

论述与研究

臭氧对陶瓷膜污染的控制及深度处理污水的效果

王浩^{1,2}, 张凯³, 王晓爽^{1,2}, 李魁晓^{1,2}, 冀春苗^{1,2}, 杨炼^{1,2},
蒋勇^{1,2}, 常江^{1,2}, 张锡辉³, 白煜², 臧莉², 孟宣宇²

(1. 北京市污水资源化工程技术研究中心, 北京 100124; 2. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100124; 3. 清华大学深圳研究生院 环境工程与管理研究所, 广东 深圳 518055)

摘要: 采用规模为 $20\text{ m}^3/\text{d}$ 的臭氧/陶瓷膜—生物活性炭组合工艺对污水进行深度处理, 考察了除污效果以及膜污染控制方式。在臭氧投加量为 5 mg/L 、陶瓷膜运行通量为 $80\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下, 臭氧/陶瓷膜单元的处理效果最佳。对比臭氧投加量为 5 和 0 mg/L 两种试验工况, 臭氧直接作用于陶瓷膜表面能够有效减轻膜污染。在 22 h 运行期间, 臭氧投加量为 5 mg/L 条件下, 跨膜压差比较平稳, 而投加量为零时, 跨膜压差增加了 25 kPa 。3种组合工艺的对比结果表明, 臭氧/陶瓷膜—生物活性炭工艺出水水质最好, 对 COD 、 COD_{Mn} 、 TOC 、 DOC 、 UV_{254} 、色度的去除率分别为 53% 、 63% 、 44% 、 38% 、 71% 和 100% ; 其次是臭氧—生物活性炭工艺, 相应的去除率分别为 39% 、 41% 、 30% 、 30% 、 56% 和 84% ; 最后是陶瓷膜—生物活性炭工艺, 去除率分别为 35% 、 41% 、 27% 、 21% 、 51% 和 85% 。臭氧/陶瓷膜—生物活性炭组合工艺存在显著的协同作用, 能控制膜污染, 提高膜通量, 改善处理效果。

关键词: 臭氧; 陶瓷膜; 生物活性炭; 膜污染

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0001-05

Membrane Fouling Control and Advanced Wastewater Treatment by Ozone/Ceramic Membrane Process

WANG Hao^{1,2}, ZHANG Kai³, WANG Xiao-shuang^{1,2}, LI Kui-xiao^{1,2},
JI Chun-miao^{1,2}, YANG Lian^{1,2}, JIANG Yong^{1,2}, CHANG Jiang^{1,2},
ZHANG Xi-hui³, BAI Yu², ZANG Li², MENG Xuan-yu²

(1. Beijing Engineering Research Center for Wastewater Reuse, Beijing 100124, China; 2. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100124, China; 3. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A pilot-scale study for ozone/ceramic membrane – biological activated carbon (BAC) combined process was conducted to evaluate the pollutant removal performance and the membrane fouling control for advanced wastewater treatment. The results showed that the treatment efficiency of ozone/ceramic membrane process would be optimal when adding 5 mg/L of ozone and keeping flux at $80\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Moreover, ozonation could alleviate membrane fouling effectively. The transmembrane pressure kept stable during 22 hours operation at the ozone dosage of 5 mg/L . However, the transmembrane pressure would increase by 25 kPa once ozone dosage was zero. In three combined processes, the effluent quality of ozone/ceramic membrane – BAC was the best, and the removal rates of COD , COD_{Mn} , TOC , DOC ,

UV₂₅₄ and chromaticity were 53%, 63%, 44%, 38%, 71% and 100% respectively. Followed by ozone – BAC process, the removal rates of the above indicators were 39%, 41%, 30%, 30%, 56% and 84% respectively. The removal effect of ceramic membrane – biological activated carbon was the worst, with removal rates of 35%, 41%, 27%, 21%, 51% and 85% respectively. There were some synergistic effects in the ozone/ceramic membrane – biological activated carbon, which resulted in alleviation of membrane fouling, higher membrane flux and improved treatment efficiency.

