

电絮凝—超滤协同去除水中的腐殖酸

赵凯^{1,2}, 杨春风¹, 孙境求^{2,3}, 李静¹, 胡承志^{2,*}

1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401
2. 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要 采用电絮凝-超滤 (electrocoagulation-ultrafiltration, EC-UF) 技术协同去除水中腐殖酸 (HA), 主要考察了电流密度、初始 pH、初始 HA 浓度、初始电导率等因素对 HA 去除率的影响, 解析了在这些影响因素下 HA 的去除机理, 并对滤饼层特征和膜污染机制进行了研究。结果表明, 在电流密度 $j = 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、初始 pH = 7、初始电导率 $\sigma_0 = 1\,000 \text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、电解时间为 15 min 的条件下, 初始 HA 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, EC-UF 工艺对水中的 HA 的去除率可以达到 97.3%, 膜污染为可逆污染, 被污染的膜经过清洗后通量可恢复到初始的 94%。

关键词 电絮凝; 超滤; 腐殖酸; 水处理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-3965-06 DOI:10.12030/j.cjee.201605058

Removal of humic acid from water by hybrid electrocoagulation and ultrafiltration technology

ZHAO Kai^{1,2}, YANY Chunfeng¹, SUN Jingqiu^{2,3}, LI Jing¹, HU Chengzhi^{2,*}

1. School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract This study investigated the removal of humic acid (HA) from water through hybrid electrocoagulation-ultrafiltration technology. The effects of main operating parameters, including current density, initial pH, initial HA concentration, initial solution conductivity, and other factors on the removal of HA were studied. Performances of these factors on the HA removal mechanism, cake layer characteristics, and mechanism of membrane fouling were analyzed. Furthermore, on the conditions that current density, initial pH, initial conductivity, electrolysis time, and HA concentration were $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 7, $1\,000 \text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 15 min, and $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, HA removal rate could reach 97.3%. Membrane fouling was reversible and cleaned-membrane flux could be recovered to 94% of the initial flux.

Key words electrocoagulation; ultrafiltration; humic acid; water treatment

腐殖酸 (humic acid, HA) 类物质广泛存在于天然水体中, 约占水中总有机物的 50% ~ 90%, 它的存在严重影响了水体的口感、气味和色度^[1-2]。HA 是一种复杂的大分子有机物, 其分子内含有羰基、羧基、醇羟基和酚羟基等多种活性官能团, 可以吸附水体中的有毒有机物和重金属离子形成难以去除的稳定螯合物^[3-4]。而且 HA 经氯消毒时还会与氯反应生成三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物, 对人体健康存在很大危害^[5]。目前, 去除水中 HA 的方法有絮凝法、膜滤法、氧化法、生物法和吸附法等, 但这些方法在实际应用中都存在一些不可避免的问题^[6]。因此, 就需要将多种水处理技术有机地结合起来, 从而满足健康水质要求。LEE 等^[7]的研究结果表明, 混凝作为超滤技术的预处理技术有效的减缓了膜污染; 王晓昌等^[8]考

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51378490); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07402003-3)

收稿日期: 2016-05-06; 录用日期: 2016-07-07

第一作者: 赵凯 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 城市给水排水理论与技术。E-mail: 834144572@qq.com

* 通信作者, E-mail: czhu@rcees.ac.cn

察了混凝-超滤组合工艺对 HA 的去除效果,发现超滤前加混凝预处理不但提高了 HA 的去除率而且还有有效地减缓了膜污染。电絮凝作为一种高效的水处理技术与传统混凝技术相比,具有较高的去除效率,产生的絮体含有较少的束缚水、粒径更大、更稳定还耐酸,通过膜分离技术过滤效率更高^[9]。为此,本文运用 EC-UF 技术协同去除水中 HA,考察了电流密度、初始 pH、HA 初始浓度、初始电导率对 HA 去除率的影响,并分析了不同工艺参数下 HA 的去除机理,为 EC-UF 工艺在去除 HA 的实际应用中提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

