rb、SR、Mn、P、V、Co、Ba、Cs、Pb	<5.00
总有机碳 (TOC)	3.19
总氮 (TN)	7.60

试验过程中, 为了让  $\text{CO}_2$  在水样中更好地吸收, 可以先调节 pH 值 > 10.5, 然后通入  $\text{CO}_2$  气体直至饱和, 通入  $\text{CO}_2$  气体时不断搅拌, 最后通过控制反应时间、pH 值、搅拌速度等条件达到去除钙离子的目的, 钙离子检测方法采用哈希法硬度检测。以

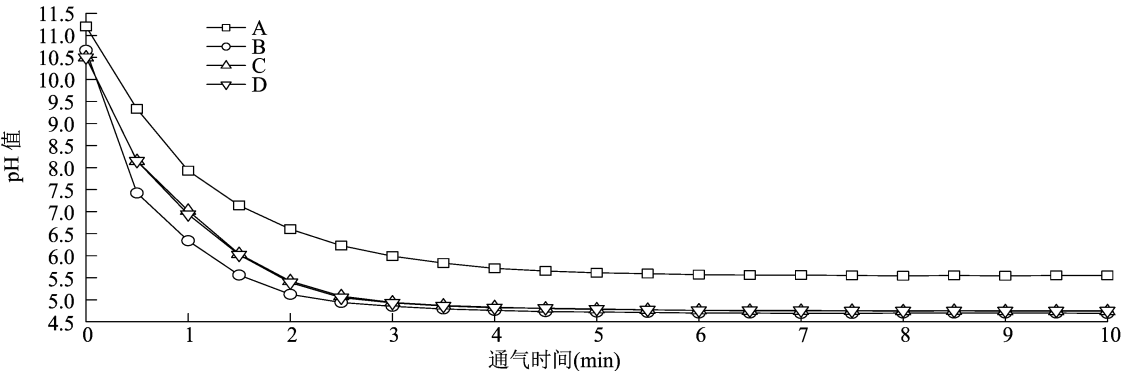


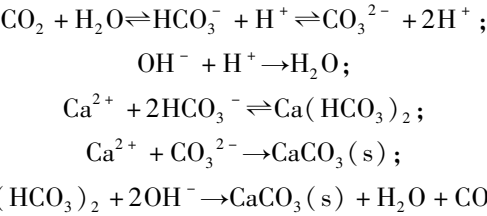
图1 通气时间对 pH 值的影响

从图 1 中的 pH 值下降曲线可以看到, 随着  $\text{CO}_2$  通气时间的增加, pH 值快速下降, 下降速率渐渐变慢。从图 1 中 A、B 等 2 条曲线可以看出, 水样的 pH 值初始值越大, 最后  $\text{CO}_2$  饱和时的 pH 值稳定需要的时间越长, 稳定后的 pH 值相差较大。由图 1 中 C、D 等 2 条曲线可知, 水样中 pH 值初始值相同时, 稳定所需的时间基本相同, 稳定后的 pH 值基本相同。当  $\text{CO}_2$  通气速率为 150 mL/min 条件时, 搅拌速度为 300 r/min, 通气时间大于 5 min 后, A、B、C、D 等 4 条  $\text{CO}_2$  吸收曲线的 pH 值变化范围较小, 证明当通气时间大于 5 min 时,  $\text{CO}_2$  在水样内溶解处于饱和状态。

2.2 pH 值对钙离子去除率的影响

取矿业废水水样 6 个, 每个样品 800 mL, 放入反应容器中, 先用 25% NaOH 和 25%  $\text{HNO}_3$  调节水样 pH 值为 10.66, 设定  $\text{CO}_2$  通气速率 150 mL/min,

下是  $\text{CO}_2$  在水样中可能发生的反应:



