



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202101066

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

宋钰莹, 杨晴, 李梦雅, 等. 基于微滤技术供水厂的臭氧预氧化前置工艺中臭氧投加量的优化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1905-1915.

SONG Yuying, YANG Qing, LI Mengya, et al. Optimization of ozone dosage in the pre-oxidation process of water treatment plants with microfiltration technology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 1905-1915.

基于微滤技术供水厂的臭氧预氧化前置工艺中臭氧投加量的优化

宋钰莹, 杨晴, 李梦雅, 黄海鸥*

北京师范大学环境学院, 北京 100875

第一作者: 宋钰莹(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 饮用水处理。E-mail: 17854290838@163.com

*通信作者: 黄海鸥(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 饮用水处理。E-mail: huanghaiou@bnu.edu.cn

摘要 通过臭氧预氧化降解水体中溶解性有机物(DOM)对DOM的氧化效果以及微滤(MF)膜污染的缓和效应进行了研究,并分析了臭氧氧化过程中光谱参数变化的规律,进而提出一种通过多目标优化模型确定最佳臭氧投加量的方法。结果表明,臭氧预氧化技术能够将中等分子质量的芳香类DOM转化为低分子质量的有机化合物,对应的 UV_{254} 去除率最高可达90.34%,从而显著改变了MF进水的谱特性。此外,臭氧预氧化还显著缓解了DOM造成的膜污染,膜污染指数(FI)最多可降低51.49%。根据上述结果可建立多目标优化模型,并用于确定臭氧预氧化-膜过滤工艺最佳臭氧投加量。根据层次分析法,对 $SUVA_{254}$ 、FI和臭氧利用率3个客观指标分配不同的权重,以满足不同饮用水厂的需求。此外,模型分析中可用光谱斜率作为 $SUVA_{254}$ 的替代参数,特别是 $S_{275-295}$ ($R^2=0.9797$),用 UV_{254} 作为FI的替代参数($R^2=0.8799$),进而简化模型系数的获取。以上研究结果可为水厂在实际应用中优化臭氧投加量、综合提高水处理效果、缓解膜污染并降低运行成本提供参考。

关键词 溶解性有机物;膜污染;臭氧投加量;预氧化;光谱斜率

近年来, MF 和超滤(UF)^[1]在饮用水厂中得到了广泛应用,但其污染仍然是影响其运行的一个主要问题。因此,越来越多的水厂使用臭氧(O₃)作为预氧化剂,以减轻膜污染^[2],并减少消毒副产物的形成^[3]。但是,由于臭氧难以完全矿化水体中的天然有机物(NOM)^[4],因此,会形成各种降解中间产物^[5]。在臭氧投加量适当时,臭氧预氧化可以降低有机物的分子质量(MW),进而提高后续混凝效果^[6],并增加NOM的可生物降解性^[7];相反,过量投加臭氧可能会将NOM氧化成难以通过混凝、活性炭吸附、生物降解、膜过滤和消毒^[8]去除的极性产物。这不仅降低了预氧化效果,还会增加水厂的运营投资成本。因此,有必要合理控制臭氧投加量,进而在优化有机物氧化、控制膜污染的同时,降低水厂运行成本。

然而,由于缺乏合适的技术,许多水厂在实际生产过程中仅仅根据经验值控制臭氧投加量,这使得实际投加量与最佳臭氧投加量之间存在较大偏差^[9]。因此,迫切需要开发一种适用于水厂的

收稿日期: 2021-01-11; 录用日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51778055); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流资助项目(51920105012); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费(18L01ESPC)

简便技术,通过对臭氧处理进出水水质的监测分析,实现对臭氧投加量的优化控制。而该技术的关键是水质的在线分析与数据处理。在各种现有水质监测技术中,紫外可见光谱是一种简单、易于操作且准确度高的技术,可用于 NOM 的快速分析。天然水体中的 NOM 含有不同类型的生色团,这些生色团的紫外-可见吸收光谱信号相互叠加,导致 NOM 通常没有特征吸收峰^[10]。在常规水质分析中,UV₂₅₄ 可用于评价芳香族有机物和共轭双键有机物的含量^[11],而其与总有机碳浓度(DOC)的比值(SUVA₂₅₄)则反映芳香族有机物占总 NOM 的比例^[12-13]。然而,UV₂₅₄ 只在单波长下获得,无法利用其他波长下的光谱信息。

近年来,随着 LED 灯源和光纤光谱仪技术的发展,基于紫外-可见全光谱的水质在线分析已逐渐成为可能。目前,某些水厂已采用在线浸没式的多光谱紫外可见分光光度计,实时监控溶解性有机碳(DOC)、SUVA₂₅₄ 和光谱斜率等水质指标^[13-14]。上述发现表明,采用多波长光谱分析可以获得水中不同 NOM 组分的更多信息。例如,275~295 nm 处的光谱斜率($S_{275-295}$)与 NOM 的分子量成反比^[15],因而有研究^[16]使用 $S_{275-295}$ 来解释 DOM 的高效尺寸排阻色谱数据。还有研究^[12]表明,某些波段的光谱斜率与 SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₈₀ 具有良好的相关性。这些结果表明,多波长光谱参数与 NOM 的结构特征之间可能存在相关关系,而这种关系可以用于跟踪饮用水臭氧氧化过程中 NOM 的结构变化,并进一步用于臭氧投加量的控制。但是,要想使用这些实时光谱数据优化臭氧投加量,实现经济高效的 NOM 去除和膜污染缓解,还需要全面了解最佳臭氧投加量与特定光谱参数之间的关系。基于此,本研究采用不同浓度腐殖酸(HA)配置的模拟地表水,在接近水厂实际生产的连续流条件下,探究了预臭氧氧化过程中 NOM 组成变化与其光谱特征之间的关系,旨在确定合适的光谱参数和数据分析方法,为膜法水厂在实际应用中臭氧投加量优化提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验用水与材料

