

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.17.016

PCB 行业双膜法中水回用预处理技术和工程示范

薛方勤, 刘 莉, 王 欣, 付宏祥

(北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084)

摘 要: 针对印刷电路板(PCB)行业双膜法中水回用系统普遍存在的反渗透膜寿命短、合格进膜原水不足导致双膜系统产能不足等问题,在对示范企业调研的基础上,将原水分清废水和污废水两类,清废水在能保障去除一些氧化性物质(如余氯)的基础上可直接进入反渗透系统,污废水则需要经芬顿氧化工艺同步脱除有机物和重金属后才能进入双膜系统,芬顿氧化工艺对络合态铜和镍有破络合的作用。对芬顿氧化法中 pH 值、反应时间、双氧水投加量、双氧水和亚铁比例等参数进行了小试研究和中试验证,同时在芬顿氧化法后增加曝气生物滤池(BAF),进一步去除 COD,在此条件下,出水 COD < 120 mg/L、铜离子 < 2 mg/L,基本满足进入双膜系统的条件。通过上述研究,确定了基于清污分流和芬顿氧化同步去除有机物和重金属的 PCB 生产废水预处理技术,并进行了工程示范,达到了预期效果。

关键词: 印刷电路板生产废水; 中水回用; 双膜法; 清污分流; 芬顿氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)17-0100-07

Pretreatment Technology of Dual Membrane Process for Reclaimed Water Reuse and Its Engineering Demonstration in PCB Industry

XUE Fang-qin, LIU Li, WANG Xin, FU Hong-xiang

(Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design and Research Institute Co. Ltd.,
Beijing 100084, China)

Abstract: There are some common problems, such as short service life of the reverse osmosis (RO) membrane and insufficient capacity of the dual membrane system in the printed circuit board (PCB) industry. Based on the investigation of several demonstration companies, the raw water was divided into two categories: light wastewater and heavy wastewater. The light wastewater was directly fed into the RO system on the basis of the removal of some oxidizing substances (such as residual chlorine). Meanwhile, the heavy wastewater was treated by the Fenton oxidation process to simultaneously remove the organic pollutants and heavy metals before entering the dual membrane system, and the Fenton oxidation process could break the copper and nickel complexes. The parameters of Fenton oxidation, such as pH, reaction time, the dosage of hydrogen peroxide and the ratio of hydrogen peroxide to ferrous oxide, were explored in bench experiments and verified in a pilot project. Furthermore, a biological aerated filter (BAF) was added after the Fenton oxidation process to further remove the COD. Under these conditions, the COD and copper ion in the effluent were less than 120 mg/L and 2 mg/L,

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-003)

respectively, which met the requirements to enter the dual membrane process. Therefore, a technology for PCB production wastewater pretreatment based on light and heavy wastewater diversion and simultaneous removal of organics and heavy metals by Fenton oxidation was determined and demonstrated in an actual project with an expected performance.

Key words: wastewater from printed circuit board production; reclaimed water reuse; dual membrane process; light and heavy wastewater diversion; Fenton oxidation

印刷电路板(PCB)是电子工业的基础原材料,电路板行业具有生产流程长、排污环节多、耗水量大、采用毒性化学试剂的比例高、回用要求高等特点^[1-2],因此,电路板行业的废水处理和回用是产业密集的珠三角和长三角地区的重点污水处理项目。苏州某电子公司是苏州工业园区的电路板企业,主要生产高密度板,其污水站的排放去向是纳管进园区的集中污水处理厂,执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的三级标准,其中COD < 500 mg/L。该公司响应国家号召,2016年建立了处理能力为700 m³/d的双膜法中水回用系统,采用36支反渗透(RO)膜,原水主要取自生产过程中污染物浓度较低(主要以COD区分)的工序来水(以下简称清废水)。但是即使如此,调试过程中仍然出现了明显的问题,主要表现是反渗透的脱盐率迅速下降,不到半年,就不得不更换了全部36支反渗透膜。笔者所在课题组经过调研发现,此类问题在电路板企业的中水回用工程中具有非常广泛的代表性,现场调研的20余家中小型电路板企业,有10家建立了双膜法回用水工程,但是实际运行不足四成,主要原因均为膜寿命短、更换频繁。同时,工程建成后,由于电路板生产工艺的调整,导致排放量下降,达到原定中水系统进水标准的水量只有500 m³/d左右,中水系统产能不足,设备浪费,缺口在200 m³/d左右,需要寻找新的中水水源。