2 结果与分析

2.1  $\text{CO}_2$  通气饱和时间

取矿业废水水样 4 个, 每个样品 800 mL, 放入反应容器中, 用质量分数 25% NaOH 和体积分数 25%  $\text{HNO}_3$  调节水样 pH 值为 10.50 ~ 11.50。然后向样品中通入  $\text{CO}_2$  气体, 通气速率为 150 mL/min, 搅拌速度为 300 r/min, 通气时间为 10 min, 水样中 pH 值随  $\text{CO}_2$  通气时间变化关系如图 1 所示。图 1 显示, A 的 pH 值初始值是 11.2, B 的 pH 值初始值是 10.66, C、D 曲线的 pH 值初始值均是 10.50。

通气时间为 7 min, 搅拌速度为 300 r/min。调节水样 pH 值为 7.00、8.00、9.00、10.00、11.00、12.00。调节 pH 值完成后并开始计时, 并采用“15 min - 300 r/min + 15 min - 50 r/min”方式搅拌, 然后静置。当反应时间为 24 h 时, 用 0.25  $\mu\text{m}$  的针筒过滤器过滤样品, 然后检测钙含量。从图 2 中可以看出, pH 值的增加可以明显提高钙离子的去除率, 并且当 pH 值 < 10 时, pH 值对钙离子的去除率影响较为明显; 当 pH 值 > 10 时, 钙离子的去除率变化不明显, 去除钙离子效果基本稳定, 去除率稳定在 97% 左右。

2.3 反应时间对钙离子去除率的影响

取矿业废水水样 8 个, 每个样品 800 mL, 放入反应容器中, 用 25% NaOH 和 25%  $\text{HNO}_3$  调节水样 pH 值为 10.60, 然后设定  $\text{CO}_2$  通气速率 150 mL/min, 通气时间 7 min, 通气时搅拌速度为 300 r/min, 然后调节水样 pH 值为 9.00 并开始计

时。采用“15 min - 300 r/min + 15 min - 50 r/min”方式搅拌,最后静置,反应时间  $t$  设定为 1、2、3、4、5、6、24、48 h。采样时,取样品上清液并用 0.25  $\mu\text{m}$  的针筒过滤器过滤样品,然后检测钙含量。从图 3 中可以看出,当反应时间  $t < 5$  h 时,随着反应时间的增加,钙离子去除效果明显增加,去除率变化范围为 45.23% ~ 71.97%,但随着时间的增减,去除率增加速度不断降低;当反应时间  $t \geq 5$  h 时,钙离子去除率已经稳定,去除率稳定在 71% ~ 72% 之间。