由 5~25 mg·L⁻¹ HA(上海阿拉丁)制备模拟地表水,同时添加 50 mg·L⁻¹ NaHCO₃ 以维持体系 pH 值稳定,另添加 30 mg·L⁻¹ CaSO₄、30 mg·L⁻¹ MgSO₄ 和 2 mg·L⁻¹ KCl^[17]。用 0.05 mol·L⁻¹ HCl 和 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 将模拟配水的 pH 调节至 7.4~7.6。所用的 MF 膜是商用聚偏氟乙烯材质的中空纤维膜(天津津膜科技),标称孔径为 0.1 μm,纯水接触角为 (53.93±0.62)°,选择层的孔隙率为 0.86,膜厚度为 100 μm^[18]。膜组件由 30 根长度为 25cm 的膜纤维组成,总表面积为 0.047 m²。

1.2 臭氧氧化-膜过滤实验装置

臭氧氧化-膜过滤实验装置如图 1 所示,其中臭氧反应器高为 65 cm,直径为 7 cm。曝气头孔径为 2 μm,属于臭氧微气泡曝气。进气臭氧浓度为 3.63 mg·L⁻¹(以 O₃ 计),不同臭氧流量对应的臭氧投加量见表 1。反应器进水流速为 0.1 L·min⁻¹,水力停留时间为 15 min。出水取样后,立即用高纯氮(99.99%)吹脱水样中的残余臭氧,5 min 后终止反应。为模拟实际水厂的臭氧投加量并保证实验效果,设计膜组件过滤通量为 127.5 L·(m²·h)⁻¹,在恒通量下运行。1 个过滤周期为 60 min,每次过滤后,用纯水反洗膜组件 2 h,然后用柠檬酸钠溶液(pH=2)和次氯酸钠溶液(pH=12)对其进行浸泡清洗,在膜过滤通量恢复到初始水平的 95% 以上时,进行下一次过滤运行,共 2 个过滤周期。实验温度为 (25±1) °C,所有实验均进行 2 次。

1.3 分析方法

使用紫外-可见分光光度计(DR6000, Hach, USA)测量水样的吸光度;采用总有机碳分析仪(TOC-L, 日本岛津, 日本)测定溶解有机碳(DOC)浓度;采用配有在线紫外检测器和有机碳检测器(SEC-UVD/OCD)的尺寸排阻色谱系统确定有机质名义分子量分布;SEC 色谱柱为 7.8 mm×

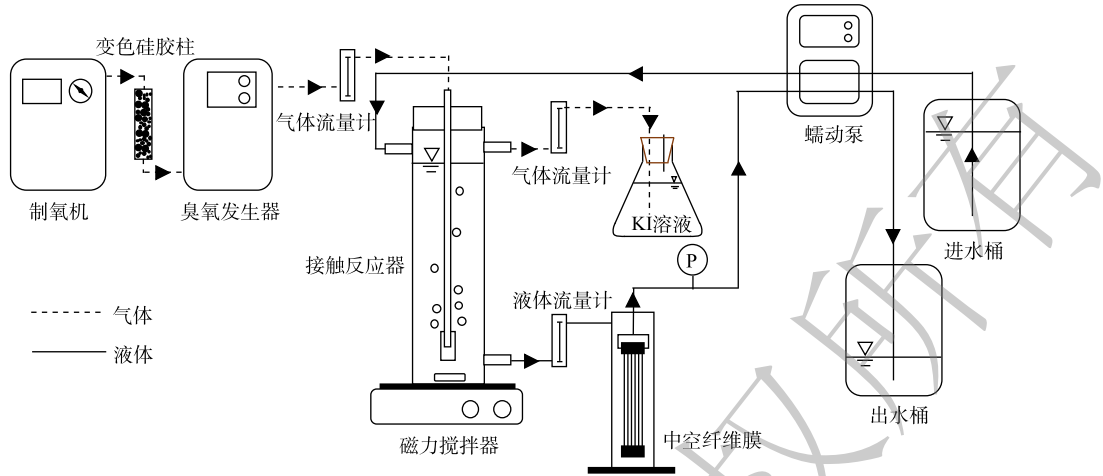


图 1 臭氧氧化-膜过滤实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental ozonation and membrane filtration setup

300 mm 凝胶过滤柱 (G3000PW_{XL}, TOSOH, 日本), 基于聚环氧乙烷 (PEO) 和聚乙二醇 (PEG) 标准的有效分离范围为 0.1~80 kDa。将原始膜和污染后膜放在室温下装有脱水剂的干燥器中 72 h 后使用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800/EX-350, 日立, 日本) 观察膜及污染物形貌。

1.4 计算公式

光谱斜率为在指定波长范围 ($\lambda_1 \sim \lambda_2$) 内, 对数转换后吸光度数值的线性拟合线斜率, 按照式 (1) 进行计算。膜污染程度由膜结垢指数 FI^[19] 评估, 按照式 (2) 和式 (3) 进行计算。

$$S_{\lambda_1 \sim \lambda_2} = - \left| \frac{d \ln A(\lambda)}{d \lambda} \right|_{\lambda_1 \sim \lambda_2} \quad (1)$$

$$J'_s = \frac{J}{J_0} \quad (2)$$

$$\frac{1}{J'_s} = 1 + FV_s \quad (3)$$

式中: J'_s 为归一化的比通量; J 为模拟配水的过滤通量, $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$; J_0 为纯水的过滤通量; F 为膜结垢指数, $m^2 \cdot L^{-1}$; V_s 为单位膜表面积过滤水的累积体积, $L \cdot m^{-2}$ 。

采用连续阻力模型对可逆/不可逆膜污染进行分析^[20], 总水力阻力按照式 (4) 计算, 臭氧利用率按照式 (5) 计算。

$$R_t = \frac{P}{\mu J} = R_m + R_r + R_{ir} \quad (4)$$

式中: R_t 为总水力阻力, m^{-1} ; P 为跨膜压差, Pa; μ 为水的动态黏度, Pa·s; R_m 为清洁膜的水力阻力, m^{-1} ; R_r 为可逆膜污染水力阻力, m^{-1} ; R_{ir} 为不可逆膜污染水力阻力, m^{-1} 。

$$U = \frac{(C_{O_3, in} - C_{O_3, out}) Q_g}{Q_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中: U 为臭氧利用率; $C_{O_3, in}$ 和 $C_{O_3, out}$ 分别为进气和出气中的臭氧浓度, $mg \cdot L^{-1}$; Q_g 为臭氧流量,

