

技术总结

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.006

混凝沉淀/超滤处理给水厂生产废水及回用可行性

张栋杰¹, 李 星¹, 于海宽², 周志伟¹, 于淑花³, 于 洁³,
陈 清⁴

(1. 北京工业大学 城市建设学部, 北京 100124; 2. 中国人民武装警察部队后勤学院 后勤保障系, 天津 300309; 3. 东营自来水公司, 山东 东营 257091; 4. 苏州立升净水科技有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘 要: 以山东某大型给水厂的沉淀池排泥水、滤池反冲洗废水、活性炭池反冲洗废水和超滤膜池反冲洗废水组成的混合生产废水为研究对象,分别采用混凝沉淀、超滤、混凝沉淀/超滤3种工艺进行处理,考察了对有机物、三卤甲烷生成势(THMFP)的去除效果以及膜污染特性,探究了3种处理工艺出水的回用可行性。结果表明,混凝沉淀工艺或超滤工艺均可不同程度地去除混合生产废水中的有机物和THMFP,而混凝沉淀/超滤组合工艺可显著提高有机物和THMFP的去除效果;混凝沉淀可有效去除不可逆膜污染物的主要组分即类溶解性蛋白质和类腐殖质,对分子质量(MW)>100 ku的DOC也有明显的去除效果,可使后续超滤单元的不可逆膜污染指数降低49.83%、膜比通量提高4.75倍;超滤可有效去除类溶解性蛋白质和类色氨酸芳香族蛋白质,并高效截留MW>100 ku的DOC;而混凝沉淀/超滤组合工艺可显著提高类色氨酸芳香族蛋白质的去除效果,使各个分子质量区间的有机物均可得到更高效的去除。直接混凝沉淀或直接超滤处理出水宜回流到给水厂进水端进行回用,混凝沉淀/超滤处理出水宜回流到给水厂超滤单元或炭滤单元进水端进行回用。

关键词: 给水厂; 生产废水; 混凝沉淀; 超滤; 回用可行性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0045-06

Treatment of Production Wastewater from Drinking Water Treatment Plant by Coagulation-Sedimentation/Ultrafiltration Technology and Feasibility of Reuse

ZHANG Dong-jie¹, LI Xing¹, YU Hai-kuan², ZHOU Zhi-wei¹, YU Shu-hua³,
YU Jie³, CHEN Qing⁴

(1. Faculty of Architecture, Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Department of Logistics Support, Logistics University of PAP, Tianjin 300309, China; 3. Dongying Waterworks Company, Dongying 257091, China; 4. Suzhou Litree Water Purification Technology Co. Ltd., Suzhou 215000, China)

Abstract: Three processes of coagulation-sedimentation, ultrafiltration and coagulation-sedimentation/ultrafiltration were used respectively for the treatment of mixed production wastewater consisting of sludge discharge wastewater from sedimentation tank, backwashing wastewater from filter, backwashing wastewater from activated carbon tank and backwashing wastewater from ultrafiltration

membrane tank in a large drinking water treatment plant in Shandong Province. The removal performance of organic matter, trihalomethane formation potential (THMFP) and membrane fouling characteristics of the processes were investigated, and the reuse feasibility of effluent from the three treatment processes was explored. Coagulation-sedimentation or ultrafiltration process was effective in removing organic matter and THMFP from the mixed production wastewater to varying degrees, and coagulation-sedimentation/ultrafiltration process significantly improved the removal performance of organic matter and THMFP. The coagulation-sedimentation process effectively removed the main substances (soluble proteins and humic-like substances) that led to irreversible membrane fouling, and also had obvious removal performance for DOC with molecular weight (MW) greater than 100 ku, which reduced the irreversible membrane fouling by 49.83% and increased the membrane flux by 4.75 times in subsequent ultrafiltration unit. The ultrafiltration process effectively removed soluble proteins and tryptophan-like aromatic proteins, and efficiently intercepted DOC with MW greater than 100 ku. The coagulation-sedimentation/ultrafiltration process significantly improved the removal efficiency of tryptophan-like aromatic proteins, so that the organic matter in each molecular weight range was more efficiently removed. The effluent from coagulation-sedimentation or ultrafiltration process should be returned to the inlet end of the drinking water treatment for reuse, and the effluent from coagulation-sedimentation/ultrafiltration process should be returned to the inlet end of the ultrafiltration unit or carbon filter unit for reuse.