极板与膜材料:实验中阴、阳两极均采用铝板,极板尺寸为 115 mm × 65 mm × 2 mm (有效面积 68 cm²)。中空纤维式超滤膜由天津膜天膜集团公司提供,超滤膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),平均膜孔径为 0.03 μm。

模拟实验用水:称取适量 HA 样品加入去离子水中,调其 pH 值为 12 并在磁力搅拌器上缓慢溶解 24 h,然后用 0.45 μm 滤膜过滤,滤后液为 HA 储备液(708 mg · L⁻¹)并冷藏保存。称取适量高岭土,以少量去离子水调和,调其 pH 值为 8,在高剪切条件下搅拌 0.5 h,而后静置 24 h,虹吸法取其上半部分制备成高岭土储备液(6 g · L⁻¹)。向去离子水中加入 HA、高岭土储备液,使 HA、高岭土浓度分别保持在 10 和 50 mg · L⁻¹,溶液 pH 用 0.1 mol · L⁻¹的 NaOH 和 HCl 进行调节。溶液中加入 0.5 mmol · L⁻¹的 NaHCO₃ 作为缓冲物质,并用 NaCl 调节溶液电导率,实验所用药品均为分析纯。

1.2 实验装置图

EC-UF 实验:实验装置如图 1 所示。本实验采用自制有机玻璃槽 140 mm × 50 mm × 150 mm (有效容积为 900 mL) 作为反应器,极板间距为 20 mm。实验中采用 DH1765-1 型程控直流稳压稳流电源(35 V, 3 A);采用磁力搅拌器对溶液进行搅拌,以使电解液在反应器内分散均匀。实验模拟废水经泵进入 EC-UF 一体化反应器,一部分水经膜分离流出,另一部分因膜通量下降而逐渐滞留在反应器中的水经泵回流至原水池。

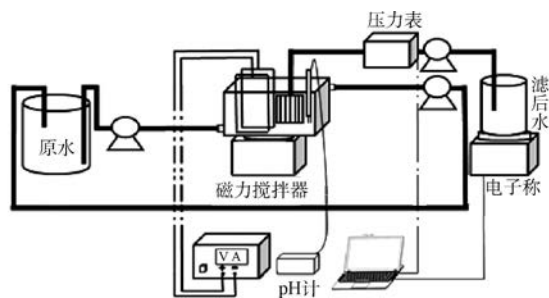


图1 EC-UF 实验装置图

Fig. 1 Schematic representation of EC-UF process

EC 实验:将图 1 中的有机玻璃槽上下出水口用橡胶塞堵住,放入阴阳极板并注入 900 mL 的模拟实验用水。采用磁力搅拌器对溶液进行搅拌,随后打开电源进行 EC 实验。

UF 实验:实验与 EC-UF 实验相似,但没有 EC 作用即把阴阳两极板取出。

1.3 分析方法

HA 储备液用总有机碳分析仪(TOC-VCPH, SHIMADZU, Japan)定量其浓度,高岭土储备液以重量法进行颗粒物浓度测定,pH 测定采用 pH 测定仪(720, Thermo Orion, USA),UV₂₅₄测定采用紫外/可见分光光度计(U-3010, Hitachi High-Technologies Co, Japan),电导率的测定采用电导率仪(METTLER TOLEDO, S230, China),铝浓度的测定采用电感耦合等离子-原子发射光谱(ICP-OES OPTIMA-2000, PerkinElmer, USA),EC-UF 一体化反应器内溶液的 pH 在线监测。实验在保持恒定跨膜压差的条件下以相对通量 J/J_0 表征膜污染程度,TMP 和电子秤的读数采用相关传感器与相应的数据采集软件来记录,膜表面污染情况采用场发射扫描电镜与能谱(SEM-EDS, JSM7401F, JEDL, Japan)表征。

