

反渗透浓水中有机物的组成特性及去除方法研究

刘建明*

(中铁二院工程集团有限责任公司, 四川 成都 610031)

摘要:反渗透浓水具有含盐量高、有机污染物组成复杂的特点,其处理问题受到了广泛关注。在浓水处理与回用过程中,有机污染物特性对处理工艺的效能影响很大。基于此,分析了浓水中有机污染物的组成特性,归纳总结了腐殖质、微生物代谢产物和新兴污染物三大主要成分的特点与危害;介绍了混凝沉淀法、活性炭吸附法、高级氧化法和生物法等常用的浓水有机物去除方法,对比分析了各种方法的优劣及存在的问题,并对处理方法的发展提出了建议,以期为国内浓水安全处理与回用提供参考。

关键词:反渗透浓水;有机污染物;混凝沉淀;活性炭吸附;高级氧化;生物法

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0114-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.023

Research on composition and treatment technologies of organic pollutants in reverse osmosis concentrate

LIU Jian-ming*

(China Railway Eryuan Engineering Group Co., Ltd., Chengdu 610031, China)

Abstract: Reverse osmosis concentrate with features of high salinity and complex organic pollutants composition has attracted extensive attention. As reported, the characteristics of organic pollutants have a significant impact on the treatment efficiency of reverse osmosis concentrate. The composition characteristics of organic pollutants in the concentrate are expounded. The characteristics and hazards of three main components in the organic pollutants are summarized, including humus, microbial metabolites and emerging pollutants. Common methods for removing organic pollutants from reverse osmosis concentrate are introduced, such as coagulation-sedimentation, activated carbon adsorption, advanced oxidation and biological methods. The advantages and drawbacks of each method are systematically analyzed. In addition, the development trend of treatment technologies is also proposed to provide guidelines for safe treatment and reuse of reverse osmosis concentrate in the future.

Key words: reverse osmosis concentrate; organic pollutants; coagulation sedimentation; adsorption by activated carbon; advanced oxidation; biological method

随着人口增长和工业化进程不断加快,水资源短缺问题越发严重。海水淡化是解决水资源短缺的重要途径之一,能够产生高品质的饮用水和生产用水,主要包括膜法脱盐和热法脱盐两种方式^[1]。与热法脱盐相比,膜法脱盐的吨水能耗具有显著优势。膜法脱盐利用半透膜的选择透过性提取高品质用水,最常用的处理工艺为反渗透(RO),产水量约占全球总产水量的 69.0%^[2]。相对于传统的水处理工艺,反渗透具有操作简单、自动化程度高、占地面积小等优点,已广泛应用于海水淡化、苦咸水淡化、中水回用、锅炉补给水制备和废水处理等领域。然而,反渗透系统的回收率一般在 75%左右,同时会产生约 25%的浓水。反渗透浓水具有含盐量高、有机污染物种类复杂的特点,无机盐的主要成分为

Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,有机物则主要包括腐殖质、微生物代谢产物和新兴污染物,对环境存在潜在的危害^[1]。

近年来,国内外常用的反渗透浓水处理方式主要包括直接排放(地表水或海洋)、深井注射、蒸发塘和处理回用等。直接排放法具有操作简单、成本低廉的优势,是目前最常用的处理方式。然而,随着国家环保政策日趋严格,反渗透浓水直接或间接排放已远远超过环境承载力^[3]。另外,直接排放还会造成水资源的严重浪费,浓水深度处理与回用成为大势所趋。在反渗透浓水达标处理或回用过程中,有机污染物的有效去除亟待解决。本文系统总结了反渗透浓水中有机污染物的组成特点,对比分析了常用的浓水有机污染物去除技术,以期为国内反渗

