

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.005

预氧化/超滤组合除锰工艺的膜污染特性

王慧文^{1,2}, 陈卫^{1,2}, 陶辉^{1,2}

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 针对饮用水除锰问题,对比研究了次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO_2)和高锰酸钾(KMnO_4)3种氧化剂预处理后与超滤组合的除锰效果和膜污染特性。结果表明,3种组合工艺均能有效去除 Mn^{2+} ,出水 Mn^{2+} 浓度均在 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,去除率达到99%以上。超滤膜表面的滤饼层是造成膜污染及膜通量快速下降的重要原因之一。扫描电镜(SEM)分析发现,不同氧化剂预处理后膜表面的滤饼层形态有显著不同, KMnO_4 预处理后滤饼层颗粒较大,颗粒间的空隙较为明显;而 ClO_2 和 NaClO 预处理后滤饼层颗粒细小且含量少,颗粒间的空隙不明显,从而形成较为致密的滤饼层。由X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析可知,滤饼层的主要成分是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合物,滤饼层表面含有丰富的表面羟基,其对水中游离的 Mn^{2+} 表现出极强的配位吸附作用。

关键词: 饮用水; 除锰; 超滤; 预氧化; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0022-05

Membrane Fouling Characteristics of Pre-oxidation/Ultrafiltration Combined Process for Manganese Removal

WANG Hui-wen^{1,2}, CHEN Wei^{1,2}, TAO Hui^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In order to remove manganese from drinking water, the effect of ultrafiltration after pretreatment with three oxidants (NaClO , ClO_2 and KMnO_4) on removing manganese and characteristics of membrane fouling were studied. Mn^{2+} could be effectively removed by the three combined processes, and the concentration of Mn^{2+} after ultrafiltration was less than $5\text{ }\mu\text{g/L}$ with the removal efficiency of more than 99%. The filter cake layer on the ultrafiltration membrane surface was one of the important reasons for the membrane fouling and the rapid decrease of membrane flux. It was found by SEM that the morphology of the filter cake layer on the membrane surface was significantly different after pretreatment with different oxidants. The particle size of the filter cake layer after pretreatment of KMnO_4 oxidation was larger, and there was obvious space between the particles. However, size and content of the particles in the filter cake layer after pretreatment with ClO_2 and NaClO were small and low, and the space between

the particles was not obvious, thus forming a relatively dense filter cake layer. According to the analysis of XPS and FT-IR, the main components of the filter cake layer were mixture of Mn^{3+} and Mn^{4+} . The surface of the filter cake layer was rich in hydroxyl groups, which had a strong coordination adsorption effect on the free Mn^{2+} in water.

Key words: drinking water; manganese removal; ultrafiltration; pre-oxidation; membrane fouling

水中锰主要以 Mn^{2+} 形式存在, Mn^{2+} 在水中较稳定, 不易被水中溶解氧氧化, 但出厂水残余的 Mn^{2+} 在输送过程中会被氧化成高价态的颗粒物并沉积在管壁上, 当水力或水质条件变化时, 氧化锰颗粒物从管壁上释放到水中会影响饮用水水质。有案例表明, 出厂水 Mn^{2+} 含量控制在 0.1 mg/L 不能有效控制黄水, 只有当出厂水 Mn^{2+} 均值持续低于 $5 \mu\text{g/L}$ 时^[1], 才能有效控制管网内氧化锰颗粒物的释放问题。同时, Mn^{2+} 亦会促进管网中微生物的生长, 使得水质恶化。水中锰的价态一般可以从 +2 价到 +7 价, 但除 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 以外, 其他价态均不稳定。水处理的主要对象是 Mn^{2+} , Mn^{4+} 常以水合物的胶体粒子以及颗粒态的 MnO_2 存在于水中, 溶解度非常低。水体中锰形态可分为颗粒态、胶体态和溶解态^[2], 其中颗粒态锰可由沉淀和过滤技术去除, 胶体态锰需经过适当的固液分离去除, 而溶解态锰则需要通过预氧化使其转化成不溶性的锰颗粒物^[3], 再通过后续沉淀和过滤去除。

近年来超滤技术在饮用水处理中得到了广泛应用, Choo 等人^[4]的研究表明, Mn^{2+} 氧化后会在膜表面形成滤饼层污染; 潘少林等人^[5]的研究表明, 在超滤前进行 KMnO_4 预氧化, 能显著提高膜出水水质。笔者将水厂中常用的 3 种氧化剂 (NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4) 预处理技术分别与超滤组合, 考察组合工艺的除锰效果和膜污染特性, 以期预氧化/超滤组合除锰技术的工程应用提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验用含锰水样及装置

