

技术总结

臭氧对陶瓷膜去除地表水中有机物的影响研究

宋亚丽^{1,2}, 王贺¹, 朱文芳¹, 汪华¹, 陈珂波¹

(1. 浙江科技学院 土木与建筑工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江科技学院 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 采用臭氧氧化技术改善陶瓷膜对钱塘江原水的处理效果, 基于臭氧对膜出水中有机物的氧化作用, 探讨不同的臭氧投加方式对陶瓷膜过滤特性的影响。结果表明, 臭氧可较好地去除有机物, 提高膜过滤通量。当臭氧投加量为 5 mg/L 时, 对 DOC 和 UV_{254} 的去除率可由未投加臭氧时的 34% 和 22.5% 提高到 44.6% 和 40%; 臭氧可有效提高陶瓷膜的膜通量, 且随臭氧投加量的增加而逐步提高, 臭氧投加量为 5 mg/L 时, 膜比通量较未投加臭氧时提高了 18.3%; 膜的化学清洗液的分析结果表明, 臭氧氧化了污染陶瓷膜的一些有机物质, 从而减少了膜污染, 提高了膜通量。

关键词: 地表水; 臭氧; 陶瓷膜; 膜通量; 有机物; 化学清洗

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0045-05

Effect of Ozone on Organic Matter Removal in Surface Water Using Ceramic Membrane

SONG Ya-li^{1,2}, WANG He¹, ZHU Wen-fang¹, WANG Hua¹, CHEN Ke-bo¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Ozone was adopted to improve the treatment of Qiantang River surface water by ceramic ultrafiltration membrane. The effect of ozonation of organic matters on the membrane filtration was investigated. The results showed that ozone could effectively improve the organic matters removal and the membrane performance. The removal of organic matters indexed by DOC and UV_{254} of permeate without ozone were 34% and 22.5%, respectively, and were increased to 44.6% and 40% after 5 mg/L ozone was added. Ozone could effectively enhance membrane flux along with the increase of ozone dosage. When 5 mg/L ozone was added, membrane specific flux was 18.3% higher than that without ozone. Analysis of chemical cleaning solution showed that ozone oxidized some organic matter that the membrane retained, and subsequently reduced membrane fouling and increased membrane flux.

Key words: surface water; ozone; ceramic membrane; membrane flux; organic matter; chemical cleaning

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(LY16E080007); 浙江省公益技术研究社会发展项目(2016C33102); 国家自然科学基金资助项目(51208469); 浙江科技学院研究生创新基金资助项目(2017YTSK014)

近年来,随着膜技术的不断发展及制膜成本的逐渐降低,膜分离在饮用水处理中的应用逐渐增多。然而,膜技术应用于水处理中普遍存在膜污染问题^[1-2]。研究表明,超滤膜处理地表水的过程中膜污染主要是由天然有机物(NOM)导致的^[3-4],因而去除NOM是减缓膜污染的有效手段之一。臭氧氧化与膜联用技术日益获得研究者的广泛关注,一方面,臭氧可有效分解污染膜的NOM^[5],另一方面,臭氧氧化可进一步改善膜出水水质^[6]。然而,由于臭氧的强氧化性,导致其与有机膜联用时易破坏膜,缩短膜的使用寿命,如采用无机膜则可避免这一问题。其中,无机陶瓷膜由于其机械强度高、化学稳定性好等优点,在水处理中日益受到关注^[7-8]。

研究表明,臭氧/陶瓷膜联用技术可有效缓解膜污染,改善出水水质^[9]。Chen等研究发现,陶瓷膜通量下降到初始膜通量的60%时投加臭氧可将膜通量提高到98%^[10]。Geno等采用预臭氧氧化与陶瓷膜联用处理二级生化出水,臭氧投量为4 mg/L时,陶瓷膜可获得170 L/(m²·h)的稳定膜通量,这主要是由于臭氧有效降解了导致膜主要污染的胶体态NOM^[11]。研究还发现,臭氧可改变NOM的结构和性质,从而有效降低膜污染^[12]。

笔者以钱塘江原水为研究对象,采用臭氧/陶瓷膜处理地表原水,考察组合工艺对有机物的去除效果,并采用在线通入臭氧和臭氧+水反冲洗方式,探讨臭氧投加方式对陶瓷膜过滤特性的影响,以期为臭氧/陶瓷膜联用工艺提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 臭氧化试验