2 结果与讨论

2.1 EC-UF 工艺除 HA 的效能研究

对比研究了 EC、UF 和 EC-UF 3 种不同工艺去除 HA 的效能,结果如图 2 所示。由图 2(a)可知,EC-

UF 工艺对 HA 的去除率在 5 min 时便达到了 88.3%。随着电解的进行,在 15 min 之后去除率趋于稳定不再增长,所以电解时间选择 15 min。在电解 15 min 时,EC-UF 工艺不仅对 HA 的去除率到达 97.3%,而且滤液中余铝的浓度为 $0.048\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (见图 2(b)),可以达到生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)的要求。EC 工艺运行 15 min 时,虽然对 HA 有 92.8% 的去除率,但出水余铝含量达到 $7.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超出了生活饮用水卫生标准的限值。UF 工艺单独去除水中的 HA 时,去除率比较低,一直稳定在 25%~31%。超滤有效提升了电絮凝除 HA 的效能,EC-UF 工艺无论在 HA 的去除率还是出水余铝指标上都具有明显优势。

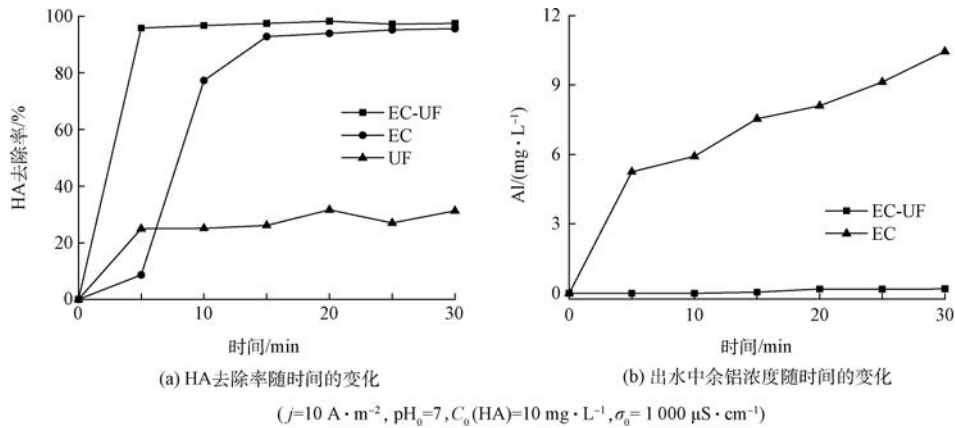


图 2 EC-UF 工艺除 HA 的效能
Fig. 2 Removal efficiency of HA by EC-UF

2.2 电流密度对 HA 去除率的影响

分别选取电流密度为 2、10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,考察电流密度对 HA 去除率的影响,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,电流密度为 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,HA 的去除率在 10 min 时趋于稳定并达到 96.7%;电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,HA 的去除率在 30 min 时为 95.8%,HA 的去除率随着电流密度的增加而增大。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(见图 3(b))^[10]。增加电流密度,等同于同一时间内投加的铝絮凝剂增多,促进了羟基铝络合物的生成,从而加快了去除水中 HA 的速率。虽然电流密度越大的对 HA 的处理率越高,但是考虑到能耗问题最佳电流密度选择 $j=10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

