

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.08.006

# 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理农村饮用水中试

侯琮语, 李佳宾, 付宛宜, 张锡辉

(清华大学 深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 采用一体化臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺设备处理北江水源水,研究一体化设备对浊度、色度、COD<sub>Mn</sub>、氨氮和亚硝酸盐氮等常规性指标及新兴污染物等非传统性指标的控制效果,以及臭氧对陶瓷膜污染的缓解效果。研究结果表明,臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺能够直接处理水源水,在臭氧投加量为3 mg/L、PAC投加量为15 mg/L时,组合工艺对浊度、色度、COD<sub>Mn</sub>和氨氮的去除率分别为99.8%、100%、72.9%和100%。组合工艺出水中未检测到大肠菌群,这表明组合工艺能够有效杀灭细菌。此外,臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对检测到的19种PPCPs的去除率约为82.2%,对检测到的5种EDCs的去除率约为92.8%。膜污染模型分析结果表明,滤饼层堵塞污染是原水进行陶瓷膜过滤时膜污染形成的主要形式。

**关键词:** 臭氧; 陶瓷膜; 活性炭; 饮用水; 新兴污染物; 膜污染

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)08-0038-08

## A Combined Ozone/Ceramic Membrane and Activated Carbon Process for Rural Drinking Water Treatment: A Pilot Study

HOU Cong-yu, LI Jia-bin, FU Wan-yi, ZHANG Xi-hui

(Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** A combined process of ozone/ceramic membrane and activated carbon was applied to treat the source water from Beijiang River. The control effect of the integrated equipment on turbidity, chroma, COD<sub>Mn</sub>, ammonia nitrogen and nitrite nitrogen as well as non-conventional indicators such as emerging contaminants was investigated, and the mitigation effect of ozone on ceramic membrane fouling was explored. The combined process could be directly applied to treat the source water. When the dosage of ozone and PAC was 3 mg/L and 15 mg/L, respectively, the turbidity, chroma, COD<sub>Mn</sub> and ammonia nitrogen removal efficiencies of the combined process were 99.8%, 100%, 72.9% and 100%, respectively. No coliform group was detected in the effluent from the combined process, indicating that the combined process could effectively kill the bacteria. In addition, 19 detected PPCPs and 5 detected EDCs removal efficiencies of the combined process were approximately 82.2% and 92.8%, respectively. The membrane fouling model showed that cake layer clogging was the main form of membrane fouling in ceramic membrane filtration of the source water.

**Key words:** ozone; ceramic membrane; activated carbon; drinking water; emerging contaminants; membrane fouling

通信作者: 张锡辉 E-mail: zhangxh@sz.tsinghua.edu.cn

在过去,农村居民饮用水的水源规模一般不大,水源受外部环境的污染少,常规处理工艺基本能满足出水要求。但是,随着农村地区工业企业的增多,自来水厂的水源水受到不同程度污染。农村饮用水中常见的污染物包括颗粒物、有机物、重金属、病原微生物以及新兴污染物。而常规净水工艺并不能有效去除溶解性有机污染物,导致农村饮用水普遍出现超标现象。

近年来,陶瓷膜技术开始在农村地区饮用水领域得到推广应用,因陶瓷膜具有化学稳定性好、耐酸耐碱、使用寿命长、不变形、高强度、可反向冲洗、出水水质好、运营简单等优点,因此能够适应农村饮用水水源复杂多变的情况,但膜污染依然是其发展中面临的重要问题。

将臭氧和陶瓷膜协同使用,可显著缓解陶瓷膜污染,使膜通量长期保持在稳定水平<sup>[1]</sup>。活性炭经过“挂膜”后,能形成一种生物活性炭膜,可以通过生物降解作用吸附膜出水中的小分子有机物,从而进一步提升出水水质。臭氧/陶瓷膜处理工艺在生活污水和工业废水处理中均表现出很好的处理效果。

笔者研究了臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理农村饮用水的可行性和最佳参数,以及膜污染状况,为其工程应用提供技术依据。

1 工艺流程与分析方法

1.1 原水水质

原水选取南方某水厂原水,该水厂使用北江水作为源水,北江水源基本达到地表水Ⅱ类标准。实验期间原水及出厂水水质见表1。

表1 水厂原水及出厂水水质  
Tab.1 Source water and effluent quality of the waterworks

项目	原水	出厂水	国标 <sup>a</sup>
pH	7.47~7.77	7.20~7.56	6.50~8.50
浊度/NTU	4.1~151.1	0.09~0.23	<1
色度/度	<15	<5	<15
COD <sub>Mn</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1.36~2.80	0.68~1.50	<3.0
Mn/(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.001	<0.001	<0.1
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	0~0.14	0~0.06	<0.5
亚硝酸盐氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.006~0.048	0~0.002	<1

