

废纸造纸废水特征污染物对流化床结晶反应器除钙的影响

李 凡¹, 葛 强^{2,3}, 周贤波⁴, 汪雨佳¹, 朱丛韵^{2,3}, 刘和芳⁴, 刘桂芳^{2,3}, 刘宽勇⁴, 杨树成^{1,3}

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 中国轻工业长沙工程有限公司, 410114, 长沙; 3. 制浆造纸污水循环利用与超低排放技术湖南省工程研究中心, 410114, 长沙; 4. 贵州鹏昇(集团)纸业有限责任公司, 552401, 贵州黔东南布依族苗族自治州)

摘要:针对废纸造纸复杂水质对 Ca^{2+} 去除的影响,系统研究了挥发性脂肪酸、纤维素、木质素3类特征污染物对流化床结晶反应器(FBCR)除钙性能的影响。通过pH-stat法测定污染物存在时碳酸钙的结晶速率,采用X射线能谱、红外光谱和热重分析对使用后晶种进行表征,探究其影响机制。结果表明:由于乙酸根离子在晶种表面的竞争性吸附及其与 Ca^{2+} 的配位作用,挥发性脂肪酸抑制 Ca^{2+} 的去除,当乙酸钠浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率由41.3%降至24.6%;微晶纤维素在不同质量浓度下与晶种表面的相互作用不同,所以对碳酸钙结晶的影响随质量浓度增加先促进后抑制,当微晶纤维素质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率达到最大值56.8%;由于晶种表面活性位点的整合以及溶液中游离 Ca^{2+} 的配位作用,木质素显著抑制碳酸钙在晶种表面的生长,当木质素质量浓度为 $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率从38%下降到13.0%。该研究明晰了特征污染物对FBCR除钙过程的复杂机制,为实现更好的除钙效果,建议经预处理进入FBCR的废水中挥发性脂肪酸浓度小于 $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、纤维素质量浓度小于 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、木质素质量浓度小于 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词:碳酸钙;流化床结晶反应器;木质素;废纸造纸;挥发性脂肪酸

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:XXXX-XXXX(XXXX)XX-0001-13

Effects of key pollutants in Papermaking wastewater on Calcium removal in Fluidized Bed Crystallization Reactors

LI Fan¹, GE Qiang^{2,3}, ZHOU Xianbo⁴, WANG Yujia¹, ZHU Congyun^{2,3}, LIU Hefang⁴, LIU Guifang^{2,3}, LIU Kuanyong⁴, YANG Shucheng^{1,3}

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. China CEC Engineering Corporation, Changsha, 410114, China; 3. Hunan Engineering Research Center for Pulp and Paper Wastewater Recycling and Ultra-Low Discharge Technology, Changsha, 410114, China; 4. Guizhou Pengsheng (Group) Paper Co., Ltd., Qianxinan Buyei and Miao Autonomous Prefecture, Guizhou 552401, China)

Abstract: To investigate the influence of complex water quality in waste paper pulping on Ca^{2+} removal, this study systematically examined the effects of three key pollutants—Volatile fatty acids (VFAs), cellulose, and lignin—on the Ca^{2+} removal performance of the fluidized bed crystallization reactor (FBCR). The crystallization rate of CaCO_3 under these pollutant conditions was analyzed using the pH-stat method. Furthermore, spent seed crystals were characterized by X-ray energy spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis to elucidate the underlying mechanisms. The results showed that the competitive adsorption of acetate ions on the seed surface and their coordination with Ca^{2+} resulted in the inhibition of Ca^{2+} removal by VFAs. When the molar concentration of sodium acetate was $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate decreased from 41.3% to 24.6%. In contrast, depending on its mass concentration, microcrystalline cellulose interacted differently with the crystal seed surface, initially promoting then inhibiting CaCO_3 crystallization as concentration increased. When the microcrystalline cellulose mass concentration was $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate reached a maximum of 56.8%. Moreover, due to the chelation of active sites on the seed crystal surface and the coordination of free Ca^{2+} in the solution, lignin significantly inhibited the growth of CaCO_3 crystals on the seed crystal surface. At a mass concentration of $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate decreased from 38% to 13.0%. Therefore, in order to achieve better calcium removal efficiency, it is recommended that the molar concentration of volatile fatty acids in wastewater entering FBCR after pretreatment be less than $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the cellulose mass concentration be less than $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the lignin mass concentration be less than $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key words: calcium carbonate; fluidized bed crystallization reactor; induced crystallization; waste paper papermaking

近年来,我国纸及纸板年产量一直位居世界第一,其中60%左右采用废纸制浆^[1]。造纸工艺中碳酸钙(CaCO_3)作为主要填料和涂料被广泛使用。随着节水技术的进步,吨纸耗水量持续降低,中水回用比例提高,废纸造纸废水中钙离子(Ca^{2+})不断累积。高浓度 Ca^{2+} 会引发管道结垢、厌氧颗粒污泥钙化等问题,严重影响废水处理系统的稳定运行^[2]。

诱导结晶具有结晶速率快、反应彻底、产物纯度高显著优势,该技术通过投加晶种为 CaCO_3 提供成核

位点,有效引导 Ca^{2+} 和碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 在晶种表面发生非均相成核,从而抑制溶液中的自发均相成核^[3]。在各类诱导结晶的反应器中,流化床结晶反应器(FBCR)因其优异的传质速率、易于固液分离以及可连续运行等特点备受关注,已成功在地下水软化、回收电镀废水中重金属离子和含氟废水深度处理中应用^[4],在废纸造纸废水除钙方面也存在巨大的应用潜力。然而,废纸造纸废水成分复杂,在碎浆过程中,原料会释放出木质素、纤维素、半纤维素等天然高分子有机物。同时,在白水循环系统中,微生物的厌氧发酵作用会产生例如乙酸、丙酸等挥发性脂肪酸(VFA)^[5]。这些有机物的存在,可能对流化床结晶反应器中 CaCO_3 的结晶过程,特别是结晶速率,产生显著影响,从而影响 FBCR 的除钙性能。