以纯氧为气源,采用COD-AD-01型臭氧发生器制备臭氧,氧气流量为600 mL/min,臭氧产量为19.5 mg/min,产生的臭氧通过水射器注入膜组件。通入膜中的臭氧浓度分别为1、3、5 mg/L。

1.2 膜过滤过程

以钱塘江原水为研究对象,试验期间原水浊度为23.3~29.0 NTU、pH值为7.05~7.69、UV₂₅₄为0.036~0.060 cm⁻¹、DOC为3.468~4.872 mg/L。试验装置主要包括氧气瓶、臭氧发生器及组件、膜组件及反冲洗装置等,见图1。试验采用截留相对分子质量为30 000的陶瓷膜,膜面积为125 cm²,采用内压式死端过滤。水样经进水泵打入膜组件,操作压力为0.1 MPa,在压力作用下,水样从陶瓷膜的膜

腔内经陶瓷膜孔隙进入到膜的外表面,出水由膜组件内流出并收集。反冲洗则由反冲洗水泵将出水装置中的水打入膜腔内,而后流出、排放。当陶瓷膜过滤到一定程度后,进行化学清洗以恢复膜通量。采用氢氧化钠(pH值=12)和盐酸(pH值=1)作为化学清洗液,依次对陶瓷膜进行循环清洗(每次清洗2 h),以使膜透水通量得以恢复。

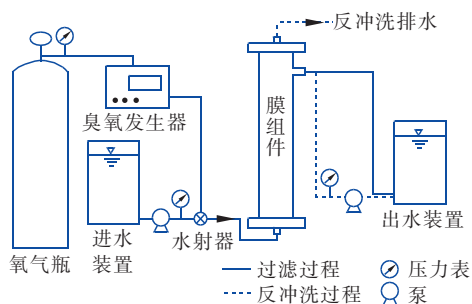


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 分析项目及方法

DOC:水样经0.45 μm滤膜过滤后,采用岛津TOC-V_{CPH}测定仪测定;UV₂₅₄:HACH DR6000多参数分析仪。

2 结果与分析

2.1 臭氧对膜过滤过程中去除有机物的影响

不同臭氧投加量下,陶瓷膜对有机物的去除效果如图2所示。可知,随着臭氧投加量的增加,对DOC和UV₂₅₄的去除率都有显著的提高。未投加臭氧时,陶瓷膜对DOC的去除率为34%;当臭氧投加量为1 mg/L时,对DOC的去除率为34.3%,仅有小幅的提高;当臭氧投加量为3 mg/L时,对DOC的去除率有显著提高,达到44.1%;而臭氧投加量为5 mg/L时,对DOC的去除率较投加3 mg/L臭氧时仅有小幅提高。这是由于臭氧对有机物的矿化程度较低,其主要是将大分子有机物氧化成小分子有机物,故有机物的总量变化较小。臭氧对UV₂₅₄的去除趋势与DOC的去除趋势相类似,且投加臭氧对UV₂₅₄的去除效果要好于DOC。随着臭氧投加量的增加,对UV₂₅₄的去除率从未投加臭氧时的22.5%提高到40%。可见,投加臭氧可以有效提高对有机物的去除率。

