

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. 制浆造纸污水循环回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, 贵州黔西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, 采用能谱仪、红外光谱和热质量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, 当乙酸钠的浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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, 当微晶纤维素的质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率达到最大值 56.8%; 由于晶种表面活性位点的螯合以及溶液中游离 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 38.0% 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

DOI: 10.7652/xjtuxb202602013 **文章编号:** 0253-987X(2026)02-0136-11

Impact of Characteristic Pollutants in Waste Paper Pulping Wastewater on Calcium Removal by Fluidized Bed Crystallization Reactor

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: The influence of complex water quality in waste paper pulping on Ca^{2+} removal was systematically investigated, focusing on the effects of three characteristic pollutants—volatile fatty acids, cellulose, and lignin—on the calcium removal performance of a fluidized bed crystallization reactor (FBCR). The crystallization rate of calcium carbonate in the presence of these pollutants was

收稿日期: 2025-05-30。 作者简介: 李凡(2002—), 女, 硕士生; 杨树成(通信作者), 男, 副教授, 博士生导师。 基金

项目: 云南省科技厅重大科技专项计划资助项目(202302AB080018)。

网络出版时间: 2025-07-11

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250711.1331.002>

measured using the pH-stat method, and spent seed crystals were characterized by energy dispersive spectroscopy, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis to explore the underlying mechanisms. The results show that volatile fatty acids inhibit Ca^{2+} removal due to competitive adsorption of acetate ions on the seed crystal surface and their complexation with Ca^{2+} . When sodium acetate concentration reached $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate decreased from 41.3% to 24.6%. Microcrystalline cellulose interacted differently with seed crystal surfaces at varying mass concentrations, leading to a concentration-dependent effect on calcium carbonate crystallization: promotion at lower levels and inhibition at higher levels. At a microcrystalline cellulose concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate reached a maximum of 56.8%. Lignin significantly inhibited calcium carbonate growth on seed crystals due to chelation of active surface sites and complexation with free Ca^{2+} in solution. At a lignin concentration of $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Ca^{2+} removal rate dropped from 38.0% to 13.0%. This study clarifies the complex mechanisms by which characteristic pollutants influence the FBCR calcium removal process. To achieve improved calcium removal, it is recommended that pretreated wastewater entering the FBCR contain volatile fatty acids below $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, cellulose below $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and lignin below $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords: calcium carbonate; fluidized bed crystallization reactor; induced crystallization; waste paper papermaking; volatile fatty acids

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、产物纯度高等显著优势,该技术通过投加晶种 CaCO_3^{2-} 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,并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]。因此,FBCR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、碳酸钙过饱和度 Ω 和离子质量摩尔浓度 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。碳酸钙过饱和度 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℃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 $2.0\sim 30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、木质素质量浓度为 $15\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8]。废纸造纸总排水悬浮物(SS)主要由纤维素贡献,质量浓度为 $450\sim 3\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,处理后出水 SS 质量浓度小于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]。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~表 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 $18.25\text{ M}\Omega$ 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,离子质量摩尔浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。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	0.62	1.31	41.56
4	10.0	0.62	1.30	41.58
5	20.0	0.62	1.29	41.59

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

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

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。其中,主体部分内径为 3 cm,高为 120 cm,进水口和出水口配备在线 pH 计和电导率仪进行实时监测。

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,选取粒度为 100~120 目的石灰石作为晶种,在上流速度为 13.6 m·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、自动电位滴定仪及磁力搅拌器组成。取 450 mL 试液于滴定杯中,在恒温条件下以 4.19 rad·s⁻¹ 的转速搅拌,当试液的 pH 值达到设定目标值后,加入 0.1 g,粒度为 200 目的晶种后密封。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 CaCO₃ 晶体生长速率 *G* 反映 CaCO₃ 结晶的快慢,计算式^[10]为

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

式中:*d_p* 为晶种粒径;*M* 为 CaCO₃ 的摩尔质量;*W* 为晶种质量;*c_a*(Ca²⁺) 为滴定溶液的 Ca²⁺ 浓度;*c₀*(Ca²⁺) 为初始溶液的 Ca²⁺ 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 和电导率分别采用便携式 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,MAIA3LMH)分析表面元素组成,通过傅里叶变换

