

臭氧组合技术对给水处理低压膜污染控制研究进展

刘文琛¹, 周伟伟^{1,2}, 成小翔¹, 孙文秀¹, 贾瑞宝³, 巩文杰⁴, 武道吉¹

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东城市建设职业学院 市政与设备工程系, 山东 济南 250103; 3. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250100; 4. 济宁市梁济运河管理处, 山东 济宁 272000)

摘要: 目前,以微滤和超滤为代表的低压膜过滤技术在饮用水处理中应用广泛,但普遍存在的膜污染问题仍然制约其进一步发展。作为缓解膜污染的有效手段之一,臭氧氧化及其组合技术在低压膜污染控制中得到了广泛应用。总结了臭氧氧化及其组合技术(臭氧催化氧化、臭氧/双氧水、臭氧/吸附和臭氧/混凝技术)在饮用水处理中膜污染缓解方面的研究进展,分析了以臭氧为核心的组合技术对天然有机物为主的各类膜污染物的去除效能与作用机制,最后对各种组合技术的发展与应用前景进行了总结和展望。

关键词: 臭氧氧化; 膜污染; 饮用水处理; 低压膜过滤技术

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)08-0044-06

Research Progress on Fouling Control of Low-pressure Membrane in Drinking Water Treatment by Ozonation Combination Technology

LIU Wen-chen¹, ZHOU Wei-wei^{1,2}, CHENG Xiao-xiang¹, SUN Wen-xiu¹,
JIA Rui-bao³, GONG Wen-jie⁴, WU Dao-ji¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Department of Municipal and Equipment Engineering, Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China; 3. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250100, China; 4. Department of Liangji Canal in Jining, Jining 272000, China)

Abstract: Low-pressure membrane filtration represented by microfiltration and ultrafiltration is widely applied in drinking water treatment. However, membrane fouling during operation still restricts its further development. As one of the effective methods for mitigating membrane fouling, ozone oxidation and its combination technologies have been widely used in low-pressure membrane fouling control. This paper summarized the latest research progress on ozone oxidation and its combination technology including ozone catalytic oxidation, ozone/hydrogen peroxide, ozone/adsorption and ozone/coagulation for membrane fouling mitigation in drinking water treatment, and analyzed the removal efficiency and mechanism of various membrane fouling substance which were mainly natural organic matter. Finally, the development and application prospects of various combination technologies were illustrated as well.

Key words: ozone oxidation; membrane fouling; drinking water treatment; low-pressure membrane filtration

以微滤和超滤为代表的低压膜过滤技术可以在较低压力(低于 50 ~ 100 kPa)下高效去除水中悬浮颗粒、胶体、病毒和部分天然有机物(NOM)等,在饮用水水质安全保障中发挥着重要的屏障作用。尽管低压膜具有优异的截留特性,但在实际运行中存在的膜污染问题仍然制约其进一步推广应用。在众多污染物中,NOM 被认为是最主要的低压膜污染物之一。NOM 广泛存在于自然水体中,是一种复杂的有机混合物,包括腐殖质、多糖、蛋白质、多肽、氨基酸、脂肪酸和小型亲水酸等物质^[1]。研究表明,腐殖酸在膜表面的吸附和沉积会引起严重的膜污染^[2]。膜的性质、操作条件和溶液化学性质等因素也会影响 NOM 和膜表面之间的相互作用,因此膜污染的影响体系较为复杂。

膜前预处理是缓解膜污染、提升 NOM 去除效率的重要手段,包含氧化、混凝、吸附等方法^[1],其中以臭氧为代表的氧化预处理技术研究与应用较为广泛。臭氧具有极强的氧化性能,在碱性溶液中氧化还原电位可达 2.07 V。其氧化途径可以分为两种,一种是通过臭氧分子直接氧化,另一种是通过臭氧分解产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进行间接氧化,后者可以更有效地去除水中的溶解性有机物(DOC)。近年来,臭氧氧化在低压膜污染控制中得到了广泛应用,以臭氧为核心的组合技术在膜污染控制中也发挥着重要作用,包括臭氧催化氧化、臭氧/双氧水、臭氧/吸附、臭氧/混凝等。

