

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 15. 010

臭氧/锰催化陶瓷膜-BAC工艺强化新污染物去除

董亚文¹, 李燕君¹, 孙晓思¹, 李珮瑜¹, 王延益¹, 杨 锴²,
唐升引¹, 张锡辉¹

(1. 清华大学深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 广东省产业装备制造集团有限公司, 广东 广州 510275)

摘要: 为强化去除饮用水中新污染物(ECs),开展了规模为96 m³/d的原位臭氧/锰催化陶瓷膜-生物活性炭(O₃/CCM-BAC)工艺中试,探究对ECs的去除性能和机制。结果显示,在水厂原水中检出的药品及个人护理产品(PPCPs)和内分泌干扰物(EDCs)浓度分别高达313.27和25.12 ng/L,存在高生态风险。而水厂原O₃-BAC工艺未能有效降低ECs的高生态风险。O₃/CCM-BAC工艺可强化去除原水中的PPCPs和EDCs,去除率分别高达97.64%和94.86%,显著削减了ECs的相关生态风险。O₃/CCM-BAC工艺对ECs的高效强化去除主要归因于:锰催化陶瓷膜高效催化原位臭氧氧化有机物;相较于原水中的溶解性有机物,ECs的低O/C值与更不饱和分子特性使其更易被氧化去除。

关键词: 锰催化陶瓷膜; 原位臭氧氧化; 生物活性炭; 饮用水处理; 新污染物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)15-0068-07

Enhanced Removal of Emerging Contaminants in Drinking Water Using O₃/CCM-BAC Process

DONG Ya-wen¹, LI Yan-jun¹, SUN Xiao-si¹, LI Pei-yu¹, WANG Yan-yi¹,
YANG Kai², TANG Sheng-yin¹, ZHANG Xi-hui¹

(1. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, China; 2. Guangdong Guangye Equipment Manufacturing Group Co. Ltd., Guangzhou 510275, China)

Abstract: To enhance the removal of emerging contaminants (ECs) in drinking water, the in-situ ozonation/manganese-doped catalytic ceramic membrane-biological activated carbon (O₃/CCM-BAC) process was applied for a pilot-scale (96 m³/d) drinking water treatment. The removal performance and mechanism of ECs in this process were systematically analyzed. The results indicated that the concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in the raw water reached to 313.27 ng/L and 25.12 ng/L, respectively, posing high ecological risks. However, the plant's conventional O₃-BAC process exhibited limited effectiveness in reducing these risks. In contrast, the O₃/CCM-BAC process significantly improved the removal efficiencies of PPCPs and EDCs, achieving removal rates of 97.64% and 94.86%, respectively, thereby largely reducing the ecological risks associated with ECs. The enhanced removal of ECs by the O₃/CCM-

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2022B0111130001)

通信作者: 唐升引 E-mail: tangsy17@tsinghua.org.cn

BAC process was primarily attributed to the efficient in-situ ozonation of organic matter catalyzed by the manganese-doped ceramic membrane; and compared to dissolved organic matter in raw water, the lower O/C ratios and more unsaturated molecular structures of ECs make them more susceptible to remove.

Key words: manganese-doped catalytic ceramic membrane; in-situ ozonation; biological activated carbon; drinking water treatment; emerging contaminants

近年来,多种新污染物(ECs)在自然水体中被频繁检出,包括药品及个人护理产品(PPCPs)和内分泌干扰物(EDCs)等^[1]。饮用水中残存的痕量ECs正严重威胁着生态环境和人类健康,ECs的高效去除备受关[2]。传统饮用水处理工艺无法有效地去除水中ECs,臭氧-活性炭、膜分离、生物活性炭(BAC)等饮用水深度处理技术被寄希望于强化水中ECs去除。基于臭氧的高级氧化工艺能够将ECs氧化分解为更小的分子,从而实现ECs的有效去除,然而臭氧氧化存在选择性,即使在高臭氧投加量下,单一臭氧氧化工艺对ECs的去除效果仍旧有限^[3]。单一超滤膜分离技术也无法有效去除饮用水中的小分子PPCPs和EDCs,膜污染更是不容忽视的问题^[4]。BAC能够有效去除PPCPs和EDCs,但其吸附容量有限,长期高效稳定运行性能仍待考究。

