

# CaCl<sub>2</sub> 处理 CO<sub>2</sub> 水玻璃旧砂湿法再生污水的研究

卢记军<sup>1</sup>, 何伟<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1</sup>, 李浩<sup>2</sup>, 汪华方<sup>1</sup>

(1. 武汉纺织大学 机械工程与自动化学院, 湖北武汉 430200; 2. 肇庆市奥林金属制品有限公司, 广东肇庆 526071)

**摘要:** CO<sub>2</sub>水玻璃旧砂湿法再生污水的碱性重、浊度高、成分复杂, 需要进行处理才能达到国家排放标准。为了降低再生污水的pH值和浊度, 首先对比CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>粉末处理污水的效果, CaCl<sub>2</sub>能明显降低污水的pH值和浊度, 进而探究CaCl<sub>2</sub>溶液浓度、反应时间对污水处理效果的影响。结果表明: 100 mL水玻璃旧砂湿法再生污水, 加入质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液作为处理剂, 混合搅拌4 min, 能有效地将污水浊度降低到20以下, pH从碱性变到中性。进一步分析处理后沉淀物XRD图谱, 发现沉淀晶体主要由SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>组成, 且CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>能够起到加速固体悬浮物絮凝沉降的作用。

**关键词:** CO<sub>2</sub>水玻璃旧砂; 再生污水处理; CaCl<sub>2</sub>

## 作者简介:

卢记军(1964-), 男, 教授, 硕士, 主要研究方向为水玻璃砂绿色铸造和固体废弃物处理。E-mail: lujijun@126.com

## 通讯作者:

汪华方, 男, 副教授, 博士, 硕士生导师。电话: 027-59367589, E-mail: wanghaihust@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)03-0357-05

## 基金项目:

湖北省教育厅重点基金(D20171604); 国家自然科学基金项目(J2124010); 国家自然科学基金资助项目(51575405); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51405348)。

## 收稿日期:

2021-07-27 收到初稿,  
2021-09-22 收到修订稿。

CO<sub>2</sub>水玻璃砂湿法再生方法具有脱膜率高、效果好、工艺简单等优点, 得到了广泛的应用。湿法再生耗水量大, 同时产生大量的再生污水, 污水的主要组成是砂粒、粘土、水玻璃及其硬化过程生成的碳酸盐等<sup>[1-5]</sup>。颗粒较大的砂粒, 通过自然沉降可以短时间沉降下来, 粒度较细的灰尘由于水玻璃胶体存在, 悬浮于污水中很难沉降, 导致再生污水浊度大; 同时水玻璃与碳酸盐是强碱弱酸盐, 使得再生污水呈碱性, 其pH值一般在10以上<sup>[5-7]</sup>。再生污水的pH和浊度都高于《钢铁工业水污染物排放标准》所要求的可排放标准, 水玻璃旧砂湿法再生污水一直没有高效便捷的处理方式, 限制了旧砂的回用<sup>[8-10]</sup>, 是铸造企业迫切需要解决的问题。

本文采用MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>等作为处理剂处理水玻璃旧砂再生污水, 并研究处理剂的种类、浓度及加入量和反应时间的影响。通过加入CaCl<sub>2</sub>或MgCl<sub>2</sub>等碱土金属盐与水玻璃旧砂再生污水反应生成碱土金属硅酸盐和碳酸盐沉淀及NaCl中性盐, 在降低pH值同时也降低了体系的 $\zeta$ 电位, 有利于胶粒絮凝, 从而降低污水浊度, 生成的产物也容易处理; 且CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>原料价廉, 可以节约处理成本。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 材料及仪器

新砂: 江苏某企业生产石英砂, SiO<sub>2</sub>含量在98%以上; 水玻璃旧砂: 江苏某企业生产铸钢件后的二氧化碳水玻璃硬化旧砂; 试剂: MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O粉末(国药分析纯)、CaCl<sub>2</sub>粉末(国药分析纯); 仪器: 浊度计(WZS-1000); 洗砂机(常德方铸SXW); 中速定性滤纸; 筛网300目不锈钢筛网; 马尔文激光粒度仪; X射线衍射系统(荷兰帕纳科); SHD红外线电烘箱(江门三特)。

