

预臭氧化对 MF 膜处理黄浦江水的影响研究

宋亚丽^{1,2}, 董秉直³, 高乃云¹, 马晓雁⁴

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 浙江科技学院建筑工程学院, 杭州 310023; 3. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 4. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310032)

摘要:采用预臭氧化处理黄浦江原水后进行微滤(MF)膜过滤试验,考察预臭氧化对有机物的作用,进而考察其对 MF 膜过滤特性的影响.结果表明,臭氧投量在 0.5~3.0 mg/L 范围内时,臭氧对 DOC 的去除率最高仅为 10%,而对 UV₂₅₄ 的去除率最高可达 71%.随着臭氧投量的增加,相对分子质量在 $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 的有机物逐渐减少,而相对分子质量 $< 0.5 \times 10^3$ 的有机物则几乎没有改变.臭氧可把部分疏水性有机物氧化成亲水性有机物,只有很少部分转变成无机物,这种有机物组成结构的改变影响了膜过滤阻力,进而改善了膜透水通量的效果.臭氧投量在 0.5~3.0 mg/L 范围内,存在一个最佳的臭氧投量 1.5 mg/L,使膜通量达到最大值.这主要是由于在该臭氧投量下,臭氧化对有机物的组成结构的改变使膜过滤阻力达到最小.

关键词:臭氧;微滤膜;膜通量;有机物;黄浦江水

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)05-1391-06

Effect of Preozonation on Microfiltration for Huangpu River

SONG Ya-li^{1,2}, DONG Bing-zhi³, GAO Nai-yun¹, MA Xiao-yan⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 3. Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: This study investigated the effect of preozonation on organic matter and microfiltration membrane filtration. Huangpu River surface water ozonated was filtrated by MF membrane. The results show that highest rejection efficiency of DOC and UV₂₅₄ by ozone are 10% and 71% respectively during 0.5-3.0 mg/L ozone dosage. With increasing of ozone concentration, organic substances of $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ reduce gradually, while organic matter of which less than 0.5×10^3 change slightly. Ozone oxidizes more hydrophobic fraction to hydrophilic one and only few to inorganic matter. Changes of organic matter composition affect membrane filtration resistance, thereby improve membrane flux. There is the optimal dosage with ozone of 1.5 mg/L made membrane flux maximum in the range of 0.5-3.0 mg/L ozone dosage. The reason is change of organic matter composition which made membrane filtration resistance minimum in the ozone dosage of 1.5 mg/L.

Key words: ozone; microfiltration membrane; membrane flux; organic matter; Huangpu River

随着水源污染的加剧以及饮用水标准的不断严格,饮用水的常规处理工艺面临着挑战.膜技术作为“21 世纪的水处理技术”,被认为是常规处理工艺的替代工艺之一^[1,2],在水处理领域获得广泛的关注.然而,膜技术的应用存在膜污染的问题^[3-5],研究显示天然有机物(NOM)是膜污染的主要因素^[6-9].水处理中常用的降低膜污染方法有:周期性的膜反冲洗、定期的化学清洗以及进膜水的预处理^[10].无论是采用周期性的膜反冲洗还是化学清洗,一个主要的缺点是要采用间歇运行方式,即在进行冲洗或清洗时膜的过滤过程要停止,从而也阻断了膜运行的连续性.进膜水的预处理则可有效减少上述过程,从而成为该领域的重点研究方向^[11-13].

目前,对进膜水预处理的研究主要有如下 3 个方面:预混凝、投加粉末活性炭法和臭氧氧化^[14-16].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].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^[19,20].

本研究是以黄浦江水为原水,采用臭氧预氧化后进行微滤膜过滤,考察臭氧预氧化对黄浦江水中有机物的影响,进而考察其对膜透水通量的影响,以期了解臭氧预氧化改善膜污染的效果.

1 材料与方法

1.1 试验原水

收稿日期:2008-06-05; 修订日期:2008-07-14

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

试验原水取自黄浦江上游水,主要水质指标如表 1 所示.

表 1 黄浦江原水水质				
Table 1 Characteristics of Huangpu River raw water				
pH 值	浊度 /NTU	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹
7.2~7.6	13.7~75	5.2~6.9	0.128~0.157	5.1~6.6

1.2 臭氧预氧化

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,选定臭氧投量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L,调节氧气流量为 0.6 L/min,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,同时采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.

1.3 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.

试验所用的膜为聚偏氟乙烯中空纤维微滤膜(MF 膜,日本东丽公司),膜相关参数如表 2 所示.