臭氧/陶瓷膜-生物活性炭组合工艺可克服单一臭氧氧化、膜分离及BAC工艺在实际应用中的诸多不足。然而传统三氧化二铝陶瓷膜对臭氧的催化性能有限,并不能有效克服单一臭氧氧化对ECs的选择性氧化弊端。锰掺杂催化陶瓷膜可以有效催化臭氧氧化,从而强化水中ECs去除^[5]。原位臭氧/锰催化陶瓷膜-生物活性炭(O₃/CCM-BAC)组合工艺可作为强化去除ECs的有效策略。首先,锰催化陶瓷膜表面和纳米膜孔内负载的锰氧化物催化剂可在膜过滤过程中原位高效催化臭氧分解为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性氧物种,催化陶瓷膜的纳米孔道可同时发挥限域作用,提高活性氧物种与有机污染物的反应效率,从而强化去除臭氧惰性ECs,并同时有效控制膜污染^[6]。其次,BAC能够进一步去除残留的ECs,保障饮用水安全。然而,将O₃/CCM-BAC组合工艺应用于实际饮用水处理的中试研究鲜见报道。为此,将该组合工艺应用于中试规模的实际饮用水处理中,探究了其对PPCPs和EDCs的去除性能,评估了PPCPs和EDCs的生态风险,并对ECs的去除机制进行解析,旨在为O₃/CCM-BAC工

艺在饮用水处理中的推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 中试工艺

中试于粤港澳大湾区某水厂进行,工艺流程见图1,中试规模为96 m³/d。水厂原水由进水泵泵入管式静态混合器,通过投加2.0 mg/L聚合氯化铝(PAC)混凝剂进行混凝沉淀预处理,以降低进水浊度,然后进入O₃/CCM单元。O₃/CCM单元采用掺杂锰氧化物(Al₂O₃掺杂2% Mn₂O₃)的催化陶瓷膜,催化膜层中元素O、Al、Mn的原子比分别为48.66%、50.57%、0.77%,平均孔径约为100 nm^[7]。臭氧曝气装置安装在锰催化膜组件底部,以实现臭氧与催化膜最大限度的接触,确保催化膜原位催化臭氧氧化的有利反应条件,臭氧接触时间约为2.5 h。以80 L/(m²·h)的恒通量进行膜过滤。膜出水进入下向流BAC滤池,BAC滤池的滤速约为10 m/h,水力停留时间(HRT)为12 min,其出水汇入清水池。

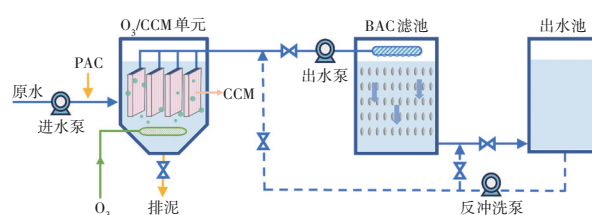


图1 O₃/CCM-BAC工艺中试流程

Fig.1 Schematic of O₃/CCM-BAC pilot-scale setup

通过探究原位臭氧投加量对O₃/CCM-BAC工艺净水性能的影响,确定O₃/CCM-BAC工艺长期运行的最佳臭氧投加量。具体而言,在膜通量为80 L/(m²·h)、滤池HRT为12 min条件下,设定臭氧投加量为0、2、3、5 mg/L,根据有机物(UV₂₅₄和COD_{Mn})的最佳去除率和膜污染最佳控制率(ΔTMP 最小)综合确定最佳臭氧投加量为3 mg/L。最终O₃/CCM-BAC工艺在最佳臭氧投加量条件下连续稳定运行,并监测原水、O₃/CCM和BAC出水中COD_{Mn}、锰、铝、PPCPs及EDCs等,探究该工艺对ECs的强化去除效果。

1.2 PPCPs 和 EDCs 分析方法

水样中的 PPCPs 和 EDCs 首先采用固相萃取进行预浓缩后,使用高效液相色谱联用仪(LC-MS/MS 8050,岛津)对其含量进行检测,测试细节可参考文献[8-9]。通过计算水中 PPCPs 和 EDCs 的生态风险熵(RQ),对其生态环境风险进行评估。ECs 的 RQ 值由计算水中 ECs 实际检测浓度与预测无效应浓度(PNEC)的比率得到^[10]。ECs 的 O/C、H/C、C=C 双键数量[(DBE-O)/C]、芳香性指数(AI)及氧化还原状态(NOSC)根据各 ECs 的分子式计算得到^[7,11]。