1 单独臭氧氧化技术

单独臭氧氧化技术在缓解低压膜污染方面受到了广泛关注,但关于其对膜污染的缓解效果研究结论尚未统一。综合目前的研究发现,单独臭氧氧化对膜污染的缓解效果主要与原水水质、水力条件、膜孔径/截留分子量、臭氧投加量和投加方式等因素有关^[3]。

表 1 总结了近年来单独臭氧氧化技术用于膜污染缓解的相关研究成果^[2-8]。Winter 等^[3]采用臭氧预氧化控制膜污染时发现,膜截留分子量大小对膜污染缓解效果影响显著,臭氧预氧化对于截留分子量较大(50 和 150 ku)的膜污染控制效果要优于截留分子量较小(1 ku)的膜,这可能是由于试

验采用的臭氧投加量不足以完全矿化低分子量有机物,导致这部分物质难以通过较小截留分子质量的膜;Moslemi 等^[5]探究了在不同试验条件下臭氧原位氧化对膜污染的缓解效果,发现截留分子量较小(1 ku)的膜的污染情况得到了有效缓解,这是因为较小的截留分子量使臭氧有充足的时间与 NOM 反应。对比分析结果显示,Winter 和 Moslemi 的研究结论差异可能是由于氧化方式不同引起的。Wei 等^[7-8]分别研究了臭氧预氧化和臭氧原位氧化对胞外有机物(EOM)引起的膜污染的控制效果,发现两者均能缓解由 EOM 造成的可逆污染,其中,臭氧预氧化能够将原水中部分大分子有机物(≥ 20 ku)降解为小分子亲水性物质(5 ~ 10 ku),从而加重了不可逆膜污染;而臭氧原位氧化的降解效果更为彻底,可以将水中大分子有机物氧化成分子量更小的有机物质(350 ~ 1 000 u),仅引起较轻的不可逆污染。由此可见,相比于预氧化,原位氧化可以使臭氧和污染物反应更加充分,在实际应用时原位氧化可省掉预氧化单元,从而节省了占地面积,但对膜材料的要求较高^[9]。Song 等^[10]对比了不同臭氧投加量对膜污染缓解的影响,发现较低浓度的臭氧(1 和 2 mg/L)能有效控制膜污染,而较高浓度的臭氧(臭氧预氧化为 10 mg/L,原位臭氧氧化分别为 4 和 10 mg/L)则会使膜污染加剧,这主要是因为高浓度的臭氧会使原水中的蛋白质折叠并聚集在膜表面,从而堵塞了膜孔。Cheng 等^[2]对比研究了臭氧预氧化对不同种类有机物引起的膜污染的缓解效果,发现在 0.5 ~ 4.0 mg/L 臭氧投加量下,腐殖酸(HA)和海藻酸钠(SA)引起的膜污染得到有效缓解,但对牛血清蛋白(BSA)污染的缓解效果并不显著。

现阶段的研究^[5,11]表明,臭氧可以有效氧化分解引起膜污染的大分子有机物(如生物聚合物等),并将其降解为不易造成膜污染的小分子物质,从而减少污染物在膜表面的累积,达到缓解膜污染的目的。但单独臭氧氧化对膜污染的缓解效果具有不确定性,还会受到原水水质以及膜自身特性的影响,无法始终保持高效率运行,因此以臭氧为核心的组合技术开始引起人们的关注。