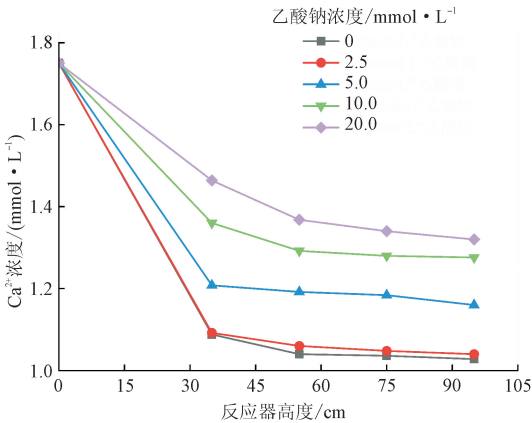
红外光谱仪(FT-IR,TENSOR II)测定分子结构特征,并利用差热-热质量同步分析仪(TG/DTA,DTG-60)在空气环境中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率从 0 ℃ 升温至 900 ℃,以评估其热稳定性。

2 结果与讨论

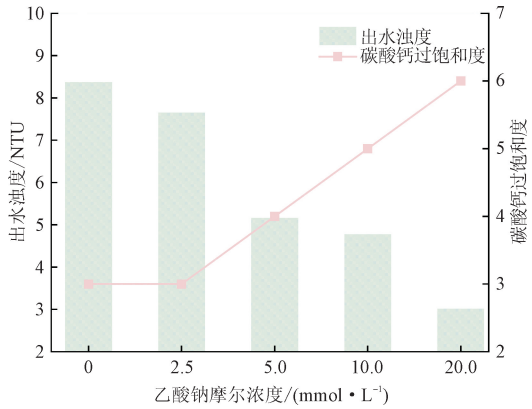
2.1 特征污染物对 FBCR 除钙性能的影响

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,NTU 为衡量液体浑浊程度的标准单位。



(a)Ca²⁺ 浓度随反应器高度的变化



(b)碳酸钙过饱和度和出水浊度的变化

图 1 不同乙酸钠浓度下的出水水质情况

Fig. 1 Effluent quality under different NaAc concentrations

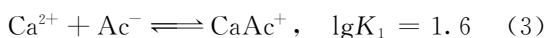
表 5 不同乙酸钠浓度下出水水质变化

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
5.0	7.99	2 376	4.38	33.7
10.0	8.03	2 530	4.41	27.1
20.0	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、10 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的增加而降低,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^[11] 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



式中: K_1 、 K_2 为配位平衡常数。

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

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

式中: $c_T(\text{Ca}^{2+})$ 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。

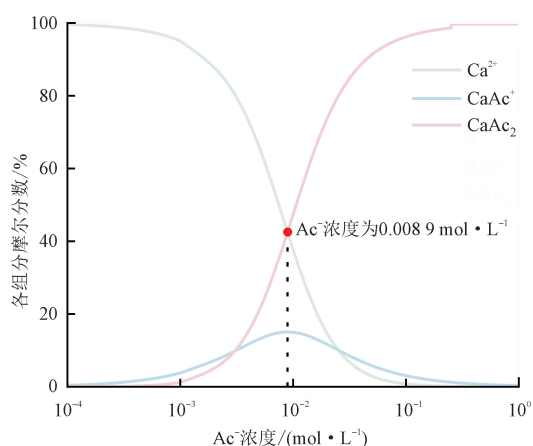


图2 Ca^{2+} - Ac^- 配离子在不同 Ac^- 浓度下的分布

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

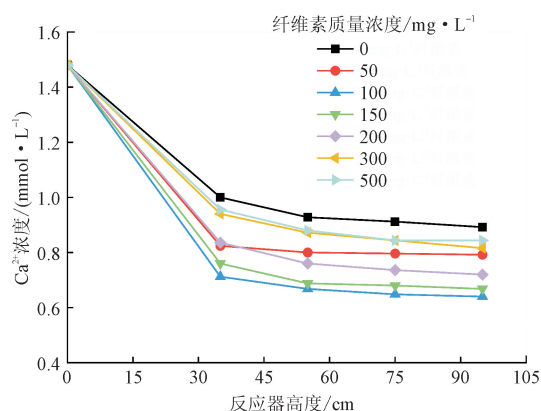
乙酸根离子与 Ca^{2+} 的配位作用显著影响溶液中的实际过饱和度。由图2可知,随着乙酸钠浓度的增