透浓水安全处理与回用提供参考。

1 反渗透浓水中有机污染物的组成特性

1.1 有机污染物的组成

(1) 腐殖质

腐殖质是天然有机物经微生物分解、转化形成的物质,主要包括胡敏酸和富里酸,广泛存在于土壤、天然水体及底泥中。腐殖质是一类极难被再度降解的物质,往往残留在市政污水处理厂二级生化出水中^[4]。在污水处理与废水回用过程中,腐殖质往往无法得到有效去除而保留在反渗透浓水中。李英芝等^[5]对炼厂反渗透浓水中的有机物组分进行了分析,发现含有大量的富里酸和腐殖酸。刘光全等^[6]采用三维荧光分析了反渗透浓水中的荧光物质,发现主要由腐殖酸类和富里酸类腐殖质组成,且荧光强度与 DOC 有较好的线性关系。Bagastyo 等^[7]对沿海和内陆 2 个地区反渗透浓水中有机物的组分进行了分析,研究结果表明,分子量小于 1 000 的有机物主要为小分子腐殖质、富里酸和溶解性的微生物代谢产物。李欣欣等^[8]发现煤化工反渗透浓水中含有较高浓度的腐殖质和微生物溶解性有机物,但经过臭氧氧化后其浓度均能显著降低。

反渗透浓水中的腐殖质会带来生物毒性, Sun 等^[9]的研究表明,反渗透浓水中腐殖质具有严重的遗传毒性(1 795.6 μg 4-NQO/L)和抗雌激素活性(2.19 mg TAM/L)。He 等^[10]采用发光菌验证了腐殖质的生物毒性,结果表明,当腐殖酸和富里酸的浓度为最大有效浓度(5.0 和 44.7 mg/L)的一半,两种腐殖质都表现出生物毒性,且腐殖酸的毒性较大。

(2) 微生物代谢产物

微生物代谢产物是微生物在代谢过程中产生的多种产物,可分为初级代谢产物和次级代谢产物。在特定条件下,部分代谢产物(如生物毒素和气味代谢产物)会在环境中出现积累,形成致癌、致畸、致突变作用^[11]。采用反渗透处理城镇污水生化出水时,其中的大部分微生物代谢产物会被反渗透膜截留,残留在浓水中。朱利杰等^[12]采用树脂分级法分析了江苏某印染反渗透浓水中的有机污染物组分,发现浓水中亲水性物质、疏水性物质和过渡性物质的含量差异不大,亲水性部分中含有大量溶解性微生物代谢产物。张华等^[13]采用三维荧光光谱系统分析了炼化反渗透浓水中的有机物特性,发现有机物以富里酸、腐殖酸和溶解性微生物代谢产物为主。

微生物代谢产物一方面会加速反渗透膜的污染,另一方面还会对受纳水体带来危害。杨哲等^[14]系统分析了海水淡化超滤-反渗透工艺沿程有机物和溴代消毒副产物变化规律,发现海水中具有荧光特性的有机物以色氨酸类蛋白质、富里酸类物质和溶解性微生物代谢产物为主,经过次氯酸钠消毒后,海水中的消毒副产物种类和浓度会显著增加,进水抗雌激素活性为 0.35~0.44 mg/L,消毒后会增加 32%~69%。消毒中产生的消毒副产物和其他生物毒性物质最终会残留在反渗透浓水中,给周围水生生态系统造成威胁。

(3) 新兴污染物

在工农业生产和日常生活中,新兴污染物被广泛使用并进入环境中,主要来源包括工业污染物、给水系统污染源、排水系统污染物、医院污水和垃圾填埋场^[15]。在污水处理过程中,反渗透可有效截留新兴污染物,导致其残留于浓水中。反渗透浓水中典型的新兴污染物理化特性列于表 1 中。新兴污染物主要包括工业类、药物类、农药类、洗涤剂、个人护理产品、消毒剂和生活用化合物(如咖啡因和尼古丁)等有机污染物^[16]。新兴污染物具有持久性强、可生化性差和有生态毒性等特点,在自然环境中容易积累,并通过水环境和食物链扩散,造成生态危害。韦晓竹^[15]采用液液萃取和气-质联用分析了反渗透

