

技术总结

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.006

# 电絮凝/氧化—超滤协同去除水中 NOM 的研究

苏 菲, 李英华, 李海波, 杨 蕾, 徐新阳  
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 以腐殖酸与富里酸混合液模拟饮用水中天然有机物(NOM),并采用电絮凝/氧化—超滤(EC/O—UF)工艺协同去除,主要考察电流密度、初始有机物浓度、初始 pH 值、初始电导率对 NOM 去除效能的影响,初步探究了 EC/O—UF 作用机理,并分析了膜污染机制。结果表明,在电流密度为  $10\text{ A/m}^2$ 、初始 pH 值为 7、初始电导率为  $1\,000\text{ }\mu\text{S/cm}$ 、初始有机物浓度为  $10\text{ mg/L}$  时,联合工艺对有机物的去除率可达  $94\%\sim 97\%$ 。在去除过程中,EC/O—UF 首先将有机物氧化成小分子,改善滤饼层极性,在膜过滤前将有机物絮凝,形成具有更多极化结构的滤饼层,从而减缓膜污染。膜污染主要由电解过程产生的铝絮凝剂与 NOM 形成的颗粒物导致,经化学清洗后膜通量可恢复至初始膜通量的  $93\%\sim 96\%$ 。

**关键词:** 天然有机物; 电絮凝; 电氧化; 超滤

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0031-06

## Removal of Natural Organic Matter by Electro-coagulation/Oxidation – Ultrafiltration Technology

SU Fei, LI Ying-hua, LI Hai-bo, YANG Lei, XU Xin-yang

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Natural organic matter (NOM) in drinking water was simulated by a mixture of humic acid and fulvic acid, which was removed by electro-coagulation/oxidation – ultrafiltration (EC/O – UF) process. The effects of current density, initial organic concentration, initial pH and initial conductivity on NOM removal were investigated. Additionally, the mechanism of EC/O – UF was explored and the reasons for membrane fouling were analyzed. When current density was  $10\text{ A/m}^2$ , initial pH was 7, initial NOM concentration was  $10\text{ mg/L}$  and initial conductivity was  $1\,000\text{ }\mu\text{S/cm}$ , the removal efficiency of NOM by EC/O – UF reached  $94\% - 97\%$ . During the removal process, NOM was first oxidized into small molecules, which improved the polarity of the cake layer. Then the organic matter was coagulated prior to filtration to form a filter cake layer with more polarized structure, thereby mitigated membrane fouling. Membrane fouling was mainly caused by particulate matters formed by aluminum flocculants and NOM, and membrane flux could be restored to  $93\% - 96\%$  of the original one after acid chemical cleaning.

**Key words:** natural organic matter; electro-coagulation; electro-oxidation; ultrafiltration

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41571455, 51578115)  
通信作者: 李英华 E-mail: 1005983937@qq.com

氯消毒是水处理过程中的重要步骤,而氯与饮用水中天然有机物(NOM)会发生反应,生成一系列卤代消毒副产物(主要包括三卤甲烷和卤乙酸),饮用水中卤代物已被证明是致畸以及致突变性的主要消毒副产物(DBPs)<sup>[1]</sup>。由于消毒是饮用水处理的最后一个环节,消毒副产物一旦生成就很难去除,因此,去除饮用水中卤代消毒副产物,根本上还是要去除引发卤代消毒副产物生成的NOM。

膜技术具有分离效果好、无相变、占地小、易于集成化等优势。在膜技术中,尽管超滤(UF)能很好地去除NOM,但其运行压力较高、能耗较大,而且NOM被过滤的同时会附着在膜表面造成膜污染<sup>[2]</sup>,使得处理成本增加,从而限制了其发展。Särkkä等<sup>[3]</sup>研究发现,电絮凝与膜过滤系统相结合可以显著提高天然有机物的去除效果。Winter等<sup>[4]</sup>发现,氧化可将NOM分子质量从较高值降至较低值,增加腐殖质的极性使滤饼层更加亲水,减轻膜污染。Sun等<sup>[5]</sup>将电絮凝(EC)和电氧化(EO)集成到一个反应器中,设计了一种电絮凝/氧化—膜反应器(EC/O—MR),发现膜污染中的滤饼层在电场作用下通过EC和EO的组合更亲水、更多孔、更易清洁。

