

试验研究

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2021-0367

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



电化学紫外耦合膜过滤深度处理化工废水中水研究

曾 诚, 黄嘉琳, 刘 强, 张晓磊

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

[摘要] 为了更有效地实现工业废水的“零排放”, 并且得到满足回用要求的高度净化回用水, 研发了电化学紫外光联用耦合膜过滤技术对“零排放”工艺中双膜法当中的超滤或微滤预处理技术进行改良。结果发现, 经过该工艺处理后的中水, 其 COD 和 UV_{254} 相比于单独膜过滤或电化学膜过滤工艺具有更高的去除率, 且使用 UVC 作为电化学紫外光联用耦合膜过滤技术的光源处理废水时, 水中 COD 的去除率相较于使用 UVA 紫外光光源的去除率更高。通过对不同处理时间三维荧光激发发射光谱图(EEM)的分析发现, 被该技术所去除有机物的主要组分为腐殖质类物质以及蛋白质类物质, 特别是腐殖质类组分的浓度显著降低。有机物的去除主要是由于电化学和紫外光联用可产生多种强氧化性自由基, 从而降解废水中的有机污染物。

[关键词] 中水; 工业废水; 电化学; 紫外光; 膜过滤

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0066-05

Advanced treatment of reclaimed water from chemical engineering using electrochemical-ultraviolet-membrane filtration

ZENG Cheng, HUANG Jialin, LIU Qiang, ZHANG Xiaolei

(School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: To reach the aim of “zero discharge” of industrial wastewater, and to get the high quality purified water for the reuse of reclaimed water, a combined process of electrochemical-ultraviolet-membrane filtration for the pre-treatment of the reclaimed water of the industrial discharge was developed, which obtained a higher efficiency comparing to the process of double membrane process using ultrafiltration or micro-filtration technology. The results showed that the removal rates of COD and UV_{254} of the reclaimed water treated by this process were higher than those by single membrane filtration or electrochemical membrane filtration. And when UVC was used as the UV source of electrochemical-ultraviolet-membrane filtration technology to treat wastewater, the removal rate of COD was higher than that of UVA. This study also found that the combined process had a good effect when it comes to proteins, and especially to humus removal by analyzing EEM of samples gained from each hours of the reaction. The removal of organic compounds was mainly due to the electrochemical and ultraviolet light, which could produce a variety of free radical oxidation of degradation of organic pollutants in wastewater.

Key words: reclaimed water; industrial wastewater; electrochemical; ultraviolet; membrane filtration

为了实现工业废水的零排放, 并且得到满足回用要求的高度净化回用水, 研究人员开发了一系列废水处理工艺, 主要包括光催化法、活性污泥法、电渗析、双膜法等^[1]。其中, 由于双膜法具有超高的出水品质, 被认为是“零排放”的核心工艺。目前的双

膜法主要包括超滤-反渗透(UF-RO), 超滤-反渗透-反渗透(UF-RO-RO)等^[2]。其原理是采用 UF 系统作为 RO 的预处理工艺, 有效去除废水中的细小悬浮物、胶体微粒和细菌等杂质, 再通过 RO 过滤去除废水中大部分有机物和盐分, 从而得到品质较高

[基金项目] 国家科技部重点研发计划(2019YFC0408202); 上海市浦江计划(19PJ1404000)

的出水^[3]。双膜法已被证明可稳定获得达到回用品质的出水,且已被大量应用于废水回用的实际工程当中。然而,废水或中水中存在大量膜污染物质会对微滤(MF)、UF或RO造成膜污染,降低整体工艺产水率,提高维护成本。另外,在一些情况下,简单的UF预处理系统并不能满足反渗透进水要求。为解决这些问题,研究人员进行了各种工艺改良的研究,其中湿地处理作为一种可以高效去除废水中氮磷等营养物质的技术,目前已经被广泛应用于工业废水的预处理当中^[4]。同时,高级氧化技术(AOPs)也被广泛应用于对工业废水中有机污染物的降解^[5]。其中,一些研究通过电化学方法将含盐量较高的工业废水中的 Cl^- 转化成 ClO^- ,再通过UV/ ClO^- 耦合反应获得包括 $\cdot\text{OH}$ 在内的更多强氧化型自由基,大幅提高了污染物降解效率^[6]。