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)中碳酸钙过饱和度的计算值较低,但实际的碳酸钙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^[12],导致出水浊度较高。然而,当乙酸钠浓度较高时,水中 Ca^{2+} 主要以配位态存在,实际的碳酸钙过饱和度反而降低,抑制均相成核的发生,非均相成核占据优势,微晶生成减少,最终导致出水浊度降低。

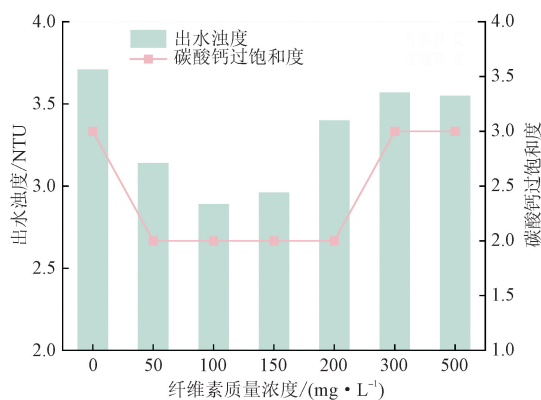
由表5可知,出水的 pH、电导率和碱度均随乙酸钠浓度增加而增加。这是因为过量乙酸钠在水中发生水解反应产生 OH^- 并导致 pH 上升。此外, Ca^{2+} 沉淀率降低,碳酸氢盐碱度残留量高也会引起 pH 的升高,这也是出水中碳酸钙过饱和度计算值随乙酸钠浓度升高而增加的原因之一。

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)中碳酸钙过饱和度由式(1)计算所得。



(a) Ca^{2+} 浓度随反应器高度的变化



(b) 碳酸钙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

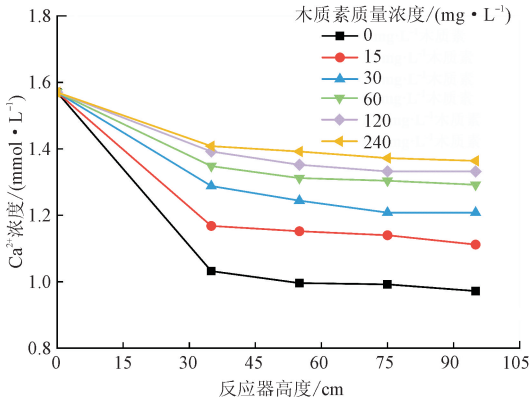
MCC 对 Ca²⁺ 去除效率具有显著影响。由图 3(a) 和表 6 可知,MCC 质量浓度从 0 增加至 100 mg · L⁻¹ 时,Ca²⁺ 去除率随 MCC 质量浓度增加而提高,从 39.7% 升至 56.8%。当质量浓度进一步增加至 300 mg · L⁻¹ 时,Ca²⁺ 去除的促进作用逐渐减弱,去除率由 56.8% 降至 44.9%,但始终高于空白对照组,这说明该质量浓度范围内 MCC 有利于 Ca²⁺ 的去除。Ca²⁺ 以 CaCO₃ 形式在晶种表面生长时,引起溶液中 CO₃²⁻ 和溶液中总离子浓度的降低,从而导致出水碳酸氢盐碱度和电导率的降低,与表 6 结果相一致。

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升,始终低于空白对照组的 3.71 NTU。MCC 质量浓度为 100 mg · L⁻¹ 时,出水浊度最低,为 2.89 NTU。这主要是因为,MCC 易在 CaCO₃ 粒子上吸附,在纤维素网络与 CaCO₃ 粒子间进行有效结合^[13]。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^[14],促进 CaCO₃ 的非均相成核。随着 MCC 质量浓度的继续增加,CaCO₃ 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进一步减小^[15],形成更多小尺寸晶体,因此出水浊度略有回升。综合 Ca²⁺ 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。