表 1 臭氧投加量与臭氧流量之间的关系

Table 1 Relationship between ozone dosage and ozone flow rate

臭氧流量 ($L \cdot min^{-1}$)	臭氧投加量 ($mg \cdot L^{-1}$)
0.020	0.73
0.040	1.45
0.075	2.72
0.150	5.45
0.300	10.89
0.450	16.34
0.600	21.78

$L \cdot \text{min}^{-1}$; Q_1 为反应器进水流量, $L \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 臭氧和膜过滤对 DOC 浓度的影响

如图 2(a) 所示, 臭氧预氧化仅能去除模拟配水中的少部分 DOC。当臭氧投加量从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水 DOC 的质量浓度缓慢下降, 然后逐渐接近稳定。与单独臭氧氧化出水情况相反, 随着臭氧投加量的增加, 臭氧-MF 组合工艺出水的 DOC 质量浓度逐步上升, DOC 去除率逐步下降。如图 2(b) 所示, 当系统进水 HA 溶液为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 单独 MF 的 DOC 去除率达到 17.4%; 随着臭氧投加量增加, 臭氧预氧化的 DOC 去除率逐步上升, 而 MF 单元的 DOC 去除率则显著下降, 使得组合工艺的总 TOC 去除率持续降低, 在臭氧投加量为 $21.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 DOC 去除率下降到约 6.5%。

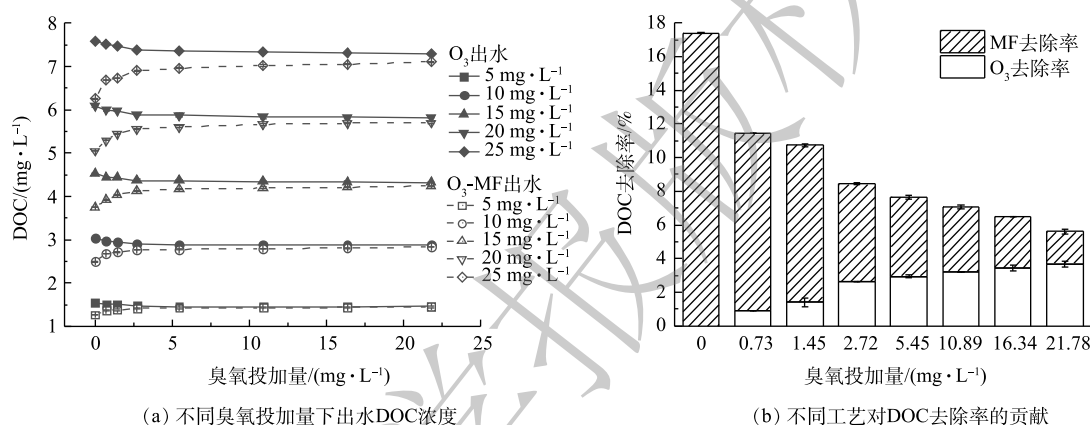


图 2 臭氧和膜过滤对 DOC 浓度和去除率的影响

Fig. 2 Effects of ozonation and microfiltration on DOC concentration and removal efficiency

上述结果表明, 模拟配水中的 HA 既包括可直接膜过滤的胶体 NOM, 也包括可通过 MF 膜的溶解态 NOM。前者约占原水总 DOC 的 17.4%, 并且可以通过臭氧氧化转化为后者。然而, 臭氧对原水中大部分 DOM 没有矿化作用。因此, DOC 去除率不能反映臭氧氧化过程中有机物分子结构或大小的具体变化情况, 其不能作为确定最佳臭氧投加量的指标。

2.2 臭氧和膜过滤对 UV₂₅₄ 的影响

与 DOC 的影响不同, 臭氧氧化显著降低了模拟配水的 UV₂₅₄ (图 3(a))。随着臭氧投加量的增加, 臭氧处理后出水的 UV₂₅₄ 在初始阶段迅速下降, 然后缓慢达到稳定水平。与臭氧对 DOC 质量浓度的影响 (图 2(a)) 不同, 后续 MF 出水的 UV₂₅₄ 进一步降低。当原水为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液时, 在臭氧预氧化后, UV₂₅₄ 的去除率达到 68.90%, 再经过 MF 过滤后 UV₂₅₄ 的去除率达到 72.01%。另外, 随着臭氧投加量的增加, MF 前后的 UV₂₅₄ 之间的差异逐渐减小, 接近消失。

UV₂₅₄ 的大幅降低表明, 臭氧预氧化会破坏水中 NOM 分子中的不饱和键。根据低 DOC 去除率和高 UV₂₅₄ 去除率 (图 2(a) 和图 3(a)) 可知, 臭氧氧化可能主要破坏或改变 NOM 中发色团的结构, 而不是引起 NOM 的矿化。最近有研究^[20] 也发现, 臭氧氧化可在一定程度上改变有机物的紫外吸收特性。

图 3(b) 显示了在不同臭氧投加量下的 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 模拟配水中吸收 254 nm 紫外线的有机物, SEC-UVD 分析得到 3 种主要组分, 即平均分子质量为 2 962 Da 的腐殖质 (HS)、955 Da 的腐殖质结构单元 (BB) 以及分子质量更小的有机质 (LMW)。随着臭氧投加量的增加, 臭氧处理出水中 3 种有机组分的峰面积均逐渐缩小, 表明这 3 种组分均被臭氧破坏。由图 3(c) 可见, 当臭氧投加量为

