

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.18.010

某大型再生水深度处理工程设计

李 强¹, 韩 煜², 穆海军³, 董益洸⁴, 贾子龙¹, 李云青¹

(1. 中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120; 2. 北京市城市管理综合行政执法局, 北京 100045; 3. 通辽市水控科技发展有限公司, 内蒙古 通辽 028000; 4. 聚光科技<杭州>股份有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘 要: 随着经济的快速发展,通辽市地下水超采严重,亟需利用再生水置换工业地下水源,以缓解水资源短缺及地下水超采带来的问题。某再生水深度处理工程设计规模 $10\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,采用分质供水方案,分两期实施。一期为煤化工企业提供生产用水,采用双膜法+特种膜浓缩(DTRO、高压RO)工艺,在保证出水水质达标的同时将系统产水率提高至95%以上;同时利用纳滤分盐+MVR+冷冻结晶技术将固废资源化、减量化,得到高品质工业级氯化钠和硫酸钠,杂盐产生量减少95%。二期为发电总厂提供循环冷却水补水,采用石灰澄清过滤+高级氧化应急处理工艺,在确保水质达标的基础上降低处理成本,提高用户使用再生水的积极性。

关键词: 再生水深度处理; 双膜法; 纳滤分盐; DTRO; 冷冻结晶; 石灰软化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)18-0059-05

Design of a Large-scale Advanced Treatment Project for Reclaimed Water

LI Qiang¹, HAN Yu², MU Hai-jun³, DONG Yi-long⁴, JIA Zi-long¹, LI Yun-qing¹

(1. China Urban Construction Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing 100120, China;

2. Beijing Municipal Bureau of Coordinated Administrative Law Enforcement for Urban Management, Beijing 100045, China; 3. Tongliao Water Control Technology Development Co. Ltd., Tongliao 028000, China; 4. Focused Photonics Inc., Hangzhou 310000, China)

Abstract: With the rapid development of economy, the groundwater in Tongliao has been seriously over-exploited, and there is an urgent need to use reclaimed water to replace industrial groundwater sources to alleviate the problems caused by water shortage and groundwater over-exploitation. The design scale of the reclaimed water advanced treatment project is $10\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$. It adopts a quality-separated water supply plan and will be implemented in two phases. The first phase provides production water to coal chemical companies, using a double-membrane method + special membrane concentration process (DTRO, high-pressure RO) to ensure that the effluent quality reaches the standard while increasing the system water production rate to more than 95%. Using nanofiltration salt separation, MVR and freeze crystallization technology, the solid waste can be reduced and recycled, and high-quality industrial-grade sodium chloride and sodium sulfate can be produced, and the yield of miscellaneous salt can be reduced by 95%. In the second phase, circulating cooling water is provided for the power plant, and lime clarification and filtration + advanced oxidation emergency treatment process are adopted to reduce treatment costs while ensuring water quality standards, and increase users' enthusiasm for reclaimed water.

Key words: reclaimed water advanced treatment; double membrane process; salt separation by nanofiltration; DTRO; freezing crystallization; lime softening

1 项目背景

通辽市地处科尔沁草原腹地,水资源匮乏,随着经济的快速发展地下水超采严重。为了缓解水资源短缺及地下水超采带来的问题,通辽市积极探索并统筹利用当地污水厂的尾水资源。2018年4月,通辽市政府发布公告,将城市再生水水权交由第三方公司运营,运营公司同时拥有地表水及再生水水权,这为当地再生水的推广利用奠定了关键基础。随后通辽市政府又陆续发布了《通辽市主城区封闭(关停)自备水源井实施方案》《研究中水价格有关事宜》等一系列政策文件,为再生水利用工程的实施提供了政策保障。

2 工程方案

2.1 供水规模确定

项目水源为城区现有2座污水处理厂尾水,原水通过新建泵站及长距离输水管线(24 km)送至新建再生水深度处理厂进行处理,出水用于置换开发区金煤化工、发电总厂、福耀玻璃等企业现有地下水水源。通过对现状用户用水量调研以及潜在用户用水需求预测,并结合水量平衡分析,综合确定供水规模为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。项目分两期实施,一期主要为金煤化工等企业供应高品质再生水,供水量约为 $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ (近期 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$),二期主要为发电总厂等企业供应常规再生水,供水量约为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

