

刘成, 贾丽晴, 雍绍文, 等. 我国典型地区水厂纳滤净化系统产生浓水的水质特征及处理需求分析[J]. 净水技术, 2024, 43(6): 1-8,19.

LIU C, JIA L Q, YONG S W, et al. Water quality characteristics and treatment requirements of concentrated water in NF system of WTPs in typical areas at home [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(6): 1-8,19.

## 我国典型地区水厂纳滤净化系统产生浓水的水质特征及处理需求分析

刘成<sup>1,\*</sup>, 贾丽晴<sup>1</sup>, 雍绍文<sup>2</sup>, 钱江<sup>2</sup>, 王君成<sup>1</sup>, 王钟尧<sup>1</sup>, 赵联芳<sup>1</sup>, 胡凯<sup>1</sup>

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 宁夏水投银川水务有限公司, 宁夏银川 750201)

**摘要** 近年, 纳滤净化技术在我国城镇水厂得到一定规模的推广应用, 普遍取得了较好的净化效果, 但在净化过程中生成了一定量的浓水, 其净化处理和资源化回用受到人们关注, 并制约了纳滤净化工艺的推广应用。论文基于国内纳滤净化工艺应用目标的调研结果, 分析了纳滤浓水的产生、影响因素及其典型水质特征, 论述了浓水排放和处理处置方面的典型研究进展, 探讨了纳滤浓水处理处置的优化策略。论文可为纳滤净化系统在国内的推广应用提供一定的指导和借鉴。

**关键词** 饮用水 纳滤 浓水 水质特征 排放标准

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)06-0001-09

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.06.001

## Water Quality Characteristics and Treatment Requirements of Concentrated Water in NF System of WTPs in Typical Areas at Home

LIU Cheng<sup>1,\*</sup>, JIA Liqing<sup>1</sup>, YONG Shaowen<sup>2</sup>, QIAN Jiang<sup>2</sup>, WANG Juncheng<sup>1</sup>, WANG Zhongyao<sup>1</sup>, ZHAO Lianfang<sup>1</sup>, HU Kai<sup>1</sup>

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Ningxia Water Investment Yinchuan Water Co., Ltd., Yinchuan 750201, China)

**Abstract** In recent years, nanofiltration purification technology has been popularized and applied to a certain scale in urban water treatment plants(WTPs) at home, and generally achieved good purification effect. However, a certain amount of concentrated water is generated in the purification process, and its purification treatment and resource reuse have attracted people's attention, and restricted the popularization and application of nanofiltration purification technology. Based on the research results of the application objectives of nanofiltration purification process at home, the paper analyzes the generation, influencing factors and typical water quality characteristics of nanofiltration concentrated water, discusses the typical research progress in the discharge and treatment of concentrated water, and discusses the optimization strategy of nanofiltration concentrated water treatment and disposal. This paper can provide some guidance and reference for the popularization and application of nanofiltration purification system at home.

**Keywords** drinking water nanofiltration(NF) concentrated water water quality characteristics discharge standard



刘成, 河海大学教授, 博士生导师。主要研究方向为特殊水质原水安全高效处理、城市给排水处理、污水资源化利用及水环境改善等领域的技术开发及应用, 获得授权发明专利 50 余项, 其中饮用水除硬度、除硝酸盐、除硫酸盐、除氟以及污水资源化利用等方面的关键技术已在国内 30 余个水处理工程中获得应用。

[收稿日期] 2024-05-11

[基金项目] 国家重点研发计划(2023YFC3208004)

[通信作者] 刘成(1977—), 男, 教授, 研究方向为特殊水质原水处理技术研发及应用, E-mail: liucheng8791@hhu.edu.cn.

近年来以纳滤为核心的膜净化技术在国内城镇水厂中的应用案例逐步增多,并在污染物去除方面取得良好的效果。结合近年来的应用案例可以看出,纳滤净化技术去除的目标物已经在应用初期的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、总硬度等高价离子基础上,扩展到有机污染物、 $\text{NO}_3^-$ 等新的污染物种类<sup>[1]</sup>,且工程项目中使用纳滤膜的种类及特性也出现了一定的差别。鉴于纳滤净化技术的作用原理,净化过程中会将去除的物质成分分离到纳滤浓水中,导致其含量水平显著增大,并对其后续处理处置和安全排放造成一定的负面影响<sup>[2-3]</sup>。目前尚需系统研究及明确纳滤浓水的产生、水质特征及危害、排放限制及安全处置等内

容。本文将基于目前国内纳滤工艺应用的现状,在分析纳滤浓水产生及影响因素基础上,探讨纳滤浓水水质的水质特征及其可能的生态效应,结合相关排放标准限制探究浓水处理需求及处理技术。

## 1 我国水厂纳滤工艺的应用现状

### 1.1 目前应用纳滤工艺的典型水厂

针对国内水厂的不完全统计,目前国内城镇供水厂中建有或在建纳滤净化工艺的数量超过70座(表1),主要集中在长江以北地区,其中以山东、山西、河南、江苏、浙江和宁夏回族自治区等地应用数量最多,且近年来在长三角及河南等地被大量推广应用。

