

技术总结

我国高硬度地下水源水的处理技术适用性分析

刘 成¹, 雷声杨¹, 孙韶华², 宋武昌², 潘章斌², 陈 卫¹

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250021)

摘 要: 以山东省Z市水厂原水为研究对象,分析了新型地下水药剂软化除硬度技术、反渗透、纳滤对总硬度的去除效能及使用过程中出现的问题,并初步分析了运行成本。结果表明,药剂软化除硬度技术、反渗透、纳滤均能有效去除地下水中的总硬度,稳定运行条件下可将总硬度从480~500 mg/L分别降低至250~270、0~10、40~50 mg/L(以CaCO₃计),此时的直接运行成本分别为0.3~0.4、1.7~2.6、1.7~2.6元/m³,相应处理装置的建设成本分别为300~400、1 500~2 000、1 500~2 000元/(m³·d),相应的废水产率分别为0.5%~1%、20%~30%、10%~20%。综合考虑废水产率、处理成本、处理后出水的适用性和健康等方面,新型地下水药剂软化除硬度技术对我国地下水源水的处理具有较好的适用性,但尚需进行生产性试验来优化运行参数和处理效能。

关键词: 地下水; 总硬度; 药剂软化; 反渗透; 纳滤; 适用性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0038-06

Applicability Analysis of Typical Technologies for Groundwater Hardness Removal in China

LIU Cheng¹, LEI Sheng-yang¹, SUN Shao-hua², SONG Wu-chang², PAN Zhang-bin², CHEN Wei¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250021, China)

Abstract: Using the raw water from Z City water treatment plant, pilot test was performed to study the applicability of three typical technologies for hardness removal, including new chemical softener, reverse osmosis (RO), and nano-filtration (NF). The results showed that the three technologies could decrease the total hardness from 480~500 mg/L in the raw water to 250~270, 0~10, and 40~50 mg/L (calculated as CaCO₃) respectively, and the corresponding operation costs were 0.3~0.4, 1.7~2.6, and 1.7~2.6 yuan/m³. The construction costs were 300~400, 1 500~2 000, and 1 500~2 000 yuan/(m³·d), and the production rates of wastewater were 0.5%~1%, 20%~30%, and 10%~20%. Overall evaluation of the wastewater production, operation cost, water quality, and consumer health indicated that the new chemical hardness removal technology was more applicable comparing to RO and NF. However, a full-scale test was needed to optimize the operation parameter and to confirm the

performance.

Key words: groundwater; total hardness; chemical softening method; reverse osmosis; nano-filtration; applicability

总硬度作为《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的常规指标,直接影响人的感官感受,一直是关注的热点^[1,2]。《生活饮用水卫生标准》中,总硬度的限值为 450 mg/L(以 CaCO_3 计),我国地下水中总硬度含量普遍偏高,部分地下水超过了限值,而大部分未超标的地下水在正常加热煮沸过程中亦会有明显的“水垢”析出,影响正常使用,降低了居民对水质安全的信心。目前,国内实际工程中应用的除硬度方法主要包括药剂软化(沉淀软化)法及其衍生方法、离子交换法、膜软化法(纳滤膜及反渗透膜)^[2~8],然而上述饮用水除硬度技术均存在一定的不足,影响了其在实际工程中的推广应用。

因此,笔者结合某市高硬度地下水,探讨国内典型地下水除硬度技术在实际工程中的适用性,并利用中试对各项技术的处理效能、成本等进行验证和分析,旨在为实际地下水除硬度的工程实践提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验原水

试验地点位于山东省鲁西南 Z 市水厂内,试验用水为该水厂原水,具体水质:总硬度(以 CaCO_3 计)为 480 ~ 500 mg/L, pH 值为 7.0 ~ 7.3,总碱度(以 CaCO_3 计)为 280 ~ 310 mg/L, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、溶解性总固体分别为 130 ~ 140、38 ~ 42、250 ~ 300、100 ~ 190、550 ~ 600 mg/L。

