

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.003

在线混凝—超滤工艺处理滤池反冲洗废水中试研究

许泽彬¹, 韩永辉², 刘婉琼¹, 黄泽宇¹, 梁恒²

(1. 佛山市三水佛水供水有限公司, 广东 佛山 528000; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 通过中试探究超滤技术处理滤池反冲洗废水的效果以及对膜污染的影响。结果表明,与直接超滤相比,在线混凝—超滤的跨膜压差增长速率明显降低,即混凝预处理能够有效缓解膜污染;当膜通量和过滤周期较小时,造成的膜污染以可逆污染为主,膜通量越大、过滤周期越长,引起的膜污染越严重;在线混凝—超滤对滤池反冲洗废水具有良好的处理效能,对浊度和 UV_{254} 的平均去除率分别为 99.42% 和 42.24%,出水 COD_{Mn} 均在 2 mg/L 以下,铁和铝含量均在 0.06 mg/L 以下,能够基本去除所有的细菌和大肠杆菌,保证了出水的生物安全性,但超滤对氨氮和荧光性有机物的去除效果不佳。X 射线能谱(EDS)元素分析显示,膜表面存在无机金属污染,与单独碱洗相比,碱洗+酸洗的化学清洗方式对膜污染的去除效果更好。混凝—超滤工艺成本较低,这为超滤技术用于滤池反冲洗废水的处理及安全回用提供了技术支持和理论依据。

关键词: 滤池反冲洗废水; 在线混凝; 超滤; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0015-06

Performance of In-line Coagulation and Ultrafiltration Process on Filter Backwash Wastewater Treatment

XU Ze-bin¹, HAN Yong-hui², LIU Wan-qiong¹, HUANG Ze-yu¹, LIANG Heng²

(1. Foshan Sanshui Foshui Water Supply Co. Ltd., Foshan 528000, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Through the pilot test, the effect of ultrafiltration technology on the treatment of filter backwash wastewater and membrane fouling were explored. The results showed that, compared with the direct ultrafiltration process, the growth rate of the transmembrane pressure difference during the in-line coagulation-ultrafiltration operation was significantly reduced, indicating that the coagulation pretreatment could effectively alleviate the membrane fouling. When the membrane flux and filtration cycle were small, the membrane fouling was mainly reversible fouling. The larger membrane flux and filtration cycle would cause more serious membrane fouling. In-line coagulation-ultrafiltration had good treatment efficiency for filter backwash wastewater. The average removal rates of turbidity and UV_{254} were 99.42% and 42.24%, respectively, the effluent COD_{Mn} was below 2 mg/L, the iron and aluminum contents were below 0.06 mg/L, and ultrafiltration could basically remove all bacteria and *E. coli*, ensuring the biological safety of effluent. But the ultrafiltration was not effective in removing ammonia nitrogen and fluorescent organic matter. EDS elemental analysis showed that there were inorganic metal

contamination on the surface of the membrane. Therefore, compared with alkaline washing alone, alkaline washing + acid cleaning was better for the removal of membrane fouling. The coagulation - ultrafiltration process has low cost and is suitable for popularization. This research provides technical support and theoretical basis for the treatment and safe reuse of filter backwash wastewater using ultrafiltration technology.

Key words: filter backwash wastewater; in-line coagulation; ultrafiltration; membrane fouling

净水厂的滤池反洗水主要是由于砂滤池或活性炭滤池的周期性反洗产生的,我国自来水管网的滤池反冲洗废水约占总产水量的 1.5% ~ 5%^[1]。滤池反冲洗废水中携带了大量的病原微生物、悬浮颗粒以及混凝过程中的絮状物,直接排放不仅浪费水资源,还会污染水体环境,若直接回用于系统,则会增大原有工艺负荷,还可能影响出水水质^[2]。因此,将滤池反洗水进行处理并安全回用十分必要。