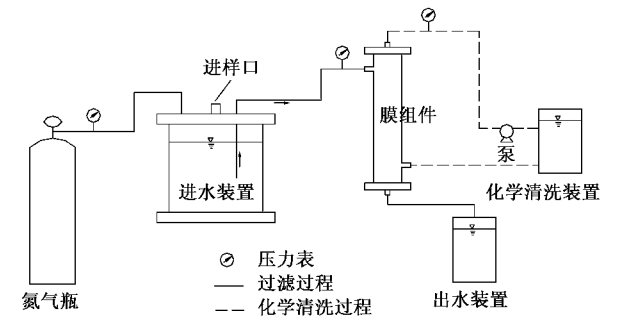


图 1 试验装置

Fig.1 Schematics of the experimental set-up

表 2 试验膜的性能					
Table 2 Membrane characteristics					
材质	类型	膜孔径 /μm	膜面积 /cm ²	过滤模式	过滤方式
聚偏氟乙烯	中空纤维	0.1	75	死端过滤	外压式

1.4 分析方法

本研究采用凝胶色谱法(GPC)来测定有机物的相对分子质量分布,所用仪器由日本岛津公司(Shimadzu)提供,整套系统主要由 LC-10AD 型泵、SPD-20A 紫外检测器、SCL-10A 系统控制器以及 G2500PWXL 型凝胶色谱柱(TSK)4 部分组成.采用浓度为 0.05 mol/L 的硫酸钠作为流动相,流速为 0.5 mL/min.相对分子质量为 14 000、7 500、4 000、1 500、1 300、700、500、200 的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作标准物标定.水样经 0.45 μm 滤膜滤过后待测,进样量 20 μL,水中有机物随相对分子质量大小依次通过分离柱进入检测器.

有机物亲疏水性的分离采用 Carroll 等^[21]描述的方法,罗门哈斯公司的 Amberlite DAX-8、XAD-4 树脂将有机物分成 3 种组分:强疏水、弱疏水、亲水.分离过程如图 2 所示.

DOC 的测定采用 TOC-VCPH 测定仪(日本 Shimadzu),UV₂₅₄ 的测定仪器为 DR5000 紫外测定仪(美国 HACH).

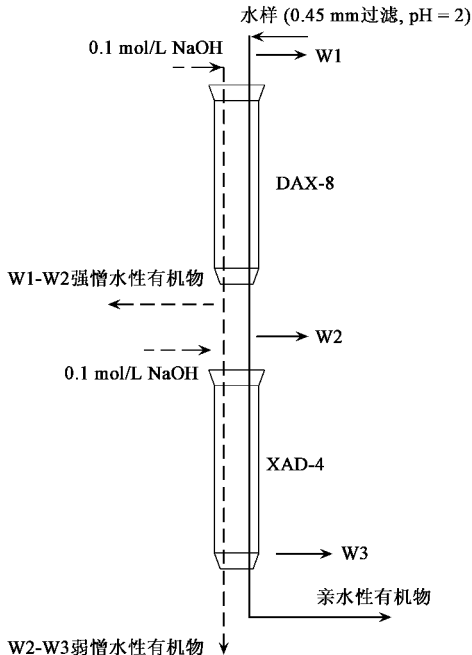


图 2 有机物特性分离流程

Fig.2 Flow diagram of organics fractionation procedure

2 结果与分析

2.1 预臭氧化对有机物的去除效果

2.1.1 预氧化对有机物相对分子质量分布的影响

图 3 所示为不同臭氧投量对有机物相对分子质量分布的影响.从中可知,黄浦江原水溶解性有机物相对分子质量主要集中在 $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 和 < 0.5

$\times 10^3$ 范围内,不同的臭氧投量对相对分子质量分布的影响有较大的差别.低臭氧投量(0.5 mg/L和 1.0 mg/L)对有机物相对分子质量分布的影响较小,与原水相比,相对分子质量在 $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 范围内的有机物只有很少的减少,而臭氧投加量达到 1.5 mg/L及以上时, $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 区间的有机物有较大幅度的减少;对于 $< 0.5 \times 10^3$ 区间的有机物,臭氧的投加几乎对其没有影响. Amy 等^[22]的研究也表明,臭氧对相对分子质量大的有机物有较强的去除作用,而对于相对分子质量小的有机物去除效果则较小.