本研究采用电絮凝/氧化—超滤(EC/O—UF)技术协同去除水中NOM,考察了不同工艺参数对NOM去除率的影响,并分析其去除机理,旨在提供一种新的去除饮用水中消毒副产物前驱物的方法。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

分别以铝板、钛钉板为阴、阳极板(尺寸均为145 mm×65 mm×2 mm),采用中空纤维式聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜(孔径为0.03 μm)为过滤膜组件。NOM模拟水样:以浓度比为1:2的腐殖酸(HA)与富里酸(FA)混合液(10 mg/L)模拟有机物质,通过0.45 μm有机滤膜过滤后在4℃下储存直至使用。以高岭土储备液(50 mg/L)模拟标准颗粒物、以0.5 mmol/L的NaHCO<sub>3</sub>溶液作为缓冲溶液。NOM模拟水样的pH值采用浓度均为0.1 mol/L的NaOH、HCl溶液调节,电导率采用0.1 mol/L的NaCl溶液调节。膜污染后进行化学清洗,清洗方法为:先将膜组件浸泡于去离子水中1 h,将原液进水口连接到冲洗溶液进水口,冲洗后的废水从原出水口流出,然后用0.1%的盐酸清洗液对膜进行化学清洗,时间为20 min。

### 1.2 EC/O—UF装置及运行方法

图1为EC/O—UF装置示意。每个实验均使用1.4 L模拟水,并通过两个蠕动泵(36 mL/min)将其循环到反应器中以产生交叉流动,并保持恒定的浸没电极区域进行电化学过程。反应器的有效体积为1 260 mL(150 mm×60 mm×140 mm),每个电极的有效面积为94 cm<sup>2</sup>(145 mm×65 mm×2 mm)。施加两个磁力搅拌器(300 r/min)以分别保持进水和反应器中的溶液均匀。连接到计算机的电子秤用于称量渗透水量。通过真空泵将跨膜压差保持在30 kPa,由压力传感器监测。膜组件顶部有一个小型收集管,由10根中空纤维PVDF超滤膜组成,有效膜面积为24 cm<sup>2</sup>。中空纤维膜的平均截留分子质量为100 ku。

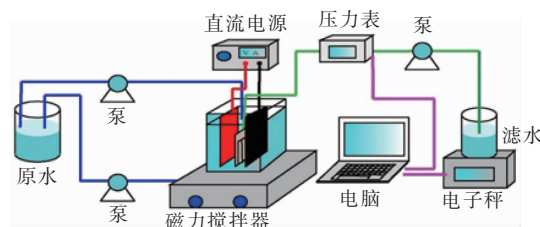


图1 EC/O—UF实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of EC/O-UF process

UF、EC—UF以及EC/O工艺具体操作见文献[6]。在EC—UF的阳极添加钛钉电极作为诱导EC电极来构建EC/O—UF。EC—UF和EC/O—UF中阳极和阴极之间的距离均为2.5 cm。在EC/O—UF中,钛钉阳极和铝电极之间的距离为1 cm,将膜组件置于电极中间,当反应器开始工作时,HA、FA发生絮凝和氧化作用,并逐渐形成滤饼层。

### 1.3 分析项目及方法

HA、FA储备液浓度:通过0.45 μm有机滤膜过滤后,采用总有机碳分析仪(TOC-VCPH)测定;高岭土储备液浓度:重量法;UV<sub>254</sub>:紫外/可见分光光度计(DR-6000);pH值:pH测定仪;电导率:电导率仪(DDS-11A);铝浓度:电感耦合等离子-原子发射光谱仪(7500A);膜污染由相对通量 $J/J_0$ 及场发射扫描电镜照片表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EC/O—UF工艺对NOM的去除效能