表 1 反渗透浓水中典型新兴污染物的理化特性^[16]

类别	物质	分子式	Log K_{ow}	摩尔质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
工业类	全氟辛酸磺酸(PFOS)	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$	未测定	500
	全氟辛酸(PFOA)	$\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$	未测定	414
	多溴联苯醚(PBDEs)	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	4.89~6.8	480~959
	多氯联苯(PCBs)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x$	4.53	395
	多环芳烃(PAHs)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	4.68	178
	双酚 A(BPA)	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	3.18	228
药物类	双氯芬酸(Diclofenac)	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	4.5~4.8	296
	卡巴咪嗪(Carbamazepine)	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	1.51	236
	阿莫西林(Amoxicillin)	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	0.87	365
	雌激素酮(Estrone)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	2.95	270
农药类	二嗪农(Diazinon)	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	3.3~3.8	304
	林丹(Lindane)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	3.7~4.1	291
	狄氏剂(Dieldrin)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$	3.7~6.2	381
消毒副产物类	对亚硝基二甲基苯胺(NDMA)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	0.57	74

浓水中的新兴污染物,发现含有多环芳烃类、氯代有机物类、药物及个人护肤品类、邻苯二甲酸酯类、除草剂及阻燃剂等各类物质。宋卫华^[17]采用固相萃取-超级液相色谱-质谱/质谱技术分析了市政污水反渗透浓水中的有机组分,发现含有 27 种常见的药物类污染物,其中包括多种新兴污染物。

虽然新兴污染物在环境中的浓度较低,通常为 $\mu\text{g/L}$ 或 ng/L 级别,但水生生物长期暴露于痕量污染物环境中会增加慢性中毒的概率,进而通过食物链影响动物和人类健康。据报道,多种内分泌干扰物可以通过阻碍甚至破坏激素分泌影响生物的内分泌系统,进而影响人类的生殖、免疫和神经系统,造成器官畸形和雌雄一体化^[18-19]。Bolong 等^[20]发现多氯联苯类化合物会影响婴儿脑部发育和智力发展,邻苯二甲酸酯类可导致流产及妊娠并发症,芳香剂(如麝香)具有致癌性,并可通过皮肤被人体显著吸收。

1.2 有机污染物的特点

(1) 持久性强

反渗透浓水中的有机污染物主要包括腐殖质、微生物代谢产物和新兴污染物。其中,新兴污染物普遍存在于自然环境中,如水体、土壤和污泥等,且在环境中的持久性普遍很强,会增加水生生物慢性中毒的风险,进而通过食物链威胁人类健康。Acero 等^[21]发现 BPA、PPCPs 和 PFCs 等新兴污染物在多数环境中都有残留。Eljarrat 等^[22]对污泥中的新兴污染物进行了分析,发现持久性顺序如下:多环芳烃>多氯萘类>二噁英和多氯氧芴>多氯联苯>多溴联苯醚,且很难通过常规手段去除。Pan 等^[23]的研究结果表明,具有高吸附亲和性的新兴污染物($\log K_{ow} > 4$) 在环境介质中的持久性很强,如卡马西平已被确定为最持久的环境污染物之一。Rodil 等^[24]考察了西班牙加利西亚地区新兴污染物的分布情况,发现废水中存在 19 种新兴污染物,主要为药物类、农药类和有机磷阻燃剂,且平均浓度超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

(2) 可生化性差

反渗透浓水中大部分有机污染物的可生化性都很差,如腐殖质和新兴污染物。腐殖质经常被发现存在于二级生化出水中,含有羧基、羟基和甲氧基等多种官能团,分子量在数百到数万之间。杨岸明等^[25]采用三维荧光分析了二级生化出水中难降解污染物,发现主要成分为腐殖质类物质和芳香类蛋白质。不同新兴污染物的可生化性差异很大,在环