与传统工艺相比,超滤不仅能够有效去除水中的颗粒物,而且能够去除几乎全部致病微生物,减少消毒剂的用量,保证出水的化学安全性和生物安全性^[3],因此,用超滤技术处理水厂生产废水的前景广阔。为了考察超滤技术处理滤池反冲洗废水的可行性,对比分析了直接超滤和在线混凝—超滤两种工艺以及不同运行参数对膜污染的影响,并对在线混凝—超滤工艺处理滤池反冲洗废水的效果以及化学清洗方式进行了研究,最后进行了经济效益分析,旨在为净水厂滤池反冲洗废水的安全回用提供技术支持和理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

中试原水来自于佛山市某水厂排水池,其主要用于收集砂滤池的反冲洗废水。当滤池反冲洗结束,废水刚排入排水池时,水的浊度、有机物和金属等指标含量波动较大。中试期间浊度为 13.4 ~ 68.5 NTU,平均为 30.7 NTU; COD_{Mn} 为 2.720 ~ 7.552 mg/L,平均为 4.694 mg/L; UV_{254} 为 0.021 ~ 0.049 cm^{-1} ,平均为 0.031 cm^{-1} ;氨氮为 0 ~ 0.684 mg/L,平均为 0.140 mg/L;铁含量为 0.110 ~ 0.694 mg/L,平均为 0.372 mg/L;锰含量为 0.120 ~ 1.746 mg/L,平均为 0.496 mg/L;铝含量为 1.091 ~ 5.814 mg/L,平均为 2.841 mg/L。

1.2 中试工艺流程

中试工艺流程如图 1 所示,采用在线混凝—超

滤工艺对滤池反冲洗废水进行处理,排水池内的反冲洗废水在潜水泵作用下经原水管进入静态管式混合器,与混凝剂混合后进入混凝桶,混凝剂通过加药泵投加,混凝后的水不经沉淀而直接进入中试装置进行超滤,超滤产水存入产水箱内,同时产水也用于膜装置的周期性反冲洗。混凝剂选用聚合氯化铝(PACl),投加量为 3 mg/L。

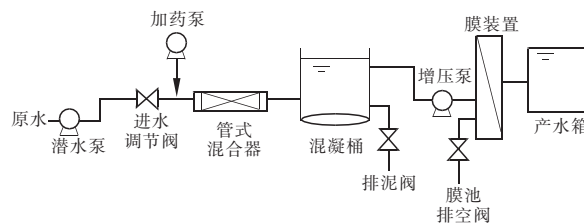


图1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot-scale experiment

超滤膜装置共采用 5 组浸没式超滤膜组件,总膜面积为 100 m^2 ,超滤膜过滤孔径为 0.02 μm ,材质为聚偏氟乙烯。膜装置采用 PLC 自控单元,对跨膜压差(TMP)、膜通量等数据进行在线记录和存储。

1.3 分析项目与方法

水温采用煤油温度计测定,浊度采用 HACH - 2100N 台式浊度仪进行检测, COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定, UV_{254} 采用紫外分光光度法检测,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,铁和锰采用火焰原子吸收法测定,铝采用铬天青 S 分光光度法测定。运行期间每天对以上指标进行一次取样检测。细菌总数采用平板计数法进行检测,总大肠菌群采用酶底物法进行测定,荧光性有机物采用日立 F - 7000 荧光光谱仪进行检测,采用 Zeiss Sigma - 500 扫描电镜以及配套能谱仪对膜丝表面进行形貌和 X 射线能谱(EDS)分析。

2 结果与讨论

2.1 直接超滤和混凝—超滤的膜污染比较

中试超滤膜装置采用恒通量运行方式。在膜通

量为 $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤周期为 30 min 条件下,直接超滤和在线混凝—超滤两种工艺跨膜压差的变化见图2。当原水直接超滤时,跨膜压差增长速率较大,经过22个过滤周期后,跨膜压差从初始的 4.5 kPa 增长至 8.0 kPa ,并且随着运行时间的增加,每个周期反洗后的跨膜压差也逐渐增大,表明不可逆污染较为严重。而在线混凝—超滤工艺经过22个周期的过滤后,TMP仅增长了 0.5 kPa 左右,并且每个周期反冲洗后的跨膜压差基本能够恢复到初始值左右,说明造成的膜污染以可逆污染为主,即混凝预处理能够有效缓解膜污染,明显提高反洗后跨膜压差的恢复能力。陈艳等人^[4]的研究也表明,投加混凝剂后,混凝剂能与水中的悬浮固体形成矾花,经过超滤膜时在膜表面形成滤饼层,周期性的反冲洗能够将滤饼层清洗掉,从而缓解膜污染。