### 1.2 试验方法

再生污水的制备: 取适量的CO<sub>2</sub>水玻璃旧砂, 经多次破碎筛分得到粒度为30~100目的旧砂, 按照表1所示的砂水质量比加入水玻璃旧砂和自来水, 在洗砂机搅拌15 min后, 分别用滤纸和300目筛网过滤, 将砂、水分离得到四种不同的再生污水, 分别标记为W10, W11, W20, W21。测定污水的浊度、pH值、总碱量、碳酸盐含量、硅

酸盐含量等参数。

粉末试剂处理污水：各取四种再生污水100 mL，根据污水中总碱量加入等摩尔量的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 或 $CaCl_2$ 粉末进行处理污水，搅拌2 min，搅拌转速为600 r/min，静置10 min后，测定上清液的pH值和浊度。

不同浓度的氯化钙溶液处理污水：配制质量分数为10%、20%、30%、40%的 $CaCl_2$ 溶液作为污水处理试剂。分别取W10和W20污水100 mL，分次加入适量的 $CaCl_2$ 溶液。 $CaCl_2$ 溶液加入量按污水中总碱量计算所需要的 $CaCl_2$ ，W10污水单次加入量为1/4，W20污水单次加入量为1/2。每次加入试剂后搅拌2 min再静置10 min后，测量污水上清液的pH值和浊度，记录污水的pH值和浊度，直至pH值接近7.0左右，停止加入氯化钙溶液，记录所消耗的氯化钙溶液的累计加入量。过滤分离出沉淀物，并将沉淀物在红外线电烘箱110 °C烘干研磨，分别采用马尔文粒度仪和XRD测量沉淀的粒度、成分。

## 2 结果和讨论

### 2.1 再生污水的理化特性及自然沉降特点

再生污水的理化特性如表2所示，W10和W20污水是300目筛网过滤的水玻璃旧砂湿法再生污水，污水呈黄色浑浊状态，含有较多的固体悬浮物，浊度也相应更高，污水中 $SiO_2$ 的浓度更高一些。W11和W21污水是滤纸过滤的污水，呈亮黄色，比较清澈，由于滤纸过滤了大量的固体悬浮物，污水中只含有胶体和金属盐，如碳酸盐和硅酸盐<sup>[11]</sup>。W10和W11污水的pH值和化合物浓度相差并不大，与W20和W21污水相比较，总

表1 水玻璃旧砂再生污水制备方法  
Table 1 Preparation methods of the reclaimed sewage of the sodium silicate used sand

废水代号	砂水质量比	过滤方法
W10	1/1	300目筛网
W11	1/1	滤纸
W20	1/2	300目筛网
W21	1/2	滤纸

表2 再生污水理化特性  
Table 2 Physical and chemical properties of the reclaimed sewage

污水代号	初始浊度/NTU	pH值	$Na_2O / (mol \cdot L^{-1})$	$SiO_2 / (mol \cdot L^{-1})$	$CO_3^{2-} / (mol \cdot L^{-1})$
W10	1 845	10.35	0.21	0.022	0.18
W11	60.5	10.24	0.21	0.015	0.16
W20	1045	10.19	0.10	0.019	0.09
W21	61.9	10.14	0.11	0.014	0.08

碱量和碳酸盐浓度与湿法再生时砂水质量比成比例关系，但硅酸盐浓度不成比例。主要原因是湿法再生耗水越多，旧砂中残留水玻璃脱除率越高，硅酸盐是水玻璃主要成分。

图1为再生污水自然沉降浊度随时间变化关系。从图1中可以看出，筛网过滤处理的污水W10和W20，初始浊度都在1 000 NTU以上，且W10污水的浊度高于W20，湿法再生砂水质量比高，污水中杂质浓度也相应更高。自然沉降作用下，初期浊度值下降比较明显，经过4 h的沉降后，浊度下降速率逐渐减小，6 h后污水浊度基本保持不变，污水的自然沉降效果逐渐减弱，但浊度仍然高于可排放标准，再生污水需要处理之后才能排放<sup>[9]</sup>。因为滤纸过滤了污水中固体杂质，滤纸过滤的污水W11和W21初始浊度值初始就低于50 NTU。污水浊度值大主要因为污水中的硅酸胶体和粘土胶体颗粒均带负电荷，静电斥力的作用阻止了胶体颗粒之间凝聚成较大颗粒的倾向，因而，固体杂质能长时间稳定地以悬浮状态存在污水中<sup>[12]</sup>。