对比研究了4种工艺(UF、EC/O—UF、EC—UF、EC/O)电解30 min内对NOM的去除效果,结果见图2。可知,EC/O—UF对NOM的去除效果最

好,电解 5 min 去除率便可达 85%;电解 20 min 后, NOM 去除率基本保持不变,在 94%~97% 内波动;出水余铝含量为 0.1 mg/L,可达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求(0.2 mg/L)。EC/O 对 NOM 的去除率在前 5 min 低于 EC—UF 的,这是因为 NOM 的一些氧化产物可能难以通过絮凝去除<sup>[7]</sup>;EC/O 工艺运行 20 min 后,出水余铝含量为 8.56 mg/L,不符合《生活饮用水卫生标准》的要求。因此,综合考虑对 NOM 的去除率及出水余铝指标,EC/O—UF 为最佳工艺。

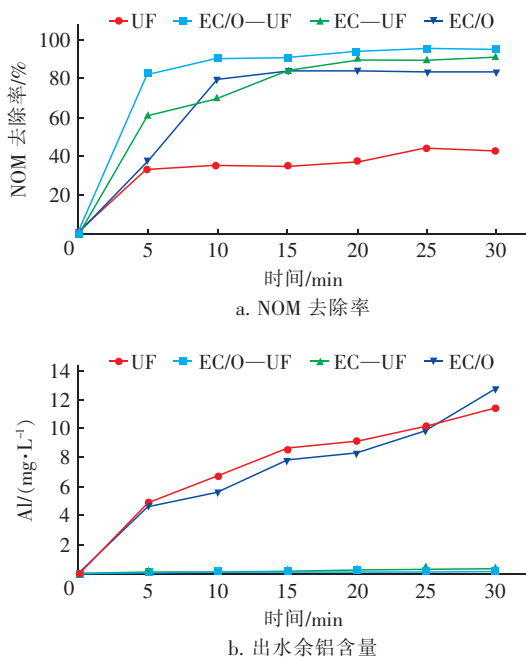


图 2 不同工艺对 NOM 的去除效能及出水余铝含量

Fig. 2 Removal efficiency of NOM by different processes and residual aluminum content

EC/O—UF 去除 NOM 的主要过程为:在电化学反应器中施加尺寸稳定的阳极(即 Ti—Ru 电极), NOM 在阳极表面发生直接氧化,将大分子 NOM 氧化成小分子 NOM;在电极之间的电氧化(EO)反应器中使用诱导铝电极,  $\text{Al}^{3+}$  从诱导的铝电极中释放出来而形成氢氧化铝絮凝物,在膜过滤之前将 NOM 及其氧化产物絮凝,最后通过 UF 膜过滤。在 EC/O—UF 工艺中,由于氧化和絮凝的协同作用,避免了 NOM 及其氧化产物与膜表面直接接触,减轻了膜污染。

## 2.2 EC/O—UF 工艺参数对 NOM 去除率的影响

考察了不同电流密度(2、10、20、30  $\text{A}/\text{m}^2$ )、NOM 初始浓度(3、5、10、20 mg/L)、初始 pH 值(2、

4、7、9) 以及溶液初始电导率(500、1 000、2 000、3 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )对 NOM 去除效果的影响,结果如图 3 所示。