2 结果与讨论

2.1 O₃/CCM-BAC 工艺对常规污染物的去除效果

在最佳臭氧投加量条件下,稳定运行的 O₃/CCM-BAC 工艺对原水中的常规污染物表现出了良好的去除性能,可确保出水的各项水质指标稳定达到国家和地方标准。其中,原水 COD_{Mn} 平均浓度为 3.31 mg/L, O₃/CCM 单元可将其去除 52.31%, BAC 滤池则可将其去除率进一步提高至 69.92%。相比之下,水厂原工艺对 COD_{Mn} 的去除率较低(61.76%)。可见, O₃/CCM-BAC 工艺具备更强的有机物去除能力,这得益于锰催化陶瓷膜对原位臭氧的强化催化氧化作用^[7]。原水中锰和铝的平均浓度分别为 0.055 和 0.12 mg/L,经 O₃/CCM-BAC 工艺处理后,其浓度分别始终低于 0.01 和 0.03 mg/L,可稳定达标。这表明锰催化陶瓷膜在实际饮用水处理中未发生明显的金属离子泄漏,具备较好的安全稳定性。

2.2 O₃/CCM-BAC 工艺对 ECs 的去除效果

2.2.1 对 PPCPs 的去除效果

O₃/CCM-BAC 工艺稳定运行期间,在原水中共检出了 28 种 PPCPs,总浓度达 313.27 ng/L,如图 2(a) 所示。其中,咖啡因检出浓度最高(43.25 ng/L);其次,磺胺甲恶唑、林可霉素和舒必利的浓度分别高达 36.82、33.49 和 32.63 ng/L,避蚊胺和茶碱浓度分别达到 26.52 和 26.35 ng/L;美托洛尔、四环素、氧氟沙星和红霉素的浓度也均高于 10 ng/L。抗生素类药物几乎占了高浓度 PPCPs 种类的一半。咖啡因和茶碱除了作为中枢神经系统兴奋剂药物,还广泛存在于茶、咖啡等饮品中,这两者的浓度高可能与人类相关食物的高摄入量相关。舒必利和美托洛尔分别是典型的抗抑郁药和治疗心血管疾病药物,而传统 A²O 污水处理厂对其去除效果甚微,它们的高

浓度源自其持久性和难降解性,导致在水中中长期累积。避蚊胺作为一种杀虫剂,被广泛用于防蚊等人类日常活动中,导致其在水中的检测浓度较高。

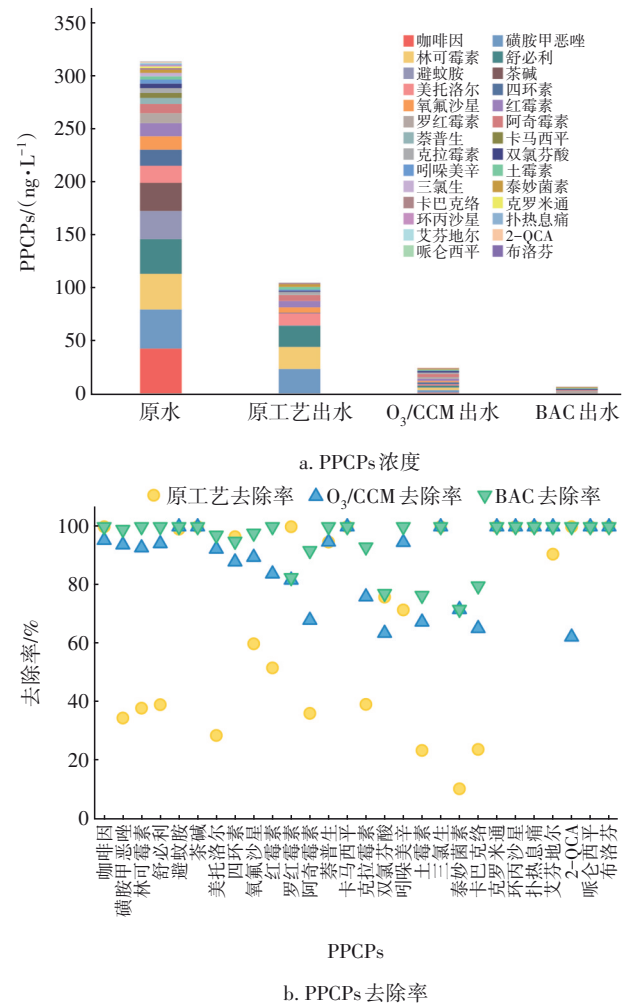


图 2 O₃/CCM-BAC 工艺对 PPCPs 的去除效果

Fig.2 Removal of PPCPs by O₃/CCM-BAC process

经水厂原工艺处理后,出厂水中仍有 17 种 PPCPs 被检出,PPCPs 总浓度降至 105.17 ng/L。相较于原水,原工艺对 PPCPs 的总去除率仅为 66.43%,出厂水的 PPCPs 浓度仍高于 10 ng/L 的安全限值。显然,原工艺对 ECs 的去除能力有限,未能保障饮用水的 PPCPs 安全。原工艺对原水中高浓度 PPCPs 的去除性能也相差甚远。例如,原工艺对咖啡因、茶碱和避蚊胺的去除率接近 100%,但对美托洛尔、磺胺甲恶唑、林可霉素和舒必利的去除率低于 40%,如图 2(b) 所示。