为了搞清楚反渗透装置失效的原因,笔者所在课题组以该公司作为突破口,首先对膜失效的原因进行了系统分析,提出相应的预处理改进措施,对原水进行针对性处理;其次,针对进膜原水减少出现的双膜系统产能不足的情况,对部分污废水进行芬顿氧化预处理,同步脱除有机物和重金属,以达到增加进水量、扩大产能的目的;最后,以上述研究成果为基础,构建了双膜法改造的示范工程。

1 试验材料与方法

该公司双膜法工艺流程如图1所示,原水进入

调节池后,分别经过pH调节池、盘式过滤器、袋式过滤器粗滤后进入超滤,超滤产水进入中间水池暂存后直接进入反渗透装置,产水回用,浓水排入现状污水站。日常进水水质指标平均值如下:pH值为4.15,COD < 70 mg/L,氨氮 < 2.5 mg/L,铜离子 < 10 mg/L,镍离子 < 0.5 mg/L,电导率 < 1 900 μS/cm,氯离子 < 300 mg/L。

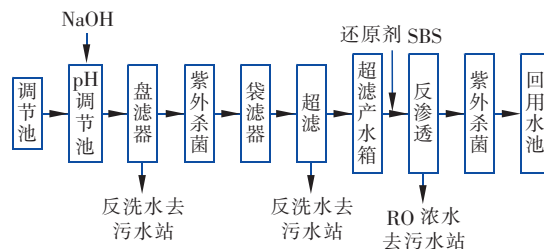


图1 某PCB公司中水回用双膜法工艺流程

Fig.1 Flow chart of reclaimed water reuse by dual membrane process in a PCB company

该系统设计水量为700 m³/d,其中超滤膜为16支,反渗透膜型号为海德能公司的CPA3-LD,膜材质为芳香族聚酰胺复合材料,数量为36支。该系统调试期间主要存在以下问题:反渗透性能下降明显,半年更换一次RO膜,更换频率高,成本高,系统无法正常运行;而且在调试后期,该公司的生产线进行了产品结构调整,原定要进入双膜系统的废水水质不再符合进水标准,主要表现在COD和Cu²⁺浓度偏高,系统面临断水不能运行的局面。

为了解决上述该行业的共性问题,课题组按照两种思路予以研究与分析:

① 针对反渗透系统失效问题,选取系统末端的反渗透膜作为研究对象,在海德能公司的配合下,分别进行了脱盐率和产水率的性能测定,并且对单支膜解体后进行微观分析,确定膜失效的原因。

② 针对进膜原水水量不足的问题,采用芬顿氧化预处理工艺,同步脱除生产废水中的有机物和重金属,以达到进膜要求进而扩大进膜水量。

2 结果与分析

2.1 反渗透系统失效的原因分析

2.1.1 脱盐率测试

采用海德能公司的标准测试条件对反渗透膜的脱盐率进行测试,具体介质是1 500 mg/L的NaCl水溶液,压力为1.55 MPa,回收率为15%,温度为常温,pH值为6.5~7.0。结果显示,单支RO膜的脱盐率和产水率标准数据分别为99.6%、35 390~47 880 L/d,测试数据分别为77.58%、75 322 L/d,可以看出,脱盐率显著下降、而产水率明显上升,按照常规经验,符合膜氧化穿孔的宏观特征。

2.1.2 膜元件的微观形貌分析

单支膜解体后的局部放大照片和扫描电镜(SEM)照片($\times 4\,000$)如图2所示。从图2(a)的表观照片来看,膜表面有轻微的茶色污染物质,并有黑色污染物附着;从图2(b)的SEM照片来看,表面有粒子状污染物,但是无机垢污染并不严重。

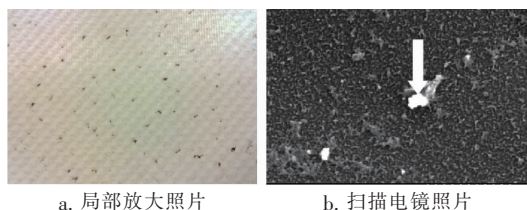


图2 单支膜解体后的局部放大照片和扫描电镜照片

Fig. 2 Partial magnification picture and SEM picture of a reverse osmosis membrane after separation

