

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲柱, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制

董秉直^{1,2}, 高昊旻¹, 胡孟柳¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学长江环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 研究臭氧、粉末炭以及它们的组合作为超滤膜的预处理, 控制膜污染以及去除有机物的效果和机制. 结果表明, 臭氧主要氧化强疏组分的大分子有机物, 将其转化为中分子和亲水性的小分子. 臭氧可有效控制膜污染, 表明大分子的疏水有机物是主要的污染因素. 粉末炭可吸附小分子有机物, 也可缓解膜污染, 说明小分子有机物也对膜污染有所贡献. 臭氧与粉末炭的组合不仅有效控制膜污染, 还可强化有机物的去除, 它们之间存在协同作用.

关键词: 饮用水处理; 超滤膜; 臭氧氧化; 粉末炭吸附; 膜污染

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2732-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201710052

Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling

DONG Bing-zhi^{1,2}, GAO Hao-yang¹, HU Meng-liu¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effects of ozone, powdered activated carbon (PAC), and their combination on controlling fouling and the removal of organic matter were investigated. The results showed that ozone mainly oxidized strong hydrophobic, high relative molecular mass (M_r) compounds and the high M_r was transferred to medium and small M_r hydrophilic fractions. Ozone could control fouling effectively, demonstrating that hydrophobic organic matter with higher M_r contributed to membrane fouling. PAC adsorbed organics with small M_r and alleviated membrane fouling, showing that organics with small M_r contributed also to membrane fouling. The ozone and PAC combination controlled membrane fouling and also enhanced the removal of organics, demonstrating the synergistic effect of such a combination.

Key words: drinking water treatment; ultrafiltration; ozone; powdered activated carbon; fouling

低压膜(微滤膜和超滤膜)在饮用水处理中已得到了越来越广泛地应用. 膜污染是膜技术应用的主要阻碍. 控制膜污染的主要手段是采用预处理, 预处理包括混凝、吸附和氧化^[1~5]. 不同的预处理去除不同的有机物, 因而缓解膜污染的效果也不同. 混凝和氧化主要去除大分子的有机物, 而吸附主要去除小分子的有机物^[6~9]. 许多研究表明, 大分子有机物主要导致可逆污染, 而小分子有机物主要引起不可逆污染^[10~14]. 许多研究表明氧化只能缓解可逆污染, 而粉末活性炭吸附可控制不可逆污染. Liu 等^[15]采用粉末炭作为超滤膜的预处理, 发现粉末炭可有效去除小分子有机物, 而小分子有机物沉积在膜孔内部, 引起不可逆污染. Wei 等^[16]用臭氧作为陶瓷膜的预处理, 研究控制由藻类胞外有机物引起膜污染的效果, 表明臭氧仅可有效控制可逆污染, 但无法缓解不可逆污染. 由此可见, 要全面有效控制膜污染, 依靠单一技术作为预处理是难以奏效的. 因此, 只有将多种技术进行有机组合, 发挥它们之间的协同作用, 从而达到有效控制膜污染的目的.

在多种技术中, 臭氧与粉末炭的组合可能存在较好的协同作用. 臭氧可将大分子有机物氧化成小分子^[17], 而粉末炭吸附小分子有机物, 从而可有效缓解膜污染, 但这方面的研究鲜见报道.

1 材料与方法

1.1 试验原水

试验原水采用太湖水, 原水在试验期间的主要水质见表 1.

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示. 原水从原水箱泵入臭氧接触柱(直径 5 cm, 高 7 cm), 与臭氧发生器产生的臭氧接触氧化 10 min, 再高纯氮吹脱 20 min. 臭氧氧化水进入粉末炭吸附箱混合吸附 30 min 后, 泵入膜组件过滤.

收稿日期: 2017-10-10; 修订日期: 2017-12-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001)

作者简介: 董秉直(1955~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: dbz77@tongji.edu.cn

表 1 太湖原水主要水质指标

指标	变化范围	均值
水温/°C	15.2 ~ 27.6	22.3
pH	7.50 ~ 8.19	7.79
浊度/NTU	4.21 ~ 15.47	7.96
DOC/mg·L ⁻¹	2.763 ~ 4.250	3.303
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.063 ~ 0.072	0.065

膜采用东丽公司提供的 PVDF 中空纤维膜, 膜孔径 0.02 μm, 膜面积 0.18 m², 外压式过滤. 采用恒通量, 变压力的过滤模式, 通量为 60 L·(m²·h)⁻¹.