表1 臭氧氧化对低压膜污染的影响

Tab.1 Effect of ozonation on low-pressure membrane fouling

项目	原水有机物浓度/(mg·L ⁻¹)	臭氧投加量	膜孔径/截留分子质量	膜污染情况
河水	DOC:4	2.0~2.5 mg/L	60 nm	延长了1倍的膜运行时间
实验室配水	DOC:5	2 mgO ₃ /mgDOC	1,8,50和150 ku	缓解71%~92%的膜污染
实验室配水	TOC:0,1,5,10	0.25,0.5,1.0和1.5 mg/min (进气时长:180 min)	1,5和15 ku	膜通量为初始值的15%~25%
实验室配水	DOC:13.3	1,2,4和10 mg/L	100 nm	高臭氧浓度加重了膜污染
HA,SA,BSA	HA:5;SA:5;BSA:5	1~4 mg/L	60 ku	缓解了由HA和SA引起的膜污染,对BSA的缓解效果不显著
湖水	TOC:3.828~5.802	1~4 mg/L	15,50和150 ku	膜通量提升1.2%~10.2%
湖水	TOC:11.8	1.5,5.5和9.5 g/m ³	5 ku	缓解膜污染
EOM	DOC:1.67	2,5,10和15 mg/L	60 nm	缓解膜污染,TMP降低21%~63%
EOM	DOC:1.67	0.5,1,2和5 mg/L	60 nm	缓解膜污染,TMP降低35%~78%

2 臭氧组合技术

2.1 臭氧催化氧化技术

臭氧催化氧化是近年来水处理领域中比较热门的技术之一,关于臭氧催化氧化在膜污染缓解方面的应用已开展了很多研究。臭氧催化氧化体系采用的非均相催化剂种类繁多。朱云庆^[12]制备了Ce-Ti复合催化超滤膜,发现催化膜可以加速臭氧分解产生·OH,从而提高了污染物去除率,并强化了膜表面有机污染物的氧化分解。Davies等^[13]通过在陶瓷膜表面涂覆Fe、Mn金属氧化物,证实了催化涂层可以显著提高膜过滤性能,同时降低水中消毒副产物前体物的浓度。Wang等^[14]采用TiO₂纳米颗粒作为固相催化剂,构建了臭氧催化氧化-超滤膜反应体系,发现催化剂的投加量是影响臭氧分解生成·OH速率的关键,而且臭氧催化氧化还能提高膜表面污染物的去除率,提升膜通量的恢复效率,从而缓解膜污染。Guo等^[15]将MnO₂-Co₃O₄复合纳米颗粒涂覆在陶瓷膜表面,发现纳米颗粒可以填充膜孔隙使膜表面更为平滑,同时,MnO₂和Co₃O₄之间存在显著的协同作用,对臭氧的催化效果优于单独的MnO₂或Co₃O₄。Byun等^[16]分别采用Mn、Fe和Ti的氧化物对陶瓷膜进行涂覆改性,发现膜通量和膜污染物的去除率与纳米颗粒涂覆的类型和次数有关,其中Mn的氧化物催化效果最优。

臭氧催化机理主要为自由基反应机理和表面配合机理,其中普遍被认可的是自由基反应机理,即臭氧在催化剂表面进行化学吸附并生成活性自由基·OH,与有机分子发生氧化反应,从而缓解膜污染。·OH的氧化还原电位(2.80 V)高于臭氧(2.07

V),与臭氧相比,·OH的反应速度更快且无选择性,能与水中绝大多数物质反应,且与腐殖质的反应效率极高,1 mol的·OH可与腐殖质反应生成0.3 mol的CO₂。也有人提出了表面配合机理,即催化剂通过配位作用吸附有机物,然后被催化剂表面或液相中的氧化剂(O₃、·OH等)氧化分解,不过该机理在臭氧催化氧化用于膜污染缓解的研究中报道较少。

综上所述,臭氧催化氧化是通过催化剂的催化作用促进臭氧分解产生氧化能力更强的·OH,从而加速膜污染物的分解,达到控制膜污染的目的。臭氧催化过程中所选用的催化剂以金属、天然矿物和活性炭等为主,虽然超滤膜对于这些固相催化剂都具有良好的截留作用,但在应用过程中却面临着催化剂流失、回收困难以及成本过高等问题。