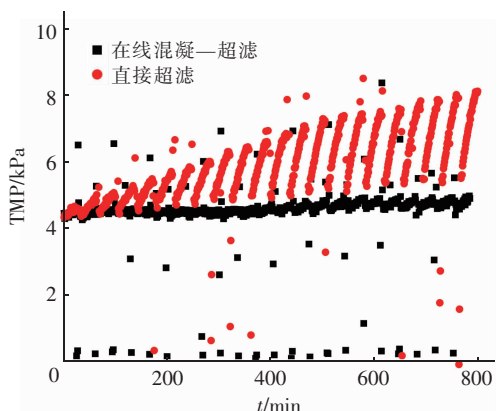
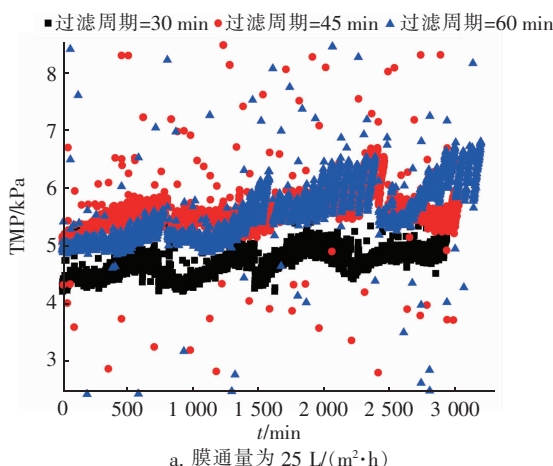


图2 两种超滤工艺的TMP变化

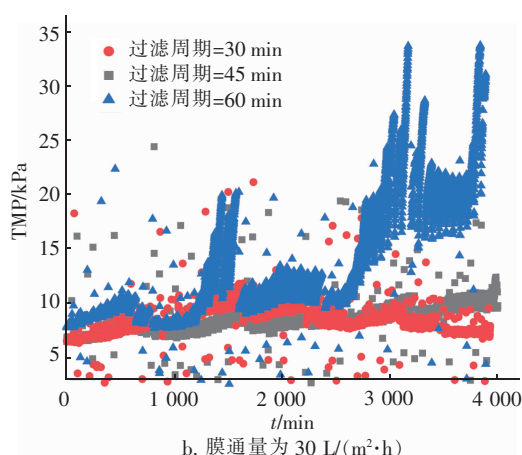
Fig. 2 Variation of TMP in two ultrafiltration processes

2.2 不同运行参数对膜污染的影响

膜通量为 25 和 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,不同过滤周期下在线混凝—超滤系统跨膜压差随运行时间的变化见图3,运行期间按照设定参数进行气水反冲洗。



a. 膜通量为 $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$



b. 膜通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

图3 两种膜通量下不同过滤周期的TMP变化

Fig. 3 TMP variation under different membrane fluxes

当膜通量为 $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤周期为 30 min 时,系统运行期间跨膜压差增长趋势并不明显,初始跨膜压差为 4.3 kPa ,运行中跨膜压差最高达到 5.1 kPa ,运行结束时跨膜压差为 4.9 kPa ,跨膜压差增长幅度较小,并且经过反洗后跨膜压差能够显著恢复。而过滤周期为 45 和 60 min 时,跨膜压差分别由初始的 5.0 kPa 最高增长到 6.5 、 6.8 kPa ,增长速率明显大于过滤周期为 30 min 的。

