

电催化氧化预处理技术减轻超滤膜污染实验研究

崔丽, 许涛, 李虹翰, 刘晨, 张立宝, 梁吉艳
(沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 实验探究电催化氧化预处理技术对膜污染的影响。实验通过电催化氧化工艺过程中产生的强氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OH}$)无选择地与纤维素、腐殖质等难降解的大分子有机物反应,将其降解为小分子有机物,以此减缓膜污染。实验发现,通过使用电催化氧化工艺作为预处理方式处理二沉池出水,当电极为二氧化铅电极,电流密度为 20 mA/cm^2 ,反应停留时间为3 h时的处理效率为最佳条件,此条件下可以有效地减轻膜污染。

关键词: 膜污染;预处理;超滤;电催化氧化

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.009

Experimental Study on Electro - Oxidation Pretreatment to Reduce Ultrafiltration Membrane Fouling

CUI Li, XU Tao, LI Honghan, LIU Chen, ZHANG Libao, LIANG Jiyao
(School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;)

Abstract: The experiment explored the effects of electrocatalytic oxidation pretreatment on membrane fouling. During the electrocatalytic oxidation process, the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) was generated and the macromolecular organic matters such as cellulose, humus-like which are difficult to be degraded were degraded into small molecular organic substances by hydroxyl radicals, resulting in alleviating the Membrane fouling. The experiment shows that the electro-oxidation pretreatment has a better treatment effect in reducing membrane fouling. When the electrode was PbO_2 electrode, the current density was 20 mA/m^2 , and the treatment efficiency was the best when the reaction residence time was 3 h. Under these conditions, membrane fouling can be effectively alleviated.

Keywords: Membrane Fouling; Pretreatment; Ultrafiltration Membran; Electro - Oxidation

CLC number: X703.1

随着人口的增加及水资源的日益紧缺,污水的再生利用将对城市的可持续发展起到越来越重要的作用。在污水的回用的过程中,超滤技术作为最具发展前途和潜力的水处理技术之一,具有占地面积小、出水水质优、便于管理、无二次污染等诸多优点^[1],但在使用超滤技术回用污水处理厂二级生化出水的过程中,由于二级生化出水组分的复杂性,尤其是水质中的有机物对膜的使用产生较大影响^[2]。因此,膜污染问题成为限制其广泛应用的主要因素。常有的减轻膜污染的方法

主要包括:反冲洗、预处理。但是由于反冲洗只能去除部分可逆污染,且反冲洗会有大量药剂的使用。因此有必要采取合适的预处理方法减轻膜污染问题,延长膜的使用寿命,降低膜的使用成本^[3]。

研究表明^[4-6],混凝、吸附、高级氧化等预处理工艺都可以有效的减轻超滤膜污染。其中,高级氧化技术由于高效性和无二次污染等优点收到了越来越多的关注。文章研究采用电催化氧化法作为膜前预处理工艺,考察了电催化氧化实验条

收稿日期: 2019-01-28

作者简介: 崔丽(1978-),副教授,硕士生导师。研究方向:生物厌氧氨氧化处理技术。

通信作者: 梁吉艳,教授,博士生导师。研究方向:高级氧化技术、高浓有机废水处理。E-mail:993737274@qq.com

引用格式: 崔丽,许涛,李虹翰,等.电催化氧化预处理技术减轻超滤膜污染实验研究[J].环境保护科学,2019,45(4):41-44.

件下进水水质和膜通量的影响,考察因素包括反应时间、电流密度,电极类型等。

1 材料与仪器

实验用药品,见表 1。

表 1 实验所用化学药剂

试剂	等级	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硫酸银	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
重铬酸钾	分析纯	沈阳市东兴试剂厂
硫酸汞	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氯化钠	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
酒石酸钾钠	分析纯	天津市大茂化学试剂厂

实验用仪器,见表 2。

表 2 实验所用仪器

名称	规格	生产厂家
COD 消解仪	DRB200	哈希水质分析仪器(上海)有限公司
COD 分析仪	H199721	哈纳沃德仪器(北京)有限公司
pH 计	DELEA320	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
电子天平	JA2630N	上海佑科仪器仪表有限公司
磁力搅拌器	CJJ79-1	金坛市大地自动化仪器厂
高频开关电源	8A/60V	ITECH
超滤杯	SCM-300	上海 SINAP 膜技术有限公司

