

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.10.002

市政反渗透浓水高风险有机污染物特征与处理技术研究

张赫焱^{1,2}, 刘永泽^{1,2}, 张涛³

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 北京林业大学环境科学与工程学院 污染水体源控制与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心, 北京 100083; 3. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 随着反渗透工艺在高品质再生水生产中的广泛应用,反渗透浓水产量与日俱增。该类反渗透浓水含有大量难降解、生态毒性强的高风险有机污染物,亟须寻求绿色、高效的处理技术。系统总结和分析了市政反渗透浓水中高风险有机污染物的特征及现有技术的处理效果。目前,市政反渗透浓水中高风险有机污染物主要包括上游污水厂二级出水富集的难降解污染物、二级出水消毒产生的副产物及系统运行过程中投加的药剂。针对此类高风险有机污染物的控制,现有的常规处理方法(如物理、生物法)去除效果较差,高级氧化法对大部分有机污染物去除效果较佳,但存在产生较多的有毒中间产物、对卤代高风险有机污染物去除效果欠佳的不足;还原法可实现对卤代高风险有机物的高效脱卤,抑制其生态毒性。根据市政反渗透浓水水质的特征,提出了还原-氧化组合技术用于高风险有机污染物的控制与脱毒,以期为反渗透浓水的风险控制提供参考。

关键词: 反渗透浓水; 高风险有机污染物; 高级氧化技术; 还原技术; 还原-氧化组合技术

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2025)10-0011-08

High-risk Organic Pollutants of Reverse Osmosis Concentrate from Municipal Sewage Reclamation Treatment: Characteristics and Control Processes

ZHANG He-yao^{1,2}, LIU Yong-ze^{1,2}, ZHANG Tao³

(1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Engineering Research Center for Water Pollution Source Control & Eco-remediation, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: With the increasing application of reverse osmosis processes for producing high-quality reclaimed water, the volume of reverse osmosis concentrate (ROC) is growing. The ROC contains a large number of high-risk organic pollutants that are difficult to degrade and have significant ecological toxicity. Therefore, there is an urgent need to develop green and efficient treatment technologies for ROC. This study systematically reviews and analyzes the characteristics of high-risk organic pollutants in ROC from municipal sewage reclamation treatment and evaluates the effectiveness of existing treatment

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070014)

通信作者: 刘永泽 E-mail: liuyongze@bjfu.edu.cn

technologies. These pollutants can be categorized into three main groups: refractory pollutants enriched in the secondary effluent of wastewater treatment plants, disinfection byproducts generated during secondary effluent disinfection, and organic agents added during system operation. Conventional treatment methods (*e.g.*, physical and biological processes) have limited removal efficiencies for these high-risk organic pollutants. Advanced oxidation processes can efficiently remove most organic pollutants but often produce toxic intermediate products and have limited efficacy against halogenated high-risk organic pollutants. In contrast, reduction processes can efficiently dehalogenate for halogenated high-risk organics and reduce their ecotoxicity. Based on the characteristics of ROC, this study proposes a combined reduction-oxidation process for the control and detoxification of high-risk organic pollution. This integrated approach aims to provide a reference for risk management of reverse osmosis concentrate from municipal sewage reclamation treatment.

Key words: reverse osmosis concentrate; high-risk organic pollutants; advanced oxidation process; reduction process; combined oxidation-reduction process

目前,反渗透工艺广泛应用于海水淡化、废水处理和城市污水再生等领域,是用于工业利用、地下水回灌的高品质再生水生产的主要单元。其中,用于城市污水再生的反渗透工艺会产生10%~40%的反渗透浓水^[1]。此类反渗透浓水(以下简称市政反渗透浓水)水质指标差异较大、含盐量较高、成分较复杂,富集了大量难降解的高风险有机污染物(如具有较高急性毒性的杀虫剂、具有致畸效应的非氧化性杀菌剂及具有致癌效应的消毒副产物N-亚硝基二甲胺NDMA等)。

目前,市政反渗透浓水主要采用循环处理方式,活性炭吸附、电渗析等较为成熟的处理技术仅针对COD、TOC等常规水质指标实现控制,对毒性更强的微量高风险有机污染物的处理效果欠佳,高级氧化、还原方法能够有效改变高风险有机污染物的结构,降低其生态毒性,是市政反渗透浓水深度处理技术领域的热点和难点。

结合文献数据,系统总结了市政反渗透浓水中污染物特征与高风险有机污染物浓度水平,分析了不同处理技术对高风险有机污染物的处理效果与不足,最后提出了较为完善的针对高风险有机污染物控制的组合技术策略,以期为市政反渗透浓水生态毒性削减提供参考。