2.2 供水水质确定

再生水供水水质标准是影响用户对再生水认可与接受的最重要因素,并直接影响工程投资效益。根据用户水质需求采用分质供水方案,一期高品质再生水主要为金煤化工提供生产用水,水质严格执行企业22项水质要求;二期常规再生水主要为发电总厂等企业供水,水质执行《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中再生水用于间冷开式循环冷却系统补充水的水质标准,同时考虑用户使用再生水积极性的需要,其设计出水COD按照电力行业《再生水深度处理设计导则》要求进行了适度提高。

设计进、出水主要指标见表1。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

指标	COD	BOD ₅	Cl ⁻	硬度	碱度	TDS
一期	设计进水	≤50	≤10	≤150	≤300	≤400
	设计出水	≤10	≤5	≤20	≤150	≤300
二期	设计进水	≤60	≤18	≤130	≤300	≤320
	设计出水	≤40	≤10	≤250	≤200	≤600

3 再生水深度处理系统设计

3.1 高品质再生水处理

高品质再生水对COD、Cl⁻、TDS等指标要求严格,通过对进、出水水质分析可知,前两项去除率要求均在80%以上,后者去除率要求在68%以上,需采用具有除盐功能的处理工艺。

常用的除盐工艺有电吸附、电渗析、双膜法等。根据相关研究结果,采用电吸附除盐工艺深度处理城市再生水,对离子态盐类的去除效果明显,对氯化物的去除率可达到85%~94%(平均为90%)^[1],但其对COD的去除率较低(50%左右),不能满足项目需求;电渗析工艺对进水水质要求较高,也不适用;因此设计采用超滤(UF)、反渗透(RO)处理工艺进行脱盐处理。

考虑到传统的双膜工艺产水率较低,且产生的浓盐水在处理过程中有大量杂盐产生,如果杂盐被定义为危废将大幅提高处理成本。针对以上问题,在一级两段反渗透工艺基础上采用特种膜对浓盐水进一步浓缩,使膜系统产水率达到95%以上;同时,采用纳滤分盐及蒸发、冷冻结晶工艺将结晶盐资源化,可得到高品质工业级氯化钠和硫酸钠,杂盐量较传统工艺减少约95%。主要工艺流程如图1所示。

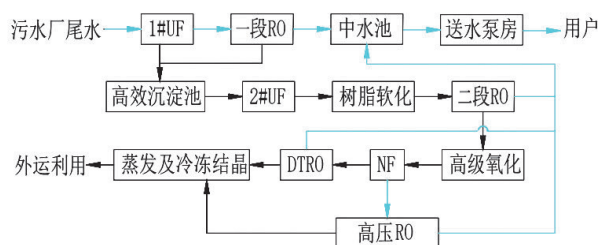


图1 污水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of the wastewater treatment process

3.1.1 一级二段反渗透工艺

为满足反渗透膜对进水浊度的要求,前段设置超滤进行预处理,系统采用PVDF(聚偏氟乙烯)外压式超滤膜,设计通量 $\leq 30\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;一段反渗透系统采用低压反渗透膜,三段式设计,设计回收率76%,设计通量 $\leq 15\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

一段RO浓水中含有较高的硬度及二氧化硅, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 等离子在后续膜浓缩阶段结垢会对膜工段的运行造成影响,因此在一段RO浓水端设置软化除硅单元。

根据去除率要求及系统进水硬度高的特点,选用处理成本较低的混凝除硅工艺,将镁剂和石灰联用以保证软化脱硅效果。采用高效沉淀池澄清工艺,设计停留时间20.6 min,澄清区设计上升流速7.96 m/h,污泥回流比为2%~5%。

由于化学除硬后残余硬度较高,出水无法达到后续浓缩无结垢性离子的要求,因此在后端设置树脂软化单元,采用钠型弱酸阳离子交换器,共设3套,2用1备,串联运行,设计流速10~20 m/h。

从中试运行结果来看,软化除硅系统对硬度的去除率>99%,对硅的去除率>90%,具体运行数据见表2。树脂软化出水进入二段RO系统,采用抗污染反渗透膜,两段式设计,回收率为75%,设计通量 $\leq 13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

表2 软化除硅系统中试数据
Tab.2 Pilot-scale test data of softening and desilication system $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

指标	COD	硬度	Si
高效沉淀池进水	220~240	800~1 200	33~35
高效沉淀池出水	140~170	10~50	1.4~2.4
树脂软化进水		20~50	1.4~2.4
树脂软化出水		<0.1	<2.0