本文选取 VFA、纤维素和木质素作为废纸造纸废水的特征污染物,探究其对 FBCR 除钙性能的影响,其中以乙酸钠作为 VFA 的模型化合物。由于 pH-stat 法在 pH、过饱和度等恒定反应条件下进行晶体生长速率理论分析和计算的适用性^[6-7],故采用该方法分析上述 3 种特征污染物对 CaCO_3 诱导结晶速率的影响,并结合使用后晶种的表征分析,进一步探讨特征污染物影响 FBCR 除钙的内在机制,以期为废水除钙工艺的优化提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 模拟废水

使用环境水化学软件 Visual MINTEQ 3.1,基于设定的 pH 值、过饱和度 Ω 和离子强度 I 等参数,计算并配制实验所需的过饱和溶液。由于乙酸钠和木质素对 pH 的影响,溶液配制时结合实测 pH 微调配水方案。过饱和度 Ω 计算式为

$$\Omega = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{K_{\text{sp}}} \quad (1)$$

式中: α_1 为溶液中 Ca^{2+} 活度; α_2 为溶液中 CO_3^{2-} 活度; $K_{\text{sp}}=3.36 \times 10^{-9}$,为 25 °C 时方解石的溶度积常数。其中离子活度是由 pH,碳酸氢盐碱度,解离常数计算所得。

贵州某废纸制浆造纸厂总排水和不同处理单元出水中 VFA 浓度为 2.0~30 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、木质素质量浓度为 15~250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8-9]。废纸造纸总排水悬浮物(SS)主要由纤维素贡献,质量浓度为 450~3 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理后出水 SS 质量浓度小于 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10]。参照上述数据,使用 pH 值为 8.05,碳酸氢盐碱度为 1.85 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 浓度为 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的自来水配制 FBCR 实验中 pH 值为 9.0, CaCl_2 浓度为 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水,具体配水方案如表 1~3 所示。pH-stat 滴定装置所用储备液和工作溶液使用电阻率为 18.25 M Ω 的超纯水配制,其配水方案如表 4 所示,所配溶液 pH 值为 9.0,离子强度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上述溶液配制所用化学药品包括分析纯级别的氯化钙(CaCl_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、无水乙酸钠、氯化钠(NaCl),生物试剂级的碱性木质素和柱层析级的微晶纤维素(MCC)。

表 1 乙酸钠对 FBCR 的 Ca^{2+} 去除影响实验配水参数

Table 1 Experimental water distribution parameters for Ca^{2+} removal in FBCR with NaAc

编号	乙酸钠 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na_2CO_3 浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	NaHCO_3 浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	NaCl 浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0	0.63	1.33	41.54
2	2.5	0.62	1.32	41.55
3	5	0.62	1.31	41.56
4	10	0.62	1.30	41.58
5	20	0.62	1.29	41.59

1.2 实验装置及实验过程

1.2.1 FBCR

本研究采用自制圆柱形有机玻璃反应器,其结构特征为自底部至顶部内径呈逐级增大,主体部分内径为 3 cm,高为 120 cm,进出水口配备在线 pH 计和电导率仪进行实时监测。

表 2 纤维素对 FBCR 的 Ca^{2+} 去除影响实验配水参数Table 2 Experimental water distribution parameters for Ca^{2+} removal in FBCR with MCC

编号	MCC 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Na_2CO_3 浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaHCO_3 浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaCl 浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0	0.62	1.34	41.54
2	50	0.62	1.34	41.54
3	100	0.62	1.34	41.54
4	150	0.62	1.34	41.54
5	200	0.62	1.34	41.54
6	300	0.62	1.34	41.54
7	500	0.62	1.34	41.54

表 3 木质素对 FBCR 的 Ca^{2+} 去除影响实验配水参数Table 3 Experimental water distribution parameters for Ca^{2+} removal in FBCR with lignin

编号	木质素 质量浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Na_2CO_3 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaHCO_3 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaCl 浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0	0.62	1.34	41.54
2	15	0.33	1.62	41.85
3	30	0.30	1.65	41.70
4	60	0.28	1.68	41.70
5	120	0.29	1.66	41.70
6	240	0.24	1.72	41.85

表 4 特征污染物对 CaCO_3 结晶动力学影响实验配水参数Table 4 Experimental water distribution parameters for the effect of key pollutants on crystallization kinetics of CaCO_3

污染物 类型	CaCl_2 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	Na_2CO_3 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaHCO_3 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	NaCl 浓度 $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
乙酸钠	0.5	0.524	5.40	91.49
MCC	0.5	0.524	5.40	91.49
木质素	2.5	0.393	4.05	87.23

基于颗粒初始流态化速度与带出速度的综合分析,并参考前期研究成果^[11],选取 100~120 目的石灰石作为晶种,在上流速度为 $13.6\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$,晶种层厚度为 25 cm 的条件下运行,此时反应区停留时间为 5.3 min。通过预实验比较不同过饱和度条件下废水的稳定性,确定模拟废水过饱和度为 20。当进出水实时监测确定系统运行稳定后,在反应器不同高度取样。

1.2.2 pH-stat 自动电位滴定装置

实验装置由主副滴定台、500 mL 双层夹套滴定杯、自动电位测定仪及磁力搅拌器组成。取 450 mL 试液于滴定杯中,恒温条件下以 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌并设定目标 pH 值,加入 0.1 g 的 200 目晶种后密封。实验采用恒定 pH 滴定模式,持续反应 2 500 s。

根据滴定结果采用 CaCO_3 晶体生长速率 G 反映 CaCO_3 结晶的快慢,计算式^[12]为

$$G = \frac{d_p M}{3W} (c_a(\text{Ca}^{2+}) - c_0(\text{Ca}^{2+})) \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

式中: G 为 CaCO_3 晶体生长速率; d_p 为晶种粒径; M 为 CaCO_3 摩尔质量; W 为晶种质量; $c_a(\text{Ca}^{2+})$ 为滴定溶液 Ca^{2+} 浓度; $c_0(\text{Ca}^{2+})$ 为初始溶液 Ca^{2+} 浓度; V 为滴加溶液体积; t 为滴定时间。