采用活性炭吸附去除自来水中的余氯, 并通入二氧化碳吹脱氧气, 加入分析纯硫酸锰, 配制成 $50 \mu\text{g/L}$ 的含锰水样。

试验采用非连续流预氧化/超滤组合工艺装置, 见图 1。主要组成: 恒温磁力搅拌器、自动传送数据的电子分析天平、高纯氮气瓶、超滤杯、计算机。选用截留分子质量为 30 ku 的 PES 平板式超滤膜。

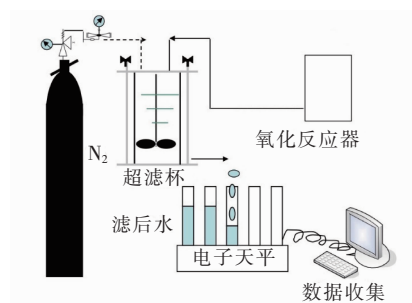


图1 试验装置

Fig. 1 Diagram of experimental setup

1.2 检测项目与方法

采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定锰浓度; 采用扫描电镜能谱仪 (SEM) 分析膜污染物表面形态; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析膜污染物的价态和相对含量; 采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析膜污染物的表面官能团; 膜表面污染情况采用膜通量衰减变化表征。

2 结果与讨论

2.1 预氧化/超滤组合工艺的除锰效能

分别采用 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 预氧化试验原水, 然后再与超滤组合, 考察组合工艺的除锰效果。预氧化条件: 氧化时间为 10 min , 水温为 $10 \sim 15^\circ\text{C}$, pH 值为 8, 通过改变氧化剂投加量来考察除锰效果。经 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 预氧化后, Mn^{2+} 浓度分别可降至 13.5 、 15.6 、 $26.4 \mu\text{g/L}$, 最高去除率分别为 73.0% 、 68.8% 和 47.2% , 出水 Mn^{2+} 浓度均不能有效控制在 $5 \mu\text{g/L}$ 以下。组合工艺对 Mn^{2+} 的去除效果见图 2。 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 预氧化分别与超滤组合后出水 Mn^{2+} 浓度分别下降至 0.103 、 0.036 和 $0.003 \mu\text{g/L}$, 最高去除率分别可以达到 99.79% 、 99.92% 和 99.99% , 除锰效果均十分显著, 去除率相比单纯的预氧化大大提高, 且 Mn^{2+} 浓度能降至 $5 \mu\text{g/L}$ 以下, Mn^{2+} 氧化生成胶体态锰后容易被超滤去除^[2]。 KMnO_4 预氧化/超滤组合工艺出水 Mn^{2+} 浓度随氧化剂投加量的增加先降后升, 表

明过量的 KMnO_4 会与已生成的 MnO_2 反应, Mn^{2+} 被重新释放而造成 Mn^{2+} 去除率下降^[6]。另外, 在试验 pH 值为 8 的条件下, Mn^{2+} 易生成胶体态水合 MnO_2 且能够再吸附水中的 Mn^{2+} , 有利于超滤去除。