1.2 试验装置及运行过程

新型地下水药剂软化除硬度技术(基于药剂软化和诱晶软化的基本原理而开发的一种除硬度技术,以下简称新型除硬度技术)、反渗透、纳滤的中试装置处理规模均为 500 L/h,3 套装置各自独立运行。其中,新型除硬度技术的反应装置参照文献[9]进行搭建,如图 1(a)所示。原水从中部进入诱晶单元,上升至装置顶部溢流槽流入下部过滤单元,经石英砂过滤后出水。该装置基本运行参数:诱晶单元上升流速控制为 5 ~ 8 m/h,诱晶所用石英砂粒径为 100 目(填充量为诱晶总体积的 5% ~ 10%),过滤滤料采用均质滤料(滤层厚度为 1.2 m、滤速为 8 ~ 10 m/h),反冲洗周期为 36 ~ 48 h,反冲洗采用

气水反冲洗[气冲强度为 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、5 min,水冲强度为 $8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、5 min];反渗透、纳滤系统的工艺流程见图 1(b)、(c),均采用错流过滤方式。

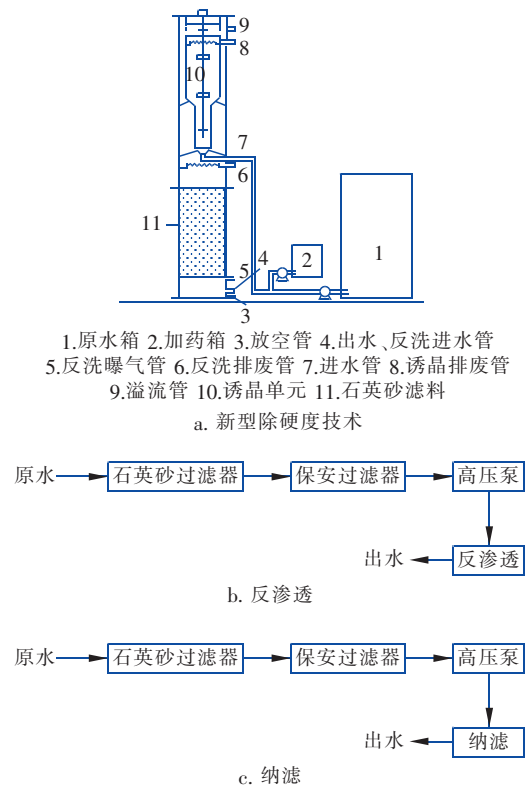


图 1 试验流程示意

Fig. 1 Diagram of device and treatment process used in test

3 套装置连续稳定运行 2 个月,每天取样测定相应指标。同时关注处理过程中废水、废渣的产生情况,考虑其对工艺的影响。

1.3 检测指标及方法

总硬度采用 EDTA 二钠滴定法测定(总硬度以 CaCO_3 计),浊度采用浊度仪测定, pH 值采用 pH 计测定,铁、钠采用 ICP 法测定,电导率采用电导率仪测定,溶解性总固体采用称量法测定,硫酸盐和氯化物采用离子色谱法测定。

2 结果与分析

2.1 典型地下水除硬度技术处理效能对比分析

2.1.1 新型除硬度技术对总硬度的去除效能

当氢氧化钠投加量为 100 mg/L 时,新型除硬度

技术对总硬度的去除效果如图2所示。由图2可知,新型地下水除硬度技术对原水中的总硬度具有较好的去除效果,且对总硬度的去除主要集中在高效固液分离单元。原水与药剂混合后进入高效固液分离单元,装置出水的总硬度可降低至300 mg/L左右,经石英砂单元过滤后,总硬度降低至250~270 mg/L,此时家庭正常加热煮沸后没有显著的水垢生成。

