

# 臭氧/陶瓷超滤膜短流程净水工艺试验研究

成小翔, 朱学武, 梁恒, 瞿芳术, 丁安, 李圭白  
(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 为充分发挥臭氧氧化和陶瓷超滤膜过滤的协同作用,将臭氧和陶瓷超滤膜集成在同一构筑物中,构建了臭氧/陶瓷超滤膜短流程工艺,系统地研究了该工艺的净水效能和膜污染情况。结果表明,单独陶瓷超滤膜过滤对浊度和微生物的去除效果显著,出水浊度稳定在0.10 NTU以下且未检测到微生物,但对磺胺甲噻二唑、磺胺甲基异噻唑和磺胺二甲嘧啶等磺胺类抗生素的去除能力有限;臭氧/陶瓷超滤膜短流程工艺显著提升了 $UV_{254}$ 和磺胺类抗生素的去除效能,降低了出水SUVA值和类蛋白质、类腐殖酸及类富里酸等荧光有机物的含量,但增加了出水DOC含量;臭氧的投加有效地提升了陶瓷超滤膜通量,缓解了可逆和不可逆污染,其中可逆污染阻力的缓解对减轻膜污染起主要作用,这为臭氧/陶瓷超滤膜短流程净水工艺的推广应用提供了技术支撑。

**关键词:** 臭氧; 陶瓷超滤膜; 短流程工艺; 有机物; 膜污染

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0022-06

## Experimental Study on Ozonation/Ceramic Ultrafiltration Membrane Short Process for Water Purification

CHENG Xiao-xiang, ZHU Xue-wu, LIANG Heng, QU Fang-shu, DING An, LI Gui-bai  
(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology,  
Harbin 150090, China)

**Abstract:** In order to make full use of the synergistic effect between ozonation and filtration by ceramic ultrafiltration membrane, ozone and ceramic ultrafiltration membrane were integrated in the same unit, and an ozonation/ceramic ultrafiltration membrane short process was built. The performances of water purification and membrane fouling were systematically studied. The results showed that filtration alone by ceramic ultrafiltration membrane had excellent removal effect of turbidity and microorganisms, with effluent turbidity less than 0.10 NTU, and no microorganism being detected, whereas the removal efficiencies of sulfonamide antibiotics including sulfamethizole, sulfamethoxazole and sulfamethazine were limited. Ozonation/ceramic ultrafiltration membrane short process could significantly improve the removal rates of  $UV_{254}$  and sulfonamide antibiotics, increase effluent DOC, and decrease effluent SUVA and fluorescent organic matter including protein-like, humic acid-like and fulvic acid-like substances. Ozonation could effectively improve the flux of ceramic ultrafiltration membrane and mitigate both reversible and irreversible fouling. The mitigation of reversible fouling played the leading role for membrane fouling control. This can provide technical support for the popularization and application of ozonation/ceramic ultrafiltration

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378140); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404-003);  
城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2016DX01)  
通信作者: 梁恒 E-mail: hitliangheng@163.com

membrane short process for water purification.

**Key words:** ozone; ceramic ultrafiltration membrane; short process; organic matter; membrane fouling

膜分离技术是当今饮用水处理领域研究的热点,随着膜成本的降低、运行经验的积累和运行效果的提升,膜法水处理技术在水处理行业中的应用得到迅速增长<sup>[1,2]</sup>。其中,以陶瓷膜为代表的无机膜引起了研究人员越来越多的关注。

与有机膜相比,陶瓷膜具有机械强度高、耐高温、耐酸碱、耐氧化和寿命长等优势<sup>[3,4]</sup>,尤其是与臭氧联用时,能充分发挥其耐氧化的特点<sup>[5]</sup>,这是有机膜所不可比拟的。此外,由于陶瓷膜主要由氧化铝、氧化锆和二氧化钛等无机金属材料组成,这些金属氧化物具有良好的臭氧催化功能<sup>[6,7]</sup>,能促进臭氧的分解以及羟基自由基的产生,从而提高了臭氧对有机污染物的降解效率;另一方面,臭氧与陶瓷膜的联用还能极大地缓解陶瓷膜污染<sup>[8]</sup>,延长了陶瓷膜的使用寿命。

