

不同氧化剂降低膜污染效果的研究

宋亚丽^{1,2},董秉直^{1*},高乃云¹ (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,浙江 杭州 310023)

摘要: 采用不同的氧化剂预处理黄浦江原水后进行微滤膜(MF)膜过滤试验,考察预氧化对有机物的去除作用,及其对 MF 膜过滤特性的影响.结果表明,3 种不同氧化剂对有机物的去除效果存在较大差别.臭氧投量在 0.5~3.0mg/L 范围内,臭氧对 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率最高分别为 10%和 71%;而氯和高锰酸钾对有机物的去除效果则较差.臭氧可将大分子有机物转变成小分子有机物,将大部分疏水性有机物氧化成亲水性有机物.这种有机物组成结构的改变对膜过滤特性产生影响,明显降低了膜污染,膜污染下降率最高可达到 22.7%.氯和高锰酸钾的氧化性相对较弱,仅能去除少部分疏水性有机物,对膜污染有较小减缓作用,膜污染下降率最高分别为 9%和 8.5%.

关键词: 预氧化; 膜污染; 臭氧; 高锰酸钾; 氯; 有机物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2009)01-0011-06

Comparison of different oxidants reducing membrane fouling. SONG Ya-li^{1,2}, DONG Bing-zhi^{1*}, GAO Nai-yun¹ (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). *China Environmental Science*, 2009,29(1): 11~16

Abstract: In order to investigate the effect of different preoxidation processes on organic matter and microfiltration (MF) membrane filtration, oxidized surface water from Huangpu River was filtrated by MF membrane. There was a significant difference among organic matter degradation by ozone, chlorine and potassium permanganate. Highest removal of DOC and UV₂₅₄ of 10% and 71% were observed in ozone oxidation process with dosage in range of 0.5~3.0mg/L. Compared with ozone, removal of organic matter by chlorine and potassium permanganate were poor. Ozone could degrade high molecular matters to low molecules, and transfered hydrophobic organic to hydrophilic ones. Chemical structure alternation of organic matters greatly affected membrane filtration with membrane fouling reduced obviously, and highest value of membrane fouling reduction reached 22.7%. Chlorine and potassium permanganate only removed hydrophobic fraction slightly due to their low oxidation, thereby subdued little membrane fouling, highest value of membrane fouling reduction were 9% and 8.5%, respectively.

Key words: preoxidation; membrane fouling; ozone; potassium permanganate; chlorine; organic matter

膜技术应用于水处理中的一个关键问题是降低膜污染,研究显示天然有机物(NOM)是膜污染的主要因素^[1-3].对进膜水的预处理是降低膜污染的研究方向之一,其主要包括预混凝、投加粉末活性炭和投加氧化剂(如臭氧)等方法^[4-7].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,从而降低膜污染^[8].粉末活性炭可有效吸附水中低分子量的有机物,使溶解性有机物转移成固相,再利用膜截留去除^[9].臭氧具有很强的氧化性,臭氧氧化能通过改变有机物的组成结构,进而改善出水水

质,控制膜污染^[10-11].研究表明^[12-14],臭氧能有效地降低膜污染,提高膜通量.研究者从膜过滤阻力的角度分析认为,臭氧氧化能够通过改变进水中的有机污染物分子量分布特征,从而影响膜阻力,降低膜污染^[15].国内外对于预氧化控制膜污染的研究仅限于臭氧,而对水处理中其他较为常用氧化剂的研究鲜有报道.本研究以黄浦江微污染原水为处理对象,采用水处理中较为常用的臭氧、高

收稿日期: 2008-05-26

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划(2006BAJ08B02)

* 责任作者, 教授, dongbingzhi@online.sh.cn

锰酸钾、氯,与膜联用,从有机物特性变化的角度对比研究不同的氧化剂降低膜污染的效果,以期为不同的预氧化剂与膜联用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 预氧化