境中的持久性也明显不同。Rosal 等^[26]分析了污水处理厂对多种新兴污染物的去除效果,发现 5 种物质的去除率高达 95% 以上,而 14 种药物及个人护理品的去除率低于 20%。王翠彦^[27]发现大港炼厂反渗透浓水中的有机物主要包括芳香类物质、多环芳烃、烷烃、烯烃和炔烃等,采用高级氧化法(UV/Fenton、 O_3 、UV/ O_3)可在一定程度上提高浓水的可生化性,UV/ O_3 工艺的处理效果更好。

2 反渗透浓水中有机物的去除方法

2.1 混凝沉淀法

反渗透浓水中的有机污染物主要来源于城镇污水或工业废水处理系统的二级生化出水,多为难降解、可溶性的小分子有机物。混凝沉淀法是向水中加入一定量的混凝剂,经过压缩双电层、电中和、吸附架桥和沉淀网捕等反应过程,使水中有机污染物凝聚并沉淀,主要去除悬浮态和胶态的有机物,对溶解态有机污染物的去除率有限。另外,混凝沉淀法会产生大量含水污泥,增加了反渗透浓水的处理流程。

混凝沉淀法的效率与混凝剂种类、有机物特性和反应条件有很大关系。常用的混凝剂包括铁盐和铝盐,由于反渗透浓水的含盐量一般较高,铁盐絮凝产生的矾花更为致密,混凝效果往往优于铝盐。Dialynas 等^[28]对比分析了 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理反渗透浓水的效果,结果表明, FeCl_3 对 DOC 的去除率达到 52%,要优于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。混凝沉淀法对溶解性有机物的去除效果与其分子量和亲疏水性联系紧密。王东升^[29]对比分析了天然水体中溶解性有机物的混凝去除效果,发现水体中疏水中性有机物含量越高,混凝沉淀的效果越明显。同时,混凝沉淀对分子量大于 30 000 的有机物去除率较大,而对小分子有机物的去除率偏低。然而,由于多数大分子有机物在生化阶段已被去除,浓水中的有机物以小分子为主,极大影响了混凝剂的作用效果^[30]。

2.2 活性炭吸附法

活性炭是一种由碳质材料经特殊活化制成的多孔吸附剂,其中的中微孔结构对水中的部分有机污染物有很强的吸附作用。不同类别活性炭的吸附容量差异很大,常用的活性炭包括颗粒活性炭、粉末活性炭、柱状活性炭和活性炭纤维。活性炭广泛应用于饮用水和污水处理领域,其中包括反渗透浓水处理。目前,活性炭吸附浓水中有机物的研究主要侧重于吸附效果、吸附等温线、吸附动力学和吸附机理

等方面。Dialynas 等^[28]采用颗粒活性炭处理市政污水反渗透浓水,当加入量为 5 g/L 时,总有机碳的去除率达到 91.3%。Zhang 等^[31]采用椰壳颗粒活性炭吸附煤化工反渗透浓水中的有机物,总有机碳的最佳去除率达到 78.2%。Freundlich 等温线对吸附过程的拟合效果很好,活性炭对不同组分的去除率分别为:HoN (99.7%) > HoA (99.6%) > HoB (87.9%) > WHoA (86.6%) > HiM (50.2%),亲水性有机物的去除率最低。

活性炭对浓水中有机物的去除率要高于混凝沉淀,但再生问题限制了其大规模应用。近年来,研究人员采用多种方法进行活性炭再生,如热法再生、溶剂再生、生物再生和电化学再生等,取得了一定进展,但离工业化应用还有距离^[32]。因此,为了提高处理工艺的经济性,活性炭吸附法仅适用于处理微污染的反渗透浓水。对于有机污染物含量较高的浓水,建议将活性炭吸附与其他处理工艺联合使用,以保障最终出水水质。