1 反渗透技术在污水再生领域的应用概况

反渗透工艺因其膜孔径小(0.1~1 nm),以及对无机离子、有机污染物与病原微生物截留效果好的特点而广泛应用于城市污水再生领域。北京、天

津、宁波等近20座城市污水处理厂应用反渗透及其组合工艺生产高品质再生水,用作周边工业企业生产用水、景观回用水等,产水量约 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。与此同时,市政反渗透浓水产量可达 $(5 \sim 20) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,其处置问题不容忽视。

市政反渗透浓水的处置方式包括中间处理、循环处理、厂外排放处理及直接排放处理^[2]。目前,我国市政反渗透浓水大多未经深度处理而直接排入附近城市污水处理厂或城市排水管道系统。然而,市政反渗透浓水的回流或排放会导致溶解性总固体(TDS)不断累积,给污水厂二级生物处理中微生物的生长带来严重影响或导致排水管道结垢;另一方面,难降解高风险有机污染物无法透过反渗透膜而富集,直接回流或排放带来的生态毒性风险隐患不容忽视。因此,在条件允许的情况下,应对市政反渗透浓水水质特征进行分析,针对高风险有机污染物采用绿色、高效的深度处理工艺。

2 市政反渗透浓水中有机污染物特征

2.1 总体特征

不同于海水淡化及工业企业废水的反渗透处理,市政反渗透浓水常规水质指标特点为:COD浓度偏低(50~146.6 mg/L),B/C为0.01~0.02,可生化性差,TN含量较高(10.2~90 mg/L),氯离子为256~1386 mg/L,pH为中性范围(6.9~8.16),TDS与电导率地域差别显著、波动范围大,具体数据^[3-5]如表1所示。此外,经三维荧光分析发现,反渗透浓水中含有大量类富里酸与海洋腐殖酸类物质^[3],不仅会

加重膜堵塞、膜污染,还会增加生态风险。

表 1 市政反渗透浓水水质指标
Tab.1 Quality index of reverse osmosis concentrate from municipal sewage reclamation treatment

水质指标	中国	澳大利亚	新加坡	美国	法国
COD/(mg·L ⁻¹)	50~80	150	60.0±5.0	25	143±10
TOC/(mg·L ⁻¹)			18.0±2.0	25.00±2.08	
总氮/(mg·L ⁻¹)	70~90	23	10±3		
氨氮/(mg·L ⁻¹)	2~4	4			
TDS/(mg·L ⁻¹)	1 700	13 980	1 129±40	2 950	
电导率/(mS·cm ⁻¹)	2.5~2.8	22	3.2±0.4	3.6	2.6±0.1
钠离子/(mg·L ⁻¹)		443.0	203±10	580.0±25.2	286±29
镁离子/(mg·L ⁻¹)		87.51	7.0±0.1	9.7±0.4	10.5±1.1
钾离子/(mg·L ⁻¹)		12.33	62±5	88.00±0.64	27.0±2.7
钙离子/(mg·L ⁻¹)		29.54	65±8	96.0±2.4	241±24
氯化物/(mg·L ⁻¹)	300~400	8 370	256±16	684.0±19.2	536±54
硫酸盐/(mg·L ⁻¹)			217±4	468.0±4.9	39.0±3.9
pH	8		6.9±0.2		8.2

2.2 高风险有机污染物特征

再生水厂反渗透设备单元一般以城市污水厂二级出水为进水水源,二级出水中富集的难生物降解污染物、前端消毒工艺产生的副产物以及反渗透系统运行过程中投加的药剂都对反渗透浓水中高风险有机污染物的组成作出了贡献^[6-9],具体见表 2。

表 2 市政反渗透浓水中高风险有机污染物情况汇总
Tab.2 Summary of high-risk organic pollutants in reverse osmosis concentrate from municipal sewage reclamation treatment

污染物来源	污染物种类	最大浓度
WWTP 二级出水富集	药物和个人护理品(PPCPs)	3.566 μg/L
	杀虫剂	41.1 ng/L
	内分泌干扰物	1.908 μg/L
二级出水消毒副产物	THMs	<300 μg/L
	NDMA	>20 ng/L
系统运行过程中投加的药剂	非氧化性杀菌剂	160 mg/L
	有机磷酸盐阻垢剂	3 mg/L