笔者构建了一种臭氧与陶瓷超滤膜组合的短流程净水工艺,将臭氧和陶瓷超滤膜集成在同一构筑物中,考察了不同工况下该工艺对浊度、微生物、常规有机污染物、荧光物质以及磺胺类抗生素等污染物的去除效能,同时探讨了臭氧对陶瓷超滤膜污染的影响,为该工艺的大规模推广应用提供参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 原水水质

原水采用实验室配水的方式模拟受污染地表水,具体方法为:首先将哈尔滨当地自来水静置48 h以消除水中余氯的影响,然后将生活污水以1:20的比例混入自来水中,并加入1.0 mg/L的腐殖酸,最后将所配原水在室温条件下稳定48 h,备用。试验期间,原水主要水质指标如下:水温为21~23℃,pH值为7.3~7.5,浊度为1.7~3.1 NTU,UV<sub>254</sub>为0.079~0.086 cm<sup>-1</sup>,DOC浓度为5.01~5.40 mg/L,SUVA为1.53~1.65 L/(mg·m)。此外,试验选取了磺胺甲噻二唑(STZ)、磺胺甲基异噁唑(SMX)、磺胺二甲嘧啶(SM2)三种磺胺类抗生素进行水体加标。

### 1.2 陶瓷超滤膜

试验用超滤膜为多通道管式陶瓷超滤膜,其平均孔径为50 nm,膜孔道内径为6 mm,单支膜组件

尺寸为 $\varnothing 30\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ ,支撑层和膜分离层材质分别为氧化铝和氧化锆。

### 1.3 试验装置

试验装置如图1所示,原水箱中的水体温度通过低温恒温槽维持在 $(22 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。原水与臭氧气体通过气液混合装置在管路中充分混合后,经循环增压泵进入陶瓷超滤膜组件。膜组件采用恒压错流过滤的运行方式,恒定跨膜压差(TMP)为90 kPa,膜面错流速率 $0.59\text{ m/s}$ 。臭氧由氧气源臭氧发生器制取,产生的气体中臭氧浓度为3.4 mg/L。臭氧投加速率通过气体流量计和阀门进行调节,分别控制在0、0.1、0.2和0.4 L/min。通过调节臭氧投加速率来控制臭氧投加量,剩余臭氧由尾气破坏装置进行消除。膜通量通过电子天平及信息收集系统进行监测。此外,试验装置所有管路及阀门均采用不锈钢或有机玻璃等耐臭氧腐蚀材质制成。

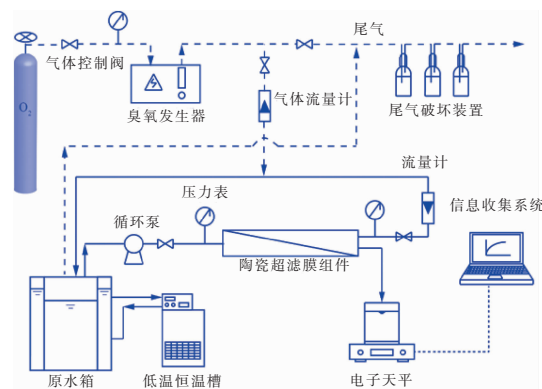


图1 试验装置及流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

### 1.4 分析项目及方法

浊度检测采用哈希2100N浊度仪;细菌总数和总大肠菌群分别采用平板计数法和多管发酵法测定;UV<sub>254</sub>采用紫外可见分光光度计检测;DOC采用Multi N/C型总有机碳测定仪分析,水样检测前经0.45 μm滤膜过滤;SUVA为UV<sub>254</sub>和DOC的比值;三维荧光光谱分析采用日立F-7000荧光光谱仪;磺胺类抗生素采用安捷伦1200 LC高效液相色谱仪检测,色谱柱型号为Spherisorb S5 ODS2,色谱条件:流动相组成为0.1%甲酸/甲醇(体积比为6:4),流

速为 1 mL/min, 色谱柱柱温为 30 ℃, 紫外检测波长为 270 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对浊度和微生物的去除效果

