



膜分离技术、高级氧化技术 在污水资源化处理工程中的应用

曹国民

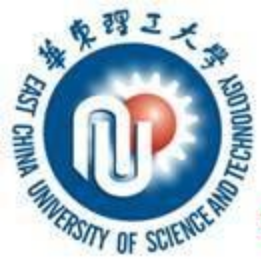
华东理工大学资源与环境工程学院
工业废水无害化和资源化国家工程中心





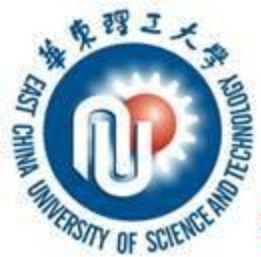
目 录

1. 前言
2. 工业废水资源化利用途径
3. 工业废水资源化处理典型工艺流程
4. 膜分离技术简介
5. 高级氧化技术简介
6. 工业废水资源化处理工程案例
7. 结语

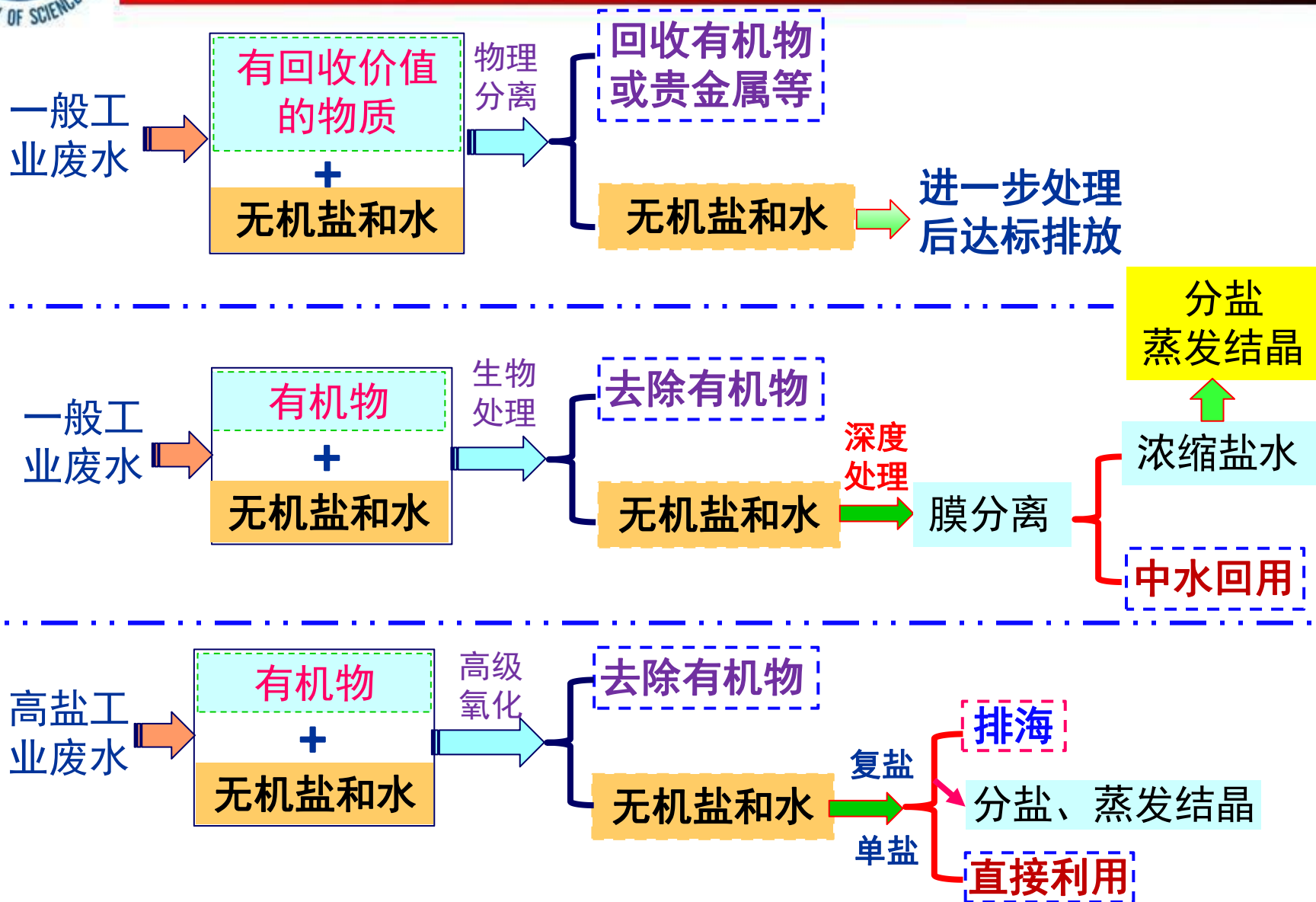


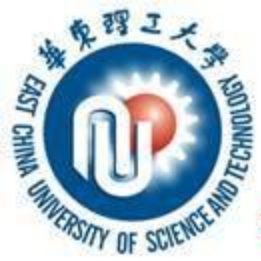
1. 前言

- **定义：**污水资源化利用是指污水经无害化处理达到特定水质标准，作为再生水替代常规水资源，用于工业生产、市政杂用、居民生活、生态补水、农业灌溉、回灌地下水等，以及从污水中提取其他资源和能源。
- **意义：**污水资源化利用对优化供水结构、增加水资源供给、缓解供需矛盾和减少水污染、保障水生态安全具有重要意义。
- **现状：**我国污水资源化利用尚处于起步阶段，发展不充分，利用水平不高，与建设美丽中国的需要还存在不小差距。
- **总体目标：**到2035年，形成系统、安全、环保、经济的污水资源化利用格局。



2. 工业废水资源化利用途径





案例分析：阻燃剂废水资源化处理工程 (回收有机物)

表2.1 山东某化工厂阻燃剂废水水质

指标	浓度
COD	$1.77 \times 10^4 \text{mg/L}$
BOD ₅	361mg/L
pH	2.02
TDS	89.8g/L
SS	$2.62 \times 10^3 \text{mg/L}$
SO ₄ ²⁻	$3.43 \times 10^4 \text{mg/L}$
Cl ⁻	$2.69 \times 10^4 \text{mg/L}$
TP	$4.28 \times 10^3 \text{mg/L}$
TN	76.9 mg/L
挥发酚	$3.05 \times 10^3 \text{mg/L}$

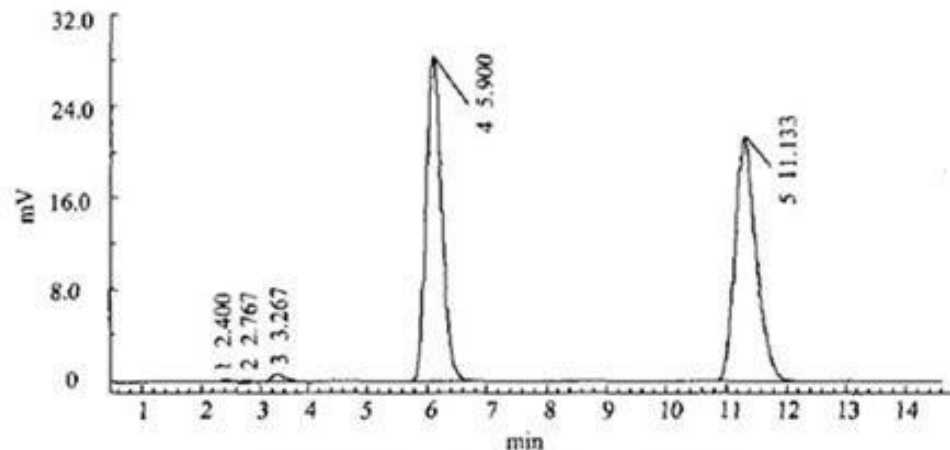
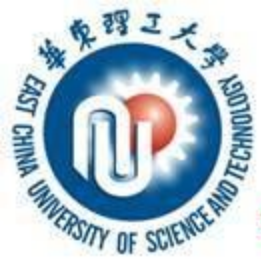


图2.1 阻燃剂废水HPLC分析结果

HPLC分析表明，废水中有机物组成比较简单，主要是产品阻燃剂和原料苯酚，且浓度较高，有回收价值。

- 回收方法：吸附法
- 吸附剂：大孔吸附树脂



案例分析：阻燃剂废水资源化处理工程 (回收有机物)

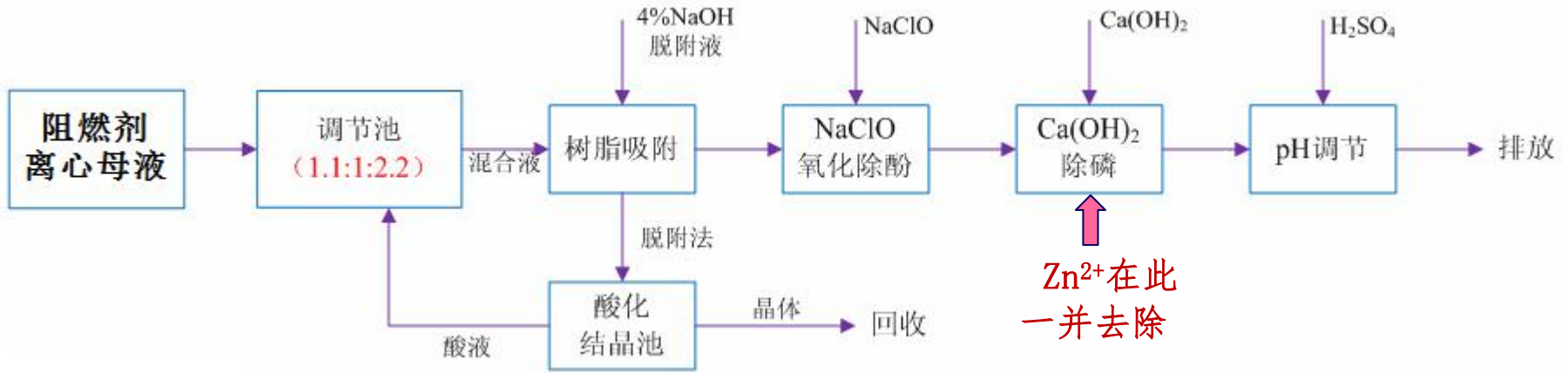


图2.2 阻燃剂废水处理工艺流程简图

- 研究表明，吸附饱和的树脂用**甲醇再生**效果更好，但从上图可见，工程设计时选用了4%的NaOH水溶液作为再生剂。
- 工程上不用甲醇再生的主要原因是什么？



案例分析：阻燃剂废水资源化处理工程 (回收有机物)



图2.3 大孔吸附树脂罐（回收阻燃剂）

3. 工业废水资源化处理典型工艺流程

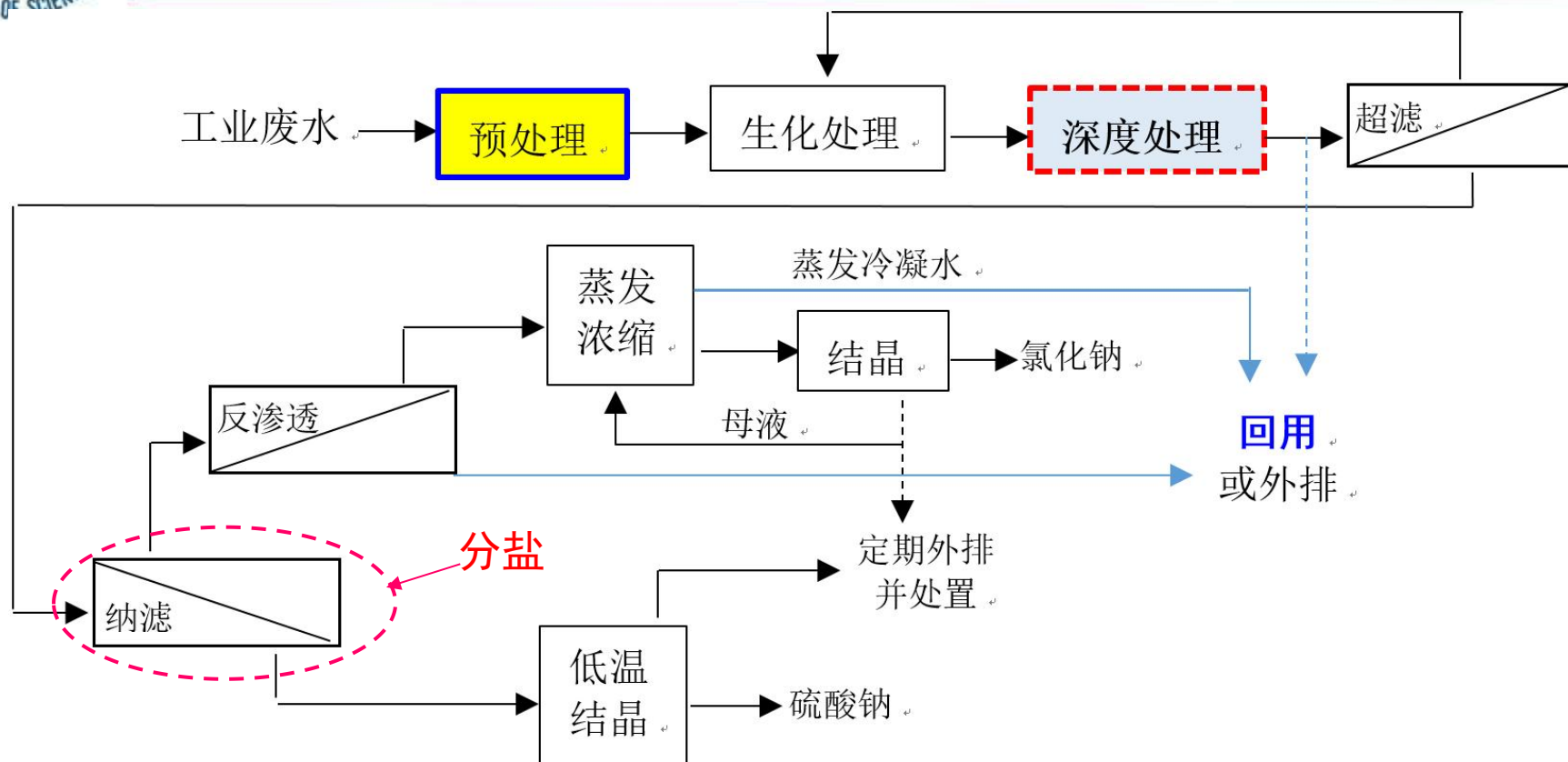


图3.1 近零排放/分盐 (NaCl or Na₂SO₄在TDS中占比超过80%)

废水近零排放工程分出的NaCl或Na₂SO₄出路何在?