注: <sup>a</sup>《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。

1.2 臭氧/陶瓷膜-活性炭中试装置

图1是中试工艺流程。采用一体化中试设备,

处理规模为10 m<sup>3</sup>/d。采用PAC作为混凝剂,投加量为15 mg/L,通过计量泵(AKS 500,SEKO,意大利)实现精准投加。实验采用日本东京明电舍公司的平板陶瓷膜,材质为氧化铝,长×宽×高为1 046 mm×6 mm×260 mm,平均孔径100 nm。膜组件由17片平板陶瓷膜组成,总过滤面积约为8.5 m<sup>2</sup>。活性炭粒径0.6~2.0 mm,比表面积1 050 m<sup>2</sup>/g。

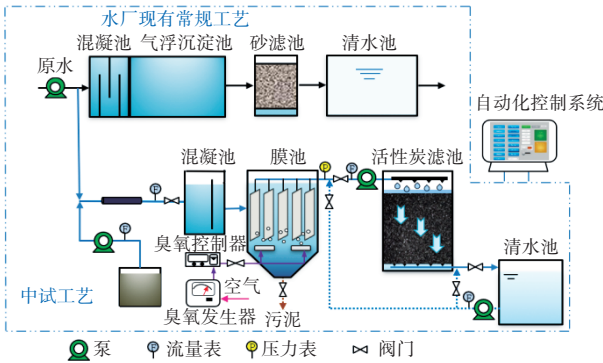


图1 臭氧/陶瓷膜+活性炭中试工艺流程

Fig.1 Pilot experiment flow chart of ozone/ceramic membrane and activated carbon process

实验期间,每30 min对陶瓷膜进行一次自动反冲洗,持续30 s,反冲洗使用清水池中的水,反冲洗通量为产水通量的3倍。在中试研究中,当跨膜压差(TMP)超过45 kPa时,用2 000 mg/L的次氯酸钠溶液进行化学清洗。通过现场调试,确定了组合工艺的运行参数(见表2)。

表2 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺运行参数  
Tab.2 Operation parameters of ozone/ceramic membrane and activated carbon process

工艺流程	参数	数值
膜过滤	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	100
	膜面积/m <sup>2</sup>	8.5
	反冲周期/h	0.5
	反冲强度/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	25
	反冲时间/s	30
臭氧氧化	臭氧投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	3
	气体流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	1.0
	臭氧接触时间/h	1.56
GAC	流速/(m·h <sup>-1</sup> )	4
	空床接触时间/min	60

1.3 检测指标及分析方法

浊度:便携式浊度分析仪 HACH-2100Q;色度:铂钴标准比色法;COD<sub>Mn</sub>:高锰酸钾滴定法;Mn:高碘酸钾分光光度法;亚硝酸盐氮:分光光度计

Bechman-DU800;氨氮:纳氏试剂分光光度法;大肠杆菌:酶底物法;三维荧光:荧光分光光度计(Hitachi-F-7000);UV<sub>254</sub>:紫外分光光度计(Shimadzu-UV-1700);PPCPs 和 EDCs 的检测采用高效液相色谱联用仪(日本 Shimadzu 公司,LC-MS 8050)。

实验中与水厂现有常规工艺出厂水水质指标进行了对比分析。

膜污染模型模拟和分析采用 9 种类型的恒流滤膜污染模型,包括 4 种经典污染模型和 5 种复合污染模型,拟合过滤实验数据。具体拟合公式如表 3 所示。

研究中所有模型拟合计算均使用软件 Matlab 2012a 最小二乘法进行计算。通过平方差(SSE)和 R<sup>2</sup> 的总和,评估不同模型对实验数据的拟合效果。SSE 值越小,R<sup>2</sup> 越接近 1.0,拟合效果越好。

表 3 9 种恒通量膜污染模型  
Tab.3 Nine constant-flux membrane fouling models

堵塞模型		拟合方程	拟合参数
经典模型	滤饼层堵塞	$\frac{P}{P_0} = 1 + K_c J_0^2 t$	$K_c (s/m^2)$
	完全堵塞	$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 - K_b t}$	$K_b (s^{-1})$
	中间堵塞	$\frac{P}{P_0} = \exp(K_i J_0 t)$	$K_i (m^{-1})$
	标准堵塞	$\frac{P}{P_0} = (1 - \frac{K_s J_0 t}{2})^{-2}$	$K_s (m^{-1})$
复合模型	滤饼层-完全堵塞	$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 - K_b t} [1 - \frac{K_c J_0^2}{K_b} \ln(1 - K_b t)]$	$K_c (s/m^2), K_b (s^{-1})$
	滤饼层-中间堵塞	$\frac{P}{P_0} = \exp(K_i J_0 t) \{1 + \frac{K_c J_0}{K_i} [\exp(K_i J_0 t) - 1]\}$	$K_c (s/m^2), K_i (m^{-1})$
	完全-标准堵塞	$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1 - K_b t) [1 + \frac{K_s J_0}{2 K_b} \ln(1 - K_b t)]^2}$	$K_b (s^{-1}), K_s (m^{-1})$
	中间-标准堵塞	$\frac{P}{P_0} = \frac{\exp(K_i J_0 t)}{\{1 - \frac{K_s}{2 K_i} [\exp(K_i J_0 t) - 1]\}^2}$	$K_i (m^{-1}), K_s (m^{-1})$
	滤饼层-标准堵塞	$\frac{P}{P_0} = (1 - \frac{K_s J_0 t}{2})^{-2} + K_c J_0^2 t$	$K_c (s/m^2), K_s (m^{-1})$