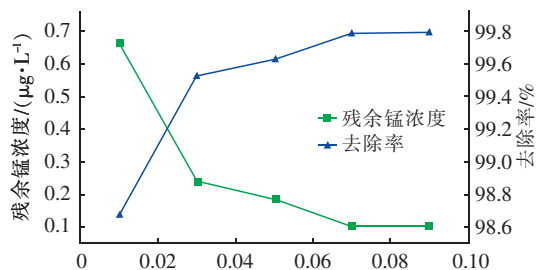
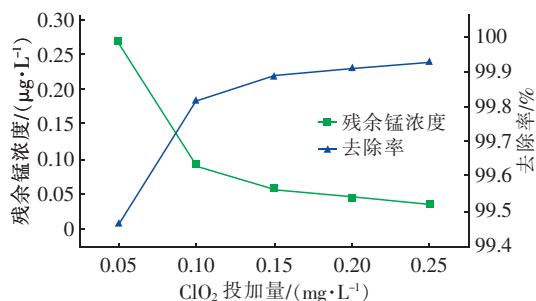
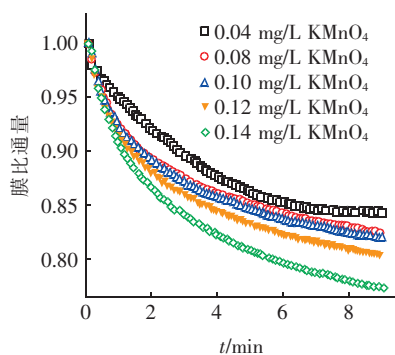
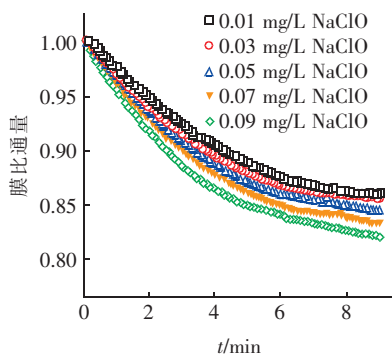
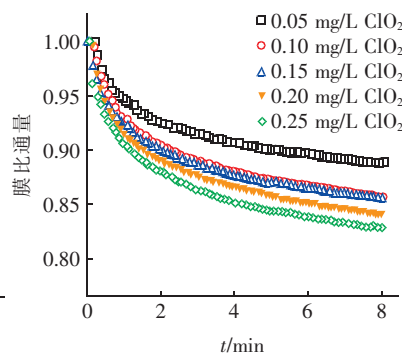
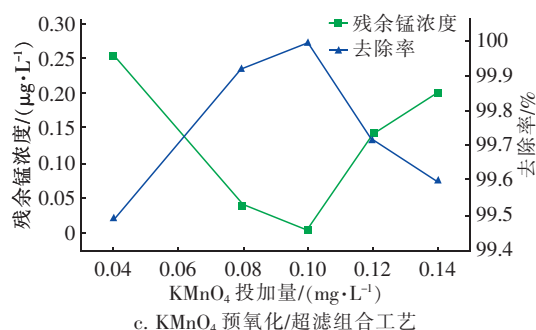
a. NaClO 预氧化/超滤组合工艺b. ClO_2 预氧化/超滤组合工艺a. KMnO_4 预氧化b. NaClO 预氧化c. ClO_2 预氧化

图3 膜比通量的变化

Fig. 3 Change of specific flux of membrane

采用 NaClO 预氧化的膜比通量变化相对缓慢, 且随 NaClO 投量的增加变化不明显, 这与其产生的胶体态锰颗粒小、含量低且多为层状结构有关, 膜比通量变化主要是由胶体态锰引起的, 而且通过 XPS 分析可知, 该胶体态锰为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合物, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 值为 0.45。 ClO_2 预氧化/超滤组合工艺除锰过程中产生的胶体态锰形成致密的滤饼层, 胶体态锰颗粒粒径小, 相互之间连接紧密, 所以在过滤初期膜比通量就有明显下降趋势, 这与预氧化后产生的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 有着密切关系。 KMnO_4 预氧化/

c. KMnO_4 预氧化/超滤组合工艺图2 预氧化/超滤组合工艺对 Mn^{2+} 的去除效果Fig. 2 Removal effect of Mn^{2+} by pre-oxidation/ultrafiltration combined process

2.2 超滤膜污染

2.2.1 膜通量衰减变化特征

膜比通量 (J/J_0) 可以表征膜污染程度, 其中, J_0 为纯水通量, J 为运行过程中的膜通量。试验过程中, 膜比通量随时间的变化见图 3。不同氧化剂与超滤组合产生的膜污染程度有差异, 采用 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 预氧化后超滤膜的比通量分别为 80.78%、81.68% 和 77.38%, 采用 KMnO_4 预氧化的膜污染情况最严重。

超滤组合工艺除锰过程中膜比通量下降明显, 这与 KMnO_4 的强氧化性有关。相较于其他两种氧化剂, KMnO_4 氧化 Mn^{2+} 的程度更高, 会产生更多的胶体态锰 (主要由 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 组成), 因此, 尽管 KMnO_4 氧化后产生的颗粒粒径大, 颗粒间隙大且形成的滤饼层较疏松, 膜比通量下降程度依然较高。

2.2.2 膜污染物形态表征与分析

① SEM 表征与分析

图 4 为 3 种氧化剂预氧化后膜表面污染物的 SEM 照片。经 NaClO 预氧化后, 膜表面污染物大多

呈褶皱片层状,少量为球形,层状大小在 10 nm 左右;经 ClO_2 预氧化后,膜表面污染物呈准球形,平均粒径约为 50 nm;经 KMnO_4 预氧化后,分布于水中的絮凝粒子相互粘连,且粒子为准球形,平均粒径约为 200 nm。3 种氧化剂与超滤组合工艺的膜表面均积累了一层胶体态颗粒,形成了致密的滤饼层,但滤饼层形态不尽相同。 NaClO 预氧化后膜表面滤饼层