3.1.2 浓缩预处理工艺

二段RO浓水COD浓度较高,进入浓缩系统后会造成膜污堵,降低后端结晶盐的纯度,因此采用高级氧化技术去除高盐废水中的难降解COD。

常用的高级氧化技术有芬顿氧化、光催化氧化、臭氧氧化等,其中芬顿的氧化能力远强于后者,在超高盐分废水处理中,对COD的去除率>50%,但其存在药剂消耗大、铁泥难处理等缺点。经分析,确定采用非均相高级催化氧化技术(类Fenton工艺),在流场优化后的反应塔内利用填料床中负载

的金属类催化剂替代 FeSO_4 激发促进双氧水产生羟基自由基来降解有机物,其反应对pH要求低,可有效减少酸碱用量,具有降解速率快、铁泥产量低等特点,运行费用较Fenton工艺节省30%以上。系统设置高级氧化塔1座,规格尺寸为 $\varnothing 3.5\text{ m}\times 6\text{ m}$,内置催化剂直径1~3 mm,长度为3~8 mm,堆密度为 $0.45\sim 0.6\text{ g}/\text{cm}^3$,设计有效水力停留时间为60 min。

3.1.3 纳滤分盐工艺

目前,常用的浓水分盐技术有热法分盐和纳滤分盐两种。热法分盐是利用氯化钠和硫酸钠的共饱和溶解度随温度变化的特点实现对二者的分离结晶,系统易受盐分高低及组分比例的波动影响,产生的结晶盐纯度较低,难以实现资源化利用;纳滤分盐是利用纳滤膜的道南效应实现对水中一价盐和二价盐的初步分离,确保纳滤产水和浓水的 $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 均尽可能地偏离共饱和曲线,从而进一步提升蒸发结晶的分盐效果^[2]。

采用纳滤膜对二段RO浓水进行初步分盐,选用特种高压宽流道抗污染复合膜,浓水经过纳滤系统后被分成以NaCl为主要成分的纳滤产水和以 Na_2SO_4 为主要成分的纳滤浓水两部分。纳滤系统采用两段式设计,设计回收率为76%,设计通量 $\leq 13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

3.1.4 DTRO浓缩工艺

为了降低后续硫酸钠结晶系统的规模及投资,需对纳滤浓水进行提浓减量。

该工程纳滤浓水TDS可达60 000 mg/L,COD约10 000 mg/L,设计采用高浓度废水处理专用的碟片式反渗透DTRO工艺^[3]。系统采用一段式设计,选用特种超高压平板膜,设计回收率为42.8%,设计通量 $\leq 11\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,最高压力可达到16 MPa,加压设备采用高压柱塞泵,双相钢材质。

3.1.5 高压RO浓缩工艺

纳滤产水TDS较低,不能满足蒸发结晶进水要求,且 Cl^- 含量较高,直接进入中水池会影响系统出水达标,因此设置高压RO单元对纳滤产水进行减量浓缩及处理。

系统采用三段式设计,设计回收率为88%,设计通量 $\leq 13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,运行压力:一段2.5 MPa、二段4~5 MPa、三段6~8 MPa,考虑到各段运行压力的不同,采用组合膜的形式(BW+SW+超高压卷式反渗透膜),高压泵及循环泵采用双相钢材质。高压RO

出水直接进入中水池,并设置接入二段RO前端的管道系统,在出水水质不稳定时可部分返回系统进行循环处理。

3.1.6 蒸发及冷冻结晶工艺

高压RO浓水直接进入蒸发结晶系统,采用环保节能的机械式蒸汽再压缩(MVR)技术。系统设计处理规模40 m³/d,利用附近发电总厂余热进行加热,蒸发温度为85~95℃,最终得到满足工业盐标准的氯化钠,盐纯度>97.5%。

DTRO系统浓水含有富集的COD,低沸点的COD在热法分盐过程中会富集在结晶盐中,导致盐的品质较差,无法实现资源化利用。为了得到合格的硫酸钠,设计采用冷冻结晶工艺。相关实验表明,冷冻结晶获得的Na₂SO₄·10H₂O(芒硝)经处理后可得到无水硫酸钠,经检测无水硫酸钠白度为83.5,纯度为98.7%,达到《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014)中Ⅱ类一等品要求^[4]。