3. 工业废水资源化处理典型工艺流程

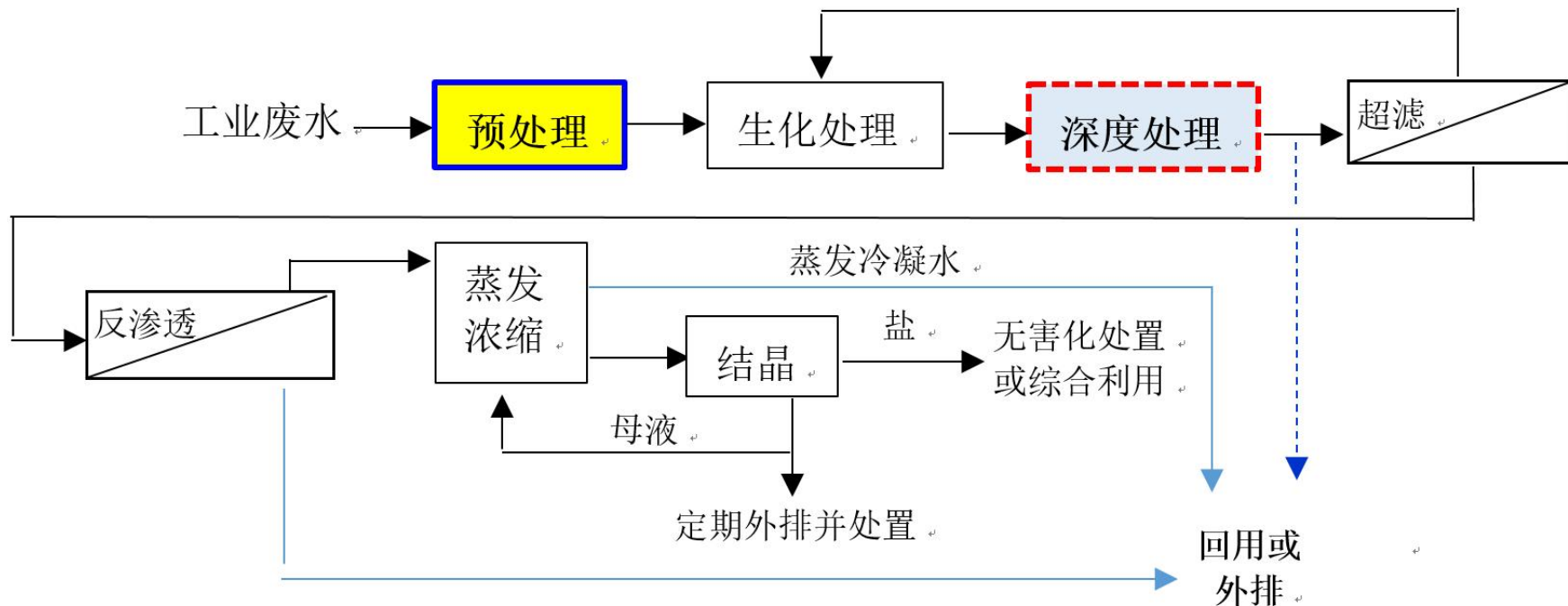


图3.2 近零排放/不分盐 (NaCl or NaSO₄在TDS中占比均不超过80%)

最近几年有人用回收的NaCl或Na₂SO₄制备纯碱:

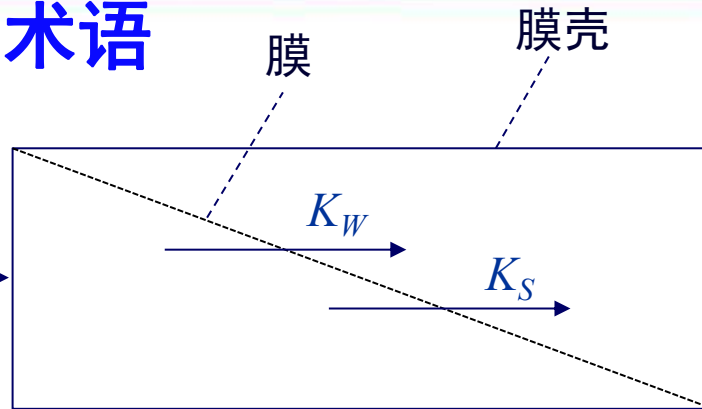
- $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

4 膜分离技术简介

4.1 膜分离相关术语

进水:

Q_f -进水流量
 C_f -进水浓度
 P_f -进水压力



产水:

Q_p -产水流量
 C_p -产水浓度
 P_p -产水压力

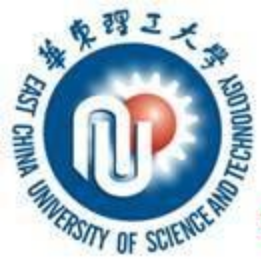
注:

K_W 和 K_S 分别是水和溶质的质量传递系数。

浓水:

Q_r -浓水流量
 C_r -浓水浓度
 P_r -浓水压力

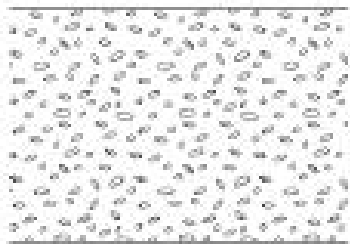
- **通量:** 单位时间单位膜面积透过的水量, $L/m^2 \cdot h$ 。
- **脱除率(截留率) R:** 表示去除特定组分的能力。
 脱盐率 $R = (1 - C_p/C_f) \times 100\%$
- **水回收率(产水率) r:** 产水量与给水总量之百分比。
 产水率 $r = Q_p/Q_f \times 100\%$



4.2 膜分离技术分类

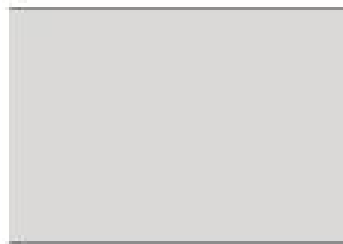
表4.1 膜分离技术分类

膜分离技术	膜结构	推动力	机理
微滤 (MF)	对称微孔膜 0.02~10 μ m	压力 1~5 atm	筛分
超滤 (UF)	不对称微孔膜 1~20nm	压力 2~10 atm	筛分
纳滤 (NF)	不对称微孔膜 0.01~5nm	压力 5~50 atm	筛分+扩散
反渗透 (RO)	具有均匀表皮和微孔支撑的不对称膜 <2nm	压力 10~100 atm	溶液扩散
电渗析 (ED)	带静电荷的膜	电压	离子交接



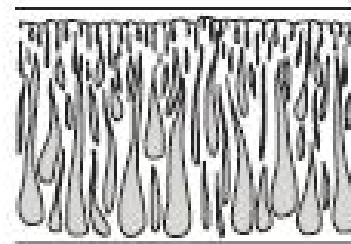
(a)

微孔对称膜



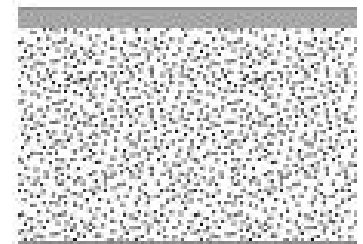
(b)

非孔对称膜



(c)

不对称膜



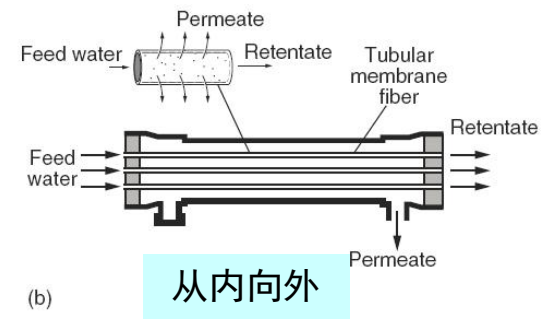
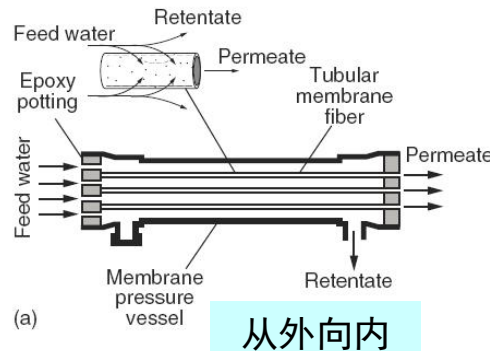
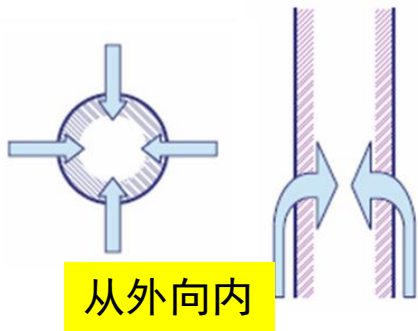
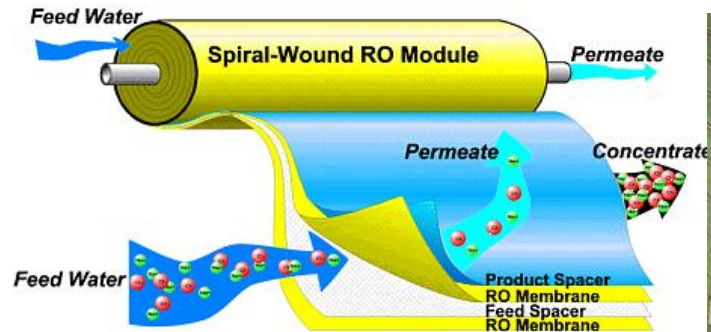
(d)

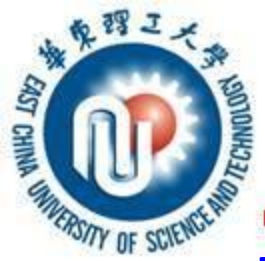
具有均匀表皮和微孔支撑的不对称膜

4.3 膜组件

废水处理领域主要的膜组件形式：

- ① tubular (管式)
- ② hollow fine-fiber (中空纤维式)
- ③ spiral wound (螺旋卷式)
- ④ Flat sheet (板式)





5 高级氧化技术简介

5.1 高级氧化技术的定义与特点

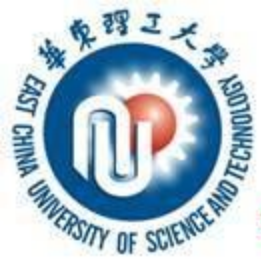
(1) **定义-I:** 通过羟基自由基($\text{HO}\cdot$)对有机污染物进行氧化降解的技术称为高级氧化技术, 简称AOPs。

定义-II: AOPs主要是一种利用能量(热量、超声和辐射等)或化学药剂来活化/催化母体化学氧化剂产生高活性氧化物种ROS以氧化污染物的技术。

工程上应用最多的AOPs: 芬顿氧化、臭氧氧化

(2) 特点:

- 羟基自由基具有极强的氧化性, $EOP=2.80\text{V}$;
- 属于游离基反应, 反应速度非常快;
- 必要时可以将污染物完全矿化 (CO_2 、 H_2O)



5.2 常用高级氧化技术

5.2.1 芬顿氧化技术

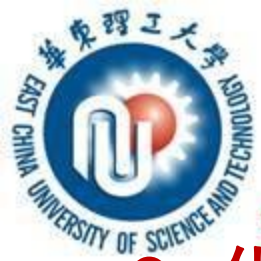
5.2.1.1 基本原理



反应条件：pH=3.0±0.5
常温、常压



图5.1 芬顿氧化试验



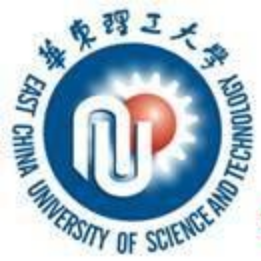
5.2.1.2 芬顿氧化技术的优缺点

● 优点：

- ① **反应条件温和：** 常温、常压、操作简便；
- ② **操作弹性大：** 可根据水质变化灵活调节 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量；
- ③ **投资小：** 无需特殊设备，投资和运行成本相对较低。
- ④ **氧化效果好：** $\text{HO}\cdot$ 氧化能力强、速度快、占地小；
- ⑤ **环境友好：** H_2O_2 和 Fe^{2+} 不同于其他化学品 (如 Cl_2).....