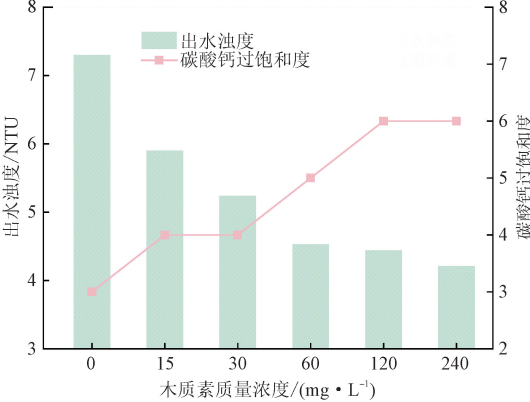
2.1.3 木质素的影响

在进水中加入不同质量浓度的木质素,研究其

对流化床反应器中 Ca²⁺ 去除率的影响,结果如图 4 和表 7 所示,其中图 4(b)中碳酸钙过饱和度由式(1) 计算所得。



(a)Ca²⁺ 浓度随反应器高度的变化



(b)碳酸钙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 不同木质素浓度下水质水质变化

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

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的增加,碳酸钙过饱和度由3增至6,出水浊度由7.30 NTU下降至4.21 NTU。这一现象与乙酸钠的投入情况类似, 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^[16],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碳酸钙过饱和度升高,但由于游离态 Ca^{2+} 的比例随木质素质量浓度升高而降低,从而导致水中实际碳酸钙过饱和度降低,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

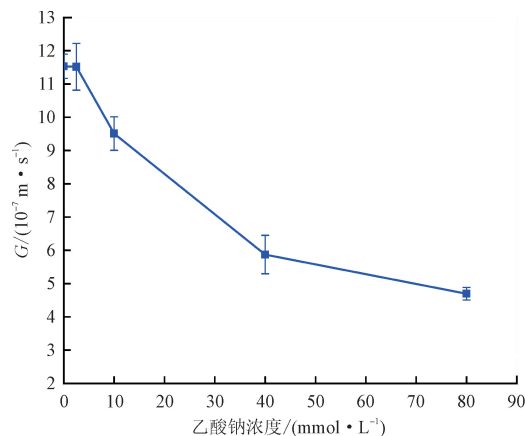
2.2.1 乙酸钠对FBCR除钙的影响

根据表4的溶液配制条件,向溶液中投加乙酸钠,考察乙酸钠浓度分别为0、2.5、10.0、40.0、80.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 CaCO_3 的晶体生长动力学,结果如图5(a)所示。

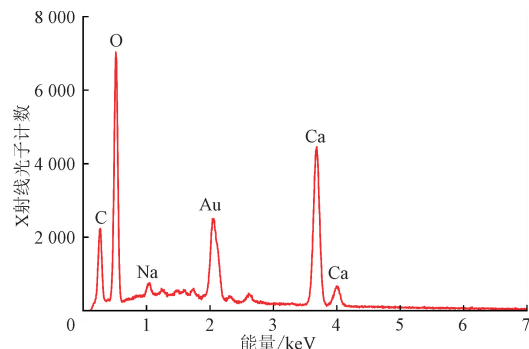
由图5(a)可知,当乙酸钠浓度较低时,其对 CaCO_3 晶体生长速率影响较小,而当乙酸钠浓度升高至 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CaCO_3 生长速率明显降低。因此,乙酸钠对 CaCO_3 结晶具有抑制作用,且抑制效果随浓度的升高而增强。

进水中投加乙酸钠,且等FBCR运行一定时间后,取反应器中晶种进行X射线能谱仪(EDS)的谱图分析和热质量分析,结果如图5(b)和5(c)所示。通过图5(b)的归一化强度累积比可获得,使用后晶种表面钠的质量分数为1.52%,这证实晶种表面吸附了钠盐。该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的吸附层^[17],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,使用后石灰石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,这表明乙酸钠降低了石灰石的热稳定性。两种