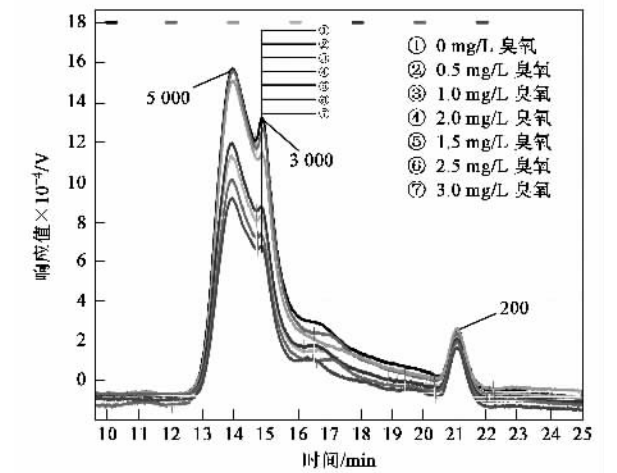


图3 不同臭氧投量对有机物相对分子质量分布的影响
Fig.3 Relative molecular weight distribution of organic matter in different ozone dosage

2.1.2 预氧化对 DOC 的影响

DOC 是溶解性有机物的替代参数.图 4 为不同臭氧投量对 DOC 去除效果的影响.从中可知,随着臭氧投量的增加,DOC 的去除效果不断提高.在较低的臭氧剂量(0.5 mg/L和 1.0 mg/L)下,DOC 的氧化去除率分别为 1.6%和 3.8%.臭氧投加量达到 1.5 mg/L时,DOC 的去除率有明显的提高达到 9.6%.此后,随着臭氧投量继续加大,DOC 去除率的提高趋于平缓.尽管投加不同的臭氧量对 DOC 的去除效果有较大的差别,但总体来说臭氧对 DOC 的去除效果相对较差,最大的去除率也仅达到 10%,表明在该投量范围内臭氧仅能将少部分的有机物氧化成无机物,这主要是由于臭氧氧化把大分子有机物氧化成小分子有机物,从而使 DOC 只是从有机物组成形式上发生了改变,而总量变化则较小. Takeuchi 等^[23]的研究也表明臭氧氧化时只有部分 $-C=C-$ 键断裂,而 DOC 没有明显的降低.

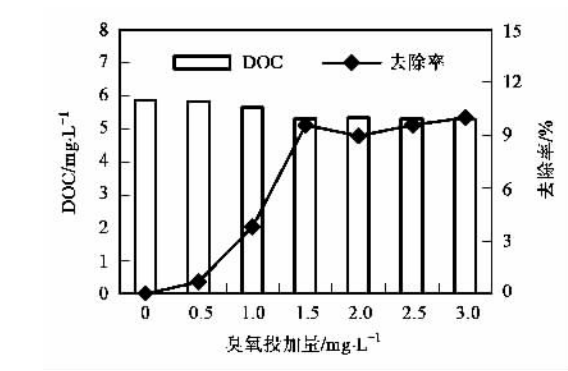


图4 不同臭氧投量对 DOC 的去除效果
Fig.4 Removal of DOC by different ozone dosage

2.1.3 预氧化对 UV₂₅₄ 的影响

UV₂₅₄ 是水中腐殖质等带苯环的不饱和有机物的替代参数,特别是相对分子质量 > 3000 的有机物是水中紫外吸收的主体,而 < 500 的有机物紫外吸收则很弱.图 5 为不同臭氧投量对 UV₂₅₄ 去除效果的影响.随着臭氧浓度的增加,UV₂₅₄ 的去除率急剧上升.在臭氧投量由 0.5 mg/L增加至 3.0 mg/L时,UV₂₅₄ 的去除率由 13%增至 71%.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.