2.2.1 污水厂二级出水富集的难降解污染物

反渗透膜可有效截留污水厂二级出水中残留

的 PPCPs、杀虫剂、内分泌干扰物等难生物降解污染物,使市政反渗透浓水中含有的有机物和营养物质的浓度提高 2~7 倍^[5]。近年来,市政反渗透浓水中频繁检测出 PPCPs,包括抗癫痫类药物卡马西平(1.038~10.530 μg/L)、抗生素磺胺甲噁唑[(1.19±0.05) μg/L]、碘代造影剂碘普罗胺[(7±1) μg/L]、β 抑制剂阿替洛尔(1.028~3.200 μg/L)等^[6-7]。尽管 PPCPs 含量较低,但随着市政反渗透浓水的循环富集及其难降解特性,PPCPs 会在水中不断积累,若处理不完善,将给水环境与人体带来慢性毒性风险。

除人类用药外,杀虫剂也是市政反渗透浓水中频繁检出的污染物类型之一,如氟虫腈、吡虫啉等。尽管其含量低于 PPCPs 水平,但长期接触会对人类造成生育缺陷、神经系统及肺肝功能受损等多方面影响。内分泌干扰物同样是市政反渗透浓水中检出频率较高的污染物类型之一,会诱发癌症、发育缺陷等疾病。

此外,Ikehata 等^[6]在加利福尼亚州某污水处理厂反渗透浓水中检测到(65±8) ng/L 的全氟辛酸类物质(PFOA)、(114±98) ng/L 的全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)。PFOA 与 PFOS 是多种全氟和多氟烷基物质在环境和生物体内转化的最终产物,会诱发多种疾病如肝脏损伤、免疫性疾病等,具有一定致畸、致癌效应。尽管其浓度水平较低,但考虑到全氟类物质在人体内的半衰期长达数十年,其带来的慢性毒性风险不容小觑。

2.2.2 前端二级出水消毒产生的副产物

为抑制微生物繁殖、提高再生水水质稳定性、保护反渗透膜免受微生物及部分有机物的污染,污水厂二级出水进入再生水生产线时先进行氯消毒杀菌,由此导致反渗透浓水中经常检测出各类消毒副产物,如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAA)、卤乙腈(HANs)、溴酸盐及其他新型消毒副产物。目前,污水厂出水中已检测到 THMs(<300 μg/L)、NDMA(>20 ng/L)^[8]。考虑到 NDMA 是含氮消毒副产物中毒性最强的物质,具有较高的致癌、致畸和致突变毒性,尽管其浓度较其他 DBPs 处于较低水平,但长期暴露在较小剂量的 NDMA 环境中可能会增加肝癌风险,需加强警惕。

2.2.3 系统运行过程中投加的药剂

反渗透系统在运行过程中需要投加多种化学药剂以保证其正常运行,导致药剂大量富集在浓水

中,主要包括杀菌剂(NaClO)、清洗剂(EFM清洗剂,有效氯浓度为 900 mg/L)、阻垢剂(有机膦羧酸)、非氧化性杀菌剂(异噻唑啉酮)、还原剂(98%的 NaHSO_3)等。其中非氧化性杀菌剂异噻唑啉酮的组成之一甲基异噻唑啉酮(MIT)目前应用最广泛,具有广谱抑菌能力,对黑斑蟊虫胚胎和蝌蚪具有中等毒性,在 2.59 mg/L 浓度下暴露 96 h 后观察发现两种生物出现明显畸变,在 8.76 mg/L 浓度下暴露 96 h 后全部死亡^[10]。王婷等^[9]对某采用双膜法工艺再生水厂的调研表明,将异噻唑啉酮浓度提高至 150 mg/L 时,市政反渗透浓水中其浓度或将上升 $2\sim 4$ 倍,其带来的生态风险与处理措施还需进一步阐明。

3 市政反渗透浓水处理技术研究进展

3.1 物理及生物法的限制

针对反渗透浓水中的常规有机物污染物,物理法是较为常用的处理技术,包括基于膜技术的电渗析以及混凝、活性炭吸附等。电渗析法可高效去除反渗透浓水中的无机盐,混凝及活性炭吸附则可去除DOC($16.9\%\sim 91.8\%$)^[11]、COD(73.91%)^[12]以及TOC(92.23%)^[12],但是物理处理技术无法从结构上改变市政反渗透浓水中高风险有机污染物及其带来的风险。生物法虽然具有较高的TN去除率,但用于市政反渗透浓水处理时会导致生物活性降低、生长周期长、处理效果差。有研究人员利用潜流人工湿地处理市政反渗透浓水,实现了PPCPs、重金属与硝酸盐的同步去除^[13],但该技术受季节、光照强度及盐度的影响较大,无法实现高风险有机污染物的全面控制。因此,化学法及其组合工艺成为针对市政反渗透浓水中高风险有机污染物降解较为推荐的处理技术。