研究也显示,臭氧氧化和陶瓷膜过滤能产生协同作用,对水中DOC、UV₂₅₄的去除效果均优于单独陶瓷膜过滤或是单独臭氧氧化^[13]。

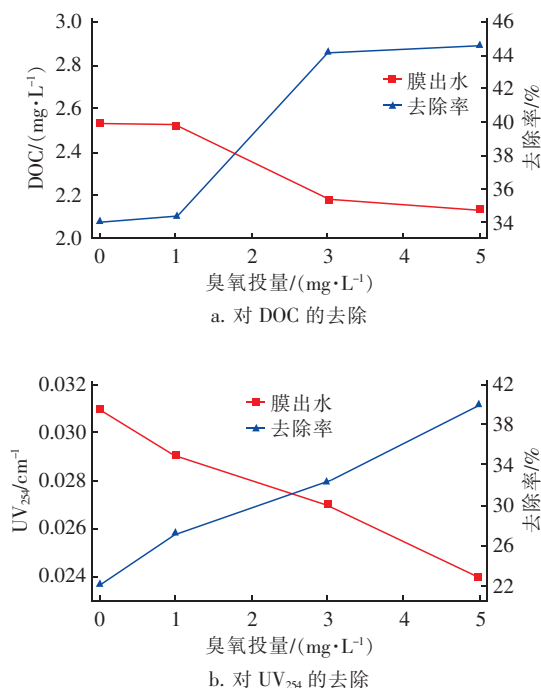


图2 臭氧对陶瓷膜出水中有机物的影响

Fig. 2 Effect of ozone on organic matters in ceramic membrane effluent

2.2 臭氧对膜过滤特性的影响

2.2.1 臭氧对无反洗工况的膜通量的影响

本试验中,采用水样过滤通量与纯水通量的百分比即膜比通量来考察臭氧对膜过滤特性的作用。图3为不同臭氧投量对陶瓷膜膜比通量的影响。可知,臭氧对膜比通量有较大的影响。随着臭氧投量的增加,膜比通量也相应提高。钱塘江原水经陶瓷膜过滤6 h后,膜比通量降至56.7%,而投加1、3、5 mg/L臭氧时,膜比通量分别为60.7%、73.1%和75%。可见,膜通量的提高并不是随着臭氧投量的增加而线性增加,一定的臭氧投量即可有效提高膜通量。

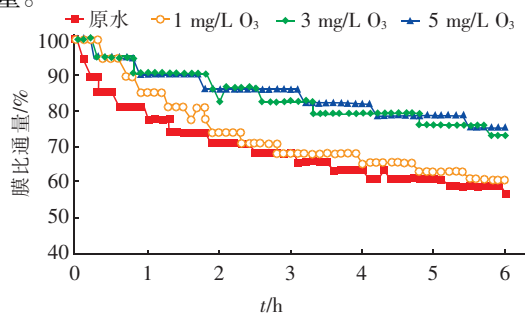


图3 无反洗工况时臭氧投加量对膜比通量的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosage on membrane specific flux without backwashing condition

为进一步探讨臭氧对膜过滤特性的影响,在陶瓷膜过滤中途投加臭氧,结果见图4。可以看出,钱塘江原水经陶瓷膜过滤4 h后,膜比通量下降至73.1%,此时通入臭氧,膜比通量在1 h多的时间内没有变化,过滤6 h,膜比通量下降趋于平缓,最终膜比通量下降至70.4%。这也进一步证明了臭氧对膜通量的促进作用。

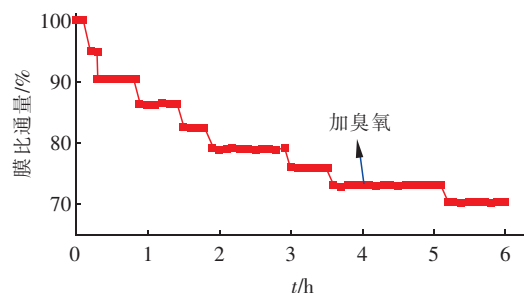


图4 中途投加臭氧对膜比通量的影响

Fig. 4 Effect of adding ozone on membrane specific flux

2.2.2 臭氧对有反冲洗工况的膜通量的影响

在陶瓷膜过滤过程中,每30 min采用水反冲洗1 min。有反洗工况时通入臭氧对陶瓷膜膜比通量的影响见图5。可以看出,陶瓷膜过滤钱塘江原水过程中,经过水的间歇反冲洗,减缓了膜比通量的下降,其值为64.8%;通入臭氧后,膜比通量进一步提高,臭氧投加量为1、3、5 mg/L时,膜比通量分别为76.3%、76.9%和77.8%。与前述无反冲洗工况相比,有反冲洗工况时臭氧对膜比通量的提高效果有所下降,这主要是因为水反冲洗去除了一部分膜表面上的污染物,从而减少了臭氧可去除的部分物质。

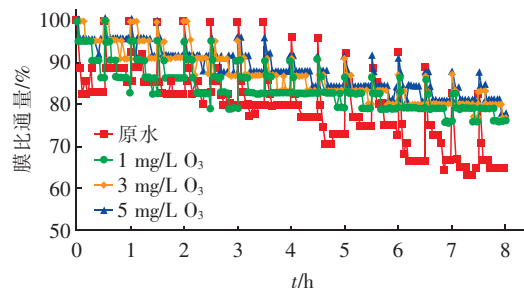


图5 有反洗工况时臭氧投量对膜比通量的影响

Fig. 5 Effect of ozone dosage on membrane specific flux with backwashing condition