● 缺点：

- ① 适宜pH范围很窄；
- ② 反应前加酸、反应后加碱调节pH，既消耗了酸碱、又增加了废水的盐分；
- ③ 副产大量含铁污泥（大多需要按危废处置）；
- ④ 双氧水属于易制爆危险化学品。



5.2.1.3 Fenton氧化工艺流程

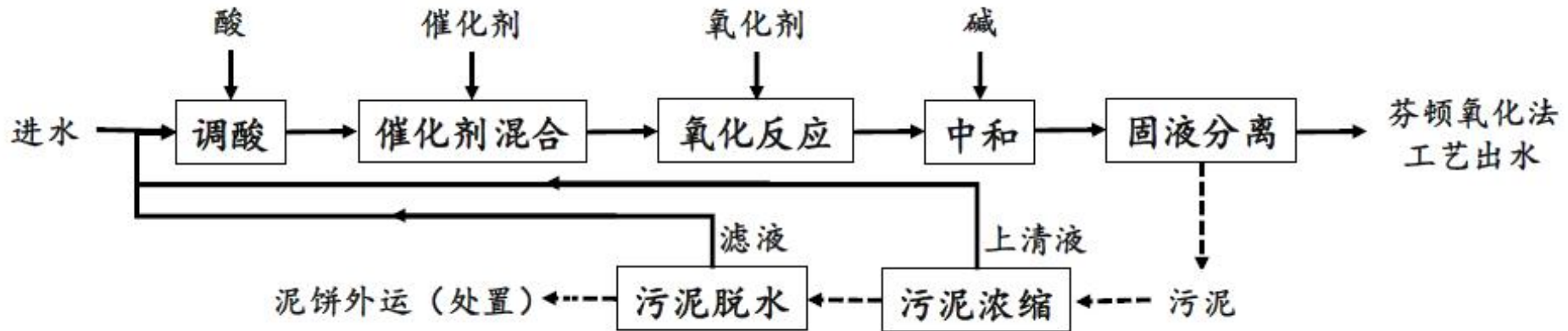
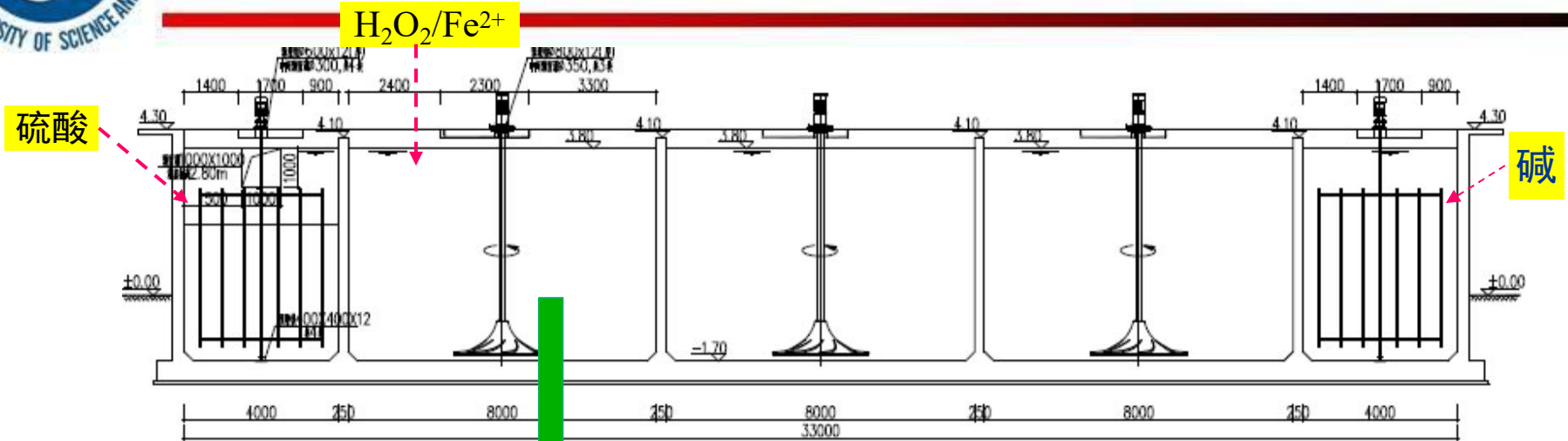


图5.2 Fenton氧化法废水处理工艺流程简图

(摘自《芬顿氧化法废水处理工程技术规范》 HJ 1095-2020)

- 实际工程中，催化剂(Fe^{2+})和氧化剂(H_2O_2)也可加在同一反应器中。
- Fenton试剂与废水的混合区搅拌的速率梯度 $G > 500\text{s}^{-1}$ 。

案例分析：Fenton氧化池设计



双氧水、
硫酸亚铁
加药管口

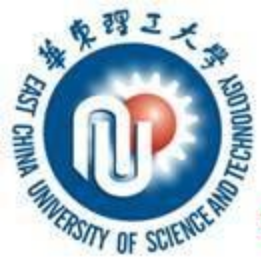
是否合理？
反应池设计

3个串联的芬顿反应池
(8m × 8.3m × 6m)

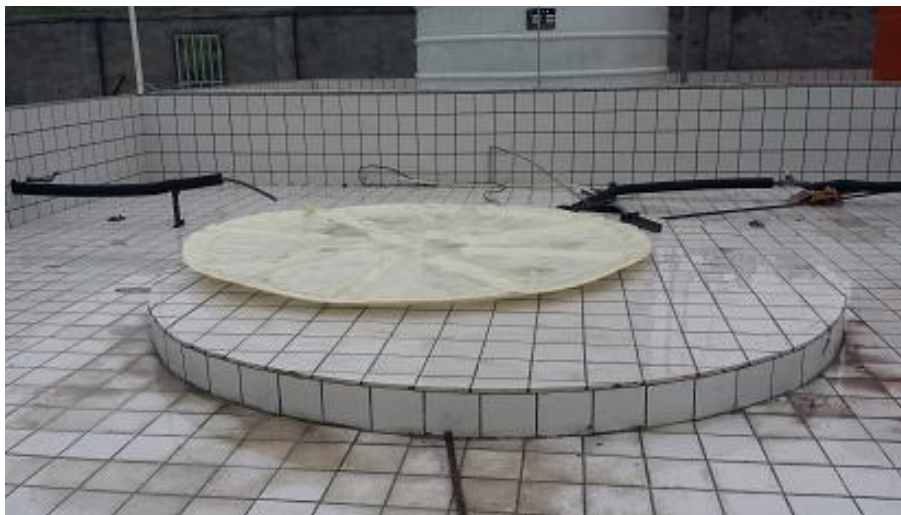
搅拌功率均为: 2.2kW,
n=20~42 rpm。

$$G = \left(\frac{P}{V\mu}\right)^{1/2} \approx 78s^{-1}$$

图5.3 山东某化工园区污水处理厂芬顿反应池



5.2.1.4 H₂O₂安全性问题

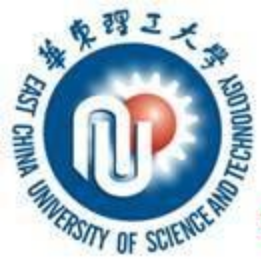


2015年5月11日8:05左右江苏某工业园区集中式污水处理厂H₂O₂贮罐发生爆炸。

《易制爆危险化学品贮存场所治安防范要求》
(GA 1511-2018)



使用前仔细阅读：《过氧化氢溶液安全技术说明书（MSDS）》



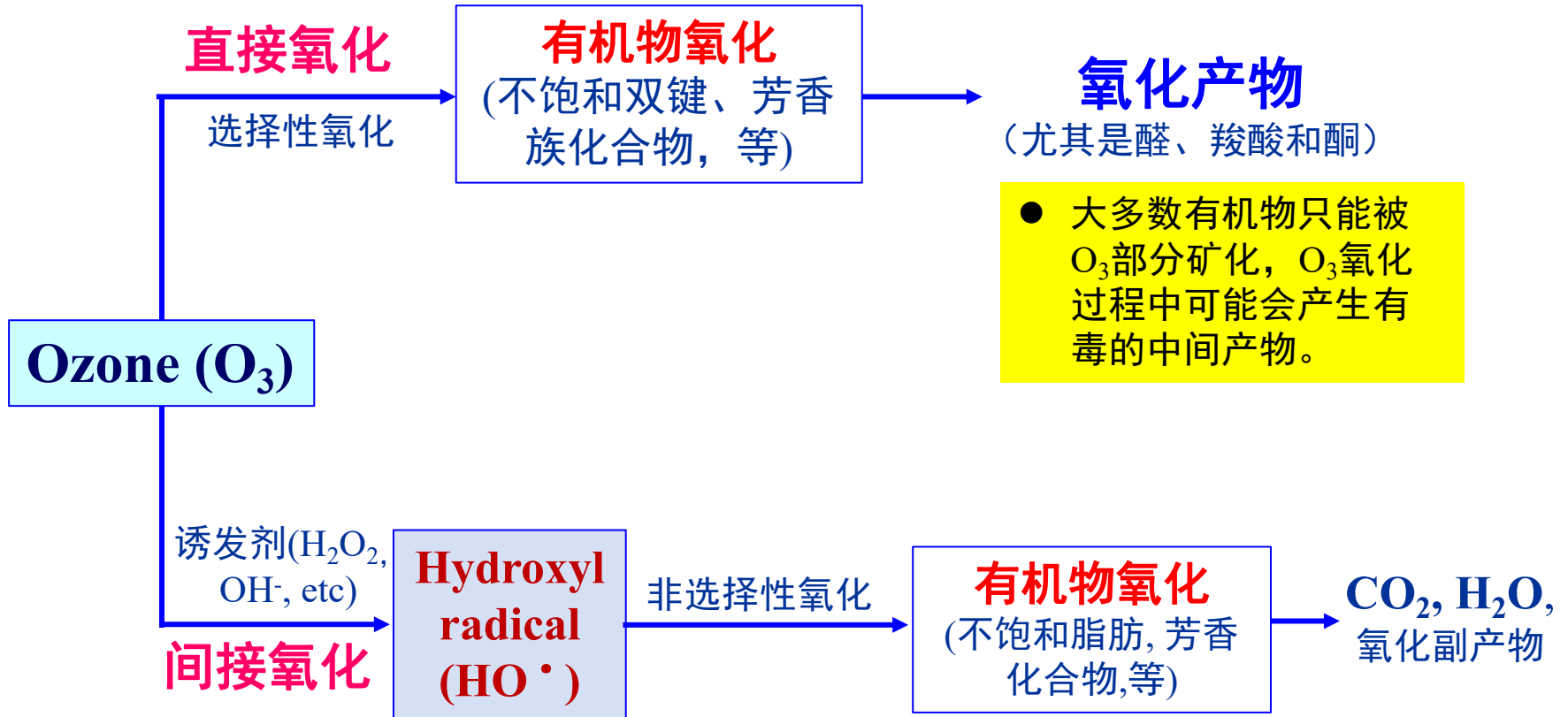
5.2.2 臭氧氧化技术

5.2.2.1 臭氧的性质

- a) 分子式 O_3 ，在常温常压下 O_3 是一种气体。
- b) O_3 不稳定，分解速率随温度和pH升高而增大。
- c) O_3 只能现场生产。
- d) O_3 是一种有毒、氧化性气体，其暴露途径为吸入、眼睛和皮肤接触。
- e) 急性毒性：暴露在零点几个ppm的臭氧中，偶尔会出现头痛、咳嗽、喉咙干燥等不适。
- f) O_3 的气味阈值约为0.02ppm。
- g) 在 O_3 浓度为50ppm的环境中暴露30min就会致死。
- h) 致癌性：有理由怀疑 O_3 具有致癌潜力（B组）。



5.2.2.2 臭氧氧化途径

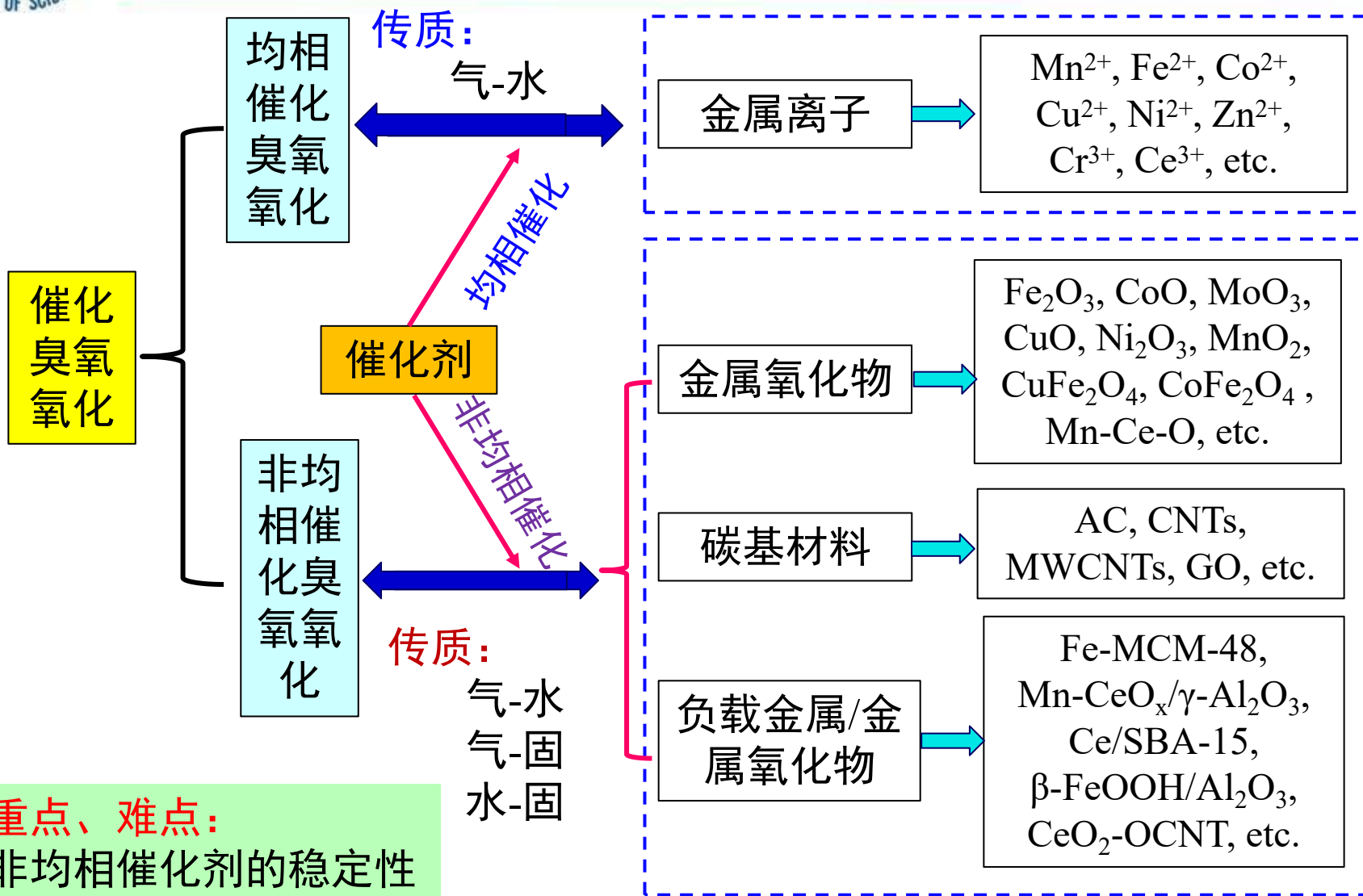


《生活饮用水卫生标准》

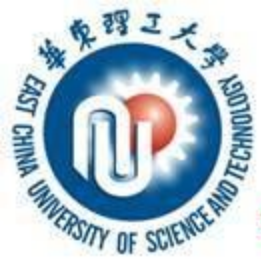
(GB 5749-2022)