### 2.2 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 两种粉末试剂处理污水的对比效果

表3为再生污水加入 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 粉末处理前后pH值和浊度的变化。由表3可以看出，加入 $CaCl_2$ 粉末试剂后，污水的pH明显下降，筛网过滤的污水W10和W20的浊度明显下降，滤纸过滤的污水W11和W21浊度略有升高。因为 $CaCl_2$ 试剂与污水中碳酸盐和硅酸盐会生成不溶于水的 $CaSiO_3$ 和 $CaCO_3$ ，消除了污水中的胶体和弱酸根离子，也可以絮凝沉降污水中的固体杂质<sup>[13]</sup>；滤纸过滤的污水W11和W21中没有明显可见的悬浮物，且新生成的 $CaSiO_3$ 和 $CaCO_3$ 也不能完全沉降，导致浊度上升。再生污水加入 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 粉末处理后，污水的浊度和pH值下降效果不理想，而且反应生成不溶于水的镁盐化合物没有絮凝沉淀的效果，沉淀过于疏松，呈

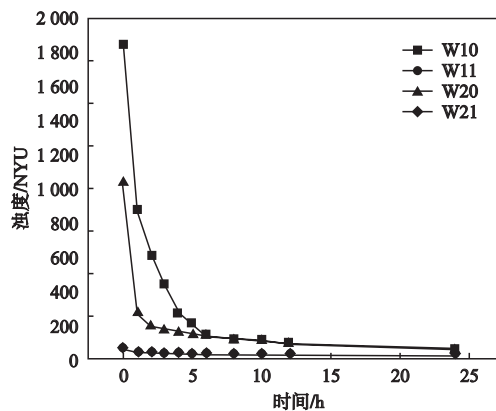


图1 污水自然沉降浊度曲线

Fig. 1 Turbidity curves of the sewage natural sedimentation

表3 加MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>粉末试剂前后污水浊度与pH变化  
Table 3 Turbidity and pH of the sewage before and after added MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> powder reagents

污染物	污水	处理前	CaCl <sub>2</sub> 粉末	MgCl <sub>2</sub> 粉末
浊度 (NTU)	W10	1 845	112	>1 000
	W11	60.5	80.5	>1 000
	W20	1045	30.3	82.4
	W21	61.9	274	124
pH	W10	10.35	6.79	8.76
	W11	10.24	8.18	9.05
	W20	10.15	7.74	9.11
	W21	10.14	7.87	9.2

絮状，处理后的污水仍呈浑浊状态，还需要进行膜过滤工序，增加了处理成本。由此可见，筛网过滤水玻璃旧砂湿法再生污水加入CaCl<sub>2</sub>粉末的处理效果更好，成本更低。

对比两种粉末试剂处理效果，CaCl<sub>2</sub>粉末对筛网过滤的再生污水的处理效果更加明显，污水的pH值和浊度都明显下降，所以选择CaCl<sub>2</sub>溶液作为处理试剂。为了更好地降低再生污水的pH值和浊度，需要进一步探

究CaCl<sub>2</sub>溶液浓度、反应时间对再生污水处理效果的影响。

### 2.3 CaCl<sub>2</sub> 溶液浓度对污水处理影响

加入不同质量分数的CaCl<sub>2</sub>溶液处理再生污水，处理后污水的pH值和浊度值变化趋势如图2所示。从图2a和图2b可以看出，加入CaCl<sub>2</sub>溶液之后，污水的pH最终接近于中性。质量分数40% CaCl<sub>2</sub>溶液能较快地将污水pH值降到7左右，浊度降低到50之下；20% CaCl<sub>2</sub>溶液需要稍微多量加入才能降低污水pH值到7左右，浊度降低较快，最终降到30 NTU以下，低于加入质量分数40% CaCl<sub>2</sub>溶液后污水的最终浊度；质量分数10%和30% CaCl<sub>2</sub>溶液能降低污水pH值和浊度，但是效果不如加入20% CaCl<sub>2</sub>溶液处理效果。综合对比，采用质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液作为污水处理试剂效果最好，处理后污水的浊度低于30 NTU，pH值降低到7.0~7.5，符合污水排放要求。

### 2.4 搅拌时间对污水处理影响

图3是加入质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液处理后污水浊度随搅拌时间变化曲线。搅拌时间为4 min，污水的浊