2.2.3 臭氧 + 水反冲洗对膜通量的影响

陶瓷膜过滤钱塘江原水过程中,采用单独水反冲洗与臭氧 + 水反冲洗两种方式进行对比研究,考

察臭氧+水反冲洗对膜过滤特性的影响,结果如图6所示。可知,单独水反冲洗时,过滤8 h,膜比通量下降到64.8%,而采用臭氧+水反冲洗方式,膜通量降至69.0%,膜比通量提高了4.2%。过滤初期,臭氧+水反冲洗的效果并不比单独水反冲洗的效果好,但随着过滤的进行,臭氧+水反冲洗的膜比通量下降减缓,而单独水反冲洗的膜比通量下降则较明显。可见,臭氧+水反冲洗模式要好于单独的水反冲洗。臭氧气体在膜表面的扰动及氧化作用有利于缓解膜表面的污染,从而提高膜通量。

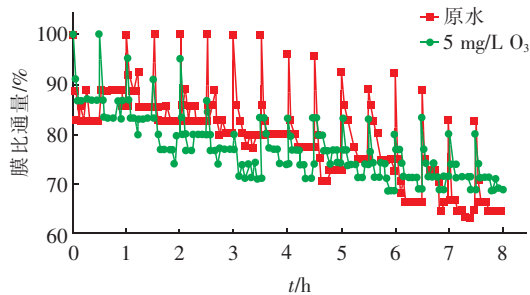


图6 臭氧+水反冲洗对膜比通量的影响

Fig.6 Effect of ozone combined with water backwashing on membrane specific flux

2.3 膜化学清洗效果及清洗液的分析

本试验采用氢氧化钠(pH值=12)和盐酸(pH值=1)作为化学清洗液,依次对陶瓷膜进行循环清洗,每次2 h。清洗效果采用清洗后膜的纯水通量与膜的初始纯水通量的比值即纯水透水率恢复系数来表征。结果表明,不同过滤工况下,陶瓷膜采用上述清洗液进行清洗均可获得很好的纯水恢复通量,其恢复系数在95%以上。

对不同试验工况的膜化学清洗液的有机物含量(清洗液体积皆为300 mL)进行分析,结果如表1所示。不同的臭氧投量下,膜化学清洗液的有机物含量各不相同。总体而言,臭氧投量越高,膜化学清洗液中有机物含量相对越低。原水直接过膜工况的清洗液中DOC和 UV_{254} 的含量分别为8.326 mg/L和0.165 cm^{-1} ,而臭氧投量为1和3 mg/L时,DOC的含量分别为7.784和6.854 mg/L, UV_{254} 含量分别为0.102和0.087 cm^{-1} 。可见,陶瓷膜过滤过程中通入臭氧可有效减缓膜的化学污染,从而使膜过滤通量得以提高。钱塘江原水中有机物(以DOC表示)的分子质量主要集中在<1 ku和10~30 ku范围内,经臭氧氧化后10~30 ku的有机物被较多地分

解成小分子有机物,有机物的矿化度较低^[14]。研究发现,臭氧对有机物的分子组成和结构的改变影响了膜过滤各阻力,进而使膜阻力得以降低,提高了膜透水通量^[15]。对臭氧氧化后的膜表面进行电镜扫描发现,投加臭氧后,膜表面沉积物的尺寸较大且松散,而大尺寸松散的膜表面沉积物利于膜过滤阻力的降低,从而使膜通量得以提高^[5,15]。

表1 不同臭氧投加量下膜化学清洗液的有机物含量

Tab.1 Organic matter content in chemical cleaning solution with different ozone dosage

项 目	DOC/(mg·L ⁻¹)			UV ₂₅₄ /cm ⁻¹		
	碱洗液	酸洗液	总计	碱洗液	酸洗液	总计
原水	3.755	4.571	8.326	0.091	0.074	0.165
1 mg/L O ₃	3.616	4.168	7.784	0.028	0.074	0.102
3 mg/L O ₃	3.783	3.071	6.854	0.024	0.063	0.087
5 mg/L O ₃	3.231	3.872	7.103	0.025	0.069	0.094