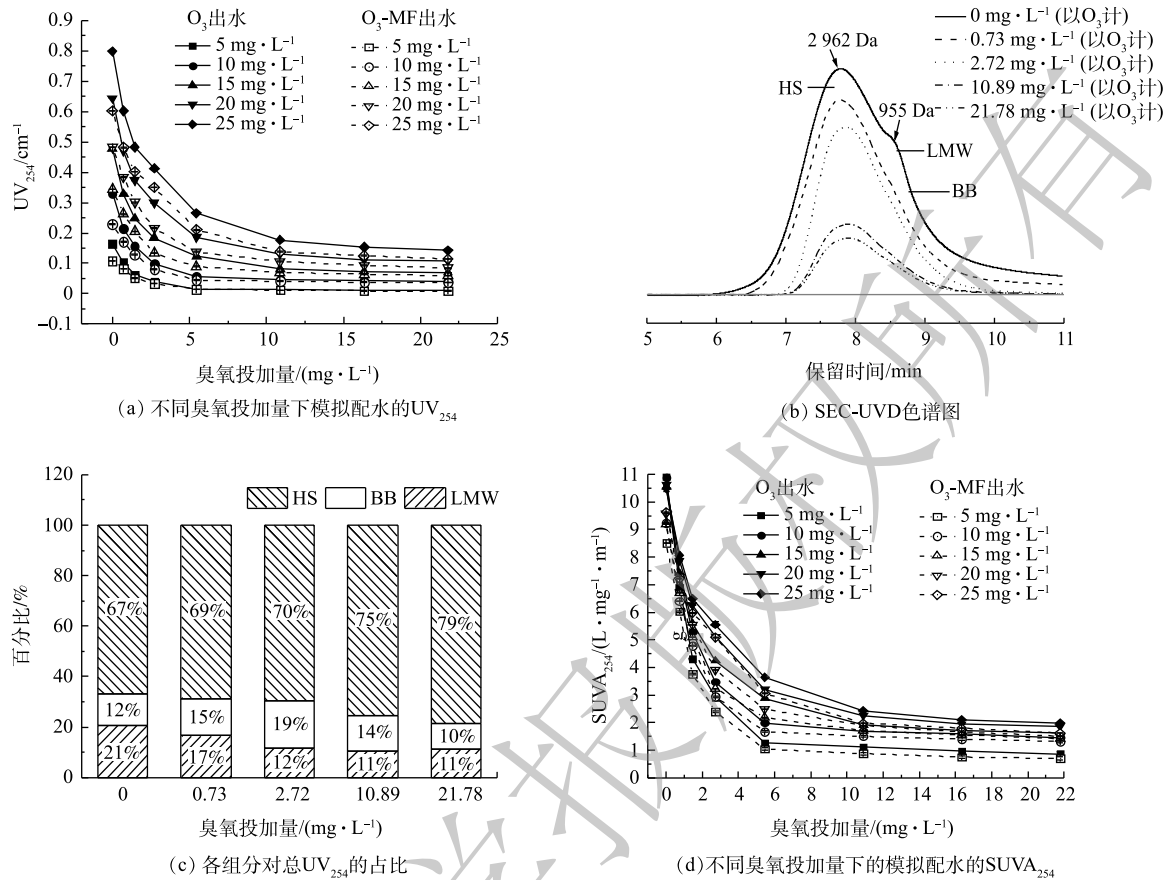


图 3 臭氧和膜过滤对 254 nm 处紫外光谱参数的影响

Fig. 3 Effects of ozonation and microfiltration on UV spectral parameters at 254 nm

2.72 mg·L⁻¹时, HS 和 BB 组分对总 UV_{254} 的贡献分别由 67% 和 12% 增加到 70% 和 19%, 而 LMW 由 21% 减少到 12%; 当臭氧投加量达到 21.78 mg·L⁻¹ 时, HS 的占比增加到 79%, BB 的占比减少到 10%, 而 LMW 的占比几乎保持不变。有研究^[21]表明, HA 分子的氧化主要是基于臭氧分子对 HA 的双键和芳环的攻击。本研究结果表明, 与 HS 组分相比, 臭氧更易于与 BB 和 LMW 的双键和芳环发生反应。此外, 在高臭氧投加量下, 大分子和中分子有机物的不完全氧化为小分子组分提供了来源, 直到小分子完全矿化或失去发色团, 从而使 LMW 对应的 UV_{254} 逐渐降低。

通过 DOC 和 UV_{254} 计算得到出水的 $SUVA_{254}$ 。如图 3(d) 所示, 模拟配水的 $SUVA_{254}$ 在臭氧反应的初始阶段迅速降低, 并且随着反应进行逐渐降低至稳定水平, 这表明臭氧处理显著降低了水中 NOM 所含芳香族有机化合物的比例。因为 $SUVA_{254}$ 提供了臭氧氧化去除 DOC 和 UV_{254} 的综合评估, 所以本研究将其作为评估臭氧投加量对 NOM 氧化总体影响的指标。此外, $SUVA_{254}$ 也被用作预测 DOM 与氧化剂的化学反应性的指标^[12]。

2.3 臭氧预氧化对膜污染的影响

图 4(a) 反映了在不同的臭氧投加量下, 25 mg·L⁻¹ HA 模拟水在 2 个过滤周期中的 TMP 变化情况。随着臭氧投加量的增加, TMP 上升速度逐渐减慢。在第 2 个过滤周期结束后, 当无臭氧预氧化时, TMP 增加了 10.1 kPa; 当臭氧投加量为 5.45 mg·L⁻¹ 时, TMP 增加了 5.7 kPa, 比无臭氧预氧化时降低了 43.56%。上述结果说明, 臭氧预氧化能够有效减缓膜污染, 并且臭氧投加量越多, 减缓效果越好。由图 4(b) 可进一步看出, 模拟配水主要引起可逆膜污染, 而臭氧预处理同时减轻了可逆和不可逆膜污染, 并且对于可逆膜污染缓解效果更明显。因此, 对于不可逆污染没有得到缓

