

电催化膜反应器耦合臭氧技术处理印染废水 反渗透浓缩液及 Na_2SO_4 资源化利用

王若晗^{1,2}, 杜明辉^{1,2}, 王 虹^{1,2}, 李建新^{1,2*}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387;
2. 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津 300387)

摘要: 含高盐和难降解有机物的印染废水反渗透(Reverse Osmosis, RO)浓缩液的有效处理是一项巨大的挑战。本文利用自制的多通道导电炭膜作为阴极, 石墨板为辅助阳极, 构建电催化膜反应耦合 O_3 体系(ECMR- O_3)处理工业印染废水 RO 浓缩液。结果表明, ECMR- O_3 对 RO 浓缩液 COD 去除率达 93.75%, 出口 COD 质量浓度降低为 48.15 mg/L, 达到《纺织染整工业回用水水质标准》(FZ/T 01107 2011)(COD 质量浓度 < 50 mg/L)。 Na_2SO_4 回用成本分析表明, 处理每吨印染废水 RO 浓缩液可以回收 28.1 kg Na_2SO_4 , 具有客观的经济效益。借助电子自旋共振(ESR)证实了 $\cdot\text{OH}$ 是 ECMR- O_3 产生协同效应的关键活性物种, 借助紫外可见光谱图(UV-Vis)和三维荧光光谱(3D-EEM)深入阐明降解机制, 为印染废水 RO 浓缩液高效处理提供了一种有效途径。

关键词: 印染废水; 反渗透浓缩液; 电催化膜反应器; 臭氧氧化; Na_2SO_4 回收

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0127-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.013

目前, 中国印染行业市场规模不断扩大, 导致大量印染废水排放, 造成了严重的水环境污染^[1]。由于印染过程中通常需要加入元明粉(Na_2SO_4)来提高染料上色率^[2], 导致印染废水盐度高、可生化性差。传统的生物处理单元无法达到处理要求。“超滤+反渗透”双膜法是一种常用的印染废水深度处理技术或回用技术^[3]。其中, 在超滤阶段, 废水中的细菌和胶体等物质被截留, RO 阶段则将有机物和无机盐分离, 形成 RO 浓缩液和 RO 透过液。RO 透过液具有极低的 COD 和无机盐含量, 可作为清洁

的水资源回用。研究表明, 在“双膜法”的基础上, 将 RO 浓缩液中元明粉 Na_2SO_4 进行分离纯化再直接回用于印染工艺的方法既可降低水处理压力, 又能降低企业成本, 是实现印染废水资源化的有效途径^[4]。然而, RO 浓缩液中除了含有具有回用价值的 Na_2SO_4 外, 还存在高浓度有机污染物。这些有机污染物不仅会影响回用水的印染效果, 还会造成水处理体系中污染物的累积。因此, 迫切需要一种高效、清洁, 用于去除印染废水 RO 浓缩液中有机污染物的水处理技术, 为后续的 Na_2SO_4 资源化提

收稿日期: 2024-12-13; 修改稿收到日期: 2025-01-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFA0211003)

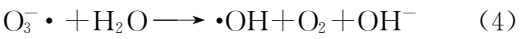
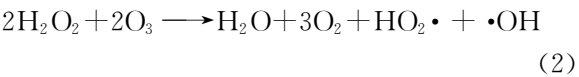
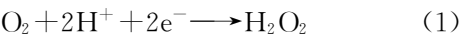
第一作者简介: 王若晗(2001-), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜法水处理。* 通讯作者, E-mail: jxli@tiangong.edu.cn

引用本文: 王若晗, 杜明辉, 王 虹, 等. 电催化膜反应器耦合臭氧技术处理印染废水反渗透浓缩液及 Na_2SO_4 资源化利用[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 127-135.

Citation: Wang R H, Du M H, Wang H, *et al.* Electrocatalytic membrane reactor coupled with ozone system for the treatment of reverse osmosis retentate from dyeing wastewater and recovery of Na_2SO_4 [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 127-135.

供基础。

作为一种新型技术,电催化- O_3 耦合工艺有望解决印染废水 RO 浓缩液处理和 Na_2SO_4 资源化所面临的问题。电催化-臭氧工艺主要包括电-过氧化酮工艺和 O_3 活化两个途径进行反应,如式(1)~(4)所示^[5-8]。由于参与反应的物质只有 O_3 ,避免了催化剂浸出或化学品投加造成的二次污染问题。然而,在以往的研究中,电催化-臭氧耦合工艺所使用的电极通常是板式的,而电解液会在电极表面形成扩散边界层($\sim 100\ \mu m$),阻碍臭氧由体相溶液向阴极表面传质,这导致臭氧在阴极的电催化反应速率受到限制^[9]。在本课题组之前的研究中,Yang 等^[10]设计了一种新型具有自清洗功能的电催化膜反应器(Electrocatalytic membrane reactor, ECMR)。在 ECMR 中,废水通过泵由外向内渗入到膜内,污染物通过在膜电极上发生的电化学反应被降解,从而获得“干净”水。由于总的反应速率是由污染物在电极表面的扩散速率决定的,ECMR 将扩散边界层的厚度减小到与膜孔半径相当的尺度,从而显著提高传质速率。采用这种 ECMR 电催化膜反应器对含油废水进行处理后 COD 的去除率达到 94.4%,吨水能耗仅为 $0.166\ kW\cdot h^{[11]}$ 。因此,将 ECMR 与 O_3 相耦合有望提高电催化-臭氧工艺中的臭氧传质速率,从而实现印染废水 RO 浓缩液的高效处理。