2 结果与讨论

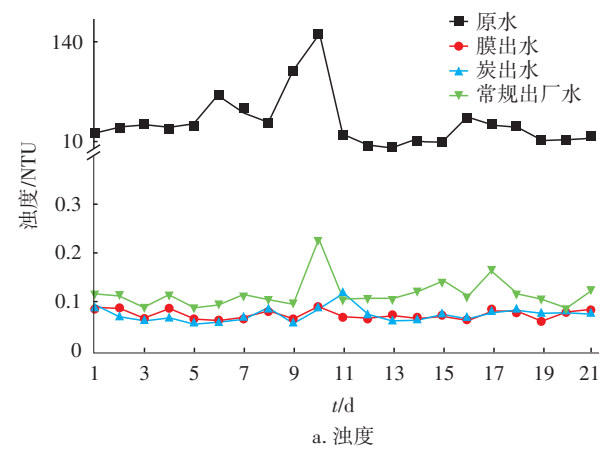
2.1 对常规污染物的去除效果

2.1.1 浊度和色度

臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对原水浊度及色度的去除效果见图 2。可见,原水浊度波动范围较大,最高为 151 NTU,最低为 4.1 NTU,平均为 36.41 NTU,臭氧/陶瓷膜过滤出水浊度在 0.064~0.93 NTU 范围波动,平均浊度为 0.07 NTU,平均去除率为 99.8%。膜出水再经活性炭过滤后,浊度平均值为 0.07 NTU。组合工艺总平均去除率为 99.8%。

经过实验考察,臭氧/陶瓷膜过滤单元是去除水中浊度的关键步骤,陶瓷膜对水体中颗粒具有很好的去除效果。因此,采用组合工艺能很好地满足水厂浊度去除要求,出水稳定,水质优良。

由图 2(b)可见,原水色度波动范围较大,但是臭氧/陶瓷膜出水和炭出水色度都为 0,表明组合工艺对色度去除效果优良。



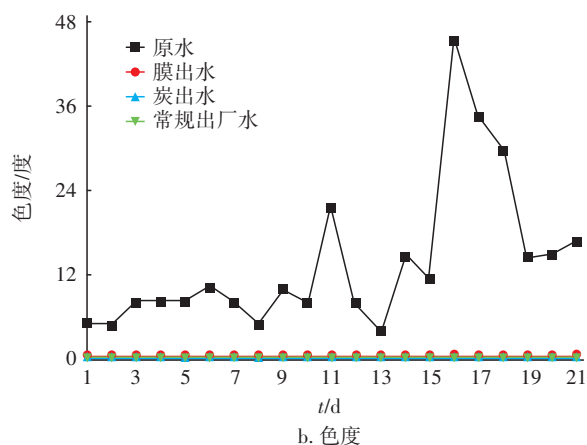
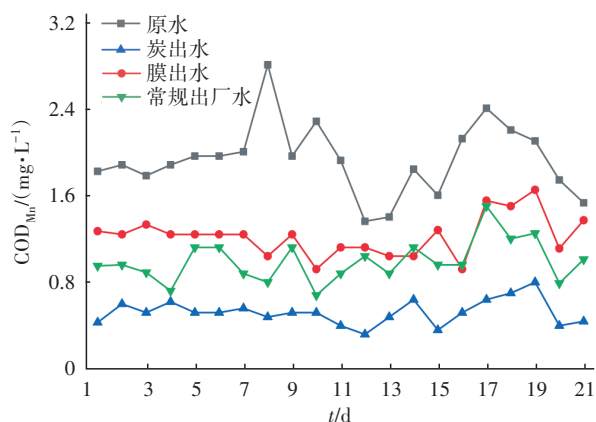


图2 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对浊度及色度去除效果

Fig.2 Removal effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on turbidity and chroma

