

臭氧/混凝预处理工艺降低膜污染的研究

宋亚丽^{1,2}, 董秉直², 高乃云², 马晓雁³

(1. 浙江科技学院建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310032)

摘要:采用臭氧和混凝工艺分别处理黄浦江原水后进行 MF 膜过滤试验, 考察 2 种预处理工艺对有机物的作用, 进而考察其对 MF 膜过滤特性的影响. 结果表明, 2 种预处理工艺都存在一个使膜污染下降率达到最大的最佳投药量. 2 种预处理工艺中, 混凝降低膜污染的效果要好于臭氧, 这主要与 2 种预处理工艺所去除的有机物性质有关. 黄浦江水中有有机物相对分子质量主要集中在 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 范围内, 膜化学清洗液的分析表明造成膜污染的有机物相对分子质量主要集中在 4.5×10^3 附近, 臭氧对相对分子质量在 3×10^3 附近的有机物去除效果较好, 而混凝主要去除 5×10^3 附近的较大相对分子质量的有机物, 因而混凝对这部分污染膜物质的去除效果要好于臭氧, 从而有效降低了膜污染.

关键词: 臭氧; 混凝; 微滤膜; 膜污染; 黄浦江水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1516-04

Effect of Ozone/Coagulation Pretreatment on Membrane Fouling Reduction

SONG Ya-li^{1,2}, DONG Bing-zhi², GAO Nai-yun², MA Xiao-yan³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In order to investigate the effect of ozone and coagulation pretreatments on organic matter and MF membrane filtration, pretreated Huangpu River surface water was filtrated by MF membrane. The results showed that there were the optimal dosages of ozone and coagulant made maximum membrane flux. The result of membrane fouling reduction by coagulation was better than that by ozone, which was relative to character of organic matter removed by two pretreatment processes. Organics in Huangpu River water mostly concentrates in relative molecule mass (M_r) ranging $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$. Research on the chemical cleaning of the fouled membrane indicated that fouling organic substance concentrated about $M_r 4.5 \times 10^3$. Removals of $M_r 3 \times 10^3$ organic matter are higher than $M_r 5 \times 10^3$ organic matter by ozone oxidation. Coagulation process can remove 5×10^3 high relative molecular mass organic matter effectively. Removal of these organics fouled membrane by coagulation was better than that by ozone, thereby to effectively reduce membrane fouling.

Key words: ozone; coagulation; microfiltration membrane; membrane fouling; Huangpu River

膜分离作为一项新兴的高效分离技术, 在水处理中受到广泛的重视, 具有巨大的应用潜力^[1,2]. 但是, 膜法的一个主要不利因素是膜污染^[3~5]. 此外, 微滤、超滤低压膜的截留相对分子质量较大, 对相对分子质量小的有机物去除效果较差, 因此原水直接采用微滤、超滤膜工艺对水中的有机物去除率并不高^[6,7], 为此在膜前设置适当的预处理工艺, 不仅可以提高整个处理系统的有机物去除率, 而且可以减轻有机物对膜的污染^[8~10], 延长膜的反洗周期和使用寿命.

目前, 对进膜水的预处理的研究主要有如下几方面: 预混凝^[11,12]、投加粉末活性炭^[13,14]和臭氧氧化^[15,16]. 混凝的目的是利用混凝剂将小颗粒悬浮胶体结成粗大矾花, 以减小膜阻力提高膜透水通量^[17]. 粉末活性炭可有效吸附水中相对分子质量低

的有机物, 使溶解性有机物转移成固相, 再利用 MF 和 UF 膜截留去除^[18,19]. 臭氧具有很强的氧化性, 许多研究表明臭氧氧化能通过改变有机物的组成结构, 从而改善出水水质, 控制膜污染^[20,21].