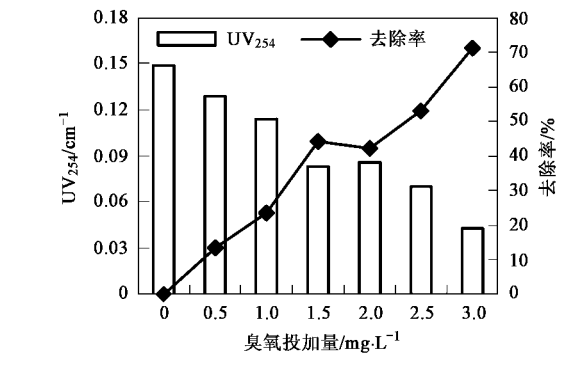


图5 不同臭氧投量对 UV₂₅₄ 的去除效果
Fig.5 Removal of UV₂₅₄ by different ozone dosage

2.1.4 预氧化对有机物亲疏水性的影响

研究表明,黄浦江原水中亲水性有机物要较疏水性有机物占优势^[24].投加臭氧后,黄浦江水的亲疏水性变化如图 6 所示.从中可知,随着臭氧浓度的增加,强疏水性有机物的 DOC 逐渐降低.与强疏水性有机物相反,亲水性有机物的 DOC 则逐渐增加.而弱疏水性有机物的 DOC 在臭氧作用下仅有少量的降低.且当臭氧投量超过 1.5 mg/L时,强疏水性和亲水性的 DOC 变化均趋于平缓.这与臭氧对黄浦江水 DOC 的去除效果相一致(图 4 所示).由臭氧对有

有机物亲疏水性的影响可知,臭氧能氧化疏水性有机物为亲水性有机物,且当臭氧投量为 2.5 mg/L 和 3.0 mg/L 时,亲水性有机物的 DOC 值有所降低,这是由于高浓度的臭氧把部分有机物氧化为无机物所致。

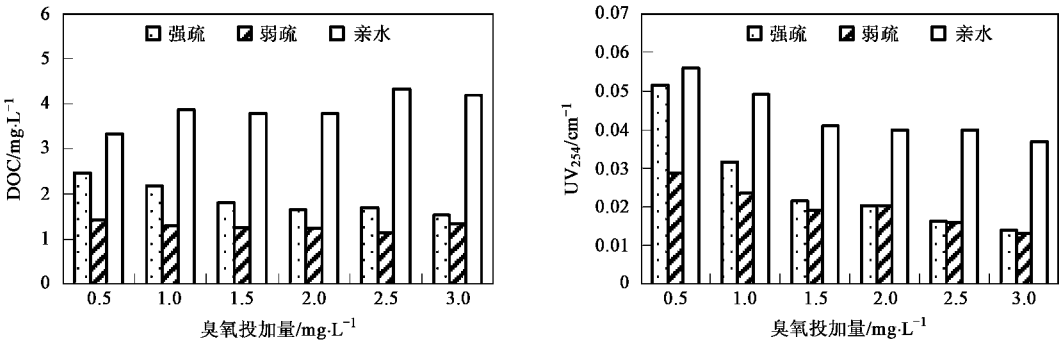


图 6 不同臭氧投量对有机物亲疏水性的影响
Fig.6 Effect of ozone on organic fraction

2.2 预臭氧化对膜过滤性能的影响

2.2.1 预臭氧化提高膜透水通量的效果

本试验中,采用水样过滤通量(J)与纯水通量(J_0)的比值即膜比通量(J/J_0)的变化来考察臭氧对膜通量的影响.每个试验工况过滤水样体积达 800 mL 时过滤结束,过滤压力恒定为 0.1 MPa 时,臭氧氧化对 J/J_0 的影响如图 7 所示.试验结果表明臭氧对膜通量有很大的促进作用.黄浦江原水过滤 MF 膜时, J/J_0 降至 21%. 低的臭氧投量(0.5 mg/L 和 1.0 mg/L)对膜通量的提高作用较小,其相应的 J/J_0 与过滤原水差不多,而高的臭氧投量则延缓了膜通量的下降.当臭氧投量为 1.5 mg/L 时, J/J_0 达到最大值为 38%. 臭氧投量为 2.0~3.0 mg/L 时, J/J_0 的值有所降低.可见,存在一个最佳的臭氧投量 1.5 mg/L,使膜通量获得最大的提高. Wang 等^[25]的研究也发现,在不同的臭氧接触时间下,膜通量的提高并不随着臭氧接触时间的延长而增长,臭氧接触时间为 1 min 时,膜通量获得最大的提高.可见,对于膜通量的改善,臭氧的浓度并不是越多越好。

2.2.2 预臭氧对膜过滤各阻力的影响

本研究把膜过滤阻力分为吸附阻力、滤饼层阻力和浓差极化阻力,不同臭氧投量对膜过滤各阻力的影响如图 8 所示.可以看出,吸附阻力在过滤各阻力中所占的比例较小,吸附阻力主要是由小分子有机物产生的,而黄浦江原水中相对分子质量小的有机物所占的比例较大,这表明产生吸附阻力的小分子有机物仅为小分子有机物中的一小部分,大部分