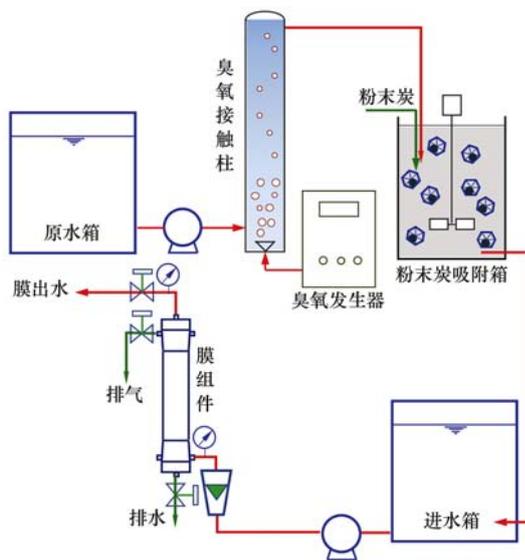


图 1 臭氧-粉末炭-超滤膜试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of ozone-PAC-UF apparatus

1.3 分析方法

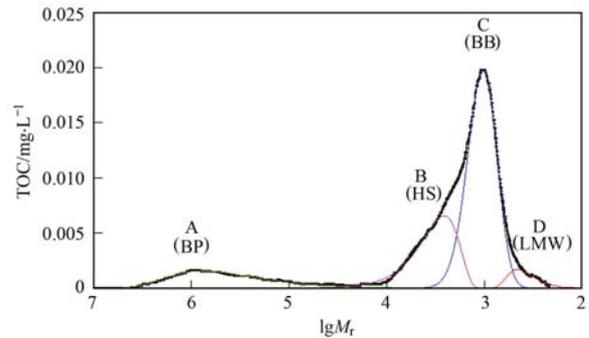
DOC 采用日本岛津的 TOC-VCPN 测定仪; UV₂₅₄ 采用美国哈希的 DR5000 测定; 分子量凝胶的测定使用美国 Waters 公司的 Waters4689 色谱仪和美国 GE 公司的 TOC 检测器 Sievers900; 有机物亲疏水组分测定采用大孔径吸附树脂加离子交换树脂法^[18].

2 结果与分析

2.1 原水的有机物相对分子质量分布特征

太湖水的 TOC 分子量分布如图 2 所示. 从中可知, TOC 有 4 个响应峰(A、B、C、D), 它们的相对分子质量分别为 $1\ 000 \times 10^3$ 、6 500、1 200 和 440. 研究表明, 响应峰 A 主要由多糖和蛋白质类的有机物构成, 这类有机物通常称为 biopolymers (BP). 响应峰 B 被认为是由腐殖酸类有机物组成, 称为 humic-like substances (HS). 响应峰 C 由小分子的

酸和腐殖酸类有机物组成, 被称为 building blocks (BB), 而响应峰 D 由低分子的中性亲水有机物组成, 称为 low molecular weight (LMW)^[19].

图 2 原水有机物的相对分子质量 (M_r) 分布Fig. 2 Organic M_r distribution of raw water

2.2 臭氧和粉末炭以及它们的联用缓解膜污染的效果

膜污染的分析数学模式按照以下公式^[20]:

$$J_s^{-1} = 1 + \text{TFI} \times V_s$$

式中, J_s 为通量, 无量纲, V_s 为过滤水样量, L·m⁻², TFI 为总污染指数, m²·L⁻¹.

臭氧缓解膜污染的效果如图 3 所示. 随着臭氧投加量的增加, TFI 明显下降, 表明臭氧可有效控制膜污染, 投加量越大, 控制效果也越好. 粉末炭控制膜污染的效果如图 4 所示. 从中可知, 投加粉末炭后, TFI 也有一定程度的下降, 表明粉末炭也可控制膜污染. 从中还可以看出, 随着粉末炭投加量的增加, TFI 反而呈增加的趋势. 产生这种现象可能的原因是粉末炭截留在膜表面, 形成的滤饼层增加了额外的过滤阻力, 投加量越多, 滤饼层的阻力越大.

臭氧和粉末炭组合缓解膜污染的效果如图 5 所示. 从中可以看出, 控制膜污染最有效的仍为臭氧, 臭氧投加量 3 mg·L⁻¹ 时, TFI 的下降率在 37%, 投加量增加到 7 mg·L⁻¹ 时, TFI 的下降率在 48.2%. 粉末炭与臭氧组合的情况下, 粉末炭的参与进一步提高了膜污染的控制, 特别是臭氧投加量较高时. 例如, 单独臭氧投加 7 mg·L⁻¹ 时, TFI 的下降率为 48.2%, 而粉末炭投加 20 mg·L⁻¹ 时, TFI 的下降率增加至 54.9%. 粉末炭的继续增加虽然导致 TFI 下降率的略微下降, 但仍明显高于单独投加臭氧. 由此可见, 臭氧与粉末炭的组合作为超滤膜的预处理, 有明显的协同作用控制膜污染.