3 结论

① 陶瓷膜过滤钱塘江原水过程中通入不同浓度臭氧,对有机物的去除率有较明显的提高,臭氧浓度从1 mg/L提高到5 mg/L时,对DOC的去除率从未投加臭氧时的34%提高到44.6%, UV_{254} 去除率则从未投加臭氧时的22.5%提高到40%。

② 臭氧可有效缓解膜污染。无水反冲洗工况下,投加臭氧浓度较高(如3、5 mg/L)时,膜通量有较大的提高,中途投加臭氧时膜通量的变化也表明了臭氧对膜通量的促进作用;有水反冲洗工况下,臭氧仍能促进膜通量的提高,但由于反冲洗的除污染作用,臭氧提高膜通量的效果较无反冲洗工况时差;投加臭氧的膜反冲洗效果要好于单独的水反冲洗。

③ 采用化学清洗液对陶瓷膜进行化学清洗,膜通量的恢复率可达到95%以上;化学清洗液中有有机污染物的含量随着臭氧浓度的增加而减少,这主要是由于臭氧氧化了部分污染膜的有机物质。

参考文献:

- [1] Filloux E, Gernjak W, Gallard H, et al. Investigating the relative contribution of colloidal and soluble fractions of secondary effluent organic matter to the irreversible fouling of MF and UF hollow fibre membranes[J]. Sep Purif Technol, 2016, 170: 109–115.
- [2] Ding Q, Yamamura H, Murata N, et al. Characteristics of meso-particles formed in coagulation process causing irreversible membrane fouling in the coagulation-

- microfiltration water treatment [J]. *Water Res*, 2016, 101:127–136.
- [3] Bai L M, Liang H, Crittenden J, *et al.* Surface modification of UF membranes with functionalized MWCNTs to control membrane fouling by NOM fractions [J]. *J Membr Sci*, 2015, 492:400–411.
- [4] Kennedy M D, Kamanyi J, Heijman B G J, *et al.* Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size [J]. *Desalination*, 2008, 220(1/3): 200–213.
- [5] You S H, Tseng D H, Hsu W C. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation [J]. *Desalination*, 2007, 202(1/3): 224–230.
- [6] Song Y L, Dong B Z, Gao N Y, *et al.* Huangpu River water treatment by microfiltration with ozone pretreatment [J]. *Desalination*, 2010, 250(1): 71–75.
- [7] Mouiya M, Abourriche A, Bouazizi A, *et al.* Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment [J]. *Desalination*, 2018, 427:42–50.
- [8] Rasouli Y, Abbasi M, Hashemifard S A. Investigation of in-line coagulation – MF hybrid process for oily wastewater treatment by using novel ceramic membranes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161:545–559.
- [9] Wei D Q, Tao Y, Zhang Z H, *et al.* Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters [J]. *Chem Eng J*, 2016, 294:157–166.
- [10] Chen C J, Fang P Y, Chen K C. Permeate flux recovery of ceramic membrane using TiO_2 with catalytic ozonation [J]. *Ceramics International*, 2017, 43:758–764.
- [11] Geno L S, Liu L. Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent [J]. *Water Res*, 2009, 43(7):2020–2028.
- [12] Karnik B S, Davies S H R, Chen K C, *et al.* Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes [J]. *Water Res*, 2005, 39(4):728–734.
- [13] Alpatova A L, Davies S H, Masten S J. Hybrid ozonation-ceramic membrane filtration of surface waters: The effect of water characteristics on permeate flux and the removal of DBP precursors, dicloxacillin and cetazidime [J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 107:179–186.
- [14] 宋亚丽, 陈珂波, 朱文芳, 等. 臭氧对超滤膜处理钱塘江水中有机物的影响研究 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(4):362–366, 374.
Song Yali, Chen Kebo, Zhu Wenfang, *et al.* Effect of ozone on organic matter in raw water of Qiantang River during ultrafiltration process [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(4):362–366, 374 (in Chinese).
- [15] 宋亚丽, 董秉直, 高乃云, 等. 预臭氧氧化对 MF 膜处理黄浦江水的影响研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1391–1396.
Song Yali, Dong Bingzhi, Gao Naiyun, *et al.* Effect of preozonation on microfiltration for Huangpu River [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1391–1396 (in Chinese).



作者简介:宋亚丽(1974—),女,吉林公主岭人,博士,教授,主要研究方向为微污染水源水的处理。

E-mail: yali_song@sina.com

收稿日期:2018-12-14