当膜通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,过滤周期为 30 min 和 45 min 的跨膜压差在前 2500 min 的变化区别并不大,但随着过滤时间的增加, 30 min 过滤周期的跨膜压差保持稳定且有所下降, 45 min 的跨膜压差则继续上升。而过滤周期为 60 min 时造成的膜污染最严重,系统运行后期跨膜压差迅速上升,且周期性的反冲洗已无法有效恢复膜通量。这表明,膜通量较小或过滤周期较短时造成的膜污染以可逆污染为主,此时膜表面的滤饼层较为疏松,通过频率较高的反冲洗能够去除膜表面的污染物,减小膜污染的积累。而膜通量越大、过滤周期时间越长,污染物在超滤膜表面的积累就会越多,同时,较低的反洗频率无法有效清洗掉污染层,使得原本疏松的滤饼层在过滤过程中逐渐被压实,从而可逆污染转化为不可逆污染^[5]。

2.3 在线混凝—超滤对污染物的去除效果

2.3.1 对浊度的去除

滤池反冲洗废水浊度波动较大,最高达到 68.5 NTU ,最低为 13.4 NTU ,这是由于该水厂的滤池反冲洗废水由排水池收集,当滤池进行反洗时废水排入排水池内,此时浊度上升,而反洗结束后,由于沉

淀作用浊度逐渐下降。原水经过在线混凝后,由于没有沉淀作用,因此浊度并未下降,而超滤能够有效截留水中的悬浮物及胶体等物质,因此出水浊度明显下降,平均值为 0.155 NTU,并且不论进水浊度高低,超滤对浊度的去除率都能保持在 99% 以上。

2.3.2 对有机物的去除

与浊度变化情况类似,进水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 值也波动较大。在线混凝对 COD_{Mn} 的去除效果并不明显,但超滤能够通过空间位阻效应截留去除水中的大分子有机物,经过超滤处理后,出水水质保持稳定,出水 COD_{Mn} 为 0.646 ~ 1.784 mg/L,平均为 1.089 mg/L,完全符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。在线混凝对 UV_{254} 有一定的去除作用,经过混凝后能够去除 15% ~ 40% 的 UV_{254} ,平均去除率为 31.41%。预混凝后的超滤能够进一步去除 UV_{254} ,超滤出水 UV_{254} 为 0.009 ~ 0.03 cm^{-1} ,平均为 0.018 cm^{-1} ,这是因为混凝能够将小分子物质絮凝聚集,形成的絮体更有利于超滤截留去除(见图4)。总体来看,在线混凝—超滤组合工艺对 UV_{254} 的去除率能够达到 20% ~ 60%,平均为 42.24%。

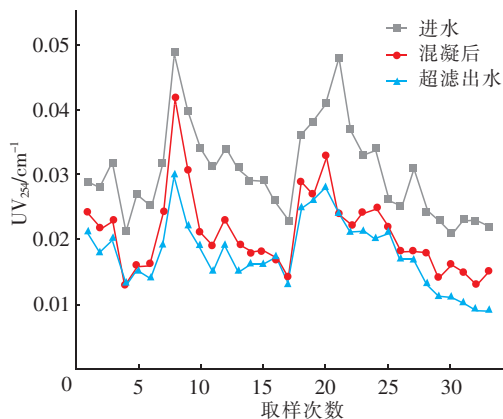


图4 中试装置对 UV_{254} 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of UV_{254} in pilot plant

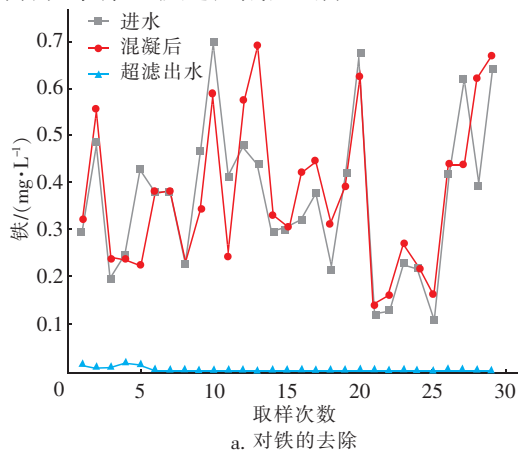
对中试进水及超滤出水中的荧光性有机物组分进行了分析,滤池反冲洗废水在 Ex/Em 为 280/308、230/340、220/437 nm 处存在特征峰,说明水中含有较多微生物代谢产物、蛋白类物质以及类富里酸物质。三个特征峰的强度值分别为 653.6、436.9 和 789.8,经过混凝和超滤后,在这三处依然存在特征峰,强度值分别减小至 624.8、359.2 和 783.5,较原水分别下降了 4.4%、17.8% 以及 0.8%。表明混凝和超滤作用对滤池反冲洗废水中的微生物代谢产