本实验研发了紫外光和电化学耦合的高级氧化方法,并与陶瓷微滤膜联用,应用于湿地-双膜法组合工艺处理工业废水中水的过程当中,用以代替双膜法中的单独UF/MF预处理技术。实验比较了单独膜过滤、膜过滤耦合电化学以及电化学紫外光联用耦合膜过滤湿地出水预处理方式对废水的净化效果,通过检测出水中COD、 UV_{254} 的降解率,验证电化学紫外光联用耦合膜过滤技术对工业出水中水的高效预处理功能。在完成上述比对的情况下,通过在此工艺中分别使用UVC、UVA 2种不同紫外光光源,探究该工艺在使用不同波长紫外光源时,对湿地出水的净化效果。并通过三维荧光激发发射光谱图(EEM)的分析,阐明了经过湿地处理后的工业废水中主要被电化学紫外光联用耦合膜过滤系统降解的组分。该研究可为提高“工业废水零排放”处理工艺的处理效率和经济性提供新的技术支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验中使用电化学紫外光联用耦合膜过滤技术处理装置,装置示意图见图1。

实验进水泵的出水口与反应器内连通,装置还包括出水泵、直流放电部件、磁力搅拌器、紫外线光源及微滤膜。紫外线光源固定安装在反应器中,微滤膜固定安装在反应器内,且其出水口与出水泵的进水口连通。

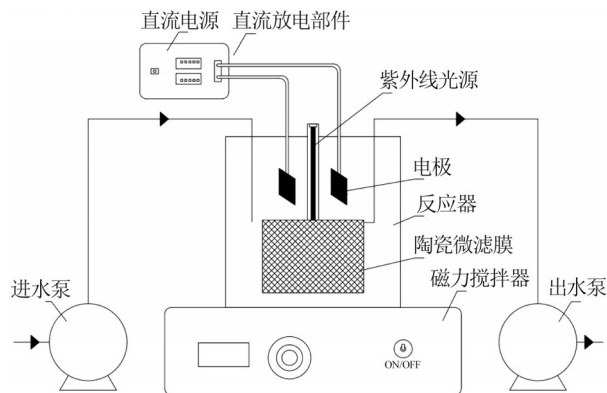


图1 电化学紫外光联用耦合膜过滤技术装置示意

Fig. 1 Device illustration of electrochemical-ultraviolet-membrane filtration process

实验中微滤所用膜采用的是 ZrO_2 陶瓷膜(山东博隆,中国),膜孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$,膜的有效面积约为 $0.208\ \text{m}^2$,陶瓷膜运行过程中浸没于反应器当中,膜反应器在恒速模式下运行,运行的膜通量约为 $3\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,水力停留时间约为6 h。反应器中的电化学反应采用的电极阴阳电极均为 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 电极,电极的有效面积约为 $100\ \text{cm}^2$,电极间距为15 cm。实验中对反应器中废水施加的电压恒定为9 V。紫外光源根据实验采用的是UVA和UVC光源的管式紫外灯(日本第一三共株式会社),它们的波长分别在200~300 nm以及310~400 nm。2个灯的光通量均约为 $4\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

1.2 试验用水

试验用水选择上海市某化工园区经湿地处理后的化工废水(中水)作为研究对象,湿地工艺被用于去除化工废水当中的氮磷等营养物质,具体水质特征指标:总溶解性固体(TDS)为6 820 mg/L, COD为24.8 mg/L, TN为7.4 mg/L, TP为0.85 mg/L。