1.3 分析检测方法

对 FBCR 出水水质进行检测分析, pH 和电导率采用便携式 pH 计和电导率仪进行测定, 碳酸氢盐碱度采用联合滴定法^[13]进行测定。Ca²⁺ 质量浓度采用 EDTA 滴定法(GB/T 7476—1987《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》)进行测定, 浊度采用哈纳 HI 93703 微电脑便携式浊度测定仪测定。

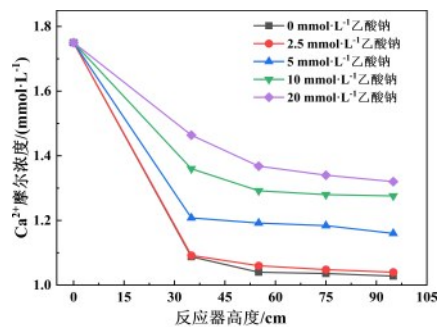
反应后的晶种采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, MAIA3 LMH)分析表面元素组成, 通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR II)测定分子结构特征, 并利用差热-热重同步分析仪(TG/DTA, DTG-60)在空气气氛下以 10 °C/min 的升温速率从 0 °C 升温至 900 °C 评估其热稳定性。

2 结果与讨论

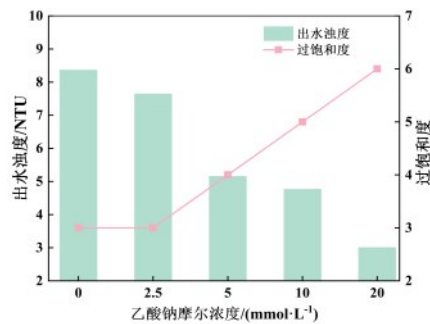
2.1 特征污染物对 FBCR 除钙性能的影响

2.1.1 乙酸钠的影响

在进水中投加不同浓度乙酸钠, 考察其对 FBCR 去除 Ca²⁺ 的影响, 实验结果如图 1、表 5 所示, 其中图 1 (b) 中过饱和度由式(1)计算所得。



(a) Ca²⁺ 浓度随反应器高度的变化



(b) 过饱和度和出水浊度的变化

图 1 不同乙酸钠浓度下出水水质

Fig 1 Effluent quality under different NaAc concentrations

表 5 不同乙酸钠浓度下出水水质变化

Table 5 Effluent quality under different NaAc concentrations

乙酸钠 浓度 /(mmol·L ⁻¹)	pH	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	碳酸氢盐 碱度/ (mmol·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 去除率/%
0	7.89	2 205	4.21	41.3
2.5	7.90	2 211	4.25	40.6
5	7.99	2 376	4.38	33.7
10	8.03	2 530	4.41	27.1
20	8.08	2 822	4.57	24.6

由表 5 和图 1(a)可知,当乙酸钠浓度为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对 Ca^{2+} 的去除效率影响较小,此浓度下 Ca^{2+} 去除率为 40.6%,与未添加乙酸钠试验组的去除率 41.3% 相差不大;而当乙酸钠浓度提高至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 Ca^{2+} 去除率分别降至 33.7%、27.1% 和 24.6%,这说明乙酸钠抑制 CaCO_3 的生成,且抑制程度与浓度呈正相关。

由 1(b)可知,乙酸钠的加入显著降低了出水浊度,出水浊度随乙酸钠浓度增加而降低,当乙酸钠浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水浊度降至 3.01 NTU。这可能与乙酸根和 Ca^{2+} 的配位平衡有关。根据 Hacht 等^[14]的研究,水溶液中乙酸根与 Ca^{2+} 存在配位平衡,化学反应式为:



$\text{CaAc}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{CaAc}_2, \lg K_2 = 2.5$ (4) 此时,溶液中总 Ca^{2+} 由以游离态存在的 Ca^{2+} 和配位形式存在的 CaAc^+ 和 CaAc_2 共同组成,其物料守恒关系式为

$$c_T(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaAc}^+) + c(\text{CaAc}_2) \quad (5)$$

$c_T(\text{Ca}^{2+})$ 为溶液中 Ca^{2+} 总浓度 $c(\text{Ca}^{2+})$ 为游离态 Ca^{2+} 浓度; $c(\text{CaAc}^+)$ 为 CaAc^+ 浓度; $c(\text{CaAc}_2)$ 为 CaAc_2 浓度。

根据乙酸根与 Ca^{2+} 的一级、二级配位平衡常数以及钙元素的物料守恒关系式进行推导,可得到理想体系中不同乙酸根浓度条件下各组分的形态分布规律,结果如图 2 所示。

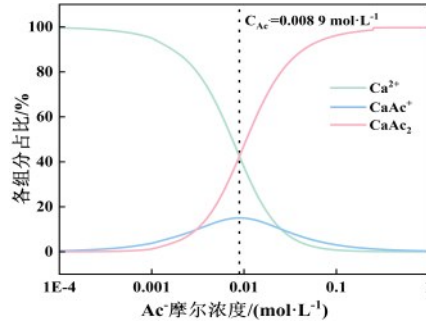


图 2 Ca^{2+} - Ac^- 配离子在不同 Ac^- 浓度下的分布

Fig 2 Distribution of Ca^{2+} - Ac^- coordination ion at different Ac^- molar concentrations

乙酸根离子与 Ca^{2+} 的配位作用显著影响溶液中的实际过饱和度。由图 2 可知,随着乙酸钠浓度的增加,水中游离 Ca^{2+} 的占比呈下降趋势。当乙酸钠浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时游离 Ca^{2+} 占比仅为 14.6%。因此,当乙酸钠浓度较低时,水中游离 Ca^{2+} 占比较高,虽然图 1(b)中过饱和度计算值较低,但实际过饱和度高于乙酸钠浓度较高的实验组,促使均相成核发生的几率增加,微晶含量增加^[15],导致出水浊度较高;当乙酸钠浓度较高时,水中 Ca^{2+} 主要以配位态存在,实际过饱和度反而降低,抑制均相成核的发生,非均相成核占据优势,微晶生成减少,最终出水浊度降低。