2.2 臭氧/双氧水组合技术

在臭氧氧化反应体系中加入双氧水,能够促进臭氧在水中的分解,从而产生更多的·OH,以加速膜污染物的降解。

在纯水体系中,生成1 mol的·OH基团需要消耗1.5 mol的臭氧分子;而在双氧水存在的情况下,生成1 mol的·OH基团仅消耗1 mol的臭氧分子。Zouboulis等^[17]采用臭氧/双氧水与膜组合工艺处理受污染地表水,研究结果表明臭氧和双氧水的联用能有效减缓膜污染,且膜材质和出水水质没有出现显著劣化。由于·OH具有非选择性,这就使得该体系可以更有效地去除水中的DOC。Merle等^[18]提出了臭氧/双氧水/膜反应器组合工艺,将臭氧通入含有一定双氧水的原水中,使臭氧快速生成·OH,

有效缓解了膜污染,并降解了水中的微污染物和溴酸盐。

也有试验表明臭氧/双氧水体系对膜污染缓解效果并不明显。Geluwe 等^[19]研究臭氧和低压膜组合工艺时也发现臭氧投加量相同时,臭氧/双氧水体系对于有机物的去除效果仅略优于单独臭氧体系。有研究发现,臭氧和双氧水的最佳比值在 0.2 ~ 1.0 之间,这个比值主要取决于原水的溶液组成,如溶质类型、浓度和碱度等因素。Van Geluwe 等^[1]研究发现,连续投加双氧水对污染物的去除效果要比单次投加大量双氧水的效果好,且最佳双氧水使用范围为 $(6 \sim 7) \times 10^{-3}$ mol/L。对于臭氧/双氧水技术中双氧水的投加量与投加方式对膜污染缓解效果的影响需要进一步的探索。

2.3 臭氧/混凝组合技术

臭氧/混凝组合技术在膜污染处理方面得到了越来越多的关注与应用。Yu 等^[20]研究了臭氧/混凝技术对超滤膜污染的缓解效果,发现混凝能够降解一些分子质量较大的有机物,而臭氧可以在降解剩余有机物的同时增加亲水性有机物和小分子有机物的比例,从而降低沉积在膜孔中的有机物含量。

大量研究评估了臭氧预氧化对混凝的改善效果,结果普遍表明低剂量的臭氧可以有效提升混凝效果,并提高后续处理过程中胶体、色度、浊度及悬浮颗粒的去除率,过高浓度的臭氧则会增加出水浊度,且臭氧的最佳投加量与原水中腐殖质的电荷密度相关。张锡辉等^[11]对混凝—臭氧/陶瓷膜—活性炭池新型净水工艺进行了中试研究,发现臭氧原位氧化和混凝预处理联合使用可以实现膜污染的原位控制,从而有效缓解膜污染,并提升了出水水质,其中 UV_{254} 去除率达到 65% ~ 95%, COD_{Mn} 去除率高达 70%。

臭氧提高混凝效果的机制如图 1 所示^[21]。有机污染物吸附于胶体及微小颗粒物的表面形成包被,臭氧则会与这部分有机物进行反应,降低有机物分子质量的同时稳定解吸有机涂层,并使得颗粒物的化学特征得以表露,从而促进混凝的进行。值得注意的是,在原水含有大量的 NOM、藻类细胞等污染物的条件下,为了避免臭氧预氧化过程出现问题,有必要对水源水的特性进行具体分析,并确定它们对预氧化过程的影响。此外,还应着重研究臭氧预氧化在饮用水系统中应用的安全性。