表1 纳滤工艺在国内水厂中的应用

Tab. 1 Application of NF Process in Domestic WTPs

序号	水厂名称	纳滤规模/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	序号	水厂名称	纳滤规模/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	序号	水厂名称	纳滤规模/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )
1	江苏 ZJG 市四水厂	10 万	27	山东 GR 水厂	1 万	53	江西 G 水厂	1.92 万
2	江苏 TC 市二水厂	5 万	28	山东 TA 市 NY 水厂	3.5 万	54	安徽 HB 市 XL 水厂	2 万
3	江苏 ZJG 市三水厂	10 万	29	山东 JN 市 LK 水厂	3 万	55	河南 ZZ 市 DZ 水厂	6 万
4	江苏 ZJG 市四水厂扩建	20 万	30	重庆 Z 县水厂	0.72 万	56	河南 LY 市 GL 水厂	在建
5	江苏 YC 市 DF 二水厂	4.2 万	31	北京某三水厂	0.17 万	57	河南 LY 市 JX 水厂	在建
6	江苏 XY 水厂	2 万	32	内蒙古 DQ 水厂	10 万	58	河南 JD 水厂	在建
7	江苏 SQ 市 XY 水厂	2 万	33	内蒙古 WH 市 HBW 水厂	5 万	59	河南 ZZ 市 SF 水厂	5 万
8	江苏 SQ 市 CB 水厂	7.5 万	34	天津 JH 水厂	4.8 万	60	福建 FZ 市 CL 二水厂	10 万
9	江苏 YC 市 CN 水厂	1 万	35	天津 YW 二水厂	2 万	61	福建省 MJ 口南岸	10 万
10	江苏 XSX 二水厂	5 万	36	浙江 JX 市 SD 水厂	5 万	62	福建 FZ 市某新水厂	12.5 万
11	山东 JN 市 DH 水厂	3 万	37	浙江 JX 市 HN 东部水厂	2.5 万	63	福建 ZZ 市 PH 县水厂	4 万
12	山东 JN 市 YT 县水厂	2 万	38	浙江 JX 市 HN 西部水厂	2.5 万	64	新疆 HT 水厂	4 万
13	山东 JN 市 JX 水厂	2 万	39	浙江 NB 市 HF 水厂(一期)	5 万	65	新疆 HT 二水厂	-
14	山东 YT 市 HJD 水厂	6 万	40	浙江 NB 市 HF 水厂(二期)	2.4 万	66	山西 XY 水厂	1.5 万
15	山东 YT 市 WNS 水厂	5 万	41	浙江 NB 市 HF 水厂(三期)	8 万	67	山西 YQ 市某水厂	3.5 万
16	山东 YT 市 XJ 水厂	1.5 万	42	浙江 JX 市 GJG 水厂	15 万	68	山西 LBT 水厂	1.3 万
17	山东 YT 市 ZS 一水厂	1 万	43	浙江 HZ 市 HP 水厂	-	69	山西 LF 市二水厂	3 万
18	山东 YT 市 ZS 二水厂	1 万	44	浙江 JX 市 SJY 水厂	30 万	70	山西 LF 市自来水厂工程	4 万
19	山东 YT 市 GJD 水厂提标改造项目	7.2 万	45	陕西 YL 市 XJH 水厂	1.2 万	71	甘肃 QY 市 DZY 水厂	4 万
20	山东 YT 市 GJD 水厂提标改造项目	7.2 万	46	陕西 XA 市 WZ 水厂	4.8 万	72	甘肃 DX 自来水苦咸水淡化工程	1 万
21	山东 ZB 市水务集团旗下	-	47	河北 CZ 市 SCC 水厂(一期)	2.5 万	73	甘肃 SZ 区第二水源水厂建设设计	5 万
22	山东 SG 市 DC 水厂	2 万	48	河北 CZ 市 SCC 水厂(二期)	2.5 万	74	宁夏 WZ 市 QTX 水厂	1.2 万
23	山东 SG 市三水厂	1 万	49	台湾 KT 水厂	12 万	75	宁夏 ZN 县第二水厂	1.2 万
24	山东 SG 市 BJ 水厂	0.8 万	50	湖北 WH 市 LZH 水厂	10 万	76	宁夏 WZ 市一水厂	2.33 万
25	山东 LC 市 DX 水厂	2 万	51	上海 MX 水厂	1 万	77	宁夏 WZ 水厂	7.5 万
26	山东 CY 市 CN 水厂	1 万	52	上海 LQ 水厂	-			

注:除标注在建外,其他水厂为连续或间歇运行。

1.2 纳滤在国内水厂应用的主要去除目标物

纳滤净化技术在国内城镇水厂应用的主要

控制目标物质及选用的纳滤膜类型如表 2<sup>[4-6]</sup>所示。

表 2 纳滤净化技术在国内水厂中应用的典型控制目标物  
Tab. 2 Typical Control Targets of NF Technology in Domestic WTPs