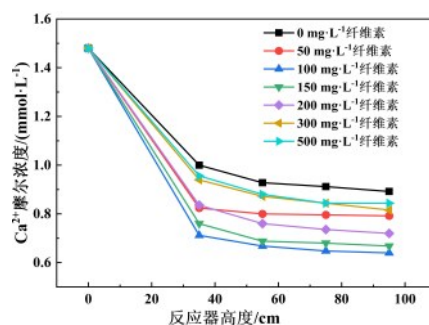
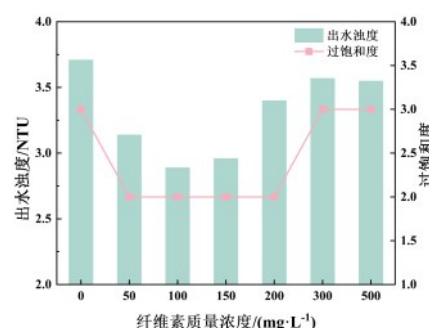
由表 5 可知,出水 pH、电导率和碱度均随乙酸钠浓度增加而增加。这是因为过量乙酸钠在水中发生水解反应产生 OH^- 导致 pH 上升。此外, Ca^{2+} 沉淀率降低,碳酸氢盐碱度残留量高也会引起 pH 升高,这也是出水过饱和度计算值随乙酸钠浓度升高而增加的原因之一。

2.1.2 微晶纤维素的影响

在进水中投加不同质量浓度的 MCC,研究其对流化床反应器中 Ca^{2+} 去除率的影响,结果如图 3 和表 6 所示,其中图 3(b)中过饱和度由式(1)计算所得。

MCC 对 Ca^{2+} 去除效率具有显著影响。由图 3(a)和表 6 可知,MCC 质量浓度从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率随 MCC 质量浓度增加而提高,从 36.7% 升至 56.8%;而当质量浓度进一步增加到 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除的促进作用逐渐减弱,去除率由 56.8% 降至 44.9%,但始终高于空白对照组,说明该质量浓度范围内 MCC 有利于 Ca^{2+} 的去除。 Ca^{2+} 以 CaCO_3 形式在晶种表面生长时,引起溶液中 CO_3^{2-} 和溶液中总离子浓度的降低,从而导致出水碳酸氢盐碱度和电导率的降低,与表 6 结果相一致。

由图 3(b)可知,出水浊度变化趋势与钙离子质量浓度变化一致,随着 MCC 质量浓度增加先降低后回

(a) Ca^{2+} 浓度随反应器高度的变化

(b) 过饱和度和出水浊度的变化

图3 不同质量浓度MCC下出水水质变化

Fig 3 Effluent quality under different MCC concentrations

表6 不同质量浓度MCC下出水水质变化

Table 6 Effluent quality under different MCC concentrations

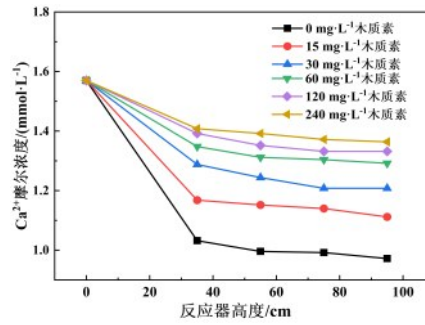
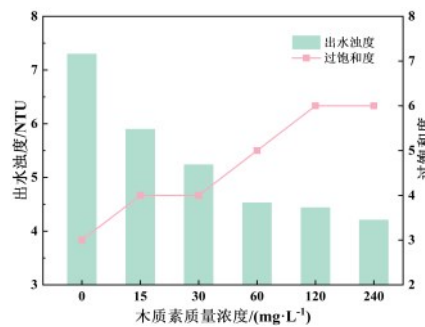
MCC 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	pH	电导率 /(μS·cm ⁻¹)	碳酸氢盐 碱度 /(mmol·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 去除率 /%
0	7.96	2 323	4.24	39.7
50	7.99	2 087	4.18	46.5
100	8.04	2 032	4.11	56.8
150	7.97	2 111	4.12	54.9
200	8.01	2 192	4.15	51.4
300	7.98	2 264	4.18	44.9
500	8.02	2 302	4.20	43.0

升,始终低于空白对照组 3.71 NTU,质量浓度为 100 mg·L⁻¹时浊度最低 2.89 NTU。这主要是 MCC 易在 CaCO_3 粒子上吸附,在纤维素网络与 CaCO_3 粒子间进行有效结合^[16]。作为成核剂,MCC 能提高成核密度,加快晶体的生长速度,缩短结晶时间^[17],促进 CaCO_3 的非均相成核。随着质量浓度继续增加, CaCO_3 晶体数量增加、生长空间受限,产生的空间位阻效应和颗粒间摩擦作用使得晶体尺寸减小^[18],形成更多小尺寸晶体,因此出水浊度略有回升。综合 Ca^{2+} 去除率、出水浊度反映的微晶生成,纤维素质量浓度低于 200 mg·L⁻¹ 时是较为有利的进水条件。

2.1.3 木质素的影响

在进水中投加不同质量浓度的木质素,研究其对流化床反应器中 Ca^{2+} 去除率的影响,结果如图 4 和表 7 所示,其中图 4(b)中过饱和度由式(1)计算所得。

由图 4(a)和表 7 可知,随着溶液木质素质量浓度的增加,流化床反应器中出水 Ca^{2+} 浓度、pH 和电导率均随之增加,说明 Ca^{2+} 去除率与木质素质量浓度呈负相关。由图 4(b)可知,随着木质素质量浓度增加,过饱和

(a) Ca^{2+} 浓度随反应器高度的变化

(b) 过饱和度和出水浊度的变化

图4 不同质量浓度木质素下水质变化

Fig 4 Effluent quality under different lignin concentrations

表7 不同木质素浓度下出水水质变化

Table 7 Effluent quality under different lignin concentrations

木质素 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	pH	电导率/(μS·cm ⁻¹)	碳酸氢盐 碱度 /(mmol·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 去除率/%
0	7.95	1 303	4.01	38.0
15	8.00	1 885	4.12	29.1
30	8.03	2 007	4.31	23.0
60	8.09	2 141	4.43	17.6
120	8.12	2 308	4.47	15.1
240	8.10	2 420	4.59	13.0