实验用水质情况,见表 3。

表 3 生化二级出水水质

测试指标	单位	数值
DOC	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	34.2 ± 4.62
COD	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	25.4 ± 1.6
UV_{254}	cm^{-1}	0.112 ± 0.065
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.3221 ± 0.089
pH		7.044 ± 0.150

2 实验方法

电催化氧化实验在自制的电催化氧化槽中进行,电极分别采用钉铍、二氧化铅作为阳极,不锈钢极板作为阴极,规格为 $4\text{ cm} \times 5\text{ cm}$,主电极间距为 2 cm 。分别取 500 mL 废水于装有不同类型电

极的反应装置中,开启装置,调节不同影响因素,进行电催化氧化处理。超滤膜组件分为 3 部分,即超滤池,压力供应系统和超滤膜。超滤膜的截留分子量为 10 kDa ,有效膜表面积为 0.005 m^2 。将超滤池置于磁力搅拌器上,使用磁力搅拌器持续搅拌进料溶液,通过压力计控制 0.1 MPa 的恒定值。过滤方式为死端过滤,实验在室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行。

文章通过检测指标总有机碳(DOC)、化学需氧量(COD)确定水中总有机物的含量、测试 254 nm 紫外光下的吸光度(UV_{254})以确定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含量^[7-8]。

3 结果与分析

3.1 电流密度对水质的影响

电流密度是影响电催化氧化处理效果的重要参数之一,电催化氧化过程中不同电流密度对出水水质的影响,见图 1。

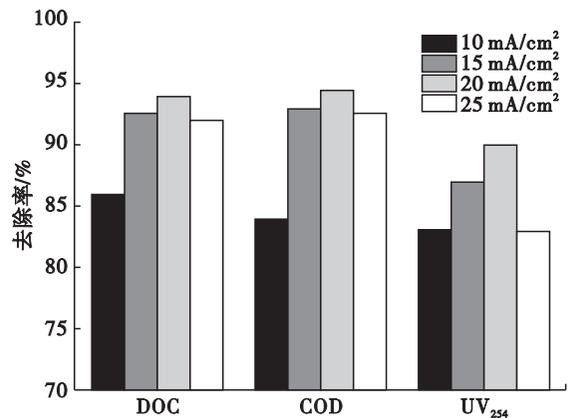


图 1 不同电流密度对水质的影响

在实验中,电极采用二氧化铅电极,电极间距为 2 cm ,电流密度分别设置为: 10 、 15 、 20 、以及 $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。由实验可知:当电流密度为 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,DOC 和 COD 的处理效率分别达到了 86% 和 84% ;当电流密度为 $15\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,DOC 和 COD 的处理效率分别达到了 92.5% 和 93% ;当电流密度为 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,DOC 和 COD 的处理效率达到了 93.6% 和 94% 。 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下, UV_{254} 波长下的处理效率为 90% ;