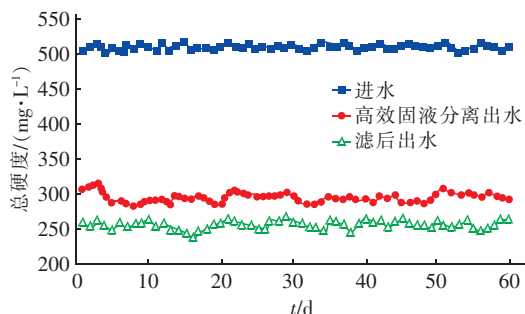


图2 新型除硬度技术对总硬度的去除效果

Fig.2 Removal performance of total hardness by new hardness removal technology

图3为软化药剂投加量对总硬度的去除效果。可知,软化药剂(主体成分为氢氧化钠和混凝剂,详见参考文献[10])投加量对去除总硬度具有显著的影响。当投加量为80 mg/L时,装置出水总硬度可控制在320 mg/L以内;投加量增加至110 mg/L时,

表1 饮用水除硬度技术对典型水质参数的改善效果

Tab.1 Removal performance of typical water quality indicators by hardness removal technologies

项 目	$\text{Na}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{HCO}_3^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{F}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH 值	溶解性总固体 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	硝酸盐 (以 N 计) / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浊度 / NTU
原水	24	77	187	280	0.59	7.3	560	8.84	0.32
药剂软化除硬度装置	101	79	185	65	0.51	8.3	480	8.83	0.17
反渗透装置	3	5	1	15	0.1	6.1	20 左右	0.8	0.01
纳滤装置	20	75	9.5	240	0.54	6.6	205	8.0	0.02

2.1.2 反渗透、纳滤对总硬度的去除效能

试验结果表明,反渗透装置对水中的总硬度具有显著的去除效果,处理后出水的总硬度可以降低至10 mg/L以下,这是由于其对水中致硬度离子(钙、镁)具有较好的截留作用。表1的结果表明,反渗透对水中一价离子也有较好的去除效果,去除率可达83%以上。应该特别注意的是,由于反渗透可去除水中大部分离子,因此导致出水pH值较原水显著下降,基本在6.0~6.3之间。而要达到上述去除效果,能量的输入是必备因素,正常时的过膜压

总硬度可降低至240 mg/L以下,但此时出水pH值接近8.5;继续增加药剂投加量会导致出水pH值超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值要求,需要加酸进行回调,从而增加了操作管理难度和处理成本。综合考虑,针对Z市高硬度地下水的最佳药剂投加量为80~110 mg/L,此时可将总硬度控制在240~320 mg/L之间。

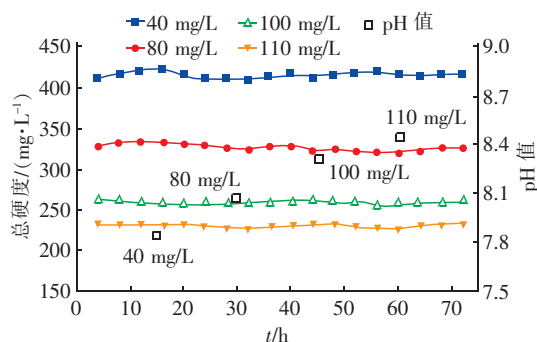


图3 软化药剂投加量对总硬度去除效果的影响

Fig.3 Influence of softener dosage on removal performance of total hardness

表1显示了新型除硬度技术对典型水质参数的改善效果。可见,所列指标均能满足GB 5749—2006的要求。其中钠离子含量增加显著,主要是由于软化药剂加入了氢氧化钠。溶解性总固体由于钙、镁离子的去除而有一定程度的下降。

力基本可以稳定在2.0~3.0 MPa之间。

由于反渗透装置采取了错流过滤方式,为控制跨膜压差的数值稳定在一定区间内,需要控制装置的废水产率。在装置运行过程中,废水产率一直在50%左右,且随着使用时间的增加,废水产率有进一步增加的趋势。结合目前国内实际情况,扩大应用规模后,废水产率会明显降低,但一般也在20%~30%之间。

与反渗透装置出水相比,纳滤出水中的总硬度要略高一些,基本稳定在40~50 mg/L,去除率在

90%左右。这是由于纳滤的膜孔径较反渗透略大一些,主要用于去除水中钙、镁离子及二价和高价态阴离子,对低价离子(诸如钠离子、氯离子等)的去除效果相对有限。由于装置对离子截留效果的弱化,在一定程度上可降低装置的操作压力,一般情况下其操作压力控制在1.0 MPa左右即可。此外,相对于反渗透装置,纳滤在生产过程中的废水产率较反渗透装置有一定程度的下降,一般在10%~20%之间。