度由3增至6,出水浊度由7.30 NTU下降至4.21 NTU。这一现象与投加乙酸钠情况类似, Ca^{2+} 能够与木质素分子中的含氧官能团(如羰基和醚键)发生配位反应,进而形成稳定的金属-有机络合物^[19],降低水中游离态 Ca^{2+} 比例。因此,虽然图4(b)中基于实测的总钙离子浓度得到的过饱和度升高,但由于游离态 Ca^{2+} 比例随木质素质量浓度升高而降低,导致水中实际过饱和度降低,这使得 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合几率降低, CaCO_3 在晶种表面的非均相成核占优势,出水浊度降低。考虑到木质素对 Ca^{2+} 去除的显著影响,建议降低进水木质素质量浓度,例如低于 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

为进一步探讨这3种特征污染物对FBCR除钙影响的内在机制,采用pH-stat方法分析它们对晶种表面 CaCO_3 生长速率的影响,并对每种特征污染物存在时反应器运行一定时间后的晶种进行分析。

2.2 特征污染物对FBCR除钙影响分析

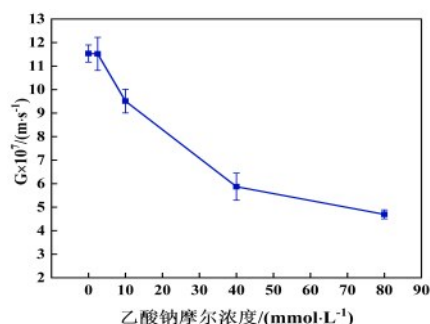
2.2.1 乙酸钠对FBCR除钙的影响

根据表4所示的溶液配制条件,向溶液中投加乙酸钠,考察VFA浓度分别为0、2.5、10、40、80 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 CaCO_3 的晶体生长动力学,结果如图5(a)所示。

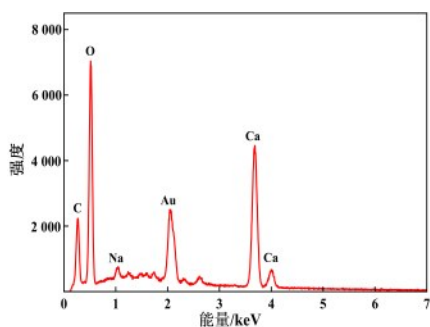
如图 5(a)所示,乙酸钠浓度较低时,对 CaCO_3 晶体生长速率影响较小,而当乙酸钠浓度提高至 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CaCO_3 生长速率明显降低。因此, VFA 对 CaCO_3 结晶具有抑制作用,且抑制效果随浓度升高而增强。

进水中投加乙酸钠, FBCR 运行一定时间后,取反应器中晶种进行 X 射线能量谱图分析法(EDS)和热质分析,结果如图 5(b)和 5(c)所示。由图 5(b)分析可知,使用后晶种表面钠的含量为 1.52 wt%,证实晶种表面吸附了钠盐。这一现象可归因于乙酸根中的羧基通过物理/化学吸附作用在晶种表面形成稳定吸附层^[20],带负电的乙酸根吸附于晶种表面后使其带电,通过静电排斥作用降低 CO_3^{2-} 在晶种表面的浓度,从而抑制 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合,最终阻碍 CaCO_3 结晶过程。由图 5(c)分析可知,与新鲜石灰石晶种相比,使用后晶种的起始分解温度降低约 30°C ,最大分解速率温度降低且分解速率加快,表明乙酸钠降低了石灰石的热稳定性。两种晶种在一次分解区的质量损失率分别为 6.5%、21.0%,后者高出的质量损失表明乙酸钠与 CaCO_3 发生配位作用。二次分解区为主要质量损失阶段,使用前后晶种的质量损失率接近,分别为 39.1% 和 40.2%,此时 CaCO_3 完全分解为 CaO 。

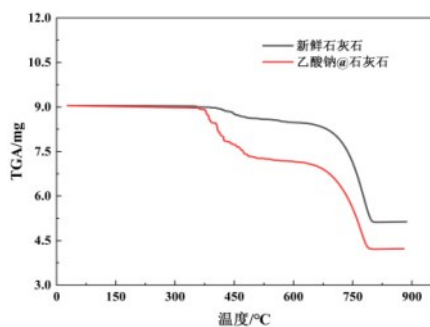
综上,乙酸钠抑制 CaCO_3 在晶种表面的生长,且抑制程度与浓度呈正相关,这与乙酸根在晶种表面的吸附和乙酸根与 Ca^{2+} 的配位作用有关。



(a) 不同 VFA 浓度下 CaCO_3 晶体生长速率



(b) FBCR 处理含乙酸钠进水后晶种的 EDS 谱图



(c) FBCR 处理含乙酸钠进水后晶种的热质量分析

图 5 乙酸钠对 FBCR 除钙影响机制研究

Fig 5 Effects of NaAc on growth rate and mechanism analysis

2.2.2 微晶纤维素对FBCR除钙的影响

根据表4所示的溶液配制条件,向溶液中投加MCC,考察MCC质量浓度为0、50、400、1 600、6 400 mg·L⁻¹时对CaCO₃结晶动力学的影响,结果如图6(a)所示。

低质量浓度MCC促进CaCO₃结晶,高质量浓度则抑制。由图6(a)可知,MCC质量浓度为50 mg·L⁻¹时CaCO₃生长速率轻微升高,而随质量浓度继续增加则略有下降。研究表明,MCC丰富的羟基可能与Ca²⁺结合而影响CaCO₃结晶^[21],低质量浓度MCC分子链上的羟基等官能团与晶种表面相互作用,优化晶种的模板效应。同时MCC吸附可改善晶种表面性质,降低界面能,促进结晶^[22-23];高质量浓度时官能团与晶种及Ca²⁺的竞争吸附和螯合作用降低了游离Ca²⁺浓度,从而抑制结晶过程^[24]。

