

ICS XXXXXX  
CCS X XXX

# 团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

## 煤化工废水双碱法除硬工艺技术要求

Technical requirements for hardness removal by dual-alkali process in  
coal chemical wastewater treatment

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布



## 目 次

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 前 言 .....                          | II |
| 1 范围 .....                         | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                    | 1  |
| 3 术语和定义 .....                      | 1  |
| 4 总体要求 .....                       | 2  |
| 5 工艺技术要求 .....                     | 2  |
| 6 安全环保要求 .....                     | 5  |
| 附 录 A (资料性)煤化工废水水质分析和除硬化学反应式 ..... | 7  |

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：中国石化长城能源化工有限公司、中石化石油化工科学研究院有限公司、中蓝连海设计研究院有限公司、江苏方洋水务有限公司。

本文件主要起草人：于然旺、刘春平、王航、杨春鹏、邢毅、王开春、田凤蓉、郭磊、江云、李佳珍、孙钰林、徐军、刘玉国、刘帅。

# 煤化工废水双碱法除硬工艺技术要求

## 1 范围

本文件规定了煤化工废水双碱法除硬工艺的总体要求、工艺技术要求、安全环保要求。  
本文件适用于煤化工废水回用水处理系统的化学除硬处理。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期的对应版本适用本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GBZ 2.2 工作场所有害因素职业接触限值 第2部分：物理因素

GB/T 209 工业用氢氧化钠

GB/T 210 工业碳酸钠

GB 7476 水质 钙的测定 EDTA 滴定法

GB 7477 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法

GB/T 15451 工业循环冷却水 总碱及酚酞碱度的测定

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB/T 21534 节约用水 术语

GB/T 42866 煤化工废水处理与回用技术导则

GB 50014 室外排水设计标准

GB/T 50109 工业用水软化除盐设计规范

HG/T 4120 工业氢氧化钙

HJ 1147 水质 pH 值的测定 电极法

HJ 2016 环境工程 名词术语

MT/T 257 煤矿水中游离二氧化碳的测定方法

T/BHES 2 水质 碱度、碳酸盐和重碳酸盐的测定 自动电位滴定法

T/CIECCPA 065 煤化工高盐废水零排放与资源化利用技术规范

## 3 术语和定义

GB/T 21534 和HJ 2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**煤化工废水** coal chemical wastewater

煤化工废水包括工艺生产废水、公用工程废水、辅助工程废水，以及地坪冲洗水、初期污染雨水、分析化验废水、事故废水和生活污水等其他废水。

[来源：GB/T 42866-2023 煤化工废水处理与回用技术导则 5.1]

### 3.2

**双碱法除硬工艺** dual-alkali hardness removal process

双碱法除硬工艺是指在废水中通过投加氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )和碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),或氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 两种碱性药剂,使之与水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子发生反应生成难溶性化合物如 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,通过沉淀去除,以达到废水软化的目的。

根据废水硬度类型差异,该工艺分为 $\text{NaOH}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法(适用于非碳酸盐硬度为主的废水)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法(适用于碳酸盐硬度为主的废水)两类,具体选择依据废水碱度与硬度关系确定(参见附录 A.1.2)。

#### 4 总体要求

- 4.1 煤化工废水双碱法除硬工艺技术应符合国家产业政策、行业污染防治技术政策以及其他有关规定。
- 4.2 煤化工废水双碱法除硬工艺设计前,应对水质、水量及变化规律进行全面的调查,并进行必要的分析检测。
- 4.3 煤化工废水双碱法除硬工艺处理系统优先选择化学药剂投加量低的工艺技术,投加的化学药剂应按有关规范进行设计、操作和控制,避免过量投加。
- 4.4 煤化工废水除硬设施和相关构筑物的设计应符合 GB/T 42866、GB 50014 和 GB/T 50109 的相关规定。