Key words: ozone; ceramic membrane; biological activated carbon; membrane fouling

超滤膜能够截留水中的悬浮颗粒物、病原体、细菌和部分大分子有机物,已经成为保障水安全的重要技术之一,并已经广泛应用于污水处理、食品、医疗和石油化工等领域^[1]。然而,超滤膜在运行过程中,胶体黏性物质会聚集在膜表面,简单的清洗很难将其去除,逐渐形成严重的膜污染。为清除膜污染,需要频繁的化学清洗,这又导致膜寿命缩减,膜性能下降,运行成本提高。造成膜污染的物质主要是有机物,因此采用臭氧氧化的方法去除此类物质,可以减轻膜污染。但是,目前有机高分子材料制备的超滤膜不能够耐受臭氧的直接作用^[2],因此,新型耐腐蚀的无机陶瓷膜正成为超滤膜领域新的选择。

陶瓷膜具有比有机膜更高的机械强度、更均匀的孔径分布及更好的化学稳定性,其抗污染能力更强,膜通量更高,能耐氧化作用^[3]。目前,在国内陶瓷膜技术已被用于处理养殖废水、化工废水等。在国外,日本 Metawater 公司将陶瓷膜应用于 Wadajima 和 Hinogawa 两座水厂,处理规模分别达到 1×10^4 和 $5.19 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

臭氧/陶瓷膜集成工艺将臭氧与陶瓷膜集成为一个处理单元,使得臭氧不仅在膜池中发生氧化反应,而且能进入到纳米尺寸的膜孔通道内进行催化氧化。臭氧在陶瓷膜表面及膜孔内的反应可以有效控制有机物在陶瓷膜表面及膜孔内吸附引起的膜污染,使膜系统能够在高通量下长期稳定运行。Zhu 等^[4]采用臭氧/陶瓷膜组合工艺处理污水厂二级出水,其对 UV₂₅₄、色度和 TOC 的去除率分别为 75%、88% 和 43%。

目前,臭氧/陶瓷膜工艺还有许多问题有待深入研究,主要包括:①大多数试验都采用单一的进料体系,或对原水进行了预处理,不能代表实际情况;②臭氧控制陶瓷膜污染效果的研究较少;③鲜见臭氧/陶瓷膜工艺与其他工艺组合的报道。笔者针对以上问题进行分析 and 试验,以期为将来的工程应用提供

理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置与工艺流程

原水采用某水质净化厂反硝化滤池出水,中试装置采用平板陶瓷膜,其表面及断面 SEM 照片如图 1 所示。陶瓷膜材质为 Al₂O₃,有效面积为 10 m²,膜平均孔径为 0.08 μm。

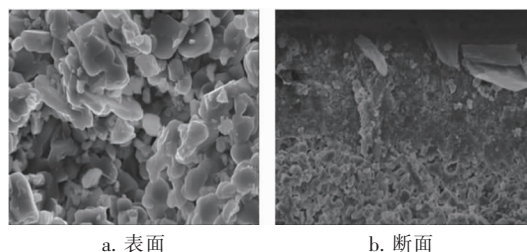


图1 陶瓷膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of ceramic membrane

臭氧/陶瓷膜—生物活性炭中试工艺流程如图 2 所示,整个系统由原水池、膜池(陶瓷膜及臭氧曝气)、活性炭滤池和清水池 4 部分组成,整个系统通过 PLC 控制,剩余臭氧在顶部富集后通过臭氧破坏器进行破坏。

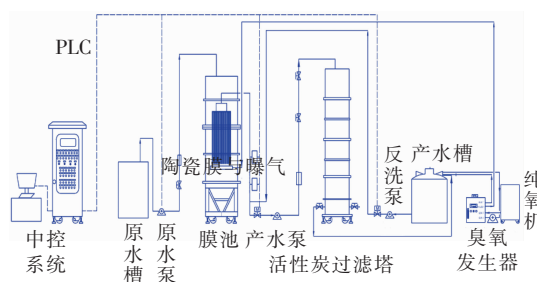


图2 臭氧/陶瓷膜—生物活性炭中试工艺流程

Fig.2 Schematic diagram of ozone/ceramic membrane – biological activated carbon combined process

1.2 分析项目及方法

浊度: HACH 2100N 浊度仪; 色度: SD9012 色度仪; COD: HACH DR3900 分析仪; COD_{Mn}: 清时捷

TA-88 分析仪; TOC 和 DOC: 耶拿 Multi N/C 2100 总有机碳分析仪; UV₂₅₄: 紫外可见分光光度计。每个水质指标至少分析 3 次, 并取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对膜污染的影响