Key words: drinking water treatment plant; production wastewater; coagulation-sedimentation; ultrafiltration; feasibility of reuse

给水厂在运行过程中会产生大量生产废水,主要包括常规处理单元的沉淀池排泥水和滤池反冲洗废水,以及深度处理单元的活性炭池反冲洗废水和超滤膜池反冲洗废水等。生产废水回用是给水厂节水的重要措施,不同种类生产废水的水质和水量有很大差异,其中有机物污染是影响生产废水回用的重要因素之一。已有的研究表明,当原水 TOC 浓度为 2.9 mg/L 时,沉淀池排泥水的 TOC 浓度可达到 20 mg/L 以上^[1];滤池反冲洗废水 TOC 浓度可达到原水的 4~15 倍^[2];活性炭池反冲洗废水的 TOC 浓度为原水的 2~3 倍^[3];超滤反冲洗废水的 DOC 浓度也可达到原水的 2~3 倍^[4]。消毒副产物前体物也是制约生产废水回用的重要因素之一,滤池反冲洗废水的三卤甲烷生成势(THMFP)可达到原水的 92 倍^[5],反冲洗废水长时间储存也会造成 THMFP 的升高^[2]。可见,不同单元生产废水的水质有显著差异。

针对给水厂生产废水回用处理技术,国外已进行了大量研究,例如, Loret 等^[6]研究表明滤池反冲洗废水经混凝过滤后可回用; Gottfried 等^[7]研究表明,在原水浊度较低、有机污染程度不高时,采用混凝沉淀工艺可显著提高超滤膜池反冲洗废水的回

用率。近年来,我国也在给水厂生产废水回用方面开展了一些研究,如北京第九水厂、石家庄润石水厂、深圳梅林水厂等。给水厂不同单元的生产废水通常汇集到集水池后再进行处理,在回用时主要存在悬浮物、有机物、微生物等富集和超标问题。

笔者采用混凝沉淀、超滤、混凝沉淀/超滤 3 种处理技术,研究了高藻期给水厂混合生产废水中有有机物和 THMFP 的去除特性及超滤膜污染特性,并与给水厂各处理单元的相应出水指标进行了对比,确定 3 种处理工艺出水的可回用性,以期为给水厂生产废水的回用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验用水及材料

试验在山东某给水厂一期工程($10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)中开展,原水为引黄水库水,9 月—11 月存在藻类大量生长问题。该给水厂采用常规+超滤组合工艺,包括折板絮凝池、平流沉淀池、V 型滤池、活性炭滤池和超滤膜池,其中沉淀池排泥水、滤池反冲洗废水、活性炭池反冲洗废水和超滤膜池反冲洗废水分别排放至独立的废水井中,再汇集到集水池中形成混合生产废水。试验期间,预沉后各生产废水的水质

见表1(温度为14.0~19.7℃)。试验采用的混合生产废水根据各处理单元的实际排水量进行配制,沉淀池排泥水、滤池反冲洗废水、活性炭池反冲洗废水和超滤膜池反冲洗废水的比例为5:7:5:9。

表1 生产废水水质
Tab.1 Quality of production wastewater

项 目	浊度/NTU	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	DOC/(mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
沉淀池排泥水	286.0~953.0	17.38~22.67	14.35~19.55	0.068~0.083
滤池反冲洗废水	94.7~425.0	5.67~9.83	8.24~12.22	0.045~0.056
活性炭池反冲洗废水	32.1~69.2	3.34~6.46	3.22~5.71	0.035~0.042
超滤膜池反冲洗废水	25.7~57.3	2.65~5.01	3.13~4.96	0.037~0.046
混合生产废水	85.8~645.0	7.97~12.48	9.81~12.18	0.046~0.070