## 2.4 搅拌速度对钙离子去除率的影响

取矿业废水水样 4 个,每个样品 800 mL,放入

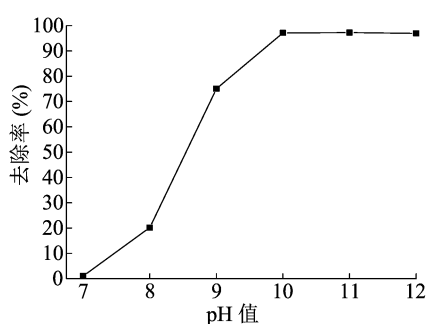


图2 pH 值对钙离子去除率的影响

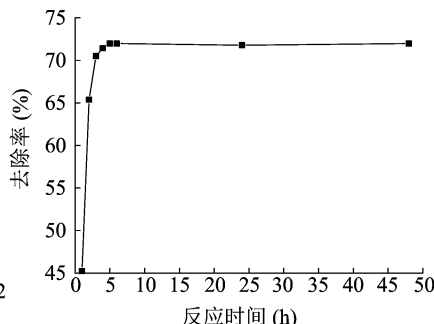


图3 反应时间对钙离子去除率的影响

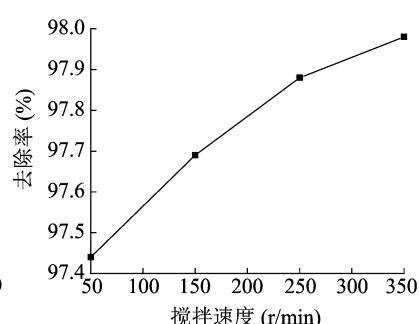


图4 搅拌速度对钙离子去除率的影响

## 2.5 CO<sub>2</sub> 进气速率对钙离子去除率的影响

为考察不同 CO<sub>2</sub> 通气速率在水样中的溶解情况,取矿业废水水样 4 个,每个水样 800 mL,用 25% NaOH 和 25% HNO<sub>3</sub> 调节水样 pH 值为 10.67 并用于充分吸收 CO<sub>2</sub>,然后设定 CO<sub>2</sub> 流速为 50、100、150、200 mL/min,通气 10 min。从图 5 - A 中可以看出,进气速率越大,样品的 pH 值下降越快;反应时间为 5 min 时,进气速率为 100、150、200 mL/min 的 3 种模式的 pH 值基本稳定,证明此时 CO<sub>2</sub> 已经基本饱和。并且进气速率为 150、200 mL/min 时,样品的 pH 值下降速率的差别不明显。但是,进气速率为 50 mL/min、反应时间为 10 min 时,pH 值仍然不稳定,并且以线性趋势下降。通气完成后,用 25% NaOH 和 25% HNO<sub>3</sub> 调节水样 pH 值为 9.00 并开始计时。当反应时间为 25 h 时,取上清液并且用 0.25  $\mu\text{m}$  的针筒过滤器过滤样品,然后检测钙含量,检测结果如图 5 - B 所示。从图 5 - B 中可以看出,当其他反应条件相同时,随着进气速率的提高,钙离子去除率不断提高,但去除率增加速度越来越小。当进气速率大于 150 mL/min 时,随着进气速率的增加,钙离子去除率增加不明显,因此为节约更多的 CO<sub>2</sub>,建议采用 150 mL/min 模式,通气时间

容器中,用 25% NaOH 和 25% HNO<sub>3</sub> 调节水样 pH 值为 10.66,设定 CO<sub>2</sub> 通气速率 150 mL/min,通气 7 min,然后调节 pH 值为 10.56 并开始计时。快速搅拌速度分别为 50、150、250、350 r/min,反应时间为 15 min;然后采用“50 r/min + 15 min”模式慢速搅拌,最后静置。当反应时间为 24 h 时,取上清液,用 0.25  $\mu\text{m}$  的针筒过滤器过滤样品,然后检测钙含量。从图 4 可以看出,随着搅拌速度的提高,钙离子去除率明显增加,所以搅拌有利于钙离子的去除,但去除率的增加速度逐渐减缓,所以考虑到实际工作效率与能耗,将采用 250 ~ 350 r/min 的转速。

为 5 ~ 7 min。

## 2.6 SEM 电镜扫描分析

向 800 mL 水样中以 150 mL/min 速度通入 CO<sub>2</sub> 气体 10 min,然后调节 pH 值为 10,将容器底部白色沉淀用 0.25  $\mu\text{m}$  的滤纸抽滤,将抽滤的沉淀烘干,含水率控制在 5% 左右。对试验生成的沉淀物碳酸钙盐进行 SEM 表征,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,沉淀物主要是由规则的球体形态聚合在一起形成,晶体分散性较好,颗粒饱满。矿业废水中含有一定量的镁离子,导致碳酸钙盐沉淀物中夹杂着少量的碳酸镁,镁的存在改变碳酸钙沉淀结晶体的形状<sup>[16]</sup>,使其类似于球体形态呈现。