序号	水厂名称	建设年份	水厂规模及纳滤净化规模/ ( $m^3 \cdot d^{-1}$ )	主要去除物质	纳滤膜类型
1	山西 LF 市二水厂	2010 年	6 万(3.0 万)	离子类(总硬度:80%、 $SO_4^{2-}$ :95%)	NF90
2	宁夏 WZ 市一水厂	2015 年	4 万(2.33 万)	离子类(总硬度:80%、 $SO_4^{2-}$ :95%)	NF90
3	宁夏 ZN 县第二水厂	2016 年	2 万(1.2 万)	离子类(总硬度:80%、 $SO_4^{2-}$ :95%)	NF90
4	福建 ZZ 市 PH 县水厂	2016 年	10 万(4 万)	离子类( $NO_3^-$ :50%~60%)	DF-8040
5	江苏 ZJG 市四水厂	2020 年	20 万(10 万)	有机物[高锰酸盐指数(以 $O_2$ 计):70%、总硬度:30%]	NF270-400/34
6	浙江 JX 市 GJG 水厂	2022 年	50 万(15 万)	有机物[高锰酸盐指数(以 $O_2$ 计):70%、总硬度:30%]	NF270-400

可以看出,国内早期城镇水厂应用纳滤净化技术主要是用于去除总硬度( $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ )、 $SO_4^{2-}$ ,离子去除率一般高于 90%,纳滤产水的总硬度、 $SO_4^{2-}$  质量浓度可控制在 50、20 mg/L 以内。该部分水厂主要集中在以山西、宁夏等为代表的华北及西北地区,且为节省制水成本,纳滤净化规模一般占水厂总净化规模比例低于 60%。

随着人们对饮用水水质需求的提高以及国家“双碳”目标的提升,城镇水厂出水水质的要求提高,纳滤净化技术成为提升水厂出水水质的重要手段之一<sup>[7]</sup>。近几年,水厂新建纳滤净化工程的去除目标物转变为以有机污染物为主,兼顾一定量的总硬度去除(去除率一般在 30%左右)。长三角区域水厂的纳滤净化工程一般控制高锰酸盐指数(以  $O_2$  计)在 0.5 mg/L 以下,且对抗生素、农药、全氟化合物(PFCs)等新污染物具有较好的去除效果<sup>[8]</sup>;对于北方地区以地表水为水源的水厂,纳滤

工艺一般控制总硬度在 200 mg/L 以下,从而有效控制饮用水使用过程中“水垢”的生成。此外,针对部分地区水源水中  $NO_3^-$  含量较高的情况,部分水厂也采用纳滤净化技术强化对  $NO_3^-$  的去除,去除率一般可以达到 60%左右。

2 纳滤浓水的产生及其水质特征

一般认为,纳滤净化技术主要通过筛分效应、电荷效应和介电截留等作用途径实现水中物质成分的“去除”或分离<sup>[9]</sup>,将装置进水分为产水和浓水两部分。纳滤系统净化过程中“去除”的物质成分主体转移到浓水中,导致浓水中特定物质成分的含量显著增大,并可能由此产生一系列的环境风险问题。纳滤净化过程中浓水的产生量及其水质情况因系统运行状况和进水水质存在一定的差异,其具体情况如下。

2.1 纳滤浓水的产生

城镇水厂中纳滤技术的净化过程机理如图 1 所示。在纳滤净化过程中,除少量物质组分被附

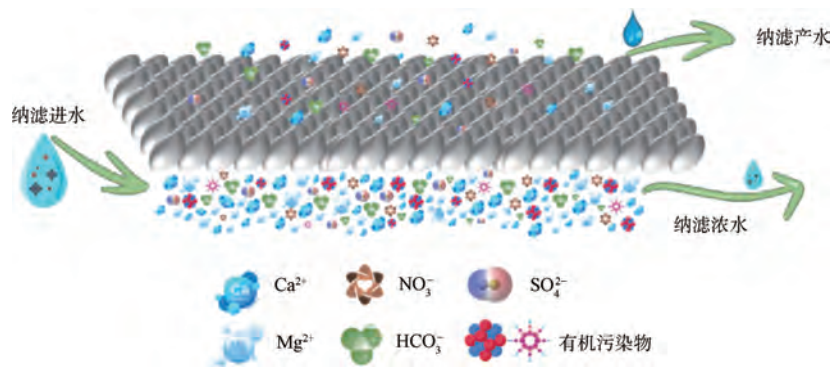


图 1 纳滤净化过程

Fig. 1 NF Purification Process

着到膜面和截留到膜层中外,大部分被截留和“去除”的物质组分迁移到浓水中,从而产生纳滤浓水。

## 2.2 纳滤浓水水质及其典型水质特征

### 2.2.1 纳滤浓水水质

在纳滤净化过程中,物质组分迁移到浓水中的比例决定了浓水的水质。基于纳滤进水条件、纳滤膜表面特性及其截留性能对浓水的影响,纳滤浓水的水质可以由式(1)来界定。

$$c_c = c_0 \times \frac{1}{1 - P_0} \times \eta_1 \times \eta_2 \quad (1)$$

其中: $c_c$ ——纳滤浓水中某物质组分的质量浓度,mg/L;

$c_0$ ——纳滤进水中某物质组分的质量浓

度,mg/L;

$P_0$ ——纳滤系统的产水率;

$\eta_1$ ——纳滤系统的截留率;

$\eta_2$ ——纳滤净化过程中吸附导致的折减系数。

需要注意的是,纳滤净化过程是一个动态变化过程,膜表面特性、产水率 $P_0$ 及系统截留率 $\eta_1$ 均呈现一定的变化,膜清洗频率及清洗方式也会在一定程度上影响浓水的水质。