3.2 高级氧化法

目前,已有大量研究表明高级氧化法(AOPs)对废水中的PPCPs、异噻唑啉酮等有较好的降解效果,如单独使用臭氧可以对多种药物实现近 100% 的降解效率;芬顿法可以去除 80% 以上的常见药物^[14];电化学氧化可以实现异噻唑啉酮高达 89.86% 的去除^[15];UV/ H_2O_2 对11种药物的初始表观反应常数远高于 O_3 ,对市政反渗透浓水中常见药物可达到 90% 的去除率^[16];Pd/ TiO_2 能在可见光条件下于 30 min 内脱去溴代污染物中全部的溴原子^[17]。

然而,AOPs处理高风险有机污染物的研究较为

初步。Xu等^[18]研究发现,单独臭氧可以近乎完全降解市政反渗透浓水中的四环素,但对莠去津的降解率仅为 40% ,投加催化剂后可显著提高其降解率(达 90%)。在偏碱性溶液中,无机阴离子会消耗自由基,使臭氧催化氧化对污染物的降解效率大幅降低。同时,市政反渗透浓水中含有的卤素离子致使臭氧带来的溴酸盐毒性风险及其副产物毒性还需要进一步评估。采用电化学氧化法处理市政反渗透浓水中的咖啡因、萘普生与吉非罗齐, 2 h 后可以达到 92% 的去除率,但碘丙胺在 20 h 后仅降解 57% ^[19]。针对布洛芬、阿特拉津和避蚊胺等持久性痕量高风险有机污染物,电化学氧化法需要更长时间与更高的电荷才可以实现完全降解。UV/ TiO_2 可去除近 50% 的磺胺类药物克罗米通,对微量目标物降解速率快且有效减少中间产物的生成^[20]。同样,采用UV/ H_2O_2 法可有效控制卤代副产物的形成,但紫外灯的设备成本限制了其应用。利用可见光的光氧化技术是一种具有良好环保效益的绿色处理技术,在光催化剂(TiO_2 、 ZnO 等)的辅助下 60 min 内可降解 85% 以上的不可去除有机碳^[21],但针对市政反渗透浓水中高风险有机污染物的降解效果、途径与背景因素的干扰尚不清晰,还需要进一步讨论。

由此可以看出,高级氧化法是实现污染物去除与矿化的有效手段,用于处理市政反渗透浓水时对PPCPs均展现出较好的去除效果,如臭氧催化氧化、光催化氧化以及电化学氧化对PPCPs的降解率可分别达到 90% 、 85% 和 82% ,其中光催化氧化及电化学氧化法的反应速率优于臭氧催化氧化法。但是,pH的变化会使芬顿氧化产生水解沉淀现象,同样影响电化学氧化法的电极性能;高浓度的卤素离子不仅影响电化学氧化与臭氧催化氧化对污染物的降解速率,还会增加副产物带来的生态毒性风险。

由于AOPs需要投入更多的能耗才可以实现较高的去除率,因此AOPs的成本控制成为市政反渗透浓水处理领域不可忽视的一部分。在高级氧化过程中,大部分目标污染物被主要活性物种 $\cdot\text{OH}$ 氧化而达到去除效果,其降解符合二级动力学模型,表达式如下:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{\cdot\text{OH}} \int [\cdot\text{OH}] dt \quad (1)$$

式中: $k_{\cdot\text{OH}}$ 为目标污染物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数; C_t 与 C_0 分别为污染物的 t 时刻浓度与初始浓度,

mol/L; $[\cdot\text{OH}]$ 为 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度, mol/L; $\int[\cdot\text{OH}]dt$ 为 t 时刻 $\cdot\text{OH}$ 的暴露量, 在市政反渗透浓水背景组分捕获 $\cdot\text{OH}$ 速率一定的情况下, $\int[\cdot\text{OH}]dt$ 取决于 $\cdot\text{OH}$ 的产生量^[22]。

由式(1)可知, 较低浓度的高风险有机污染物

的去除率取决于 $\int[\cdot\text{OH}]dt$, 与其本身的污染物浓度无关。因此, 可以用单位浓度 $\cdot\text{OH}$ 生产成本来考察不同工艺的经济适用性。生产成本分析根据各项技术产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应过程与实际应用中必需的药剂, 按产生 1 mol 的 $\cdot\text{OH}$ 所需药剂及电耗成本进行计算, 结果^[7, 14, 16, 23-26]见表 3。

表 3 用于市政反渗透浓水处理的高级氧化技术特征

Tab.3 Characteristics of advanced oxidation process for treating reverse osmosis concentrate from municipal sewage reclamation treatment