1.2 试验方法

1.2.1 混凝沉淀试验

混凝剂种类和投量均与给水厂相同,聚合氯化铝(PACl)投量为40 mg/L(Al₂O₃含量为10%)。混凝沉淀试验在六联搅拌机上进行,投加PACl后以300 r/min混合1 min,再以60 r/min反应15 min,之后沉淀15 min。

1.2.2 超滤试验

超滤试验采用超滤杯(Amicon 8400, Millipore),平板超滤膜的材质为聚醚砜、截留分子质量(MW)为100 ku、有效面积为45 cm²;采用0.08 MPa恒压过滤方式,用磁力搅拌器以40 r/min连续搅拌。

1.2.3 混凝沉淀/超滤试验

混凝单元同1.2.1节,出水进入超滤单元;超滤单元同1.2.2节。

1.3 分析方法

COD_{Mn}采用酸性高锰酸钾法测定;DOC采用TOC分析仪测定;UV₂₅₄采用紫外-可见分光光度计测定,测定DOC和UV₂₅₄前均采用0.45 μm滤膜过滤;三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷采用顶空进样-气相色谱测定;三维荧光光谱采用荧光光度计测定;有机物的分子质量分级采用串联式超滤膜法测定。

2 结果与讨论

2.1 有机物的去除效果

混凝沉淀工艺对COD_{Mn}、DOC、UV₂₅₄的去除率分别为39.33%、29.62%、16.33%,其中对COD_{Mn}、DOC的去除效果相对较好,对UV₂₅₄的去除效果相对较差。超滤工艺对COD_{Mn}、DOC、UV₂₅₄的去除率相比混凝沉淀工艺分别提高了19.70%、7.48%、8.16个百分点,对有机物的去除效果明显提高,表明混合生产废水中的非溶解性有机物更多。混凝沉淀/超滤组

合工艺对COD_{Mn}、DOC、UV₂₅₄的去除率分别达到了75.96%、58.28%、42.86%,比混凝沉淀工艺分别提高了36.63%、28.66%、26.53个百分点,比超滤工艺分别提高了16.93%、21.18%、18.37个百分点,有机物去除效果得到进一步改善。可以看出,混凝沉淀和超滤工艺的UV₂₅₄去除率之和与混凝沉淀/超滤组合工艺的相近,表明混凝沉淀和超滤工艺去除的UV₂₅₄是不同类型的。组合工艺的COD_{Mn}去除率相比两种单一工艺均有不同程度的提高,同时可显著改善DOC的去除效果,这是由于混凝沉淀单元可使部分DOC形成絮体,再由超滤单元截留去除。

2.2 三卤甲烷生成势的去除效果

3种工艺对THMFP的去除效果如图1所示。

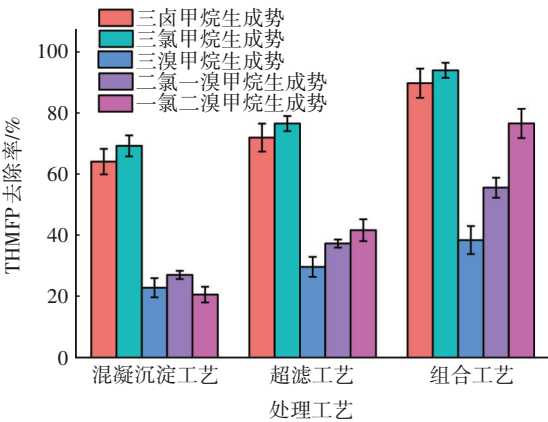


图1 三卤甲烷生成势的去除效果

Fig.1 Removal efficiency of trihalomethane formation potential

混凝沉淀工艺对THMFP的去除率达到了63.96%,这可能是因为藻类是THMFP的重要来源,可通过混凝沉淀得到有效去除;对三氯甲烷生成势的去除率可达到69.09%,这是由于正电性的PACl水解产物可与负电活性点位较多的三氯甲烷产生较强的结合,从而使得三氯甲烷前体物得到去除;