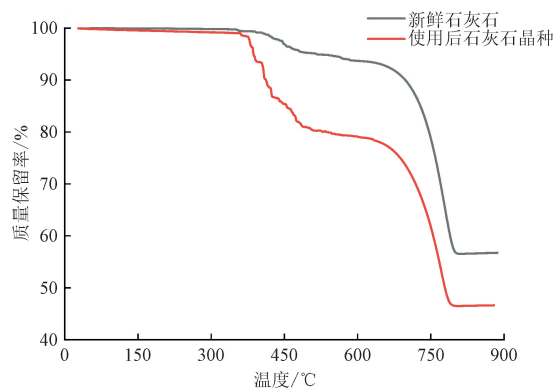
晶种在一次分解区的质量损失率分别为6.5%、21.0%,后者高出的质量损失表明乙酸钠与 CaCO_3 发生了配位作用。二次分解区为主要质量损失阶段,使用前后晶种的质量损失率接近,分别为39.1%和40.2%,此时 CaCO_3 完全分解为 CaO 。



(a) 不同乙酸钠浓度下 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 Mechanistic investigation of NaAc on calcium removal in FBCR

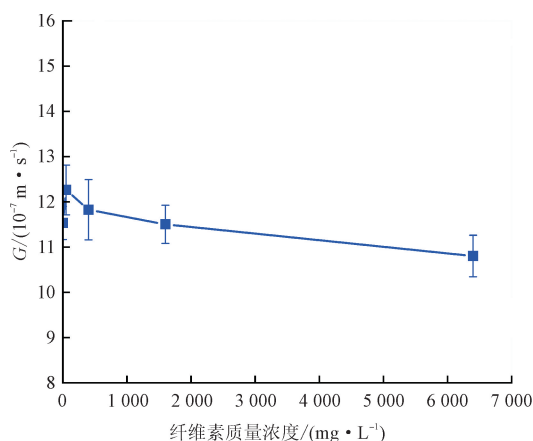
综上所述,乙酸钠能够抑制 CaCO_3 在晶种表面的生长,且抑制程度与浓度呈正相关,这与乙酸根在晶种表面的吸附和乙酸根与 Ca^{2+} 的配位作用有关。

2.2.2 微晶纤维素对FBCR除钙的影响

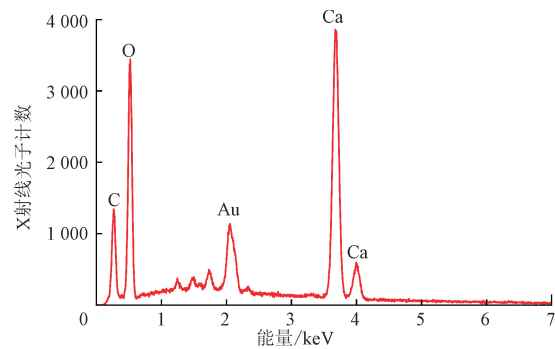
根据表4的溶液配制条件,向溶液中投加MCC,考察MCC质量浓度分别为0、50、400、1 600、

6 400 mg · L⁻¹时对 CaCO₃ 结晶动力学的影响,结果如图 6(a)所示。低质量浓度的 MCC 促进 CaCO₃ 结晶,高质量浓度的 MCC 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,而随质量浓度的继续增加则略有下降。该研究结果表明: MCC 丰富的羟基可能与 Ca²⁺ 结合而影响 CaCO₃ 结晶^[18],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,从而优化晶种的模板效应。同时, MCC 的吸附可改善晶种表面性质,降低界面能,促进结晶。高质量浓度时的官能团与晶种及 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。