本研究是以黄浦江水为处理对象, 采用臭氧、混凝 2 种工艺对原水进行预处理, 考察 2 种预处理工艺对膜污染的影响, 从而为膜技术在微污染水源中的应用提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 预处理

1.1.1 臭氧预氧化

收稿日期: 2009-08-11; 修订日期: 2010-01-11

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02)

作者简介: 宋亚丽(1974~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: yali_song@sina.com

臭氧预处理装置主要包括臭氧发生器、反应装置和尾气收集系统. 以纯氧为气源, 臭氧投量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L, 向反应器内通入臭氧气体, 使容器内臭氧浓度达到预定的臭氧浓度后停止通入臭氧, 同时用磁力搅拌器进行搅拌, 密闭条件下接触反应 10 min, 之后采用高纯氮气 (99.99%) 进行吹脱, 以终止臭氧反应.

1.1.2 混凝预处理

混凝剂采用精制硫酸铝 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$], 投量 (以 Al 计) 为 2、4、8、10、15、20、30 mg/L. 将配制好的混凝剂投加液分别按一定量投加到 1 L 水样中, 采用实验搅拌器 (DC-506 型) 快速 (100 r/min) 搅拌 1 min, 然后慢速 (30 r/min) 搅拌 30 min, 沉淀 30 min 后取上清液进行膜过滤试验.

1.2 膜过滤试验

试验装置如图 1 所示, 主要包括氮气瓶、进水装置、膜组件及化学清洗装置. 进膜水样装在进水装置中通入纯氮气, 在 0.1 MPa 的压力下, 驱动水样进入膜室内, 在压力的作用下, 水样从膜的表面进入到膜腔内, 完成过滤过程, 出水由膜腔流出收集, 整个过程过滤水样 800 mL, 过滤过程结束之后进行膜的化学清洗. 膜的化学清洗采用草酸和次氯酸钠, 分别为 1% 的草酸和 5 000 mg/L 的次氯酸钠 (有效氯) 溶液, 2 种药剂循环反洗各 2 h, 清洗液进行化学分析.

试验所用的膜为聚偏氟乙烯中空纤维微滤膜 (日本东丽公司), 膜孔径 0.1 μm , 膜面积 75 cm^2 , 采用外压式死端过滤.

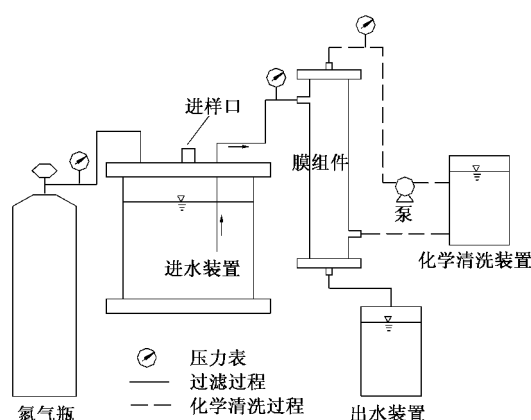


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematics of the experimental set-up

1.3 分析方法

有机物的相对分子质量分布的测定采用凝胶色谱法 (GPC), 所用仪器由日本岛津公司 (Shimadzu)

提供. DOC 的测定采用 TOC-V_{CPH} 测定仪 (日本 Shimadzu), UV₂₅₄ 的测定仪器为 DR5000 紫外测定仪 (美国 HACH).

2 结果与分析

2.1 臭氧/混凝预处理工艺降低膜污染的效果

为了对比不同运行条件下膜通量的下降情况, 本试验采用膜污染下降率这一概念, 其计算方法如下:

$$\phi = \frac{(J_c - J_R)}{(100 - J_R)} \times 100\%$$

式中, ϕ 为膜污染下降率, %; J_R 为过滤原水最终膜比通量, %; J_c 为过滤预处理水样最终膜比通量, %. 其中, 最终膜比通量采用过滤结束时的膜通量与纯水通量的比值表示.