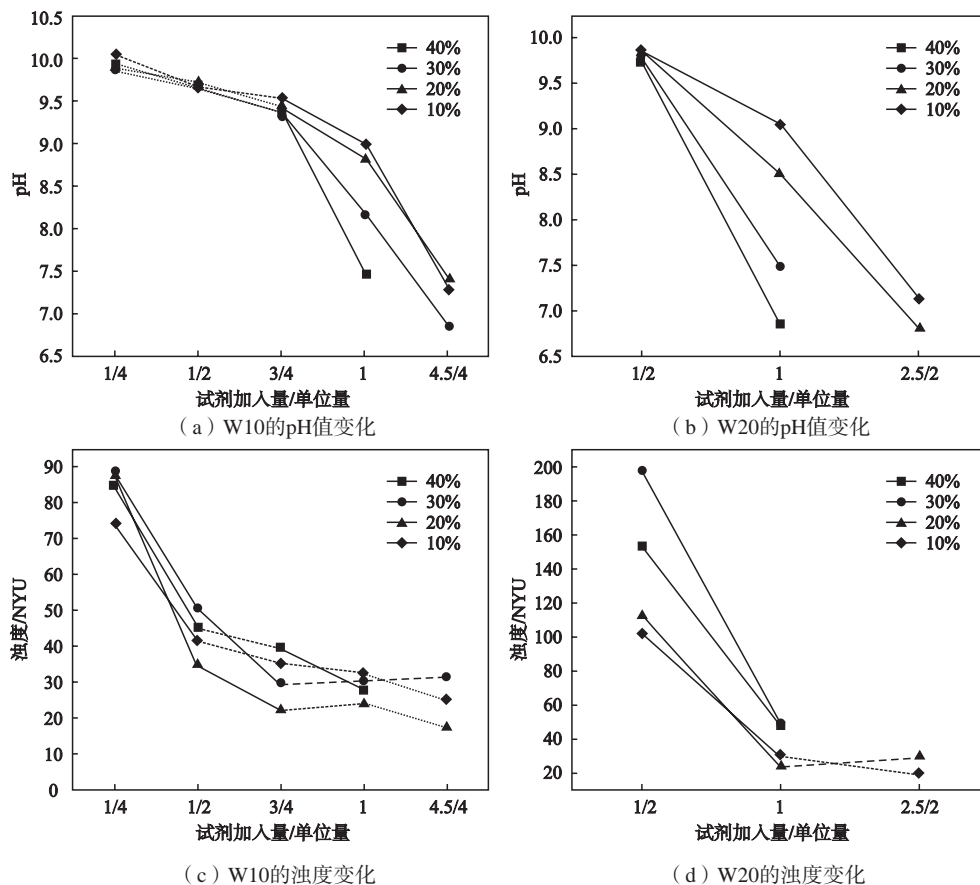


图2 W10和W20污水加入CaCl<sub>2</sub>溶液处理后浊度和pH值

Fig. 2 Turbidities and pH values of the W10 and W20 sewages after added CaCl<sub>2</sub> solution

度降到最低。搅拌时间从4 min增加到20 min时,随着搅拌时间增加,W20污水的浊度变化不明显;W10污水浊度变化较快,尤其搅拌10 min后浊度急剧上升,浊度超过了1 000 NTU。这是因为W10污水制备时,砂水质量比更大,导致污水中的胶体和固体悬浮物密度大,污水加入CaCl<sub>2</sub>溶液处理后,生成的CaSiO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub>絮凝的不溶物颗粒更大,搅拌之后破坏了其分子结构,絮凝体很容易被打散,导致水的浊度升高。

污水加入质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液搅拌处理后的最终浊度与沉淀粒度如表4所示,横坐标表示污水种类和搅拌时间。污水W10搅拌时间从4 min增加到16 min时,沉淀颗粒的粒度由3 720 nm减小到2 069 nm,污水浊度从22 NTU增加到1 046 NTU;污水W20搅拌时间从4 min增加到20 min时,沉淀颗粒的粒度由3 266 nm减小到2 611 nm,污水浊度从20 NTU增加到83 NTU。由此可见,污水加入CaCl<sub>2</sub>溶液后搅拌时间增长,会打散絮凝体,导致沉淀颗粒的粒度变小,处理后的污水浊度再次升高。因为生成的沉淀都有絮凝沉降效果,高速搅拌过程中沉淀絮凝团在水中高速运动碰撞,表面吸附物在逐渐脱离粒度减小,最终悬浮在上清液中导致浊度增大。