有机物亲疏水性评价指标采用 UV_{254} 时,无论是亲水性还是疏水性有机物,其 UV_{254} 都是随着臭氧浓度的增加而降低的,这主要是由于臭氧很容易分解带苯环的有机物。

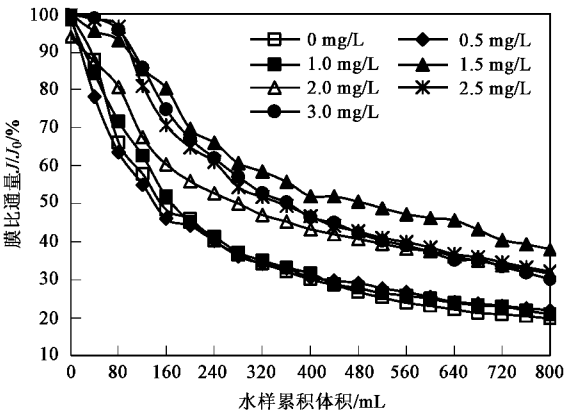


图 7 臭氧对膜通量提高的效果
Fig.7 Enhancement of membrane flux by ozone

小分子有机物可透过 MF 膜孔进入滤过液中.投加不同臭氧剂量时,吸附阻力有所变化,这主要与臭氧氧化改变了有机物的组成结构有关.随着臭氧投量的增加,滤饼层阻力经历了先减小后升高再减小的过程,研究表明,有机物对胶体等物质在膜表面形成滤饼层起重要作用.当投加低剂量臭氧时,臭氧氧化溶解性大分子有机物,从而使这部分有机物含量减少,阻力减小.臭氧投加量为 1.5 mg/L 时,这部分大分子有机物含量较小,产生的阻力相对较小.随着臭氧投加量的增加,这部分有机物含量进一步减少成相对分子质量小的有机物,由于此时的有机物分子尺寸相对较小,产生的滤饼层较为紧密,阻力又开始升高.随着臭氧投加量的进一步加大,对有机物的氧化作用进一步增强,可把部分有机物氧化成无机物,

且相对分子质量大的有机物含量进一步降低,从而使这部分有机物由于含量减小引起的阻力降低占优势,所以其阻力又开始减小.浓差极化阻力主要是由水中大分子有机物产生.从试验结果可以发现,随着臭氧投加量的增加,浓差极化阻力相对逐渐降低.

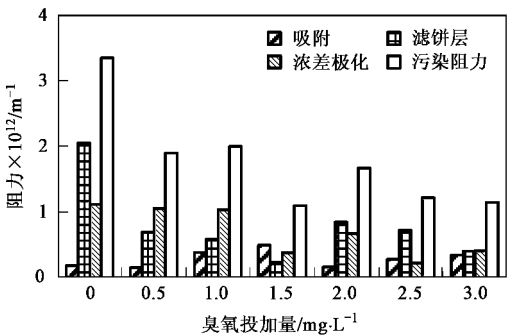


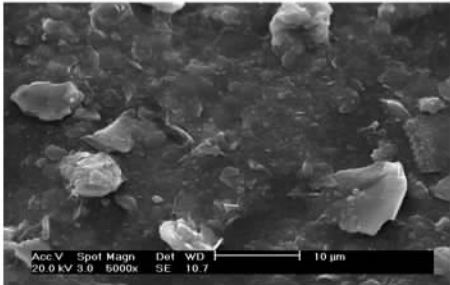
图8 臭氧对膜过滤各阻力的影响

Fig.8 Effect of ozone on different membrane filtration resistances

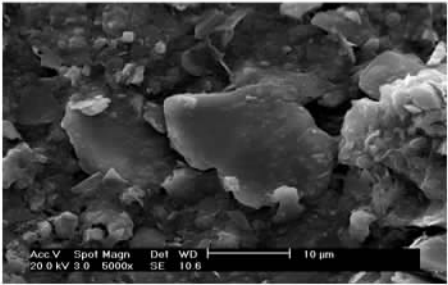
总体来看,构成膜污染的3种阻力中,滤饼层阻力和浓差极化阻力对污染阻力的影响较大,而吸附阻力对污染阻力的影响相对要小很多.不同臭氧投加量下的膜污染阻力并不相同,在臭氧投加量为1.5 mg/L时,膜污染阻力相对最小,从而使膜透水通量达到最大值.