设置硫酸钠冷冻结晶及芒硝重结晶装置各1套,处理规模均为80 m³/d,工作温度为1~3℃。由于系统内杂质离子的存在,蒸发及冷冻结晶系统均需外排少量母液至杂盐系统,因此采用喷雾干燥的方式彻底固化杂盐。此外,为了保障系统的连续运行,设置事故池1座,有效容积为1 800 m³,可储存15 d的浓水量。

3.2 常规再生水处理系统设计

常规再生水处理主要是去除水中的硬度和碱度,通常采用石灰处理+混凝澄清+深层过滤处理工艺。此外,较高的COD浓度会造成电厂废水排水不达标,且会影响电厂脱硫塔的正常运行。为了提高电厂使用再生水的积极性,保障出水COD稳定达标,设置高级氧化单元(工艺同一期工程)作为旁路应急处理设施。主要工艺流程:污水厂尾水→进水调节池→机械加速澄清池(投加石灰、PAM、PAC)→推流式接触池(投加硫酸及次氯酸钠)→高级氧化(应急旁路处理)→变孔隙滤池→清水池→用户。

3.2.1 石灰澄清系统

针对项目建设用地紧张的问题,澄清单元采用处理效率高、效果稳定的机械加速澄清池。圆形机械加速澄清池是目前燃煤电厂普遍采用的混凝澄清设备,该池型属于泥渣循环分离型,其特点是充分利用已形成泥渣的活性,使大量泥渣回流,回流量一般为设计进水流量的2~4倍。设置机械搅拌澄

清池车间1座,内设4座圆形澄清池,单个池体直径21.8 m,池深7.2 m,有效容积1 575 m³,设计停留时间1.89 h,表面负荷2.31 m³/(m²·h)。

3.2.2 石灰投加系统

石灰投加系统设置在机械加速澄清池旁,以减少石灰乳输送距离,防止出现堵塞情况。设置石灰筒仓3套,每套直径4 m,高8 m,容积100 m³;石灰乳投加装置3套,在溶解罐内将熟石灰粉溶解稀释为5%的石灰乳溶液,然后送至机械加速澄清池。

澄清池混合区pH是石灰投加的控制指标,对系统出水水质至关重要。石灰加药系统采用干法计量与湿法计量相结合的形式,澄清池pH通过螺旋给料机和石灰乳调节阀双PID调节控制,提高加药精确性。此外,为了减少系统堵塞的情况,投加泵采用适合输送含固液体的渣浆泵,加药管路采用大流量循环,并设置管路冲洗口。

原水中钙硬度小于碳酸盐硬度,水中碳酸盐硬度以Ca(HCO₃)₂和Mg(HCO₃)₂形式存在,石灰设计投加量按下式计算:

$$\text{CaO}=28(2H_z-H_{\text{Ca}}+\text{CO}_2+\text{Fe}+K+\alpha) \quad (1)$$

式中:CaO为石灰投药量,g/m³;H_z为原水中碳酸盐硬度,mmol/L;H_{Ca}为原水中钙硬度,mmol/L;28为 $\frac{1}{2}$ CaO的摩尔质量,g/mol;CO₂为原水中游离二氧化碳含量,mmol/L;Fe为原水含铁量,mmol/L;K为凝聚剂投加量,mmol/L;α为石灰过剩量,mmol/L。

经计算CaO为193 g/m³,折算Ca(OH)₂为300 g/m³。实际运行中Ca(OH)₂投加量约为100~200 g/m³,产生的污泥主要为石灰软化污泥。设计采用带式浓缩压滤脱水一体机进行脱水后外运填埋,泥饼含水率低于80%,日产泥量120 m³。

3.2.3 深层过滤

石灰澄清出水浊度较大,过滤单元需采用抗污染性能好的处理工艺。设计采用变孔隙滤池,利用其较厚的过滤层及非均匀的滤料间隙来实现较强的截污能力和抗冲击能力。滤池采用双排布置,共14格,每格面积24 m²,设计滤速9.92 m/s,强制滤速10.68 m/s,滤层设计厚度1 600 mm。

4 成本测算及运行效果

4.1 成本测算

高品质再生水单位经营成本为8.81元/m³,单位电耗为4.34 kW·h/m³,其中药剂费为2.9元/m³,

动力费为 2.7 元/m³,固废处置费 0.3 元/m³。

常规再生水单位经营成本为 1.76 元/m³,单位电耗为 0.42 kW·h/m³,其中药剂费为 1.0 元/m³,动力费为 0.22 元/m³,污泥处置费 0.15 元/m³。