O₃/CCM-BAC 工艺可显著强化原水中 PPCPs 的去除, O₃/CCM 和 BAC 出水中的 PPCPs 总浓度分别降至 25.35 和 7.39 ng/L,去除率分别达到了 91.91%

和97.64%。显然, $O_3/CCM-BAC$ 工艺可成功将水中 PPCPs 总浓度降至安全限值以下, 可更好地保障饮用水 PPCPs 安全。 O_3/CCM 单元在强化 PPCPs 去除中发挥了关键作用。原水中高浓度的避蚊胺和茶碱在 O_3/CCM 单元被近 100% 去除, 其他高浓度 PPCPs 的去除率也提高至 83% 以上。在原工艺的单一臭氧氧化反应中, 臭氧分子可与 PPCPs 发生反应, 但作为一种高选择性的亲电氧化剂, 臭氧会优先与富含不饱和键的含氮有机化合物反应^[11]。虽然臭氧在天然水体中无需额外活化就能产生 $\cdot OH$, 但转化率较低, 且容易被水中阴离子和天然有机物竞争消耗, 使得在原工艺的单一臭氧体系中 $\cdot OH$ 对有机 ECs 的氧化作用有限, PPCPs 总去除率不高。相较于原工艺的单一臭氧氧化, 催化陶瓷膜在 $O_3/CCM-BAC$ 工艺中不仅起到物理分离作用, 还是高级氧化反应的高效催化剂。 O_3/CCM 单元中锰催化膜可高效催化臭氧生成 $\cdot OH$ 等活性氧物种, $\cdot OH$ 可非选择性地与有机物发生反应, 其反应速率显著高于臭氧氧化。其次, 均匀负载锰氧化物催化剂的催化膜孔作为纳米反应器, 可通过限域效应强化 $\cdot OH$ 与 ECs 反应, 提高 $\cdot OH$ 实际利用率。因此, 仅单独 O_3/CCM 单元对 PPCPs 的去除率就远高于水厂原工艺。原水经 O_3/CCM 单元处理后, BAC 单元进水 PPCPs 浓度已处于较低水平。虽然 BAC 单元对 PPCPs 总去除率的贡献仅有 5.73%, 但仍有 7 种 PPCPs 被近 100% 去除, 其对 PPCPs 的最低去除率也提高到了 71.67% (泰妙菌素)。原水中所有高浓度 PPCPs 均在 BAC 单元被降至 1.0 ng/L 以下。类似于水厂原 O_3-BAC 工艺, 吸附和生物降解是 BAC 单元强化 PPCPs 去除的主要途径。

2.2.2 对 EDCs 的去除效果

对原水中 3 种典型的酚类化合物(双酚 A、辛基酚和壬基酚)和 4 种雌激素(雌酮、雌二醇、雌三醇和炔雌醇)进行检测发现, 这 7 种 EDCs 在原水中均被检出, 总浓度达到 25.12 ng/L, 如图 3(a) 所示。7 种 EDCs 中, 双酚 A 的浓度最高(12.96 ng/L), 占原水中 EDCs 总浓度的 51.57%; 壬基酚和辛基酚次之, 其浓度分别为 7.69 和 3.44 ng/L。双酚 A 常用于生产聚碳酸酯树脂, 然后用于制造瓶子、玩具、容器和管道等, 而烷基酚是家用和工业使用的表面活性剂的主要生物降解产物。这些酚类化合物在水体中有较强持久性, 此类 EDCs 在原水中的高浓度分布可能