笔者以多通道导电炭膜作为阴极,构建一种电催化膜反应器-臭氧(ECMR- O_3)系统,用于处理某企业的实际印染废水 RO 浓缩液。多通道导电炭膜具有优异的比表面积、良好的导电性及低廉的价格,且在电催化- O_3 技术中展现出良好的性能^[12]。利用电场-阴极活化 O_3 产生大量 $\cdot OH$ 降解有机物,同时 ECMR 贯流模式提升了 O_3 向电极表面的扩散传质效率。通过考察反应参数条件对 ECMR- O_3 体系的影响,确定了最佳反应条件。通过对比不同模式下的废水处理效果和 $\cdot OH$ 产生与转化过程,阐明了 ECMR 与 O_3 之间的协同机理。通过 UV-Vis 和 3D-EEM 研究了废水中的降解产物,阐明了降解机理。探索该工艺从 RO 浓缩液回用 Na_2SO_4 可行性。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

印染废水 RO 浓缩液来自浙江某企业实际废水,水质分析如表 1 所示。本研究所使用的平板多通道导电炭膜按照前期工作的方法制备^[13]:以活性炭粉为原料,酚醛树脂粉末为黏结剂,通过高速搅拌器进行充分混合。再加入水,混合成泥状,挤出机挤出获得炭膜生胚。炭膜生胚适当干燥后置于马弗炉中,在氩气气氛下进行炭化,冷却后得到本实验所用的炭膜。炭膜主要参数如表 2 所示。叔丁醇(TBA),天津市光复科技发展有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide,DMPO),上海阿拉丁工业公司。所用化学试剂均为分析纯级化学试剂。

表 1 RO 浓缩液水质分析

Table 1 Water quality of RO concentrate

pH	色度/倍	COD 质量浓度/ ($mg\cdot L^{-1}$)	TOC 质量浓度/ ($mg\cdot L^{-1}$)	氨氮质量浓度/ ($mg\cdot L^{-1}$)	总氮质量浓度/ ($mg\cdot L^{-1}$)	电导率/ ($\mu S\cdot cm^{-1}$)
8~9	115	770.5	137.9	34.5	55.03	27 400

表 2 平板多通道导电炭膜主要参数

Table 2 Parameters of flat-sheet multi-channel carbon membrane

平均孔径/ μm	纯水渗透率 /($L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}\cdot MPa^{-1}$)	抗折强度 /MPa	孔隙率/%
0.17	12.3	14.3	44.5

1.2 测试与表征

采用上海辰华电化学工作站(CHI760e)对电极

进行电化学性能测试,通过计时电流法(CA)来研究电极材料的传质性能。采用日本电子公司 JES-

FA200 型号的电子顺磁共振 (ESR) 进行自由基捕捉测试实验过程中产生的自由基种类。采用北京同林 3S-J5000 臭氧浓度检测仪测试气相臭氧浓度。采用百灵达光度计对液相臭氧浓度进行监测。采用 UV-2600i 紫外分光光度计对溶液吸光度进行测定,分析吸收峰的变化。采用三维荧光光谱 (3D-EEM) 对污染物的去除情况进行测试分析。通过 EDTA 滴定法 (SL85-1994) 对 SO_4^{2-} 进行检测。

采用哈希水质分析仪测试印染废水 RO 浓缩液处理前后的 COD 浓度;溶液的 COD 去除率 ($R_c, \%$) 计算如公式 (5):

$$R_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

(5)

式中: C_t 为稳态时待测溶液的 COD 质量浓度, mg/L ; C_0 为待测溶液的初始 COD 质量浓度, mg/L 。

反应动力学常数 (k) 是指反应速率和反应物浓度之间关系的 1 个参数,计算见公式 (6)^[14]。

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t$$

(6)

式中: C_0 是 RO 浓缩液中 COD 初始质量浓度, mg/L ; C_t 是 RO 浓缩液处理 t 时刻的 COD 质量浓度, mg/L ; t 是反应时间, min 。

协同因子 (Synergy index, SI) 是多个过程共同作用时观察到的协同作用指数^[15],计算见公式 (7)。

$$SI = \frac{k_{cp}}{\sum k_{cp}}$$

(7)

式中: k_{cp} 是组合过程降解的速率常数; $\sum k_{cp}$ 为降解速率常数之和,其中 k 由式 (6) 可得。

Na₂SO₄ 纯度 (P) 计算方法如公式 (8):

$$P = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_t} \times 100\%$$

(8)

式中: $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 是溶液中 Na₂SO₄ 质量, kg ; m_t 是溶液中总固体质量, kg (m_t 占比为 3.26%)。

1.3 实验方法

ECMR-O₃ 系统处理印染废水 RO 浓缩液实验装置如图 1 所示。ECMR-O₃ 系统是由 2 个炭膜组件、1 个臭氧发生器、1 个蠕动泵、1 个电解池及 1 个直流电源共同组成。阴极和阳极分别为 50 mm × 50 mm 的导电炭膜,两电极之间距离 20 mm。2 个炭膜作为阴极和阳极,由直流电源直接供电。实验均在容量为 500 mL 的电解池中进行。每次实验均在反应器中放置约 400 mL 印染废水 RO 浓缩液。在实验开始时,臭氧发生器产生的 O₃ 通入到电解池溶液中, O₃ 流量为 400 mL/min,臭氧质量浓度经检测为 (101 ± 4) mg/L。含有溶解性臭氧的印染废水 RO 浓缩液通过蠕动泵产生的负压由炭膜外部通过膜孔渗透到其通道内形成透过液 (如图 1 所示)。与此同时,溶解性臭氧被导电膜电极活化产生活性物种催化氧化有机物,实现有机物降解或去除,透过液再循环回到电解池中。系统所产生的尾气通过尾气破坏器转化为 O₂ 排放。实验时间为 120 min,每 20 min 取样检测 1 次,随后对样品进行不同测试。本研究选择了膜过滤 (MF)、电催化氧化 (ECMR)、电催化膜反应器耦合 O₂ (ECMR-O₂)、单独臭氧氧化 (O₃) 和电催化膜反应器耦合 O₃ (ECMR-O₃) 等 5 种模式分别在相同的条件下对 RO 浓缩液进行处理。