2.3 高级氧化法

高级氧化法是一种高效的有机污染物处理技术,反应过程中产生的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)具有很强的氧化性,可以通过一系列自由基反应将难降解的有机污染物分解。近年来,研究人员主要采用 Fenton 氧化法、 O_3 氧化法、UV/ H_2O_2 氧化、光催化氧化、超声氧化和电化学氧化等高级氧化法处理反渗透浓水,重点研究有机污染物的降解效果、氧化机理和综合能耗^[31]。

(1) Fenton 氧化法

Fenton 氧化的实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下产生具有高反应活性的 $\text{HO}\cdot$,其氧化电位达到 2.8 V,可通过电子转移等途径将有机物分解成小分子。同时, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 而发生混凝沉淀,得以去除部分有机物。Fenton 氧化具有操作简单、条件温和和成本低廉等优点,经常被用于处理反渗透浓水。谢柏明等^[33]采用 Fenton 氧化处理造纸废水反渗透浓水,在 pH 为 4.0、 Fe^{2+} 浓度为 2.5 mmol/L、 H_2O_2 浓度为 5.0 mmol/L 的优化条件下,COD 去除率大于 60%,出水可满足造纸废水的排放要求。孙准天等^[34]针对炼油反渗透浓水的组成特点,采用 Fenton 氧化法去除其中的难降解有机物,在优化条件下,Fenton 氧化对 COD 的去除率可以达到 87.4%,对企业废水达标排放具有重要意义。

虽然 Fenton 氧化对浓水中有机物的去除率较高,但往往需要在酸性条件下(pH 3.0~5.0)进行。

同时, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 容易发生水解沉淀,造成催化剂消耗量增大,残留的铁离子还会增加色度,需要额外处理^[31]。与其他高级氧化法相比,Fenton 氧化的综合处理效果不占优势,导致其在浓水处理中受到限制。

(2) O_3 氧化法

O_3 是一种氧化性很强的气体,氧化还原电位高达 2.07 V,在自然界中仅次于氟和 $\text{HO}\cdot$,可将难降解有机物逐步氧化为小分子有机物、二氧化碳和水。 O_3 可通过 2 种途径降解有机物:①在酸性条件下, O_3 会直接氧化水中的有机污染物,但反应的选择性很强,污染物多含不饱和键;②在碱性条件下, O_3 会与其他物质反应生成 $\text{HO}\cdot$,进一步氧化有机污染物。 O_3 的应用范围极广,主要包括饮用水消毒、脱色除臭和有机物氧化降解等^[35]。

然而,由于 O_3 在实际应用中利用率很低,单独使用的成本偏高,常常需要与其他工艺组合。李恩超等^[36]对比分析了单独 O_3 和 UV/ O_3 协同对冷轧反渗透浓水中有机物的去除效果,单独 O_3 对 COD 去除率仅为 35%,在紫外协同下,去除率则可提升至 50%。Westerhoff 等^[37]采用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理污水回用水浓水,当 O_3 (1 000 mg/L) 和 H_2O_2 的加入量比为 1.4,浓水 DOC 去除率为 75%。 O_3 可将大分子和难降解有机物分解为小分子、易降解有机物,有利于提高后端生物反应器的处理效果。何辉等^[38]研究了 O_3 -生物活性炭(BAC)处理石化反渗透浓排水的效能,当 pH 为 7.5、 O_3 加入量为 6 mg/L、接触时间为 35 min 时,对色度和 COD 的去除率分别为 85% 和 64%,且组合工艺的处理效果非常稳定。