与水源的相关污染有关。相比之下, 原水中检测到的雌激素类 EDCs 浓度较低, 均低于 1.0 ng/L。

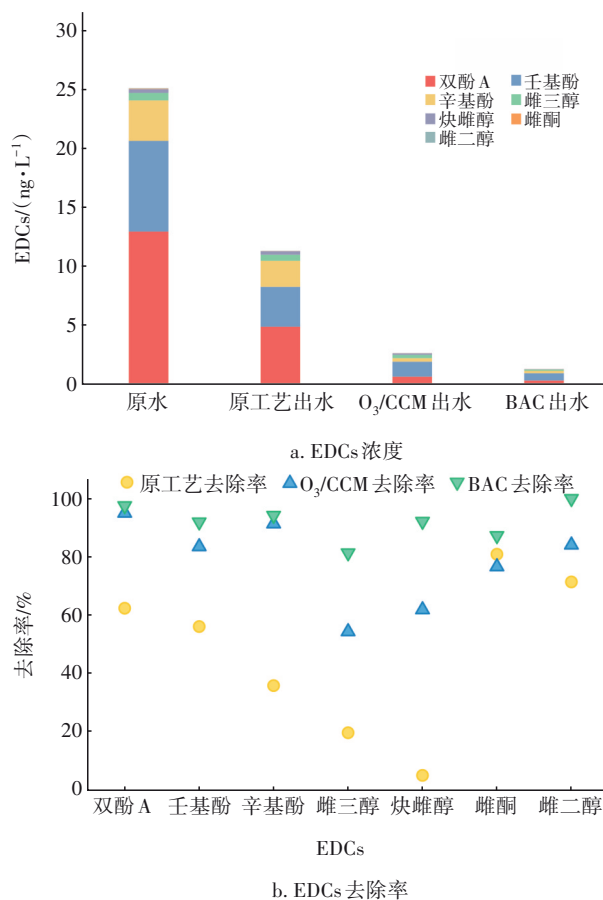


图3 $O_3/CCM-BAC$ 工艺对 EDCs 的去除效果

Fig.3 Removal of EDCs by $O_3/CCM-BAC$ process

原工艺出水中 EDCs 总浓度降至 11.32 ng/L, 去除率仅为 54.95%。显然, 水厂原工艺对 EDCs 的去除效果有限。相比之下, $O_3/CCM-BAC$ 工艺对 EDCs 的去除效果明显增强。 O_3/CCM 出水中 EDCs 浓度降低到 2.64 ng/L, 经 BAC 单元处理后进一步降低至 1.29 ng/L, 总去除率达到 94.86%。 $O_3/CCM-BAC$ 工艺对原水中检出的 3 种高浓度 EDCs 的去除率均在 90% 以上。与 PPCPs 去除类似, O_3/CCM 单元对去除 EDCs 发挥主要作用。另外, 研究中所有 EDCs 都含有带酚基的芳香环, 虽然臭氧针对此类结构和官能团具有选择氧化性, 但锰催化陶瓷膜原位催化的臭氧氧化反应对 EDCs 的去除能力更强。 BAC 单元对雌激素类 EDCs 具备较好的强化吸附去除效果。

2.2.3 新污染物生态风险

对水中 PPCPs 的生态风险熵进行计算评估发现, 原水中共有 8 种 PPCPs 暴露出不同程度的生态

风险(见图4)。其中,磺胺甲恶唑的生态风险熵为 1.36,超出了高风险限值(风险熵>1.0),具备高风险;氧氟沙星、红霉素及四环素的风险熵介于 0.1~1.0 之间,呈现中风险;克拉霉素、三氯生、阿奇霉素及土霉素的风险熵介于 0.01~0.1 之间,具备低风险。由于原工艺对 PPCPs 的去除效果有限,原工艺出水中存在生态风险的 PPCPs 仍有 6 种,分别为具备中风险的磺胺甲恶唑、氧氟沙星和红霉素,以及具有低风险的克拉霉素、阿奇霉素及土霉素。O₃/CCM-BAC 工艺对 PPCPs 具有强化去除效果,O₃/CCM 及 BAC 出水中均无高风险和中风险 PPCPs 检出。BAC 出水中仅有氧氟沙星和磺胺甲恶唑两种 PPCPs 呈现低风险,其余 PPCPs 均无生态风险。