1.3 实验方法

实验所用湿地处理后的出水由某化工区湿地工程处理现场直接取得。对经过湿地处理的出水进行水质特征检测后分别使用电化学紫外光联用耦合膜过滤技术(膜+电+光组)、膜过滤耦合电化学技术(膜+电组)、单独膜过滤技术(膜组)3种方式进行处理。根据现有一般工艺中使用UF系统对RO工艺进水进行预处理时的膜通量换算,3种工艺均采用7 h的水力停留时间。实验每间隔1 h进行取样,测定COD以及 UV_{254} 并分别计算二者去除率,从而比较使用3种方式

对湿地出水处理时的净化效果。通过在电化学紫外光联用耦合膜过滤技术中使用UVC、UVA两种不同紫外光光源对同一批水样处理效果的比较,探究在该工艺中使用不同波长紫外光源时的净化效果。同时,根据反应周期内不同时段EEM,对该工艺处理上述中水水样时的有机组分降解机理进行初步探究。

1.4 分析方法

本实验中TDS使用称量法测定;COD采用6B-500A型三参数速测仪(上海盛奥华)依据快速消解分光光度法进行测定;TN采用752N型紫外可见分光光度计(上海光学仪器厂)依据紫外分光光度法进行测定;TP采用752N紫外可见分光光度计依据钼酸铵分光光度法进行测定;EEM采用LS-55型荧光发光分光光度计(铂金埃尔默),在激发和发射波长为200~500 nm范围内时测定。

2 结果与讨论

2.1 紫外电化学耦合技术处理效果

2.1.1 COD 的去除效果

3种组合工艺分别处理水样一段时间后COD的去除效果见图2。

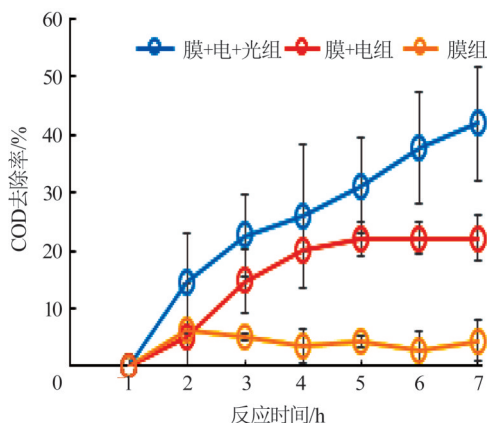


图2 3种组合工艺分别处理水样一段时间后COD的去除效果

Fig. 2 The removal efficiency of COD after the wastewater was treated by three different processes

由图2可知,除膜单独处理对COD去除效果不佳以外,其余2种处理方式都对原水中的COD有一定的净化效果。反应2 h后,膜组处理出水的COD降低了6%左右,且继续反应一段时间后基本不变;膜+电组对COD的降解率在反应5 h后稳定在23%左右;膜+电+光组对COD的去除率随着反应时间的

增加逐渐增加,在反应7 h后达到43%左右,并且有随着时间增长有继续增加的趋势。膜+电+光组处理效果较优可能是由于其体系可以不断产生 $\cdot\text{OH}$ 等具有较强氧化性的自由基,对原水中的有机污染物具有更强的氧化性能。

2.1.2 UV_{254} 的去除效果

UV_{254} 通常反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物的多少^[7],腐殖质类物质对膜具有较高的污染性。 UV_{254} 的高低和膜污染(包括MF、UF及RO膜污染)有着紧密的联系。通过测量 UV_{254} 的去除率,可以帮助判断紫外光联用耦合膜过滤对RO进水预处理过程中消除RO膜污染物质的效率,3种组合工艺分别处理水样一段时间后 UV_{254} 的去除效果见图3。