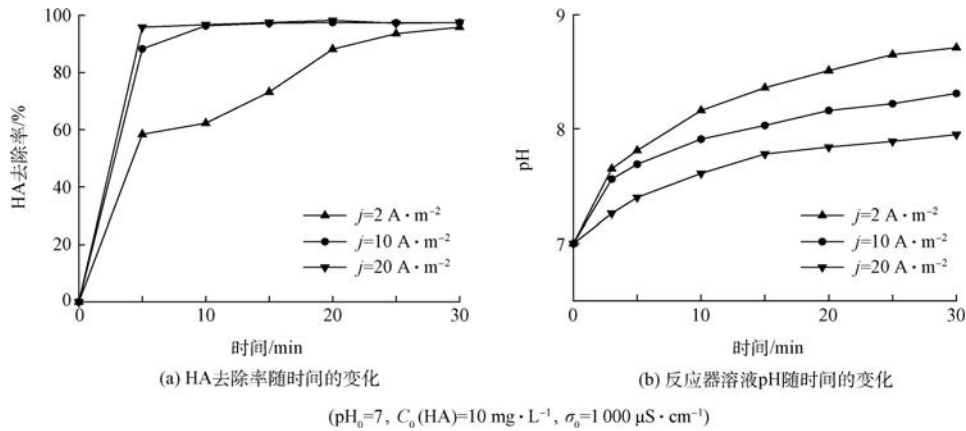


图 3 电流密度对 HA 去除率的影响
Fig. 3 Influence of current density on removal rates of HA

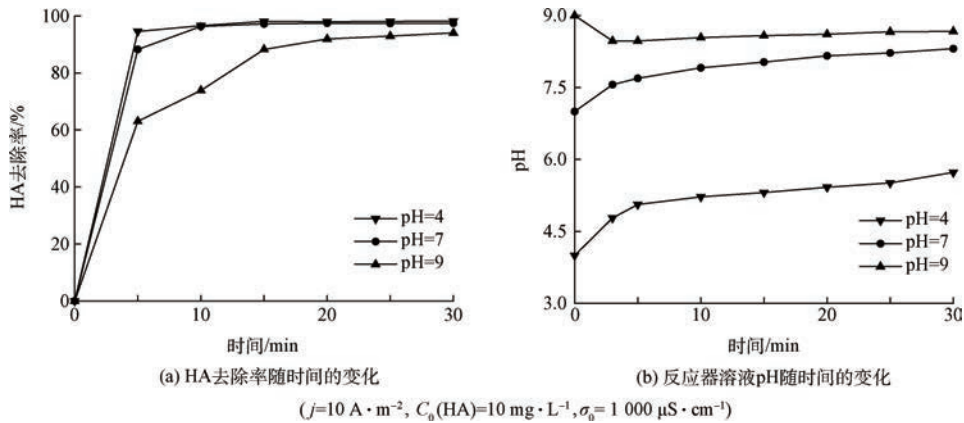


图 4 pH 对 HA 去除率的影响

Fig. 4 Influence of initial pH on removal rates of HA

2.3 pH 对 HA 去除率的影响

分别选取初始 pH 为 4、7 和 9,考察初始 pH 对 HA 去除率的影响,结果如图 4 所示。由图 4(a)可知,HA 的去除效果随着 pH 的增加呈减弱的趋势。在 pH = 4 条件下,HA 的溶解度相对较小,易于被超滤膜过滤掉,而且由于 HA 中的羧基在酸性条件下发生电离使 HA 质子稳定作用变强带有大量的负电荷,容易与低 pH 条件下带正电荷的铝单核物种 Al^{3+} 和 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 等快速的的发生吸附电中和作用,从而对 HA 具有较高的去除率^[11-13]。在 pH = 7 和 9 时,铝水解产物主要通过吸附、网捕卷扫絮凝作用与 HA 结合从而达到去除 HA 的目的,所以去除速率相对于酸性条件下较慢^[14]。溶液中存在大量的氢氧根时,铝水解产物向 $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ 等负离子转化,系统脱稳困难混凝效果比较差,所以初始 pH = 9 时,HA 的去除率最低,这与吴珍等^[15]的研究结果一致。由图 4(b)可知,pH = 4 时,反应器溶液 pH 随着电解时间的增加不断地增加;pH = 7 时,反应器溶液 pH 在 20 min 内随着电解时间的增加不断地增加,而在 20 min 之后增加的比较缓慢,最后稳定在 8.3 左右;pH = 9 时反应器溶液 pH 随着电解时间的增加最终稳定在 8.5 左右,这是因为在碱性条件下溶液存在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ 这一缓冲体系,对溶液的 pH 具有缓冲作用^[16]。考虑到出水过酸过碱都不符合国家卫生标准,所以选择最佳进水 pH 值为 7。