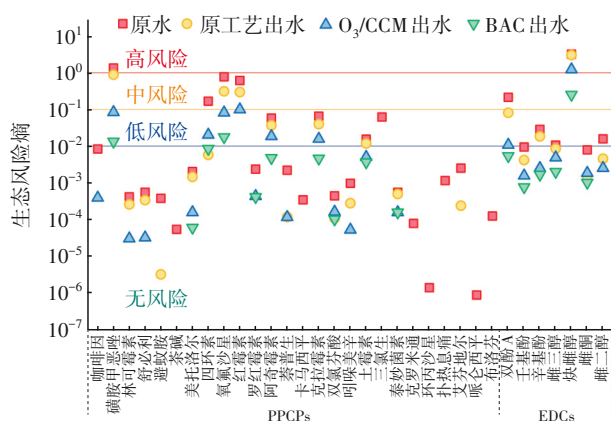


图 4 PPCPs 和 EDCs 的生态风险

Fig.4 Ecological risks of PPCPs and EDCs

原水中检出的 EDCs 有 5 种存在生态风险,雌激素类物质均呈现出“浓度低但有风险”的特征。其中,炔雌醇的生态风险熵为 3.25,具有高生态风险,尽管炔雌醇在原水中的浓度仅有 0.33 ng/L,明显低于其他 EDCs 浓度,但炔雌醇的预测无效应浓度值仅有 0.1,致使炔雌醇在原水中暴露出最高水平的高生态风险^[9]。原水中双酚 A 的风险熵为 0.22,具有中风险;辛基酚、雌二醇及雌三醇具有低风险。水厂原工艺并未有效地降低炔雌醇的高风险,将双酚 A 降至低风险,但辛基酚仍为低风险,而雌二醇和雌三醇被去除至无风险浓度。虽然 O₃/CCM 单元也并未将炔雌醇高风险降低,但 BAC 出水中炔雌醇被成功地降至中风险。此外,除双酚 A 在 O₃/CCM 出水中被检出低风险外,其余 5 种 EDCs 在 O₃/CCM 和 BAC 出水中均被去除至无生态风险水平。显然,相较于水厂原工艺,O₃/CCM-BAC 工艺可高效地降低水中 PPCPs 和 EDCs 的检出浓度,显著削减 EDCs 在饮用水

中的生态风险暴露,保障居民饮用水安全。

2.3 O₃/CCM-BAC 工艺强化去除 ECs 机制

O₃/CCM-BAC 工艺将 COD_{Mn} 的去除率从 61.76%(原工艺)提高至 69.92%,将 PPCPs 和 EDCs 的去除率分别从 66.43% 和 54.95%(原工艺)提高至 97.64% 和 94.86%。显然,相较于水厂原工艺,O₃/CCM-BAC 工艺同时强化了常规有机污染物和痕量 ECs 的去除,这主要得益于 O₃/CCM 单元中锰催化陶瓷膜对原位臭氧氧化有机物反应的高效催化。多项研究表明,锰催化陶瓷膜可以高效催化臭氧分解生成氧化能力更强的·OH^[5-6],·OH 可非选择性且更高效地氧化降解有机物,从而克服单纯臭氧氧化体系对水中有机物选择性氧化的弊端^[11]。

此外,O₃/CCM-BAC 工艺对 ECs 的去除率明显高于 COD_{Mn},这可能与 O₃/CCM-BAC 工艺强化去除有机物的分子学机制相关。如图 5 所示,O₃/CCM 出水中的 ECs 浓度与其 O/C 值呈极显著的正相关关系($p < 0.001$),这是由于加氧反应是 O₃/CCM 单元中锰催化膜原位催化臭氧氧化去除有机物的主要反应类型^[6-7, 11],有机物的 O/C 值越高,越不利于其发生加氧反应,导致 ECs 在水中残存浓度越高。

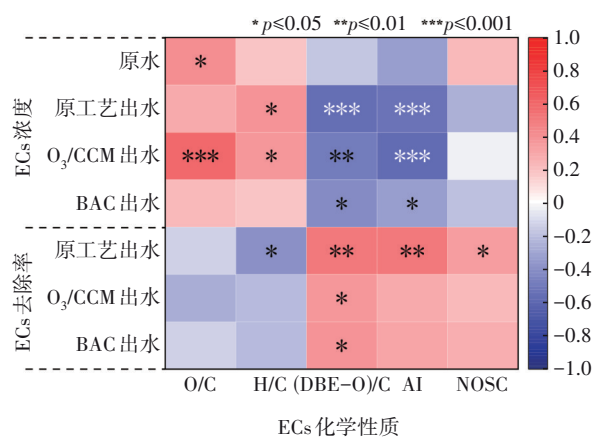


图 5 ECs 化学性质与其浓度和去除率的相关性热图

Fig.5 Heatmap of the correlations between ECs chemical properties and their concentrations, removal rates in drinking water treatment

原水中检出的 ECs 的 O/C 均在 0.41 以下(见图 6),基于 ECs 浓度求得加权平均 O/C 为 0.25,明显低于原水中溶解性有机物(DOM)的 0.45^[7]。相较于原水中的 DOM,检出的 ECs 具备更易发生加氧反应的低 O/C 分子特性,有利于 ECs 在 O₃/CCM 单元中被更高效地去除。原工艺出水、O₃/CCM 出水和 BAC

出水 ECs 浓度与 ECs 的 (DBE-O)/C 均呈显著负相关关系,而去除率与其呈正相关关系,表明 ECs 分子的不饱和度越高,越易被 O₃/CCM-BAC 工艺去除^[6]。原水中检出的 ECs 加权 (DBE-O)/C 平均值为 0.24,高于原水 DOM 的 0.06,相较于原水 DOM, ECs 整体具备更高不饱和度。原工艺出水和 O₃/CCM 出水的 ECs 浓度与 ECs 的 AI 呈现极显著 ($p \leq 0.001$) 负相关关系,表明 O₃/CCM-BAC 工艺更易于去除芳香性有机物^[6]。然而,原水中检出的 ECs 加权 AI 平均值为 0.23,低于原水中 DOM 的 0.33,相较于原水 DOM, ECs 整体并不具备更易被氧化去除的分子芳香性优势。据此, O₃/CCM-BAC 工艺对 ECs 的高去除率可能主要得益于 ECs 更低的 O/C 及不饱和分子特性。