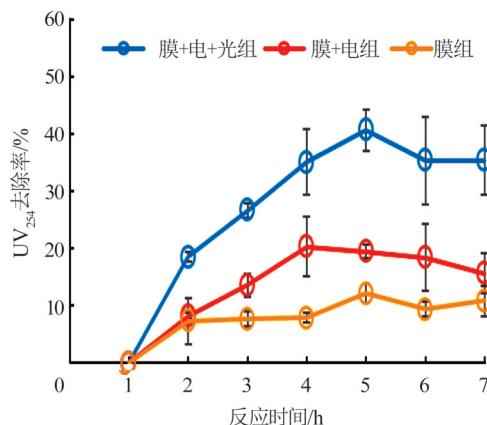


图3 3种组合工艺分别处理水样一段时间后 UV_{254} 的去除效果

Fig. 3 The removal efficiency of UV_{254} after the wastewater was treated by three different processes

由图3可知,3种处理方式对 UV_{254} 都有一定的去除效果。其中,膜+电+光组处理湿地出水后, UV_{254} 去除效果显著,在反应5 h后去除率可以达到40%左右,之后保持稳定;相比于膜+电+光组,膜+电组去除 UV_{254} 的效果较差,在反应4 h后达到最高降解率23%左右;而膜组对 UV_{254} 的去除率在反应5 h后达到最高值10%左右,之后的反应时间内基本稳定在该值。

2.2 使用不同波长紫外光的处理效果

分别利用UVC、UVA作为紫外光光源,使用电化学紫外光联用耦合膜过滤处理同一批湿地出水,考察了不同波长紫外光的处理效果。

2.2.1 COD 的去除效果

UVC、UVA 作为紫外光光源分别处理水样时 COD 去除效果见图 4。

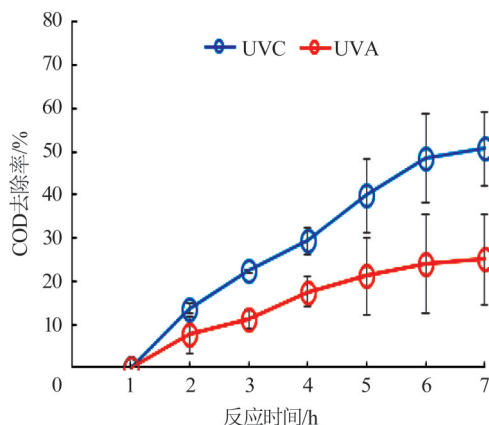


图 4 不同紫外光源分别处理水样时 COD 的去除效果

Fig. 4 The removal efficiency of COD using different UV light sources

由图 4 可知, UVC 和 UVA 作为紫外光源时, 原水中 COD 的降解率随时间变化趋势基本一致, 在反应 1~3 h 内降解率上升较稳定, 之后降解率在 3~6 h 上升速率稍有加快。从净化效果上看, 使用 UVC 作为紫外光处理时对 COD 的降解效率明显高于使用 UVA 处理时对 COD 的降解效率, 反应 7 h 后, 二者的去除率分别稳定在 50% 和 25% 左右。

2.2.2 UV_{254} 的去除效果

UVC、UVA 作为紫外光光源分别处理水样时 UV_{254} 的去除效果见图 5。

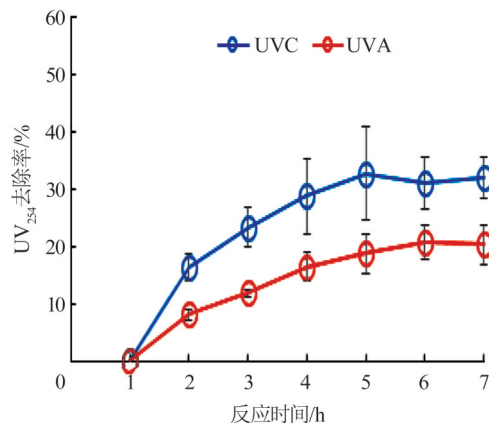


图 5 不同紫外光源分别处理水样时 UV_{254} 的去除效果

Fig. 5 The removal efficiency of UV_{254} using different UV light sources

由图 5 可知, 电化学紫外光联用耦合膜过滤工

艺对湿地出水中 UV_{254} 的去除率在分别利用 UVC、UVA 作为紫外光光源时有较大差异。 UV_{254} 的去除率在二者分别作为紫外光源时均随反应时间的增加而上升, 在反应 1~2 h 上升速度较快, 并在反应进行 5 h 后趋于稳定。但从净化效果上看, 使用 UVC 作为紫外光源时 UV_{254} 的去除率稍高于使用 UVA 时的去除率, 在反应 7 h 后, 分别达到 30%、20%。通过以上分析可知, 相比于使用 UVA 紫外光光源, 使用 UVC 作为电化学紫外光联用耦合膜过滤技术的光源可对湿地出水中造成膜污染的有机物质进行更高效的去。