颗粒细小,且颗粒间的空隙较小; ClO_2 预氧化后膜表面滤饼层的胶体锰含量少、颗粒细小且均匀,颗粒间几乎没有空隙,相互连接得相当紧密; KMnO_4 预氧化后膜表面滤饼层颗粒较大,颗粒间彼此连接但空隙较为明显,呈现细网状结构。不同预氧化方式对超滤膜的滤饼层形态和结构产生了很大影响,使得膜通量的变化过程和特性有显著差异。

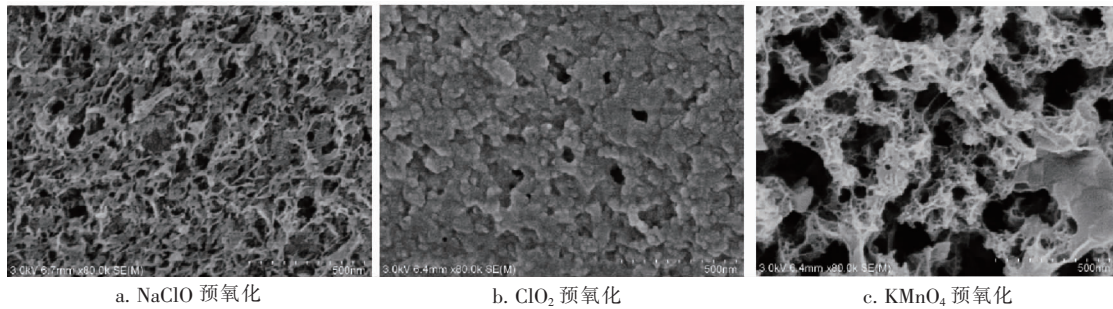


图4 膜表面污染物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM picture of membrane foulants

② XPS 表征与分析

采用 XPS 对膜污染物表面的锰元素进行表征,结果如图 5 所示。

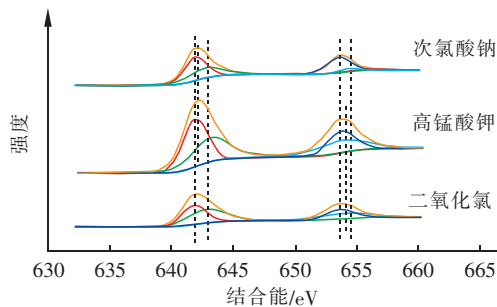


图5 膜表面污染物中 Mn 2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Mn 2p in membrane foulants

3 种组合工艺膜污染物中的锰元素都有两个不对称峰,表明含有一种及以上价态,分别位于 642.2 eV ($\text{Mn } 2p_{3/2}$) 和 653.9 eV ($\text{Mn } 2p_{1/2}$)。锰的 $2p_{3/2}$ 峰和 $2p_{1/2}$ 峰可以分别分为两个副峰,对应不同的锰氧化态。位于 641.9 (或 642.1) eV 和 653.5 (653.7) eV 的子峰分别被分配给 Mn^{3+} ($2p_{3/2}$) 和 Mn^{3+} ($2p_{1/2}$) 离子,而位于 642.8 eV 和 654.2 eV 的子峰分别被分配给 Mn^{4+} ($2p_{3/2}$) 和 Mn^{4+} ($2p_{1/2}$) 离子。通过对 Mn 2p 谱图的定量分析,计算出膜污染物表面 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的物质的量之比 ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$),如表 1 所示。 NaClO 预氧化后膜污染物以 Mn^{3+} 为主; ClO_2 和 KMnO_4 预氧化后膜污染物中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+}

含量差异不显著,前者的 Mn^{4+} 相对较多,后者的 Mn^{3+} 相对较多。

表1 膜表面污染物中 Mn 2p 的多峰拟合结果

Tab. 1 Multi-peak fitting results of Mn 2p in membrane foulants

项 目	结合能/eV				$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$
	Mn^{4+} ($2p_{3/2}$)	Mn^{4+} ($2p_{1/2}$)	Mn^{3+} ($2p_{3/2}$)	Mn^{3+} ($2p_{1/2}$)	
ClO_2	642.8	654.0	641.8	653.7	1.11
KMnO_4	642.8	654.0	641.9	653.7	0.90
NaClO	642.8	654.3	641.9	653.5	0.45