在膜通量为 40 L/(m²·h) 的条件下, 臭氧投加量对膜污染的影响见图 3。可见, 投加臭氧能够有效抑制陶瓷膜污染。当未投加臭氧时, 运行 40 h 后跨膜压差增加了 3.6 kPa。当投加 5 mg/L 臭氧后, 膜污染现象明显减轻, 跨膜压差仅仅增加了 0.18 kPa。这可能是由于臭氧及其产生的羟基自由基可以直接氧化吸附在膜表面的凝胶层, 使其脱离膜表面, 从而维持膜通量稳定^[5]。当投加 10 mg/L 臭氧后, 跨膜压差不再随时间发生变化。考虑到经济性, 采用臭氧投加量为 5 mg/L 进行后续研究。

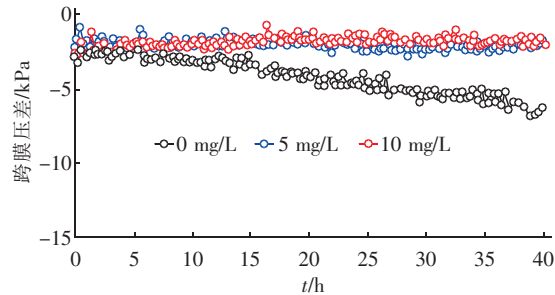


图 3 不同臭氧投加量下跨膜压差随时间的变化
Fig.3 Variation of transmembrane pressure with time under different ozone dosages

不同膜通量下跨膜压差随时间的变化见图 4。

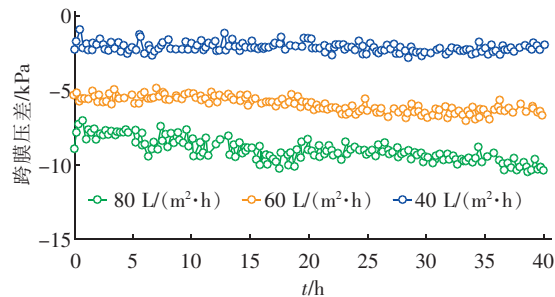


图 4 不同膜通量下跨膜压差随时间的变化
Fig.4 Variation of transmembrane pressure with time under different membrane fluxes

在臭氧投加量为 5 mg/L 的条件下, 当通量从 40 L/(m²·h) 提高到 80 L/(m²·h) 时, 初始跨膜压差从 -1.8 kPa 增加到 -7.8 kPa。经过 40 h 过滤后, 40、60 和 80 L/(m²·h) 条件下的跨膜压差分别

增加了 0.18、0.92 和 2.35 kPa。这可能是由于膜通量较低时, 污染层在膜表面形成较慢, 滤饼层相对比较疏松, 因而跨膜压差增长比较缓慢。

膜通量增加后, 污染层形成速度加快, 从而使跨膜压差增长速率也加快, 形成比较密实的滤饼层, 因此引起膜污染速率加快^[6]。鉴于在 80 L/(m²·h) 工况下, 跨膜压差增加速率在可控的范围内, 且能获得较高的产水率, 因此在接下来的试验中均采用 80 L/(m²·h) 的膜通量。

2.2 臭氧/陶瓷膜—生物活性炭工艺的处理效果

在臭氧投量为 5 mg/L、膜通量为 80 L/(m²·h) 的条件下, 经过 350 h 的运行, 跨膜压差从 -8.1 kPa 增加到 -12.2 kPa, 陶瓷膜运行较稳定, 跨膜压差增长速率仅为 0.281 kPa/d。而在没有投加臭氧的条件下, 当运行 15 h 后, 膜污染速率急剧增加; 当运行 22 h 后, 跨膜压差增加到 -35 kPa, 膜污染已十分严重, 不能维持正常的运行。由此可见, 臭氧的投加可以有效抑制膜污染, 保证陶瓷膜在高通量下稳定地运行。

该工艺的处理效果如表 1 所示。经过陶瓷膜过滤后, 出水浊度非常稳定, 基本不受进水水质波动的影响。臭氧/陶瓷膜工艺单元对色度、浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果显著, 去除率分别为 99%、78% 和 62%; 对 COD、COD_{Mn}、TOC 和 TP 有一定的去除效果, 去除率分别为 26%、27%、17% 和 21%; 但对 NH₄⁺-N 的去除效果不佳, 膜出水 NH₄⁺-N 浓度甚至高于原水, 其原因可能是水中的一些有机氮被臭氧氧化为氨氮, 而超滤膜对小分子氨氮又没有截留效果^[7], 从而导致陶瓷膜出水氨氮浓度略有升高^[8]。