(3) 光氧化

光氧化是向水中加入一定量的氧化剂,然后在紫外光或可见光的作用下产生 $\text{HO}\cdot$ 分解污染物的反应。常用的氧化剂包括 H_2O_2 、 O_3 和 ClO_2 等,其中 UV/ H_2O_2 氧化的应用最为广泛。Zhang 等^[31]采用 UV/ H_2O_2 氧化降解煤化工反渗透浓水中的有机物,当 H_2O_2 加入量为 10 mmol/L、反应时间为 6.0 h 时,总有机碳的去除率达到 87.4%。在氧化过程中,疏水性有机物更易发生降解反应,先生成亲水性有机物,然后再逐步矿化。Justo 等^[39]对比分析了 UV/ H_2O_2 和 O_3 对反渗透浓水中药物的去除效果,UV/ H_2O_2 对 11 种药物的初始表现反应常数为 9.7~29.9 L/mmol H_2O_2 ,远高于 O_3 。UV/ H_2O_2 氧化对反渗透浓水中有机物的去除率较为理想,但普遍存在紫外灯的损耗问题。目前,国产紫外灯的使用寿命有限,在实际应用中的更换成本较高,生产更为稳

定、节能的紫外灯是未来的研究重点。

(4) 光催化氧化法

光催化氧化是指在催化剂作用下的光氧化反应,将污染物彻底降解为二氧化碳、水和无机离子,常见的催化剂包括二氧化钛(TiO_2)、氧化钨、三氧化二铁和硫化镉等。其中, TiO_2 具有化学稳定性高、价格便宜和耐腐蚀的优点,被广泛应用于反渗透浓水处理。Dialynas 等^[28]采用 UV/ TiO_2 降解市政反渗透浓水中的有机物,当 TiO_2 的加入量为 1 g/L、反应时间为 1.0 h 时,浓水 COD 的去除率为 49%。赵朝成等^[40]采用悬浮态 TiO_2 为催化剂,光催化氧化炼化反渗透浓水中的难降解有机物。当 pH 为 4.0、 TiO_2 加入量为 0.6 g/L、 H_2O_2 加入量为 0.8 mL/L 时,浓水 COD 去除率高达 93.6%,脱色率超过 98.0%。为了提高光催化氧化的适用性,研究人员将混凝沉淀与其组合使用,以降低光催化氧化反应的负荷。Zhou 等^[30]采用 FeCl_3 混凝-光催化氧化组合工艺处理反渗透浓水,经过 6.0 h 的反应后,DOC 的去除率达到 97%。与 UV/ H_2O_2 氧化类似,UV/ TiO_2 对反渗透浓水中有机物的去除率也很高,但存在催化剂的回收问题。近年来,研究人员将 TiO_2 负载在多种材料,如硅藻土、活性炭和沸石中,以提高催化剂的使用效率,但离工业化应用还有距离^[41]。

(5) 超声氧化和电化学氧化法

超声波在水中的穿透力很强,对有机污染物的氧化降解主要基于空化理论和自由基理论。一方面,在空化核周围会形成局部热点,温度和压力分别高达 5 000 K 和 5.07×10^7 Pa,有利于有机污染物的降解。另一方面,在空化作用下水分子会裂解生成 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HOO}\cdot$ 等自由基,逐步分解水中的有机物。目前,单独超声能降解部分有机物,但处理成本还较高,需要与其他工艺组合使用。Zhou 等^[30]采用多种超声氧化工艺降解反渗透浓水中的有机物,发现 DOC 的去除率大小顺序为:超声<超声/ H_2O_2 <超声/ O_3 <超声/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$,DOC 去除率最高为 52%。

由于反渗透浓水的含盐量较高,确保了很好的导电性,有利于降低电化学氧化法的能耗。在电场作用下,氯化物会电解产生次氯酸盐等强氧化剂,增强间接氧化的效果。稳定、高效的电极是电化学氧化去除有机污染物的关键。赵春霞等^[42]采用自制的 Ti/ATO 电极处理石化反渗透浓水,当比电耗量为 $2.8 \text{ A}\cdot\text{h/L}$ 时,对 COD 的去除率高达 90.6%。目前,电化学氧化法的能耗依旧很高,不适合处理大