$BrO_3^- \leq 10 \mu g/L$

5.2.2.3 催化臭氧氧化

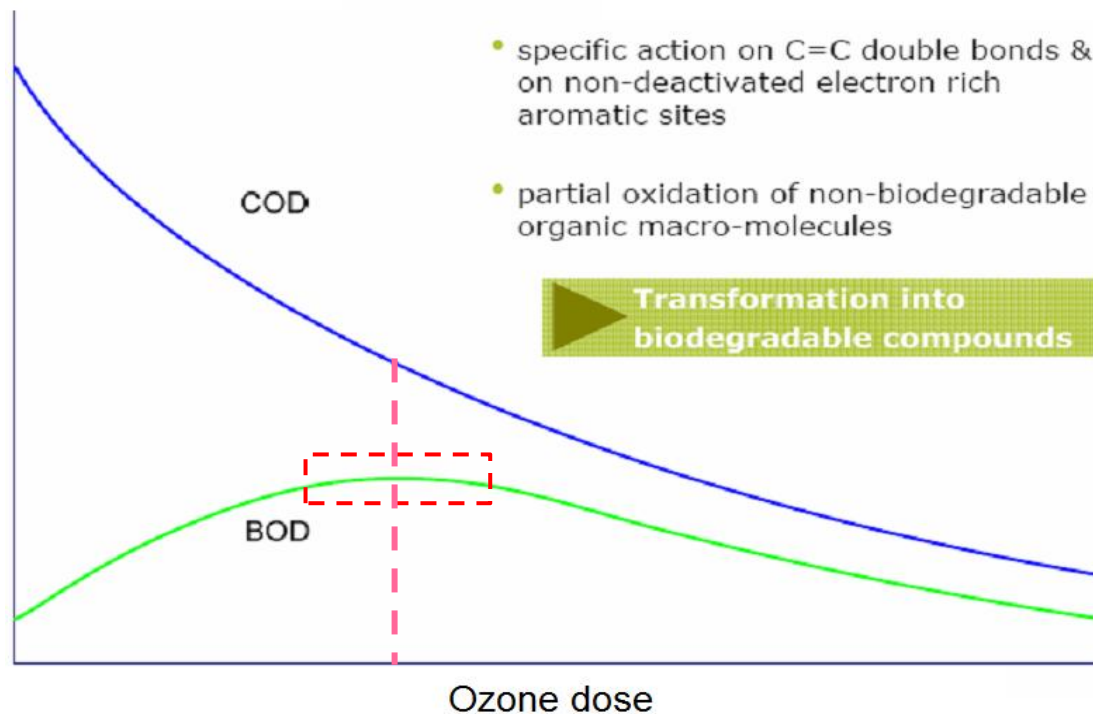


重点、难点:
 非均相催化剂的稳定性

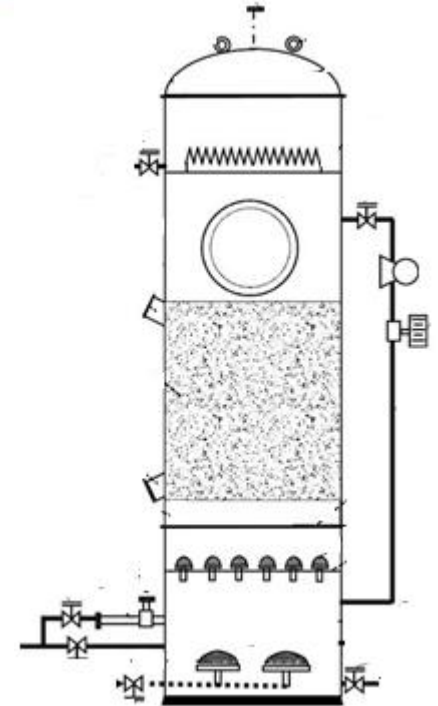
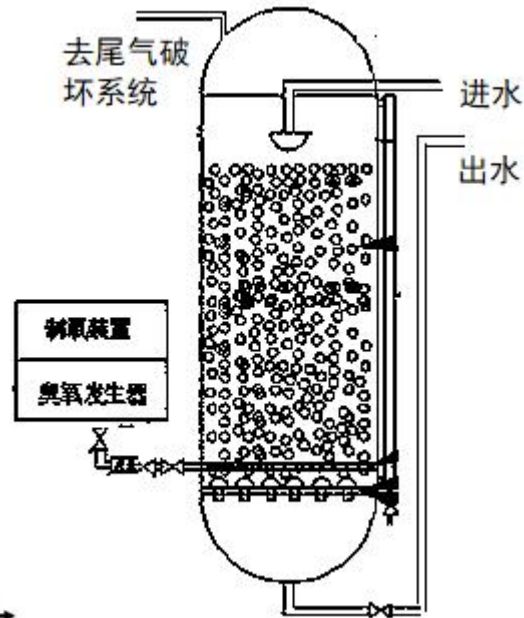
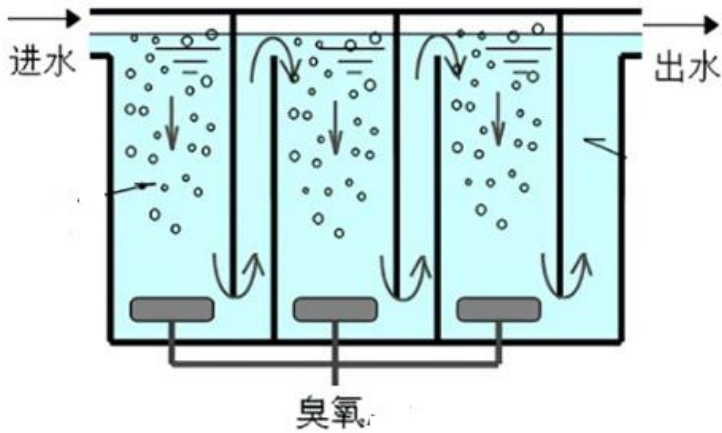


5.2.2.4 臭氧氧化工艺

工程上 O_3 氧化大多用于废水的深度处理，并且常把 O_3 氧化与BAF或BAC结合在一起使用，即先通过 O_3 氧化改善废水的可生化性，然后再通过BAF或BAC进一步降低COD。

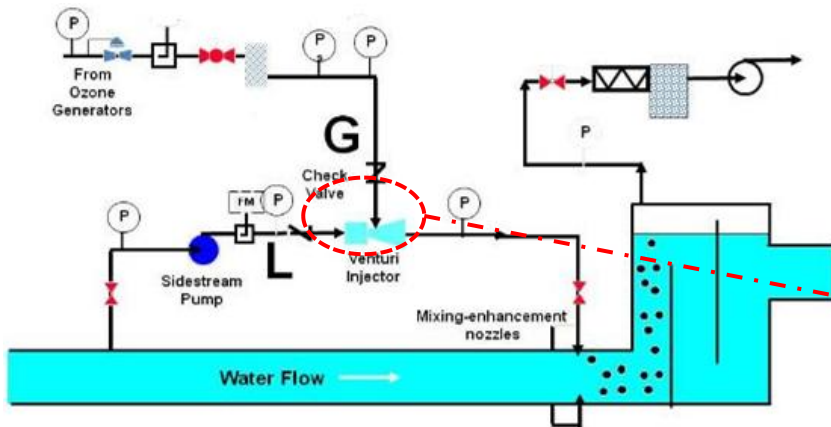


5.2.2.5 常用O₃氧化反应器

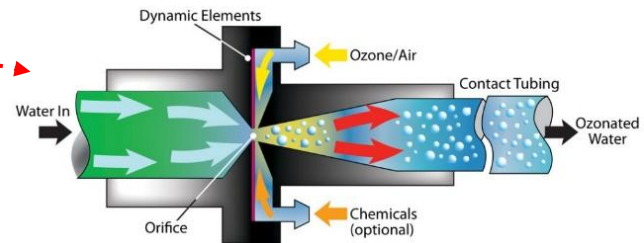


鼓泡塔

固定床



接触池



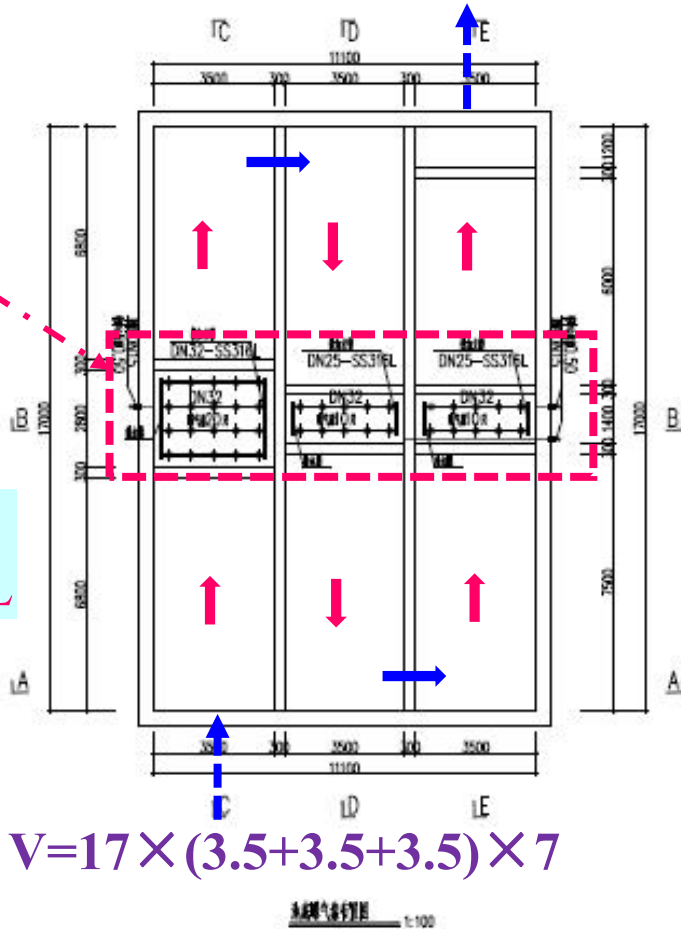
案例分析：臭氧接触池结构设计是否合理？

山东某化工园区污水处理厂臭氧接触池

O₃布气区域

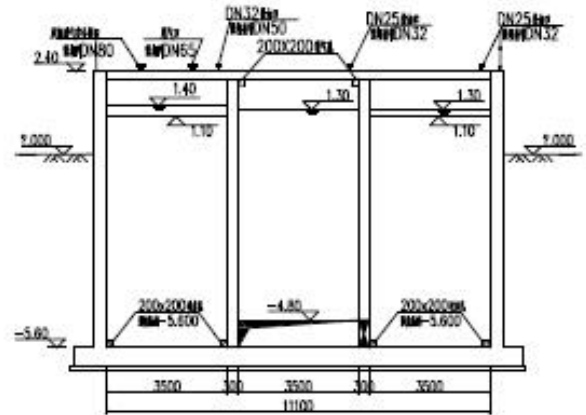
运行效果：
ΔCOD ≈ 5 mg/L

$$\frac{O_3}{\Delta COD} = 4.8$$

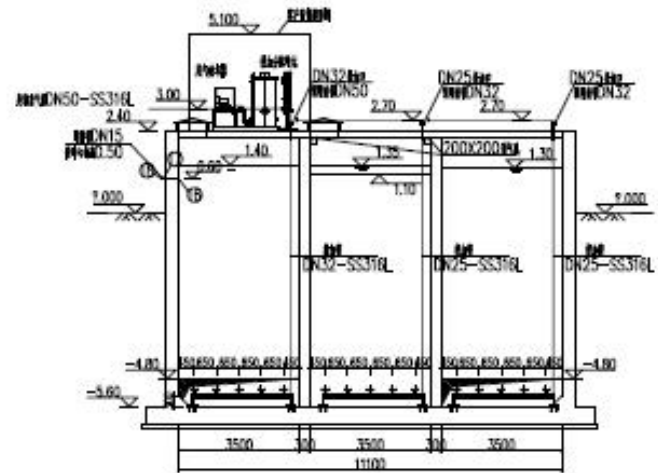


$$V = 17 \times (3.5 + 3.5 + 3.5) \times 7$$

$$Q = 15000 \text{ m}^3/\text{d}, \quad O_3 \text{ dose} = 15 \text{ kg O}_3/\text{h}$$