浊度和微生物是评价净水工艺效能的重要指标。单独陶瓷超滤膜过滤和臭氧/陶瓷超滤膜工艺对浊度和微生物均有较好的去除效果, 出水浊度平均值降至 0.10 NTU 以下, 平均去除率达到 95% 以上, 在出水中细菌和总大肠菌群均未检出。由于试验采用的陶瓷超滤膜孔径远小于病原微生物 (2 ~ 10 μm) 和悬浮颗粒物 (> 1 μm) 的粒径, 通过膜孔的筛分截留作用, 陶瓷超滤膜对水中的悬浮颗粒物以及微生物具有较好的去除效果。因此, 臭氧的投加与否对浊度和微生物的去除效果并没有显著的影响。

### 2.2 对有机物的去除效果

有机污染物指标包括  $UV_{254}$ 、DOC 和 SUVA 等。其中,  $UV_{254}$  值的高低能反映水体中芳香族化合物和含不饱和键有机物含量的多少。图 2 为臭氧/陶瓷超滤膜工艺对  $UV_{254}$  的去除效能。

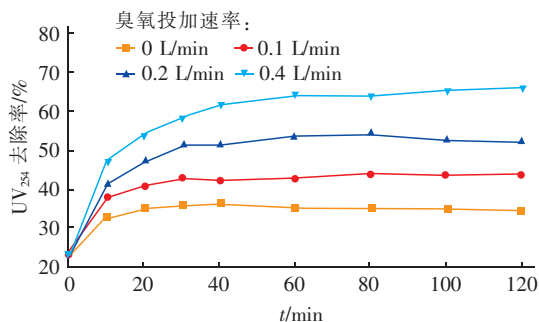


图2 对  $UV_{254}$  的去除效能

Fig. 2 Removal efficiency of  $UV_{254}$

单独陶瓷超滤膜过滤对  $UV_{254}$  具有显著的去除效果, 运行至 10 min 之后出水水质趋于稳定, 平均去除率约为 35%。陶瓷超滤膜对  $UV_{254}$  的去除主要是依靠膜孔的物理截留以及在膜表面逐渐形成的滤饼层的吸附作用。在投加臭氧之后,  $UV_{254}$  去除率随时间的推移有不同程度的提升, 且随着臭氧投加速率的升高而逐渐增加。当臭氧投加速率为 0.1、0.2 和 0.4 L/min 时,  $UV_{254}$  平均去除率分别达到了 43%、52% 和 65%。研究表明<sup>[9]</sup>, 在与水体中有机物反应时, 臭氧会优先攻击有机物中的不饱和键和芳香环, 而  $UV_{254}$  值恰能反映这些不饱和键和芳香环含量的高低, 因而臭氧对  $UV_{254}$  具有较好的去除效

果, 从而显著降低了组合工艺出水的  $UV_{254}$  值。

DOC 代表水中溶解性有机污染物, 臭氧/陶瓷超滤膜工艺对 DOC 的去除效能见图 3。在运行稳定后, 陶瓷超滤膜过滤对 DOC 的平均去除率约为 20%。但与  $UV_{254}$  不同的是, 臭氧的投加对去除 DOC 并没有显著的提升效果, 相反地, 随着臭氧投加速率的增加对 DOC 的去除率呈降低趋势。当臭氧投加速率为 0.1、0.2 和 0.4 L/min 时, 运行结束时 DOC 去除率分别降至 18%、15% 和 13%。分析其原因, 臭氧只能氧化水体中部分有机物, 但很难将有机污染物完全氧化降解, 因而对 DOC 的去除效率并不高。但臭氧氧化能够改变水体中有机物的组成, 使大分子有机物断链、开环生成小分子物质, 从而更易穿透陶瓷超滤膜, 导致出水 DOC 值有所升高。