水量的浓水。另外,当反渗透浓水中含有高浓度的卤化物时,容易产生三氯甲烷等消毒副产物,带来安全隐患^[43]。

2.4 生物法

通常情况下,反渗透浓水的含盐量都较高,会抑制微生物的生长,导致生物处理工艺的效率较低。另外,由于浓水中有机污染物的可生化性很差,更增加了生物法的处理难度。目前,反渗透浓水生物处理的发展思路主要包括两个方面:①筛选嗜盐微生物;②开发合适的生物反应器^[44]。彭勃等^[45]分析了嗜盐菌在高盐环境中有机物的去除效果,当 Cl^- 浓度在 12~21 g/L 范围内时,投加嗜盐菌的反应器对 COD 去除率可维持在 85% 以上,远高于对照组。生物活性炭结合了活性炭吸附和生物降解作用,在反渗透浓水处理领域得到了越来越多的应用。徐传海等^[46]采用生物活性炭工艺处理炼油厂反渗透浓水,在进水平均 COD 为 100 mg/L 的条件下,系统稳定运行了 48 d,对 COD 的去除率平均为 50%,出水满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的一级排放标准。

3 结语与展望

反渗透浓水中含有腐殖质、微生物代谢产物和新兴污染物等有机污染物,部分污染物在环境中的持久性很强,且具有致癌、致畸和致突变作用,需要有效处理后才能外排或回用。相对于混凝沉淀法和活性炭吸附法,高级氧化法能够有效降解残留的有机污染物,可以确保出水安全。然而,高级氧化法普遍存在氧化剂量高、能耗高、成本贵的缺点,需要与其他方法联合使用才能提高其经济性。反渗透浓水有机污染物的去除方法需要结合现场条件、投资成本和工程规划等多个因素,才能制定出可行性和经济性均衡的方案。

参考文献

- [1] Wang X, Xia J, Ding S, *et al.* Removing organic matters from reverse osmosis concentrate using advanced oxidation-biological activated carbon process combined with Fe^{3+} /humus-reducing bacteria[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 203: 110945.
- [2] Atikol U, Aybar H S. Estimation of water production cost in the feasibility analysis of RO systems[J]. *Desalination*, 2005, 184(1): 253-258.
- [3] 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.
- [4] Croue J. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: Structural