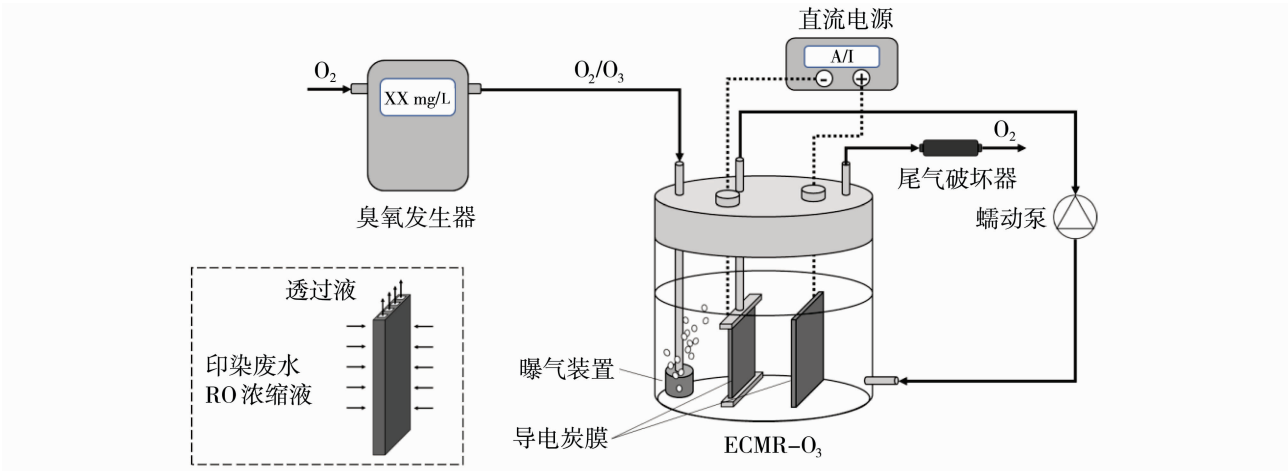


图 1 ECMR-O₃ 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ECMR-O₃ system

2 结果与讨论

2.1 RO 浓缩液 5 种处理模式对比

分别采用 5 种不同模式处理 RO 浓缩液:微滤(MF)、ECMR、ECMR-O₂、O₃ 以及 ECMR-O₃, 考察了其 COD 去除情况,如图 2(a)所示。从图 2(a)可知,在 MF、ECMR 和 ECMR-O₂ 模式下,反应 180 min 后,RO 浓缩液的 COD 去除率仅为 30%左右。这是由于物理吸附过滤、电化学耦合过滤和过氧化物耦合过滤都难以有效氧化 RO 浓缩液中的污染物^[16]。

在 O₃ 模式下,处理 180 min 之后,COD 去除率在 50%左右,无法进一步降低。这说明臭氧对 RO 浓缩液中的污染物有一定去除效果,但由于臭氧本身的氧化能力不足,一些具有高化学稳定性的污染物分

子仍然不能被其有效去除。与单独 O₃ 体系不同的是,ECMR-O₃ 模式下获得了最高的 COD 去除率(93.75%),是单独 O₃ 体系的 1.88 倍。这说明 ECMR 与 O₃ 耦合后能够显著提高 O₃ 的氧化能力。图 2(b)显示不同模式下 COD 去除率与时间的拟一级动力学曲线。明显地,ECMR-O₃ 的反应动力学常数为 0.032 1,是 O₃ 的 2 倍,这与图 2(a)中的结果相符。

协同因子(Synergy index, SI)可以有效描述耦合技术单元之间的协同效应。因此,通过反应动力学常数 k [如式(6)] 计算了 5 种不同模式 SI [图 2(c)] 并进行了对比。可以看到,ECMR-O₃ 的协同因子比单独 O₃ 模式高 2 倍,并且也显著高于其他模式的协同因子总和(0.108)。这表明 ECMR 与 O₃ 的耦合产生了非常显著的协同效应,有利于高效去除 RO 浓缩液中的污染物。