试验原水取自黄浦江上游水体,分别进行臭氧、氯和高锰酸钾预氧化处理。

臭氧预处理装置主要包括臭氧发生器、反应装置(体积为 1.5L)和尾气收集系统。水样体积为 1L,选定溶解臭氧投量分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0mg/L,反应时间为 10min。臭氧预氧化方式是将臭氧通入到反应器内一段时间,使臭氧达到预定浓度,然后在密闭条件下反应到预定时间(10min),同时采用磁力搅拌器进行搅拌。之后用高纯氮气(99.99%)进行吹脱,以终止臭氧反应。

高锰酸钾和氯采用搅拌器搅拌投加的方式,将 1L 原水加入到烧杯中,分别投加不同浓度(0.3,0.5,0.8,1.0,1.5,2.0mg/L)的高锰酸钾或不同浓度(1.0,1.5,2.0,3.0,5.0,10.0mg/L)次氯酸钠,以 200r/min 搅拌氧化反应 30min。

1.2 膜过滤试验

水样 800mL。过滤过程结束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(日本东丽公司),膜孔径 0.1 μ m,膜面积 75cm²,采用外压式死端过滤。

1.3 分析方法

采用凝胶色谱法(GPC)测定有机物的分子量分布,所用仪器由日本岛津公司提供,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 0.05mol/L 的硫酸钠作为流动相,流速为 0.5mL/min。分子量为 14000,7500,4000,1500,1300,700,500,200Da 的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作标准物标定。水样经 0.45 μ m 滤膜滤过后待测,水中有机物随分子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^[16]的方法,采用 Amberlite DAX-8 型、XAD-4 型树脂(罗门哈斯公司)将有机物分成 3 种类型:强疏水、弱疏水、亲水。DOC 的测定采用 TOC-V_{CPH} 测定仪(日本岛津公司),UV₂₅₄ 的测定仪器为 DR5000 紫外测定仪(美国 HACH 公司)。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化剂降低膜污染的效果

采用膜污染下降率作为指标,对比不同运行条件下膜通量的提高情况。

$$\Phi = \frac{(J_C - J_R)}{(100 - J_R)} \times 100$$

式中: Φ 为膜污染下降率,%; J_R 为原水最终膜通量,%; J_C 为预氧化水最终膜通量,%。

由图 2 可见,投加臭氧时,最佳臭氧投量为 1.5mg/L,为 22.7%。不同氯投加量对 Φ 的影响则有很大的不同。在氯投加量较小时,膜污染几乎没有减少;投加量较大时, Φ 有所提高;当氯投加量达到 10.0mg/L 时, Φ 提高到 9.0%。由此可见,氯对膜污染降低的效果不大,远小于臭氧降低膜污染的效果。高锰酸钾降低膜污染的效果优于氯,高锰酸钾投加量为 1.5mg/L 时, Φ 达到 8.5%。在高锰酸钾投加量较小时,膜污染也有一定程度的下降。

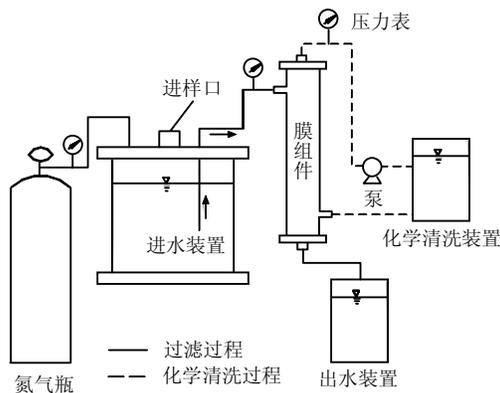


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematics of the experimental system

试验装置如图 1 所示,预处理后水样装在进水装置中,通入纯氮气,在 0.1MPa 的压力下,驱动水样进入膜室内,水样从膜表面进入到膜腔内,完成过滤过程。出水由膜腔流出收集,整个过程过滤