#### 5 工艺技术要求

##### 5.1 工艺原理

双碱法除硬是依据溶度积原理,结合废水中碱度和硬度关系,选择性的投加 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 两种碱性药剂,使废水中非碳酸盐硬度和碳酸盐硬度反应生成 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶性化合物(以及部分胶体物);后续通常加入铁/铝盐混凝剂和絮凝剂,协同混凝沉淀去除钙镁难溶物,达到废水软化的目的。

##### 5.2 工艺流程

煤化工废水进入软化反应池,依次投加两种碱性药剂并调控反应池 $\text{pH}$ 值为10.5~11.3;后续投加混凝剂和絮凝剂,在混凝沉淀池形成大颗粒沉淀去除,上清液则是软化水,回调 $\text{pH}$ 值后进入下一步处理工序,沉淀池底部污泥部分回流(宜2%~10%),部分经浓缩后送至污泥处理系统。双碱法软化工艺流程示意图参见图1。

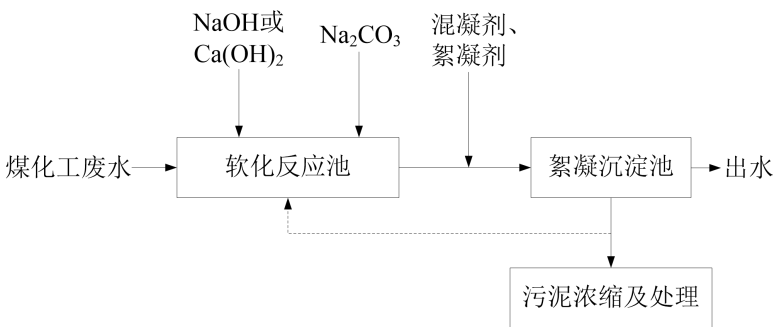


图1 双碱法软化工艺流程示意图

##### 5.3 工艺设计参数

###### 5.3.1 水质分析

5.3.1.1 首先对废水的钙镁硬度、酚酞碱度（P碱度）和甲基橙总碱度（M碱度）进行分析检测，然后依据废水中碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度占比关系选择适宜的双碱药剂（附录A）。

5.3.1.2 适宜的煤化工废水硬度（以碳酸钙计）： $150 \text{ mg/L} \leq \text{硬度} \leq 1000 \text{ mg/L}$ 。该范围基于国内多套煤化工回用水装置试验数据确定（硬度 $<150 \text{ mg/L}$ 时药剂利用率低于60%，硬度 $>1000 \text{ mg/L}$ 时需增加反应池容积或分阶段除硬）；若进水硬度超出此范围，应先通过预处理（如部分回用分流、稀释调节）将硬度控制在适宜区间后再进入双碱法系统。

### 5.3.2 药剂计算

#### 5.3.2.1 NaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法

对于非碳酸盐硬度为主的煤化工废水，适合采用NaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法除硬。NaOH和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 投加浓度按式（1）~式（4）计算：

$$\begin{aligned}\rho(\text{NaOH}) &= 40 \left\{ 2[\text{MgSO}_4^*] + 2[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + 4[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{CO}_2] + \alpha \right\} \\ &= 40 \left\{ 2[\text{H}_{\text{Mg}}] + 2[\text{H}_{\text{T}}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{CO}_2] + \alpha \right\} \\ &\approx 40 \left\{ 2[\text{H}_{\text{Mg}}] + [\text{M}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{CO}_2] + \alpha \right\} \quad \dots\dots\dots(1)\end{aligned}$$

忽略碱度、混凝剂和游离 $\text{CO}_2$ 浓度，取0.18，则式（1）简化为（2）：

$$\rho(\text{NaOH}) \approx 80[\text{H}_{\text{Mg}}] + 7.2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\begin{aligned}\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 106 \left\{ [\text{CaSO}_4^*] - [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] - 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] - [\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{M}_c] \right\} \\ &= 106 \left\{ [\text{H}_{\text{Ca}}] - 2[\text{H}_{\text{T}}] - [\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{M}_c] \right\} \\ &\approx 106 \left\{ [\text{H}_{\text{Ca}}] - [\text{M}] - [\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{M}_c] \right\} \quad \dots\dots\dots(3)\end{aligned}$$