图 2 为采用 2 种预处理工艺时膜污染下降趋势. 从中可知, 随着臭氧投量的增加, 膜污染下降率并没相应提高, 而是存在一个使膜污染下降最大的最佳臭氧投量 (1.5 mg/L), 相应的膜污染下降率为 22.7%. 而臭氧投加量为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 时, 污染降低很少, 臭氧投加量超过 1.5 mg/L 时膜污染下降较多. 采用铝盐混凝预处理的效果与投加臭氧相类似, 即存在使膜污染下降最大的最佳混凝剂投量 (8 mg/L), 此时膜污染下降率达到 38.5%. 当混凝剂投量继续增加时, 膜污染下降的程度也较多, 可见, 投加混凝剂对膜污染下降可获得较好的效果. 2 种预处理工艺相比较, 混凝提高膜污染下降率的效果要明显好于臭氧.

2.2 臭氧/混凝预处理工艺对有机物的影响

依据 2 种预处理工艺对膜污染下降率的影响效果, 分别选取臭氧和硫酸铝降低膜污染效果最好的投加量进行对比分析, 考察 2 种预处理工艺对有机物的影响, 进而考察对膜过滤特性的影响. 选取的臭氧和混凝剂投量分别为 1.5 mg/L 和 8 mg/L.

2.2.1 臭氧/混凝预处理工艺对有机物相对分子质量分布的影响

图 3 所示为 2 种预处理工艺对有机物相对分子质量分布的影响. 可以看出, 黄浦江水中有有机物的相对分子质量主要集中在 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 和 0.2×10^3 附近. 2 种预处理工艺对黄浦江水中有有机物的去除主要集中在 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 范围内, 但两者对有机物去除的侧重点有所不同. 臭氧对相对分子质量在 3×10^3 左右的有机物去除率较高, 而混凝则对相对分子质量在 5×10^3 附近的有机物去除程度较大,

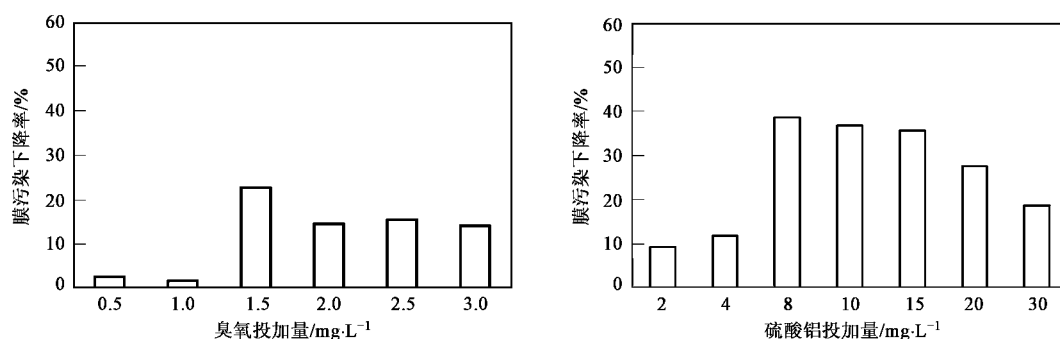


图2 臭氧/混凝预处理工艺对膜污染下降率的影响

Fig. 2 Effect of ozone/coagulation pretreatment on membrane fouling reduction

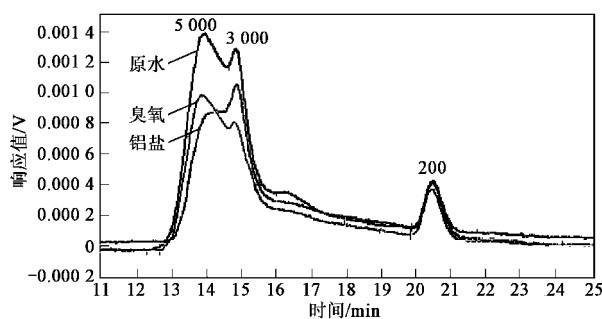


图3 臭氧/混凝预处理工艺对有机物相对分子质量分布的影响

Fig. 3 Relative molecular mass distribution of organic matter in ozone/coagulation pretreatment