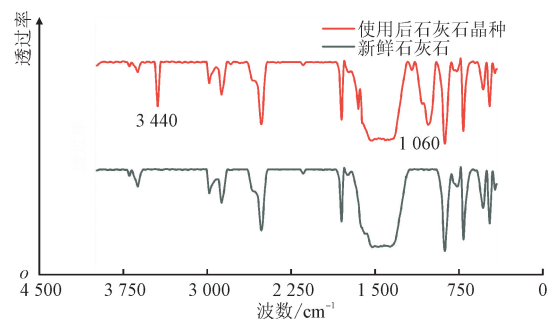
由图 6(b)分析可知,反应后晶种表面钙的质量分数为 60.52%,结合图 6(c)在 1 060 cm⁻¹ (C—O) 和 3 440 cm⁻¹ (O—H) 的特征峰可知,表面沉积物由 MCC 和 CaCO₃ 组成。此外,有研究表明 CaCO₃ 与 MCC 的相互作用以静电吸附为主,辅以氢键网络^[19]。相较于新鲜石灰石晶种,使用后石灰石晶种在 1 398 cm⁻¹ 处的 C—O 峰发生 57 cm⁻¹ 红移,进一步证实 MCC 与 CaCO₃ 之间形成了氢键相互作用^[20]。这一作用使 MCC 可作为反应器中微量 CaCO₃ 的捕集剂,即通过氢键网络在水流冲刷条件下能保持结构稳定性^[21],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,使用后石灰石晶种的初始分解温度比新鲜石灰石晶种降低 60 °C 左右,且分解速率较快,这说明 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。在一次分解区,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。在二次分解区,质量损失显著,使用前后的石灰石晶种质量损失率接近,分别为 39.1% 和 40.4%,此阶段 CaCO₃ 完全分解为 CaO。



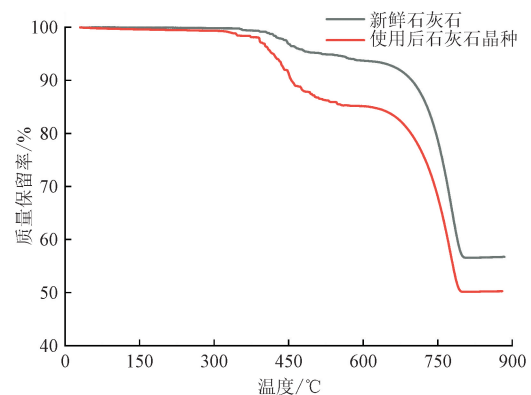
(a)不同 MCC 质量浓度下 CaCO₃ 晶体生长速率



(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 进水后晶种的热质量分析

图 6 MCC 对 FBCR 除钙影响机制研究

Fig. 6 Mechanistic investigation of MCC on calcium removal in FBCR

综上所述, 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。

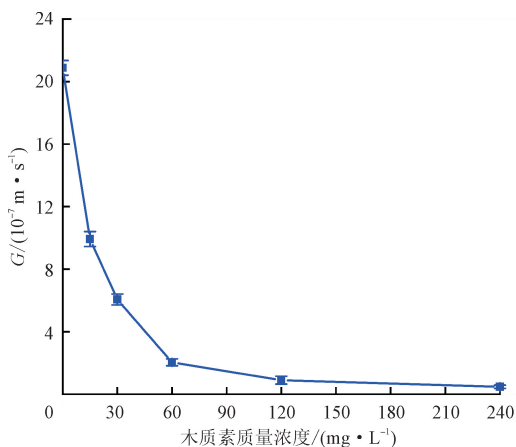
2.2.3 木质素对 FBCR 除钙的影响

按表 4 溶液配制条件向其中投加木质素,在木质素质量浓度分别为 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

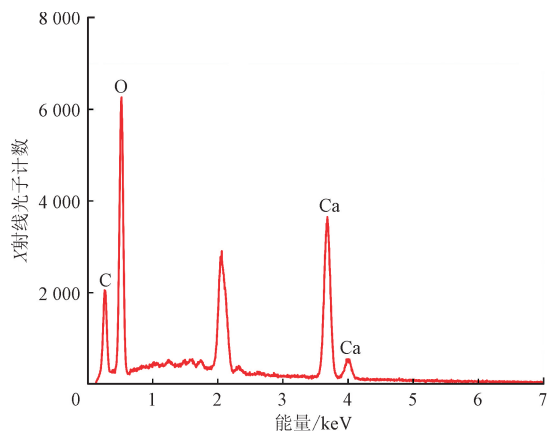
影响,结果如图 7(a)所示。

由图 7(a)可知,木质素质量浓度的增加对 CaCO_3 的结晶过程具有抑制作用。随着木质素质量浓度的提高, CaCO_3 生长速率明显降低。这与竹文坤等^[22]提出的低质量浓度木质素在结晶过程中产生空间位阻效应,干扰 CaCO_3 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^[23]。