表3为宁夏某水厂纳滤净化系统典型水质指标的跟踪检测结果,水样类型涵盖纳滤进水、纳滤出水及纳滤浓水。可以看出,纳滤浓水的水质与进水、产水水质直接相关,且产水率会在一定程度上影响浓水的水质。

表3 宁夏某水厂纳滤系统的典型水质指标变化

Tab. 3 Typical Water Quality Changes of NF System in a WTP in Ningxia

产水率	水样类型	总硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )	硫酸盐/(mg·L <sup>-1</sup> )	溶解性总固体/(mg·L <sup>-1</sup> )
85%	纳滤进水	422	226	968
	纳滤出水	36	15	70
	纳滤浓水	1 714	1 322	3 298
80%	纳滤进水	435	243	917
	纳滤出水	48	18	73
	纳滤浓水	1 605	1 200	3 024
70%	纳滤进水	408	227	936
	纳滤出水	57	16	97
	纳滤浓水	1 356	1 189	2 683

### 2.2.2 纳滤浓水的典型水质特征

根据纳滤浓水的产生过程,纳滤净化过程产生的浓水中浓缩有大量物质组分,如Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等无机盐及有机污染物。结合纳滤系统在国内水厂的应用情况,纳滤浓水一般可分为以下两种类型。

#### (1) 高含盐量浓水

在应用初期,纳滤技术主要用于去除高硬度原水中的总硬度(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等高价离子,对水中的单价离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等)也有一定的去除效能,去除率一般在60%以下<sup>[10]</sup>。这类净化过程产生纳滤浓水的无机离子浓度及含盐量较高,因此,一般认为纳滤浓水具有高含盐量、高硬度等基本水质特征。这类纳滤浓水在我国西北地区水厂的纳滤应用案例中较为常见,宁夏某水厂的纳滤浓水(表3)为典型的高含盐量浓水。这类浓水的典型水

质特征一般表现在以下3个方面。

①全盐量(溶解性总固体)含量高。这类纳滤浓水的溶解性总固体质量浓度一般为2 000~5 000 mg/L,普遍高于《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)中A级、B(C)级排放要求中溶解性总固体的限值(1 500、2 000 mg/L)。溶解性总固体的成分主要包含Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等无机离子,且其成分随纳滤膜使用年限呈现一定变化。

②特征离子含量高。纳滤浓水的总硬度、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量浓度一般可以达到1 500、1 000 mg/L以上,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量显著高于《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)中A级、B(C)级排放要求中的限值(400、600 mg/L)。虽然相关排放标准中未对总硬度含量进行限制,但较高含量的总硬度会

显著增加纳滤浓水的结垢倾向,导致后接管道及处理构筑物边壁上结垢<sup>[11]</sup>。

③阻垢剂含量较高。针对高硬度、高硫酸盐原水,为避免纳滤膜组件内  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  结垢,一般会投加一定量的阻垢剂,通过螯合分散等作用抑制结垢<sup>[12]</sup>。纳滤系统投加的阻垢剂主要包括有机磷系、无机磷系<sup>[13]</sup>,可被纳滤膜有效截留,从而进入到纳滤浓水中。基于纳滤膜对阻垢剂的高截留率,纳滤浓水中的阻垢剂含量一般为进水投加量的 3~5 倍,其排放对水环境中产生的危害尚需进一步确定。

此外,当原水中的  $\text{NO}_3^-$  含量较高时,纳滤浓水中的  $\text{NO}_3^-$  含量会显著增加,排放过程对受纳水体水质安全产生负面影响。

### (2) 高有机物含量浓水

近年来,部分水厂采用纳滤技术整体提升出水水质,对于这类净化过程中产生的纳滤浓水,溶解性总固体含量一般能满足《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)的限值要求,但有机物含量显著增加(一般增加 2~3 倍)。纳滤浓水中含多种抗生素、农药及 PFCs 等新污染物,如图 2 所示。目前尚缺乏直接限制纳滤浓水中有机物种类及含量的排放标准,但高有机物含量浓水直接排放可能引起的生态风险需要引起充分重视。

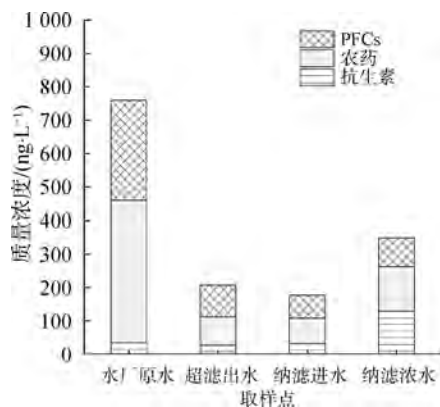


图 2 纳滤浓水中典型新污染物种类及含量

Fig. 2 Types and Contents of Typical Novel Pollutants in NF Concentrated Water

## 3 影响纳滤浓水水质的主要因素及其控制方式

基于纳滤浓水的产生过程可知,影响纳滤浓水水质的主要因素包括进水水质、系统回收率、膜材质、阻垢剂种类及用量、运行条件等。

### (1) 进水水质:纳滤浓水中的污染物来源主要

为纳滤进水中的物质组分,而各城镇水厂的原水类型及物质组分种类和含量存在明显差异,因此,纳滤净化过程产生浓水的水质存在较显著的差别。

(2)产水(回收)率:纳滤系统的产水率在很大程度上决定了浓水中特定物质组分的浓缩倍数,较高的产水率会导致浓水中物质浓度的增大。但需要注意的是,纳滤净化过程并非单纯的物理筛分过程,特定条件下的浓差极化及离子平衡效应可能会导致产水、浓水中的离子组分含量出现异常变化。