处理技术		发展现状	应用分析	成本分析		
				反应过程	1 mol 的·OH所需药剂与能耗	·OH生产成本 ^a /(元·mol ⁻¹)
芬顿氧化		操作简单,费用低,反应副产物少;药剂投加量大,pH影响大,反应时间长,色度增大,铁盐易沉淀	对市政反渗透浓水中PPCPs的高效降解需大量药剂;浓水pH高致使铁盐水解沉淀	$\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^-+\cdot\text{OH}$	FeSO_4 为1 mol,费用约0.36元; H_2O_2 费用约0.16元;30%的HCl为0.08 mL,费用约0.02元	0.54
电化学氧化		电极材料多,氧化能力强,盐度高,有利于导电;电极材料易消耗、电流效率低、能耗高,pH影响大,中间产物多、有增加毒性的风险	对PPCPs的去除率可达82%,但反应时间长;浓水中含有的大量卤素离子可加速污染物降解,但易产生卤代副产物,增加毒性;电极性能受pH影响显著	$\text{H}_2\text{O}\rightarrow\cdot\text{OH}+\text{H}^++\text{e}^-$ $\text{OH}^-\rightarrow\cdot\text{OH}+\text{e}^-$	电极:1.97元,电费 ^a :1.12元	3.09
臭氧(催化)氧化		氧化能力强、矿化率高、脱色效果明显,对污染物进行非选择性氧化;臭氧利用率低,无机阴离子争夺·OH,易产生有毒副产物,反应时间长,投资高,催化剂回收难	对PPCPs的去除率可达90%,但反应时间比电化学氧化长;溴离子会生成溴酸盐而增加毒性风险;卤素离子、亚硝酸根等会消耗臭氧产生的·OH	$\text{O}_3+\text{OH}^-\rightarrow\text{HO}_2^-+\text{O}_2$ $\text{O}_3+\text{HO}_2^-\rightarrow\cdot\text{OH}+\text{O}_2^{2-}+\text{O}_2$ $\text{O}_3+\text{O}_2^{2-}\rightarrow\text{O}_3^{2-}+\text{O}_2$ $\text{O}_3^{2-}+\text{H}\rightarrow\text{HO}_3\cdot$ $\text{HO}_3\cdot\rightarrow\cdot\text{OH}+\text{O}_2$	O_2 为2.25 mol,费用为0.05元,电费 ^b 为0.79元	0.84
光催化氧化	可见光	对微量有机物降解效果好,适用于多种废水处理,绿色清洁;可见光利用率低,光生电子-空穴的分离速率低	对不可去除有机碳的去除率>85%;受无机盐的影响小,适用pH范围宽	$\text{ZnO}+h\nu\rightarrow\text{e}_{\text{cb}}^-+h\nu_{\text{b}}^+$ $h\nu_{\text{b}}^++\text{OH}^-\rightarrow\cdot\text{OH}$	ZnO^c :2.12 g,费用约0.19元	0.19
	UV	应用广泛、目标污染物去除率高、催化剂选择多;紫外光吸收范围较窄、单独使用UV效果较差,高去除率需长时间反应,催化剂难回收	反应速率比臭氧氧化快,对多种药物去除率高,副产物少	$\text{H}_2\text{O}_2+h\nu\rightarrow2\cdot\text{OH}$	H_2O_2 为50 mg,费用约0.08元;电费 ^d 为0.33元	0.41
注:工业药剂按市场平均价格计;电价按0.73元/(kW·h)计; ^a 指电极寿命为200 h(电极材料按市场价格计算)、电流密度为5 mA/cm ² 、电极有效面积为1 cm ² 条件下于2 000 s内产生400 μmol/L的·OH(电耗约0.01 W·h) ^[26] 折算计得电费; ^b 指按氧气100%转换率、臭氧发生器产量为10 kg/h、系统设备功率为150 kW计算的电费; ^c 指模拟北方12:00—14:00光强(2 mW/cm ²),由实验优化可得最佳效能为投加211.7 mg/L的ZnO于30 min内产生0.1 mol的·OH(即2.12 g/mol的·OH),更高的投量会增加成本但不会显著增加·OH产量; ^d 指20 W的UV灯照射30 min、H ₂ O ₂ 投加量为50 mg/L时降解0.022 mol/L盐酸林可霉素(LCM),根据文献需要等量·OH(·OH+LCM→TP) ^[26] ,即1 mol的·OH需电费0.33元; ^e 指生产成本未考虑设备、配套设施损耗及人工费用,仅为实际应用提供理论参考。						