2.3 利用 EEM 对该废水中有机物降解机理的探究

近年来, EEM 已被广泛用于对废水中各种有机组分的定性分析及初步的定量分析。为了研究经过电化学紫外光联用(电压为 9 V, 紫外光源为 UVC)耦合膜过滤技术处理后废水中有机物的组分变化, 通过 EEM 对各个反应时间内取得的水样进行表征, 所得的 EEM 见图 6(a 代表测量原水得到的 EEM, b~g 分别代表反应 1 h 至反应 6 h 后的 EEM)。

由图 6(a)可知, 本实验所用经过湿地处理后的工业废水中水内的主要有机组分为腐殖质类物质以及蛋白质类物质^[8]。其中, 在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 340~350 nm/410~460 nm 区域以及 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 380~410 nm/450~480 nm 区域有 2 个较强信号, 分别代表本实验所用工业废水中水内主要含有的两类腐殖质类有机组分。

由图 6(b)~(g)可知, 利用电化学紫外光联用耦合膜过滤技术对原水水样进行处理时, 位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 380~410 nm/450~480 nm 的腐殖质类组分的去除效率较快, 反应 1 h 后, 该组分浓度已明显降低。反应 6 h 后, 水样中的所有有机组分浓度均有明显下降, $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 340~370 nm/410~450 nm 区域所代表的腐殖质类有机组分剩余浓度最高, 可能由于该部分组分在原水中的较高浓度引起, 也可能是在实验操作条件下, 此区域所代表的有机组分较难降解, 相比于其他组分的降解速率较慢所导致。