### 2.1.2 $COD_{Mn}$

图3是臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对 $COD_{Mn}$ 的去除效果。可见,原水 $COD_{Mn}$ 为1.3~2.8 mg/L,平均为1.93 mg/L。水厂常规工艺出厂水平均 $COD_{Mn}$ 为0.99 mg/L,对 $COD_{Mn}$ 平均去除率为48.6%。组合工艺膜出水 $COD_{Mn}$ 平均为1.22 mg/L, $COD_{Mn}$ 平均去除率为36.7%。膜出水经活性炭过滤后,炭出水 $COD_{Mn}$ 平均浓度降到了0.73 mg/L。组合工艺对 $COD_{Mn}$ 的平均去除率为72.9%。其机理可能是臭氧把大分子有机物氧化成为小分子,而活性炭进一步吸附了小分子有机物,从而提高了 $COD_{Mn}$ 去除率。

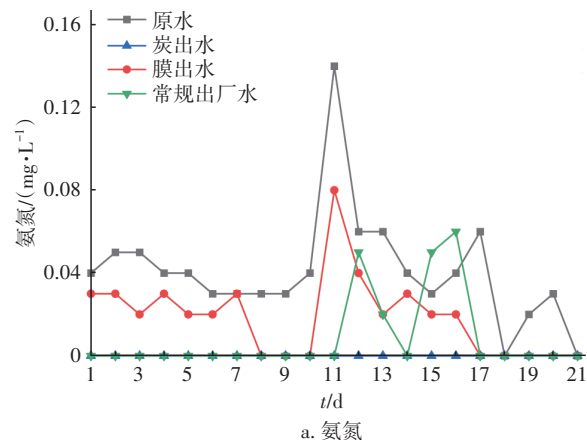
图3 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对 $COD_{Mn}$ 的去除效果Fig.3 Removal effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on  $COD_{Mn}$ 

臭氧/陶瓷膜-活性炭工艺对 $COD_{Mn}$ 去除效果远优于水厂现有常规工艺,出水水质稳定,不受原水水质波动的影响。在中试中可以看到,臭氧/陶瓷膜过滤单元对有机物去除效率有限,表明其对难降解

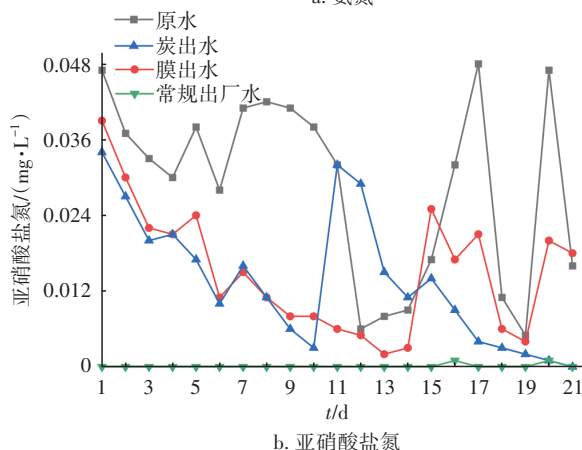
有机物的去除效果有限,但后续的活性炭过滤能够有效去除残留的有机物,形成了组合工艺的协同效应,从而提高了去除率。其中,臭氧氧化可将部分有机污染物降解为小分子易降解物质,随后被活性炭吸附和生物降解去除<sup>[2]</sup>。

### 2.1.3 氨氮和亚硝酸盐氮

臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对氨氮和亚硝酸盐氮的去除效果见图4。可见,水厂原水平均氨氮浓度较低,为0.041 mg/L,水厂常规工艺出厂水氨氮平均浓度为0.009 mg/L,氨氮平均去除率为79.1%。组合工艺中膜出水氨氮平均浓度为0.019 mg/L,平均去除率为54.7%。膜出水再经活性炭过滤后,炭出水中氨氮浓度均低于0.002 mg/L,表明组合工艺对氨氮总平均去除率几乎为100%。



a. 氨氮



b. 亚硝酸盐氮

图4 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对氨氮和亚硝酸盐氮的去除效果

Fig.4 Removal effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on ammonia and nitrite

Khuntia等<sup>[3]</sup>进行了臭氧微泡去除氨氮中试研究,结果表明,高剂量臭氧对氨氮的去除发挥了重



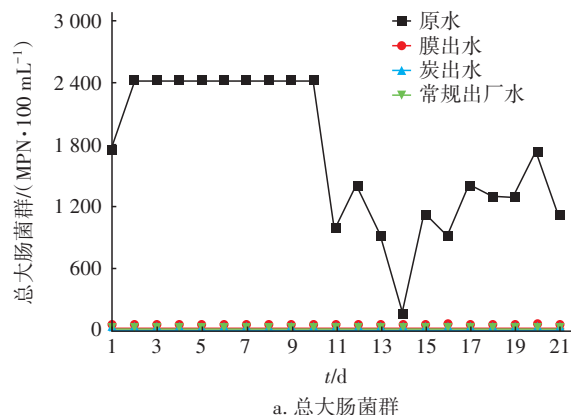
要作用。在中试期间,臭氧通过陶瓷膜底部钛棒向膜池曝气,可能对氨氮去除有一定的吹脱作用。而经臭氧/陶瓷膜单元后,活性炭过滤可进一步去除57.3%的氨氮,其原因可能是活性炭可作为一种吸附介质,其表面还有生物膜,可以通过生物降解去除氨氮<sup>[4]</sup>。