由表 3 可以看出, 电化学氧化法的 $\cdot\text{OH}$ 生产成本最高 (3.09 元/mol), 其次是臭氧催化氧化法 (0.84 元/mol), 这是因为这两种方法在设备与电耗综合成本上高于其他 AOPs; 芬顿氧化与 UV 氧化成

本相近, 但值得注意的是, UV 高级氧化法的电耗较高, 且在实际应用中需考虑 UV 灯的寿命, 其成本将有所增加。根据国内外工程案例调研结果可知, UV/ H_2O_2 法与臭氧高级氧化法的成本近似, 分别为

0.07~0.20、0.09~0.19 元/m³^[27]。以 ZnO 为光催化剂的可见光氧化法因无需光源设备与电耗投入而成本最低,但由于工业应用案例较少,因此其成本由实验优化所得,未来在实际应用过程中还需考虑催化剂分离设备带来的附加成本。

由于反渗透浓水中的有机污染物组成复杂,AOPs 对卤代有机污染物的脱卤效果较差,且浓水中存在的 Br⁻、Cl⁻ 等卤素离子会加剧卤代硝基甲烷、NDMA 及溴酸盐的生成,增加了出水的毒性风险。因此,AOPs 与其他工艺组合是控制市政反渗透浓水处理出水毒性风险的新思路。

3.3 还原法

与氧化法相比,还原法具有反应快、还原剂来源广泛和可减缓二次污染等特点,能够有效实现废水中卤代有机物的脱卤降解。Sun 等^[28]发现在腐殖酸和 UV/I 体系下可降解 PFOS 并脱氟,但在产生水合电子的过程中碘离子有可能带来更强的毒性。电化学还原法可以有效降解 2,4-二氯苯酚并实现毒性削减^[29],但因能耗大及电极成本高而限制了其发展。目前,用于实际市政反渗透浓水处理的还原法应用较少。其中,值得借鉴的是零价金属还原法,该技术对地下水、废水中的卤代有机物等具有很好的降解作用,受盐度影响较小,在高浓度的氯离子与硝酸盐背景下对高风险有机污染物仍具有较好的去除效果^[30]。Tso 等^[31]发现 30 min 内零价铁对溴代阻燃剂六溴环十二烷(HBCD)的降解率超过 90%,且生成的溴代中间产物较少。纳米零价铁还可以有效地用于四氯化碳的还原脱氯,具有 pH 自缓冲能力和持续的高活性^[32]。零价金属的还原电位更低,具有很强的还原性,在碱性条件下可以实现吡虫啉的完全降解^[30]。可以看出,零价金属可以在更宽的范围内对污染物进行还原降解,且在氯离子、硝酸盐存在背景下依然表现出较好的还原效果。

4 市政反渗透浓水生态毒性风险控制策略

根据上述市政反渗透浓水处理技术的研究进展,金属催化臭氧氧化和光催化氧化所需催化剂易于制造和经久耐用,无需另加其他药剂,对 PPCPs 具有较好的矿化去除效果,是未来较有发展前途的技术,但需要根据实际水质情况选择经济适用的技术。还原法中零价金属法具有材料易得、经济且高效的特点,不仅对常见药物具有较好的去除效果,

还可以实现卤代高风险有机物的脱卤脱毒,降低副产物带来的毒性风险。考虑到反渗透浓水中含有多种卤代有机污染物,不仅难以被氧化而且部分氧化产物带来毒性增加风险,还原-氧化组合工艺有望实现其对高风险有机污染物的全面降解与生态毒性风险控制。例如,碘帕醇在直接氧化后部分生成具有高毒性的碘代消毒副产物^[27],但采用先还原后氧化的处理顺序可保证高效脱碘后更多产物转化为无害的碘酸根。市政反渗透浓水处理策略如图 1 所示,组合工艺可置于现有市政反渗透浓水处理设施后端,处理水回流至上游污水厂二级处理设施前端,实际应用时需根据进水条件及出水标准进行调整。

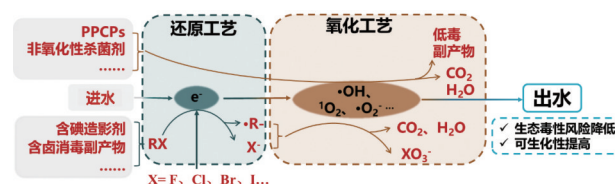


图1 市政反渗透浓水处理策略

Fig.1 Management strategy of reverse osmosis concentrate from municipal sewage reclamation treatment