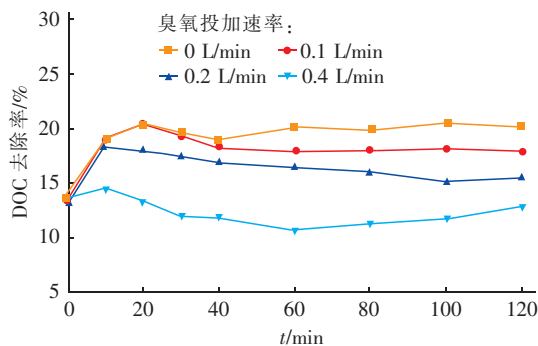


图3 对 DOC 的去除效能

Fig. 3 Removal efficiency of DOC

SUVA 为  $UV_{254}$  和 DOC 的比值, 它表示单位 DOC 中不饱和结构成分的比例。SUVA 间接地反映了水体中有机物的亲疏水特性, 也与膜污染程度具有一定的相关性。在超滤膜过滤 SUVA 值较高的水样时, 会导致膜通量下降较快, 超滤膜污染程度也较高。由于臭氧氧化降低了出水  $UV_{254}$  值、增加了出水 DOC 含量, 从而降低了出水的 SUVA 值, 即降低了水体中疏水性和芳香族有机物的比例, 提高了亲水性有机物的比例, 从而使有机物不易停留在膜表面, 一定程度上缓解了膜污染。

### 2.3 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱是一种操作简便且灵敏度较高的分析技术, 它能获取水体中有机物的结构信息, 可用于捕捉类腐殖酸及类蛋白质的荧光特性。图 4 为臭氧投加速率为 0.2 L/min 时, 原水和臭氧/陶瓷超滤膜工艺不同时段出水的三维荧光光谱分析结果。原

水的三维荧光光谱图中存在三个比较明显的荧光峰,即峰 A ( $E_x/E_m = 275 \sim 280 \text{ nm}/340 \sim 360 \text{ nm}$ )、峰 B ( $E_x/E_m = 225 \sim 235 \text{ nm}/330 \sim 375 \text{ nm}$ ) 和峰 C ( $E_x/E_m = 240 \sim 275 \text{ nm}/410 \sim 445 \text{ nm}$ )。其中,峰 A 和峰 B 代表类蛋白质物质荧光团,峰 A 的形成与芳香族蛋白质有关,峰 B 与微生物代谢产生的类蛋白质有关;峰 C 则代表了类腐殖酸和类富里酸物质<sup>[10]</sup>。

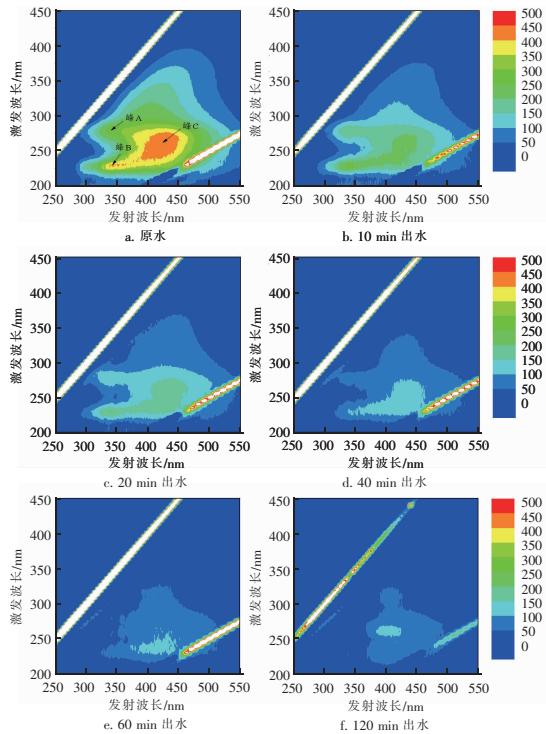


图 4 原水及不同时段出水的三维荧光光谱分析结果

Fig. 4 Fluorescence EEM spectra of raw water and effluents of different filtration time

由于原水采用实验室配水,原水中峰 A 和峰 B 的形成是受配水中生活污水的影响,而峰 C 的形成则与配水中腐殖酸的投加有关。经臭氧/陶瓷超滤膜工艺处理后,出水各峰强度随时间的推移逐渐降低,运行至 60 min 时,峰 A 和峰 B 逐渐消失,峰 C 的荧光强度显著降低。继续运行至 120 min,出水荧光值趋于稳定。可见,臭氧/陶瓷超滤膜工艺能有效去除原水中类蛋白质、类腐殖酸及类富里酸等有机污染物。