由图4(b)可见,原水中亚硝酸盐氮平均浓度为0.029 mg/L,水厂现有工艺出厂水亚硝酸盐氮检测值低于0.002 mg/L,能够有效地去除亚硝酸盐氮。中试期间,臭氧/陶瓷膜出水中亚硝酸盐氮平均浓度为0.015 mg/L,亚硝酸盐氮去除率为47.9%,膜出水再经活性炭过滤后,炭出水中亚硝酸盐氮平均浓度为0.014 mg/L,组合工艺平均去除率为53.0%。这表明,臭氧/陶瓷膜过滤对亚硝酸盐氮有很好的去除效果,其原因可能是臭氧具有强氧化性,能够氧化去除亚硝酸盐氮<sup>[5]</sup>。

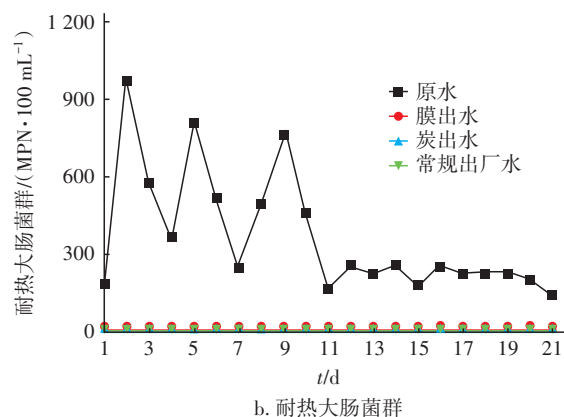
#### 2.1.4 总大肠菌群和耐热大肠菌群

臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对总大肠菌群和耐热大肠菌群的去除效果见图5。

在中试期间,臭氧作为强氧化剂投加至陶瓷膜池,可氧化降解有机物和细菌细胞,同时缓解膜污染。经臭氧氧化后,膜出水和炭出水中总大肠菌群和耐热大肠菌群均未检出。该水厂采用液氯作为消毒剂,其出厂水中总大肠菌群和耐热大肠菌群也均未检出。中试仅将臭氧通入陶瓷膜池,而活性炭过滤后不再投加臭氧,活性炭出水也未检出总大肠菌群和耐热大肠菌群。因此,出水仅需投加少量的消毒剂即可满足管网余氯要求,这说明组合工艺可以减少消毒剂的用量,有助于降低消毒副产物的生成风险。因此,臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺作为常规处理升级改造工艺也是可行的。



a. 总大肠菌群



b. 耐热大肠菌群

图5 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对总大肠菌群和耐热大肠菌群的灭杀效果

Fig.5 Inactivation effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on total coliforms and thermotolerant coliforms

## 2.2 对新兴污染物的去除效果

### 2.2.1 PPCPs

图6为组合工艺对北江水中PPCPs类物质的去除效果。在原水中共检测出19种PPCPs,其中DEFT、红霉素和萘普生的浓度分别为11.14、4.08和3.24 ng/L,在原水中PPCPs总浓度中占比分别为31.2%、11.4%和9.1%。在常规工艺出厂水中共检测到16种PPCPs,而氧氟沙星、土霉素和甲氧苄胺嘧啶等在出厂水中未被检出。

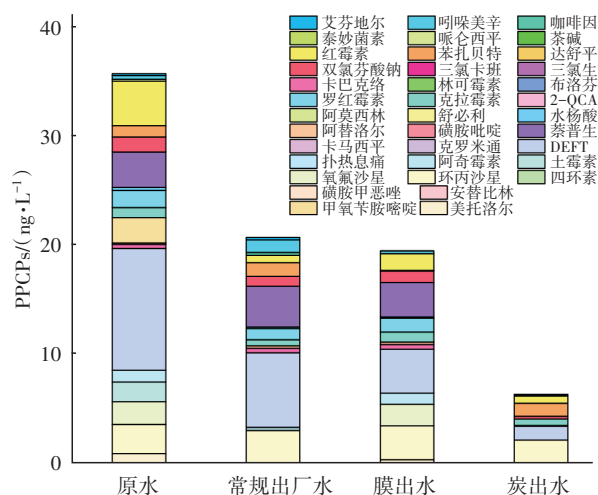


图6 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对PPCPs的去除效果

Fig.6 Removal effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on PPCPs

该水厂传统净水工艺对原水中的19种PPCPs总去除率为41.9%。对出厂水中的PPCPs进行统计发现,进水环丙沙星、萘普生和苯扎贝特浓度分别

为2.67、3.24和1.02 ng/L,其在出水中的浓度反而高于进水浓度,去除效果较差。出厂水中卡巴克络、阿替洛尔、吡啶美辛和艾芬地尔检测浓度值也高于原水中检测值,但是其浓度均在1 ng/L以下,有可能存在检测误差。