5 结语

市政污水反渗透浓水中包含多种高风险有机污染物,含量水平在 μg/L 级,并有多种新污染物未阐明其含量水平,对环境具有潜在的生态毒性风险。目前,物理法与生化法可有效降低反渗透浓水的 COD、营养盐含量,但对高风险有机污染物的降解脱毒仍需化学法进行处理。还原法可以实现对反渗透浓水中高风险卤代有机污染物的有效脱卤及其副产物的控制,高级氧化法对新污染物有较强的去除与矿化效果。考虑到反渗透浓水有机污染物特征,还原-氧化组合工艺可用作以城市污水为水源的反渗透浓水的深度处理单元,实现对高风险有机污染物的降解及生态毒性控制。

参考文献:

- [1] 孙迎雪, 胡洪营, 汤芳, 等. 城市污水再生处理反渗透系统 RO 浓水的水质特征[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(1): 72-79.
SUN Yingxue, HU Hongying, TANG Fang, et al. Water quality characteristics of RO concentrate produced during municipal wastewater reclamation

- reverse osmosis (mWRRO) process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38 (1): 72-79 (in Chinese).
- [2] 孙迎雪, 胡洪营, 高岳, 等. 城市污水再生处理反渗透系统RO浓水处理方式分析[J]. *给水排水*, 2014, 40(7):36-42.
- SUN Yingxue, HU Hongying, GAO Yue, *et al.* Investigation of treatment pattern for concentrated wastewater from the municipal wastewater reclamation reverse osmosis system [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(7):36-42 (in Chinese).
- [3] 赵伦楷. 臭氧紫外联合反硝化生物滤池处理城市再生水厂反渗透浓水效能研究[D]. 北京:北京林业大学, 2018.
- ZHAO Lunkai. Degradation Efficiency of Organic Compounds in Reverse Osmosis Concentrate Produced in Water Reclamation Plants by O₃/UV Combined with Denitrification Biological Filter [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018 (in Chinese).
- [4] ZHANG X Y, LIU Y. Reverse osmosis concentrate: an essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421:127773.
- [5] DENG H. Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717:137150.
- [6] IKEHATA K, ZHAO Y Y, KULKARNI H V, *et al.* Water recovery from advanced water purification facility reverse osmosis concentrate by photobiological treatment followed by secondary reverse osmosis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (15): 8588-8595.
- [7] KING J F, SZCZUKA A, ZHANG Z, *et al.* Efficacy of ozone for removal of pesticides, metals and indicator virus from reverse osmosis concentrates generated during potable reuse of municipal wastewaters [J]. *Water Research*, 2020, 176:115744.
- [8] XIAO R, OU T, DING S K, *et al.* Disinfection by-products as environmental contaminants of emerging concern: a review on their occurrence, fate and removal in the urban water cycle [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(1): 19-46.
- [9] 王婷, 吴乾元, 王文龙, 等. 紫外线/氯高级氧化降解甲基异噻唑啉酮[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 21-26.
- WANG Ting, WU Qianyan, WANG Wenlong, *et al.* Degradation of methylisothiazolinone by ultraviolet/chlorine advanced oxidation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11 (1): 21-26 (in Chinese).
- [10] 付旭锋, 李圆圆, 苏红巧, 等. 异噻唑啉酮类杀菌剂对黑斑蛙胚胎和蝌蚪的急性毒性[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(6):1097-1103.
- FU Xufeng, LI Yuanyuan, SU Hongqiao, *et al.* Acute toxicity of isothiazolinone biocides to pelophylax nigromaculatus embryos and tadpoles [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(6):1097-1103 (in Chinese).
- [11] SUN Y X, YANG Z, YE T, *et al.* Evaluation of the treatment of reverse osmosis concentrates from municipal wastewater reclamation by coagulation and granular activated carbon adsorption [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13):13543-13553.
- [12] HUANG X H, CHEN Q L, XIN P, *et al.* Discussion on factors affecting the removal of organic pollutants in reverse osmosis concentrated water of landfill leachate [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 310(4):042022.
- [13] PRASSE C, WENK J, JASPER J T, *et al.* Co-occurrence of photochemical and microbiological transformation processes in open-water unit process wetlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24):14136-14145.
- [14] GUO J T, ZHANG Y H, LI J J, *et al.* Molecular oxygen activation by citric acid boosted pyrite-photo-Fenton process for degradation of PPCPs in water [J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 607.
- [15] SHANG X M, CUI T Y, XIAO Z H, *et al.* Electrochemical oxidation degradation of fungicide 5-chloro-2-methyl-4-isothiazoline-3-one(CMIT) in brine of reverse osmosis by a novel Ti/CB@MXene anode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121763.
- [16] AFONSO-OLIVARES C, FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ C, OJEDA-GONZÁLEZ R J, *et al.* Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 329:130-138.
- [17] 刘怡璇, 林跃朝, 马伟芳. 可见光催化降解水中卤代