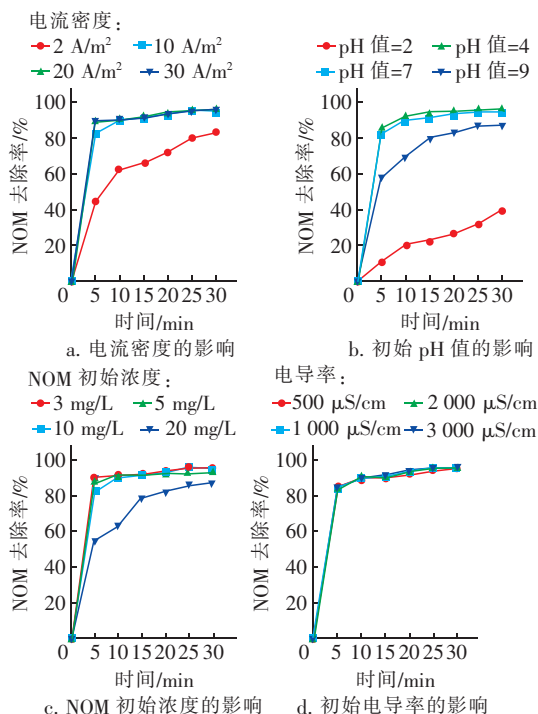


图 3 EC/O—UF 工艺参数对 NOM 去除率的影响

Fig. 3 Influence of EC/O—UF process parameters on removal rates of NOM

由图 3(a)可知,电流密度为 2  $\text{A}/\text{m}^2$  时,电解 5 min 后 NOM 的去除率为 42%,电解 30 min 后 NOM 的去除率为 81%。而电流密度分别为 10、20、30  $\text{A}/\text{m}^2$  时,电解 5 min 后 NOM 的去除率在 85% 左右波动,此后随着电解时间的增加, NOM 的去除率缓慢提高,电解 20 min 后去除率稳定在 97% 左右。根据 Faraday 定律可知,阳极产铝量与电流强度和电解时间成正比,相同的电解时间下电流密度越大,阳极电解出的铝离子越多,与此同时阴极产生的氢氧根也越多<sup>[6-9]</sup>。此外,增大电流密度会产生更多的絮体,铝离子与 NOM 结合形成的絮凝沉淀物可能吸附于膜孔内,造成膜孔堵塞或沉积在膜表面而构成膜污染<sup>[10]</sup>。综合考虑膜污染及能耗问题,选择 10  $\text{A}/\text{m}^2$  为 EC/O—UF 工艺的最佳电流密度。

由图 3(b)可知, pH 值 = 2 和 9 时 NOM 的去除率相对较低,说明过酸或过碱均不利于 EC/O—UF 去除水中 NOM; pH 值 = 4 和 7 时 NOM 的去除率较高,因为此 pH 值范围内 NOM 的溶解度相对较小,



易于被超滤膜过滤, pH 值相对较低时, 溶液中主要以带正电荷的铝单核物种  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlOH}^{2+}$  等为主, 易与 NOM 表面所带负电荷发生电中和作用, 从而对 NOM 具有较高的去除率<sup>[8-10]</sup>。考虑饮用水对 pH 值的限值要求, 确定 EC/O—UF 工艺的最佳进水 pH 值为 7。

由图 3(c) 可知, NOM 初始浓度为 20 mg/L 时, 电解 5 min 后 NOM 的去除率仅为 56%, 电解 30 min 后 NOM 的去除率为 82%; 而 NOM 初始浓度分别为 3、5、10 mg/L 时, 随着电解时间的增加, NOM 的去除率基本重合, 这可能是由于 NOM 初始浓度越高, 同等条件下剩余的 NOM 越多, 导致多余的 NOM 附着在膜表面而增加膜污染, 从而降低了 NOM 去除率。因此, 为了有效模拟饮用水中 NOM 含量, 确定 EC/O—UF 工艺的 NOM 最佳初始浓度为 10 mg/L。

由图 3(d) 可知, NOM 的去除率随初始电导率的变化基本不变, 这可能是由于絮凝及氧化的协同作用导致离子强度效能弱, 而离子强度的大小由电导率决定, 故本研究中 NOM 去除率不随电导率的变化而变化, 但适当地增加溶液电导率可以保证在电流密度不变的情况下有效减少电能的消耗<sup>[6,9]</sup>, 因此选择 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  为 EC/O—UF 工艺的最佳初始电导率。