## 2.7 XRD 组分分析

向 800 mL 水样中以 150 mL/min 速度通入 CO<sub>2</sub> 气体 10 min,然后调节 pH 值为 10,将容器底部白色沉淀用 0.25  $\mu\text{m}$  的滤纸抽滤,将抽滤的沉淀烘干,含水率控制在 5% 左右。烘干后的碳酸盐沉淀固相图谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出,碳酸盐沉淀物以碳酸钙为主,含有少量的碳酸镁(10% 左右)。这是由于矿业废水中含有一定量的镁离子,在碱性添加下 CO<sub>2</sub> 的通入会生成 CaCO<sub>3</sub>,同时 Mg<sup>2+</sup> 也会以 MgCO<sub>3</sub> 的形式沉淀。

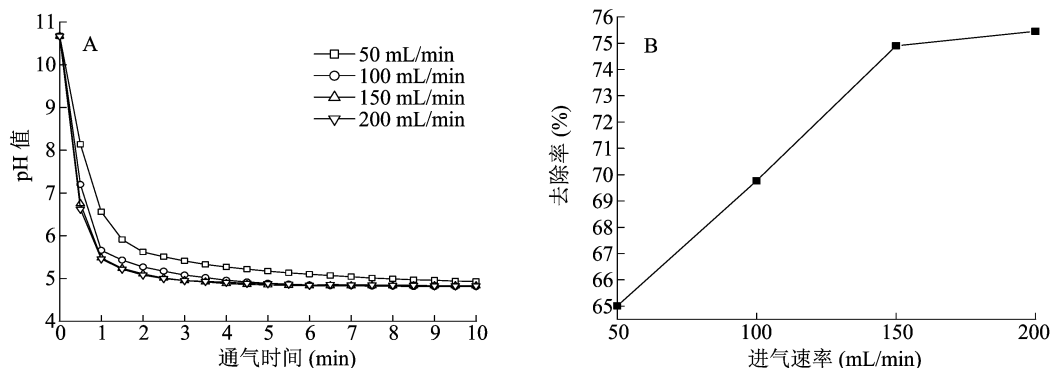


图5 进气速率对钙离子的去除影响

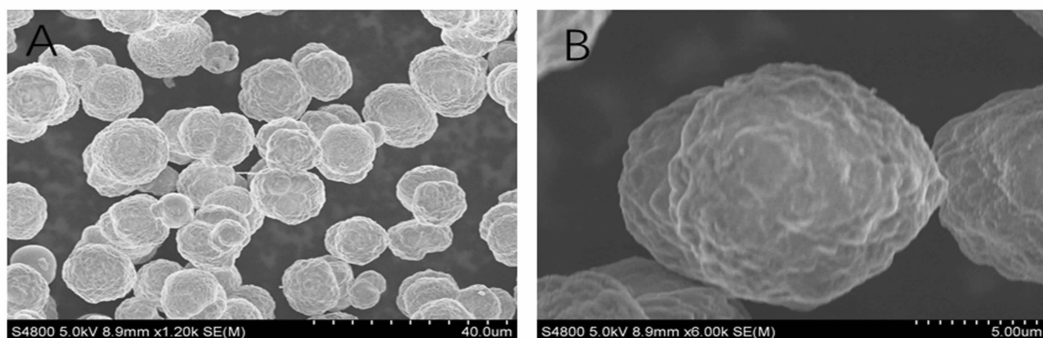


图6 沉淀物电镜扫描图

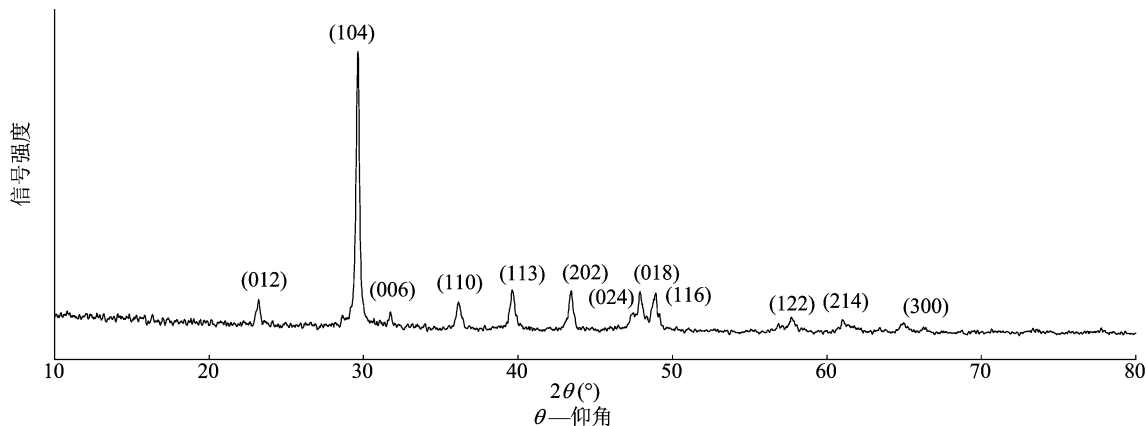


图7 沉淀物固相 XRD 图谱

### 3 结论

影响矿业废水中钙离子去除效果的影响因素有 pH 值、 $\text{CO}_2$  通气速率和时间、搅拌速度、反应时间。当样品中  $\text{CO}_2$  含量饱和时,影响钙离子去除效果的主要因素是 pH 值和反应时间,次要因素是通气速率和搅拌时间。

样品中  $\text{CO}_2$  饱和时,考虑 NaOH 成本和 pH 值对钙离子影响程度,建议 pH 值控制在 10 左右。

考虑到反应时间、 $\text{CO}_2$  消耗量以及  $\text{CO}_2$  通气速率对钙离子的去除速率影响,建议样品吸收  $\text{CO}_2$  时, pH 值控制在 10.50 ~ 10.70,  $\text{CO}_2$  通气速率为

150 mL/min,通气时间为 5 ~ 6 min。