对三溴甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷生成势的去除率均在20%~30%之间,可能是因为其多由小分子、中性分子和亲水分子等物质组成^[8],导致去除效果较低。与混凝沉淀工艺相比,超滤工艺和混凝沉淀/超滤组合工艺对THMFP的去除率分别提高了7.82、25.56个百分点,说明非溶解性THMFP组分相对较多,而混凝沉淀过程可将部分溶解性的THMFP转换为非溶解性的,可见混凝沉淀/超滤组合工艺具有更佳的THMFP去除效能。

2.3 膜污染类型

超滤工艺和混凝沉淀/超滤组合工艺的膜比通量(瞬时通量与初始通量的比值)变化如图2(a)所示。超滤工艺和混凝沉淀/超滤组合工艺的膜比通量均呈现先快速下降而后变缓的衰减趋势,膜比通量在过滤初期就已大幅衰减到较低值,最终分别为0.04和0.23,组合工艺的膜比通量比单独超滤工艺提高了4.75倍,表明混凝沉淀单元具有显著的膜污染控制作用。另外,两种工艺的膜污染指数如图2(b)所示。组合工艺的膜污染指数比单独超滤工艺降低了26.12%,其中可逆膜污染指数和不可逆膜污染指数分别降低了12.71%、49.83%,不可逆膜污染指数的占比降低了11.59个百分点,说明混凝沉淀单元对不可逆膜污染的控制效果较明显,这可能是因为沉淀残留絮体会在膜表面形成松散的滤饼层,使得部分污染物截留在滤饼层上,并且滤饼层容易通过水力反冲洗得到去除^[9]。

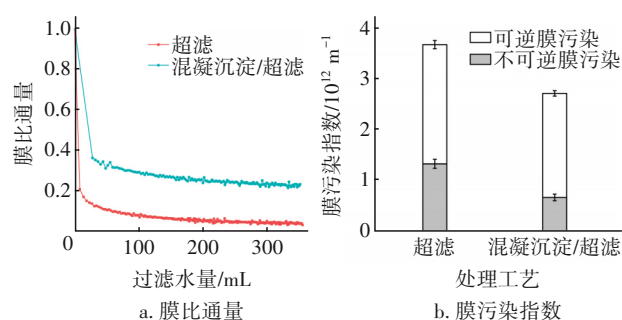


图2 超滤工艺和混凝沉淀/超滤组合工艺的膜污染特性
Fig.2 Membrane fouling characteristics of ultrafiltration process and coagulation-sedimentation/ultrafiltration process

2.4 膜污染物的特性

2.4.1 有机物种类

混合生产废水及3种处理工艺出水中有机物的荧光特性如图3所示。由图3(a)可知,混合生产废水

水中主要存在类溶解性蛋白质(T_1 峰)、类色氨酸芳香族蛋白质(T_2 峰)、类腐殖质(A峰),其中 T_1 峰和A峰的强度分别为 T_2 峰的75.02%和29.91%,说明混合生产废水以类色氨酸芳香族蛋白质为主。相比混合生产废水,混凝沉淀工艺出水中 T_1 峰、 T_2 峰、A峰的强度分别下降了47.92%、2.03%、73.18%[见图3(b)],说明混凝沉淀工艺对类腐殖质和类溶解性蛋白质的去除效果较好,而对类色氨酸芳香族蛋白质的去除效果不佳,表明混凝沉淀可使部分类溶解性蛋白质和类腐殖质形成絮体;超滤工艺出水中 T_1 峰、 T_2 峰、A峰的强度分别下降了76.36%、53.76%、33.53%[见图3(c)],说明类溶解性蛋白质和类色氨酸芳香族蛋白质更易被超滤膜截留,而类腐殖质较难被超滤膜截留;组合工艺出水中 T_1 峰、 T_2 峰、A峰的强度分别下降了77.62%、69.69%、61.53%[见图3(d)],与超滤相比,对类色氨酸芳香族蛋白质和类腐殖质的去除效果都有显著改善。