2.3 去除有机物的效果

2.3.1 臭氧

投加臭氧去除有机物的效果如图 6 所示. 随着

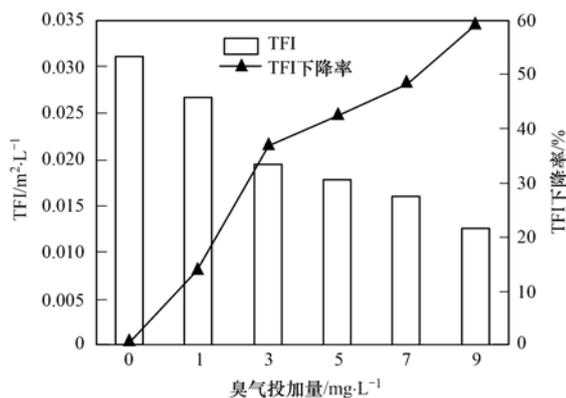


图3 臭氧缓解膜污染的效果

Fig. 3 Effect of ozone on membrane fouling alleviation

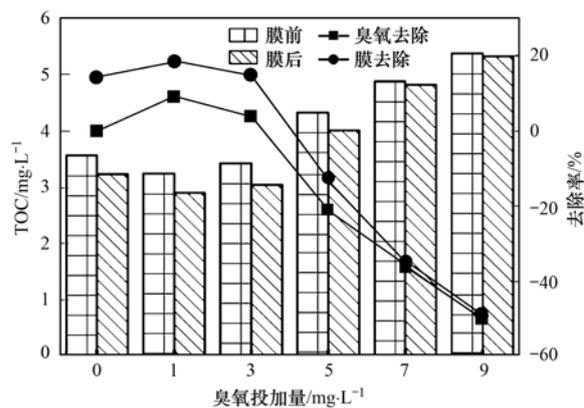


图6 臭氧投加去除有机物的效果

Fig. 6 Organics removal with different ozone dosages

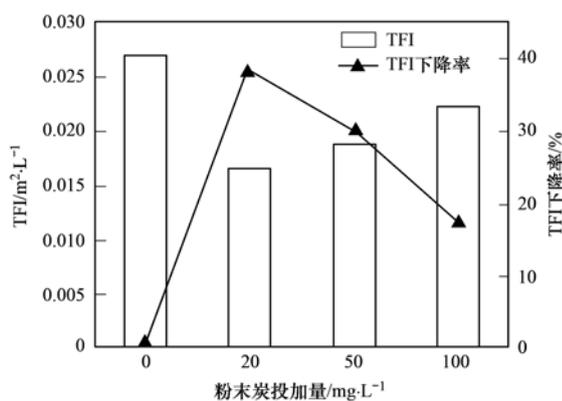


图4 粉末炭缓解膜污染的效果

Fig. 4 Effect of PAC on membrane fouling alleviation

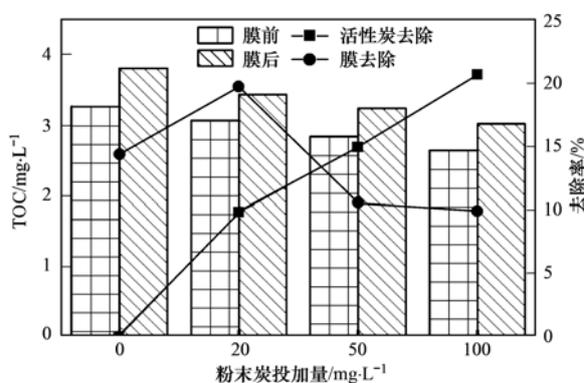


图7 粉末炭投加去除有机物的效果

Fig. 7 Organics removal with different PAC dosages

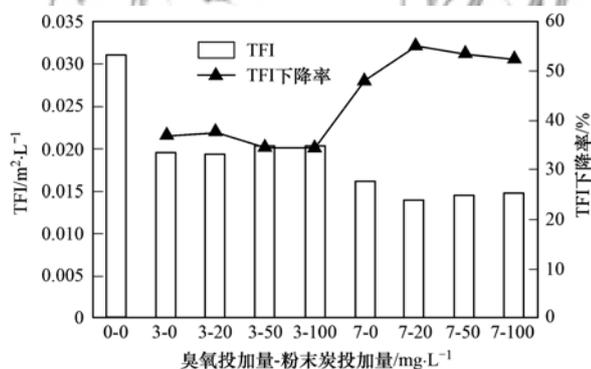


图5 臭氧-粉末炭联用缓解膜污染的效果

Fig. 5 Effect of ozone-PAC on membrane fouling alleviation

臭氧投加量的增加, TOC 先是下降, 随后增加, 表明投加过多的臭氧反而导致 TOC 的增加. 臭氧导致有机物的增加是由于臭氧将悬浮固体的有机物氧化成溶解态的缘故^[21~23]. 投加臭氧后, 膜截留有机物的效果与臭氧氧化相似.

2.3.2 粉末炭

投加粉末炭去除有机物的效果如图7所示. 粉末炭去除有机物的效果随着投加量的增加而提高. 投加粉末炭后的膜截留有机物效果, 当投加量为20

mg·L⁻¹时有所增加, 但随着投加量的继续增加而降低. 这说明粉末炭作为膜的预处理有助于降低膜截留有机物, 从而有利于缓解膜污染.