提高搅拌速度有利于钙离子的去除,建议快速搅拌速度控制在 250 ~ 350 r/min,时间在 15 min 左右;慢速搅拌速度为 50 r/min 左右,反应时间为 15 min。

当反应时间小于 5 h 时,钙离子去除速率增加明显;反应时间大于 5 h 时,钙离子去除率基本稳定,为缩减时间成本,在实际工业处理废水时,水力停留时间控制在 5 h 左右。

#### 参考文献:

- [1] 黄根法. 冷却系统中水垢的危害与处理方法[J]. 航海技术, 2002(3): 58 - 60.

鲁海菊,谢欣悦,陶宏征,等.内生木霉 P3.9 菌株在枇杷根际土壤中的定殖能力测定[J].江苏农业科学,2020,48(5):263-267.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.05.052

# 内生木霉 P3.9 菌株在枇杷根际土壤中的定殖能力测定

鲁海菊, 谢欣悦, 陶宏征, 沈云玫, 王 栋

(红河学院生命科学与技术学院,云南蒙自 661199)

**摘要:**采用土壤稀释分离法与平板计数法测定内生木霉 P3.9 菌株在枇杷根际土壤中的种群密度,跟踪测试 90 d 内其在枇杷根际土壤中的定殖动态,结果表明,P3.9 菌株在枇杷根际土壤中的定殖过程大致可划分为 3 个阶段,前 25 d 内,菌株相对含量以 10 d 为 1 个周期呈增减增减变化趋势,且于 10 d 时达到最大值,为  $9.52 \times 10^5$  CFU/g,该时期木霉 P3.9 菌株在根际土壤中快速适应并定殖存活;25~65 d 期间,P3.9 菌株相对含量的变化周期延长至 20 d,也呈增减增减变化趋势,且波动幅度较 5~25 d 期间小,该时期木霉能够相对稳定地定殖存活于根际土壤中;65~90 d 期间,P3.9 菌株相对含量在 65~75 d 期间出现小幅度增加后呈近直线状下降态势;5~75 d 期间,P3.9 菌株相对含量维持在  $10^5$  CFU/g 水平上,且 75 d 时较接种量只下降 1 个数量级,说明木霉 P3.9 菌株在枇杷根际土壤中的持效期可达 75 d。