- 有机污染物的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(z1):571-579.
- LIU Yixuan, LIN Yuechao, MA Weifang. Research progress on degradation of halogenated organic contaminants in water by visible light photocatalysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41 (z1): 571-579 (in Chinese).
- [18] XU X Y, XIA Z L, LI L S, *et al.* Catalytic ozonation of organics in reverse osmosis concentrate with catalysts based on activated carbon [J]. Molecules, 2019, 24 (23):4365.
- [19] EVERSLOH C L, HENNING N, SCHULZ M, *et al.* Electrochemical treatment of iopromide under conditions of reverse osmosis concentrates—elucidation of the degradation pathway [J]. Water Research, 2014, 48: 237-246.
- [20] XIANG Q, FUKAHORI S, YAMASHITA N, *et al.* Removal of crotamiton from reverse osmosis concentrate by a TiO₂/zeolite composite sheet[J]. Applied Sciences, 2017, 7(8):778.
- [21] BIRBEN N C, BEKBOLET M. Role of emerging contaminants on solar photocatalytic treatment of organic matter in reverse osmosis concentrate [J]. Catalysis Today, 2019, 326:101-107.
- [22] 刘永泽. 高级氧化过程中·OH和SO₄·⁻定量分析及溴代副产物生成规律研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
- LIU Yongze. Research on ·OH and SO₄·⁻ Quantitative Determination and Brominated By-products Formation in Advanced Oxidation Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [23] 孙准天, 滕巧丽. Fenton试剂处理反渗透浓水的实验研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(10):84-88.
- SUN Zhuntian, TENG Qiaoli. Disposal of reverse osmosis membrane concentrate by Fenton reaction [J]. Environmental Science and Management, 2017, 42(10): 84-88 (in Chinese).
- [24] CHEN Y W, LI S, HU J Y. Photoelectrocatalytic degradation of organics and formation of disinfection byproducts in reverse osmosis concentrate [J]. Water Research, 2020, 168:115105.
- [25] SCHOLES R C, KING J F, MITCH W A, *et al.* Transformation of trace organic contaminants from reverse osmosis concentrate by open-water unit-process wetlands with and without ozone pretreatment [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (24): 16176-16185.
- [26] 王婷婷, 任刚, 关健聪, 等. UV/H₂O₂对盐酸林可霉素的光催化降解及生物毒性分析[J]. 环境化学, 2023, 42(7):2403-2410.
- WANG Tingting, REN Gang, GUAN Jiancong, *et al.* Photocatalytic degradation and biotoxicity evaluation of lincomycin hydrochloride by the UV/H₂O₂ process [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7): 2403-2410 (in Chinese).
- [27] 谭国英. 电化学水氧化反应的机理探究与高选择性催化材料设计合成[D]. 北京:北京化工大学, 2023.
- TAN Guoying. Study on Electrochemical Water Oxidation Reaction Mechanism and Design and Synthesis of Highly Selective Catalytic Materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023(in Chinese).
- [28] SUN Z Y, ZHANG C J, CHEN P, *et al.* Impact of humic acid on the photoreductive degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by UV/Iodide process [J]. Water Research, 2017, 127:50-58.
- [29] 刘安迪, 石秋俊, 符远航, 等. Pd-MWCNTs-泡沫镍电极对2,4-二氯苯酚的电催化加氢脱氯研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(10):3976-3984.
- LIU Andi, SHI QiuJun, FU Yuanhang, *et al.* Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd-MWCNTs-foam nickel electrode [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41 (10): 3976-3984 (in Chinese).
- [30] NIDHEESH P V, KHATRI J, SINGH T S A, *et al.* Review of zero-valent aluminum based water and wastewater treatment methods [J]. Chemosphere, 2018, 200:621-631.
- [31] TSO C P, SHIH Y H. The transformation of hexabromocyclododecane using zerovalent iron nanoparticle aggregates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 277:76-83.
- [32] HUO Y C, LI W W, MIN D, *et al.* Zero-valent iron nanoparticles with sustained high reductive activity for carbon tetrachloride dichlorination [J]. RSC Advances, 2015, 5(67):54497-54504.

作者简介:张赫垚(1998-),女,北京人,硕士研究生,
主要研究方向为污水深度处理与资源化。

E-mail:zhangheyaoto@163.com

收稿日期:2023-06-19

修回日期:2023-08-07

(编辑:丁彩娟)