### 2.3 膜污染分析

初始膜通量( $J_0$ ): 新膜组件为 28.01  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 单独 UF 工艺膜组件为 27.89  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , EC/O—UF 联合工艺膜组件为 28.31  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。对新膜、UF、EC/O—UF 以及化学清洗后膜污染情况进行了分析, 其膜通量变化如图 4 所示。可知, UF 工艺的膜通量( $J$ )随时间的增加一直在衰减, 这可能归因于污染物的粒径比较小, 易被吸附于膜孔内, 并在膜表面堆积而形成比较致密的滤饼层, 导致膜表面污染严重<sup>[6,11-12]</sup>。在 EC/O—UF 工艺中, 膜通量在电解前 5 min 一直处于衰减阶段, 这可能是由电解过程产生的铝絮凝剂与 NOM 形成的颗粒物沉积、吸附于膜孔内部或在膜表面形成滤饼层所致; 电解 20 min 后膜通量在初始通量的 84% 左右波动。在电解的前 30 min 内, EC/O—UF 工艺的膜通量低于新膜过滤纯水时膜通量但高于 UF 工艺的膜通量, 这是因为纯水中没有污染物堵塞膜孔, 膜通量较高, 而 EC/O—UF 工艺的 EC 和 EO 协同效应导致形成更多孔的且以大孔为主的滤饼层结构<sup>[10,12-14]</sup>, 在

膜过滤之前 NOM 被氧化和絮凝, 因此其膜通量高于单独使用 UF 工艺的。在 EC/O—UF 工艺中, 被污染膜经化学清洗后膜通量可恢复至初始通量的 93% ~ 96%。赵凯等<sup>[6]</sup>认为, 随着电解的进行, 电解出的铝离子越来越多, 铝水解产物与污染物形成的絮体粒径也越来越大, 在膜表面形成疏松的滤饼层, 而疏松的滤饼层具有减缓膜污染的作用, 故可以保持稳定的水通量, 这与本研究结果一致。

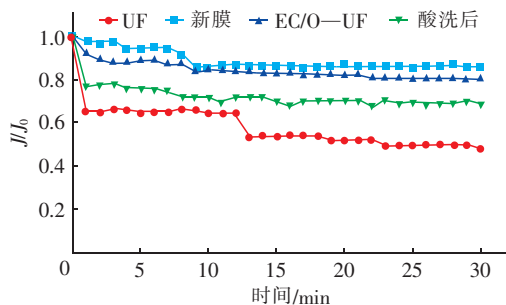


图4 膜通量随时间的变化

Fig.4 Change of membrane flux with time

对新膜、UF、EC/O—UF 以及酸洗后获得滤饼层的 SEM 和 EDS 图像进行了对比, 结果见图 5。对比图 5(a)、(c) 与 (e) 可知, UF 工艺和 EC/O—UF 工艺的膜表面均被滤饼层覆盖而构成膜外污染, 而单独 UF 技术的膜表面污染程度较高, 这是由于在 UF 工艺中 NOM 分子直接阻塞到膜孔中。对比图 5(b)、(d) 与 (f) 可知, 膜表面的滤饼层含有大量的铝元素, 这表明滤饼层是由铝与 NOM、高岭土的混合物形成的, 进一步证实了上述结论。从 EDS 成分可知, 虽然 UF 与 EC/O—UF 工艺膜表面的氟元素均有所降低(氟是超滤膜的基底元素), 但 EC/O—UF 中氟元素高于 UF, 表明 EC/O—UF 中膜污染程度较低。在 EC/O—UF 中, 首先 NOM 被氧化成小分子化合物, 芳香结构和官能团被破坏, 改善了滤饼层极性, 在膜过滤前 NOM 及其氧化产物发生絮凝作用, 抑制了 NOM 与膜表面的直接接触, 这与先前的研究一致<sup>[5,7]</sup>。Sun 等<sup>[5]</sup>的研究结果表明, 与 EO—UF、EU—UF 工艺相比, EC/O—UF 对 HA 的去除效果最好且可有效减缓膜污染, 这与本研究结果一致。对比图 5(a)、(g) 可知, EC/O—UF 工艺的膜污染后经过化学清洗, 膜表面虽然仍有部分堵塞, 但大部分膜孔已被打开。从图 5(h) 也可以看出, 膜表面的残留铝含量较低, 氟含量接近新膜水平, 进一步证明膜表面污染物可被化学清洗去除<sup>[15]</sup>。