**关键词:**生防菌;内生木霉;定殖能力;根际土壤;枇杷;种群密度法;持效期

**中图分类号:** S436.67<sup>+</sup>9;S182 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)05-0263-05

近代以来,随着化学农药的广泛使用,化学农药对生态环境、食品安全、人体健康等方面的负面影响越发引起人们的重视,而有关生防菌的研发与

应用也逐渐成为关注的热点。目前,在所有生防菌制剂中,木霉属(*Trichoderma*)真菌制剂产品约占 60%<sup>[1]</sup>。木霉属真菌在自然界中分布广泛,是土壤微生物群落结构的重要组成部分,其菌丝生长与孢子萌发对温度、湿度、pH 值等适应范围广,且腐生能力强,生长繁殖速度快,可迅速利用营养、占据空间<sup>[2-3]</sup>,能防治多种植物的土传病害。自 1932 年 Weindling 发现木霉以来<sup>[4]</sup>,人们对其开展了大量研

收稿日期:2019-02-15

基金项目:国家自然科学基金(编号:31660147);云南省应用基础研究计划(编号:2016FB066);红河学院应用型科学研究重点项目(编号:XJY15Z06)。

作者简介:鲁海菊(1978—),女,云南大理人,博士,教授,从事植物病理学研究。E-mail:luhaiju2011@126.com。

[2]姬飞腾,李楠,邓馨.喀斯特地区植物钙含量特征与高钙适应方式分析[J].植物生态学报,2009,33(5):926-935.

[3]周昌琴.高钙废水生物处理过程中微生物群落及其生物酶的变化[D].兰州:兰州理工大学,2016.

[4]何静曼,李绪忠.碳酸钡去除综合冶炼废水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  [J].湖南有色金属,2017,33(2):56-60.

[5]何静曼.化学沉淀法除冶炼综合废水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的试验研究[D].长沙:湖南大学,2012.

[6]曲超,郭继民,李志鹏. $\text{CO}_2$  沉淀法除冶炼综合废水中  $\text{Ca}^{2+}$  的试验研究[J].科技展望,2015,25(28):40-41.

[7]黎新,孙长顺,赵建军,等.分步沉淀法去除稀土废水中钙镁的研究[J].水处理技术,2016,42(7):88-92.

[8]罗立,孔秀琴.活性污泥法处理高氯高钙 COD 废水的实验研究[J].工业水处理,2011,31(11):74-77.

[9]秦承欢.海水中钙离子吸附特征研究[D].大连:大连理工大学,2009.

[10]石玉.浓水中总硬度及钙镁离子的去除实验研究[D].太

原:太原理工大学,2013.

[11]张振满,吴勇.高钙高盐废水资源化工艺研究[J].煤炭加工与综合利用,2017(12):64-67.

[12]张兴儒,赵启文,师存杰,等.DK 纳滤膜处理高钙废水试验研究[J].工业水处理,2012,32(7):49-52.

[13]王国胜,房安娜,贾南,等.马-丙共聚物去除碳化硼用硼酸中钙离子的研究[J].无机盐工业,2017,49(6):66-68,72.

[14]Lee S W, Kim Y J, Lee Y H, et al. Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using  $\text{CaCO}_3$  film synthesis [J]. Materials & Design, 2016, 112: 367-373.

[15]Blue C R, Giuffre A, Mergelsberg S, et al. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline  $\text{CaCO}_3$  polymorphs [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 196: 179-196.

[16]Tsuchiya Y, Wada Y, Hiaki T, et al. Effects of  $\text{CO}_2$  fine bubble injection on reactive crystallization of dolomite from concentrated brine [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 469: 36-41.