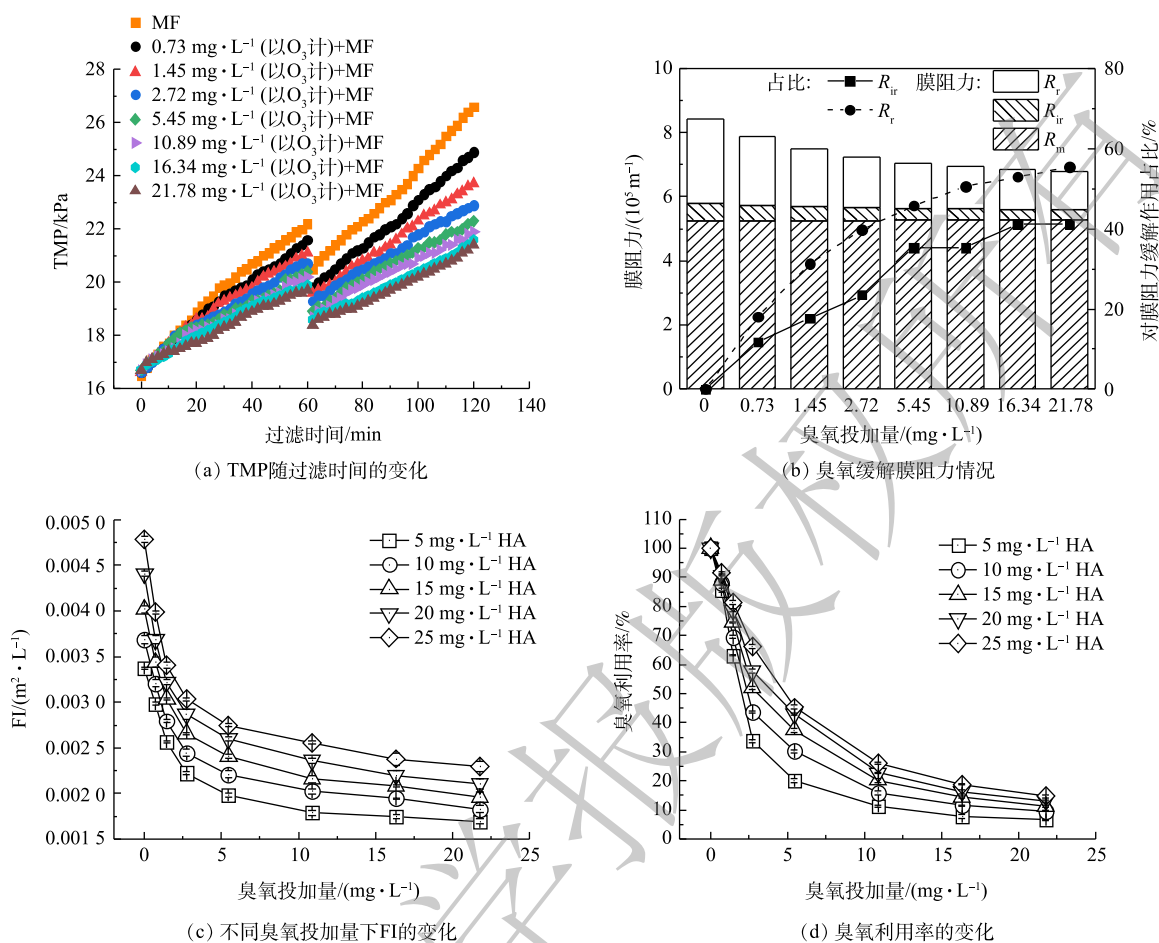


图4 臭氧预氧化对膜污染的影响

Fig. 4 Effects of pre-ozonation on membrane fouling

解的无臭氧预氧化实验,在第2个过滤周期中,膜污染的累积效应可加快孔缩的形成,表现为臭氧对膜污染的缓解效果在第2个过滤周期中更加明显。有研究结果^[22-23]表明,絮体等水胶体是造成MF膜污染的主要物质。因此,臭氧预氧化减轻膜污染的主要机制可能是将HA模拟水中的胶体物质分解成小分子有机物,从而延缓孔缩和滤饼层的形成。这与图2(a)中所示的DOC去除率变化结果一致。

根据式(2)和式(3)计算不同膜过滤实验的FI值,结果如图4(c)所示。随着臭氧投加量的增加,FI值先迅速下降,然后缓慢减小。以5 mg·L⁻¹ HA溶液为例,当臭氧投加量为10.89 mg·L⁻¹时,膜污染已显著降低,而高于此阈值后FI值的下降并不明显。此外,随着臭氧投加量的不断增加,溶液中可被臭氧氧化的有机物减少,臭氧利用率亦逐渐减小(图4(d))。因此,虽然较高的臭氧投加量可使芳香族有机物去除率增加(图3(d)),并缓解膜污染(图4(a)~(c)),但同时也导致臭氧利用率降低(图4(d)),从而增大水厂的运行成本。因此,有必要综合考虑SUVA₂₅₄、FI和臭氧利用率,来确定最佳臭氧投加量。

2.4 最佳臭氧投加量的确定

上述问题属于多目标优化的范畴,通常可以建模并通过MATLAB和遗传算法^[24-25]等方法进行计算。但是由于只涉及3个变量,且变量间关系明显,可简化求解方法,通过式(6)中的效果值评价不同臭氧投加量的整体效果。

$$V = A(S_0 - S_i) + bB(F_0 - F_i) + cC(U_0 - U_i) \quad (6)$$

式中： V 为评价整体效果的效果值； A 、 B 、 C 分别为 3 个指标的权重，使用时可以根据不同水厂的实际需要，赋予这 3 个指标不同的权重； b 、 c 分别为 FI 和臭氧利用率与 $SUVA_{254}$ 的线性比例关系，根据本研究实验结果的平均值计算分别为 2 144.42 和 0.088； S_0 和 S_t 分别是臭氧氧化开始时和过程中的 $SUVA$ 值； F_0 和 F_t 分别是臭氧氧化开始时和过程中的 FI 值。

此外，在图 3(d)、图 4(c) 和图 4(d) 中，3 项指标与臭氧投加量的关系曲线具有明显的负指数函数特征，可根据式 (7) 进行拟合，进而计算任意臭氧投加量下的指标值。

$$y = y_0 + Ae^{R_0 \cdot x} \tag{7}$$

式中： y_0 、 A 、 R_0 均为拟合后得到的参数。

通过梯度下降法^[26]计算最大效果值。以图 5 为例，当权重值 A 、 B 和 C 分别设置为 0.2、0.4 和 0.4，不同浓度模拟配水的效果值最大时对应的臭氧投加量即为最佳投加量。