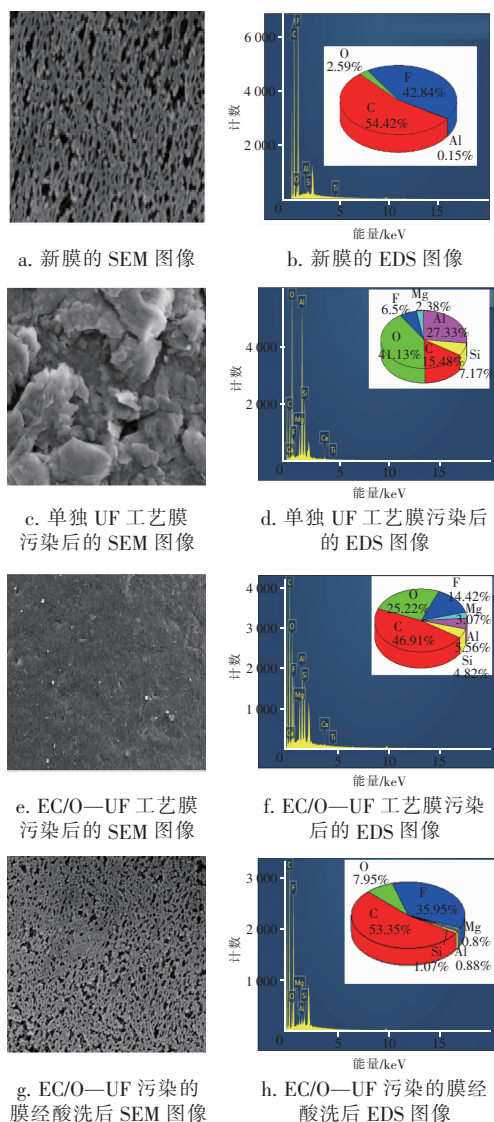


图 5 不同膜的 SEM 与 EDS 图像

Fig. 5 SEM and EDS images for different membranes

### 3 结论

① 采用 EC/O—UF 工艺去除饮用水中 NOM, 不但可有效减缓膜污染, 且电解 20 min 后对天然有机物的去除率达到 94% ~ 97%, 明显高于 EC—UF 工艺、EC/O 工艺以及单独 UF 工艺。

② 在电流密度为 10 A/m<sup>2</sup>、初始 pH 值为 7、初始电导率为 1 000 μS/cm 的条件下, 电絮凝/氧化—超滤工艺对天然有机物的去除率为 94% ~ 97%, 电解 20 min 后的膜通量约为初始膜通量的 84%。

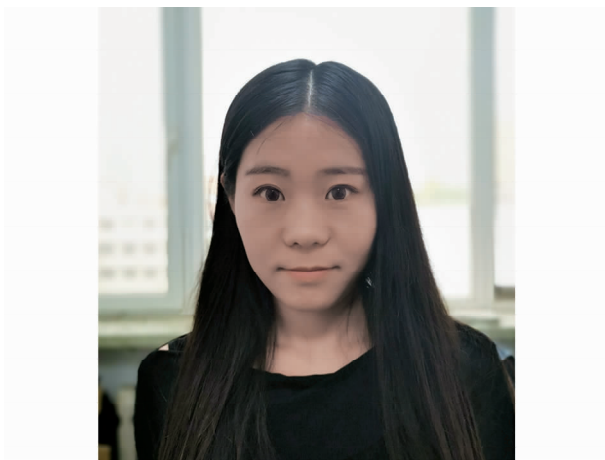
③ 与单独超滤工艺相比, 电絮凝/氧化—超滤工艺的膜表面污染物更易去除, 经化学清洗后膜通