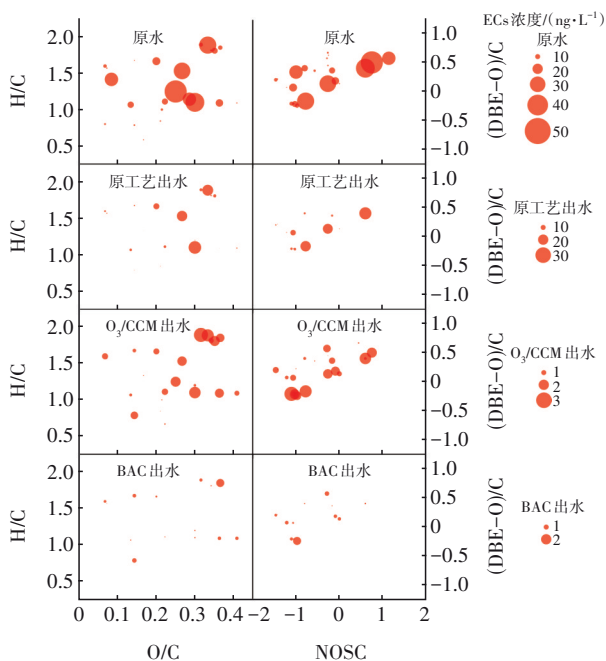


图6 ECs在不同处理工艺中的浓度变化

Fig.6 Variation of ECs concentrations across different treatment processes

2.4 O₃/CCM-BAC 与 O₃/CM-BAC 去除 ECs 对比

O₃/CCM-BAC 工艺和传统原位臭氧/Al₂O₃ 陶瓷膜-生物活性炭 (O₃/CM-BAC) 工艺^[12]对 ECs 的去除效果比较见表 1。在相同臭氧投加量 (3 mg/L) 条件下, O₃/CCM-BAC 工艺可以更好地强化去除饮用水中 ECs。虽然传统 O₃/CM-BAC 工艺可将 PPCPs 浓度降至 10 ng/L 以下,但 PPCPs 的强化去除主要依赖于 BAC 单元。传统 Al₂O₃ 陶瓷膜 (CM) 对臭氧欠缺高效催化活性,而单纯臭氧氧化对有机物具有选择性氧化特性,因此 O₃/CM 单元对 PPCPs 的去除率仅有

45.41%。尽管 O₃/CCM-BAC 工艺的原水 PPCPs 总浓度比 O₃/CM-BAC 工艺高出 8 倍多,但 O₃/CCM 单元对 PPCPs 的去除率已显著高于整个 O₃/CM-BAC 工艺。O₃/CCM 单元对 EDCs 的去除率也显著高于 O₃/CM 单元,整个 O₃/CCM-BAC 工艺对 EDCs 的去除率同样高于 O₃/CM-BAC 工艺。

表 1 O₃/CCM-BAC 与 O₃/CM-BAC 工艺去除 ECs 效果对比
Tab.1 Comparison of ECs removal between O₃/CCM-BAC and O₃/CM-BAC processes

ECs		O ₃ /CCM-BAC 工艺			O ₃ /CM-BAC 工艺		
		原水	O ₃ /CCM 出水	BAC 出水	原水	O ₃ /CM 出水	BAC 出水
PPCPs	种类/种	28	18	11	19	16	9
	浓度/(ng·L ⁻¹)	313.27	25.35	7.39	35.70	19.49	6.35
	去除率/%	—	91.91	97.64	—	45.41	82.20
EDCs	种类/种	7	7	6	5	4	4
	浓度/(ng·L ⁻¹)	25.12	2.64	1.29	18.98	5.11	1.37
	去除率/%	—	89.48	94.86	—	73.08	92.78