忽略碱度和游离 $\text{CO}_2$ 浓度，取0.5，则式（3）简化为（4）：

$$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 106[\text{H}_{\text{Ca}}] + 26.5 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

$\rho(\text{NaOH})$  — 废水中NaOH投加质量浓度，mg/L；

$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  — 废水中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 投加质量浓度，mg/L；

$[\text{H}_{\text{Mg}}]$  — 废水中镁硬度，mmol/L；

$[\text{H}_{\text{T}}]$  — 废水中碳酸盐钙镁硬度，mmol/L；

$[\text{Fe}^{3+}]$  — 混凝剂中 $\text{Fe}^{3+}$ 在水中的物质的量浓度，mmol/L；

$[\text{CO}_2]$  — 废水中游离 $\text{CO}_2$ 浓度，mmol/L；

$\alpha$  — NaOH过剩量，一般取0.13~0.18 mmol/L；

$[\text{M}]$  — 废水总碱度，mmol/L；

$[\text{H}_{\text{Ca}}]$  — 废水中钙硬度，mmol/L；

$[\text{M}_c]$  — 残余碱度，一般取0.5~0.75 mmol/L；

$\text{SO}_4^*$  — 此处指 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 结合形成非碳酸盐硬度的阴离子。

#### 5.3.2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法

对于碳酸盐硬度为主的煤化工废水，适合采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 双碱法除硬。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 投加浓度按式（5）~式（9）计算：

$$\begin{aligned}\rho[\text{Ca}(\text{OH})_2] &= 74 \left\{ [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{MgSO}_4^*] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{CO}_2] + 0.1 \right\} \\ &\approx 74 \left\{ \frac{1}{2}\text{M} + [\text{H}_{\text{Mg}}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{CO}_2] + 0.1 \right\} \quad \dots\dots\dots(5)\end{aligned}$$

忽略混凝剂和游离 $\text{CO}_2$ 浓度，则式（5）简化为（6）：

$$\rho[\text{Ca}(\text{OH})_2] \approx 37[\text{M}] + 74[\text{H}_{\text{Mg}}] + 7.4 \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\begin{aligned}\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 106 \left\{ [\text{CaSO}_4^*] + [\text{MgSO}_4^*] + \frac{3}{2}[\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{2}\text{M}_c \right\} \\ &= 106 \left\{ [\text{H}_{\text{F}}] + \frac{3}{2}[\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{2}\text{M}_c \right\} \quad \dots\dots\dots(7)\end{aligned}$$

忽略混凝剂浓度， $Mc$ 取0.75，则式（7）简化为（8）：

$$\begin{aligned}\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) &\approx 106[\text{H}_\text{F}] + 39.8 \\ &\approx 106[\text{H}] - 53[\text{M}] + 39.8\end{aligned}\quad \dots\dots\dots(8)$$

将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度转化成生石灰（ $\text{CaO}$ ）浓度，则 $\text{CaO}$ 投加浓度按式（9）计算：

$$\begin{aligned}\rho(\text{CaO}) &= \rho[\text{Ca}(\text{OH})_2] / 74 * 56 / \omega \\ &= 0.76\rho[\text{Ca}(\text{OH})_2] / \omega\end{aligned}\quad \dots\dots\dots(9)$$

式中：

$\rho[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  — 废水中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  — 废水中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 投加质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$\rho(\text{CaO})$  — 废水中 $\text{CaO}$ 投加质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$[\text{M}]$  — 废水总碱度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{H}_{\text{Mg}}]$  — 废水中镁硬度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{Fe}^{3+}]$  — 混凝剂中 $\text{Fe}^{3+}$ 在水中的物质的量浓度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{CO}_2]$  — 废水中游离 $\text{CO}_2$ 浓度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{H}]$  — 废水中总钙镁硬度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{H}_\text{F}]$  — 废水中非碳酸盐钙镁硬度， $\text{mmol/L}$ ；