量可恢复至初始膜通量的 93% ~ 96%。

### 参考文献:

- [1] Sohn J, Amy G, Cho J, *et al.* Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products [J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2461–2478.
- [2] Tian J, Wu C, Yu H, *et al.* Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water [J]. *Water Research*, 2018, 132(1): 190–199.
- [3] Särkkä H, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods—a review [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 755(15): 100–108.
- [4] Winter J, Uhl W, Bérubé P R. Integrated oxidation membrane filtration process—NOM rejection and membrane fouling [J]. *Water Research*, 2016, 104(1): 418–424.
- [5] Sun J Q, Hu C Z, Zhao K, *et al.* Enhanced membrane fouling mitigation by modulating cake layer porosity and hydrophilicity in an electro-coagulation/oxidation membrane reactor (ECOMR) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550(15): 72–79.
- [6] 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.
- Zhao Kai, Yang Chunfeng, Sun Jingqiu, *et al.* Removal of humic acid from water by hybrid electrocoagulation and ultrafiltration technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(7): 3965–3970 (in Chinese).
- [7] Yu W, Graham N J D, Fowler G D. Coagulation and oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment: application of ozone at low dose in submerged membrane tank [J]. *Water Research*, 2016, 95(15): 1–10.
- [8] Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J, *et al.* Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances [J]. *Water Research*, 2015, 79(1): 79–87.
- [9] 赵凯. 基于电絮凝形态调控与电场效应强化减缓超滤膜污染研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2016.
- Zhao Kai. Enhanced Mitigation of Ultrafiltration Membrane Fouling by the Regulation of Floc Morphology

- and Electric Field Effect in Electrocoagulation [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [10] 梁言, 杨小明, 孙境求, 等. 电絮凝—超滤除氟控铝工艺参数优化[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 3020 – 3027.
- Liang Yan, Yang Xiaoming, Sun Jingqiu, *et al.* Parameters optimization on electrocoagulation – ultrafiltration process for removing fluoride and controlling residual aluminum [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(11): 3020 – 3027 (in Chinese).
- [11] 赵凯, 杨春风, 孙境求, 等. 调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4255 – 4260.
- Zhao Kai, Yang Chunfeng, Sun Jingqiu, *et al.* Enhanced mitigation of membrane fouling by regulations on floc morphology in electrocoagulation [J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4255 – 4260 (in Chinese).
- [12] Sun J Q, Hu C Z, Tong T Z, *et al.* Performance and mechanisms of ultrafiltration membrane fouling mitigation by coupling coagulation and applied electric field in a novel electrocoagulation membrane reactor [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8544 – 8551.
- [13] Hu C Z, Wang S Q, Sun J Q. An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of  $Al_{13}$  polymer formation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489(20): 234 – 240.
- [14] Huang B C, Guan Y F, Chen W, *et al.* Membrane fouling characteristics and mitigation in a coagulation-assisted microfiltration process for municipal wastewater pretreatment [J]. Water Research, 2017, 123(15): 216 – 223.
- [15] 段粹. UF + RO 膜集成技术对城市污水中 DOM 的分离特性及膜污染机制研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2018.
- Duan Cui. Research on the Separation of DOM in Municipal Wastewater by UF + RO Membrane Integration Technology and Membrane Fouling Mechanism [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2018 (in Chinese).



作者简介: 苏菲(1994 – ), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向为饮用水的膜处理技术。

E-mail: sufei0908@163.com

收稿日期: 2019 – 05 – 09

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次