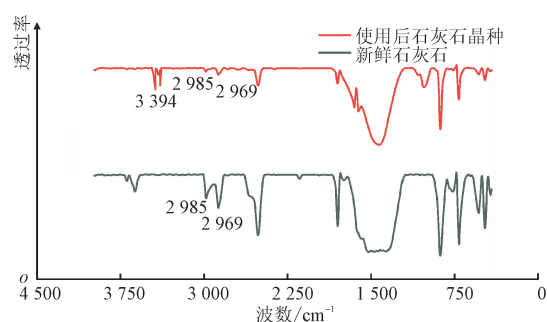
由图 7(b)分析可知,使用后石灰石晶种表面钙的质量分数为 47.77%,这是因为晶种表面附着少量 CaCO_3 沉淀。另外,图 7(c)表明与标准木质素的羟基伸缩振动吸收峰 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 相比,使用后石灰石晶种在 $3\,394\text{ cm}^{-1}$ 处出现尖峰,且该峰强度和 $2\,985$ 、 $2\,969\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 峰强度明显减弱,这表明木质素中的多羟基和 C—H 等基团与 Ca^{2+} 发生相互作用^[24]。由图 7(d)分析可知,使用后石灰石晶种的起始分解温度比新鲜石灰石晶种降低约 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,且分解速率更快,这表明木质素降低晶种的热稳定性。在一次分解区,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。在二次分解区,两者质量损失率接近,分别为 39.1%和 39.4%,这表明此阶段 CaCO_3 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,这表明木质素对 CaCO_3 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 Ca^{2+} 的强配位能力^[25]。



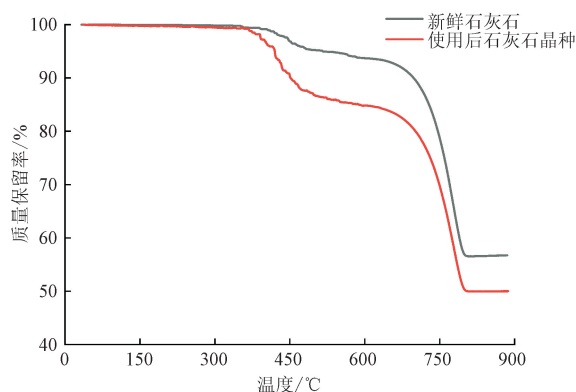
(a)不同木质素质量浓度下 CaCO_3 晶体生长速率



(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质量分析

图 7 木质素对 FBCR 除钙影响机制研究

Fig. 7 Mechanistic investigation of lignin on calcium removal in FBCR

综上所述,木质素的存在会显著抑制 CaCO_3 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 2 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 Ca^{2+} 形成稳定配合物,有效降低了游离 Ca^{2+} 浓度,最终抑制 CaCO_3 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 CaCO_3 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,生物处理过程则可有效降解 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 除钙性能的影响及其内在机制,得到如下主要结论。

(1) 乙酸钠的存在会抑制 Ca^{2+} 的去除,且抑制程度与浓度呈正相关,当乙酸钠浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 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 Ca^{2+} 的配位作用有关。

(2) 随质量浓度的增加,纤维素对 CaCO_3 结晶的作用是先促进后抑制,当 MCC 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 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的升高而增大。当木质素质量浓度为 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FBCR 中 Ca^{2+} 去除率从 38.0% 下降到 13.0%。这种抑制作用主要是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;或者是木质素与溶液中的 Ca^{2+} 发生配位作用,降低游离 Ca^{2+} 浓度,从而抑制 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] 中国造纸协会. 2023 中国造纸工业年度报告 [J]. 中

华纸业, 2024, 45(5): 15-24.

China Paper Association. 2023 China paper industry annual report [J]. China Pulp & Paper Industry, 2024, 45(5): 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(6): 2128-2135.