由图6(b)分析可知,反应后晶种表面钙含量为60.52 wt%,结合图6(c)中在1 060 cm⁻¹(C-O)和3 440 cm⁻¹(O-H)的特征峰,证明表面沉积物由MCC和CaCO₃组成。此外,有研究表明CaCO₃与MCC的相互作用以静电吸附为主,辅以氢键网络^[25]。相较于新鲜石灰石晶种,使用后晶种在1 398 cm⁻¹处的C-O峰发生57 cm⁻¹红移,进一步证实MCC与CaCO₃间形成氢键相互作用^[26]。这一作用使MCC可作为反应器中微量CaCO₃的捕集剂,通过氢键网络在水流冲刷条件下能保持结构稳定性^[27],从而实现网捕卷扫作用,提高CaCO₃微晶的去除率。由图6(d)分析可知,使用后晶种的初始分解温度比新鲜晶种降低60℃左右,且分解速率较快,说明MCC同样会降低石灰石的热稳定性,但其影响小于乙酸钠的影响。一次分解区质量损失率由6.5%增至14.9%,该差异主要源于表面结合的MCC,这与红外分析结果一致。而在二次分解区质量损失显著,使用前后的晶种质量损失率接近,分别39.1%和40.4%,此阶段CaCO₃完全分解为CaO。

综上,MCC对CaCO₃结晶的影响随质量浓度增加先促进后抑制。低质量浓度分子链上的羟基等官能团与晶种表面相互作用促进结晶,高质量浓度时由于空间位阻效应以及吸附竞争作用,抑制CaCO₃结晶。

2.2.3 木质素对FBCR除钙的影响

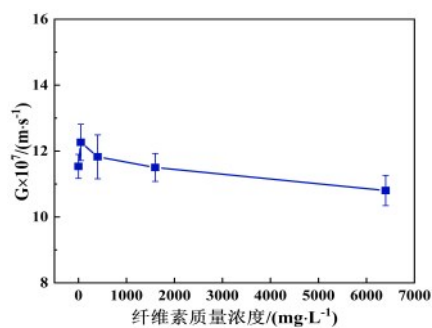
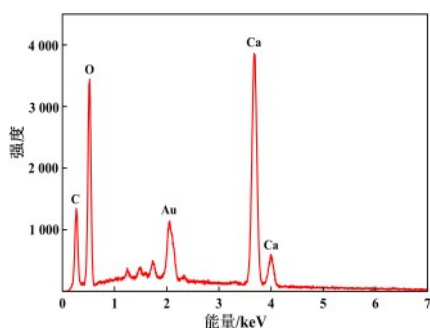
按表4所示溶液配制条件向其中投加木质素,在木质素质量浓度为0、15、30、60、120、240 mg·L⁻¹的条件下,探究木质素质量浓度对CaCO₃生长速率的影响,结果如图7(a)所示。

由图7(a)可知,木质素质量浓度增加对CaCO₃的结晶过程具有抑制作用。随着木质素质量浓度的提高,CaCO₃生长速率明显降低。与竹文坤等^[28]提出低质量浓度木质素在结晶过程中产生空间位阻效应,干扰CaCO₃晶体生长的结论相符。这种抑制作用主要源于木质素分子结构中的活性官能团(包括羧基、芳香基和酚羟基等),这些基团可通过多种相互作用(螯合、氢键、晶格畸变和静电作用)影响结晶过程,其中螯合作用主导其吸附行为^[29]。

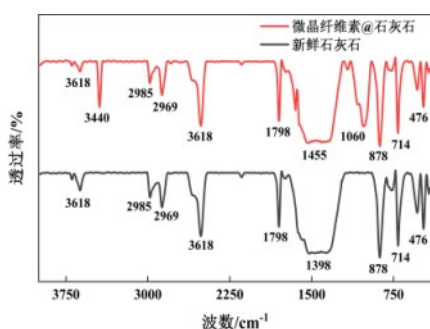
由图7(b)分析可知,使用后晶种表面钙含量为47.77 wt%,因为晶种表面附着少量CaCO₃沉淀。另外,图7(c)表明与标准木质素的羟基伸缩振动吸收峰3 446 cm⁻¹相比,使用晶种在3 394 cm⁻¹处出现尖峰,且该峰强度和2 985 cm⁻¹、2 969 cm⁻¹处的C-H峰强度明显减弱,这表明木质素中的多羟基和C-H等基团与Ca²⁺发生相互作用^[30]。由图7(d)分析可知,使用后晶种的起始分解温度比新鲜石灰石晶种低约40℃,且分解速率更快,这表明木质素降低晶种的热稳定性。一次分解区质量损失率从6.5%增至16.3%,这归因于木质素的吸附或键合作用,与红外分析结果一致。而在二次分解区两者质量损失率接近,分别为39.1%和39.4%,此阶段CaCO₃完全分解为CaO。与处理含乙酸钠和MCC进水后的石灰石晶种相比,投加木质素后石灰石晶种的二次分解质量损失率最低,表明木质素对CaCO₃热分解的抑制作用更强。这可能是由于木质素分子中的多官能团(如酚羟基、羧基等)与Ca²⁺的强配位能力^[31]。

综上,木质素的存在会显著抑制CaCO₃的生成,且抑制程度与其质量浓度呈正相关,这种抑制作用主要通过以下两种机制实现:(1)木质素分子通过螯合作用吸附在晶种表面,降低了晶种作为成核位点的有效性;(2)木质素与溶液中的Ca²⁺形成稳定配合物,有效降低了游离Ca²⁺浓度,最终抑制CaCO₃结晶速率。

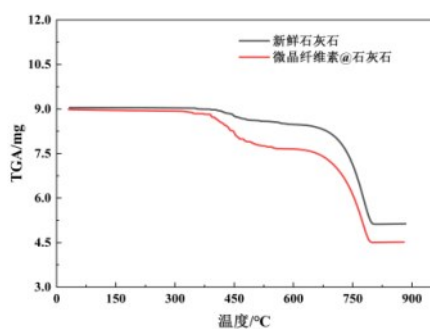
总之,当VFA、纤维素和木质素等造纸特征污染物浓度或质量浓度较高时,会降低CaCO₃在晶种表面的生长速率,从而降低FBCR的除钙性能。在造纸废水处理过程中,沉淀单元对纤维素有较好的去除,生物处理过程可以有效降解VFA,对小分子木质素也能产生一定的降解,纤维素也可以通过被污泥吸附得到进一步去除,因此,造纸废水经过生物处理后再进行FBCR除钙是更为有效的。基于实验结果,建议经预处理进