物和类富里酸这两类荧光性有机物的去除效果较差,对蛋白类物质具有一定的去除效果。

2.3.3 对无机物的去除

监测显示,进水氨氮浓度波动较大,混凝对氨氮基本没有去除作用,而超滤能够去除少量氨氮。从理论上讲,氨氮在水中多以游离态的形式存在,而超滤对于污染物的截留主要是依靠膜孔径的空间位阻效应,因而无法有效去除氨氮。氨氮的少量去除可能是由于超滤膜丝表面附着生长的微生物的作用,但由于试验周期较短,系统中并未形成稳定的微生物菌群,因此对氨氮的去除效果较差。唐小斌等人^[6]进行的低压无清洗浸没式直接超滤中试表明,过滤初期超滤对氨氮的去除率不到 10%,但随着过滤的进行,膜表面形成的滤饼层中的微生物作用不断增强,对氨氮的去除率能稳定达到 30%。

图5反映了中试过程中对金属指标的去除效果。进水中铁的浓度为 0.110 ~ 0.694 mg/L,平均为 0.372 mg/L,经过超滤后出水铁含量均在 0.05 mg/L 以下;进水锰含量为 0.120 ~ 1.746 mg/L,平均为 0.496 mg/L,超滤出水中锰含量平均为 0.15 mg/L。而对于金属铝,由于水厂混凝阶段采用的是聚合氯化铝,因此原水中的铝含量较高,为 1.091 ~ 5.814 mg/L,平均为 2.841 mg/L,经过聚合氯化铝在线混凝后,铝的含量进一步上升,但超滤出水中铝的含量均在 0.06 mg/L 以下,平均为 0.037 mg/L。由此表明,混凝—超滤工艺对滤池反冲洗废水中铁和铝的去除效果较好,对锰也有一定的去除作用。这可能是由于铁和铝在混凝的作用下比较容易形成沉淀颗粒和絮体,因此容易被超滤膜截留,同时,混凝产生的絮体对金属也有一定的吸附作用,金属可以附着在絮体上被超滤截留去除。