2.1.3 膜元件的元素分析和红外光谱分析

文献[3]曾对受到氯污染前后的膜面活性层的元素组成进行分析,结果表明,污染前,聚酰胺复合膜表面含有C、N、O三种元素,含量分别为70.14%、11.09%和18.43%,由于X射线光电能谱仪(XPS)无法探测H元素,因此在XPS谱图中未显示H元素;而受到污染后,Cl元素被检出,且含量基本和N元素接近,说明聚酰胺膜已经受到Cl的污染,且Cl含量约为O含量的50%左右。

本研究采用能量色散X射线光谱仪(EDX)分析反渗透膜的元素组成。结果显示,Cl和O是主要的非金属元素,且Cl含量明显高于O含量,此结果定性地说明该膜受到了Cl的污染。

从图3所示的红外光谱来看,对于未失效的新膜,在1 650、1 600、1 540 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,其中1 650 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺键中C=O键的

伸缩振动峰,1 600 cm^{-1} 处为与氢键缔合的C=O伸缩振动峰,1 540 cm^{-1} 处为N—H键的平面弯曲振动峰。失效后膜的红外光谱显示出了较为明显的变化,1 540 cm^{-1} 处的酰胺键的吸收峰大幅度减少,基本消失或者合并到别的峰中,根据文献分析,此处变化主要是由于酰胺键上的N—H发生了氯化取代反应形成了N—Cl键,原有的聚酰胺稳定结构被破坏;1 600 cm^{-1} 处与氢键缔结的酰胺键吸收峰也有减弱,此结果同样是因为酰胺键上的N—H被氯化为N—Cl,失去了氢原子而无法缔结氢键。

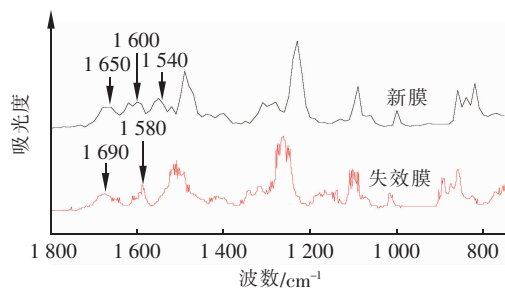


图3 单支膜解体后的红外光谱分析

Fig. 3 IR spectrum of a reverse osmosis membrane after separation

综上可知,该膜的无机和有机污染并不严重,而氯的氧化使酰胺键发生了结构上的变化,聚合物链变性而失去稳定性是膜失效的主要原因^[3-5]。

2.1.4 余氯连续监测结果分析

对解体后反渗透膜的多种表征手段显示余氯可能是导致反渗透膜失效的主要原因,考虑到本系统中超滤采用紫外杀菌,而非常规的氧化性杀菌剂次氯酸钠,因此可以判定余氯来自于原水。为了验证此结论,对超滤产水余氯含量进行了20 d以上(每2 d监测一次)的连续监测,结果如图4所示。可以看出,余氯最高值、最低值和平均值分别为4.4、0.9、2.1 mg/L。

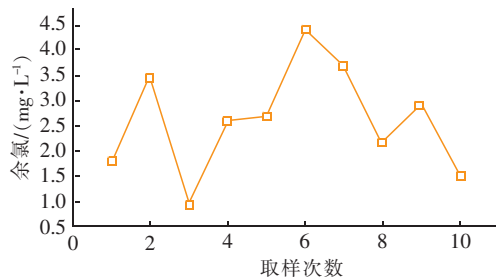


图4 超滤产水的余氯监测结果

Fig. 4 Monitoring results of residual chlorine in ultrafiltration effluent

按照海德能公司的膜材料规范,CPA膜的耐氯能力为:在1 mg/L的余氯浓度下可以工作1 000~2 000 h,即使按照最大值计算,在余氯为2.1 mg/L的情况下,反渗透膜也仅能工作约950 h,即40 d的时间就会被损坏,因此,应采用工程措施强化去除余氯,以保证反渗透膜的运行寿命。