混凝主要去除相对分子质量大的有机物有关。

2.2.2 臭氧/混凝预处理工艺对 DOC 和 UV_{254} 的影响

DOC 是溶解性有机物的替代参数. 表 1 为 2 种预处理工艺对 DOC 的去除率. 从中可知, 臭氧对 DOC 的去除率较低, 在该投量下, DOC 的去除率仅为 10%, 表明臭氧仅能氧化少部分的有机物转变成无机物. Takeuchi 等^[22]的研究也表明臭氧氧化时只有部分 $C=C$ 键断裂, 而对 DOC 没有明显的降低. 混凝对 DOC 的去除率为 23%. 混凝对有机物的去除机制主要是电性中和絮凝以及混凝剂水解产物的吸附作用. 随相对分子质量的增大, 混凝对溶解性有机物的去除效果有改善趋势.

表 1 臭氧/混凝预处理对 DOC 和 UV_{254} 的去除效果Table 1 Remove of DOC and UV_{254} by ozone/coagulation pretreatment

预处理工艺	DOC 去除率/%	UV_{254} 去除率/%
臭氧预处理	10	50
混凝预处理	23	27

UV_{254} 是水中腐殖质等带苯环的不饱和有机物的替代参数. 与 DOC 的去除效果不同的是, 臭氧对 UV_{254} 的去除率明显提高, 要好于混凝的去除效果, 达到 50%, 可见, 臭氧很容易与 $C=C$ 或

$C=O$ 发生反应, 从而破坏苯环, 使芳香族有机物得以很好地去除. 混凝对 UV_{254} 的去除效果为 27%.

2.3 臭氧/混凝预处理工艺膜化学清洗液分析

过滤结束后, 进行膜的化学清洗. 经化学清洗, 2 种预处理工艺中膜通量的恢复都达到 95% 以上, 可见, 膜经化学清洗可很好地降低膜污染. 为了解污染膜的有机物质, 对清洗液进行了有机物相对分子质量分布的分析. 2 种预处理工艺的清洗液相对分子质量分布如图 4 所示. 由图 4 可知, 2 种预处理工艺中, 膜清洗液中有有机物的相对分子质量几乎都在相同的范围内, 主要集中在相对分子质量 4.5×10^3 附近.

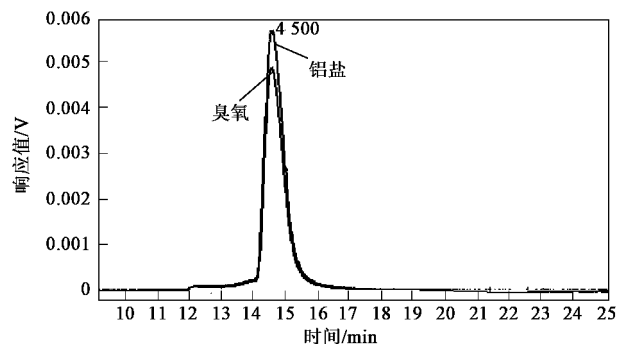


图4 臭氧/混凝预处理工艺膜清洗液中有有机物相对分子质量分布

Fig. 4 Organics molecular mass distribution in membrane chemical cleaning solution during ozone/coagulation pretreatment

研究发现, 天然有机物是最主要的污染膜的物质^[23,24]. 综合上述研究, 尽管黄浦江原水中相对分子质量小的有机物含量较高^[25], 但造成其对 PVDF 微滤膜污染的主要物质为相对分子质量大的溶解性有机物, 其主要集中在相对分子质量 4.5×10^3 附近. 混凝、臭氧对这部分物质都有一定程度的去除, 尤其是混凝对这部分有机物的去除作用较为明显,

从而使其提高膜透水通量的效果要好于臭氧工艺。

3 结论

(1) 混凝预处理工艺降低膜污染的效果要好于臭氧预处理工艺,且二者都存在一个使膜污染下降率达到最大的最佳投药量。

(2) 臭氧对 UV_{254} 的去除效果明显好于混凝,而对 DOC 的去除效果则较差。2 种预处理工艺对有机物的去除侧重点不同,臭氧对相对分子质量在 3×10^3 附近的有机物去除效果较好,而混凝主要去除 5×10^3 附近较大的相对分子质量的有机物。