(3)纳滤膜材质及表面特性:纳滤膜的材质及其表面特性直接影响了纳滤膜的截留率<sup>[14]</sup>,进而影响浓水中的物质种类及含量。基于膜表面特性的纳滤膜改性是目前纳滤膜研究中的重要研究方向<sup>[15]</sup>,直接影响着纳滤膜的功能定位及其净化效能、运行工况及浓水水质。

(4)阻垢剂种类及用量:阻垢剂主要通过与其成垢离子形成具有较好分散性的复合物,来降低净化过程中的“硬垢”的产生及附着,缓解纳滤膜污染及堵塞现象,保障净化过程顺利进行。实际工程中应用的阻垢剂主要成分有羟基乙二膦酸(HEDP)、氨基三亚甲基磷酸(ATMP)等<sup>[16]</sup>,在净化过程中通过凝聚分散或者螯合作用与水中特定成分形成复合物,阻垢剂进入浓水后会影响到浓水的排放及后续处置<sup>[17]</sup>,需要引起充分重视。

(5)纳滤操作条件:纳滤净化过程的操作条件主要包括运行压力、纳滤膜状态、清洗方式及频率等,这些条件会影响纳滤膜的净化效能,进而影响浓水水质。此外,为保障纳滤膜系统正常运行而设置的预处理方式会显著改变纳滤进水水质,导致浓水水质的差异。

## 4 纳滤浓水的排放及其限制

纳滤浓水具有较高的污染物浓度,直接处理和资源化回用的难度较大。在工程实践中,城镇水厂一般采用的处置策略为排放,主要有排入城镇污水管道和排入周边水体两种方式。近年国家及地方出台的相关标准和规范均在一定程度上影响这两种排放方式的应用。

### (1) 排入城镇下水道

当水厂厂区内有市政污水管网的情况下,通常采用这种排放方式,排放过程主要受到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)的

限制。其中,根据城镇下水道末端污水处理厂的与纳滤浓水直接相关的水质指标限值如表 4 处理程度,将控制项目限值分为 A、B、C 3 个等级,所示。

表 4 典型水质指标标准限值

Tab. 4 Typical Water Quality Control Limits for Standards

控制项目名称	《污水排入城镇下水道水质标准》 (GB/T 31962—2015)			山西省《污水综合 排放标准》 (DB 14/1928—2019)		《山东省南水北调沿线 水污染物综合排放标准》 (DB 37/599—2006)		江苏省《城镇污水处理 厂污染物排放标准》 (DB 32/4440—2022)
	A 级	B 级	C 级	一级	二级	重点保 护区域	一般保护 区域	A 标准
水温/ $^{\circ}\text{C}$	40	40	40	-	-	-	-	-
溶解性总固体/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 500	2 000	2 000	-	-	-	-	-
全盐量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	-	-	-	1 000	1 600	1 600	1 600	-
pH 值	6.5~9.5	6.5~9.5	6.5~9.5	-	-	6~9	6~9	6~9
化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	500	500	300	30	40	60	60(80 或 100)	30
氯化物/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	500	800	800	-	-	-	-	-
硫酸盐/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	400	600	600	-	-	-	-	-
氟化物/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	20	20	20	-	-	8	10	1.5
总氮(以 N 计)/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	70	70	45	-	-	-	-	10(12)
氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	-	-	-	1.5	2.0	10	15	3(6)

注:1)根据《山东省南水北调沿线水污染物综合排放标准》(DB 37/599—2006),一般保护区域的排污单位为石油化工企业及医疗机构、啤酒工业或其他排污单位时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 最高允许排放质量浓度为 60,80 mg/L 或 100 mg/L;2)根据江苏省《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 32/4440—2022),每年 11 月 1 日—次年 3 月 31 日期间执行括号内的排放限值。

针对高硬度、高硫酸盐原水的纳滤净化过程产生的浓水一般无法满足溶解性总固体和  $\text{SO}_4^{2-}$  等典型指标的限值要求,例如宁夏某水厂纳滤系统浓水中的溶解性总固体、 $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度分别为 2 683~3 298、1 189~1 322 mg/L(表 3)。部分水厂为达到排放要求,将纳滤浓水与其他水稀释后排放,这种方式不仅浪费大量的水资源,而且与标准实施细则中的相关规定相悖。

## (2) 排入周边水体

根据原国家环保总局的相关规定,城镇水厂产生的生产废水应按照企业废水排放要求执行。目前针对污水排放限制执行的最主要的标准为《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)和