25 mA/cm²电流密度下,UV₂₅₄波长下的处理效率为83%。在电催化氧化实验中,电流密度为20 mA/cm²时,生化二级出水可以取得较好的处理效果。

3.2 反应时间对水质的影响

反应时间同样会影响电催化氧化的处理效果,电催化氧化过程中不同反应时间对出水水质的影响,见图2。

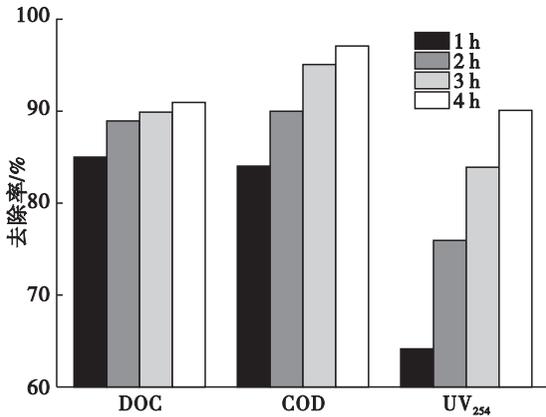


图2 反应时间对出水水质的影响

实验中,设置电流密度为20 mA/cm²,实验电极为二氧化铅电极,采用不同停留时间,反应时间分别为1、2、3、4 h。由实验可知,反应时间为1 h时,出水的DOC、COD、UV₂₅₄的处理效率分别为85%、84%和64%;反应时间为2 h时,出水的DOC、COD、UV₂₅₄的处理效率为89%、90%和76%;反应时间为3 h时,出水的DOC、COD、UV₂₅₄的处理效率为90%、95%、83.9%;反应时间为4 h时,出水DOC、COD、UV₂₅₄的处理效率为91%、97%、90%。通过对实验数据的分析:反应时间为4 h处理效率相对于反应时间3 h处理效率略高。在节能、高效的前提下3 h为最佳反应时间。

3.3 电极类型对水质的影响

电极的类型影响电催化氧化的处理效果,电催化氧化过程中不同电极类型对出水水质的影响,见图3。

实验设置电流密度为20 mA/cm²,反应时间为3 h,采用两种不同电极,电极分别为二氧化铅电极、钌铱电极。经实验可知,使用二氧化铅电极,反应完成后出水的DOC、COD、UV₂₅₄的去除率

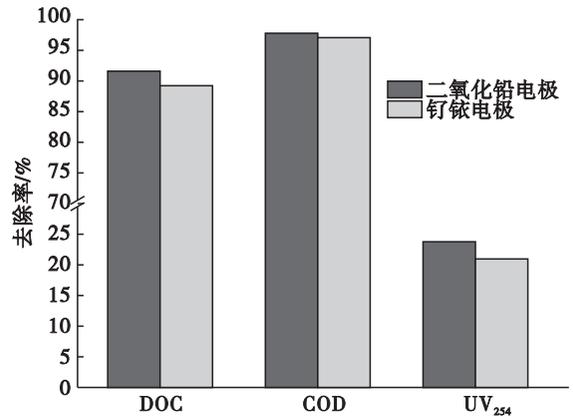


图3 不同电极对出水水质的影响

分别为91.8%、98%、24.2%;使用钌铱电极,反应完成后出水的DOC、COD、UV₂₅₄的去除率分别为89.1%、97%、21.2%。由实验可知:电流密度为20 mA/cm²,反应时间为3 h条件下,二氧化铅电极更有利于反应的进行。

3.4 电催化氧化对膜通量的影响

为了评估电催化氧化预处理的效果,进行了膜过滤试验。膜通量下降曲线,见图4。

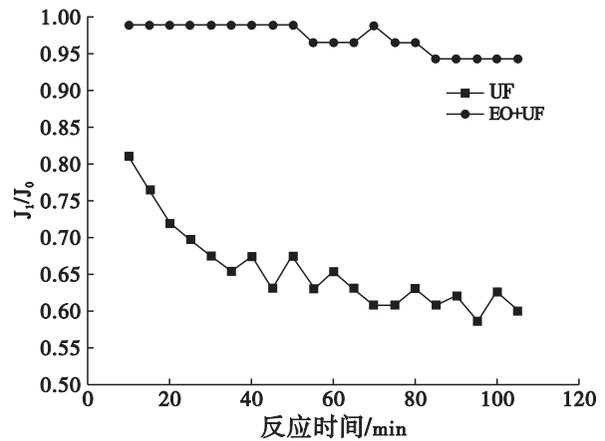


图4 不同工艺条件下膜通量变化

原水的膜过滤实验中,原水导致通量下降较快,最终归一化通量(J_t/J₀)约为62.5%。在此阶段,渗透通量急剧下降,直至渗透量达到75 min,随后逐渐缓慢下降。它可能与初始阶段吸附在内孔纤维上的污垢有关,然后在膜表面形成并保持厚度恒定的滤饼层。与超滤工艺相比,电催化氧化-超滤工艺最终归一化通量(J_t/J₀)约为94%。在电催化氧化过程中产生具有更强氧化能力的羟基自由基。羟基自由基的强氧化能力可以与一些