臭氧, 粉末炭单独以及它们组合去除有机物的效果如图8所示. 当臭氧投加3 mg·L⁻¹时, 去除TOC的效果劣于单独投加粉末炭, 但当臭氧与粉末炭组合时, 去除有机物的效果明显优于单独投加臭氧或粉末炭. 当臭氧投加增加至7 mg·L⁻¹时, 单独投加臭氧不仅没有降低有机物, 反而导致其大幅增加, 而臭氧与粉末炭的组合使用使有机物明显下降. 臭氧与粉末炭的组合, 当臭氧投加量一定时, 去除有机物的效果随着粉末炭投加量的增加而显著提高. 由此可见, 臭氧与粉末炭的组合有明显的协同作用, 有助于强化有机物的去除^[24, 25].

2.4 有机物分子量分布的变化

臭氧氧化对有机物分子量的影响如图9所示. 随着臭氧投加量的增加, BP 峰的 TOC 下降, BB 峰和 HS 峰的 TOC 增加, 但 LMW 峰的 TOC 保持不变. 这种分子量的变化非常典型地体现臭氧氧化的特点, 它可将大分子有机物氧化成小分子, 导致大

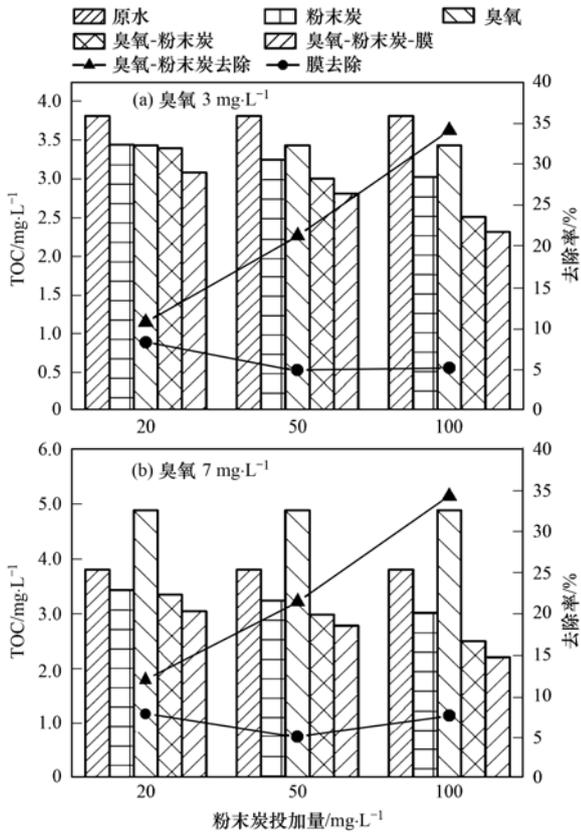


图 8 臭氧-粉末炭处理去除有机物的效果
Fig. 8 Effect of ozone-PAC on organics removal

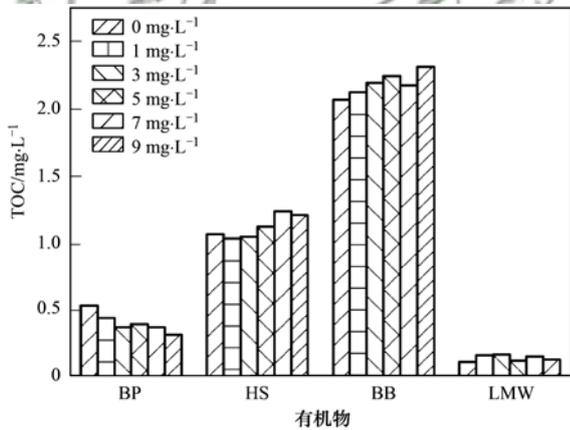


图 9 不同臭氧投加量下有机物 M_r 分布的情况
Fig. 9 Distribution of organic M_r with different ozone dosages

分子有机物的减少, 小分子有机物的增加^[26]. 因而, 可以知道, 图 6 所表现的投加臭氧导致有机物的增加是由于中分子和小分子大量增加所致. 粉末炭吸附对有机物分子量变化的影响如图 10 所示. 由此可见, 粉末炭几乎无法吸附 BP 和 HS 响应峰的有机物, 这是由于这些有机物的尺寸较大, 无法进入活性炭的微孔的缘故. 粉末炭对 BB 响应峰的有机物有明显的去除效果, 但对更小尺寸的 LMW

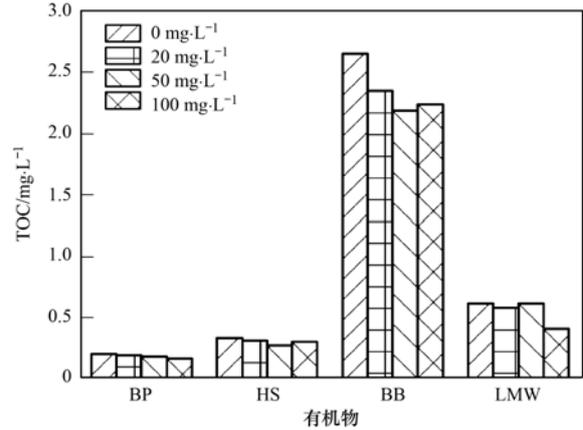


图 10 不同粉末炭投加量下有机物 M_r 分布的情况
Fig. 10 Distribution of organic M_r with different PAC dosages

反而没有吸附作用.