综上所述,100 mL再生污水加入适量的质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液,搅拌时间控制在4 min,处理效果最好,既能使CaCl<sub>2</sub>与污水中化学成分充分反应,又不会影响反应产物的絮凝效果。

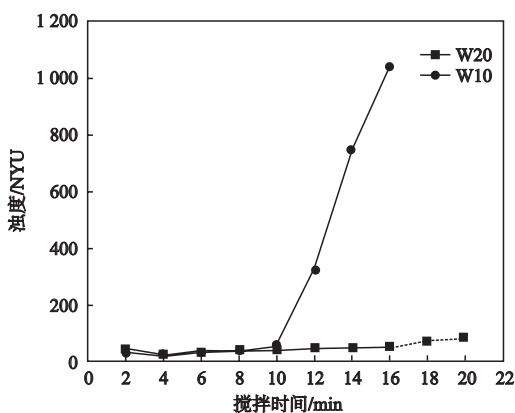


图3 污水浊度与搅拌时间关系

Fig. 3 Relationship between sewage turbidity and mixed time

表4 CaCl<sub>2</sub>溶液处理后污水的浊度与粒度  
Table 4 Turbidity and particle size of the sewage treated with CaCl<sub>2</sub> solution

污水	搅拌时间/min	浊度/NTU	粒径/nm
W10	4	22	3 720
	16	1 046	2 069
W20	4	20	3 266
	20	83	2 611

## 2.5 CaCl<sub>2</sub>溶液处理后沉淀物组成分析

从上面的分析得到,W11和W10污水加20% CaCl<sub>2</sub>溶液处理后的降低pH值和浊度效果较好,取沉淀烘干研磨,用X射线衍射分析仪测试沉淀的图谱,如图4所示。W11和W10污水制备时砂水质量比相同,过滤方式不同,导致污水加入20% CaCl<sub>2</sub>溶液后沉淀也不一样。由图4可见,W11污水处理后沉淀物晶体主要为CaCO<sub>3</sub>,W11污水使用滤纸过滤了固体悬浮物,污水中只有金属盐和胶体,CaCO<sub>3</sub>为污水中碱性金属盐与CaCl<sub>2</sub>反应生成的产物,具有絮凝沉降效果;W10污水处理后沉淀物中的晶体主要由SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>组成,且主要成分为SiO<sub>2</sub>,其来源于旧砂湿法再生过程中砂砾在机械摩擦中损耗所产生的微小颗粒,筛网不能完全滤除。CaCO<sub>3</sub>能形成多聚CaCO<sub>3</sub>;CaSiO<sub>3</sub>比表面积较大,内部微孔发达,可以作为凝聚核加速沉淀,CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>能够快速地絮凝SiO<sub>2</sub>颗粒,降低污水的浊度和pH值<sup>[13]</sup>。

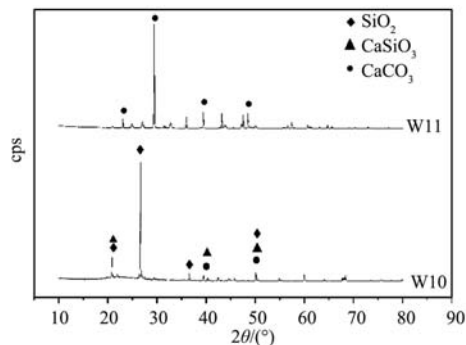


图4 W10和W11污水处理后沉淀物的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the sediments after the W10 and W11 sewage treated

## 3 结论

(1) 对比MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>两种粉末处理效果,采用CaCl<sub>2</sub>处理水玻璃旧砂再生污水,能够更有效地降低污水的pH值和浊度,不需单独加酸调节pH值,处理后水的pH值范围6~8,浊度小于50 NTU,处理后污水达到排放标准,处理工艺简单且成本低。

(2) 采用CaCl<sub>2</sub>溶液处理效果比CaCl<sub>2</sub>粉末处理效果更好,CaCl<sub>2</sub>溶液处理最佳工艺参数:100 mL水玻璃旧砂湿法再生污水,加入质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液作为处理剂,混合搅拌4 min,能有效将污水的浊度降低到20以下,pH降到中性,达到可排放标准。