2.2 芬顿氧化法同步去除有机物和重金属的研究

2.2.1 来水水质和水量分析

扩大进膜原水的试验首先在实验室进行,采用烧杯试验对不同来水按照比例混配的原水进行芬顿

氧化试验^[6-7],重点确定双氧水投加量、双氧水和铁的比例、反应时间等参数的优化条件。拟作为原水的多股废水分别是酸性废水、化学镀镍新线废水和化学沉铜新线废水。各股废水的关键指标和水量数据如表1所示。可以看出,原水的有机物、重金属(铜离子)、余氯等浓度均较高,且波动明显,COD在140~750 mg/L范围,铜离子在20~200 mg/L范围,电导率平均值在5 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,且生化性较差,采用一般的物化处理方法不能取得满意的有机物和重金属去除效果。

表1 拟进入双膜系统的废水水质和水量

Tab.1 Quality and quantity of wastewater to enter the dual membrane system

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	铜/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	氯离子/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	余氯/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
酸性废水	3~5	144	191.6	7 800	300	3.968	40
化学镀镍新线废水	3~5	750	21.5	4 090	50	1.136	60
化学沉铜新线废水	7~9	450	84.2	5 240	60	1.729	100

2.2.2 小试结果分析

① 各个因素的正交试验结果

小试主要是通过正交试验确定芬顿氧化法的最佳运行条件。根据已有研究,确定芬顿氧化法的主要影响因素如下:pH值、 H_2O_2 投加量(浓度为

30%)、 H_2O_2 和铁的比例($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$,物质的量之比)和反应时间,各个因素均设置3个水平。正交试验的因素水平设计和结果如表2所示,试验用水为表1所述三种废水混配而成,COD浓度在400~500 mg/L之间。

表2 正交试验设计和结果

Tab.2 Design and results of orthogonal test

试验序号	pH 值	H_2O_2 投加量/($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	反应时间/min	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 去除率/%
1	3	1.0	10:1	20	328.9	30.9
2	3	1.5	5:1	40	297.0	37.6
3	3	2.0	1:1	60	239.4	49.7
4	4	1.0	5:1	60	140.4	70.5
5	4	1.5	1:1	20	197.1	58.6
6	4	2.0	10:1	40	230.4	51.6
7	5	1.0	1:1	40	197.1	58.6
8	5	1.5	10:1	60	246.1	48.3
9	5	2.0	5:1	20	327.5	31.2
k_1	118.2	160.0	130.8	120.7		
k_2	180.7	144.5	139.3	147.8		
k_3	138.1	132.5	166.9	168.5		
K_1	39.4	53.3	43.6	40.2		
K_2	60.2	48.2	46.4	49.2		
K_3	46.0	44.2	55.6	56.3		
R	62.5	27.5	36.1	47.8		

从正交试验结果可以看出,试验4的处理效果最好,COD去除率为70.5%,最佳反应条件如下:pH值为4、 H_2O_2 投加量为1.0 mL/L、 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 为

5:1、反应时间为60 min。根据每个因子的极差R值可以判断,pH值对芬顿氧化反应的影响最大,各因子对处理效果影响的大小顺序为:pH值>反应时

间 $> \text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} > \text{H}_2\text{O}_2$ 投加量。

通过上述正交试验,确定了影响芬顿氧化反应的主次因素,为进一步寻求更优的反应条件,需要做单因素影响的验证试验。由于 pH 值和反应时间对 COD 去除效果的影响规律较为清楚,因此,本研究重点对 H_2O_2 投加量和 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 的影响进行单因素影响的验证试验。

② H_2O_2 投加量的影响

在污水 COD 为 520 mg/L、 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 为 5 : 1 的条件下,控制 H_2O_2 投加量分别 0.5、1.0、1.5、2.0、4.0 mL/L,考察不同 H_2O_2 投加量对 COD 去除效果的影响。结果表明,双氧水在投加量为 0.5 mL/L 时对 COD 的去除率即可达到 40% 左右;当双氧水投加量达到 1.0 ~ 1.5 mL/L 时,对 COD 的去除率可稳定达到 60% 以上;再继续增加双氧水投加量,出水 COD 浓度反而上升,这可能是因为过量的双氧水会消耗产生的羟基自由基,同时也会导致 COD 测定误差显著增加。因此,确定适宜的 H_2O_2 投加量为 1.0 ~ 1.5 mL/L。

③ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 的影响

不同 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 对芬顿氧化效果有非常显著的影响,而不同行业的废水对于 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 的选择均不相同,大部分文献均记载,为了降低产泥量和保证出水效果,一般保证双氧水过量,根据课题组的经验,制定如下试验方法:取适量污水,在实验室进行烧杯试验,固定 H_2O_2 投加量为 1.0 mL/L, $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 分别按照 10 : 1、5 : 1、3 : 1、1 : 1 进行试验,根据出水 COD 浓度确定最优的 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 。结果表明,当 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 为 10 : 1 时,出水 COD 浓度最高,对 COD 的去除率仅为 40% 左右,这可能是因为 Fe^{2+} 催化剂的量明显不足;随着 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 值的下降,出水 COD 浓度显著降低,当 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 5 : 1$ 时,出水 COD 降到了 150 mg/L 左右,去除率达到 70% 以上;继续降低 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 值至 3 : 1 和 1 : 1, COD 去除率反而有所下降。因此,综合考虑,在 H_2O_2 投加量为 1 mL/L 条件下,确定最优的 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 为 5 : 1。

2.2.3 中试研究

在上述对 H_2O_2 投加量和 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 优化完成后,连续进行了 60 d 左右的芬顿氧化法去除废水中有机物和重金属的中试研究,为了加强对有机物的

去除,在芬顿氧化池后增加曝气生物滤池单元^[8-9]。曝气生物滤池以某污水处理厂的好氧污泥作为接种污泥,采用快速排泥法进行接种挂膜,接种后,首先闷曝 24 h,然后全部排掉换水,再连续闷曝 3 d,之后开始以较小的流速通入芬顿氧化预处理后的污水,逐渐提高流速到满负荷运行。曝气生物滤池采用下向流方式运行,每 2 d 进行一次反冲洗。

工艺流程如下:pH 调节池 1→芬顿氧化池→pH 调节池 2→斜板沉淀池→BAF。各工艺单元的具体参数如下:pH 调节池 1 的 HRT 为 1 h,pH 值控制在 3.5 ~ 4.0;芬顿氧化池的 HRT 为 2 h;pH 调节池 2 的 HRT 为 0.8 h,pH 值控制在 8.5 ~ 9.0;斜板沉淀池的 HRT 为 3 h,表面负荷为 $0.34 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;BAF 的滤速为 3.5 m/h,滤料为 1 ~ 3 mm 的陶粒。分别取沉淀池出水和 BAF 出水进行相关指标的测定分析。

① 芬顿氧化工艺对 COD、铜的去除效果

取芬顿氧化池后的沉淀池出水,测定芬顿氧化工艺对 COD 和铜的去除效果,结果见图 5。可以看出,该公司废水的有机物浓度大致稳定,一般维持在 500 ~ 600 mg/L 范围,经芬顿氧化处理后,出水 COD 基本在 200 ~ 300 mg/L 范围,COD 去除率在 60% 左右;出水铜离子最高浓度为 1.6 mg/L,去除率均在 95% 以上。

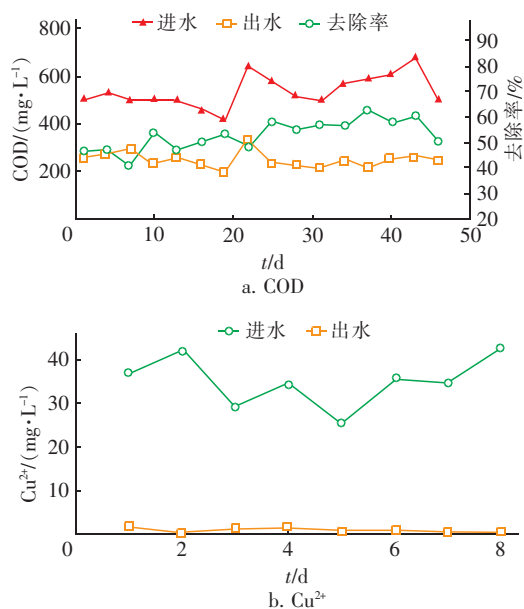


图5 芬顿氧化单元对 COD 和铜离子的去除效果

Fig. 5 Removal rate of COD and Cu^{2+} by Fenton process

因为后续要进行反渗透处理,为了防止结垢,对

可能残留的总铁也进行了相关分析。结果表明,总铁最高为1.6 mg/L、最低为0.4 mg/L,基本维持在1.0 mg/L左右,经过清废水的稀释作用、双膜法的pH值调节、石英砂过滤、活性炭过滤、超滤等多种手段后,满足反渗透膜的进水要求。同时,在实际工程运行中,为了保证对铁的去除,推荐采用锰砂过滤器作为铁的去除措施,该技术较成熟也较为常见,可作为反渗透的预处理工艺。