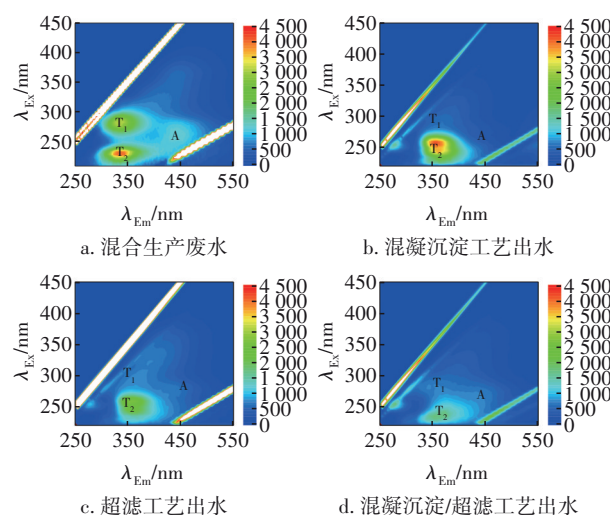


图3 混合生产废水及3种工艺出水中有机物的荧光特征
Fig.3 Fluorescence characteristics of organic matter in mixed production wastewater and effluent from three treatment processes

混凝沉淀/超滤组合工艺可使膜比通量大幅提高,膜污染指数明显下降,不可逆膜污染得到显著缓解,说明混凝沉淀主要去除的类溶解性蛋白质和类腐殖质是不可逆膜污染物的主要组分;尽管混凝沉淀对类色氨酸芳香族蛋白质的去除效果不佳,但之后再进行超滤的去除率明显高于单独超滤工艺,说明混凝沉淀可改变类色氨酸芳香族蛋白质的形态,有助于其在超滤单元的去除。