2.4 HA 初始浓度对 HA 去除率的影响

分别选取 HA 初始浓度为 3、5、10 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,考察 HA 初始浓度对 HA 去除率的影响。由图 5(a)可知,HA 初始浓度为 3 和 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 5 min 去除率便分别达到 96% 和 94.2%,10 min 之后去除率与

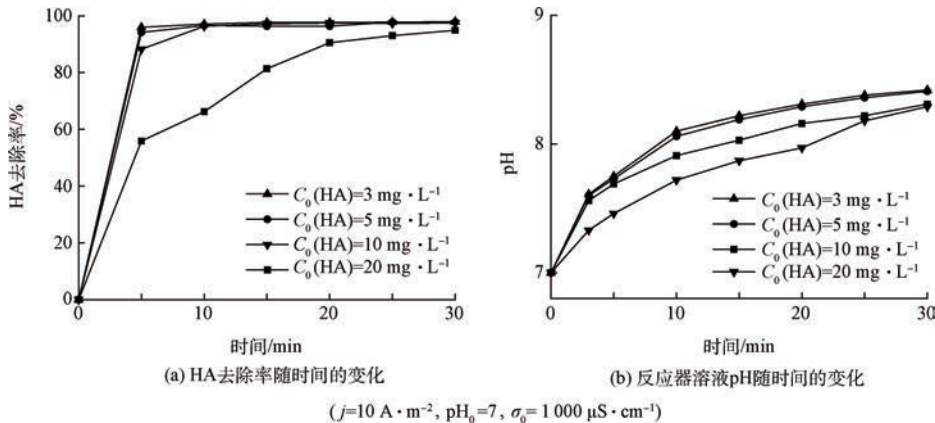


图 5 HA 初始浓度对 HA 去除率的影响

Fig. 5 Influence of initial $C_0(\text{HA})$ on removal rates of HA

HA 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的结果基本重合,初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电解时间为 30 min 时,HA 的去除率才达到 94.8% 。这是因为初始浓度升高等同于相同絮凝剂投加量的情况下污染物增多,所以 HA 的去除率随着初始浓度的升高而降低。由图 5(b)可知,反应器溶液的 pH 值总是初始浓度低的高于浓度高的,这是因为初始浓度高的原水含有的氧化型色素比较多,与阴极产氢氧根的过程发生竞争作用增强,也正是由于这一过程的发生才使得原水由棕色变为无色^[17]。

2.5 电导率对 HA 去除率的影响

分别选取溶液初始电导率为 300 、 $1\ 000$ 、 $2\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,考察溶液初始电导率对 HA 去除率的影响,结果如图 6。由图 6 可知,HA 的去除率随溶液初始电导率的增大结果基本重合。虽然初始电导率并不是影响 HA 去除率的重要因素,但适当的增加溶液电导率可以保证在电流密度不变的情况下有效地减少电能的消耗^[18]。综合考虑,溶液初始电导率选择 $1\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.6 膜污染情况分析和膜的清洗