a. 对铁的去除

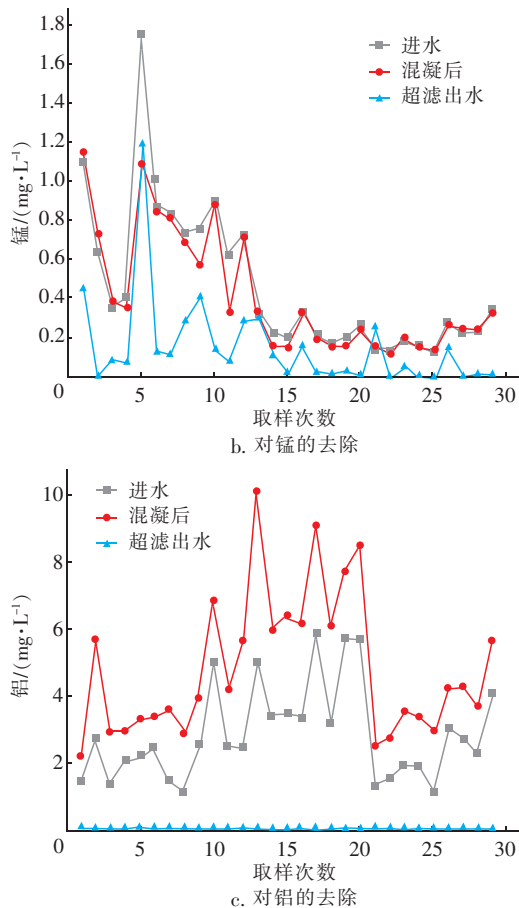


图5 中试装置对金属的去除效果

Fig. 5 Removal effect of metal in pilot plant

2.3.4 对微生物的去除

中试期间对超滤出水的微生物指标进行了多次取样检测,结果表明,超滤能够去除所有的大肠杆菌。水中常见的病菌粒径通常在 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间,而该超滤膜孔径为 $0.02 \mu\text{m}$,理论上对于细菌也应能够全部去除,但在出水中细菌偶有检出(8次检测中有2次检出,菌落总数分别为5、25 CFU/mL),分析原因可能是产水管路污染所致,因此对于超滤装置应及时进行消毒,以保证产水的生物安全性。

2.4 膜表面形貌及元素组成分析

试验结束后,对膜丝表面形貌进行SEM分析(放大2000倍),结果显示原膜表面较为平整光滑,表层均匀,而使用过的膜表面粗糙不平整,膜表面污染严重,含有较多污染物,并且形成一层致密的滤饼层(见图6)。对膜表面元素组成进行了分析,除了膜材质本身含有的C、N、O元素外,还含有较多的Al元素,说明投加聚合氯化铝混凝剂后,原水中形成了大量絮体,这些絮体会被超滤膜截留在外或吸

附在膜丝表面,随着运行时间的增加,膜表面的絮体逐渐积累、压实,无法被物理反冲洗除去,从而形成致密的滤饼层,造成膜污染。

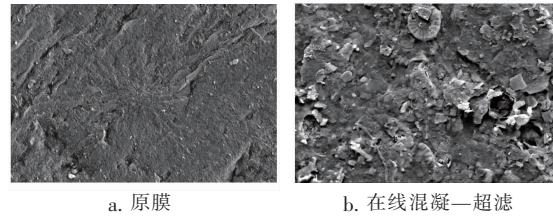


图6 膜表面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the UF membrane surface

2.5 化学清洗方式

超滤装置运行中的水力反冲洗主要去除可逆膜污染,对于不可逆污染需通过化学清洗去除。分别采用了单独 NaClO (400 mg/L)清洗和 NaClO (400 mg/L) + 柠檬酸(0.5%)联合清洗两种方式,其中,单独 NaClO 清洗时,将 NaClO 通过反洗方式进入膜池,打开曝气装置混合均匀后浸泡4 h左右;使用 NaClO 和柠檬酸联合清洗时,先反洗加入 NaClO 浸泡4 h,然后排空膜池,再用清水洗去膜池内残留的 NaClO ,并加入柠檬酸浸泡4 h左右。

单独 NaClO 清洗前跨膜压差为 23.82 kPa ,经过 NaClO 清洗后,跨膜压差降至 7.76 kPa ,而经过 NaClO 和柠檬酸联合清洗后,跨膜压差由清洗前的 26.13 kPa 降低至 5.85 kPa ,与单独 NaClO 清洗相比,跨膜压差的恢复率明显更高。由此可知,与水力反冲洗相比,化学清洗能够有效去除不可逆膜污染,且碱洗和酸洗联合的方式要优于单独碱洗。这是由于碱性清洗试剂去除的主要是有机污染物,而酸洗试剂可以去除超滤膜污染中的无机污染物,由进水水质及膜表面EDS分析可知,膜表面存在无机金属污染,因此采用碱洗+酸洗的清洗方式效果更佳。

2.6 经济效益分析

中试的运行费用大致可以分为动力费用、药剂费用以及设备本身的成本三个方面,动力费用主要包括潜水泵、增压泵、抽吸泵、反洗泵以及鼓风机等设备所产生的能耗。其中,潜水泵主要将滤池反洗水从排水池提升至混凝桶中,增压泵将混凝出水提升至膜池,抽吸泵用于超滤膜过滤,反洗泵和鼓风机用于膜设备的气水反冲洗。泵的能耗采用文献[7]中方法进行计算。药剂费主要包括混凝剂和化学清洗药剂的成本。