(3) 处理再生污水产生的固体产物主要成分为SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>,CaCO<sub>3</sub>和CaSiO<sub>3</sub>能快速絮凝沉降污水中悬浮的SiO<sub>2</sub>,降低污水浊度,CaCO<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>也可实现资源化利用。



**参考文献:**

- [1] 熊星之. 零排放、低成本的水玻璃砂湿法再生技术 [J]. 铸造技术, 2006 (3): 220.
- [2] 蒋卫东, 刘军. 湿法再生砂在铸造生产中的应用 [J]. 现代铸铁, 2018 (1): 60-639.
- [3] 戴伟平. 铸造混合型废砂的湿法再生及再生砂性能分析 [J]. 金属加工 (热加工), 2014 (9): 52-54.
- [4] 余少强, 樊自田, 汪华方. 硅藻处理水玻璃旧砂湿法再生污水的影响因素及效果 [J]. 铸造, 2012 (4): 412-417.
- [5] 王黎迟. 少量水玻璃旧砂湿法再生新技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [6] 卢记军, 闻向东, 谭远友, 等. 水玻璃旧砂再生研究现状与展望 [J]. 铸造设备与工艺, 2013 (1): 47-50.
- [7] STACHOWICZ M, GRANAT K. Influence of wet activation of used inorganic binder on cyclically refreshed water glass moulding sands hardened by microwaves [J]. China Foundry, 2016, 13 (6): 427-432.
- [8] 庞涛, 陶红, 阮剑波, 等. 我国砂型铸造行业水污染现状调查 [J]. 铸造, 2016 (1): 40-44.
- [9] 龙威, 樊自田, 李国娜. 有机膨润土在水玻璃旧砂湿法再生污水处理中的应用研究 [J]. 铸造, 2012 (12): 1397-1400.
- [10] 中钢集团武汉安全环保研究院, 环境保护部环境标准研究所. 钢铁工业水污染物排放标准: GB 13456—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [11] FAN Zitian, YU Shaoqing, LI Xuejie. Wet reclamation of sodium silicate used sand and biological treatment of its wastewater by Nitzschia palea [J]. China Foundry, 2012, 9 (1): 34-38.
- [12] 金正宇, 郑明霞, 宫徽, 等. 新型污水处理沉淀过滤技术研究进展 [J]. 环境工程, 2014 (7): 10-15.
- [13] 何富强, 樊自田, 王继娜. 水玻璃旧砂湿法再生污水处理试验研究 [J]. 铸造技术, 2008 (11): 1473-1476.

---

## Study on Sewage Treatment from Wet Reclamation of CO<sub>2</sub> Sodium Silicate Used Sands by CaCl<sub>2</sub>

LU Ji-jun<sup>1</sup>, HE Wei<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, LI Hao<sup>2</sup>, WANG Hua-fang<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China; 2. Zhaoqing Aolin Metalware Co., Ltd., Zhaoqing 526071, Guangdong, China)

**Abstract:**

CO<sub>2</sub> sodium silicate used sand wet reclaimed sewage has heavy alkalinity, high turbidity, and complex composition, and it needs to be treated to meet the national discharge standards. In order to reduce the pH value and turbidity of the reclaimed sewage, firstly, comparing the treatment effects of CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> powder, the CaCl<sub>2</sub> significantly reduced the pH value and turbidity of the reclaimed sewage, and then explored the influence of the CaCl<sub>2</sub> solution concentration and reaction time on the sewage treatment effect. The results showed that the CaCl<sub>2</sub> solution effectively reduced the turbidity of the sewage to below 20, and the pH changed from alkaline to neutral, after 100 mL sewage from wet reclamation of the CO<sub>2</sub> sodium silicate sands was treated by adding mass fraction of 20% CaCl<sub>2</sub> solution as a treatment agent, and mixed and stirred for 4 min. Further analysis of the XRD patterns of the treated precipitation, precipitation crystals were mainly composed of SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and CaSiO<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub>, which could accelerate the flocculation and sedimentation of suspended solids.

**Key words:**

CO<sub>2</sub> sodium silicate used sand; reclaimed sewage treatment; CaCl<sub>2</sub>