2.2 典型地下水除硬度技术适用性对比分析

2.2.1 出水水质

① 对总硬度的去除

3种处理技术对总硬度的去除效果有一定的差异,新型除硬度技术可以将总硬度由500 mg/L降低至250~270 mg/L,而反渗透、纳滤则分别降低为0~10和40~50 mg/L。可以看出,反渗透、纳滤过滤技术在总硬度去除上具有明显的优势,去除率较药剂软化高了近1倍。然而需要注意的是,本试验中新型除硬度技术出水的总硬度是综合考虑处理成本、出水水质等因素经过优化后确定的数值。若单纯考虑总硬度的去除效果,可以通过调整药剂投加量来降低出水的总硬度。

② 对其他水质指标的去除

就出水水质而言,3种技术也存在巨大的差异。新型除硬度技术的出水中钠离子浓度有一定程度的上升,增加50~80 mg/L(因药剂投加量而变),这主要是由于投加了氢氧化钠的缘故;pH值由原水的7.3升高到8.3左右,处于“弱碱性”水平,满足GB 5749—2006的要求。此外,该技术可以有效抑制腐蚀性,规避对现状管网的冲击,避免“黄水”的出现^[11,12];溶解性总固体通过沉淀物的析出而有一定程度的下降,但降低程度有限,从而对于含盐量较高的原水其处理效率尚需进一步提升;需要注意的是,水中钠离子含量增加,但整体含量明显低于现行生活饮用水卫生标准的限值,不会对饮用水的水质安全产生显著影响,而对化学稳定性的影响尚需进一步探讨。反渗透装置则可去除水中绝大部分杂质、离子及有机成分,从而在降低原水总硬度的同时,有效降低了其含盐量(约20 mg/L),出水接近于“纯水”,这主要是因为反渗透不仅可以有效去除高价离子,对一价离子的去除率也在90%以上^[13];反渗透处理后的出水pH值显著降低,无法直接接入

城市管网,需要加碱“回调”pH值,实际应用中常通过与原水按一定比例进行混合的方式来提升出水pH值^[14]。应该特别注意的是,pH值的改变尤其是降低可能会破坏原有管网系统已经稳定的附着层,导致附着的物质大量进入水中,出现所谓的“黄水”。纳滤系统由于膜孔径的增大其截留能力有所下降,主要表现为对低价离子的去除能力减弱,溶解性总固体的去除率为60%~70%,pH值也有一定程度的下降。此外,目前针对健康饮用水的讨论较多,从营养学角度来说,水中存在适量的离子对人体具有一定的益处。

2.2.2 处理成本分析

① 建设成本

核算3种装置的单位建设成本(仅考虑设备本身费用,未计配套厂房、土建等基本费用)。

新型除硬度技术装置(304不锈钢材质):规模宜控制在500 m³/d以上,且建设成本与规模有较大关系,依据建设规模可控制在300~400元/(m³·d);反渗透装置:处理成本与膜组件、配件的选择有很大关系,基本可控制在1 500~2 000元/(m³·d);纳滤装置:采用的工艺形式与反渗透接近,建设成本也相似,基本可控制在1 500~2 000元/(m³·d)。

此外,需要注意的是各种装置对后续基建的要求也有明显的差别。由于新型除硬度技术装置构造的稳定性,可以露天放置,从而配套的基建费用主要是设备基础的构建,无需考虑厂家的费用;纳滤、反渗透则需要配套标准化厂房,并需要考虑相应的配套设施。

② 运行成本

针对运行成本的计算主要考虑直接运行费用,其中人力成本由于各地差异较大未计入其中,实际应用中可根据各地实际情况进行叠加。3种处理技术的运行成本如下:

新型除硬度技术的运行成本主要包括药剂费用和动力消耗费用两部分,其处理成本与出水水质有直接关系,按照去除250 mg/L总硬度计,运行成本为0.3~0.4元/m³。