通过 EEM 数据得出, 电化学紫外光联用耦合膜过滤的方法可以显著降解废水中的蛋白质、腐殖质类造成膜污染的主要物质。

3 结论

实验采用了电化学紫外光耦合膜过滤的方法处

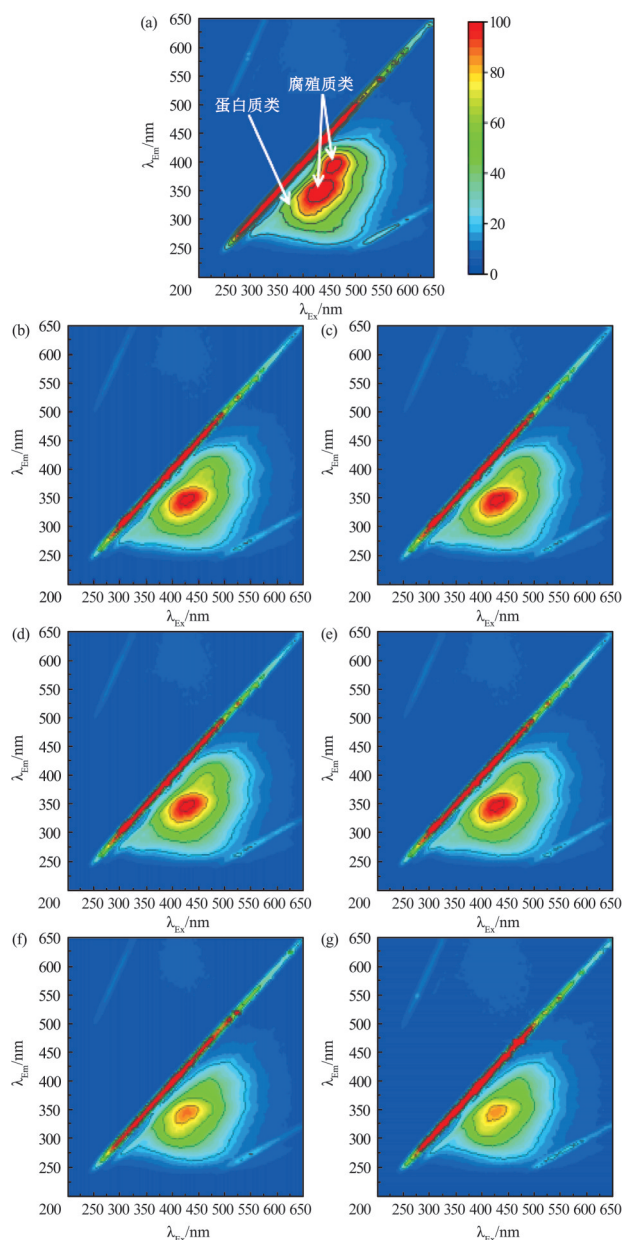


图6 不同反应时间取得水样的EEM

Fig. 6 EEM of water samples after multiple reaction times

理经湿地处理后的化工废水。结果发现,相较于单独膜过滤、膜过滤耦合电化学的处理方式,电化学紫外光联用耦合膜过滤技术对水样中的COD及UV₂₅₄有更高的去除率。而相较于使用UVA紫外光光源,使用UVC作为电化学紫外光联用耦合膜过滤技术的光源时,废水中有机污染物质的去除效果更佳。通过EEM分析可发现,被电化学紫外光联用耦合膜过滤联用技术去除的有机物主要为腐殖质类有机

物,其去除主要是由于电化学可以将废水中的Cl⁻转化为ClO⁻,而ClO⁻可在紫外光的照射下产生包括·OH在内的一些具有强氧化性的自由基,可以对污染物进行高效降解。

参考文献

- [1] FERNANDES A, MAKÓŠ P, WANG Zhaohui, et al. Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123488.
- [2] SUN Yu, WU Minghuo, TONG Tiezheng, et al. Organic compounds in Wei yuan shale gas produced water: Identification, detection and rejection by ultrafiltration-reverse osmosis processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128699.
- [3] 郭诗韵, 陈威, 宋宏娇, 等. 预处理-双膜法组合工艺深度处理含铜废水[J]. 水处理技术, 2020, 46(9): 136-140.
GUO Shiyun, CHEN Wei, SONG Hongjiao, et al. Advanced treatment of copper-containing wastewater by pretreatment-dual membrane combination process[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(9): 136-140.
- [4] 黄铭意, 许丹, 李寻, 等. 人工湿地处理高盐废水研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 10-16.
HUANG Mingyi, XU Dan, LI Xun, et al. Research progress of treatment high salinity wastewater by constructed wetlands[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 10-16.
- [5] RUEDA-MARQUEZ J J, LEVCHUK I, IBÁÑEZ P F, et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120694.
- [6] COLEDAM D A C, SÁNCHEZ-MONTES I, SILVA B F, et al. On the performance of HOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺/UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 170-177.
- [7] 韩琦, 薛爽, 刘影, 等. 河流底泥中溶解性有机物的释放途径及影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3737-3749.
HAN Qi, XUE Shuang, LIU Ying, et al. Release pathway and influencing factors of dissolved organic matter in river sediments[J]. China Environmental Science, 2016, 36(12): 3737-3749.
- [8] ZHANG Xiaolei, DEVANADERA M C E, RODDICK F A, et al. Impact of algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella* sp. on the fouling of a ceramic microfiltration membrane[J]. Water Research, 2016, 103: 391-400.

[作者简介] 曾诚(2000—), 电话: 18800362170, E-mail: tonyzengc@gmail.com。通讯作者: 张晓磊, 博士。电话: 13166001749, E-mail: xiaolei1013@shu.edu.cn。

[收稿日期] 2021-11-10(修改稿)