② BAF 参数优化

BAF 进水水质如下:pH 值为8.5~8.9,COD 为200 mg/L左右,铜<5 mg/L,铁<1 mg/L。

水力负荷是影响 BAF 运行效果的一个重要因素,水力负荷的大小直接影响到污水在反应器中与生物膜接触时间的长短,从而影响污染物去除效果。因此,本研究仅对 BAF 的水力负荷进行了考察。BAF 的设计滤速为3.5 m/h,试验中共采用了三种不同的水力负荷条件,按照10 d一个条件的规律变化试验,具体是2.5 m/h(小于设计负荷)、3.5 m/h(设计负荷)和4.5 m/h(高于设计负荷),如图6所示。由于进入 BAF 的 COD 浓度仍然在200 mg/L左右,浓度较高,高水力负荷下 COD 去除效果不佳,

在3.5和4.5 m/h的水力负荷下 COD 去除率均不能达到50%的要求,因此,本试验中 BAF 的最佳水力负荷为2.5 m/h。

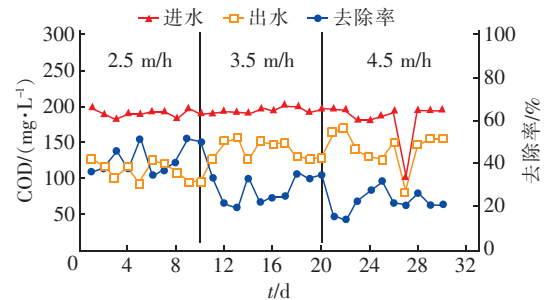


图6 不同水力负荷条件下BAF对COD的去除效果

Fig.6 Removal effect of COD by BAF at different hydraulic loads

在2.5 m/h的最佳水力负荷条件下继续运行30 d,BAF对COD的去除率稳定在40%~50%,出水COD降至100~140 mg/L。

2.3 示范工程运行效果

通过上述研究,确定了基于清污分流和芬顿氧化同步去除有机物和重金属的预处理技术,并对该公司原有的中水回用工程进行了相应改造。改造后示范工程的工艺流程如图7所示。

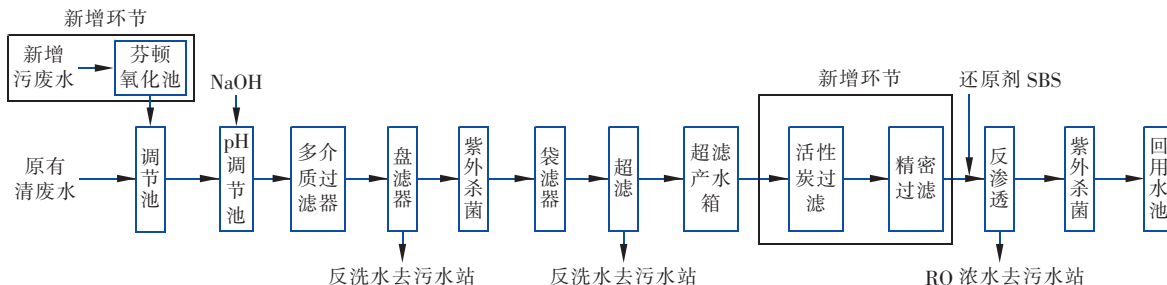


图7 改造后示范工程的工艺流程

Fig.7 Process flow chart of demonstration project after reconstruction

示范工程运行结果显示:经过芬顿氧化+BAF预处理后,污废水COD降至100~140 mg/L,铜离子<2 mg/L,总铁<1 mg/L,水量在200 m³/d左右;污废水经预处理后进入调节池,原有清废水的COD约为70 mg/L,水量为500 m³/d,两者混合后,COD在80 mg/L左右,相比原有设计COD浓度变化不大,达到了扩大中水系统产能的目的,同时清废水部分增加了控制余氯的工程措施,保证了系统的稳定运行。示范工程实施后,RO浓水COD<500 mg/L,满足纳管标准,排放到园区的集中污水处理厂不会产生二次污染。