(a)不同MCC质量浓度下CaCO₃晶体生长速率

(b)FBCR处理含MCC进水后晶种的EDS谱图



(c)FBCR处理含MCC进水后晶种的红外光谱图



(d)FBCR处理含MCC进水后晶种的热重图

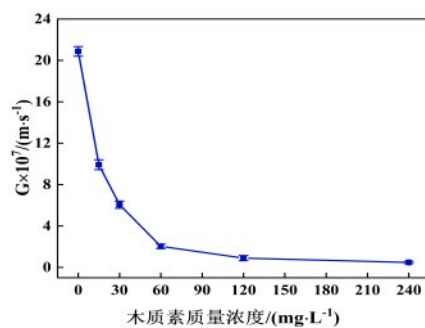
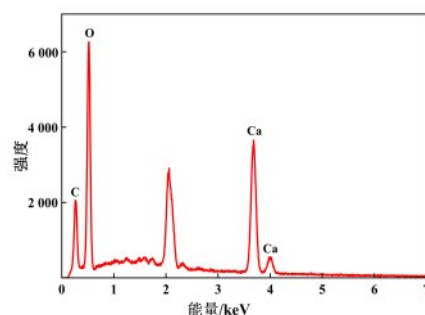
图6 MCC对CaCO₃生长速率的影响以及机制分析

Fig 6 Effects of MCC on growth rate and mechanism analysis

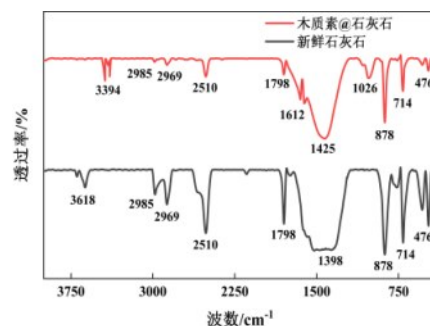
入FBCR的废水中VFA的浓度小于 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、纤维素质量浓度小于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、木质素质量浓度小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 结论

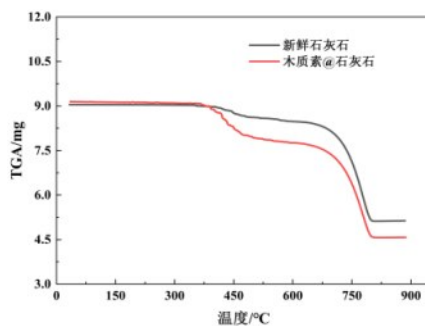
本研究系统探究了废纸造纸废水中的VFA、纤维素和木质素这3种特征污染物对FBCR除钙性能的影响。

(a)不同木质素质量浓度下CaCO₃晶体生长速率

(b)FBCR处理含木质素进水后晶种的EDS谱图



(c)FBCR处理含木质素进水后晶种的红外光谱图



(d)FBCR处理含木质素进水后晶种的热重图

图7 木质素对CaCO₃生长速率的影响以及机制分析

Fig 7 Effects of lignin on growth rate and mechanism analysis

响及其内在机制,主要结论如下:

(1)乙酸钠的存在会抑制Ca²⁺的去除,且抑制程度与浓度呈正相关,当乙酸钠浓度为20 mmol·L⁻¹时,Ca²⁺去除率由41.3%下降到24.6%。这与乙酸根在晶种表面的吸附和乙酸根与Ca²⁺的配位作用有关。

(2)纤维素对CaCO₃结晶随质量浓度增高先促进后抑制,当MCC质量浓度为100 mg·L⁻¹,Ca²⁺去除率达到最大值56.8%。低质量浓度MCC吸附可改善晶种表面性质,降低界面能,促进结晶;高质量浓度时官能团

与晶种及 Ca^{2+} 的竞争吸附和螯合作用降低了游离 Ca^{2+} 浓度,从而抑制结晶过程。

(3) 木质素对 CaCO_3 结晶具有显著抑制作用,且抑制程度随其质量浓度升高而增大。当木质素质量浓度为 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FBCR 中 Ca^{2+} 去除率从 38% 下降到 13.0%。这种抑制作用主要通过木质素分子通过螯合作用吸附在晶种表面,降低了晶种作为成核位点的有效性;或者木质素与溶液中的 Ca^{2+} 发生配位作用,降低游离 Ca^{2+} 浓度,抑制 CaCO_3 结晶速率。

(4) 对于废纸造纸废水的 FBCR 除钙,进水 VFA 浓度小于 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、纤维素质量浓度小于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、木质素质量浓度小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 是较为有利的。