臭氧与粉末炭的组合对有机物分子量的变化影响如图 11 所示. 由此可见, 无论是大分子、中分子、还是小分子有机物, 均呈下降趋势. 从分子量变化体现了臭氧与粉末炭组合的协同作用, 即臭氧氧化将部分的大分子转化成中分子和小分子, 导致这些分子量的有机物增加, 粉末炭可有效吸附这些

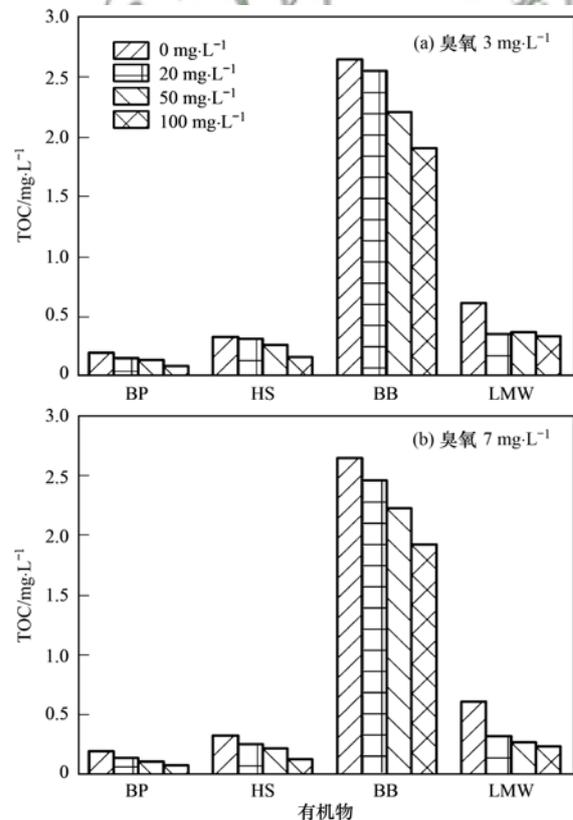


图 11 臭氧-粉末炭联用不同粉末炭投加量下有机物 M_r 分布的情况

Fig. 11 Distribution of organic M_r with different PAC-ozone dosages

有机物,从而强化了有机物的去除。

2.5 有机物组分的变化

臭氧氧化对有机物组分的影响如图 12 所示。由此可见,臭氧氧化使强疏组分下降,而中性亲水组分增加,但对弱疏和极亲组分没有影响。因此,这非常典型地表现了臭氧的作用是将疏水性有机物转化为亲水性有机物。如果更深入考察有机物组分与分子量之间的关系,如图 13 和图 14 所示。本研