A-A 剖面图 1:100

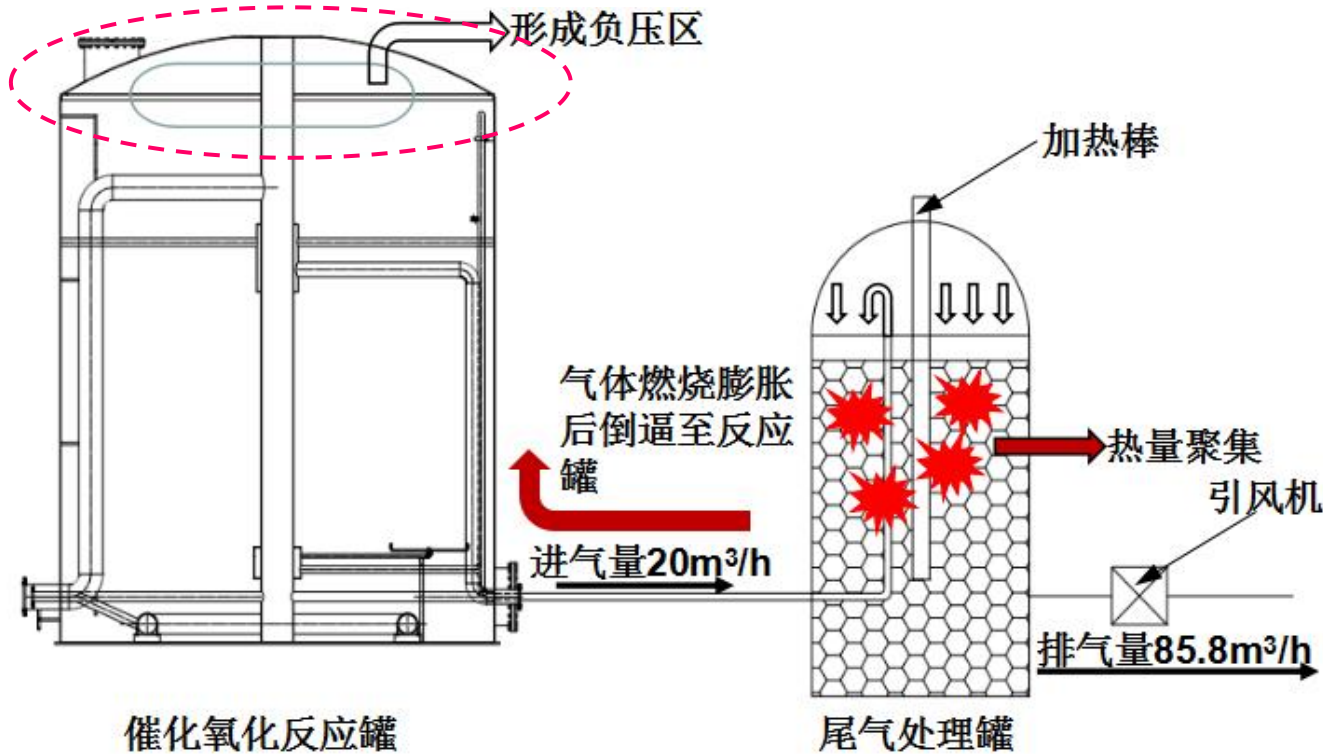


B-B 剖面图 1:100

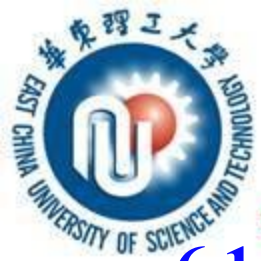


5.2.2.6 O₃氧化反应器的安全性问题

2018年11月11日10:45左右，东北某油田301作业区污水处理站，催化O₃氧化反应罐发生爆炸，罐顶被撕裂并飞出去70m左右。



O₃氧化罐爆炸原因分析



6. 工业废水资源化处理工程案例

6.1 苏州某外资制药企业废水氮磷“零排放”工程

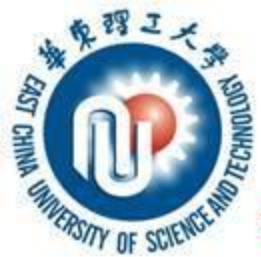
6.1.1 项目背景

- a) 保健类药品：多维片、钙片等 \Rightarrow 保健类药品废水
- b) 对乙酰氨基酚类：商品名Zing片剂 \Rightarrow Zing制剂废水
- c) 布洛芬类：商品名FLASH片剂 \Rightarrow FLASH制剂废水

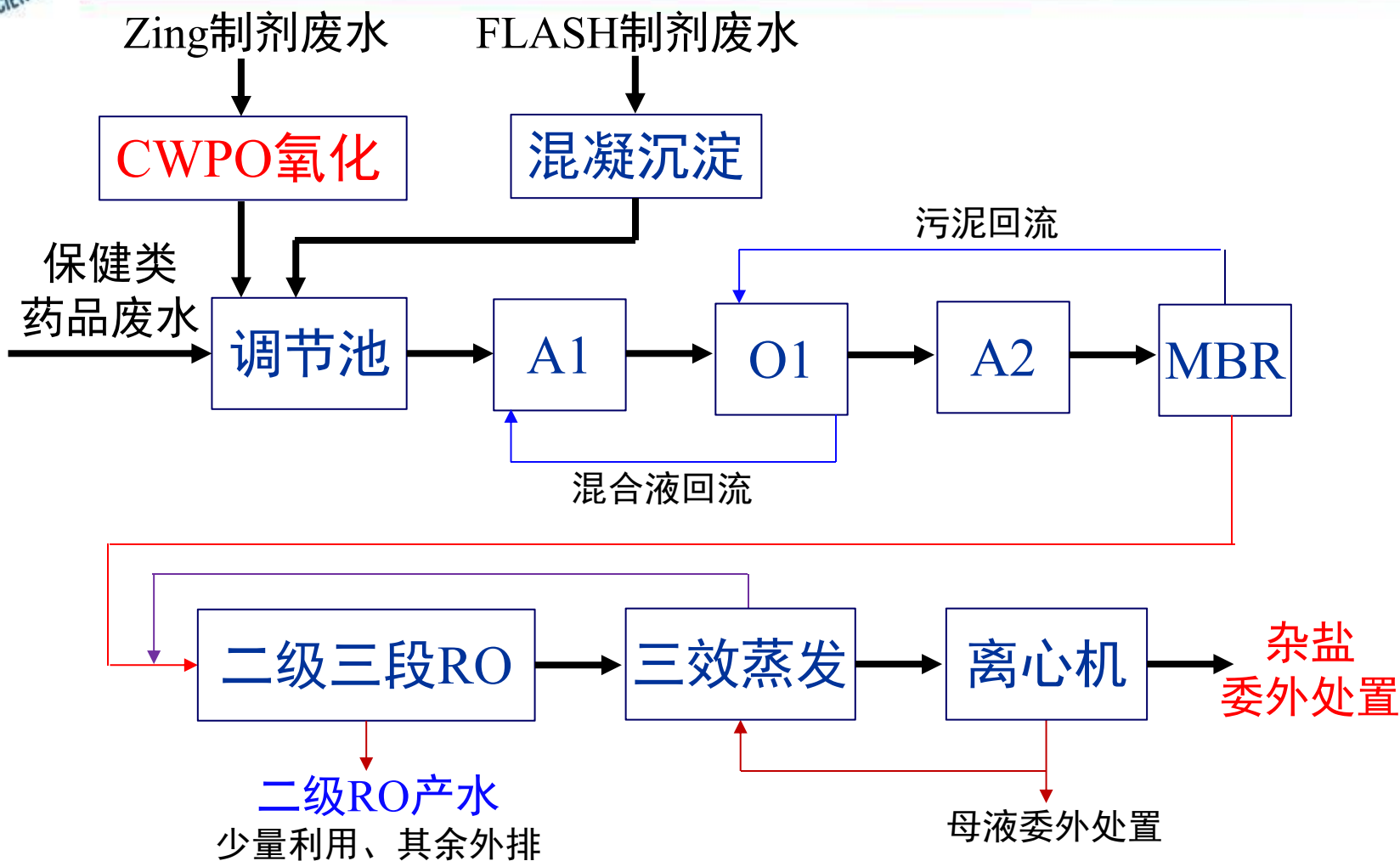
➤ 根据《江苏省太湖水污染防治条例》，太湖一、二、三级保护区内不得新建含氮磷的项目。

➤ 变通办法：

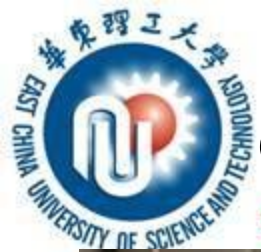
- ① 新建含氮磷的项目，必须执行废水零排放；
- ② 通过GMP认证的药企，RO产水不能回用于工艺生产，少量用作循环冷却水补水，其余外排。外排废水执行**氮磷零排放**（外排废水氮磷浓度不得大于企业所用自来水的氮磷浓度）。



6.1.2 废水处理工艺



苏州某外资制药企业废水处理工艺流程简图



6.1.3 CWPO技术预处理高浓度Zing制剂废水



CWPO反应器



T=80°C



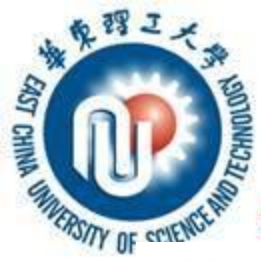
T=70°C



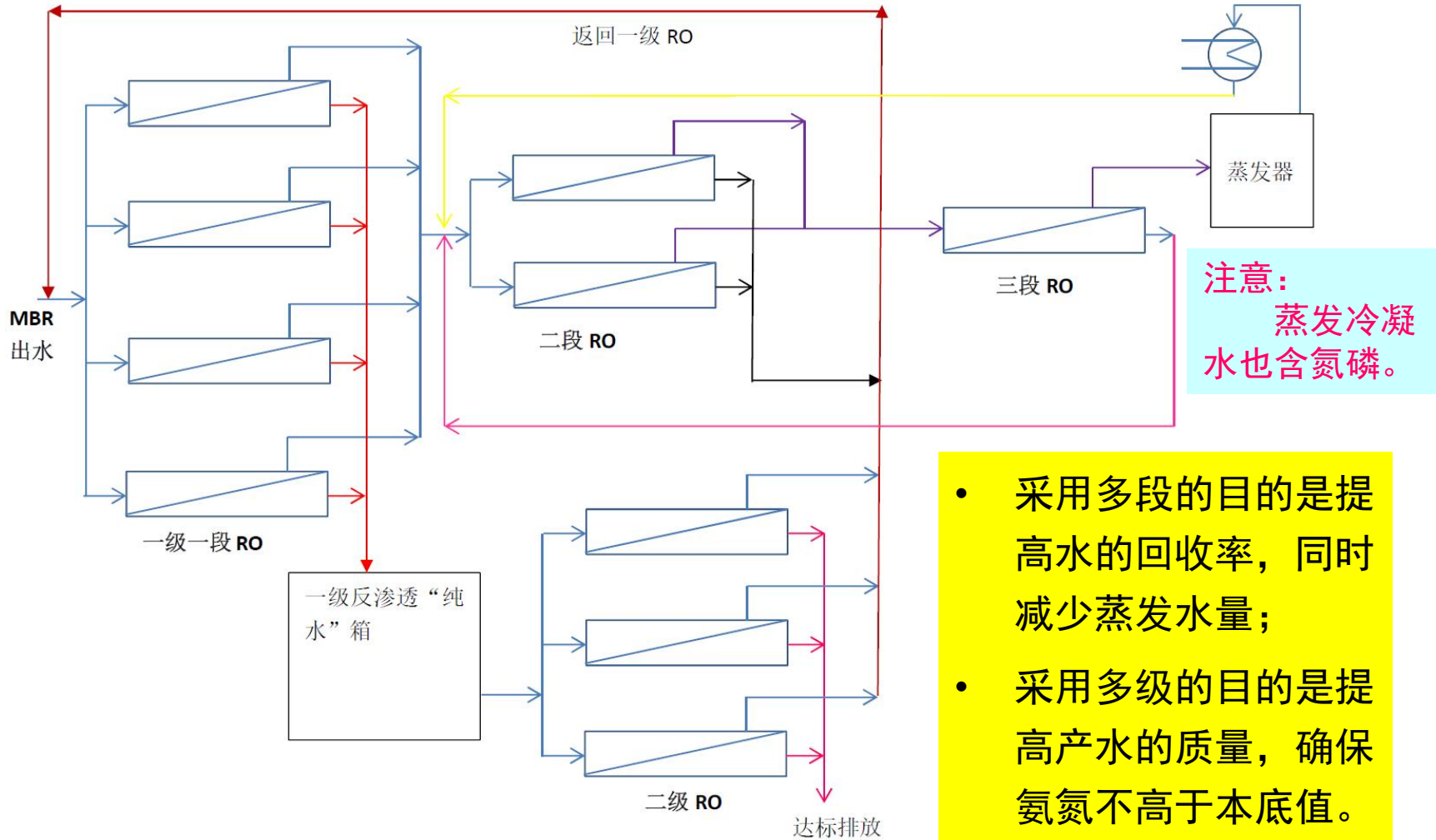
T=60°C

原水水质 (mg/L):