$[\text{Mc}]$  — 残余碱度，一般取0.5~0.75  $\text{mmol/L}$ ；

$\text{SO}_4^*$  — 此处指 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 结合形成非碳酸盐硬度的阴离子；

$\omega$  — 生石灰中 $\text{CaO}$ 的有效含量， $\%$ 。

### 5.3.3 关键运行控制要求

5.3.3.1 软化反应池控制pH值：10.5~11.3；

5.3.3.2 软化反应时间：30~60 min；

5.3.3.3 沉淀池水力停留时间：1~1.5 h。

5.3.3.4 参数调整依据为：

a) 进水硬度 $>800 \text{ mg/L}$ 时，软化反应时间延长至45~60 min，沉淀池停留时间延长至1.2~1.5 h；

b) 进水碱度 $<2 \text{ mmol/L}$ 时，pH值控制上限可提升至11.0~11.3，碱度 $>5 \text{ mmol/L}$ 时，pH值控制下限可降至10.5~11.0。

### 5.3.4 主要设备设施

高密度澄清池、机械加速澄清池、搅拌设备、刮泥设备、污泥浓缩池、污泥脱水设备、加药泵，进水泵等；处理设施应满足GB/T 50109规定。

## 5.4 工艺技术控制要求

### 5.4.1 进水水质调节要求

5.4.1.1 调节pH：若废水酸性较强，需先用碱液调节pH至6.5~8.5。

5.4.1.2 去除悬浮物：若悬浮物 $\geq 100 \text{ mg/L}$ ，通过混凝沉淀或过滤去除废水中的悬浮杂质，防止堵塞后续设备。

5.4.1.3 脱气处理：高 $\text{CO}_2$ 含量的废水需先经脱气塔降低 $\text{CO}_2$ 浓度，减少药剂消耗。

### 5.4.2 主要药剂要求

5.4.2.1  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ：有效含量 $\geq 85\%$ ；配制有效使用浓度宜为2%~3%；应满足HG/T 4120相应等级要求。

5.4.2.2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ：有效含量 $\geq 98\%$ ，配制有效使用浓度宜为2%~10%，应满足GB/T 210相应等级要求。

5.4.2.3  $\text{NaOH}$ ：通常有效使用浓度为10%~20%，应满足GB/T 209相应等级要求。

### 5.4.3 后处理

5.4.3.1 pH回调：投加硫酸或盐酸将出水pH值调节至6.5~8.5。

5.4.3.2 过滤：采用砂滤或活性炭过滤，控制悬浮物 $\leq 10$  mg/L。

### 5.4.4 运行控制指标

5.4.4.1 分析过滤后的软化出水指标，包括总硬度[H]、酚酞碱度[P]和甲基橙总碱度[M]。

a) 依据 $2[P]-[M]=0.1\sim 0.3$  mmol/L的范围要求，调整NaOH和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加量；

b) 依据 $[M]-2[H]=0.4\sim 0.8$  mmol/L的范围要求，调整 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 控制加量；

c) 正常情况下软化出水的[H]总硬度 $\leq 100$  mg/L（以碳酸钙计）或1.0 mmol/L（以摩尔浓度计），满足GB/T 50109中工业循环冷却水补水水质要求。

5.4.4.2 若出水硬度超标（ $> 100$  mg/L，以碳酸钙计），应立即提高软化反应池中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 投加量（按式3或式7计算值增加10%~15%）和维持反应池高pH值（11.0~11.3），同时检查反应池搅拌强度，若持续超标则暂停进水排查药剂纯度。