- characterization[J]. *Environmental Monitoring and Assessment: An International Journal*, 2004, 92(1/3): 193-207.
- [5] 李英芝,詹亚力,张华,等.臭氧氧化炼厂反渗透浓水的有机组成及特性研究[J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(3): 665-670.
- [6] 刘光全,隋建红,张华,等.花生壳活性炭对反渗透(RO)浓水的吸附特性[J]. *环境化学*, 2012, 31(6): 862-868.
- [7] Bagastoy A Y, Keller J, Poussade Y, *et al.* Characterization and removal of recalcitrants in reverse osmosis concentrates from water reclamation plants[J]. *Water Research*, 2011, 45(7): 2415-2427.
- [8] 李欣欣,解立平,王蒙,等.回流固定床臭氧催化氧化煤化工反渗透浓水[J]. *化工进展*, 2020, 39(2): 760-766.
- [9] Sun Y, Gao Y, Hu H, *et al.* Characterization and biotoxicity assessment of dissolved organic matter in RO concentrate from a municipal wastewater reclamation reverse osmosis system [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 545-551.
- [10] He R, Tian B, Zhang Q, *et al.* Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process [J]. *Waste Management*, 2015, 38: 232-239.
- [11] 郑平. *环境微生物学*[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [12] 朱利杰, 范云双, 谢康, 等. 印染废水 RO 浓水水质分析[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(11): 4646-4652.
- [13] 张华, 吴百春, 宁信道, 等. 前处理工艺对炼化污水污染物组成特性的影响[J]. *油气田环境保护*, 2013, 23(6): 23-27.
- [14] 杨哲, 孙迎雪, 石娜, 等. 海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律[J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3706-3714.
- [15] 韦晓竹. 反渗透浓水中有机物的分析及去除研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [16] Joo S H, Tansel B. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 150: 322-335.
- [17] 宋卫华. 高级氧化技术降解药物类有机污染物: 反应动力学研究及其在深度氧化反渗透浓缩液中的应用[A]. 第六届全国环境化学大会[C]. 上海: 2011.
- [18] Rahman M F, Yanful E K, Jasim S Y. Occurrences of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: Challenges in the context of the developing world[J]. *Desalination*, 2009, 248(1): 578-585.
- [19] Safe S. Endocrine disruptors and human health: Is there a problem? [J]. *Toxicology*, 2004, 205(1): 3-10.
- [20] Bolong N, Ismail A F, Salim M R, *et al.* A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal [J]. *Desalination*, 2009, 239(1): 229-246.
- [21] Acero J L, Javier B F, Real F J, *et al.* Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 1-8.
- [22] Eljarrat E, Barceló D. Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 655-665.
- [23] Pan B, Ning P, Xing B. Part V—Sorption of pharmaceuticals and personal care products [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16(1): 106-116.
- [24] Rodil R, Quintana J B, Concha-Graña E, *et al.* Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain) [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(10): 1040-1049.
- [25] 杨岸明, 常江, 甘一萍, 等. 臭氧氧化二级出水有机物可生化性研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(2): 363-367.
- [26] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón J A, *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation [J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 578-588.
- [27] 王翠彦. 高级氧化法提高反渗透浓缩液可生化降解性的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2010.
- [28] Dialynas E, Mantzavinos D, Diamadopoulos E. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4603-4608.
- [29] 王东升. 微污染原水强化混凝技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [30] Zhou T, Lim T, Chin S, *et al.* Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 932-939.
- [31] Zhang X, Lin J, Ye W, *et al.* Potential of coagulation/GAC adsorption combined with UV/H₂O₂ and ozonation for removing dissolved organic matter from secondary RO concentrate [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 94(4): 1091-1099.
- [32] 崔洪, 齐嘉豪, 张重杰. 对失效活性炭热再生过程的思考[J]. *工业水处理*, 2020, 40(9): 19-22, 29.
- [33] 谢柏明, 韦彦斐, 陶杰, 等. Fenton 法处理造纸废水反渗透浓水的研究[J]. *中国造纸*, 2012, 31(2): 31-34.
- [34] 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.
- [35] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [36] 李恩超, 施杰. 冷轧反渗透浓水臭氧氧化试验研究[J]. *净水技术*, 2015, (3): 55-58.
- [37] Westerhoff P, Moon H, Minakata D, *et al.* Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities [J]. *Water Research*, 2009, 43(16): 3992-3998.
- [38] 何辉, 张玉先, 张叶来, 等. 臭氧-生物活性炭处理反渗透排水工艺研究[J]. *给水排水*, 2008, 34(11): 180-183.
- [39] Justo A, González O, Aceña J, *et al.* Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 268-274.
- [40] 赵朝成, 焦叙来, 崔爱玲, 等. TiO₂ 光催化处理炼化污水回用反渗透浓水的研究[J]. *广州化工*, 2014, 42(11): 6-8, 34.
- [41] 孙嘉敏, 张彧涵, 陈学濡, 等. 负载方式和负载体对 TiO₂ 性能影响的研究进展[J]. *广州化工*, 2020, 48(22): 4-9.
- [42] 赵春霞, 张爱琳, 张春辉, 等. Ti/ATO 阳极的制备及氧化降解反渗透浓水[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(11): 81-85, 89.
- [43] Hurwitz G, Hoek E M V, Liu K, *et al.* Photo-assisted electrochemical treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 180-188.
- [44] 段锋, 董卫果, 田陆峰, 等. 反渗透浓水中难降解有机物的去除技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2017, 37(1): 22-26.
- [45] 彭勃, 彭书传, 王进, 等. 混凝-生物强化联合处理环氧树脂高盐废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2595-2600.
- [46] 徐传海, 魏新, 酆和生, 等. 生物活性炭工艺处理炼油厂反渗透浓缩水[J]. *化工环保*, 2011, 31(2): 148-151. ■