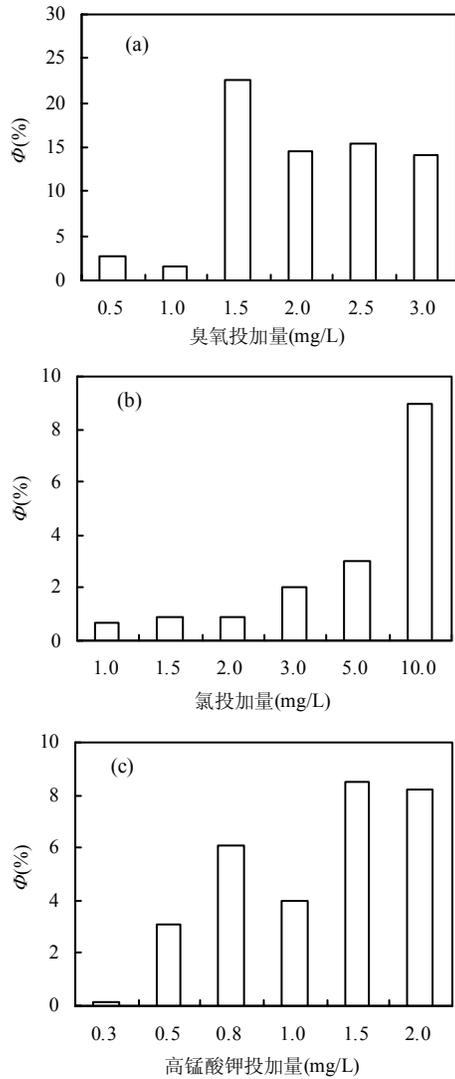


图2 不同氧化剂对膜污染下降率的影响

Fig.2 Effect of different oxidants on membrane fouling reduction

2.2 不同氧化剂对有机物的影响

2.2.1 预氧化对有机物分子量分布的影响 对原水和预氧化水进行分子量分布的测定表明,不同的氧化剂对有机物分子量分布的影响存在较大的差异.黄浦江原水溶解性有机物分子量主要集中在 2.0~7.0kDa 和<0.5kDa 范围内.投加臭氧时,低臭氧投加量(0.5mg/L 和 1.0mg/L)对分子量分布的影响较小,与原水相比,分子量 2.0~7.0kDa 的有机物降低较少;臭氧投加量 ≥ 1.5 mg/L 时,2.0~7.0kDa 区间的有机物有较大程度的减少;

对于<0.5kDa 区间的有机物,臭氧的投加几乎对其没有影响.Amy 等^[17]的研究也表明,臭氧对大分子量的有机物有较强的去除作用,而对于小分子量有机物的去除效果较小.

与臭氧相比较,氯和高锰酸钾对有机物分子量分布有较少的影响,尤其是高锰酸钾,其氧化后的峰图几乎与原水的峰图相重合,可见,氯和高锰酸钾对有机物的作用要较臭氧小得多.