本研究明晰了特征污染物对 FBCR 除钙过程的复杂影响机制,为认识废纸造纸废水钙离子去除规律及优化相关工艺参数提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 2023 中国造纸工业年度报告[J]. 中华纸业, 2024, 45(05): 15-24.
2023 China Paper Industry Annual Report [J]. China Pulp & Paper Industry, 2024, 45(05): 15-24.
- [2] 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(06): 2128-35.
CUI M, ZHANG C, CHEN Y, et al. Study on the removal, migration and transformation of calcium in the aeration tank of paper mill wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(06): 2128-35.
- [3] NIE X, WANG Z, WAN J, et al. Competition between homogeneous and heterogeneous crystallization of CaCO_3 during water softening [J]. Water Research, 2024, 250: 121061.
- [4] GUI L, YANG H, HUANG H, et al. Liquid solid fluidized bed crystallization granulation technology: Development, applications, properties, and prospects [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102513.
- [5] 贺延龄. 废纸制浆造纸废水的封闭循环和零排放 [J]. 中华纸业, 2001, (02): 13-6.
HE Y. The closed circulation and zero discharge of waste water of pulpan and paper making from waste paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2001, (02): 13-6
- [6] REDDY M M, HOCH A R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235(2): 365-70.
- [7] TAI C Y, HON M J, CHEN P-C. A comparison of growth behavior between CaCO_3 and CaF_2 crystals in a constant-composition environment [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(3): 435-40.
- [8] 宋清丝. 废纸造纸废水复杂水质环境中条件下碳酸钙的诱导结晶研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2024:19-46.
SONG Q. Induced crystallization of calcium carbonate in complex water-quality constituentditions of paper recycling wastewater [D]. Xi'an; Xi'an Jiaotong University, 2024:19-46.
- [9] SONG Q, GE Q, ZHOU X, et al. CaCO_3 accumulation in the wastewater treatment system of a recycled paper mill with zero-liquid discharge [J]. Water Environment Research, 2025, 97(6).
- [10] 环境保护部. 制浆造纸工业污染防治可行技术指南: HJ 2302—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
Ministry of Environmental Protection. Guideline for Available Techniques of Pollution Prevention and Control for Pulp and Paper Industry: HJ 2302—2018 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [11] 汪雨佳. 基于流化床结晶反应器的废纸造纸废水除钙研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2025: 19-31.
WANG Y. Study on Calcium Removal from Wastepaper Recycling Papermaking Wastewater Using a Fluidized Bed Crystallization Reactor [D]. Xi'an; Xi'an Jiaotong University, 2025: 19-31.
- [12] TAI C Y, CHIEN W C, CHEN C Y. Crystal growth kinetics of calcite in a dense fluidized-bed crystallizer [J]. Aiche Journal, 1999, 45(8): 1605-14.
- [13] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 废水的厌氧生物处理, 1998.
HE Y. Anaerobic biological treatment of wastewater [M]. China Light Industry Press, 1998.
- [14] HACHT B. Complex Formation of Acetic Acid with Ca(II) and Mg(II) Under Physiological Conditions [J]. Journal of Solution Chemistry, 2008, 37(2): 155-63.
- [15] 陆洲, 聂小保, 余志, 等. 高硬水软化中 Fe_3O_4 诱导结晶对微晶形成的控制[J]. 环境工程学报, 2021, 15(02): 563-71.

- LU Z, NIE X, XU Z, et al. Control of the microcrystal formation during high-hardness water softening with Fe_3O_4 induced-crystallization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(02): 563-71.
- [16] 孟浩江, 张蕾, 张祎, 等. 微晶纤维素基碳酸钙复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的捕集与回收研究[J]. 应用化工, 2024, 53(04): 832-7.
- MENG H, ZHANG L, ZHANG Y, et al. Trapping and recovery of Pb^{2+} and Cd^{2+} by microcrystalline cellulose-based calcium carbonate composites[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(04): 832-7.
- [17] ABUSHAMMALA H, MAO J. Impact of the Surface Properties of Cellulose Nanocrystals on the Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Succinate) [J]. Crystals, 2020, 10(3): 196.
- [18] BRODIN F W, GREGERSEN Ø W, SYVERUD K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material - A review [J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014, 29(1): 156-66.
- [19] 张桐荣, 宋立新, 李明昊, 等. 木质素- Ca^{2+} 络合物微粒的制备及其改性聚乙烯醇薄膜的研究[J]. 塑料科技. 2024, 52(02): 64-8.
- ZHANG T, SONG L, LI M, et al. Preparation of lignin- Ca^{2+} complex microparticles and study on their modification of poly-vinyl alcohol films [J]. Plastics Science and Technology 2024, 52(02): 64-8.
- [20] 韩跃新, 陈经华, 王泽红, 等. 纳米碳酸钙表面改性研究 [J]. 矿冶, 2003, (01): 48-51.
- HAN Y, CHEN J, WANG Z, et al. Study on surface modification of nanometer calcium carbonate [J]. Mining and Metallurgy, 2003, (01): 48-51.
- [21] 赵瑾, 李彦军, 成国祥. 羟丙基甲基纤维素凝胶模板合成碳酸钙晶体 [J]. 科学通报, 2007, (04): 394-8.
- ZHAO J, LI Y, CHENG G. Synthesis of calcium carbonate crystal using hydroxypropyl methyl cellulose as template [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, (04): 394-8.
- [22] DALAS E, KLEPETSANIS P G, KOUTSOUKOS P G. Calcium Carbonate Deposition on Cellulose [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 224(1): 56-62.
- [23] MATAHWA H, RAMIAH V, SANDERSON R D. Calcium carbonate crystallization in the presence of modified polysaccharides and linear polymeric additives [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(21): 4561-9.
- [24] ZHANG F, YANG X, TIAN F. Calcium carbonate growth in the presence of water soluble cellulose ethers [J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(8): 2530-8.
- [25] SáENZ EZQUERRO C, LASPALAS M, GARCÍA AZNAR J M, et al. Monitoring interactions through molecular dynamics simulations: effect of calcium carbonate on the mechanical properties of cellulose composites [J]. Cellulose, 2023, 30(2): 705-26.
- [26] ZHANG Y, CUI S, LIAO H, et al. Poly(butylene succinate)/cellulose composite monofilaments with microelastic response based on interfacial bonding [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 302: 120387.
- [27] LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 735-64.
- [28] 竹文坤, 罗学刚, 贺攀, 等. 木质素对碳酸钙结晶行为的影响 [J]. 林产化学与工业, 2010, 30(06): 7-12.
- ZHU W, LUO X, HE P, et al. Effects of lignin on crystallization of calcium carbonate [J]. Chemistry and Industry of Forest Production, 2010, 30(06): 7-12.
- [29] 谢燕, 曾祥钦. 羧酸型磺化木质素的阻垢性能及机理研究 [J]. 工业水处理, 2006, (05): 24-6.
- XIE Y, ZENG X. Research on the property and mechanism of scale inhibition of carboxylic lignosulfonate[J]. Industrial Water Treatment, 2006, (05): 24-6.
- [30] LIU H-J, SUN D-Y, YANG L, et al. Pretreatment of enzymatic hydrolysis lignin based on deep eutectic solvent containing a reversibly-soluble base [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 301: 140452.
- [31] PANG T, WANG G, SUI W, et al. Lignin-based support for metal catalysts: Synthetic strategies, performance boost, and application advances [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, 528: 216426.