(3) 对化学清洗液分析表明,黄浦江水中造成膜污染的有机物主要集中在 4.5×10^3 附近,混凝对这部分有机物的去除效果要好于臭氧,从而有效降低了膜污染。

参考文献:

- [1] Magara Y, Kunikane S, Itoh M. Advanced membrane technology for application to water treatment[J]. *Water Sci Technol*, 1998, **37**(10):91-99.
- [2] Ma W T, Sun Z C, Wang Z X, *et al.* Application of membrane technology for drinking water[J]. *Desalination*, 1998, **119**:127-131.
- [3] Kim H C, Hong J H, Lee S. Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: A comparison of different initial mixing conditions [J]. *J Membrane Sci*, 2006, **283**:266-272.
- [4] Jung C W, Son H J, Kang L S. Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal[J]. *Desalination*, 2006, **197**:154-164.
- [5] Park N, Lee S, Yoon S R, *et al.* Foulants analyses for NF membranes with different feed waters: coagulation/sedimentation and sand filtration treated waters[J]. *Desalination*, 2007, **202**:231-238.
- [6] 莫罹,黄霞,吴金玲. 混凝-微滤膜净化微污染水源水的研究[J]. *给水排水*, 2001, **27**(8):12-15.
- [7] 杨玉楠,李文兰,吴舜泽,等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2002, **34**(6):780-783.
- [8] Malgorzata K K. Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal[J]. *Desalination*, 2005, **174**:13-22.
- [9] Park N, Kwon B, Kim S D, *et al.* Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants[J]. *J Membrane Sci*, 2006, **275**:29-36.
- [10] Konieczny K, Bodzek M, Kopec A, *et al.* Coagulation-submerge membrane system for NOM removal from water[J]. *Desalination*, 2006, **200**:578-580.
- [11] Malgorzata K K. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance[J]. *Desalination*, 2006, **194**:232-238.
- [12] Pikkarainen A T, Judd S J, Jokela J, *et al.* Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water[J]. *Water Res*, 2004, **38**:455-465.
- [13] Guo W S, Vigneswaran S, Ngo H H. Effect of flocculation and/or adsorption as pretreatment on the critical flux of crossflow microfiltration[J]. *Desalination*, 2005, **172**:53-62.
- [14] Mozia S, Tomaszewska M. Treatment of surface water using hybrid processes adsorption on PAC and ultrafiltration [J]. *Desalination*, 2004, **162**:23-31.
- [15] Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration-filtration of model solutions[J]. *Desalination*, 2003, **156**:257-265.
- [16] Karnik B S, Davies Sh. R, Chen K C, *et al.* Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes[J]. *Water Res*, 2005, **39**:728-734.
- [17] Dorota S, Krystyna K. Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes[J]. *Desalination*, 2004, **162**:61-73.
- [18] Sylwia M, Tomaszewska M. Treatment of surface water using hybrid processes-adsorption on PAC and ultrafiltration [J]. *Desalination*, 2004, **162**:23-31.
- [19] 郝爱玲,陈永玲,顾平. 微污染水处理中投加粉末炭减缓膜污染的机理研究[J]. *膜科学与技术*, 2007, **27**(1):35-40.
- [20] Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water [J]. *Desalination*, 2004, **168**:307-317.
- [21] You S H, Tseng D H, Hsu W C. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation [J]. *Desalination*, 2007, **202**:224-230.
- [22] Takeuchi Y, Mochizuki K, Matsunobu N, *et al.* Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological activated carbon treatment[J]. *Water Sci Technol*, 1997, **35**(7):171-178.
- [23] 董秉直,陈艳,高乃云,等. 混凝对膜污染的防止作用[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1):90-93.
- [24] 董秉直,夏丽华,陈艳,等. 混凝处理防止膜污染的作用与机理[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(4):530-534.
- [25] 汪力,高乃云,朱斌,等. 从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺[J]. *中国给水排水*, 2005, **21**(3):12-16.