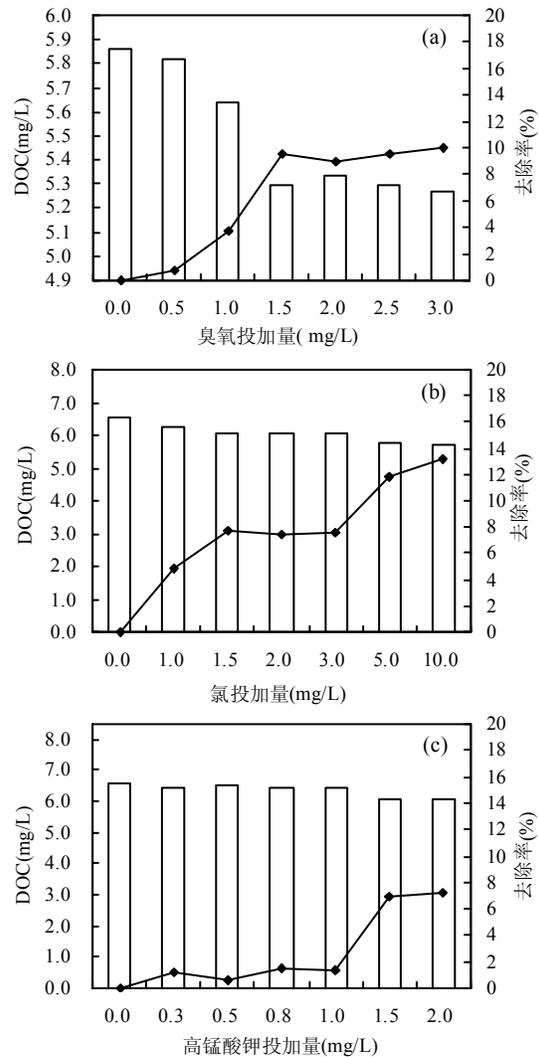


图3 不同氧化剂对 DOC 的去除效果

Fig.3 Removal of DOC by different oxidants

□ DOC —●— 去除率

2.2.2 预氧化对 DOC 的影响 由图 3 可见,随

着臭氧投加量的增加,DOC 的去除效率不断提高. 臭氧投加量达到 1.5mg/L 时,DOC 的去除率达到 9.6%. 此后,随着臭氧投加量继续加大,DOC 去除率的提高趋于平缓. 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氧化少部分的有机物转变成无机物,这主要是由于臭氧氧化将大分子量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^[18]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. 氯和高锰酸钾对 DOC 的去除效果与臭氧的相类似,随着氧化剂投加量的增加,DOC 的去除率相应提高,但提高的幅度并不大.

2.2.3 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,特别是分子量 >3000Da 以上的有机物是水中紫外吸收的主体,而 <500Da 的有机物紫外吸收则很弱. 由图 4 可见,不同氧化剂对 UV₂₅₄ 的去除存在较大差异. 随着臭氧浓度的增加,UV₂₅₄ 的去除率急剧上升. 在臭氧投量由 0.5mg/L 增加至 3.0mg/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. 而氯和高锰酸钾对 UV₂₅₄ 的去除作用远不及臭氧,其最高去除率仅达到 20% 左右.

2.2.4 预氧化对有机物亲疏水性的影响 选取臭氧、氯、高锰酸钾的投加量分别为 1.5, 10, 1.5mg/L. 由图 5 可见,臭氧对有机物不同组分 UV₂₅₄ 的去除作用较为明显,对于疏水性有机物去除率相对较高,对于亲水性有机物有一定的去除效果. 氯和高锰酸钾对有机物不同组分的 UV₂₅₄ 的去除效果都较小,两者主要对强疏水性有机物和亲水性有机物有一定的去除作用,而对弱疏水性有机物去除效果较差.

臭氧对 DOC 的去除作用较为明显,疏水性 DOC 下降幅度很大,亲水性 DOC 则有一定程度的增加,这主要是臭氧将大分子的疏水性有机物氧化成小分子的亲水性有机物的缘故. 而氯和高锰酸钾对疏水性和亲水性 DOC 的去除作

用均较小.