3 讨论

许多研究发现,天然有机物是最主要的污染膜的物质,其可能与膜表面发生相互作用.黄浦江原水经臭氧预氧化后对有机物产生较大的影响,从而也改变了有机物对膜污染的特性.经臭氧预氧化后,大分子有机物转变成小分子有机物,疏水性有机物转变成亲水性有机物,从而使有机物的组成结构发生了较大变化,这种有机物的组成结构所发生的变化对膜过滤特性产生较大影响.一方面,水处理中采用的膜多为亲水性膜,本研究采用的即是亲水性的微滤膜,对于亲水性有机物其很容易通过膜,且这部分有机物相对分子质量较小,故而很少能为微滤膜所截留,因而对膜污染的影响较小;另一方面,有机物的分子组成和结构的变化也改变了膜过滤各阻力,使膜过滤阻力得以降低,相应提高了膜透水通量.对过滤原水和投加臭氧后的水样的膜表面进行电镜扫描(如图9所示)也发现,投加臭氧后的膜表面沉积物的尺寸较原水直接过膜后膜表面的沉积物尺寸大,且前者的沉积物较为松散,大尺寸松散的膜表面沉积物有利于膜过滤阻力的降低,从而使膜通量得以提高.



(a) 原水直接过膜



(b) 臭氧化水过膜

图9 原水直接过膜与臭氧化水过膜后的膜表面扫描电镜图(×5 000)

Fig.9 Scanning electron microscope of membrane surface filtrated raw water and ozonated water(×5 000)

4 结论

(1)预臭氧氧化对黄浦江原水中有有机物有较大的影响.臭氧对相对分子质量在 $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 的有机物有明显的去除作用,而对于相对分子质量 $< 0.5 \times 10^3$ 的有机物则影响很小.随着臭氧投量的增加,DOC和 UV_{254} 的去除率随之增大,特别是对 UV_{254} 的去除效果十分明显,臭氧投量在0.5~3.0 mg/L范围内, UV_{254} 的去除率由13%增至71%.相比较来说,臭

氧化对DOC的去除作用并不大.臭氧化对水中疏水性有机物有较强的去除作用,可把部分的疏水性有机物氧化成亲水性有机物,从而使臭氧化后水中亲水性有机物的比例增加.

(2)预臭氧氧化对膜通量有很好的改善作用.尽管低的臭氧剂量对膜通量的提高影响较小,但臭氧投量超过1.5 mg/L,膜通量的提高有较大的改善.存在一个最佳的臭氧投量1.5 mg/L,使膜通量达到最大,这可能是由于在此投量下,臭氧氧化后有机物的组

成结构使膜污染阻力达到最小.

参考文献:

- [1] Nicolaisen B. Developments in membrane technology for water treatment[J]. Desalination, 2002, **153**: 355-360.
- [2] Bottino A, Capannell C, Del Borghi A, *et al.* Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application [J]. Desalination, 2001, **141**: 75-79.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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]. Journal of Membrane Science, 2006, **283**: 266-272.
- [6] 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.
- [7] Taniguchi M, Kilduff J E, Belfort G. Modes of natural organic matter fouling during ultrafiltration[J]. Environmental Science Technology, 2003, **37**: 1676-1683.
- [8] 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.
- [9] Malgorzata K K. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance[J]. Desalination, 2006, **194**: 232-238.
- [10] 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.
- [11] Fabris R, Lee E K, Chow C W K, *et al.* Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, **289**: 231-240.
- [12] 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.
- [13] Lee S, Lee C H. Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2007, **56**: 1-8.
- [14] Malgorzata K K. Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal[J]. Desalination, 2005, **174**: 13-22.
- [15] Konieczny K, Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes[J]. Desalination, 2002, **147**: 109-116.
- [16] Young G P. Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane[J]. Desalination, 2002, **147**: 43-48.
- [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] 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.
- [20] 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.
- [21] Carroll T, King S, Gray S R, *et al.* The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment[J]. Water Research, 2000, **34**: 2861-2868.
- [22] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J, *et al.* Molecular size distributions of dissolved organic matter[J]. J AWWA, 1992, **84**: 67-75.
- [23] 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 Science Technology, 1997, **35** (7): 171-178.
- [24] Xu B, Gao N Y, Sun X F, *et al.* Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O₃-BAC process[J]. Separation and Purification Technology, 2007, **57**: 346-353.
- [25] Wang X D, Wang L, Liu Y, *et al.* Ozonation pre-treatment for ultrafiltration of the secondary effluent[J]. Journal of Membrane Science, 2007, **287**: 187-191.