### 5.4.5 污泥处理

宜选用板框压滤机、离心脱水机对浓缩后污泥进一步脱水，含水率可降低至60%~85%，利于后续运输和处置。

## 5.5 水质指标检测方法及时次

### 5.5.1 检测方法

对废水碱度和硬度测定采用表1所列的方法标准。

表1 废水指标测定方法标准

| 序号 | 项目          | 推荐标准名称                    | 推荐标准编号     |
|----|-------------|---------------------------|------------|
| 1  | 总硬度         | 水质 钙和镁总量的测定 EDTA滴定法       | GB 7477    |
| 2  | 钙硬度         | 水质 钙的测定 EDTA滴定法           | GB 7476    |
| 3  | 酚酞碱度和总碱度    | 工业循环冷却水 总碱及酚酞碱度的测定        | GB/T 15451 |
| 4  | 碱度、碳酸盐和重碳酸盐 | 水质 碱度、碳酸盐和重碳酸盐的测定 自动电位滴定法 | T/BHES 2   |
| 5  | 游离二氧化碳      | 煤矿水中游离二氧化碳的测定方法           | MT/T 257   |
| 6  | pH          | 水质 pH值的测定 电极法             | HJ 1147    |

### 5.5.2 检测频次

5.5.2.1 进出水的钙镁硬度、酚酞碱度、甲基橙总碱度，每日手动检测1次。

5.5.2.2 推荐采用间断式自动测试仪器，具体检测频次及仪器故障时的备用方案：

a) 间断式自动测试仪器的检测频次为每2小时1次，数据实时传输至控制系统；

b) 若自动仪器故障，应采用手动滴定法（参照表1方法）每日检测1次，直至仪器恢复正常。

5.5.2.3 进出水的pH值在线监测，并与加酸加碱泵连锁。

## 6 安全环保要求

### 6.1 药剂储存与操作

6.1.1  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  储存时需防止粉尘逸散，操作时佩戴防尘口罩； $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液接触皮肤后需立即用清水冲洗； $\text{NaOH}$  具有强腐蚀性，储存和投加过程需佩戴防护眼镜、手套和防护服。

6.1.2 药剂储罐需设置防泄漏围堰，地面采用耐碱材料；防泄漏围堰高度 $\geq 0.5\text{m}$ ，容积不小于最大药剂储罐的1.2倍。

## 6.2 污泥处置

6.2.1 沉淀污泥主要成分为 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，需脱水至含水率 $\leq 60\%$ 后安全填埋（参照GB 18599）或资源化利用（如建材辅料）。

6.2.2 若污泥脱水后检测重金属含量超出标准限值，则按危险废物暂存管理（参照GB 18597 附录 A），后续委托持有危险废物经营许可证的单位进行规范化处置。

## 6.3 废水回用要求

回用水需符合生产装置用水点的水质指标，并设置在线监测与三级审核制度。

## 6.4 安全防护要求

加药间、沉淀池、生化池等敞开式构筑物必须设置防护栏杆、防滑梯、救生圈；现场应配便携式报警仪、洗眼器、强制通风及减噪隔声罩，确保作业场所危害因素浓度低于GBZ 2.1/2.2 限值。

## 附录 A

(资料性)

## 煤化工废水水质分析和除硬化学反应式

## A.1 水质分析

## A.1.1 水中碱度离子存在形式

检测水中钙镁硬度、酚酞碱度(P碱度)和甲基橙总碱度(M碱度)，初步了解水中的离子情况。依据P碱度和M碱度，分析水中碱度形式参见下表A.1:

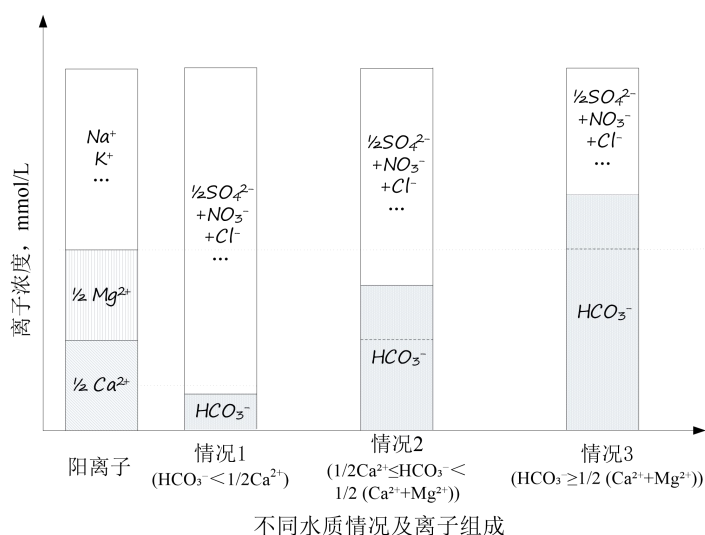
表A.1 水中碱度存在形式

| 碱度存在的形式                               | P碱度和M碱度测定情况 (mmol/L) | 产生碱度的物质及其数量/(mmol/L)  |                  |               |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|---------------|
|                                       |                      | $1/2\text{CO}_3^{2-}$ | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{OH}^-$ |
| $\text{HCO}_3^-$                      | $P=0$                | 0                     | M                | 0             |
| $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ | $2P<M$               | 2P                    | $M-2P$           | 0             |
| $\text{CO}_3^{2-}$                    | $2P=M$               | M                     | 0                | 0             |
| $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{OH}^-$    | $2P>M$               | $2(M-P)$              | 0                | $2P-M$        |
| $\text{OH}^-$                         | $P=M$                | 0                     | 0                | M             |

## A.1.2 碱度硬度关系分析

由于 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{OH}^-$ 容易与钙镁离子形成 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，一般情况下，实际废水中的碱度通常以 $\text{HCO}_3^-$ 形式存在。下面以 $\text{HCO}_3^-$ 碱度来分析其与硬度关系，推荐合适的加药类型。

碱度和硬度均以mmol/L计，分情况进行讨论，示意图A.1如下:



图A.1 不同碱度和硬度的离子浓度情况示意图

情况1：废水以非碳酸盐硬度为主，碳酸盐硬度较少；如图中类型1所示，碱度小于或远小于 $(\frac{1}{2}\text{钙硬度})$  ( $[\text{HCO}_3^-] < [\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}]$ ，或 $[\text{HCO}_3^-] \ll [\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}]$ )，适宜采用NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>双碱法除硬，固废产物少。

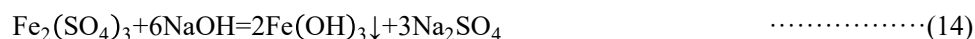
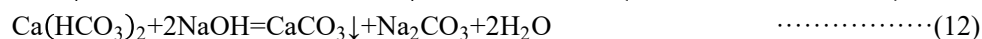
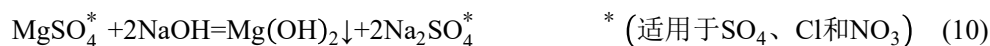
情况2：废水以碳酸盐硬度为主，非碳酸盐硬度较少；如图中类型2所示， $(\frac{1}{2}\text{钙硬度})$ 小于等于碱度小于 $(\frac{1}{2}\text{总硬度})$  ( $[\frac{1}{2}(\text{Ca}^{2+})] \leq [\text{HCO}_3^-] < [\frac{1}{2}(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})]$ )，适宜采用Ca(OH)<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>双碱法除硬，成本低且可以起到同步除碱的效果。

情况3：废水中基本为碳酸盐硬度，如图中类型3所示， $(\frac{1}{2}\text{总硬度})$ 小于等于碱度 ( $[\frac{1}{2}(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})] \leq [\text{HCO}_3^-]$ )，适宜采用Ca(OH)<sub>2</sub>为主的除硬方法，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>辅助投加，可同步实现除碱的效果。对于 $(\frac{1}{2}\text{总硬度})$ 远小于碱度 ( $[\frac{1}{2}(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})] \ll [\text{HCO}_3^-]$ ) 的负硬度水情况，在满足反应pH的条件下，优先考虑单一的Ca(OH)<sub>2</sub>除硬法。

## A.2 化学反应

### A.2.1 NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>双碱法

对于非碳酸盐硬度为主的化工废水，发生的化学反应式如下所示，其中式(10)~式(11)为主：



### A.2.2 Ca(OH)<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>双碱法

对于碳酸盐硬度为主的化工废水，发生的化学反应式如下所示，其中式(16)~式(17)为主：