中试设备陶瓷膜出水中共检测出16种PPCPs,进水中存在的土霉素(1.80 ng/L)、甲氧苄胺嘧啶(2.31 ng/L)和哌仑西平(0.18 ng/L)在膜出水中未被检出。膜出水中DEFT、萘普生和环丙沙星的浓度分别为4.01、3.14和3.08 ng/L,分别占膜出水中PPCPs总量的20.6%、16.1%和15.8%。臭氧/陶瓷膜组合工艺对19种PPCPs的总去除率为45.4%,除土霉素、甲氧苄胺嘧啶和哌仑西平之外,臭氧/陶瓷膜组合工艺对艾芬地尔、苯扎贝特、DEFT和水杨酸的去除率分别为96.2%、93.8%、64.0%和61.1%。可以看出,萘普生和环丙沙星的浓度较高,但臭氧和陶瓷膜的协同作用对其去除效果有限,这可能是因为臭氧可以将有机污染物氧化成更小的分子,但陶瓷膜无法将其完全过滤去除。

陶瓷膜出水再经活性炭过滤后,炭出水中共检测出9种PPCPs,活性炭单独过滤对19种PPCPs总去除率为67.4%,其中对美托洛尔、氧氟沙星、阿奇霉素、卡巴克络、罗红霉素、水杨酸和萘普生的去除率为100%(未检出),对DEFT、阿替洛尔和红霉素的去除率分别为68.3%、76.0%和56.4%。

从去除效率来看,该水厂传统净水工艺对检测出的19种PPCPs的总去除率为41.9%,对氧氟沙星、土霉素和甲氧苄胺嘧啶有比较好的去除效果,这可能是由于沉淀和吸附过程发挥了一定去除作用。臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对19种PPCPs的总去除率为82.2%,活性炭过滤是PPCPs有效去除的关键步骤。活性炭可以通过吸附和生物降解作用去除有机物,因此小分子有机物在活性炭过滤中得到较好的生物降解。通过这种方式,部分难降解的有机污染物在臭氧氧化过程中转化为可生物降解的有机物,并通过活性炭过滤进一步有效去除,形成协同作用,可避免PPCPs风险,保证饮用水安全健康。

### 2.2.2 EDCs

图7是臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对EDCs类物质的去除效果。可见,原水中检测出双酚A、辛基酚、壬基酚、雌三醇和炔雌醇共5种EDCs,其浓度

分别为8.03、6.12、4.21、0.55和0.07 ng/L,其在水厂常规工艺出厂水中的浓度分别为0.37、0.85、2.47、0.22和0.14 ng/L,可见传统工艺对双酚A和辛基酚具有较高的去除效率,对壬基酚的去除效果一般,对5种EDCs的总去除率为78.6%。

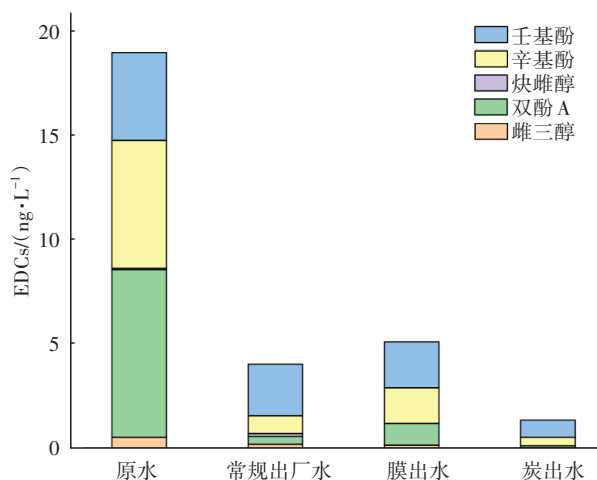


图7 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对EDCs去除效果

Fig.7 Removal effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on EDCs

臭氧/陶瓷膜出水中未检测出炔雌醇,对其他4种EDCs的总去除率为73.1%。陶瓷膜出水再经活性炭过滤后,双酚A、辛基酚、壬基酚和雌三醇的浓度分别为0.09、0.41、0.82和0.05 ng/L,活性炭去除率分别为91.1%、76.1%、62.8%和69.7%。