- COD 12000~20000
- APAP 6000~10000



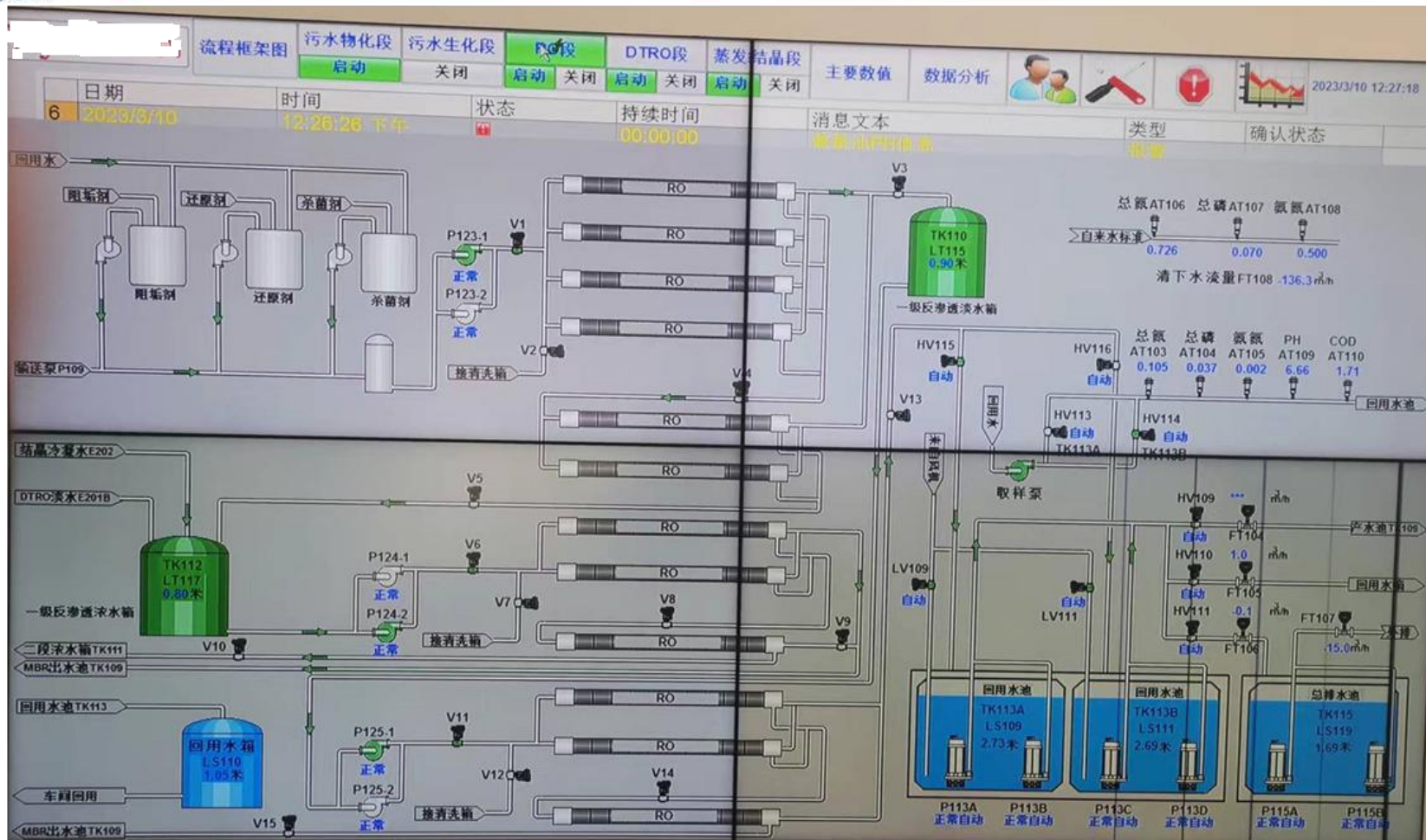
6.1.4 深度处理工艺



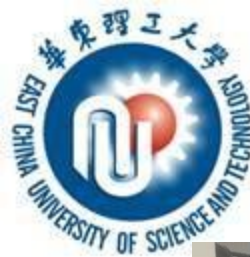
二级三段RO系统工艺流程简图



6.1.5 部分工程设施照片



污水站中央控制屏照片 (RO)



6.1.5 部分工程设施照片

运行成本 > 80元/m³

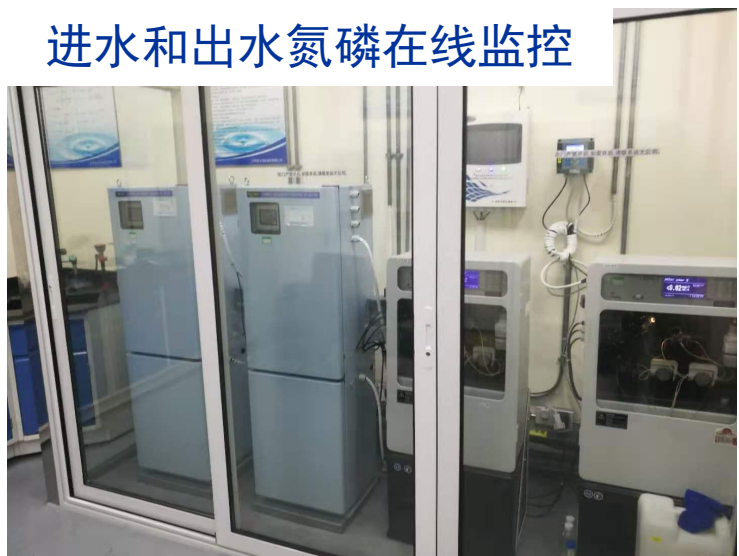


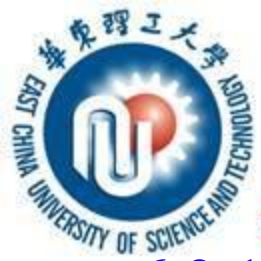
三段
DTRO

三效蒸发器



进水和出水氮磷在线监控

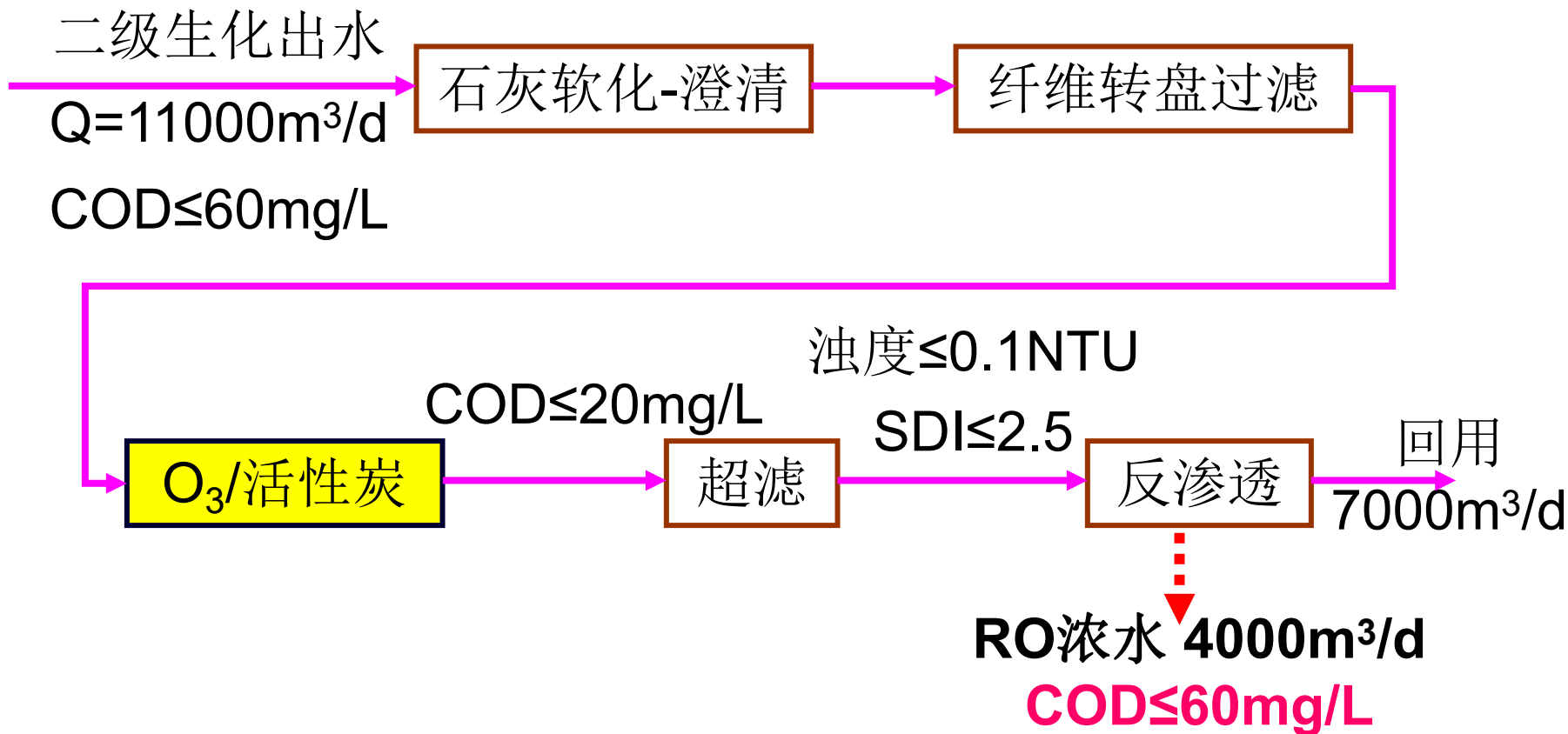


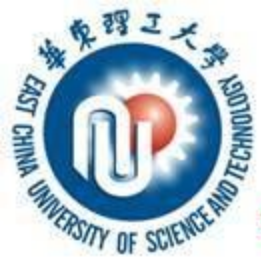


6.2 苏州某造纸厂污水深度处理与回用工程

6.2.1 项目背景：苏州某造纸厂需要扩大产能，但不能增加废水排放总量，故对部分达标排放的废水进行深度处理与回用。

6.2.2 造纸废水深度处理与回用工艺





6.2 苏州某造纸厂污水深度处理与回用工程

6.2.3 造纸废水深度处理工程投资和运行成本

建设项目总投资	3290 万元
土建投资	590 万元
设备投资	2213 万元
膜投资	487 万元

运行成本： 1.46元/m³ (不含折旧)

3.11元/m³ (包括折旧)

(折旧率：土建 5%，设备 10%，膜折旧30%)



6.2.4 部分工程设施照片



上流固体接触式澄清池(软化)



臭氧-活性炭滤池



臭氧发生器



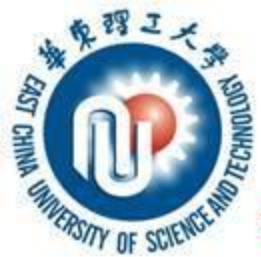
超滤



反渗透



臭氧-活性炭滤池外绿化?



6.3 “水资源高效开发利用”重点专项简介

2019年定向项目申报指南

□ 高新区工业废水近零排放及资源化利用研究内容

针对高新区电子信息、生物医药、纺织印染、化工材料等典型产业，进一步提高水资源利用率，降低工业废水的排放量。

重点突破废水回收处理一体化技术，形成工业废水零排放与资源化利用的成套工程技术和设备；

研究工业废水资源化利用的技术体系和废水近零排放工程的补贴政策，选择典型高新区开展工业废水零排放的整体技术方案与政策集成示范。

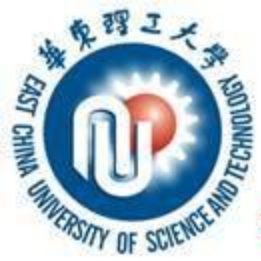


6.3 “水资源高效开发利用” 重点专项简介

考核目标：

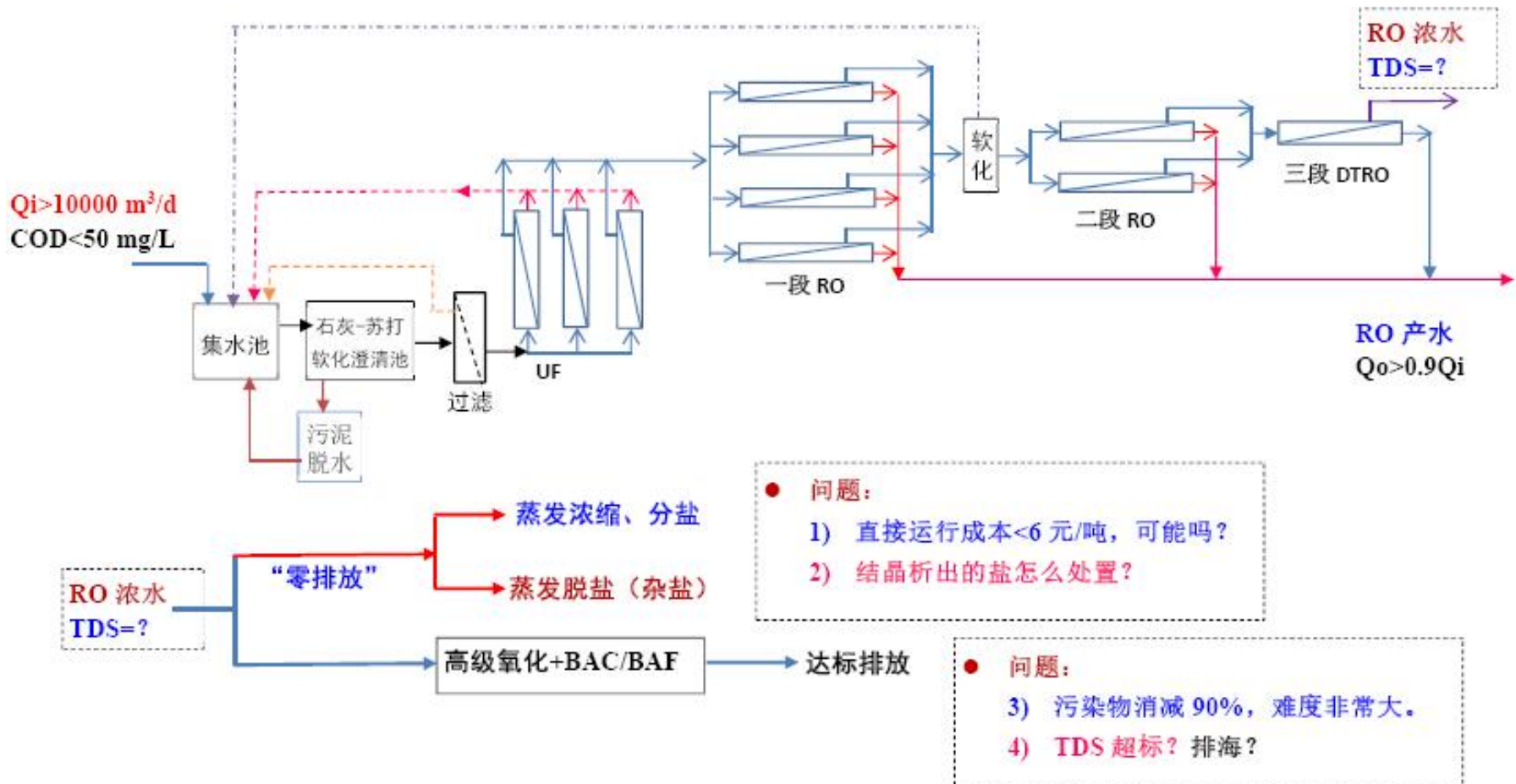
- ① 形成1套以上高新区废水零排放技术方案、标准体系及政策体系；
- ② 建立1~2个万吨级/日的科技创新示范工程，实现高新区典型产业的废水近零排放和资源化；
- ③ 直接运行成本小于6元/吨废水；
- ④ 净化水回用率大于90%；
- ⑤ 高新区内典型产业的废水污染物排放量降低至国家规定中该工业污染物最高排放标准的10%以下。