膜污染情况分析如图 7 和 8 所示。由图 7 可知,相对于 UF 工艺,EC-UF 工艺具有减缓膜污染的作用。在 UF 工艺中,由于污染物的粒径比较小,不但容易被吸附于膜孔内,而且还容易在膜表面堆积形成比较致密的滤饼层,所以膜通量随着时间一直在衰减。在 EC-UF 工艺中,膜通量在前 150 s 一直处于衰减的阶段,这是因为电解产生的铝离子的水解产物通过吸附、电中和、网捕卷扫作用与 HA、高岭土结合生成的颗粒物,吸附于膜孔内堵塞膜孔或沉积在膜表面构成膜污染造成的。对比图 8(a)与(b),可知膜表面已经被滤饼层覆盖构成膜外污染;对比图 8(d)与(e)可知膜表面的滤饼层含有大量的铝元素,说明滤饼层是由铝与 HA、高岭土的混合物形成的,进一步证实了上面的结论。EC-UF 工艺在 150 s 之后,膜通量保持稳定不再衰减(见图 7),因为随着电解的进行电解出的铝离子越多,使得铝水解产物与污染物形成的絮体粒径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,所以可以保持稳定的水通量。对比图 8(a)与(c)、图 8(d)与(f)可知,被污染的膜经过去离子水冲洗和海绵擦拭后大部分膜孔被打开,与新膜做对比发现膜表面形貌和元素碳、氧、氟、铝、硅的含量差别不大。将清洗后膜的清水通量与未污染膜的清水通量做比较,清洗后膜的通量可以恢复到初始的 94% ,说明 EC-UF 工艺造成的膜污染为可逆污染。

3 结论

- 1)EC-UF 是去除水中 HA 的有效技术,其除 HA 的效率明显高于 EC 和 UF。
- 2)EC-UF 最佳工艺参数为:电流密度 $j=10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、初始 pH=7、初始电导率 $\sigma_0=1\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、电解时间为 15 min 。在此条件下,对水中 HA 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的去除率可以达到 97.3% 。
- 3)EC-UF 工艺造成的膜污染为可逆污染,被污染的膜经过清洗后通量可恢复到初始的 94% 。

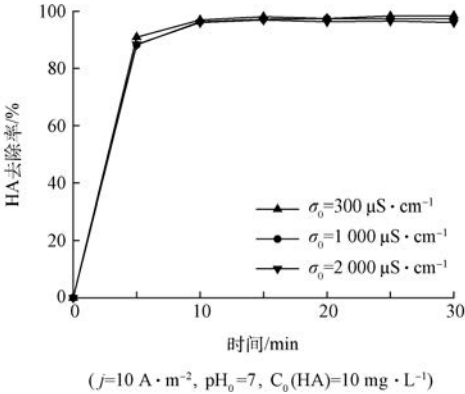


图 6 电导率对 HA 去除率的影响
Fig.6 Influence of initial solution conductivity on removalrates of HA