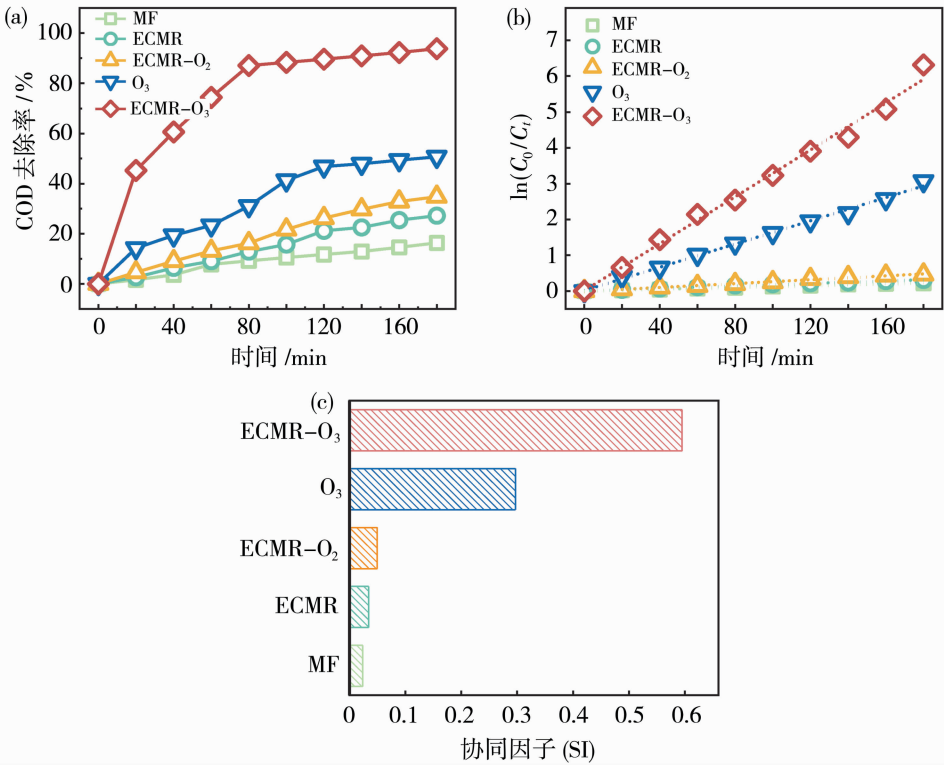


图 2 5 种模式处理 RO 浓缩液对比:COD 去除率(a) ; 动力学曲线(b)和协同因子(c)
Fig. 2 The treatment of RO concentrate by MF, ECMR, ECMR-O₂, O₃ and ECMR-O₃ :
the COD removal (a), reaction kinetic curve (b) and synergy index (c)

2.2 ECMR-O₃ 系统处理 RO 浓缩液操作参数优化

ECMR-O₃ 系统操作参数对工艺性能具有重要影响。当 O₃ 流量为 400 mL/min 时,研究了不同操作电压与跨膜流速下污染物去除情况,如图 3 所示。

图 3(a)显示了不同电压下 COD 去除率随时间变化情况。当电压从 1 V 增加到 2.5 V 时,COD 去除率从 56.35% 增加到 93.75%。这是因为随着电压的增加,提供了更多的电子转移,促进了 ECMR-O₃ 的电催化氧化过程。但是,当电压继续增加到 3 V 时,COD 去除率反而稍降至 91.16%。这是因为

随着电压不断的升高,阴极发生 $\cdot\text{OH}$ 还原反应,从而导致 COD 去除率下降^[17-18]。

图 3(b)显示不同流速条件下 COD 去除率随时间变化情况。从图 3(b)可以看到,当跨膜流速由 0 增加到 $120\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,COD 去除率从 50.70% 增加到 93.75% 。这是由于随着流速的增加,扩散传质过程加强,从而促进了污染物的去除^[19]。在一定范围内,流速的增加有利于 ECMR- O_3 的处理效果。然而,当流速继续增加到 $240\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,COD 去除率增加得不明显。这说明当流速增加到 $120\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, O_3 的传质过程达到“平台”, O_3

的传质不再是反应的主要影响因素。基于以上观察,在后续研究中分别选择 2.5 V 和 $120\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 作为最佳操作电压和跨膜流速。

经检测,RO 浓缩液中 Na_2SO_4 的质量浓度和纯度分别为 27.9 g/L 和 85.58% 。通过 ECMR- O_3 处理后溶液中的 Na_2SO_4 质量浓度和纯度分别为 28.1 g/L 和 86.19% ,处理前后几乎没有发生变化。这是由于 ECMR- O_3 主要用于去除 RO 浓缩液中有有机污染物,而不会对无机盐造成影响。这一结果也证明,ECMR- O_3 处理 RO 浓缩液并不会影响 Na_2SO_4 的浓度及纯度。

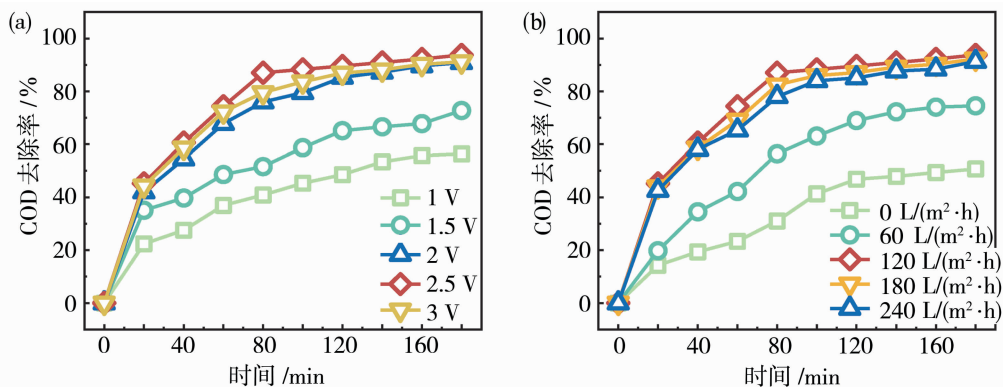


图3 ECMR 操作电压(a)和跨膜流速(b)对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effects of ECMR operational conditions on COD removal rate: operating voltage (a) and flow rate (b)