检测结果表明,传统净水工艺中混凝沉淀过滤作用对5种EDCs有比较好的去除效果,去除率达到了78.6%。但是,传统净水工艺对壬基酚和炔雌醇的去除效果较差。

臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对检测出的5种EDCs都具有很好的去除效果,其中炔雌醇被完全去除,对双酚A、辛基酚和雌三醇去除率均在90%以上,对壬基酚也有80.6%的去除率。臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对5种EDCs的总去除率为92.8%。其中臭氧/陶瓷膜对EDCs的去除起主要作用,其对双酚A、辛基酚、壬基酚和雌三醇的去除率分别为87.0%、72.2%、47.8%和68.4%,活性炭单元将去除率分别提升至98.8%、93.3%、80.6%和90.4%。

### 2.3 对荧光性有机物的去除效果

鉴于荧光光谱能够识别饮用水中不同类型的有机物,实验采用三维荧光仪器识别水样中荧光性有机物的转化规律。图8为投加3 mg/L臭氧时组合

工艺进、出水三维荧光光谱。可见,原水荧光光谱 I、II 和 IV 区域荧光峰比较强,III 和 V 区域荧光峰较弱,这表明原水中蛋白质类和富里酸类物质的量较多。

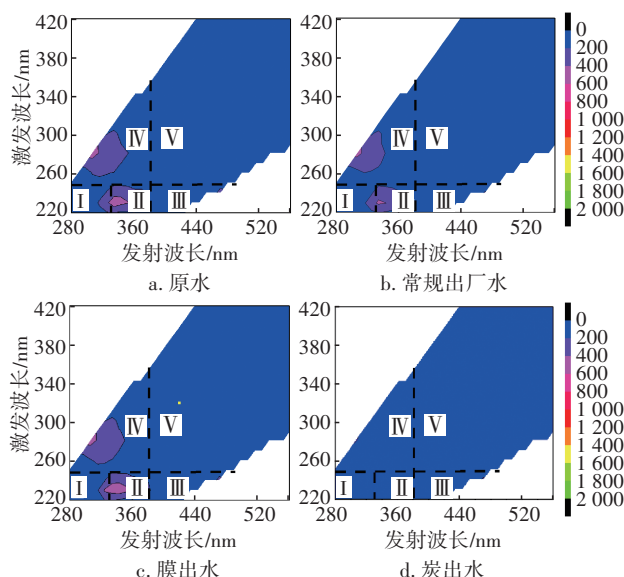


图8 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对荧光性有机物转化的影响

Fig.8 Effect of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on transformation of fluorescent organic matters

经臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理后,区域 I、II 和 IV 荧光峰强度虽有所减弱,但去除率不高。膜出水再经活性炭过滤后,炭出水中 I、II 和 IV 区域峰值有明显减弱,荧光谱无明显特征峰出现。

对三维荧光各区域进行积分计算,结果见图9。

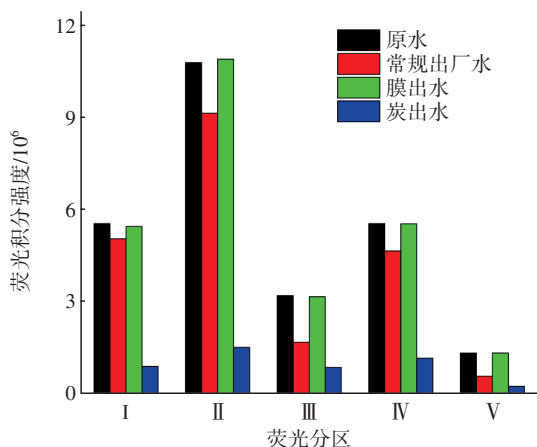


图9 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对荧光积分强度的影响

Fig.9 Influence of ozone/ceramic membrane and activated carbon process on fluorescence integral intensity

由图9可以发现,臭氧/陶瓷膜过滤对酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质、富里酸类物质、溶解性微生物产物和腐殖酸类物质的去除率分别为 1.77%、-1.01%、1.09%、0.12% 和 -0.24%。膜出水再经活性炭过滤后,对区域 I、II、III、IV 和 V 荧光类物质去除率分别为 83.2%、85.9%、72.2%、78.7% 和 80.2%。三维荧光各区域的积分结果表明,臭氧/陶瓷膜超滤对以上几类荧光性有机物的去除效果有限,而活性炭吸附作用是组合工艺去除荧光性有机物的关键步骤。

## 2.4 陶瓷膜污染模型及模拟方法

中试研究期间设备跨膜压差变化见图10。采用4种恒通量经典模型和5种恒通量复合模型,对中试期间陶瓷膜污染过程的实验数据( $P/P_0$ 与时间)进行了拟合,拟合结果见表4。9种模型拟合度参数表明,复合模型“滤饼层-标准堵塞”拟合效果最佳,其拟合误差SSE (12.29)是9种模型中最低的,对应  $R^2$  如表5所示。