大分子有机物快速反应,将它们氧化成小分子物质。可以看出,电催化氧化可以有效的减缓膜通量的损失^[9-10]。

3.5 电催化氧化对膜表面形态的影响

为了评估电催化氧化预处理的效果,实验完成后,通过 SEM 观察膜表面污染物状态,见图 5。

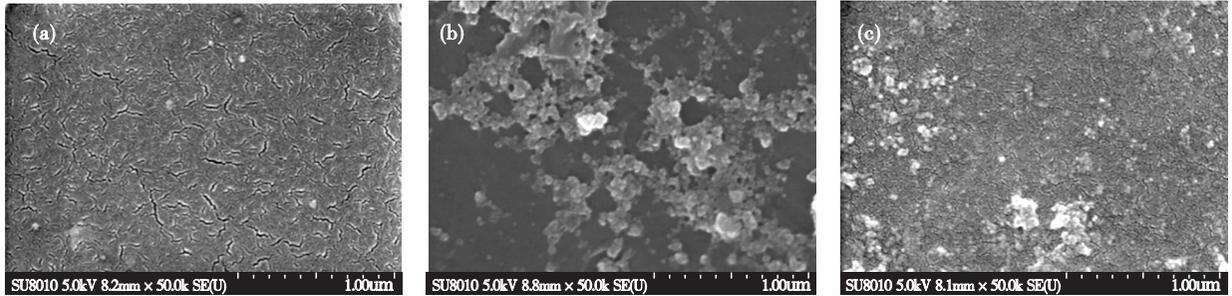


图 5 不同工艺条件下膜表面 SEM 图

图 5(a)为新膜,可以看出膜表面较为光滑、平整,有均匀的孔隙。图 5(b)为没有经过预处理,直接进行超滤后的膜表面的 SEM 图,膜表面已经无均匀的孔隙,并且有大块的絮状物和块状物。这些物质堆积在膜表面,会导致膜通量的下降。图 5(c)为经过电催化氧化预处理后膜表面的形态。由图可以看出,膜表面较为光滑、有少部分的絮状物和块状物,可以清晰看到膜的孔隙。通过膜表面的 SEM 图可以看出,电催化氧化可以有效的减少膜表面的污染。

4 结论

实验发现,通过使用电催化氧化工艺作为预处理方式处理二沉池出水,当电极为二氧化铅电极,电流密度为 20 mA/cm^2 ,反应停留时间为 3 h 时的处理效率为最佳条件,此条件下可以有效地减轻膜污染,此条件下膜通量衰减得到有效缓解,膜表面污染物得到有效去除。

参考文献

[1]冯瑞齐. 铝铁混凝剂对混凝—超滤联用工艺膜污染的影响研究

[D]. 济南:山东大学,2016.

[2]陈立春. 城市污水二级生化出水有机物膜分离过程与膜污染行为 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学深圳研究生院,2015.

[3]HUANG W, WANG L, ZHOU W, et al. Effects of combined ozone and PAC pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 533: 378 – 389.

[4]JIANG S, LI Y, LADEWIG B P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies [J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 595: 567 – 583.

[5]DUAN W S, ZHANG F F, TANG W X. Control of dissolved organic matter fouling ultrafiltration membrane treating a WWTP secondary effluent via multi-pretreatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016: 1 – 9.

[6]刘百仓, 吕田天, 马 军, 等. 强化混凝/超滤组合工艺膜清洗技术的研究 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(21): 8 – 12.

[7]韩宏大, 吕晓龙, 陈 杰. 超滤膜技术在水厂中的应用 [J]. *供水技术*, 2007, 1(5): 14 – 17.

[8]孙文鹏, 李 星, 杨艳玲, 等. 膜污染程度的评价指标—膜孔堵塞率 [J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(5): 62 – 65.

[9]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.

[10]GONZALEZ-OIMOS R, PENADES A, GARCIA G. Electro-oxidation as efficient pretreatment to minimize the membrane fouling in water reuse processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 124 – 131.