2.3 ECMR- O_3 模式下气相臭氧浓度分析

为了计算 ECMR- O_3 模式下 O_3 的消耗量,对不同模式下进口与出口处的 O_3 浓度进行监测,如图 4 所示。可以看到,在 120 min 内进口处平均臭氧质量浓度为 101.6 mg/L 时,在单独 O_3 模式中,出口处平均臭氧质量浓度为 94.95 mg/L , O_3 平均消耗量为 6.65 mg/L ;而 ECMR- O_3 模式中,出口处平均臭氧质量浓度为 83.76 mg/L , O_3 平均消耗量为 17.84 mg/L 。这归因于在 ECMR- O_3 模式下 O_3 传质的增强亦即更多的 O_3 转化为活性物质,提高了 O_3 的利用率。

2.4 ECMR- O_3 模式下活性物种分析

探究通过 ESR 方法评估不同模式下活性物种的生成情况,如图 5(a)所示。由图 5(a)可以看到,在 O_3 和 ECMR- O_3 模式下,均能检测到 DMPO 所呈现出的标准的四重峰(即峰形信号 $1:2:2:1$),说明 2 种模式均可产生 $\cdot\text{OH}$ 。但是需要注意的是, O_3 模式下的 $\cdot\text{OH}$ 的信号强度不明显,而在 ECMR- O_3 模式下的 $\cdot\text{OH}$ 的信号强度明显更高。这说明在电场作用下,阴极可以将 O_2 电化学还原

为 H_2O_2 ,原位产生的 H_2O_2 进一步与通入的 O_3 发生过臭氧化反应[如式(1)~(2)],生成更多的 $\cdot\text{OH}$,这一趋势与协同作用相对应。同时,ESR 结果也证实了 $\cdot\text{OH}$ 是 ECMR- O_3 模式下产生的主要自由基。

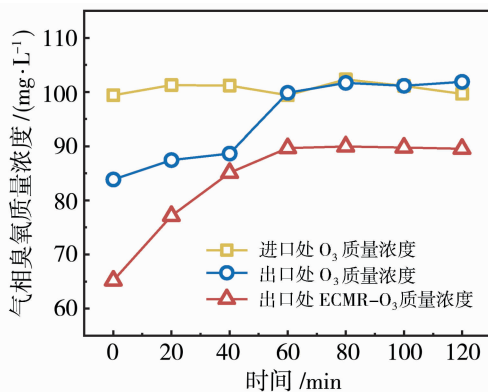


图4 ECMR- O_3 模式下气相臭氧浓度随操作时间的变化

Fig. 4 Variation of gas ozone concentration with operating time in the ECMR- O_3 system

为了进一步研究 $\cdot\text{OH}$ 对 RO 浓缩液中 COD

去除率的贡献,加入 TBA 作为屏蔽剂来屏蔽 $\cdot\text{OH}$ 的作用^[20]。加入 TBA 后不同模式下的 COD 去除率如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可知,180 min 时, TBA 的加入使 ECMR- O_3 模式下 COD 去除率由

93.75%降低到 54.47%。 O_3 模式下 COD 去除率由 50.70%降低到 49.6%。这说明 ECMR- O_3 体系中, $\cdot\text{OH}$ 贡献了 40% 的 COD 的去除。因此, $\cdot\text{OH}$ 的产生可能是协同效应产生的关键原因。

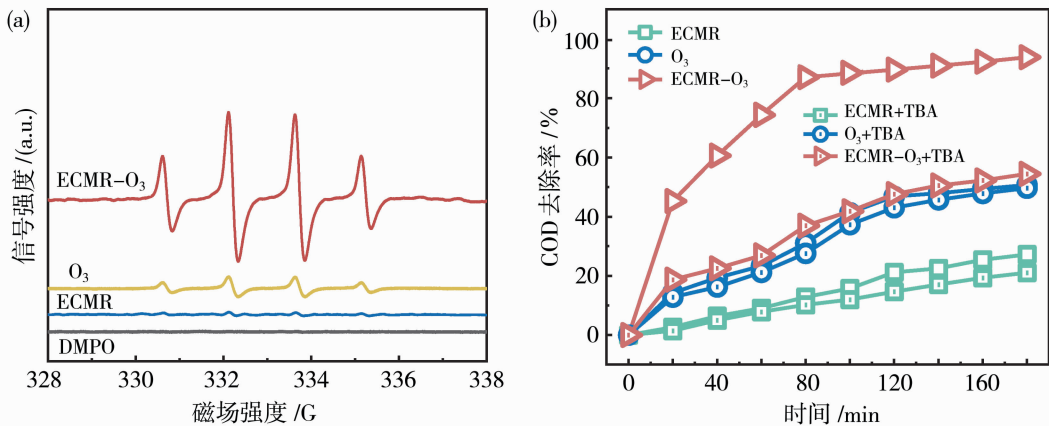


图 5 ESR 活性物质检测(a);加入 TBA 前后的 COD 去除率变化(b)

Fig. 5 ESR analysis of reactive free radicals (a); removal rate of COD with or without TBA (b)