反渗透、纳滤系统运行费用的组成相似,主要包括药剂和动力费用。依据已有的工程运行数据,其直接处理成本为1.2~1.8元/m³。考虑膜组件的更换费用(按2年计),运行成本需增加0.5~0.8

元/ m^3 ,即运行成本可达到1.7~2.6元/ m^3 。

综合考虑出水水质的差异,3种工艺将原水总硬度由500 mg/L统一处理到250 mg/L(反渗透、纳滤按照1:1掺混考虑)的直接运行成本分别为0.3~0.4、0.9~1.3、1.0~1.4元/ m^3 。

2.2.3 处理过程中的废弃物

除硬度过程中的废弃物主要是废水和废渣两部分,新型除硬度技术通过废水回用可实现“零排放”,实际操作过程中会有少量水随着诱晶排出,加上操作过程中的少量流失,实际废水产率可控制在0.5%~1%,可以节约宝贵的地下水资源。废渣主要来源于诱晶单元和滤池反冲洗单元,诱晶单元排出的废渣主要为1~2 mm的颗粒,其主体成分为碳酸钙,而反冲洗废水中的废渣则主要为2~10 μm 的碳酸钙颗粒。上述两种颗粒均可以通过相应处理进行资源化利用。

反渗透的废水产率一般可达到20%~30%,而纳滤装置的废水产率也基本在10%~20%,而且这部分废水为经过浓缩的废水,还含有生产过程中添加的阻垢剂等成分,含盐量较高,直接排放会对周围环境造成污染,需要进行安全处置。对废水部分的处理费用也应纳入成本中,因此进一步增加了反渗透、纳滤系统的运行成本。

综上所述,新型除硬度技术(整套系统,可室外安置)的建设成本为300~400元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),运行成本为0.3~0.4元/ m^3 ,可以实现废水零排放,因此具有建设和运行成本低、出水水质适用性好、占地面积小、可露天放置、不需回调pH值、废渣可实现资源化回收利用等优点,但是目前应用案例较少。反渗透法的建设成本为1500~2000元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),运行成本为1.2~1.8元/ m^3 (含膜组件更换成本时为1.7~2.6元/ m^3),废水产率为20%~30%(含盐量高),该工艺对总硬度的去除效果好,且技术本身较成熟,但存在建设和运行成本高、废水产率高、出水pH值偏低等缺点。

3 结论

① 试验选用的3种处理方法均能有效降低Z市水源水中的总硬度,但去除效果有一定的差异,经新型除硬度技术、反渗透和纳滤处理后的总硬度可由480~500 mg/L降低至250~270、0~10、40~50 mg/L(以 CaCO_3 计),相对应的直接运行成本分别为0.3~0.4、1.7~2.6、1.7~2.6元/ m^3 。

② 新型除硬度技术、反渗透和纳滤装置的建设成本差异巨大,分别为300~400、1500~2000、1500~2000元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。

③ 新型除硬度技术通过优化可实现废水的“零排放”,并可将废渣资源化利用;反渗透、纳滤的废水产率分别为20%~30%、10%~20%,且废水含有较高的溶解性总固体,安全处理难度较大。

④ 针对以居民生活用水为主要供给对象的水厂,新型除硬度技术具有较好的适用性,处理出水在水质健康、对管网水质影响等方面均具有明显的优势。

参考文献:

- [1] 刘红盼,朱俊,范东,等. 中国农村饮用水水质现状分析[J]. 环境科技,2011,24(2):88-91.
Liu Hongpan, Zhu Jun, Fan Dong, *et al.* Analysis of current quality of Chinese rural drinking water[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 24(2): 88-91 (in Chinese).
- [2] 鹿钦力,马贵阳,王青梅,等. 以地下水为水源的饮用水分层结垢分析[J]. 当代化工,2011,40(1):23-24,29.
Lu Qinli, Ma Guiyang, Wang Qingmei, *et al.* Drinking water from underground water layer scaling analysis[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(1): 23-24, 29 (in Chinese).
- [3] Vahedi A, Gorczyca B. Application of fractal dimensions to study the structure of flocs formed in lime softening process[J]. Water Res, 2011, 45(2): 545-556.
- [4] Comstock S E H, Boyer T H. Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness[J]. Chem Eng J, 2014, 241(1): 366-375.
- [5] Gilart F, Deas D, Ferrer D, *et al.* High flow capacity devices for anti-scale magnetic treatment of water[J]. Chem Eng Process: Process Intensification, 2013, 70: 211-216.
- [6] 陈良才,魏宏斌,李少林,等. 石灰软化法处理高硬度含氟地下水的研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(13): 49-51, 55.
Chen Liangcai, Wei Hongbin, Li Shaolin, *et al.* Study on treatment of high-hardness and fluoride groundwater by lime softening process[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(13): 49-51, 55 (in Chinese).
- [7] McCool B C, Rahardianto A, Cohen Y. Antiscalant removal in accelerated desupersaturation of RO concentrate

- via chemically-enhanced seeded precipitation (CESP) [J]. *Water Res*, 2012, 46(13): 4261–4271.
- [8] 张程, 刘成, 胡伟. 复配药剂软化法对地下水中硬度的去除效能研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(7): 43–46.
- Zhang Cheng, Liu Cheng, Hu Wei. Performance of combined chemicals in decreasing hardness of groundwater [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(7): 43–46 (in Chinese).
- [9] 刘成, 陈卫, 崔彪, 等. 一种针对地下水硬度去除的一体化净水装置[P]. 中国专利: CN201410110664. 3, 2014–06–25.
- Liu Cheng, Chen Wei, Cui Biao, *et al.* Integrated Water Purified Instrument to Remove Hardness from Groundwater [P]. China: CN201410110664. 3, 2014–06–25 (in Chinese).
- [10] 刘成, 陈卫, 张程, 等. 一种用于去除地下水中硬度离子的专用药剂及其应用[P]. 中国专利: CN201310336448. 6, 2013–10–23.
- Liu Cheng, Chen Wei, Zhang Cheng, *et al.* The Special Medicine and Its Application to Remove Hardness Ions from Groundwater [P]. China: CN201310336448. 6, 2013–10–23 (in Chinese).
- [11] 周全, 康雅, 韩珀, 等. 城市供水管网水源切换模拟及黄水控制措施研究[J]. *给水排水*, 2014, 40(11): 96–98.
- Zhou Quan, Kang Ya, Han Po, *et al.* Study on switching mode of water resources of municipal water supply network and controlling measures of “yellow water” issue [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(11): 96–98 (in Chinese).
- [12] 米子龙, 邬慧婷, 张晓健, 等. 低 pH 低碱度水源水引起供水管网黄水的控制措施[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(18): 23–27.
- Mi Zilong, Wu Huiting, Zhang Xiaojian, *et al.* Control measures for red water problem caused by low pH and low alkalinity source water in drinking water distribution systems [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(18): 23–27 (in Chinese).
- [13] Comstock S E H, Boyer T H, Graf K C. Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: Comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange [J]. *Water Res*, 2011, 45(16): 4855–4865.
- [14] 王治国, 王洪君, 张疆. 硬度微超标原水处理技术研究与应用[J]. *城镇供水*, 2012, (3): 21–24.
- Wang Zhiguo, Wang Hongjun, Zhang Jiang. Study and application on the technology to treat raw water with micro-polluted of hardness [J]. *City and Town Water Supply*, 2012, (3): 21–24 (in Chinese).



作者简介: 刘成(1977–), 男, 山东济南人, 博士, 教授, 主要研究方向为水处理技术研发及应用。

E-mail: liucheng8791@hhu.edu.cn

收稿日期: 2017–10–12

更正

本刊在 2018 年第 34 卷第 7 期发表的文章: 道路下凹绿地渗水过程模拟与防护措施分析(作者: 高原, 卢金锁, 苏拥军, 张荣国, 孟庆军, 罗文敏), 第二个单位即苏拥军、张荣国、孟庆军、罗文敏作者的单位应为: 南宁轨道交通集团有限责任公司, 特此更正。

(本刊编辑部)