#### 2.4 对磺胺类抗生素的去除效果

磺胺类药物是应用最为广泛的抗生素之一,它们在水体中被频繁检出,严重威胁着生态环境和人们的饮水健康<sup>[11]</sup>。基于此,选取了三种常见的磺胺

类抗生素磺胺甲噻二唑、磺胺甲基异噁唑和磺胺二甲嘧啶,研究了臭氧/陶瓷超滤膜工艺对磺胺类抗生素的去除效能,结果如图 5 所示。单独膜过滤对三种抗生素的去除效果均不明显,这是因为磺胺类抗生素的分子大小远小于膜孔径,因而其很难被陶瓷超滤膜所截留,而抗生素浓度的小幅降低主要是依靠膜表面的吸附作用。在臭氧/陶瓷超滤膜工艺中,抗生素去除率得以显著提升,且出水抗生素浓度随着臭氧投加速率的增加而降低。由于三种磺胺类抗生素性质相近,在混标水体中,三种抗生素的去除呈现相似的规律。当臭氧投加速率为 0.4 L/min 时,出水 STZ、SMX 和 SM2 浓度分别由 1.0 mg/L 降至 0.23、0.20 和 0.19 mg/L,去除率达到了 77% ~ 81%。可见,臭氧在磺胺类抗生素的去除中起主导作用,其主要将磺胺类抗生素降解为毒性更小的中间产物,从而保障饮水安全。

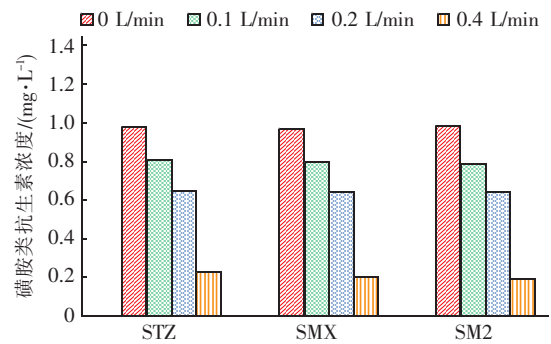


图 5 对磺胺类抗生素的去除效能

Fig. 5 Removal efficiency of sulfonamide antibiotics

#### 2.5 膜污染分析

根据膜污染串联阻力模型<sup>[12]</sup>,膜通量、跨膜压差和膜阻力之间的关系可表示为:

$$R_t = \frac{TMP}{\mu J} = R_m + R_r + R_{ir} \quad (1)$$

式中  $R_t$ ——总阻力

$R_m$ ——膜固有阻力

$R_r$ ——水力可逆阻力

$R_{ir}$ ——水力不可逆阻力

图 6 为臭氧/陶瓷超滤膜工艺运行中膜通量的下降曲线和膜污染可逆性分析结果。由图 6(a) 可知,在第一运行周期,当臭氧投加速率由零升高至 0.1、0.2 和 0.4 L/min 时,末端比通量由 0.13 分别增至 0.17、0.21 和 0.27,说明臭氧的投加显著地提升了陶瓷超滤膜通量,且随着臭氧投加速率的增加