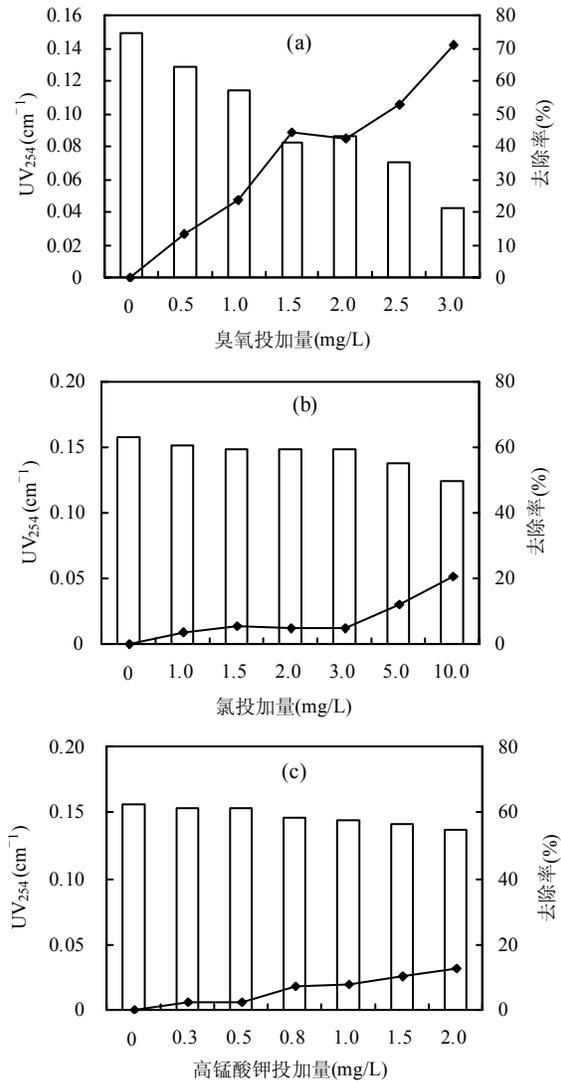


图 4 不同氧化剂对 UV₂₅₄ 的去除效果
Fig.4 Removal of UV₂₅₄ by different oxidants

□ UV₂₅₄ —●— 去除率

2.3 预氧化降低膜污染的作用分析

2.3.1 膜过滤对不同有机物组分的去除效果 图 6 为有机物过膜前后不同分子量区间的有机物亲疏水性变化,经膜过滤后,分子量不同区间有机物亲疏水性的比例发生了较大的变化. 与亲水性相比,强疏水和弱疏水性物质所占的比例都不同程度的降低;而亲水性有机物所占的比例则有一定程度的提高. 可见,经膜过滤后,疏水性有机物被去除的比

例要较亲水性的多.本试验采用的是亲水性膜,疏水性物质不容易通过亲水性膜,而被 MF 膜所截留,亲水性有机物很容易通过膜,且这部分有机物分子

量较小,故而很少能被膜所截留,从而使膜出水中亲水性有机物较多,而疏水性有机物有一定程度的减少.

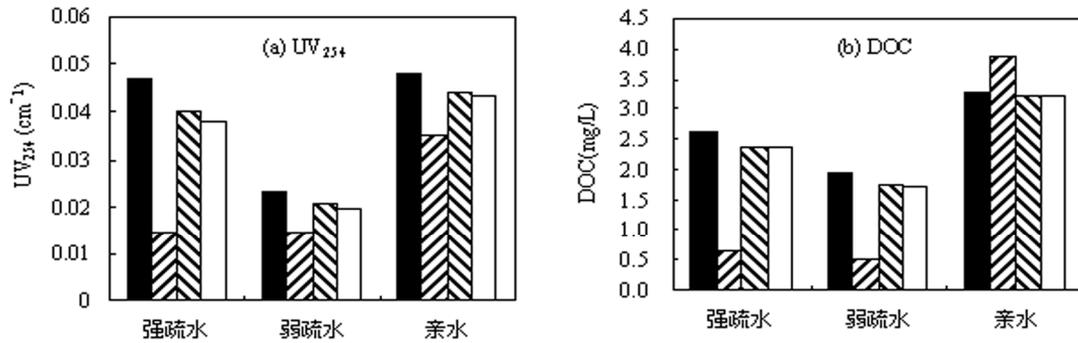


图 5 不同氧化剂对有机物亲疏水性的影响

Fig.5 Effect of different oxidants on hydrophilicity and hydrophobicity of organic matter

■原水 □臭氧 ▨氯 □高锰酸钾

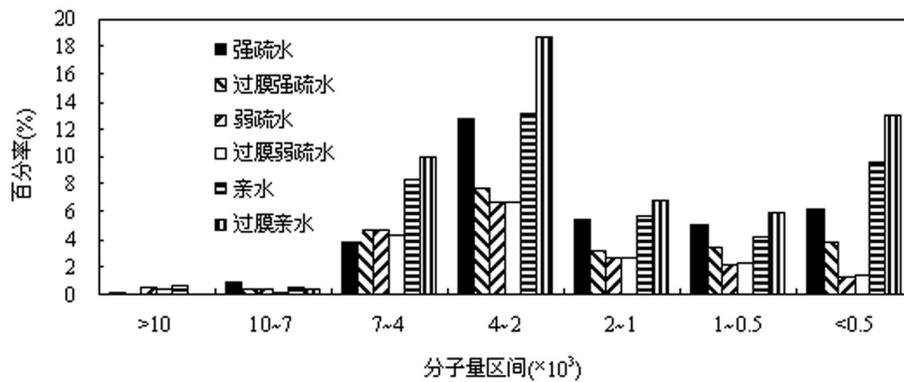


图 6 黄浦江原水过膜前后有机物分子量的变化

Fig.6 Change of organic matter molecular weight in Huangpu River water before and after membrane filtration