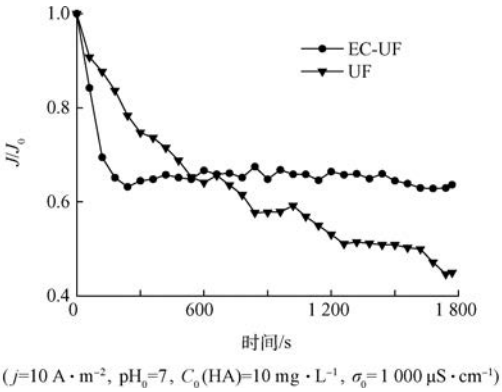


图 7 膜通量随时间的变化
Fig.7 Change of membrane flux with time

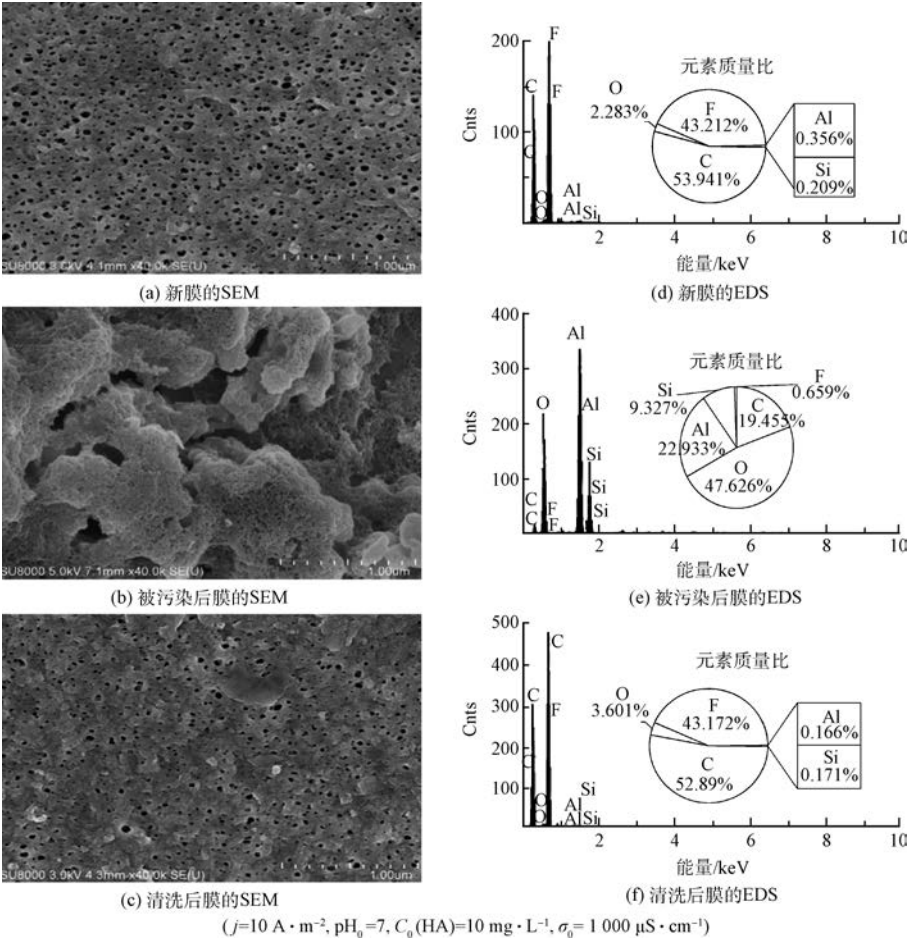


图 8 不同情况下膜的表征
Fig. 8 Characteristics of membrane under different condition

参考文献

[1] 谢昌武, 王毅力, 刘囡, 等. 强化混凝技术去除腐殖酸的研究进展[J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 37-39

[2] WU Y, ZHOU S, YE X, et al. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379(1): 151-156

[3] 马明广, 周敏, 蒋煜峰, 等. 不溶性腐殖酸对重金属离子的吸附研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(3): 68-71

[4] BAZRAFSHAN E, BIGLARI H, MAHVI A H. Humic acid removal from aqueous environments by electrocoagulation process using iron electrodes[J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(4): 2453-2461

[5] SINGER P. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 25-30

[6] 王亚军, 马军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1155-1165

[7] LEE B B, CHOO K H, CHANG D, et al. Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1): 101-107

[8] 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 18-22

[9] MOLLAH M Y, SCHENNACH R, PARGA J R, et al. Electrocoagulation (EC)—science and applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84(1): 29-41. DOI:10.1016/S0304-3894(01)00176-5

[10] HU C, WANG S, SUN J, et al. An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al13 polymer formation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489: 234-240

[11] 王瑞波, 胡开林, 蒋明. 铝盐强化混凝去除水中腐殖酸[J]. 西南给排水, 2008(4): 12-15

[12] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1187-1191

[13] KUOKKANEN V, KUOKKANEN T, RÄMÖ J, et al. Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances[J]. Water Research, 2015, 79: 79-87

[14] FERIDE Ulu, SIBEL Barışçı, MEHMET Kobya, et al. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133(5): 246-253

[15] 吴珍, 张盼月, 曾光明, 等. 不同铝形态去除水中腐殖酸的混凝特性[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1903-1907

[16] 杨建宇. 电凝聚法去除水中腐殖酸的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011

[17] 李静波, 赵璇, 解明曙, 等. 电絮凝-微滤法去除水中腐殖酸的实验研究[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2007, 36(3): 338-341

[18] DANESHVAR N, OLADGARAGOZE A, DJAFARZADEH N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1/2/3): 116-122