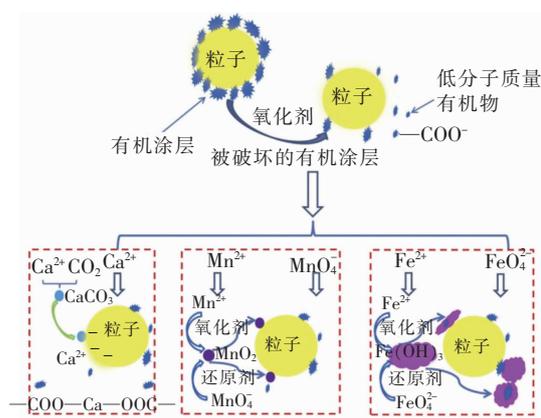


图 1 预氧化提高混凝效果的机理

Fig. 1 Mechanisms of preoxidation to enhance coagulation

2.4 臭氧/吸附组合技术

尽管单独臭氧氧化对膜污染控制起到了一定作用,但研究^[7]表明,臭氧预处理会使出水中小分子有机物的含量增多。臭氧氧化与吸附相结合的方法可以解决以上问题。

Huang 等^[22]采用臭氧和粉末活性炭吸附相结合的技术,发现臭氧能够将水中的大分子有机物氧化成易被活性炭吸附降解的小分子物质,从而有效降低了跨膜压差(TMP),提高了整个臭氧活性炭组合系统的有机物去除率。Treguer 等^[23]研究了臭氧在含活性炭的膜生物反应器中对有机物吸附及降解效果的影响,发现臭氧可以提高有机物的降解效率,并强化膜生物反应器对有机污染物的去除效果。同时,臭氧/活性炭组合技术也可以有效去除水中的微量污染物,但基建投资和运行费用较高。臭氧和吸附联合处理对膜污染的影响机制如图 2 所示。

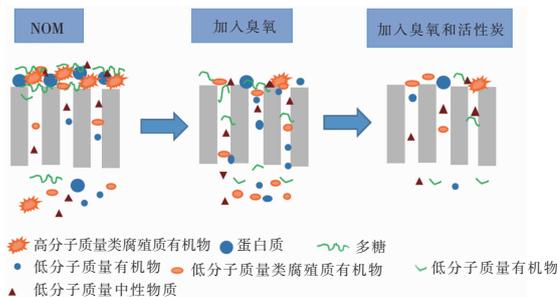


图 2 臭氧和吸附联合处理对膜污染的影响机制

Fig. 2 Mechanisms of combined ozone and adsorption treatment effects on membrane fouling

由图 2 可知,臭氧/吸附组合技术是先通过臭氧预氧化将大分子有机物氧化成小分子产物,再利用吸附剂吸附水中的小分子有机物,协同去除水中的

溶解性有机物,从而减轻滤饼层的形成和膜孔堵塞^[22]。

3 结语

臭氧在膜污染控制中应用广泛,其中,单独臭氧氧化缓解膜污染的效果往往与氧化方式、原水水质、水力条件、臭氧投加量和膜孔/膜截留分子量等因素有关;臭氧催化氧化技术可以加速臭氧分解,提高难降解有机物的去除率,但反应过程复杂,并面临着非均相催化剂的流失问题;臭氧与混凝、吸附等工艺相结合,可以充分发挥各类混凝剂、吸附剂的多重优势,通过协同作用达到膜污染缓解的目的,但对于组合技术中的协同作用机理以及技术应用的可行性仍有待进一步研究。

臭氧及其组合技术在膜污染控制方面还有巨大的研究空间,今后还应在以下几个方面进行更加深入的探讨:①对有机膜而言,投加臭氧可能损伤膜本体材料,加速膜的老化过程,如何避免臭氧氧化对膜材质的负面影响还有待于深入探讨;②在臭氧组合技术中,对于催化剂、吸附剂和混凝剂的选择尤为重要,并需要对组合技术在实际应用中的可行性研究、处理成本进行具体分析;③针对饮用水处理中不同原水的水质特点及膜污染特征,进行臭氧组合工艺的适配与优化,并开发各种类型的组合技术,从而提高膜前预处理对水质的适应能力。

参考文献:

- [1] Van Geluwe S, Braeken L, Van der Bruggen B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review [J]. *Water Res*, 2011, 45(12): 3551 - 3570.
- [2] Cheng X X, Liang H, Ding A, *et al.* Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: Membrane fouling mitigation, prediction and mechanism [J]. *J Membr Sci*, 2016, 505: 15 - 25.
- [3] Winter J, Uhl W, Bérubé P R. Integrated oxidation membrane filtration process - NOM rejection and membrane fouling [J]. *Water Res*, 2016, 104: 418 - 424.
- [4] Zhang X H, Guo J N, Wang L Y, *et al.* In situ, ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment [J]. *Desalination*, 2013, 328: 1 - 7.
- [5] Moslemi M, Davies S H, Masten S J. Hybrid ozonation - ultrafiltration: The formation of bromate in waters containing natural organic matter [J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 125: 202 - 207.
- [6] 李博文, 李响, 周丽, 等. 臭氧陶瓷膜工艺处理微污染原水效果与膜污染研究 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(1): 114 - 117, 122.
Li Bowen, Li Xiang, Zhou Li, *et al.* Study on micro-polluted water treatment by ozone/ceramic membrane and membrane fouling [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(1): 114 - 117, 122 (in Chinese).
- [7] 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.
- [8] Wei D Q, Tao Y, Zhang Z H, *et al.* Effect of in-situ, ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment [J]. *J Membr Sci*, 2016, 498: 116 - 124.
- [9] Xie P C, Ma J, Fang J Y, *et al.* Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 14051 - 14061.
- [10] Song J, Zhang Z H, Tang S Y, *et al.* Does pre-ozonation or, in-situ, ozonation really mitigate the protein-based ceramic membrane fouling in the integrated process of ozonation coupled with ceramic membrane filtration? [J]. *J Membr Sci*, 2018, 548: 254 - 262.
- [11] 张锡辉, 范小江, 韦德权, 等. 臭氧—平板陶瓷膜新型净水工艺中试研究 [J]. *给水排水*, 2014, 40(1): 120 - 124.
Zhang Xihui, Fan Xiaojiang, Wei Dequan, *et al.* Pilot study on new water purification process of ozone - plate ceramic membrane [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(1): 120 - 124 (in Chinese).
- [12] 朱云庆. 臭氧催化功能陶瓷分离膜的制备及其水处理性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
Zhu Yunqing. Preparation of Ceramic Membrane with Catalytic Ozonation Capability and Its Performance in Water Treatment [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [13] Davies S H, Baumann M J, Byun S, *et al.* Fabrication of catalytic ceramic membranes for water filtration [J]. *Water Sci Technol: Water Supply*, 2010, 10(1): 81 - 86.
- [14] Wang Y H, Chen K C, Chen C R. Combined catalytic

- ozonation and membrane system for trihalomethane control[J]. Catal Today,2013,216:261-267.
- [15] Guo Y, Xu B B, Qi F. A novel ceramic membrane coated with $\text{MnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles catalytic ozonation for benzophenone-3 degradation in aqueous solution: Fabrication, characterization and performance[J]. Chem Eng J,2016,287:381-389.
- [16] Byun S, Davies S H, Alpatova A L, *et al.* Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation - membrane filtration: Comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality [J]. Water Res, 2011,45(1):163-170.
- [17] Zouboulis A, Zamboulis D, Szymanska K. Hybrid membrane processes for the treatment of surface water and mitigation of membrane fouling [J]. Sep Purif Technol,2014,137:43-52.
- [18] Merle T, Pronk W, von Gunten U. MEMBRO₃X, a novel combination of a membrane contactor with advanced oxidation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) for simultaneous micropollutant abatement and bromate minimization [J]. Environ Sci Technol Lett,2017,4(5):180-185.
- [19] Geluwe S V, Vinckier C, Braeken L, *et al.* Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry [J]. J Membr Sci,2011,378:128-137.
- [20] Yu W Z, Graham N J D, Fowler G D. Coagulation and oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment: Application of ozone at low dose in submerged membrane tank[J]. Water Res, 2016,95:1-10.
- [21] Xie P C, Chen Y Q, Ma J, *et al.* A mini review of preoxidation to improve coagulation[J]. Chemosphere, 2016,155:550-563.
- [22] Huang W W, Wang L, Zhou W Z, *et al.* Effects of combined ozone and PAC pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms[J]. J Membr Sci,2017,533:378-389.
- [23] Treguer R, Tatin R, Couvert A, *et al.* Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation—Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production [J]. Water Res,2010,44(3):781-788.



作者简介:刘文琛(1994-),男,山东济南人,硕士研究生,研究方向为膜法饮用水处理技术。

E-mail:lucifer1994@163.com

收稿日期:2019-08-18

全面推进水生态环境保护和修复
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园