2.3.2 不同氧化剂对膜污染的影响 黄浦江原水经不同的氧化剂氧化后对有机物产生较大的影响,尤其是投加臭氧后,有机物的特性发生了较大的改变,即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,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.冯晶^[19]采用 UF 膜直接过滤黄浦江原水的研究证实,疏水性有机物造成了膜通量的迅速下降.可见,经预氧化后,有机物组成结构的变化直接影响膜过滤性能.上述研究表明,臭氧的强氧化性很好的去除了疏水性有机物,从而使臭氧对膜透水通量有较大程度的提高.而投加氯和高锰

酸钾后的黄浦江原水,由于 2 种氧化剂相对较弱的氧化性,其对有机物的作用要较臭氧小很多,从而使有机物的组成结构改变较小,进而对膜透水通量的提高改善较小.

3 结论

3.1 不同的氧化剂降低膜污染的效果存在较大的差异.投加臭氧时,膜污染下降较多,且存在一个最佳的臭氧投加量 1.5mg/L 使 ϕ 达到最大;而投加氯和高锰酸钾时, ϕ 都较小.

3.2 造成膜污染的主要物质为疏水性有机物,3 种氧化剂对膜污染的改善作用主要是通过改变

有机物的组成结构实现的.臭氧对有机物具有较强的氧化作用,可将大分子有机物转变成小分子有机物,将大部分疏水性有机物氧化成亲水性有机物.这种有机物组成结构的改变对膜过滤特性产生了较大的影响,进而较好地降低了膜污染.氯和高锰酸钾由于其相对较弱的氧化性,两者只能把少部分的疏水性有机物去除,从而对膜污染仅有较小的减缓作用.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Malgorzata K K. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance [J]. Desalination, 2006,194(1-3):232-238.
- [4] Park P K, Lee C H, Lee S. Determination of cake porosity using image analysis in a coagulation-microfiltration system [J]. Journal of Membrane Science, 2007,293(8):66-72.
- [5] Konieczny K, Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes [J]. Desalination, 2002,147(1-3):109-116.
- [6] 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):1-8.
- [7] 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(4):231-240.
- [8] Dorota S, Krystyna K. Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes [J]. Desalination, 2004,162(1):61-73.
- [9] Sylwia M, Tomaszewska M. Treatment of surface water using hybrid processes-adsorption on PAC and ultrafiltration [J]. Desalination, 2004,162(1):23-31.
- [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(1-3):257-265.
- [11] You S H, Tseng D H, Hsu W C. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation [J]. Desalination, 2007,202(1-3):224-230.
- [12] 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(1):307-317.
- [13] Bhavana S K, Simon H R. Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes [J]. Water Research, 2005,39(4):728-734.
- [14] Park Y G. Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane [J]. Desalination, 2002,147(1-3):43-48.
- [15] Wang X D, Wang L, Liu Y, et al. Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent [J]. Journal of Membrane Science, 2007,287(2):187-191.
- [16] Carroll T, King S, Gray S R, et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. Water Research, 2000,34(11):2861-2868.
- [17] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J, et al. Molecular size distributions of dissolved organic matter [J]. Journal of American Water Works Association, 1992,84(6):67-75.
- [18] 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 and Technology, 1997,35(7):171-178.
- [19] 冯晶. 有机物的特性对膜过滤通量的影响 [D]. 上海:同济大学,2007.

作者简介:宋亚丽(1974-),女,吉林公主岭市人,同济大学环境科学与工程学院博士研究生,主要从事水深度处理的研究.发表论文3篇.

环保信息

中国履行 POPs 公约技术协调会召开,多国共商削减控制 POPs 环境保护部对外经济合作领导小组办公室和联合国工业发展组织(UNIDO)2008 年 12 月 8 日在北京联合召开“中国履行斯德哥尔摩公约能力建设项目”技术协调会,交流讨论各国履行斯德哥尔摩公约(简称 POPs 公约)能力建设工作进展和成果,共同探讨履约热点问题 and 应对措施,寻求广泛的 POPs 削减控制的国际合作.

摘自《中国环境报》

2008-12-09