表 1 膜与活性炭单元出水水质

Tab.1 Effluent quality of membrane and activated carbon

项 目	原水	陶瓷膜出水	活性炭滤池出水
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	3.05	2.22	1.13
色度/度	8.25	0.10	0
浊度/NTU	1.44	0.32	0.24
TOC/(mg·L ⁻¹)	6.12	5.05	3.43
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	0.16	0.29	0.06
COD/(mg·L ⁻¹)	12.50	9.31	5.88
TP/(mg·L ⁻¹)	0.20	0.15	0.14
DOC/(mg·L ⁻¹)	5.03	4.38	3.12
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.088	0.034	0.026

经过活性炭单元处理后, 水质得到进一步的改

善,出水 COD、COD_{Mn}、TOC 和浊度都比较稳定,整个工艺的抗冲击负荷能力得到提高。其中,COD_{Mn}、色度和浊度能够达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),NH₄⁺-N、COD 和 TP 能够满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅲ类水要求。臭氧/陶瓷膜—生物活性炭滤池工艺对 COD、COD_{Mn}、浊度、色度、UV₂₅₄ 和氨氮的去除效果显著,去除率分别为 53%、63%、83%、100%、71% 和 52%;对 TOC、DOC 和 TP 有一定的去除效果,去除率分别为 44%、38% 和 29%。经活性炭处理后,NH₄⁺-N 浓度下降,这主要是由于活性炭上微生物的硝化作用将 NH₄⁺-N 转化为 NO₃⁻-N 所致^[9]。

2.3 3 种组合工艺的去除效果对比

图 5 所示为 3 种组合工艺去除污染物的效果比较。可见,臭氧/陶瓷膜—生物活性炭工艺对所有指标的去除效果都是最好的;其次是臭氧—生物活性炭工艺,其对 COD、TOC、DOC、UV₂₅₄ 和 NH₄⁺-N 的去除率高于陶瓷膜—生物活性炭工艺,但对浊度的去除率不及后者。

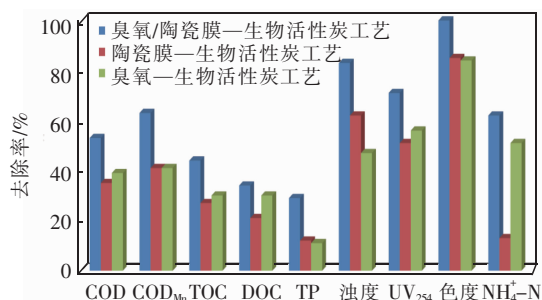


图 5 3 种组合工艺对污染物去除率的比较

Fig. 5 Pollutants removal rate of three combined processes

图 6 所示为 3 种工艺模式下前端单元对污染物的去除率。

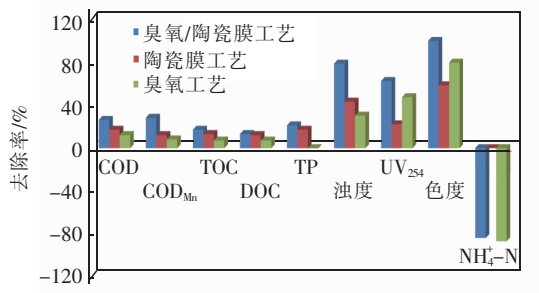


图 6 3 种组合工艺前端单元对污染物去除率的比较

Fig. 6 Pollutants removal rate of front unit in three combined processes

臭氧/陶瓷膜单元对污染物的去除效果最好,陶瓷膜单元对 COD、COD_{Mn}、TOC、DOC、TP 和浊度的去除效果要高于臭氧单元,这是由于陶瓷膜对大分子物质的截留作用,在有效去除浊度的同时,也可以去除一部分有机物。而臭氧单元对 UV₂₅₄ 和色度的去除率高于陶瓷膜,这是由于臭氧能够有效氧化降解水中的大分子有机物,破坏物质的结构,但不能将有机物完全矿化^[10],且臭氧单元对悬浮颗粒和大分子物质没有截留作用,因此其对 COD、TOC 的去除效果不及陶瓷膜及臭氧/陶瓷膜单元。

3 结论

① 对于所处理原水,臭氧/陶瓷膜工艺适宜的膜通量为 80 L/(m²·h),臭氧投加量为 5 mg/L。经过 350 h 的连续稳定运行,跨膜压差仅增加了 4.1 kPa。