《污水综合排放标准》(GB 8978—1996),但其中并没有针对溶解性总固体或全盐量进行限制。近年来山西省出台的《污水综合排放标准》(DB 14/1928—2019)对排放水中的全盐量进行了限制(表 4),对纳滤净化系统浓水的排放会产生一定影响。

## 5 纳滤浓水的处理处置需求分析

基于纳滤净化系统产生浓水的合规排放或资源化回用需求,需要选择适当的处理处置方式。目前针对此方面的研究和实践主要包括以下两个方面。

### (1) 去除纳滤浓水中的溶解性总固体和典型离子

现有研究及实践中针对此方面所涉及的净化技术、去除对象及净化效率情况如表 5 所示。

表 5 纳滤(反渗透)浓水的典型处理方法及效能

Tab. 5 Typical Treatment Methods and Efficiency of NF Concentrated Water

处理方法	浓水来源	去除对象	净化效率	处理成本	净化规模	参考文献
活性炭吸附/石灰软化/砂滤/超滤组合工艺	山东省某水厂纳滤浓水	总硬度、总碱度、有机物	总硬度平均去除率为 56.1%	-	中试规模	[18]
两步离子交换膜电渗析	哈尔滨市某污水处理厂纳滤浓水	总硬度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、有机物	$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除率分别为 80.0%、93.3%、43.1%	能耗为 4.3~6.7 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$	实验室规模	[19]
电渗析	某电镀公司废水“零排放”项目反渗透浓水	溶解性总固体	电渗析膜脱盐效率为 500 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	50 元/ $\text{m}^3$	10 $\text{m}^3/\text{h}$	[20]

(续表5)

处理方法	浓水来源	去除对象	净化效率	处理成本	净化规模	参考文献
微滤 + 纳滤 + 反渗透工艺	某中水回用工程反渗透浓水	溶解性总固体、有机物	系统溶解性总固体平均去除率达到 93.3%	4.62 元/m <sup>3</sup>	155 m <sup>3</sup> /h	[21]
纳滤 + 电渗析集成技术	浙江上虞某色纺企业印染废水处理产生的反渗透浓水	色度、Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	色度从 1 200 倍降至 1 倍, Cl <sup>-</sup> 和 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 离子浓度比从原水的 3 : 2 提高到 21 : 1	-	中试规模	[22]
高分离纳滤系统(含 3 个纳滤子系统)	煤化工高盐废水零排放工程反渗透浓水	总硬度、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 平均截留率分别为 99.7%、76.9%、86.0%	-	195 m <sup>3</sup> /h	[23]

可以看出,鉴于溶解性总固体及典型离子的去除难度,浓水处理方面的工作目前主要集中在研究中试阶段,且存在净化效率低、处理成本高等方面的问题,实际应用难度较大。近年来,李长庚等<sup>[24-25]</sup>开发的改良型诱晶软化技术可以有效去除总硬度和部分硫酸盐、溶解性总固体,应用改良型诱晶软化技术处理纳滤浓水开展了初步的研究及工程实践尝试,结果表明该方法可以有效降低纳滤浓水中的总硬度、硫酸盐及溶解性总固体含量(图 3),运行管理简单、处理成本低。后续经进一步优化和完善,可为纳滤浓水的处理处置和资源化利用提供一种新的选择。

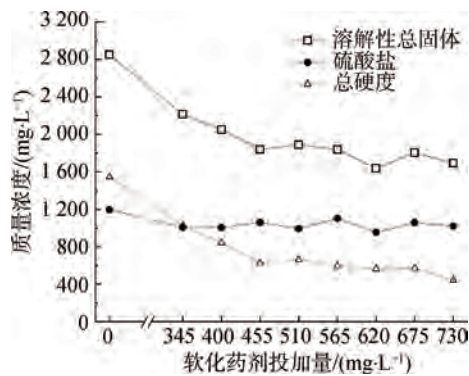


图 3 改良型诱晶软化技术对高硬度、高硫酸盐纳滤浓水的净化效能

Fig. 3 Purification Efficiency of Modified Induced Crystallization Softening Technology for NF Concentrated Water with High Hardness and High Sulfate Characteristics

(2) 去除纳滤浓水中的典型有机物

由于前期纳滤单纯用于强化典型有机物去除的应用较少,目前针对纳滤浓水中有机物尤其是典型有机物去除的研究较少。考虑到浓水中部分新污染物种类及含量较高的情况(图 2),在细化评估其毒

性和生态效应基础上,进行针对性处理。

结合纳滤净化技术浓水水质特征,实现其安全处置及资源化利用,需要基于其水质特性开发针对性净化技术或同步去除多元污染物净化技术。结合前期研究及工程实践进展可以看出,强化去除浓水中溶解性总固体、硫酸盐、总硬度等离子型物质成分去除是技术研发的重点。在此基础上进一步复合天然有机物和微量有毒有害污染物的去除功能可以有效推动纳滤系统浓水的安全处置。

6 结论

(1)我国城镇水厂纳滤净化技术应用逐步受到重视,后期可能会迎来井喷式发展。

(2)水厂纳滤浓水普遍具有成分复杂、危害不明等方面的特性,且受到多种因素影响,需要结合其水质特征进行针对性处理,以满足排放及资源化回用的要求。

(3)随着环保要求的日益严格,纳滤浓水的安全处理及回用可能会成为制约纳滤净化技术在城镇水厂应用的关键因素。

参考文献

[ 1 ] 张平允,殷一辰,周文琪,等. 纳滤膜技术在饮用水深度处理中的应用现状[J]. 净水技术, 2017, 36(10): 23-34. ZHANG P Y, YIN Y C, ZHOU W Q, et al. Application and present situation of nanofiltration (NF) technology in drinking water advanced treatment [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(10): 23-34.