经计算,动力费、药剂费、设备折旧费分别为0.058、0.069、0.082元/m³,合计0.209元/m³。该水厂常规工艺的直接处理成本为0.180元/m³(不含水资源费),虽然膜处理成本略高于常规工艺,但超滤工艺占地面积小,能够有效消除常规回用工艺的水质风险,具有一定的经济效益。

3 结论

① 与直接超滤相比,在线混凝—超滤工艺能够有效缓解膜污染,运行期间跨膜压差增长速率明显降低,且造成的膜污染主要是可逆污染,能够通过周期性的反冲洗去除。

② 膜通量和过滤周期是影响膜污染的重要原因,膜通量越大,过滤周期越长,造成的膜污染越严重,当反洗频率过低时,超滤膜表面污染物会逐步积累,使得可逆污染逐渐转变为不可逆污染,无法通过物理性的反冲洗去除。

③ 装置运行期间,出水浊度、COD_{Mn}、铁和铝指标保持稳定,且均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。超滤能够基本完全去除细菌及大肠杆菌,保证出水的生物安全性,但对氨氮和荧光性有机物的去除效果较差。

④ SEM及EDS分析表明,随着运行时间的增加,超滤膜表面逐渐形成致密滤饼层,滤饼层的形成主要是由于混凝后的絮体在膜表面积累所致,水力反冲洗无法有效去除不可逆膜污染,与单独碱洗相比,碱洗+酸洗的化学清洗方式效果更好。

⑤ 与水厂常规工艺相比,混凝—超滤工艺处理滤池反冲洗废水的运行成本略高,但综合考虑水质、土建等因素,混凝—超滤工艺具有一定的经济效益,适于进行推广。

参考文献:

- [1] 邝璐,许仕荣,陈益清,等. 滤池反冲洗水的超滤处理回收中试[J]. 中国给水排水,2007,23(14):83-85.
KUANG Lu, XU Shirong, CHEN Yiqing, *et al.* Pilot-scale test on reclamation of backwash water from sand filter by ultrafiltration[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(14):83-85 (in Chinese).
- [2] 李平波,李伟英,李开伟,等. 超滤膜组合工艺处理砂滤池反冲洗水试验研究[J]. 水处理技术,2013,39(10):85-88,92.
LI Pingbo, LI Weiyong, LI Kaiwei, *et al.* Study on filter backwash water treatment by combined ultrafiltration process[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(10):85-88,92 (in Chinese).
- [3] 李圭白,杨艳玲. 第三代城市饮用水净化工艺——超滤为核心技术的组合工艺[J]. 给水排水,2007,33(4):1.
LI Guibai, YANG Yanling. The third generation of urban drinking water purification technology—a combination of ultrafiltration as the core technology [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(4):1 (in Chinese).
- [4] 陈艳,伏小勇,于晓华,等. 混凝防止膜污染的研究[J]. 给水排水,2010,36(1):113-116.
CHEN Yan, FU Xiaoyong, YU Xiaohua, *et al.* Study of coagulation on preventing membrane fouling[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(1):113-116 (in Chinese).
- [5] 马敬环,李娟,项军,等. 混凝超滤工艺处理天津渤海湾海水[J]. 膜科学与技术,2010,30(5):71-76,83.
MA Jinghuan, LI Juan, XIANG Jun, *et al.* In-line coagulation ultrafiltration of seawater from Bohai Tianjin Bay [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(5):71-76,83 (in Chinese).
- [6] 唐小斌,梁恒,瞿芳术,等. 低压无清洗浸没式直接超滤工艺中试研究[J]. 中国给水排水,2016,32(17):29-33,38.
TANG Xiaobin, LIANG Heng, QU Fangshu, *et al.* Performance of gravity-driven low-pressure direct ultrafiltration system with submerged membrane [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(17):29-33,38 (in Chinese).
- [7] DING A, LIANG H, LI G, *et al.* A low energy gravity-driven membrane bioreactor system for grey water treatment: permeability and removal performance of organics[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542:408-417.

作者简介:许泽彬(1993—),男,广东汕头人,大学本科,工程师,主要从事水质监测工作。

E-mail: Xuzb93@163.com

收稿日期:2021-06-01

修回日期:2021-07-03

(编辑:李德强)