3 结论

在对具有PCB行业代表性企业的反渗透膜失效原因分析的基础上,针对清废水和污废水分别采用增加预处理设施和芬顿氧化同步去除有机物和重金属的工艺,并结合曝气生物滤池生化处理工艺,以达到膜稳定运行和正常产能的目的。工艺改造后的运行现状表明:污废水经过芬顿氧化+曝气生物滤池预处理后,COD、铜离子、总铁均能得到明显去除,与清废水混合后可达到进入超滤、反渗透中水回用系统的要求,扩大了产能,延长了反渗透膜的运行寿命。基于清污分流和芬顿氧化同步去除有机物和重

金属的预处理技术,是保障 PCB 行业中水回用系统稳定运行的有益尝试。

参考文献:

- [1] 刘玉东,肖航,杨勇,等. 印刷电路板(PCB)生产废水处理工艺升级改造[J]. 中国给水排水,2019,35(8): 111-115,119.
LIU Yudong, XIAO Hang, YANG Yong, *et al.* Upgrading and renovation of a PCB wastewater treatment process[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(8): 111-115, 119 (in Chinese).
- [2] 李文杰,苏现伐,孙剑辉. 印制电路板废水的水质特点与排放管理[J]. 工业用水与废水,2012,43(4): 7-10.
LI Wenjie, SU Xianfa, SUN Jianhui. Characteristics and discharge management of wastewater from printed circuit board production[J]. Industrial Water & Wastewater, 2012, 43(4): 7-10 (in Chinese).
- [3] 肖入峰,刘景洋,张建强. 氯化处理对高交联聚酰胺反渗透复合膜的影响[J]. 水处理技术,2012,38(3): 50-54,63.
XIAO Rufeng, LIU Jingyang, ZHANG Jianqiang. Spectrum analysis on chlorination reverse osmosis composite membrane separation material[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(3): 50-54, 63 (in Chinese).
- [4] 董冰岩. 聚酰胺反渗透复合膜的氯化降解及其修复的研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2014.
DONG Bingyan. Study on the Surface Chlorination and Rejuvenation of the Aromatic Polyamide Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014 (in Chinese).
- [5] 孟祥久. 超滤和反渗透技术在污水回用中的应用及维护的研究[D]. 大连:大连理工大学,2009.
MENG Xiangjiu. Research on the Ultrafiltration and Reverse Osmosis Technology Using in Reclaimed Water and Main Maintenance Point [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [6] 涂保华,黄鑫,张晟,等. Fenton/生化组合工艺降解农药中间体废水苯系物[J]. 中国给水排水,2018,34(20): 96-100.
TU Baohua, HUANG Xin, ZHANG Sheng, *et al.* Degradation of benzene series in pesticide intermediates wastewater by Fenton oxidation/biochemical process[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(20): 96-100 (in Chinese).
- [7] 郭燕,黄坤晓,傅婉蓉,等. 高有机磷废水处理工程设计研究[J]. 给水排水,2016,42(7): 64-67.
GUO Yan, HUANG Kunxiao, FU Wanrong, *et al.* Study on the design of high organic phosphorous concentration wastewater treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(7): 64-67 (in Chinese).
- [8] 刘立国,谢长血,范加良,等. 臭氧氧化/AO/臭氧氧化/BAF工艺处理医药工业园区污水[J]. 中国给水排水,2017,33(10): 63-65.
LIU Ligu, XIE Changxue, FAN Jialiang, *et al.* Ozone oxidation/AO/ozone oxidation/BAF process for pharmaceutical industrial park wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(10): 63-65 (in Chinese).
- [9] 刘宇斌,汪晓军,黄志聪,等. BAF深度处理PCB废水的实验研究[J]. 工业水处理,2012,32(5): 18-20.
LIU Yubin, WANG Xiaojun, HUANG Zhicong, *et al.* Study on the advanced treatment of printed circuit board wastewater by biological aerated filter [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(5): 18-20 (in Chinese).

作者简介:薛方勤(1975-),男,河南西平人,博士,高级工程师,主要研究方向为功能材料和电化学、工业和生活污水处理与再生利用。

E-mail: xuefangqin@tsinghua.org.cn

收稿日期:2020-07-11

修回日期:2020-08-25

(编辑:刘贵春)