2.4.2 有机物分子质量分布特征

混合生产废水及3种处理工艺出水中DOC的分子质量分布特征如图4所示。

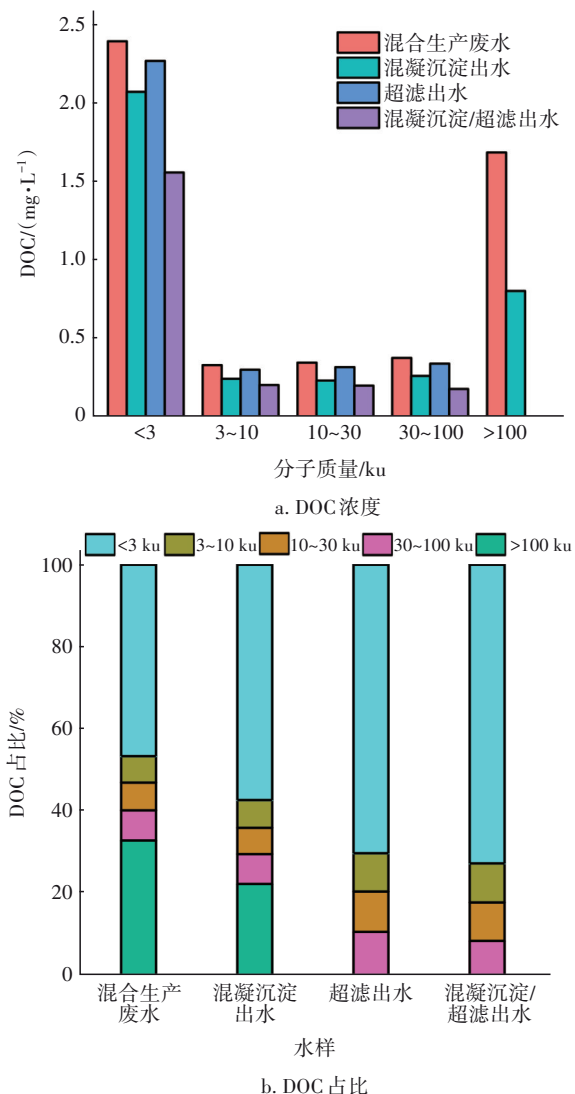


图4 DOC的分子质量分布特征

Fig.4 Molecular weight distribution characteristics of DOC

混合生产废水中MW<3 ku和MW>100 ku的DOC分别为2.40、1.69 mg/L,分别占DOC总量的46.64%和32.83%,是DOC的主要成分。在混凝沉淀工艺中,MW>100 ku的DOC去除率为54.08%,占比由32.83%降至25.23%;MW<3 ku的DOC去除率为12.92%,占比由46.64%升至51.75%;MW在3~100 ku的DOC去除率为23.02%,占比变化不明显,说明混凝沉淀对100 ku以上的DOC去除更多,改变了水中DOC的分子质量分布。在超滤工艺中,MW<3、3~10、10~30、30~100 ku的DOC去除率均在10%

以下,而MW>100 ku的DOC去除率为100%,说明超滤工艺对100 ku以上的DOC具有极佳的去除效果。在混凝沉淀/超滤组合工艺中,MW<3、3~10、10~30、30~100、>100 ku的DOC去除率分别为34.90%、38.25%、42.18%、52.53%、100%。与两种单一工艺相比,组合工艺对各分子质量区间的DOC去除率均有不同程度的提高。

结合图4和图3可知,混凝沉淀过程可更有效地去除MW>100 ku的DOC以及类溶解性蛋白质和类腐殖质,使得混凝沉淀/超滤组合工艺的膜比通量大幅提高、不可逆膜污染得到有效控制,这是由于类蛋白质的分子质量主要在100 ku以上^[10],其造成的膜比通量衰减和膜污染最严重。

2.5 混合生产废水回用的可行性

图5为混合生产废水及3种工艺处理出水与给水厂进水、沉后水、滤后水、炭滤出水、超滤出水等有机物、微生物、THMFP指标的相关性。

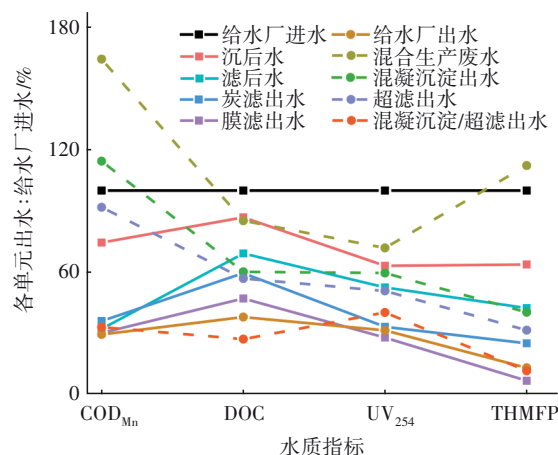


图5 混合废水回用可行性

Fig.5 Feasibility of mixed production wastewater reuse

由图5可见,混合生产废水的COD_{Mn}和THMFP分别为给水厂进水的1.64和1.12倍,如果直接回用会造成污染物累积并增加给水厂进水的污染程度。混凝沉淀工艺出水的COD_{Mn}浓度为给水厂进水的1.14倍,其余指标均低于给水厂进水,可以回流到给水厂进水端进行回用;超滤工艺出水的各项指标均低于给水厂进水,但COD_{Mn}浓度与给水厂进水相近,也可以回流到给水厂进水端进行回用;混凝沉淀/超滤组合工艺出水的各项指标均显著低于给水厂进水、沉后水和滤后水,可以考虑直接回流到给水厂超滤单元或炭滤单元的进水端进行回用。

3 结论

① 针对给水厂的混合生产废水,混凝沉淀工艺和超滤工艺均可不同程度地去除有机物,而混凝沉淀/超滤组合工艺可显著提高对有机物的去除效果, COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 、THMFP 去除率分别可以达到 75.96%、58.28%、42.86%、89.52%。