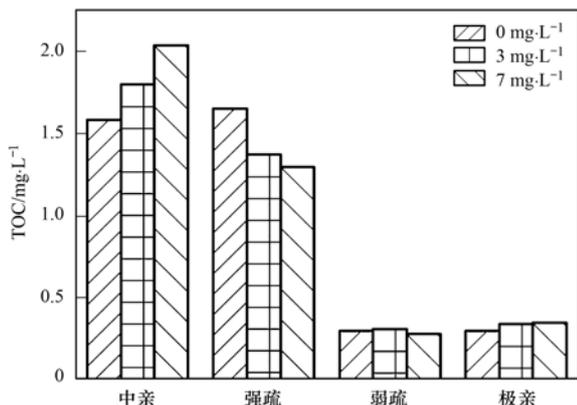


图 12 不同臭氧投加量有机物亲疏水组分分布的情况

Fig. 12 Distribution of organic fractions with different ozone dosages

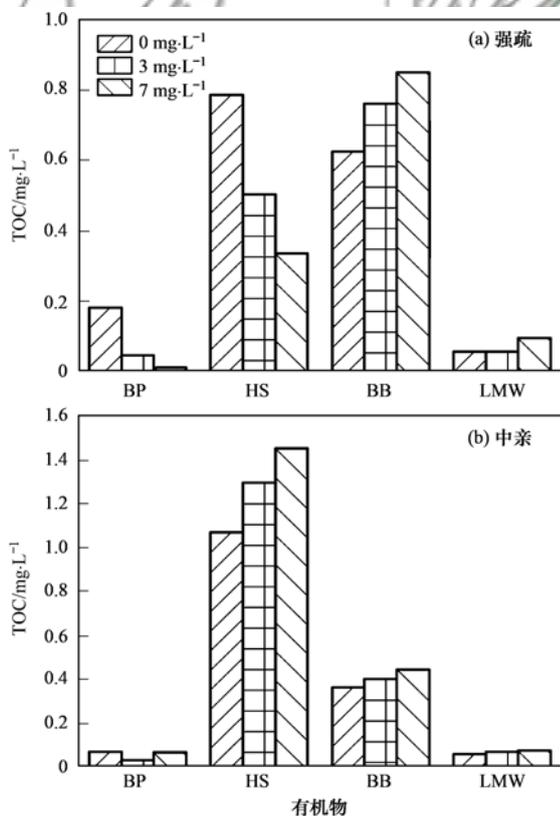


图 13 不同臭氧投加量下有机物 M_n 分布的情况

Fig. 13 Distribution of organic M_n with different ozone dosages

究发现,臭氧仅仅造成 BP 响应峰的强疏组分的明显下降,而对中亲组分几乎没有影响,这表明臭氧仅有效氧化大分子的强疏组分。对于 HS 响应峰,臭氧氧化明显降低了疏水组分,同时中性亲水组分显著增加。HS 主要由疏水性组分构成,因而臭氧对该分子量的有机物有明显的氧化作用。对于 BB 响应峰,臭氧氧化使其强疏水组分增加,同时也使中亲组分增加,但其增加的幅度明显不如强疏组分。

图 14 为臭氧氧化前后,膜过滤对强疏和中亲组分的各分子量截留的情况。图 14(a)表明,随着臭氧投加量的增加,膜对 BP 和 HS 的强疏组分的截留明显下降,而对 BB 的截留增加。对于中亲组分,如图 14(b)所示,臭氧后的膜截留 BB 和 HS 均明显增加。由此可见,臭氧氧化作为膜的预处理,膜明显减少了对 BP 和 HS 的强疏组分的截留,但同时增加了它们对中亲组分的截留。Kimura 等的研究表明^[27],BP 与膜污染有着密切的关系。胡孟柳等^[28]对洗膜水的分析发现,被膜截留的有机物中,中性亲水和强疏水性物质占绝对比例,也即中亲和强疏组分是造成膜污染的主要物质。因此,臭氧氧化去除了 BP 的强疏组分,有效控制膜污染。但是,臭氧同时增加了中亲组分,促进了膜的截留,它对

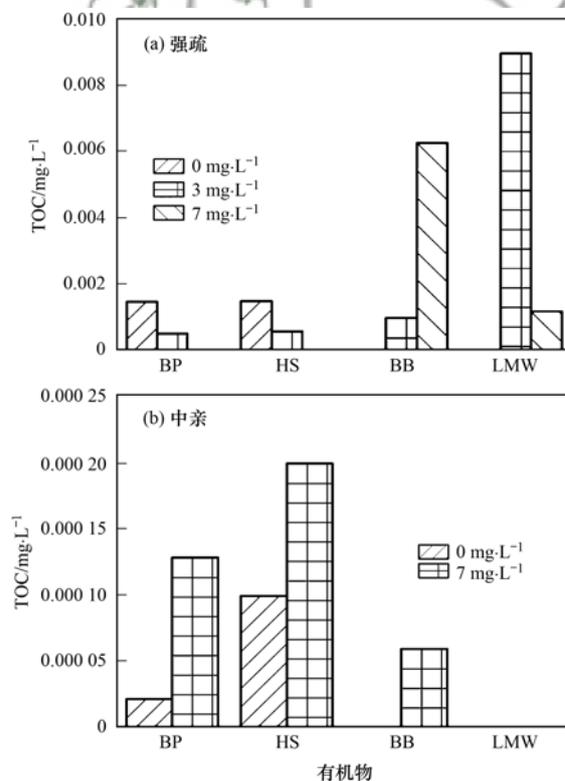


图 14 膜过滤对有机物组分的截留

Fig. 14 Rejection of organic fractions during ultrafiltration

膜污染的影响还需进一步研究.

3 讨论

臭氧氧化过程中, 污染指数 TFI 与大分子有机物的关系如图 15 所示. 由此可知, 膜的污染程度与大分子有机物密切相关. 大分子有机物均指 BP 响应峰的有机物, 主要由多糖和蛋白质构成. 臭氧氧化了疏水性的大分子有机物, 减少了大分子有机物含量, 因而可有效控制膜污染.

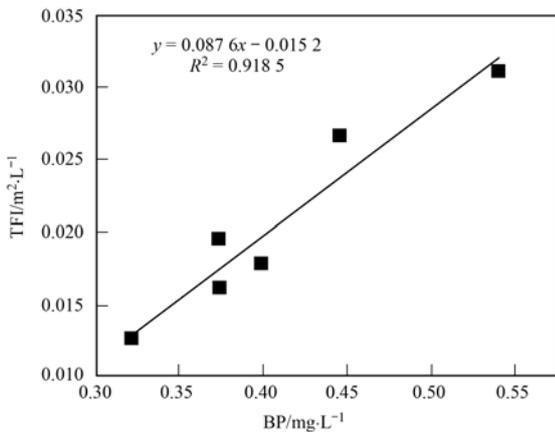


图 15 臭氧氧化的大 M_w 有机物与膜污染的关系

Fig. 15 Relationship between high M_w fraction and TFI during ozone oxidation

考察粉末炭处理后的污染指数 TFI 与各个响应峰的有机物, 发现 TFI 仅与 BB 响应峰的小分子有机物有较好的相关关系, 如图 16 所示. 这说明小分子有机物也会对膜污染有贡献.