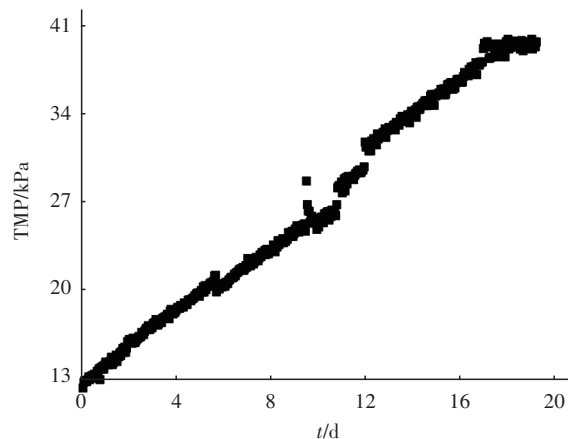


图10 中试期间陶瓷膜跨膜压差变化

Fig.10 Variation of TMP during pilot experiment

表4 陶瓷膜过滤实验数据9种模型拟合SSE值

Tab.4 Nine models fitting SSE values of ceramic membrane filtration experiment data

模 型		SSE
经典模型	滤饼层堵塞	21.90
	中间堵塞	21.18
	完全堵塞	194.9
	标准堵塞	22.26
复合模型	滤饼层-完全堵塞	379.2
	滤饼层-标准堵塞	12.29
	完全-标准堵塞	1 120.1
	中间-标准堵塞	14.1
滤饼层-中间堵塞		62.278 4

表5 中试期间陶瓷膜污染模拟模型系数

Tab.5 Simulation model coefficients of ceramic membrane fouling during pilot experiment

所选模型	拟合参数	$R^2$	SSE
滤饼层-标准堵塞	$K_c: 3.142 \times 10^5 \text{ s/m}^2$	0.984	12.29
	$K_s: 1.233 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$		

在该模型中,滤饼层堵塞和标准堵塞两者的贡献可通过比较拟合参数 $K_c/K_s$ 的比值获得,其 $K_c/K_s$ 为 $2.55 \times 10^2$ ,表明滤饼层堵塞污染是原水进行陶瓷膜过滤时膜污染形成的主要形式。

### 3 结论

① 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对浊度、色度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 和氨氮的去除率分别为99.8%、100%、72.9%和100%,远高于常规工艺的去除率。组合工艺出水中未检测到大肠菌群,表明臭氧能有效抑菌杀毒,保证水质安全。

② 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对PPCPs和EDCs类新兴污染物的去除率远优于现有的传统净水工艺。组合工艺对检测到的19种PPCPs的去除率约为82.2%,比传统净水工艺的去除率提高近一倍。组合工艺对检测到的5种EDCs的去除率为92.8%,也明显优于传统水厂处理工艺。

③ 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺对区域I、II、III、IV和V荧光类物质去除率分别为83.2%、85.9%、72.2%、78.7%和80.2%,去除率明显高于水厂的常规净水工艺,其中活性炭过滤是去除荧光类有机物的关键步骤。

④ 采用臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理水厂原水时,臭氧曝气能有效冲刷陶瓷膜表面,有效减缓陶瓷膜污染,保持比较高的膜通量。

实验结果表明,臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺能够直接处理水源水,其出水水质优良,一体化设备运行稳定,水质能够达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。

### 参考文献:

- [1] 郭建宁,陈磊,张锡辉,等. 臭氧/陶瓷膜对生物活性炭工艺性能和微生物群落结构影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 697-704.  
GUO Jianning, CHEN Lei, ZHANG Xihui, *et al.* Influence of ozone/ceramic membrane on performance and microbial community in biological activated carbon filtration [J]. China Environmental Science, 2014, 34(3): 697-704 (in Chinese).
- [2] GERRITY D, ARNOLD M, DICKENSON E, *et al.* Microbial community characterization of ozone-biofiltration systems in drinking water and potable reuse applications [J]. Water Research, 2018, 135: 207-219.
- [3] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Removal of ammonia from water by ozone microbubbles [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(1): 318-326.
- [4] HALIM A A, AZIZ H A, JOHARI M A M, *et al.* Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment [J]. Desalination, 2010, 262(1/3): 31-35.
- [5] 刘建广,张春阳,张晓健,等. 亚硝酸盐氮对臭氧氧化有机物的影响研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 84-87.  
LIU Jianguang, ZHANG Chunyang, ZHANG Xiaojian, *et al.* Impact of nitrite nitrogen on organic matter oxidation by ozone [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(3): 84-87 (in Chinese).

作者简介:侯琮语(1994—),男,河南许昌人,博士研究生,研究方向为优质饮用水处理理论和技术。

E-mail:hucy17@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2021-11-02

修回日期:2022-01-22

(编辑:孔红春)