由于层次分析法^[27]是将研究对象视作一个系统，通过定性与定量相结合的方式决策，并且计算简便，结果明确，便于水厂进行运算和操作。因此，本研究采取层次分析法为 3 个指标的权重赋值，根据水厂的水质处理效果、膜污染程度和臭氧氧化成本的现状和需求，并结合相关经验，定性地得出判断矩阵。判断矩阵中的数字表示指标之间的比较量化值，由数字 0~9 表示指标 i 对指标 j 的重要性依次增强，“1”表示同等重要。对于同时考虑有机物氧化效果、臭氧投加成本和缓解膜污染的微滤水厂，较高的臭氧投加量通常会强化芳族有机物的去除和对膜污染的缓解效果，但同时也会导致臭氧利用率大幅降低。因此，臭氧预氧化造成的 $SUVA_{254}$ 和 FI 的变化趋势和幅度相似，可以将 $SUVA_{254}$ 对 FI 的判断矩阵量化值设为 0.5，同时，不能过度考虑臭氧利用率，否则不能达到氧化效果而舍本逐末，故将 $SUVA_{254}$ 对臭氧利用率的判断矩阵量化值设为 0.5。经过一致性检验，计算得到一致性指标 $C_R < 0.1$ ，则判断矩阵的一致性在容许范围内。最终得出 3 个指标的判断矩阵和权重分配见表 2。

表 3 列举了不同水厂的常见权重赋值下获得的最佳臭氧投加量。例如，对于无膜过滤工艺的水厂，若同时考虑 DOM 反应性和运行成本，权重可以设置为 3 号和 7 号；若承担较高运营成本以改善水质，权重可以设置为 12 号和 14 号。对于有膜过滤工艺的水厂，若着重减轻膜污染，权重可以设置为 8 号和 9 号；若需要尽可能降低运营成本，权重可以设置为 1 号和 2 号；若专注于降低 DOC 反应性并改善后续处理过程中水的亲水性，权重可以设置为 11 号和 13 号；若需要同时考虑 3 个指标，权重可以设置为 4 号 (图 5)、5 号、6 号和 10 号。

但不可否认的是，使用层次分析法为指标的权重赋值也存在一定的局限性，即人为主观因素对比较和判断结果的影响较大，使得到的最佳臭氧投加量可能与实际最佳值存在差异。但从表 3 可以看出，对于有相同需求的水厂，

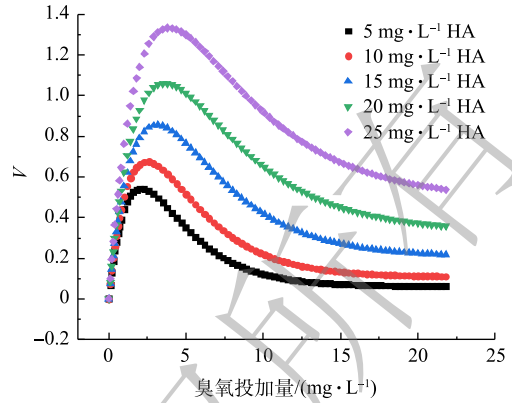


图 5 效果值随臭氧投加量的变化

Fig. 5 Change in the effect value with the ozone dosage

表 2 不同指标的判断矩阵和权重分配

Table 2 Judgement matrix and weight distribution for different objective factors

指标 <i>i</i>	指标 <i>j</i>			<i>A</i>	权重 W_i
	$SUVA_{254}$	臭氧利用率	FI		
$SUVA_{254}$	1	0.5	0.5	0.629 961	0.2
臭氧利用率		1	1	1.259 921	0.4
FI			1	1.259 921	0.4

注：A表示 $SUVA_{254}$ 、臭氧利用率和FI 3个指标相乘后开3次方的结果。

表3 不同权重分配和HA浓度下的最佳臭氧投加量

Table 3 Optimal ozone dosage with different weight settings and HA concentrations

序号	权重分配			不同HA浓度下的最佳臭氧投加量/(mg·L ⁻¹)				
	SUVA ₂₅₄	FI	臭氧利用率	I	II	III	IV	V
1	0.2	0.3	0.5	0.7	1	1.5	2	2.5
2	0.3	0.2	0.5	1.5	1.7	2.1	2.6	2.9
3	0.5	0	0.5	2.5	2.6	3	3.7	4.1
4	0.2	0.4	0.4	2.1	2.5	3.1	3.6	3.9
5	0.3	0.3	0.4	2.8	3	3.6	4.2	4.5
6	0.4	0.2	0.4	3.2	3.4	4	4.7	5.1
7	0.6	0	0.4	3.8	4	4.6	5.8	6.5
8	0.2	0.5	0.3	4.4	4.5	5	5.4	5.5
9	0.3	0.4	0.3	4.6	4.8	5.4	6	6.2
10	0.4	0.3	0.3	4.8	5	5.7	6.5	6.9
11	0.5	0.2	0.3	5	5.2	5.9	7.1	7.7
12	0.7	0	0.3	5.1	5.4	6.3	8	9.2
13	0.6	0.2	0.2	7.1	7.2	8.2	9.9	10.9
14	0.8	0	0.2	6.8	7.2	8.4	10.8	12.4