大分子有机物由于尺寸较大, 无法进入膜孔, 通常是在膜表面形成滤饼层. 滤饼层可容易为水力清洗所去除, 因而大分子有机物往往造成可逆污

染. 小分子有机物可进入膜孔内部, 一部分沉积在膜孔内, 造成膜孔的狭小甚至堵塞, 因而形成不可逆污染. 因此, 膜污染是由大分子和小分子有机物共同作用的结果.

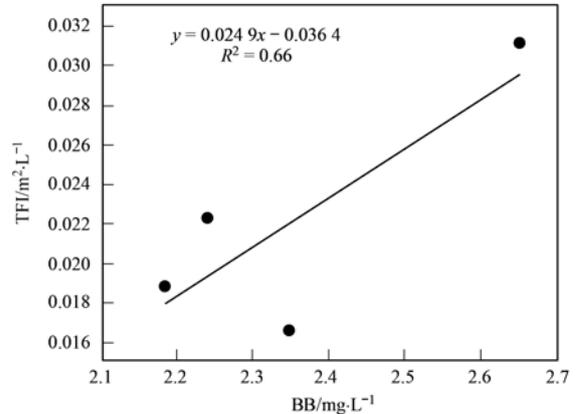


图 16 粉末炭吸附的小 M_w 有机物与膜污染的关系

Fig. 16 Relationship between low M_w fraction and TFI during PAC adsorption

如图 17 所示. 当直接过滤原水时, 大分子和小分子有机物共同造成严重的膜污染. 当臭氧作为预处理时, 臭氧将大分子氧化成小分子, 虽然大分子有机物的减少有效缓解了膜污染, 但这些有机物仅造成可逆污染. 需要注意的是, 臭氧氧化会产生额外的小分子有机物, 这些有机物可能反而加重膜污染, 特别是不可逆污染. 粉末炭主要吸附小分子有机物, 可有效控制不可逆污染. 粉末炭无法去除大分子有机物, 因而控制可逆污染效果有限. 此外, 被膜截留的粉末炭所形成的滤饼层可能增加了额外的阻力, 加重可逆污染. 将臭氧与粉末炭的组合作为预处理, 可同时去除大分子和小分子有机物, 即可同时控制可逆和不可逆污染.

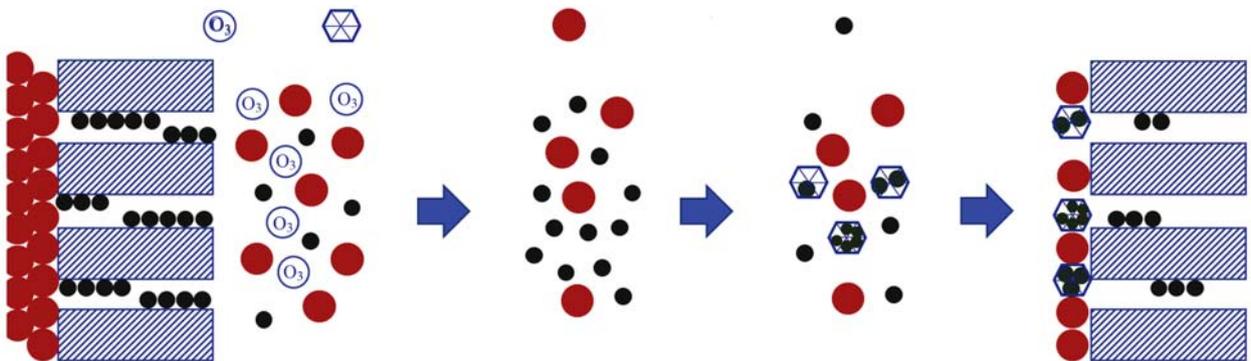


图 17 臭氧-粉末炭预处理控制膜污染的机制

Fig. 17 Mechanism of membrane fouling alleviation through ozone-PAC pretreatment

4 结论

(1) 臭氧主要氧化 BP 响应峰的强疏组分, 并

造成中分子和亲水性小分子的增加. 臭氧减少了膜对疏水有机物的截留, 但同时增加了亲水性有机物的截留. 臭氧可有效控制膜污染, 表明大分子的疏

水有机物是主要的污染因素。

(2) 粉末炭主要吸附 BB 响应峰的小分子有机物,也可缓解膜污染,说明小分子有机物也对膜污染有所贡献。

(3) 臭氧与粉末炭的组合不仅有效控制膜污染,还可强化有机物的去除,它们之间存在协同作用。

参考文献:

- [1] 郭远庆. 过滤预处理对超滤膜污染控制的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
Guo Y Q. Study on the control of ultrafiltration membrane fouling by filtration pretreatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [2] 王章霞, 杨少伟. 臭氧—活性炭—超滤联用技术处理高寒地区微污染原水的工程应用[J]. 给水排水, 2015, 41(7): 19-22.
- [3] 周莎莎, 李圭白, 吕谋. 粉末活性炭和超滤组合工艺处理低温低浊水试验研究[J]. 青岛理工大学学报, 2012, 33(4): 63-67.
Zhou S S, Li G B, Lv M. Study on treatment of low temperature and low turbidity water by PAC-Ultrafiltration combined process [J]. Journal of Qingdao Technological University, 2012, 33(4): 63-67.
- [4] 乔铁军, 唐晓会, 张锡辉. 活性炭/超滤复合工艺中膜污染特征的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17): 35-39.
Qiao T J, Tang X H, Zhang X H. Membrane fouling characteristic in combined process of activated carbon and ultrafiltration[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(17): 35-39.
- [5] 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 Research, 2010, 44(3): 781-788.
- [6] 许航, 陈卫, 李为兵, 等. 臭氧-生物活性炭与超滤膜联用技术试验研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(2): 125-128.
Xu H, Chen W, Li W B, *et al.* Experimental investigation of the complex technology of ozone-biological activated carbon and ultrafiltration[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2009, 37(2): 125-128.
- [7] 王灿, 王美莲, 杨海燕, 等. 活性炭表面性质对其控制超滤膜不可逆污染的影响[J]. 中国给水排水, 2016, 32(17): 23-28.
Wang C, Wang M L, Yang H Y, *et al.* Effect of PAC properties on control of ultrafiltration membrane irreversible fouling [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(17): 23-28.
- [8] Song Y L, Dong B Z, Gao N Y, *et al.* Huangpu River water treatment by microfiltration with ozone pretreatment [J]. Desalination, 2010, 250(1): 71-75.
- [9] Polanska M, Huysman K, Van Keer C. Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water [J]. Water Research, 2005, 39(11): 2259-2266.
- [10] Gray S R, Ritchie C B, Tran T, *et al.* Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance [J]. Water Research, 2007, 41(17): 3833-3841.
- [11] 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.
Dong B Z, Chen Y, Gao N Y, *et al.* Effect of coagulation on preventing membrane from fouling [J]. Environmental Science, 2005, 26(1): 90-93.
- [12] Verliefde A R D, Cornelissen E R, Heijman S G J, *et al.* Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 330(1-2): 90-103.
- [13] 董秉直, 张庆元, 冯晶. 粉末活性炭预处理对超滤膜通量的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 1981-1987.
Dong B Z, Zhang Q Y, Feng J. Influence of powdered activated carbon (PAC) pretreatment on ultrafiltration membrane flux [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(10): 1981-1987.
- [14] 董秉直, 何畅, 阎婧. 预氧化与混凝联用控制膜污染的效果与机理[J]. 给水排水, 2015, 41(3): 115-119.
- [15] Liu J X, Wang Z H, Dong B Z, *et al.* Fouling behaviors correlating to water characteristics during the ultrafiltration of micro-polluted water with and without the addition of powdered activated carbon [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 511: 320-328.
- [16] 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]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 157-166.
- [17] 宋亚丽, 陈珂波, 朱文芳, 等. 臭氧对超滤膜处理钱塘江水中有机物的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(4): 362-366, 374.
Song Y L, Chen K B, Zhu W F, *et al.* Effect of ozone on organic matter in raw water of Qiantang River during ultrafiltration process [J]. Environmental Pollution and Control, 2017, 39(4): 362-366, 374.
- [18] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15(5): 578-587.
- [19] Zhang X L, Fan L H, Roddick F A. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425-426: 23-29.
- [20] Huang H O, Young T A, Jacangelo J G. Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters; principles and methodology [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(3): 714-720.
- [21] 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]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 15-25.
- [22] Wang H, Park M, Liang H, *et al.* Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation [J]. Water Research, 2017, 125: 42-51.
- [23] 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 Research*, 2016, **95**: 1-10.
- [24] 杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 等. 超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除[J]. *环境科学*, 2017, **38**(4): 1460-1466.
- Yang H Y, Wang C, Yan Z S, *et al.* Identification and PAC adsorption of foulants responsible for irreversible fouling during ultrafiltration of Dongjiang River water [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(4): 1460-1466.
- [25] Huang W W, Chu H Q, Dong B Z, *et al.* A membrane combined process to cope with algae blooms in water[J]. *Desalination*, 2015, **355**: 99-109.
- [26] Lohwacharin J, Takizawa S. Effects of nanoparticles on the ultrafiltration of surface water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **326**(2): 354-362.
- [27] Kimura K, Oki Y. Efficient control of membrane fouling in MF by removal of biopolymers: comparison of various pretreatments [J]. *Water Research*, 2017, **115**: 172-179.
- [28] 胡孟柳, 林洁, 许光红, 等. 天然有机物的相对分子质量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 169-176.
- Hu M L, Lin J, Xu G H, *et al.* Effect of relative molecular mass distribution and hydrophilicity/hydrophobicity of NOM on membrane fouling in MF-combined process [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 169-176.

环境科学

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)