废水水质没有明确的边界条件，考核指标能完成吗？



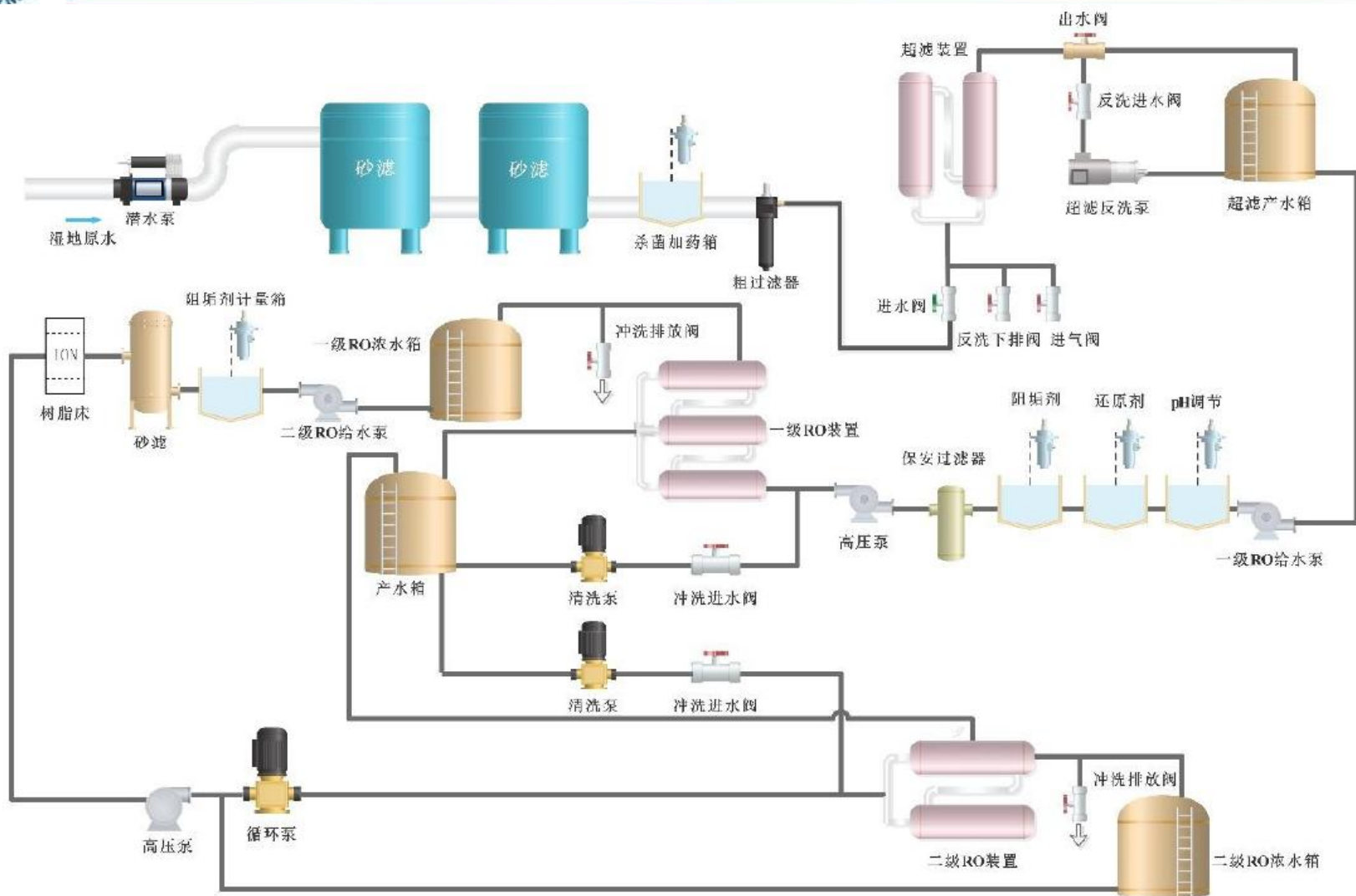
6.3 “水资源高效开发利用” 重点专项简介

□ 化工园区废水近零排放项目示范工程工艺比选





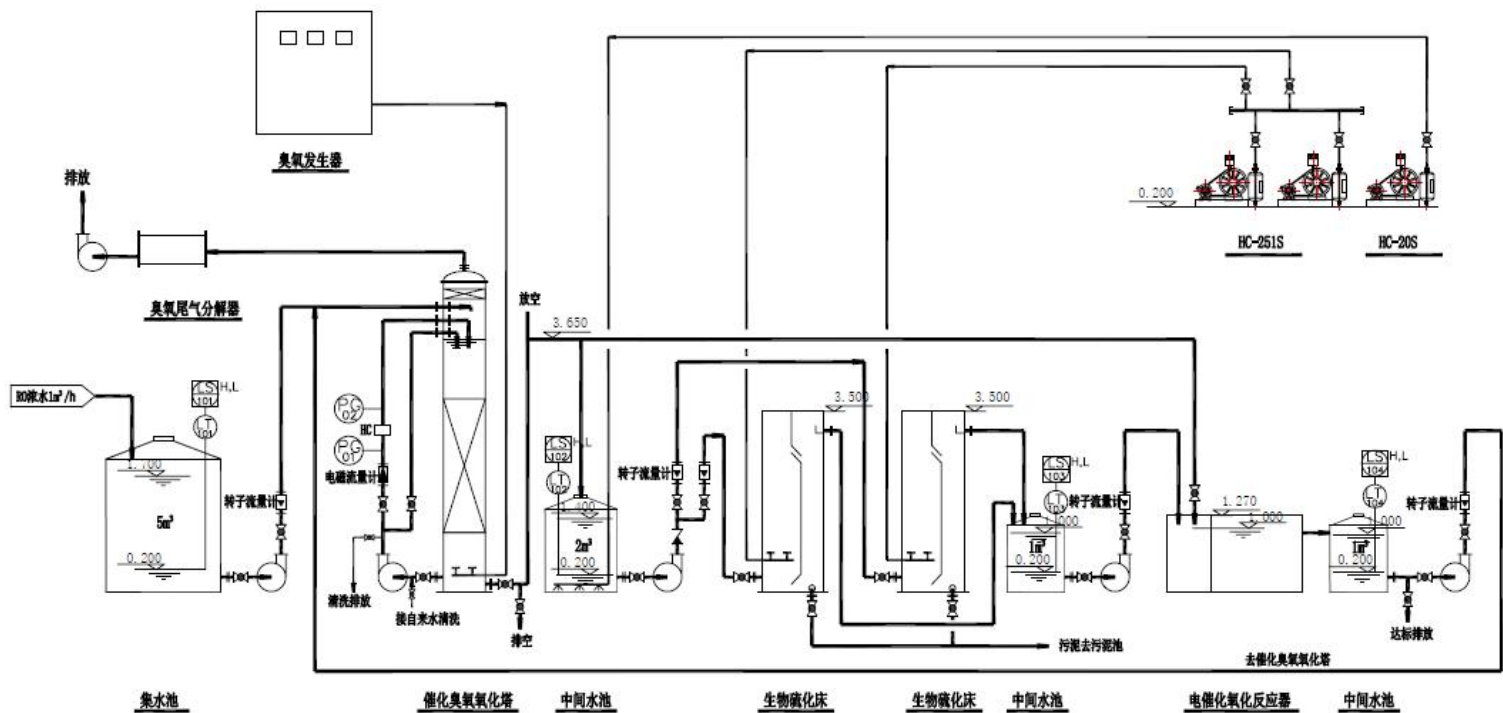
化工园区废水近零排放项目示范工程中试-膜分离





化工园区废水近零排放项目示范工程中试-RO浓水处理

RO浓水处理中试工艺流程



说明:

1. 本图标高以小区内道路地坪为±0.00.

上海高杰环保建设工程有限公司 华东理工大学环境工程研究所			工程名称	化工园区
审定	校核		项目	RO浓水处理中试工程
审核	校对		1m³/h RO浓水处理工艺流程图	
设计负责人	设计		工程编号	图号
工种负责人	制图		日期	2021.9
	日期	2021.9	比例	图号
				施工-01

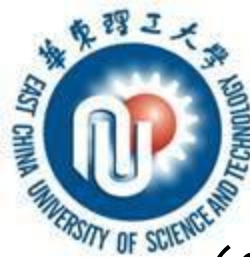


□ 化工园区废水近零排放项目示范工程中试-中试设备

(1) 膜组合工艺段



砂滤装置：2台（规格：D=1200 mm；材质：FRP）
超滤膜组：8支（规格：SF2860；材质：PVDF）。
反渗透膜组：5支（规格：BW30FR-400/34；材质：聚酰胺）



化工园区废水近零排放项目示范工程中试-中试设备

(2) 臭氧氧化+生物流化床



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

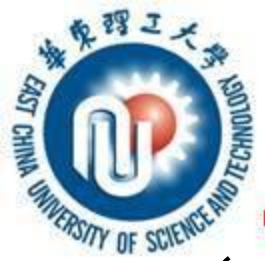


(f)



生物流化床

臭氧发生器 1kgO₃/h, 能耗8 kWh/kgO₃



□ 化工园区废水近零排放项目示范工程中试-中试设备

(3) 电化学氧化反应器

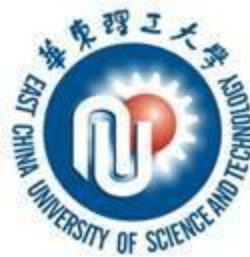


反应器： $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1.3\text{m}$ （有效容积600L），功率：12 kW；

阳极： 钛基钎铈涂层电极： $975\text{mm} \times 900\text{mm} \times 2\text{mm}$ ，5块；

阴极： 碳纤维复合电极： $975\text{mm} \times 900\text{mm} \times 3\text{mm}$ ，6块；

极板间距： 56.25 mm，均匀布置。



化工园区废水近零排放项目示范工程中试-中试结果

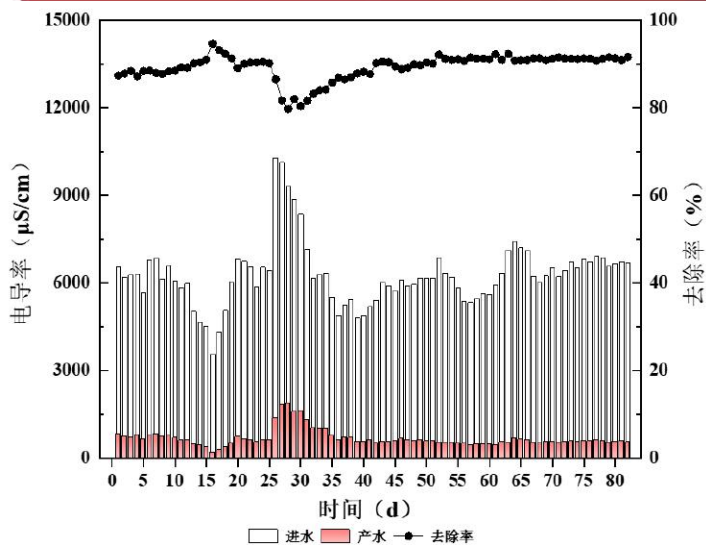


图 5.9 膜组合技术去除电导率效果

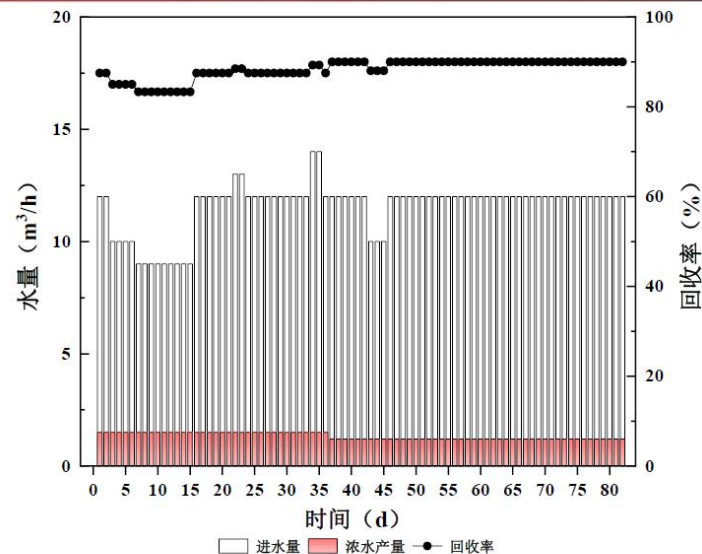


图 5.10 膜组合技术产水回收率效果

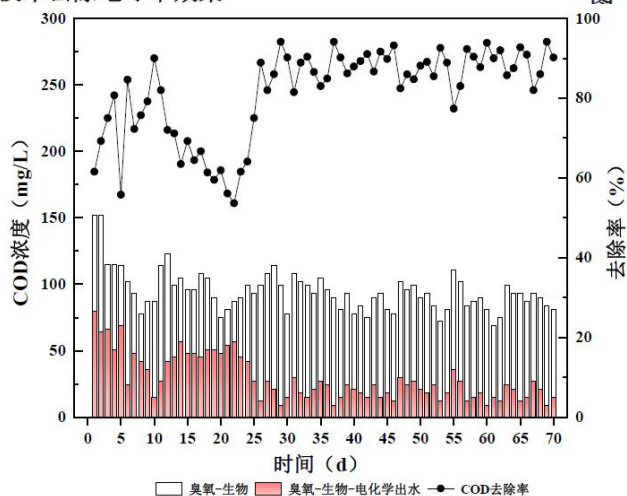
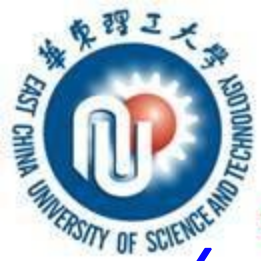