注：I、II、III、IV和V分别代表HA浓度为5、10、15、20和25 mg·L⁻¹的模拟配水。

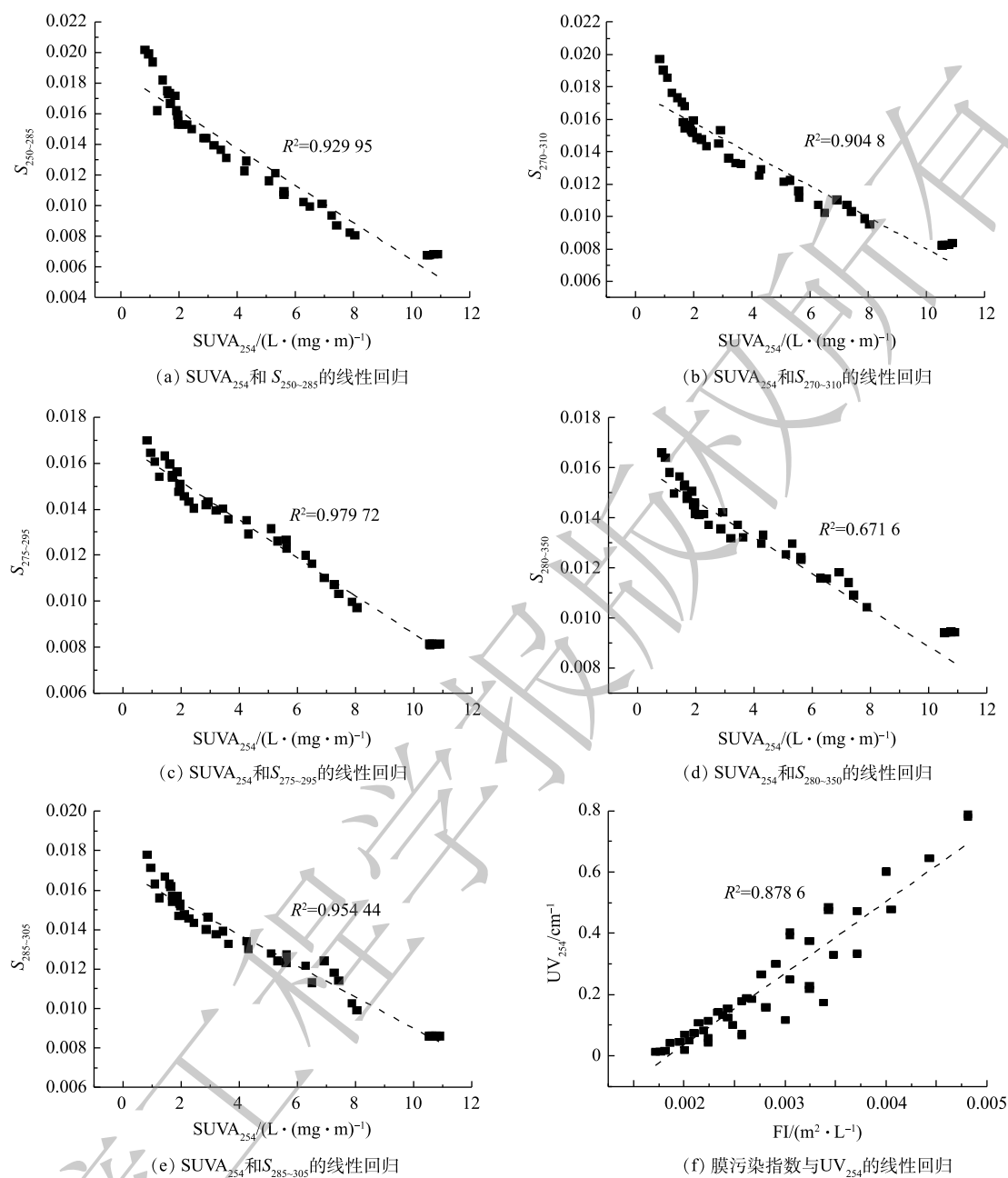
当权重设置有微小差异时，得出的臭氧投加量相差不大，可以通过乘以安全系数来确保臭氧氧化效果。

2.5 臭氧投加量优化模型的替代参数

由于NOM的异质性和可变性，臭氧投加量对有机物氧化效果和对膜污染的影响依赖于NOM的臭氧反应特性^[28]。这意味着不同的水厂必须对其水源水进行单独实验，以确定相应参数。然而，小型分散式膜法水厂由于技术或经济条件限制，DOC和FI的测量可能存在困难。因此，有必要确定更方便测量的替代参数。

有研究^[12]表明，光谱斜率是DOC的一个可用替代参数。为此，本研究中对SUVA₂₅₄与S₂₅₀₋₂₈₅、S₂₇₀₋₃₁₀、S₂₇₅₋₂₉₅、S₂₈₀₋₃₅₀、S₂₈₅₋₃₀₅进行了回归分析(图6(a)~(e))。结果表明，S₂₇₅₋₂₉₅与SUVA₂₅₄的拟合度最好(R²=0.979 7)，可用作其替代参数，使得在保证结果准确性的同时减少实际测量的难度。

此外，通过最小二乘线性拟合方法，发现FI与MF进水的UV₂₅₄之间的拟合度较高(R²=0.879 9)(图6(f))。这表明对于本研究中的模拟配水，UV₂₅₄可作为FI的替代指标，预测膜污染。最近的一项研究^[19]也表明了UV₂₅₄和FI之间的拟合度较高。但是对于含有较高NOM的非芳香型有机组分，如多聚糖的水源水，该方法的有效性还有待进一步的验证。

图6 不同指标和光谱参数之间的线性回归 ($n=40$)Fig. 6 Linear regression between different objective factors and spectral parameters ($n=40$)

3 结论

1) 臭氧预氧化将芳香族有机物和含有共轭双键的有机物转化为更小的、无紫外吸收的小分子有机物，并通过降解胶体物质有效地缓解了膜污染。

2) 以 $SUVA_{254}$ 、FI 和臭氧利用率为指标，可针对不同水厂需求，建立预处理最佳臭氧投加量的多目标优化模型，利用模型预测结果提高 NOM 去除率、缓解膜污染，并降低运行成本。