② 在臭氧/陶瓷膜组合工艺中,臭氧能够直接作用于陶瓷膜表面,有效减轻了陶瓷膜污染。在臭氧投加量为 5 mg/L 的条件下,经过 22 h 的运行后,跨膜压差几乎没有增加;而如果没有投加臭氧,则跨膜压差增加了 25 kPa。

③ 在 3 种组合工艺中,臭氧/陶瓷膜—生物活性炭的处理效果最好,其次是臭氧—生物活性炭,最后是陶瓷膜—生物活性炭,然而陶瓷膜过滤对浊度的去除率明显高于臭氧工艺。

④ 在工艺单元处理效果方面,前端单元的排序为臭氧/陶瓷膜 > 陶瓷膜 > 臭氧。臭氧/陶瓷膜之后的活性炭单元对 COD、COD_{Mn}、TOC、DOC、浊度、UV₂₅₄、色度的去除率分别为 37%、48%、32%、29%、25%、24% 和 100%。

参考文献:

- [1] 鄢忠森,瞿芳术,梁恒,等. 超滤膜污染以及膜前预处理技术研究进展[J]. 膜科学与技术,2014,34(4): 108-114.
Yan Zhongsen, Qu Fangshu, Liang Heng, et al. A review on the ultrafiltration membrane pollution and pretreatment technology [J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(4): 108-114 (in Chinese).
- [2] 范小江,雷颖,韦德权,等. 臭氧/陶瓷膜集成工艺的饮用水安全性研究[J]. 中国给水排水,2014,30(15): 44-49.
Fan Xiaojang, Lei Ying, Wei Dequan, et al. Study on drinking water safety of integrated process combining

- ozonation with ceramic membrane[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(15): 44–49 (in Chinese).
- [3] 崔继超,李占川,胡永琪,等. 全自动陶瓷膜稠厚器及其在轻质碳酸钙生产中应用[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(5): 58–59.
- Cui Jichao, Li Zhanchuan, Hu Yongqi, *et al.* Application of automatic ceramic membrane thickener in production of precipitated calcium carbonate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(5): 58–59 (in Chinese).
- [4] Zhu B, Hu Y, Kennedy S, *et al.* Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes[J]. *J Membr Sci*, 2011, 378(1): 61–72.
- [5] Zhang J L, Yu H T, Quan X, *et al.* Ceramic membrane separation coupled with catalytic ozonation for tertiary treatment of dyestuff wastewater in a pilot-scale study [J]. *Chem Eng J*, 2016, 301: 19–26.
- [6] 卜庆杰,文湘华,黄霞. 新型膜—生物反应器在不同通量下的膜污染特性研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(3): 85–90.
- Bu Qingjie, Wen Xianghua, Huang Xia. Study on the fouling characteristics of a novel MBR operated under different fluxes [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(3): 85–90 (in Chinese).
- [7] 颜晓飞,武福平,王颖超,等. 电絮凝与浸没式超滤工艺联用去除窖水中氨氮和TP的研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(4): 118–121.
- Yan Xiaofei, Wu Fuping, Wang Yingchao, *et al.* Study on the removal of ammonia nitrogen and total phosphorus in pit water by combination of electric flocculation and submerged ultrafiltration process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(4): 118–121 (in Chinese).
- [8] 张奎山,李继,郭召海,等. 饮用水预臭氧化工艺对氨氮的影响[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(8): 41–43.
- Zhang Kuishan, Li Ji, Guo Zhaohai, *et al.* Influence of preozonation process on ammonia nitrogen in drinking water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(8): 41–43 (in Chinese).
- [9] 杨威,田家宇,李圭白. 生物活性滤池饮用水除氨氮的影响因素[J]. *化工学报*, 2008, 59(9): 2316–2321.
- Yang Wei, Tian Jiayu, Li Guibai. Factors influencing ammonia removal of biological activated filter in drinking water treatment [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(9): 2316–2321 (in Chinese).
- [10] Sathasivan A, Ohgaki S, Yamamoto K, *et al.* Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system [J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35(8): 37–44.



作者简介:王浩(1992–),男,河北邢台人,硕士,工程师,研究方向为膜法水处理工艺。

E-mail: WanghaoBeyondbjut@163.com

收稿日期:2018–07–03

深入实施乡村振兴战略,促进人水和谐