2.5 ECMR- O_3 系统处理 RO 浓缩液的降解机制

通过紫外分光光度计对 ECMR- O_3 下的 RO 浓缩液样品进行了检测,结果如图 6(a) 所示。从图 6(a) 可知,RO 浓缩液在处理 30 min 后在 254 nm 处的吸收峰出现了明显下降。这说明在臭氧的作用下,臭氧的强氧化性与含有不饱和键的有机物进行反应,造成不饱和共轭键的断裂^[21]。图 6(b) 显示了单独 O_3 体系和 ECMR- O_3 体系中溶液颜色的变化。在图 6(b) 中发现,单独 O_3 体系处理时,溶液在反应初期从棕色变成无色。这说明 O_3 对 RO 浓缩液具有明显的脱色效果。随着反应进行,溶液则会呈现紫色,这说明废水中的一些有机污染物会被 O_3 转化为显色物质。该显色物质是印染废水 RO 浓缩液中的有机物在氧化过程中生成中间产物导致的^[22]。反应时间继续增加,紫色没有完全褪去,说明由于单独 O_3 的氧化能力有限,难以将所有的显色物质都进一步氧化^[23]。与此不同的是,在 ECMR- O_3 体系中,反应初期所产生的紫色物质随着反应时间的增加完全消失。这说明 ECMR- O_3 能产生比 O_3 氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$,实现中间产物的去除^[24-25]。

图 6(c) 显示了 RO 浓缩液原液、 O_3 与 ECMR- O_3 模式下污染物去除的三维荧光光谱图。荧光光谱可以分为芳香族蛋白(I)、芳香族蛋白 II(II)、黄腐酸类物质(III)、可溶性微生物副产物类(IV)和腐殖酸类(V) 5 个区域^[26]。由图 6(c) 可以发现,RO

浓缩液原液中,高荧光强度区域主要分布在 V 区,说明腐殖酸类是 RO 浓缩液中主要成分。其中,在 Ex365/Em460 nm 处的谱峰代表了印染废水中的偶氮染料^[27]。通过 O_3 体系处理 120 min 后,发现 IV 荧光明显下降,IV 区出现微弱荧光。其中,IV 区(Ex280/Em325 nm)的荧光峰代表废水中苯烃衍生物^[28]。这是因为苯系衍生物中的特定结构中的高度共轭体系电子跃迁吸收特定波长的光从而显色。例如醌类结构,在水溶液中会显示出黄色或红色^[29]。这是图 6(b) 中 O_3 处理后废水出现紫色的原因。进一步发现,通过 ECMR- O_3 模式处理后的荧光强度低于 O_3 体系。这也说明 ECMR- O_3 体系可以去除 O_3 无法去除的苯系衍生物,也证实了 ECMR 与 O_3 的结合可以提高 RO 浓缩液中污染物的降解效果。

2.6 Na_2SO_4 回用成本效益分析

由于印染废水中存在大量 Na_2SO_4 ,如将这部分 Na_2SO_4 回用会带来经济效益。以每吨印染 RO 浓缩液为例进行了成本分析,如表 3 所示。从成本角度分析,ECMR- O_3 工艺的主要成本来源于臭氧发生器所产生的电能,ECMR- O_3 的能耗占 4.02%,泵的能耗占 2.16%,臭氧发生器的能耗占 93.82%,总能耗为 34.227 kW·h。根据电费为 0.7 元/(kW·h) 计算,处理 1 t 印染废水 RO 浓缩液需花费 23.96 元。从收益角度分析,采用 ECMR- O_3 工艺处理后的 RO 浓缩液中含 Na_2SO_4 质量分数约为

2.81%,处理 1 t 印染废水 RO 浓缩液可以回收 28.1 kg Na₂SO₄,中国工业级 Na₂SO₄ 的平均市场价格为 2 050 元/t。经过计算,最终得出处理 1 t 印染废