[ 2 ] DENG H. A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater reclamation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122071. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2020. 122071.

[ 3 ] 孙天晓,唐海华,周叶,等. 饮用水厂中深度处理工艺生产废水研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(10): 1-5, 12. SUN T X, TANG H H, ZHOU Y, et al. Study on the wastewater

- of advanced treatment in drinking water plant[J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(10): 1-5, 12.
- [4] 高雪,陈才高,刘海燕,等. 国内代表性纳滤水厂评估指标体系与运行效果分析[J]. *净水技术*, 2022, 41(2): 53-57, 94.
- GAO X, CHEN C G, LIU H Y, et al. Evaluation index system and operation effect analysis of representative nanofiltration waterworks at home[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(2): 53-57, 94.
- [5] 董冰,何爱娜. 市政纳滤饮用水深度处理——张家港第四水厂纳滤膜系统工程实践与经验总结[J]. *城镇供水*, 2022(5): 25-29.
- DONG B, HE A N. Advanced drinking water treatment using nanofiltration-practice and experience summary of Zhangjiagang No.4 drinking water plant expansion project[J]. *City and Town Water Supply*, 2022(5): 25-29.
- [6] 段冬,张增荣,芮旻,等. 纳滤在国内市政给水领域大规模应用前景分析[J]. *给水排水*, 2022, 58(3): 1-5.
- DUAN D, ZHANG Z R, RUI M, et al. Analysis on the application prospect of nanofiltration in domestic municipal water supply field[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2022, 58(3): 1-5.
- [7] JIA T Z, RONG M Y, CHEN C T, et al. Recent advances in nanofiltration-based hybrid processes [J]. *Desalination*, 2023, 565: 116852. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116852.
- [8] WANG S C, LI L, YU S L, et al. A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: Mechanisms, impact factors and the influence of organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126722. DOI:10.1016/j.cej.2020.126722.
- [9] LIU Y L, CEN Q H, FAN K M, et al. Enhancing nanofiltration membrane selectivity between mineral salts and organic pollutants by sulfonic acid functionalization for drinking water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 693: 122358. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122358.
- [10] JADHAV S V, MARATHE K, RATHOD V. A pilot scale concurrent removal of fluoride, arsenic, sulfate and nitrate by using nanofiltration: Competing ion interaction and modelling approach[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 13: 153-167. DOI:10.1016/j.jwpe.2016.04.008.
- [11] LI C G, LIU C, XU W H, et al. Formation mechanisms and supervisory prediction of scaling in water supply pipelines: A review [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118922. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118922.
- [12] YU W, SONG D H, LI A M, et al. Control of gypsum-dominated scaling in reverse osmosis system using carboxymethyl cellulose [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 20-30. DOI:10.1016/j.memsci.2019.01.053.
- [13] 解道雷,李天国,徐晓军,等. 反渗透阻垢剂的合成、应用及机理研究进展 [J]. *材料导报*, 2016, 30(23): 29-37.
- XIE D L, LI T G, XU X J, et al. Syntheses, applications and mechanism of reverse osmosis scale inhibitors [J]. *Materials Reports*, 2016, 30(23): 29-37.
- [14] FRIDMAN-BISHOP N, TANKUS K A, FREGER V. Permeation mechanism and interplay between ions in nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 449-458. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.050.
- [15] LI S, WANG X, GUO Y Y, et al. Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130171. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130171.
- [16] MUTKE X A M, TAVICHAIYUTH K, DREES F, et al. Oxidation of the nitrogen-free phosphonate antiscalants HEDP and PBTC in reverse osmosis concentrates: Reaction kinetics and degradation rate [J]. *Water Research*, 2023, 233: 119571. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119571.
- [17] YU W, SONG D, CHEN W, et al. Antiscalants in RO membrane scaling control [J]. *Water Research*, 2020, 183: 115985. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115985.
- [18] 乔沐阳,李星,于海宽,等. 石灰软化/超滤组合工艺处理高硬度纳滤浓水 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(19): 33-39.
- QIAO M Y, LI X, YU H K, et al. Treatment of nanofiltration concentrate by combined process of lime softening/ultrafiltration [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(19): 33-39.
- [19] TANG X B, HU L F, ZHANG Y X, et al. Sulfate and divalent cations recovery from municipal nanofiltration concentrate using two-step ion exchange membrane electrolysis [J]. *Desalination*, 2022, 541: 116055. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116055.
- [20] 季宏飞,李志猛,陈金明,等. 电渗析技术在电镀废水零排放方面的应用研究 [J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(9): 64-68.
- JI H F, LI Z M, CHEN J M, et al. Application of electro dialysis technology in zero discharge of electroplating wastewater [J]. *Plating & Finishing*, 2023, 45(9): 64-68.
- [21] 岳丽芳,王春慧,韩一杰,等. 钢铁企业浓盐水处理回用工程实例 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(22): 156-159.
- YUE L F, WANG C H, HAN Y J, et al. Brine treatment and reuse project of an iron and steel enterprise[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(22): 156-159.
- [22] 杭晓风,窦卫军,陈向荣,等. 纳滤—电渗析处理纤维染色废水反渗透浓水研究 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(1): 84-88.
- HANG X F, DOU W J, CHEN X R, et al. Study on the nanofiltration-electrodialysis in the treatment of concentrated water from reverse osmosis of fiber dyeing wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(1): 84-88.
- [23] 赛世杰,李买军,党平,等. 高分子纳滤系统在煤化工高盐废水零排放中的应用 [J]. *环境工程*, 2021, 39(7): 173-178.