此外,在臭氧投加量为 3 mg/L 条件下, O₃/CCM-BAC 工艺以 100 L/(m²·h) 膜通量连续处理平均 COD_{Mn} 为 3.31 mg/L 的原水, 7 d 内 ΔTMP 仅有 2.3 kPa, 膜污染速率为 0.33 kPa/d。而在相同臭氧投加量和膜通量下,传统 O₃/CM-BAC 工艺连续处理更干净的原水 (平均 COD_{Mn} 为 1.93 mg/L) 时, 7 d 内 ΔTMP 达到了 9.0 kPa, 膜污染速率为 1.29 kPa/d, 较 O₃/CCM-BAC 工艺的膜污染速率高近 4 倍。显然, O₃/CCM-BAC 工艺中的锰催化陶瓷膜较 O₃/CM-BAC 工艺中的传统 Al₂O₃ 陶瓷膜具备更强的抗污染性能,这与相关报道一致^[5]。催化膜的优良抗污染特性主要得益于锰催化膜层的更强表面亲水性和更强表面负电性。当 O₃/CCM-BAC 工艺采用 80 L/(m²·h) 的膜通量时, 7 d 的 ΔTMP 则更低, 仅有 1.8 kPa, 膜污染速率为 0.26 kPa/d。综上, O₃/CCM-BAC 工艺不仅能强化 ECs 去除, 且具有更好的膜抗污染性能。

3 结论

① 水厂原水中检出的 PPCPs 和 EDCs 浓度分别高达 313.27 和 25.12 ng/L, 存在高生态风险。水厂原 O₃-BAC 工艺对 PPCPs 和 EDCs 的去除效果有限, 未能有效降低 ECs 引发的高生态风险。

② O₃/CCM-BAC工艺可显著强化去除原水中的PPCPs和EDCs,去除率分别高达97.64%和94.86%,将PPCPs和EDCs总浓度均降至10 ng/L以下,显著削减了ECs的生态风险。

③ O₃/CCM-BAC工艺对ECs的高效强化去除主要归因于:锰催化陶瓷膜高效催化原位臭氧氧化有机物;相较于溶解性有机物,ECs的低O/C值及更不饱和分子特性使其更易被氧化去除。相较于传统O₃/CM-BAC工艺,O₃/CCM-BAC工艺兼具高ECs去除性能和膜抗污染性,具有广泛推广应用的可行性。

参考文献:

- [1] LIU M, YIN H W, WU Q. Occurrence and health risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in tap water of Shanghai [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109497.
- [2] 李林云, 段宇婧, 侯捷. 饮用水中新污染物的来源、风险评估和防控治理的研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2023, 34 (12): 3447-3456.
LI Linyun, DUAN Yujing, HOU Jie. Research progress on source, risk assessment, and management of emerging pollutants in drinking water [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(12): 3447-3456 (in Chinese).
- [3] 朱羽廷, 乔俊莲. 臭氧催化氧化水中PPCPs的研究进展 [J]. *广州化工*, 2024, 52 (12): 98-100, 121.
ZHU Yuting, QIAO Junlian. Research progress of catalytic ozonation to remove PPCPs from solution [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(12): 98-100, 121 (in Chinese).
- [4] ASIF M B, ZHANG Z H. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: a critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129481.
- [5] CHEN R, ZHANG K, WANG H, *et al.* Incorporating catalytic ceramic membrane into the integrated process of in situ ozonation, membrane filtration and biological degradation: enhanced performance and underlying mechanisms [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120509.
- [6] TANG T H, ZHANG L C, TANG S Y, *et al.* Molecular insights into pilot-scale selective removal of emerging contaminants in hospital wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157097.
- [7] HOU C Y, CHEN L, DONG Y W, *et al.* Unraveling dissolved organic matter in drinking water through integrated ozonation/ceramic membrane and biological activated carbon process using FT-ICR MS [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118881.
- [8] 宋欣, 李燕君, 黄慧, 等. 臭氧-上向流BAC工艺对常规及新污染物的控制效果 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40(3): 1-8.
SONG Xin, LI Yanjun, HUANG Hui, *et al.* Control of conventional and emerging contaminants by ozone-upflow biological activated carbon process [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(3): 1-8 (in Chinese).
- [9] CHEN L, FU W Y, TAN Y, *et al.* Emerging organic contaminants and odorous compounds in secondary effluent wastewater: identification and advanced treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124817.
- [10] XIANG Y, WU H H, LI L, *et al.* A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 213: 112044.
- [11] WANG Y Y, TANG S Y, HOU C Y, *et al.* Molecular insights into Mn-based heterogeneous catalytic ozonation for enhanced removal of AOC precursors in drinking water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130749.
- [12] 侯琮语, 李佳宾, 付宛宜, 等. 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理农村饮用水中试 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38 (8): 38-45.
HOU Congyu, LI Jiabin, FU Wanyi, *et al.* A combined ozone/ceramic membrane and activated carbon process for rural drinking water treatment: a pilot study [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38 (8): 38-45 (in Chinese)

作者简介:董亚文(1997-),女,河南洛阳人,硕士,主要研究方向为饮用水处理技术。

E-mail:yawen.dong@foxmail.com

收稿日期:2025-03-23

修回日期:2025-05-28

(编辑:李德强)