3) 使用光谱参数 ($S_{275-295}$ 和 UV_{254}) 作为替代参数可简化上述多目标优化模型，满足小型膜法水厂的需要。

参考文献

- [1] 赵凯, 杨春风, 孙境求, 等. 电絮凝-超滤协同去除水中的腐殖酸[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7): 3965-3970.
- [2] 朱洪涛, 文湘华, 黄霞. 臭氧对膜法水处理中膜污染的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 302-312.
- [3] MAO Y, WANG X, YANG H, et al. Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination[J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1): 515-520.
- [4] 杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. 水环境中腐殖酸的荷电特性与聚集特性[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4): 1539-1542.
- [5] KWON M, KYE H, JUNG Y, et al. Performance characterization and kinetic modeling of ozonation using a new method: R_{OH} , O_3 concept[J]. *Water Research*, 2017, 122: 172-182.
- [6] JIN X, JIN P, HOU R, et al. Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 216-224.
- [7] MECHA A C, ONYANGO M S, OCHIENG A, et al. Impact of ozonation in removing organic micro-pollutants in primary and secondary municipal wastewater: Effect of process parameters[J]. *Water Science & Technology*, 2016, 74(3): 756-765.
- [8] MOLNAR J, AGBABA J, DALMACIJA B, et al. The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 435-443.
- [9] 孟建斌, 陆少鸣. 臭氧/生物活性炭工艺中主臭氧投加量的优化[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21): 46-49.
- [10] VAN DER HELM A W C, VAN DEN BROEKE J, RIETVELD L C, et al. On-line monitoring of ozonation through estimation of Ct value, bromate and AOC formation with UV/Vis spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(15): 3148-3155.
- [11] 林星杰, 杨慧芬, 宋存义. UV_{254} 在水质监测中应用的研究[J]. *能源与环境*, 2006(1): 22-24.
- [12] ROCCARO P, YAN M, KORSHIN G V. Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter[J]. *Water Research*, 2015, 84: 136-43.
- [13] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化影响下河流DOM光谱特征季节变化[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 195-203.
- [14] 张龙, 薛佩姣, 杨慧中. 基于臭氧紫外协同在线检测水体COD的研究[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 235-239.
- [15] SARMA N S, PANDI S R, CHARI N V H K, et al. Spectral modelling of estuarine coloured dissolved organic matter[J]. *Current Science*, 2018, 114(8): 1762-1767.
- [16] LIU C, LI P, TANG X, et al. Ozonation effects on emerging micropollutants and effluent organic matter in wastewater: Characterization using changes of three-dimensional HP-SEC and EEM fluorescence data[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(20): 20567-20579.
- [17] HUR J, WILLIAMS M A, and SCHLAUTMAN M A. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 387-402.
- [18] MA J, QIN L, ZHANG X, et al. Temporal evolution of the selectivity-permeability relationship during porous membrane filtration of protein solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 385-397.
- [19] HUANG W, LV W, ZHOU W, et al. Investigation of the fouling behaviors correlating to water characteristics during the ultrafiltration with ozone treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676: 53-61.
- [20] RUFFINO B, KORSHIN G V, ZANETTI M. Use of spectroscopic indicators for the monitoring of bromate generation in ozonated wastewater containing variable concentrations of bromide[J]. *Water Research*, 2020, 182: 116009.
- [21] SZYMANSKA K, ZOUBOULIS A I, ZAMBOULIS D. Hybrid ozonation-microfiltration system for the treatment of surface water using ceramic membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 163-171.
- [22] 王磊, 王磊, 黄丹曦, 等. 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 3007-3011.

- [23] 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.
- [24] YAO C, LU X, CHEN W. Optimal design activated sludge process by means of multi-objective optimization: Case study in Benchmark Simulation Model 1 (BSM1)[J]. Water Science & Technology, 2014, 69(10): 2052-2058.
- [25] 雷秀娟, 史忠科, 王来军, 等. 遗传算法多目标优化及其在决策支持系统中的应用[J]. 计算机应用研究, 2006(7): 176-177.
- [26] DEGHAN M, HAJARIAN M. Convergence of the descent Dai-Yuan conjugate gradient method for unconstrained optimization[J]. Journal of Vibration and Control, 2011, 18(9): 1249-1253.
- [27] 邓雪, 李家铭, 曾浩健, 等. 层次分析法权重计算方法分析及其应用研究[J]. 数学的实践与认识, 2012, 42(7): 93-100.
- [28] VAN GELUWE S, BRAEKEN L, VAN DER BRUGGEN B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review[J]. Water Research, 2011, 45(12): 3551-3570.

(责任编辑: 曲娜)

Optimization of ozone dosage in the pre-oxidation process of water treatment plants with microfiltration technology

SONG Yuying, YANG Qing, LI Mengya, HUANG Haiou*

School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

*Corresponding author, E-mail: huanghaiou@bnu.edu.cn

Abstract Through ozone pre-oxidation to degrade dissolved organic matter (DOM) in water, the efficiency of pre-ozonation for dissolved organic matter (DOM) removal and membrane fouling control were studied, and the variations in the UV-vis spectra of the treated water were analyzed. Furthermore, a multi-objective optimization model was proposed for identifying the optimal ozone doses for pre-oxidation. The results showed that pre-ozonation could transform aromatic DOM with medium molecular weight into small organics, the corresponding UV_{254} removal efficiencies could not exceed 90.34%, which significantly changed the spectral characteristics of the feedwater to the membrane filter. Moreover, pre-ozonation noticeably mitigated membrane fouling by DOM, and the fouling index (FI) decreased by no higher than 51.49%. Accordingly, the simplified multi-objective optimization model was developed to identify suitable ozone dosing for the integrated ozonation pre-oxidation - microfiltration process. Different weights were assigned to three objective factors, i.e., $SUVA_{254}$, FI, and ozone utilization ratio through the analytic hierarchy process, to account for the diverse needs of drinking water treatment plants (DWTPs). To further simplify instrumental requirements, $SUVA_{254}$ used in the model may be replaced with the spectral slope parameters, especially $S_{275-295}$ ($R^2=0.9797$), and FI may be replaced with UV_{254} ($R^2=0.8799$). These findings provided useful guidance for DWTPs to optimize ozone dosage, comprehensively improve DOM removal, mitigate membrane fouling, and reduce operational costs.

Keywords dissolved organic matter; membrane fouling; ozone dosing; pre-oxidation; spectral slope