② 相比超滤工艺,前置混凝沉淀单元可使组合工艺的膜比通量提高 4.75 倍、膜污染指数降低 26.12%,其中不可逆膜污染指数降低 49.83%、占比降低 11.59 个百分点,显著减少了不可逆膜污染程度,使组合工艺的不可逆膜污染得到有效控制。

③ 混合生产废水中类溶解性蛋白质和类腐殖质是不可逆膜污染物的主要组分,混凝沉淀工艺可有效去除类溶解性蛋白质和类腐殖质,超滤工艺可有效去除类溶解性蛋白质和类色氨酸芳香族蛋白质以及部分腐殖质,混凝沉淀/超滤组合工艺可使类色氨酸芳香族蛋白质的去除效果得到显著提高。

④ 混凝沉淀工艺可有效去除 $\text{MW}>100 \text{ ku}$ 的 DOC 及部分 100 ku 以下的 DOC,超滤工艺可高效截留 $\text{MW}>100 \text{ ku}$ 的 DOC,混凝沉淀/超滤组合工艺可使各分子质量区间的 DOC 均得到更高效的去除。

⑤ 混合生产废水经混凝沉淀或超滤处理后,出水中的有机物浓度接近或略超过给水厂原水,宜回流到给水厂进水端进行回用;而经混凝沉淀/超滤组合工艺处理后,出水的各项指标均显著低于给水厂进水、沉后水和滤后水,宜回流到超滤单元或炭滤单元的进水端进行回用。

参考文献:

- [1] BOURGEOIS J C, WALSH M E, GAGNON G A. Comparison of process options for treatment of water treatment residual streams [J]. *Journal of Environmental Engineering & Science*, 2004, 3 (6): 477-484.
- [2] MCCORMICK N J, PORTER M, WALSH M E. Disinfection by-products in filter backwash water: implications to water quality in recycle designs [J]. *Water Research*, 2010, 44(15): 4581-4589.
- [3] LIN T, ZHANG J N, CHEN W. Recycling of activated carbon filter backwash water using ultrafiltration: membrane fouling caused by different dominant interfacial forces [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544: 174-185.
- [4] ZHANG L L, GU P, ZHONG Z J, *et al.* Characterization of organic matter and disinfection by-products in membrane backwash water from drinking water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 753-759.
- [5] 李文英. 净水厂生产废水回用风险分析及控制研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2012.
LI Wenying. Study on Risk Analysis and Control of Wastewater Reuse in Waterworks [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012 (in Chinese).
- [6] LORET J F, COSSALTER L, ROBERT S, *et al.* Assessment and management of health risks related to the recycling of filter backwash water in drinking water production [J]. *Water Practice & Technology*, 2013, 8 (2): 166-179.
- [7] GOTTFRIED A, SHEPARD A D, HARDIMAN K, *et al.* Impact of recycling filter backwash water on organic removal in coagulation-sedimentation processes [J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4683-4691.
- [8] LIN J L, IKA A R. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: the impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134936.
- [9] 陶润先, 陈立, 刘景艳, 等. 在线混凝/超滤工艺处理低温、低浊源水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2011, 27 (9): 67-70.
TAO Runxian, CHEN Li, LIU Jingyan, *et al.* Treatment of low-temperature and low-turbidity source water by in-line coagulation/UF process [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27 (9): 67-70 (in Chinese).
- [10] LIU Y W, LI X, YANG Y L, *et al.* Analysis of the major particle-size based foulants responsible for ultrafiltration membrane fouling in polluted raw water [J]. *Desalination*, 2014, 347: 191-198.

作者简介:张栋杰(1996-),男,山东滕州人,硕士研究生,主要研究方向为给水厂生产废水的回用。

E-mail:tz1996z@126.com

收稿日期:2021-02-26

修回日期:2021-05-10

(编辑:刘贵春)