水 RO 浓缩液可以获利 33.64 元。以上研究表明,通过 ECMR-O₃ 处理印染废水 RO 浓缩液并回收 Na₂SO₄ 具有重要的社会环境和经济效益。

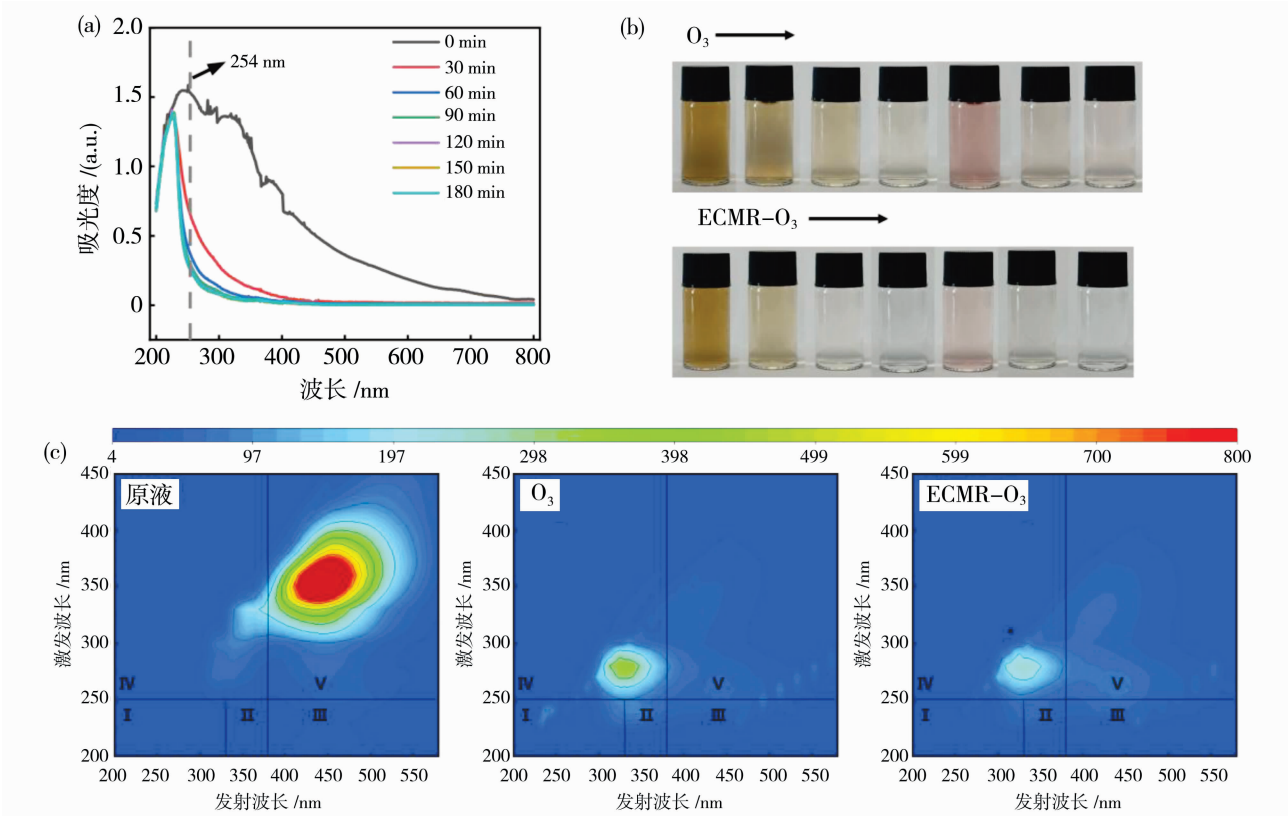


图 6 RO 浓缩液 ECMR-O₃ 模式不同处理时间的 UV-Vis (a) ; O₃ and ECMR-O₃ 模式下 RO 浓缩液处理过程的色度变化(b)及 O₃ and ECMR-O₃处理前后 EEM 对比(c)

Fig. 6 UV-Vis analysis of RO concentrate treated by ECMR-O₃ mode (a); the chroma of RO concentrate treated by O₃ and ECMR-O₃ (b) and EEM analysis before and after the treatment of RO concentrate by O₃ and ECMR-O₃ (c)

表 3 处理 1 t RO 浓缩液能耗及成本

Table 3 Energy consumption and cost of processing one ton of RO concentrate

项目	计算公式	能耗 /(k W · h)	能耗占比/%	成本/(元 · t ⁻¹)
ECMR-O ₃	$E_M=UI t$	1.375	4.02	0.96
臭氧发生器	$E_O=\Delta C V t \cdot Q$	32.112	93.82	22.48
蠕动泵	$E_P=W t$	0.74	2.16	0.52

注:ΔC:处理过程中所消耗臭氧的质量浓度(17.84×10⁻⁶ kg/L);V:处理溶液的流速(24 L/h);t:反应时间(2 h);Q:消耗的电量,生成 1 kg 臭氧约消耗 15 kW · h;W:蠕动泵功率(0.37 kW);U:反应所需的电压(2.5 V);I:反应时所产生的平均电流(0.11 A)。

3 结论

成功构建了 ECMR-O₃ 系统实现了对印染废水 RO 浓缩液的深度处理,并探究了不同操作压力与流速对 RO 浓缩液降解的影响。当电压 2.5 V 和

流速 120 L/(m² · h)时,ECMR-O₃ 系统处理 RO 浓缩液运行 180 min 对 COD 去除率高达 93.75%,通过对成本进行核算,得出处理 1 t 印染废水 RO 浓缩液可以获利 33.64 元,证实了本研究对 RO 浓缩液中 Na₂SO₄ 回用的可行性。此外,经不同模式下

对 RO 浓缩液的处理效果对比发现,ECMR-O₃ 的协同因子比单独 O₃ 模式高 2 倍,并通过 ESR 证实了 ·OH 是 ECMR-O₃ 协同模式的关键活性物种。通过 UV-Vis 与 EEM 证实了 O₃ 可以初步氧化 RO 浓缩液中的污染物但无法去除中间产物,ECMR 与 O₃ 的结合则能够通过产生 ·OH 促进中间产物的进一步降解。因此,通过 ECMR-O₃ 系统实现了 RO 浓缩液中污染物的有效去除,有助于 Na₂SO₄ 资源化回用。

参考文献:

- [1] Ma D S, Yi H, Cui L, *et al.* Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130104.
- [2] 周姝岑, 芦婉蒙, 李 攀. 微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水产生的 RO 浓水[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(9): 88-93.
- [3] Shi J X, Huang W P, Han H J, *et al.* Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114640.
- [4] 李忠华, 常 娜, 陈董根, 等. 基于纳滤技术的印染废水中碳酸钠和硫酸钠高效分离及回用染布研究[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(1): 129-136, 145.
- [5] Li X, Wang Y J, Yuan S, *et al.* Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process[J]. *Water Res*, 2014, 63: 81-93.
- [6] Xia G S, Wang H J, Zhan J H, *et al.* Evaluation of the stability of polyacrylonitrile-based carbon fiber electrode for hydrogen peroxide production and phenol mineralization during electro-peroxone process[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125291.
- [7] Acero J L, Benitez F J, Real F J, *et al.* Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 181: 123-131.
- [8] Petrucci N, Sardini S. Severe neurotoxic reaction associated with oral ingestion of low-dose diethyltoluamide-containing insect repellent in a child[J]. *Pediatr Emerg Care*, 2000, 16(5): 341-342.
- [9] Li K L, Zhang Y, Xu L L, *et al.* Mass transfer and interfacial reaction mechanisms in a novel electro-catalytic membrane contactor for wastewater treatment by O₃ [J]. *Appl Catal*, 2020, 264: 118512.
- [10] Yang Y, Wang H, Li J, *et al.* Novel functionalized nano-TiO₂ loading electrocatalytic membrane for oily wastewater treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(12): 6815-6821.
- [11] Yang Y, Li J X, Wang H, *et al.* An electrocatalytic membrane reactor with self - cleaning function for industrial wastewater treatment[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 9(50): 2148-2150.
- [12] Du M H, Malefetse T J, Mamba B, *et al.* Recent advances in electrochemical membrane reactor based on cathodic carbon membrane for wastewater treatment: Design, materials, application and mechanism[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 360: 131133.
- [13] Pan Z L, Yu F P, Li L, *et al.* Low-cost electrochemical filtration carbon membrane prepared from coal via self-bonding[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123928.
- [14] Dong J W, Du M H, Wang H, *et al.* A carbon membrane-aerated electrochemical reactor for efficient electrosynthesis of H₂O₂ [J]. *Chem Eng J*, 2025, 505: 159609.
- [15] Yin X, Li W, Zhu H W, *et al.* Electrochemical treatment of municipal reverse osmosis concentrates by a TiO₂-BNTs/SnO₂-Sb reactive electrochemical membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 331: 125726.
- [16] Song Y Q, Zhao C, Wang T, *et al.* Simultaneously promoted reactive manganese species and hydroxyl radical generation by electro-permanganate with low additive ozone[J]. *Water Res*, 2021, 189: 116623.
- [17] Liu H, Vecitis C D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(1): 374-383.
- [18] Yang W Q, Yang S H, Sun W, *et al.* Nanostructured palladium-silver coated nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide fuel cells [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 52(1): 9-14.
- [19] Yang Q, Li M Y, Wang J W, *et al.* Synergistic electro-catalytic oxidation of ibuprofen in electro-peroxone system with flow-through carbon nanotube membrane cathode[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435(2): 135180.
- [20] Liaw S S, Justo O R, Perez V H, *et al.* Ozonation of pyrolytic aqueous phase: Changes in the content of phenolic compounds and color[J]. *Chem Eng Technol*, 2016, 39(10), 1828-1834.
- [21] Gao J, Shi N, Guo X B, *et al.* Electrochemically selective ammonia extraction from nitrate by coupling electron-and phase-transfer reactions at a three-phase interface[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(15): 10684-10694.
- [22] Zhang Q, Wang L, Chen B Y, *et al.* Understanding

- and modeling the formation and transformation of hydrogen peroxide in water irradiated by 254 nm ultraviolet (UV) and 185 nm vacuum UV (VUV): Effects of pH and oxygen[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125483.
- [23] Zhang K, Duan Y X, Graham N, *et al.* Efficient electrochemical generation of active chlorine to mediate urea and ammonia oxidation in a hierarchically porous-Ru/RuO₂-based flow reactor[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 444: 130327.
- [24] Qu C, Lu S F, Liang D W, *et al.* Simultaneous electro-oxidation and in situ electro-peroxone process for the degradation of refractory organics in wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 364: 468-474.
- [25] Li X Y, Sun S B, Zhang X, *et al.* Combined electro-catazone/electro-peroxone process for rapid and effective Rhodamine B degradation[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 178: 189-192.
- [26] Chen M, Pan S, Zhang C, *et al.* Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO₂-NTA/SnO₂-Sb anodes with/without PbO₂ layer[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125756.
- [27] Li W T, Xu Z X, Li Y, *et al.* Characterization of fluorescent-dissolved organic matter and identification of specific fluorophores in textile effluents[J]. *Environ Sci Pollut* 2015, 22: 4183-4189.
- [28] Wu Q, Li W T, Yu W H, *et al.* Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 59: 359-364.
- [29] 高占先. 有机化学(第三版)[M]//北京:高等教育出版社, 2018: 347.

Electrocatalytic membrane reactor coupled with ozone system for the treatment of reverse osmosis retentate from dyeing wastewater and recovery of Na_2SO_4

WANG Ruohan^{1,2}, DU Minghui^{1,2}, WANG Hong^{1,2}, LI Jianxin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The effective treatment of Reverse osmosis (RO) concentrate in dyeing wastewater with high salts and refractory organics is a great challenge. In this study, an electrocatalytic membrane reactor coupled with O₃ system (ECMR-O₃) was constructed using multi-channel conductive carbon membrane as cathode and graphite plate as auxiliary anode. Further, the ECMR is employed for the treatment of the RO concentrate from dyeing wastewater. The results show that the COD removal rate of RO concentrate by ECMR coupled with O₃ reached 93.75%, and the COD mass concentration is reduced to 48.15 mg/L, which meets the “Water Quality Standard for Reuse of Textile Dyeing and Finishing Wastewater” (FZ/T 01107 2011) (COD mass concentration < 50 mg/L). The cost analysis of Na_2SO_4 recovery shows that 28.1 kg Na_2SO_4 can be recovered from each ton of dyeing wastewater RO concentrate treated, which has objective economic benefits. Further, electron spin-resonance (ESR) spectroscopy confirmed that $\cdot\text{OH}$ is the key active species for the synergistic effect of ECMR-O₃. UV-Vis and 3D-excitation-emission matrix (EEM) spectra clarified the degradation mechanism deeply. In summary, this study provides an effective way for the efficient treatment of RO concentrate from dyeing wastewater.

Key words: dyeing wastewater; RO concentrate; electrocatalytic membrane reactor; ozone oxidation; Na_2SO_4 recovery