4.2 运行效果

目前,高品质再生水系统已通过“168”性能测试,系统出水稳定达标,测试期间平均日处理水量 9 686 m³,产水量为 9 300 m³,产水回收率 96%。常规再生水系统已投产运行,出水水质稳定达标,各项指标均优于设计值。实际进、出水水质见表 3。

表 3 实际进、出水水质

Tab.3 Actual influent and effluent quality mg·L⁻¹

指标	COD	BOD ₅	Cl ⁻	硬度	碱度	TDS
一期进水	≤50	≤10	≤160	≤235	≤290	≤1 000
一期出水	≤8	≤2	≤13	≤5	≤16	≤60
二期进水	≤52	≤9	≤100	≤300	≤295	≤700
二期出水	≤15	≤3		≤185	≤143	

高品质再生水系统浓水处理段实际运行数据见表 4。

表 4 浓水处理段运行数据

Tab.4 Operating data of concentrated water treatment system mg·L⁻¹

指标	进水 TDS	出水 TDS	浓水 TDS
二段 RO	≤3 500	≤100	≤15 000
NF	≤15 000	≤8 000	≤60 000
DTRO	≤60 000	≤1 000	≤110 000
高压 RO	≤10 000	≤2 000	≤90 000

常规再生水系统硬度去除率为 35%~45%,碱度去除率为 45%~68%,实际运行效果见图 2。

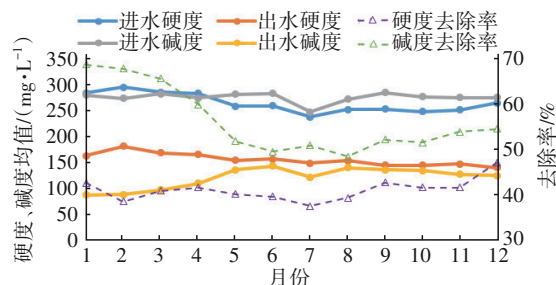


图 2 硬度及碱度实际去除效果

Fig.2 Actual removal effect of hardness and alkalinity

5 结论

将通辽市污水处理厂尾水进行深度处理后回

用于工业用水,根据用户用水需求采用分质供水方案:采用双膜法+纳滤分盐资源化工艺为煤化工企业提供高品质再生水,在水质稳定达标的同时将系统产水率提高至 95% 以上,并将固废减量化、资源化;采用石灰澄清过滤+高级氧化应急处理工艺为发电总厂等企业提供常规再生水,在确保处理效果的基础上降低生产成本,提高用户使用再生水的积极性。该项目的实施大大减少了通辽市地下水的开采(约 2 200×10⁴ m³/a),有效缓解了当地水资源供需矛盾及地下水超采产生的漏斗现象。

参考文献:

[1] 颜怀龙,周雪莲,孙笑,等. 电吸附除盐工艺处理城市再生水的中试研究[J]. 中国给水排水,2010,26(9): 112-114.
YAN Huailong, ZHOU Xuelian, SUN Xiao, et al. Pilot-scale study on electrosorption desalination process for treatment of municipal reclaimed water[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(9): 112-114 (in Chinese).
[2] 赛世杰. 纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(9): 75-78.
SAI Shijie. Research on the salt separation performance of nano-filtration membrane in high salinity wastewater zero discharge field [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(9): 75-78 (in Chinese).
[3] 曹迎军. DTRO 在煤化工高含盐有机废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(2): 51-54.
CAO Yingjun. DTRO application in coal chemical industry high salt-containing organic wastewater treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 2021, 52(2): 51-54 (in Chinese).
[4] 冯波. 煤化工反渗透浓水硫酸钠资源化回收中试研究[J]. 广东化工, 2022, 49(11): 66-68.
FENG Bo. Pilot experiment of sodium sulfate recycling of coal chemical industrial reverse osmosis concentrate [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(11): 66-68 (in Chinese).

作者简介:李强(1982-),男,河北保定人,本科,高级工程师,主要从事市政污水处理及再生水利用技术研究工作。

E-mail: 190694867@qq.com

收稿日期:2023-12-07

修回日期:2024-01-16

(编辑:丁彩娟)