(下转第19页)



- and constructed wetland [J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2022, 41(4): 96–102.
- [53] WANG X O, TIAN Y M, LIU H, et al. Effects of influent COD/TN ratio on nitrogen removal in integrated constructed wetland-microbial fuel cell systems [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 492–495. DOI:10.1016/j.biortech.2018.09.039.
- [54] ZHANG K, YANG S Q, LUO H B, et al. Enhancement of nitrogen removal and energy recovery from low C/N ratio sewage by multi-electrode electrochemical technology and tidal flow via siphon aeration [J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134376. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134376.
- [55] 秦歌, 陈婧, 余仁栋, 等. 人工湿地-微生物燃料电池对高碳氮废水的强化净化和产电研究 [J]. *湿地科学与管理*, 2021, 17(4): 12–17.
- QIN G, CHEN J, YU R D, et al. Enhanced nitrogen removal and electricity generation efficiency by constructed wetland-microbial fuel cell [J]. *Wetland Science & Management*, 2021, 17(4): 12–17.
- [56] TAO M N, KONG Y, JING Z Q, et al. Denitrification performance, bioelectricity generation and microbial response in microbial fuel cell-Constructed wetland treating carbon constraint wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127902. DOI:10.1016/j.biortech.2022.127902.
- [57] TAO M N, JING Z Q, TAO Z K, et al. Improvements of nitrogen removal and electricity generation in microbial fuel cell-constructed wetland with extra corncob for carbon-limited wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 297: 126639. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126639.
- [58] ZHANG K, YANG S Q, WANG W, et al. Bioelectrochemical processes and cellulosic carbon source enhance the autotrophic and heterotrophic denitrification of low C/N ratio wastewater in tidal flow constructed wetland—Microbial fuel cells [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132368. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.132368.
- [59] CUI X J, ZHANG M P, DING Y J, et al. Enhanced nitrogen removal via iron-carbon micro-electrolysis in surface flow constructed wetlands: Selecting activated carbon or biochar? [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152800. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.152800.
- [60] FAN X, LI J, HE L, et al. Co-occurrence of autotrophic and heterotrophic denitrification in electrolysis assisted constructed wetland packing with coconut fiber as solid carbon source [J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134762. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134762.
- [61] GUSTAVO S C, NAIRA D, GABRIELE P, et al. Hybrid constructed wetlands integrated with microbial fuel cells and reactive bed filter for wastewater treatment and bioelectricity generation [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(15): 22223–22236.
- [62] GAO Y, YAN C, WEI R Q, et al. Photovoltaic electrolysis improves nitrogen and phosphorus removals of biochar-amended constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2019, 138: 71–78. DOI:10.1016/j.ecoleng.2019.07.004.
- [63] 许明, 谢忱, 刘伟京, 等. 组合湿地处理化工园区污水处理厂尾水工程示范 [J]. *给水排水*, 2019, 55(2): 75–81.
- XU M, XIE C, LIU W J, et al. Project example of chemical industrial park wastewater treatment plant tail water treatment through combined wetland [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2019, 55(2): 75–81.
- [64] 郭治东, 陈冠宇, 赵世勋. 生态型景观—人工湿地深度处理城市二级污水处理厂出水的工程应用 [J]. *铁道标准设计*, 2021, 65(4): 155–159.
- GUO Z D, CHEN G Y, ZHAO S X. Application of advanced treatment of urban secondary sewage treatment plant outflow by ecological landscape-constructed wetland [J]. *Railway Standard Design*, 2021, 65(4): 155–159.

## (上接第8页)

- SAI S J, LI M J, DANG P, et al. Application of high separation nanofiltration process in zero discharge of high salt wastewater from coal chemical industry [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(7): 173–178.
- [24] 李长庚, 刘成, 武海霞, 等. 结晶软化技术对地表水中总硬度的去除效能及应用 [J]. *净水技术*, 2021, 40(12): 44–50.
- LI C G, LIU C, WU H X, et al. Efficiency and application of crystal softening technology in total hardness removal in surface water [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(12): 44–50.
- [25] 李长庚, 刘成, 曹振桦, 等. 改良型诱晶软化技术对污水厂尾水结垢控制的效果 [J]. *净水技术*, 2023, 42(10): 87–94, 104.
- LI C G, LIU C, CAO Z H, et al. Effect of modified induced crystallization softening technology on scaling control for WWTP tailwater [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(10): 87–94, 104.