图 5.19 臭氧-生物-电化学处理浓水 COD 去除效果

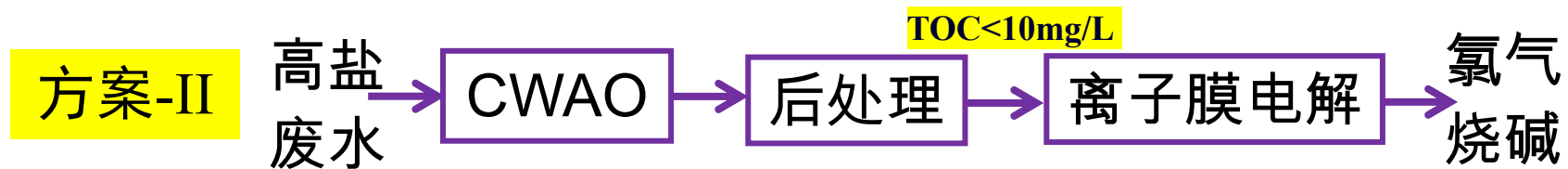
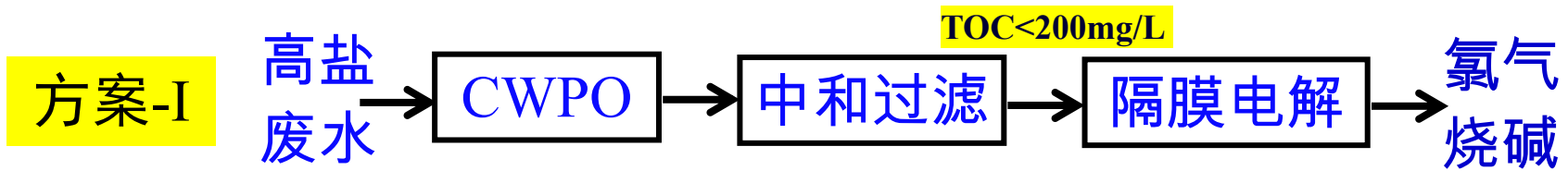


6.4 高盐 (NaCl) 废水资源化处理工程

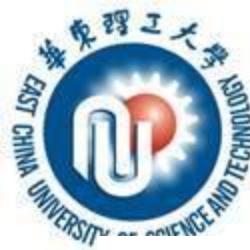
6.4.1 扬州某化工厂环氧树脂废水的水质

- TOC 2500~5500mg/L
- NaCl 18.2~20.5%

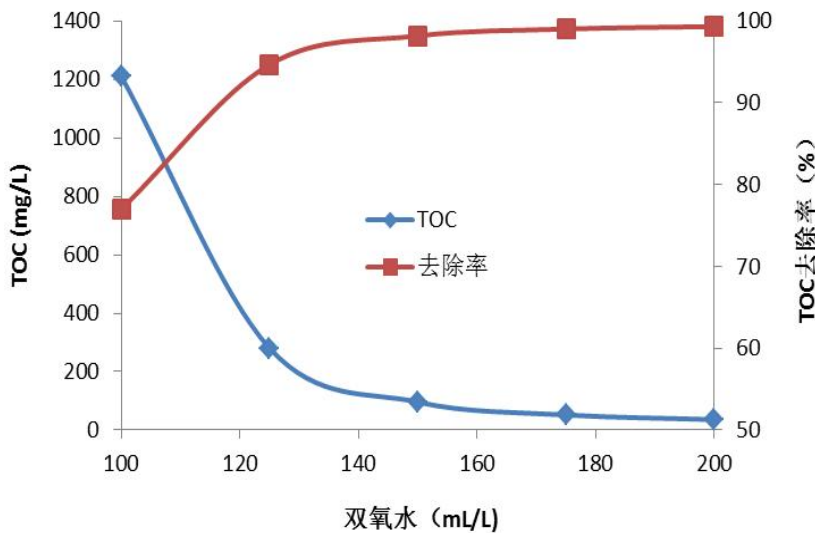
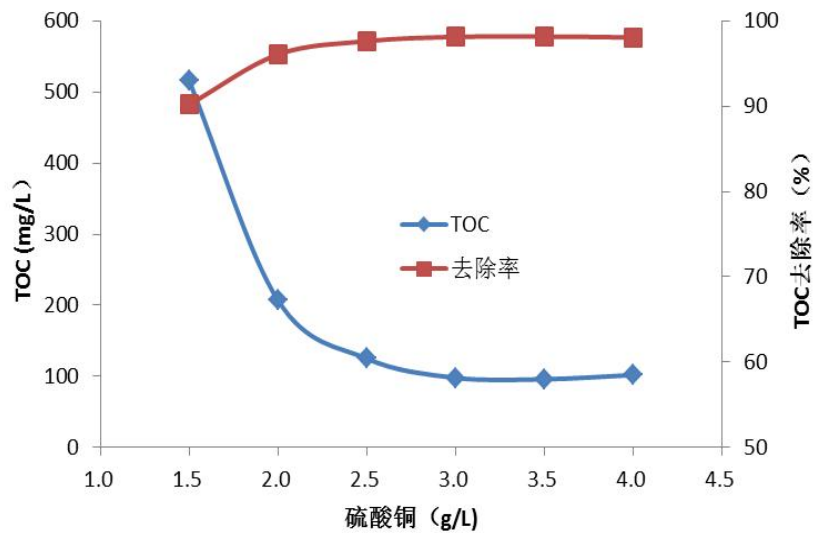
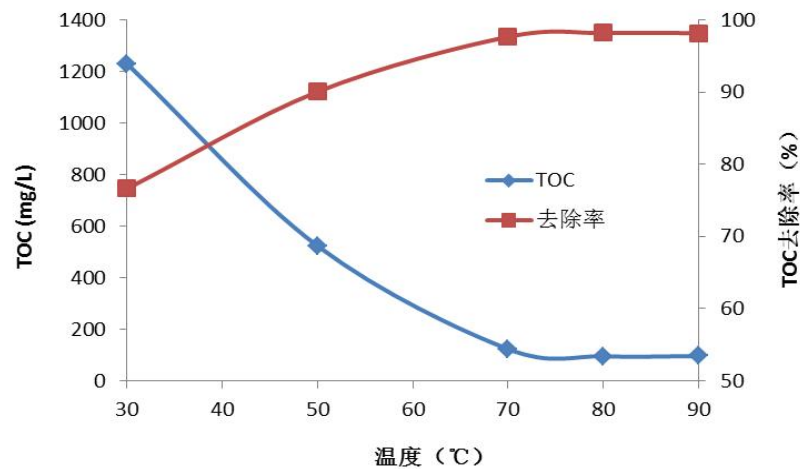
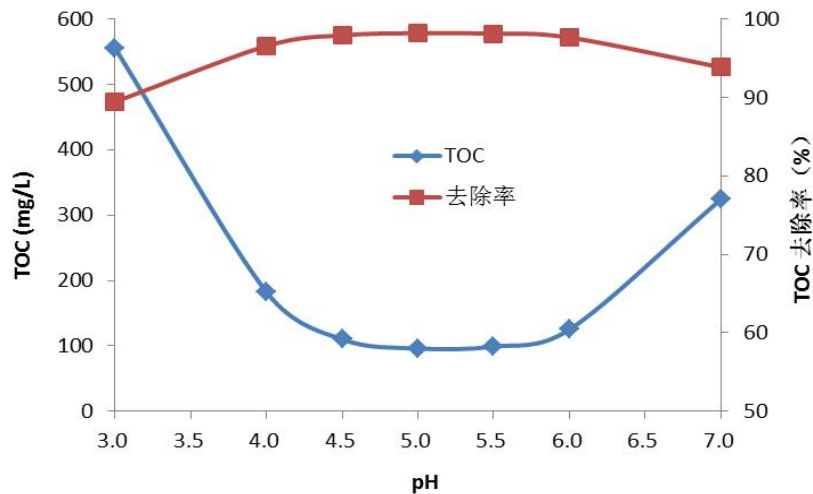
6.4.2 高盐 (NaCl) 废水资源化处理技术思路



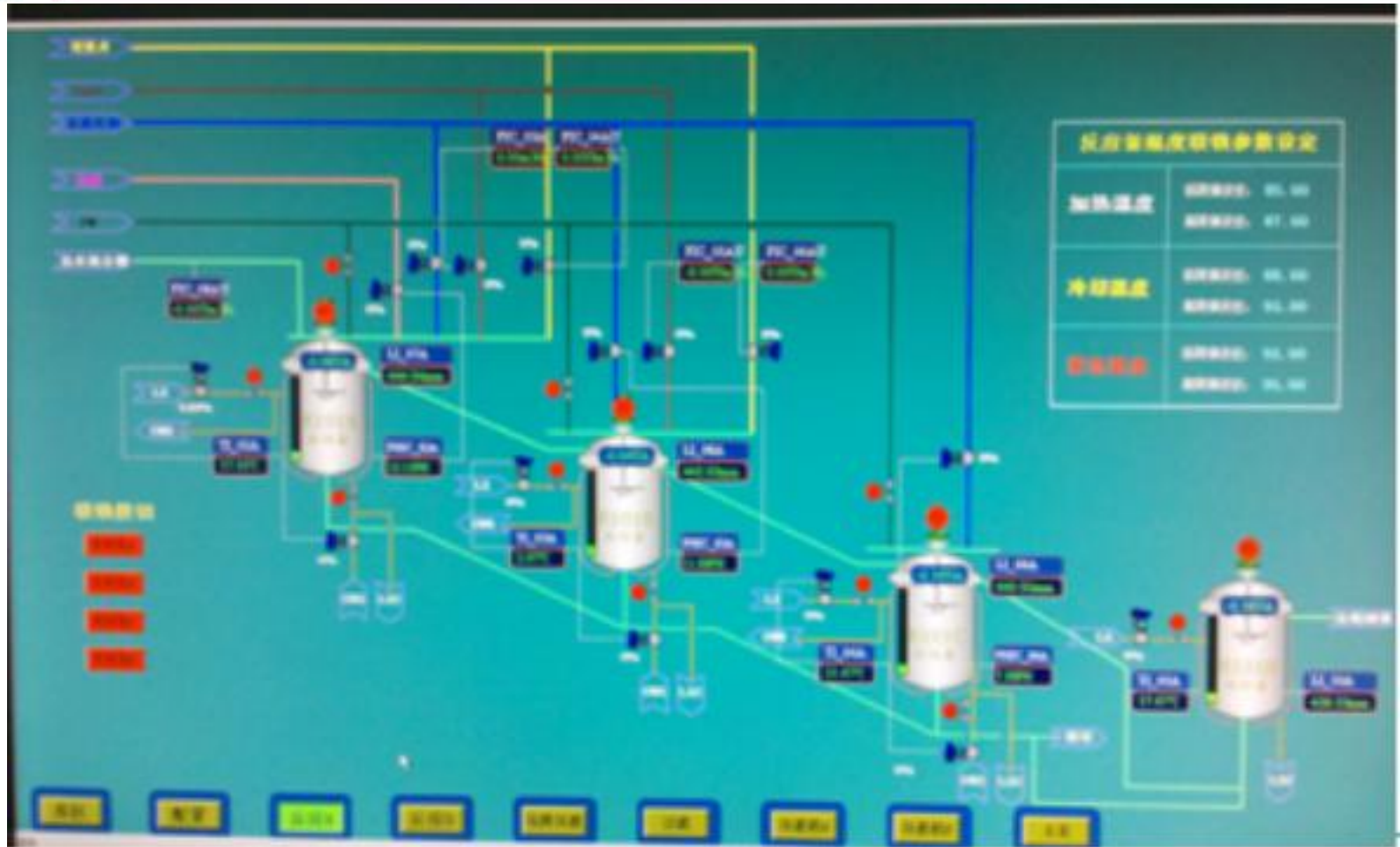
500m³/d高盐废水项目投资：CWPO 1500 万元，CWAO 1.5 亿元。



6.4.3 CWPO小试结果 ($\text{TOC}_0 \approx 5260\text{mg/L}$)



6.4.4 工程实施



环氧树脂废水资源化处理工程中央控制屏照片



6.4.4 工程实施



多釜串联的CWPO反应器, 处理成本100~130元/m³



7. 结语

7.1 膜分离是污水资源化处理领域最重要的技术手段，但由于工业废水水质太过复杂，许多工程没有达到设计要求，存在膜通量下降快、寿命短等问题。

7.2 高级氧化可以改善难降解有机物的可生化性、矿化COD，是工业废水提标改造和近零排放工程最常用的技术，宜通过实验研究比选适宜的高级氧化技术。

7.3 污水资源化处理的投资和运行成本均很高，不应盲目上污水零排放工程。应根据本地水资源禀赋、水环境承载力、发展需求和经济技术水平等因素，因地制宜开展污水资源化利用工作。