CUI Mingqi, ZHANG Chi, CHEN Yifan, 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(6): 2128-2135.

[3] NIE Xiaobao, WANG Zhengbo, WAN Junli, et al. Competition between homogeneous and heterogeneous crystallization of CaCO_3 during water softening [J]. Water Research, 2024, 250: 121061.

[4] GUI Lintao, YANG Haitao, HUANG Hui, et al. Liquid solid fluidized bed crystallization granulation technology: development, applications, properties, and prospects [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102513.

[5] 赵党阳, 郭徽, 王耀, 等. 厌氧颗粒污泥钙化的研究进展 [J]. 河南化工, 2021, 38(10): 8-10.

ZHAO Danyang, GUO Hui, WANG Yao, et al. Research progress of anaerobic granular sludge calcification [J]. Henan Chemical Industry, 2021, 38(10): 8-10.

[6] RUIZ-AGUDO E, PUTNIS C V, RODRIGUEZ-NAVARRO C, et al. Effect of pH on calcite growth at constant $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ratio and supersaturation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(1): 284-296.

[7] TAI C Y, CHANG M C, SHIEH R J, et al. Magnetic effects on crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(15): 3690-3697.

[8] SONG Qingsi, GE Qiang, ZHOU Xianbo, 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): e70094.

[9] 中华人民共和国环境保护部. 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.

[10] 胡瑞柱, 黄廷林, 刘泽男. 碳酸钙诱导结晶动力学影响因素研究 [J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3584-3589.

HU Ruizhu, HUANG Tinglin, LIU Zenan. Influencing factors of induced crystallization kinetics of calci-

- um carbonate [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3584-3589.
- [11] HACHT B. Complex formation of acetic acid with Ca(II) and Mg(II) under physiological conditions [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2008, 37(2): 155-163.
- [12] 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(2): 563-571.
LU Zhou, NIE Xiaobao, YU Zhi, 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(2): 563-571.
- [13] 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(4): 832-837.
MENG Haojiang, ZHANG Lei, ZHANG Yi, et al. Trapping and recovery of Pb^{2+} and Cd^{2+} by microcrystalline cellulose-based calcium carbonate composites [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(4): 832-837.
- [14] ABUSHAMMALA H, MAO Jia. Impact of the surface properties of cellulose nanocrystals on the crystallization kinetics of poly(butylene succinate) [J]. *Crystals*, 2020, 10(3): 196.
- [15] 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): 156-166.
- [16] 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(2): 64-68.
ZHANG Tongrong, SONG Lixin, LI Minghao, et al. Preparation of lignin- Ca^{2+} complex microparticles and study on their modification of polyvinyl alcohol films [J]. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52(2): 64-68.
- [17] 陈秋菊. 磷石膏制备碳酸钙的工艺技术与反应过程研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- [18] 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, 52(4): 394-398.
ZHAO Jin, LI Yanjun, CHENG Guoxiang. Synthesis of calcium carbonate crystal using hydroxypropyl methyl cellulose as template [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(4): 394-398.
- [19] 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): 705-726.
- [20] ZHANG Yang, CUI Shiqiang, LIAO He, et al. Poly(butylene succinate)/cellulose composite monofilaments with microelastic response based on interfacial bonding [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302: 120387.
- [21] 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): 735-764.
- [22] 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(6): 7-12.
ZHU Wenkun, LUO Xuegang, HE Pan, et al. Effects of lignin on crystallization of calcium carbonate [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2010, 30(6): 7-12.
- [23] 赵小红, 陈家莉, 梁小惠. 不同类型木质素基表面活性剂为控制剂制备碳酸钙 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53(7): 58-62.
ZHAO Xiaohong, CHEN Jiali, LIANG Xiaohui. Preparation of calcium carbonate using different type of lignin based surfactant as control agents [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(7): 58-62.
- [24] LIU Huijun, SUN Dayu, YANG Lei, 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.
- [25] PANG Tairan, WANG Guanhua, SUI Wenjie, et al. Lignin-based support for metal catalysts: synthetic strategies, performance boost, and application advances [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 528: 216426.

(编辑 刘懿莹 赵炜)