③ FT-IR 表征与分析

通过红外光谱法分析 3 种组合工艺膜污染物的结构,如图 6 所示。582 cm^{-1} 处的吸收峰是 Mn—O 的特征伸缩振动峰,说明有二氧化锰晶胞的存在,3 300 ~ 3 400 cm^{-1} 处为水分子 H—O 键的伸缩振动峰及羟基吸收峰;1 558 cm^{-1} 处为 H—O—H 的弯曲振动峰,而 1 043 cm^{-1} 处是 Mn—OH 官能团吸收峰,胶体态锰中的锰离子由于受力作用不平衡,首先表现为路易斯 (Lewis) 酸,倾向于配位水分子,水分子离解生成表面羟基,这是出现 Mn—OH 官能团吸收峰的主要原因。3 种组合工艺的滤饼层均出现了相同的特征峰,说明 3 种组合工艺中的胶体态锰均含有丰富的表面羟基,其对 Mn^{2+} 表现出极强的配位吸附作用,这也是 3 种组合工艺对锰离子去除率高的原因之一。

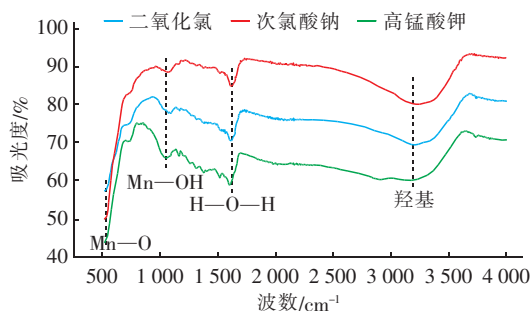


图6 膜表面污染物的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of membrane foulants

3 结论

① 分别采用 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 氧化剂的预氧化/超滤组合工艺的除锰效果表明,组合工艺出水 Mn^{2+} 浓度均能降低到 $5 \mu\text{g/L}$ 以下,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。经 NaClO 、 ClO_2 和 KMnO_4 预氧化后, Mn^{2+} 浓度由 $50 \mu\text{g/L}$ 分别降至 13.5 、 15.6 和 $26.4 \mu\text{g/L}$,最高去除率分别为 73.0% 、 68.8% 和 47.2% ;再经超滤处理后,出水 Mn^{2+} 浓度分别降至 0.103 、 0.036 和 $0.003 \mu\text{g/L}$,最高去除率分别可达到 99.79% 、 99.92% 和 99.99% ,除锰效果均十分显著。

② 采用不同氧化剂预处理后超滤膜的污染程度有所不同,膜比通量衰减差异不显著,均形成了致密的滤饼层,但滤饼层形态不尽相同。 KMnO_4 预氧化后,超滤膜表面的滤饼层颗粒较大,平均粒径约为 200 nm ,颗粒间的空隙较为明显;而 ClO_2 和 NaClO 预氧化后,超滤膜表面滤饼层中的胶体态锰含量少、颗粒细小,平均粒径分别在 50 和 10 nm 左右,且颗粒间的空隙小,形成的滤饼层较为致密,这是造成膜比通量快速下降的重要原因。

③ 3种预氧化/超滤组合工艺的膜污染物均是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合物,为粒径很小的胶体态颗粒, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 值分别为 0.45 、 1.11 和 0.90 。滤饼层表面含有丰富的表面羟基,其对水中游离的 Mn^{2+} 表现出极强的配位吸附作用,这是预氧化/超滤组合工艺对锰离子去除率高的原因之一。

参考文献:

- [1] 徐洪福,李贵伟,金俊伟,等. 南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制[J]. 中国给水排水, 2017, 33(5):5-9.
Xu Hongfu, Li Guiwei, Jin Junwei, et al. Mechanism and

control of yellow water event in drinking water distribution system in a southern city of China[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5):5-9(in Chinese).

- [2] Tobiason J E, Bazilio A, Goodwill J, et al. Manganese removal from drinking water sources [J]. Current Pollution Reports, 2016, 2(3):168-177.
[3] 陶辉,王伦,陈卫,等. 再絮凝预处理对超滤膜的污染控制研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2015, 43(6):128-132.
Tao Hui, Wang Lun, Chen Wei, et al. Study on ultrafiltration membrane fouling control by reflocculation pretreatment [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2015, 43(6):128-132(in Chinese).
[4] Choo K H, Lee H, Choi S J. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with pre-chlorination for drinking water treatment [J]. J Membr Sci, 2005, 267(1/2):18-26.
[5] 潘少林,林涛,陈卫,等. 高锰酸钾/超滤膜组合工艺处理饮用水研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(21):61-63.
Pan Shaolin, Lin Tao, Chen Wei, et al. Potassium permanganate/ultrafiltration membrane process for treatment of drinking water [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(21):61-63(in Chinese).
[6] 闫鹏. 强化去除饮用水中锰的研究[D]. 成都:西南交通大学, 2015.
Yan Peng. The Study on Strengthen Removal of Manganese in Drinking Water[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2015(in Chinese).



作者简介:王慧文(1995-),女,江苏泰州人,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: wanghuiwen16@163.com

收稿日期:2019-11-10