膜通量逐渐升高。第二运行周期的通量下降曲线与第一周期的变化规律类似,但末端比通量更小,通量下降更为明显。

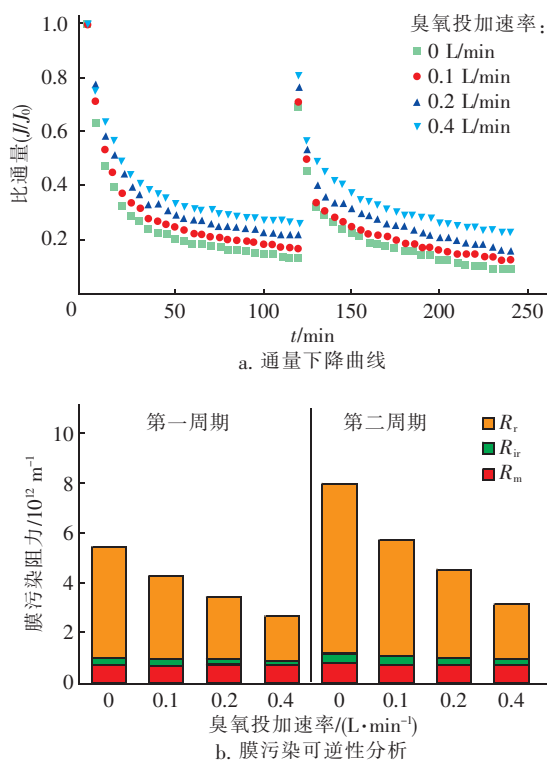


图6 膜污染分析

Fig. 6 Membrane fouling analysis: (a) flux decline and (b) fouling reversibility

通过对膜污染阻力的分析,不同工况下的  $R_m$  值变化幅度不大,说明试验采用的陶瓷超滤膜一致性较好。由膜污染可逆性分析可知,试验水体引起的膜污染以可逆污染为主,经过水力反冲洗后,大部分膜通量得以迅速恢复。臭氧的投加同时缓解了陶瓷超滤膜的可逆和不可逆污染,且对可逆污染阻力的缓解效果更为明显,对膜污染缓解起主要作用。分析其原因,臭氧氧化使得大分子有机物断链、开环生成小分子有机物,这些小分子有机物更易穿透膜孔,延缓了膜表面滤饼层的形成;另一方面,臭氧氧化降低了出水的 SUVA 值,即增加了水体中亲水性有机物的比例,使得有机物更不易停留在膜表面,从而缓解了膜污染。

### 3 结论

① 单独陶瓷超滤膜过滤对浊度和微生物的去除效果显著,出水浊度稳定在0.10 NTU以下且未检

测到微生物,但对三种磺胺类抗生素 STZ、SMX 和 SM2 的去除能力有限。

② 臭氧/陶瓷超滤膜工艺显著提升了对  $UV_{254}$  的去除效能,但却增加了出水的 DOC 含量,同时降低了出水的 SUVA 值;原水中的类蛋白质、类腐殖酸及类富里酸等荧光有机物的含量随着运行时间的增加而逐渐降低;三种磺胺类抗生素的去除效能均得以提升且去除规律类似,臭氧对抗生素的去除起主导作用,随着臭氧投加速率的增加则抗生素含量逐渐降低。

③ 臭氧的投加显著提升了陶瓷超滤膜的通量,在臭氧投加速率为0.1、0.2和0.4 L/min时,第一周期末端的比通量由0.13分别增至0.17、0.21和0.27;膜阻力分析显示,臭氧缓解了陶瓷超滤膜的可逆和不可逆污染,其中可逆污染阻力的缓解对减轻膜污染起主要作用。

### 参考文献:

- [1] Huang H, Schwab K, Jacangelo J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: A review [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(9): 3011–3019.
- [2] 李圭白, 梁恒. 超滤膜的零污染通量及其在城市水处理工艺中的应用 [J]. *中国给水排水*, 2012, 28(10): 5–7.
- [3] 成小翔, 梁恒. 陶瓷膜饮用水处理技术发展展望 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(8): 1–10.
- [4] Lee S J, Kim J H. Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes [J]. *Water Res*, 2014, 48: 43–51.
- [5] Park H, Kim Y, An B, et al. Characterization of natural organic matter treated by iron oxide nanoparticle incorporated ceramic membrane – ozonation process [J]. *Water Res*, 2012, 46(18): 5861–5870.
- [6] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Appl Catal B*, 2010, 99(1/2): 27–42.
- [7] Shahidi D, Roy R, Azzouz A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2015, 174/175: 277–292.
- [8] Szymanska K, Zouboulis A I, Zamboulis D. Hybrid ozonation – microfiltration system for the treatment of surface water using ceramic membrane [J]. *J Membr Sci*, 2014, 468: 163–171.

(下转第32页)