

水源与饮用水保障

于瑞, 李星, 周志伟. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化-超滤组合工艺优化与膜污染特性[J]. 净水技术, 2026, 45(9): 39-49.

Yu R, Li X, Zhou Z W. Optimization and membrane fouling characteristics of coupled process of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ photocatalysis-UF[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(9): 39-49.

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化-超滤组合工艺优化与膜污染特性

于瑞¹, 李星², 周志伟^{2,*}

(1. 中规院<北京>规划设计有限公司, 北京 100044; 2. 北京工业大学建筑与工程学院, 北京 100124)

摘要 【目的】水源水中天然有机物(NOM)与新污染物共存形成的复合污染造成的水质安全问题一直是业界关注的话题,光催化氧化-超滤(UF)组合技术为复合污染协同去除提供了解决方案。【方法】本文以紫外光激发还原氧化石墨烯负载型氧化铋-二氧化钛($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$)复合材料形成的光催化氧化技术为前提,构建了光催化氧化-UF组合工艺,考察了组合工艺去除 NOM 和典型新污染物四环素(TC)的效能,优化了运行反应参数,如 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 投加量、光源强度、曝气量和水力停留时间(HRT),明确了光催化预氧化-UF 去除 NOM 的增效作用与膜污染特性。【结果】 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化预氧化-UF 组合工艺的最佳运行参数为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 投加量为 1.0 g/L、紫外灯功率为 12 W、曝气量为 200 mL/min、HRT 为 3.0 h,此条件下的 254 nm 紫外吸光度(UV_{254})、溶解性有机碳(DOC)、TC 去除率分别为 46.29%、40.12%、90.14%。组合工艺对疏水性、小分子质量(<60 ku)及类色氨酸等荧光类有机物均表现出优异的去除能力,其中 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化降解占主导作用。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合材料对 UF 膜表面未造成明显机械磨损。连续运行的膜滤饼层中检测出类酪氨酸、类色氨酸蛋白质及可溶性微生物代谢产物等有机污染物,蛋白质和多糖是主要膜污染物。【结论】光催化氧化-UF 组合工艺对微污染水中 NOM 及新污染物的处理效果优异,可为类似水源水的深度处理提供技术参考。

关键词 还原氧化石墨烯负载型氧化铋-二氧化钛; 光催化氧化; 超滤; 天然有机物; 四环素; 膜污染

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)09-0039-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.09.005

Optimization and Membrane Fouling Characteristics of Coupled Process of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ Photocatalysis-UF

Yu Rui¹, Li Xing², Zhou Zhiwei^{2,*}

(1. CAUPD <Beijing> Planning & Design Co., Ltd., Beijing 100044, China;

2. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract [Objective] Attention is always paid to the water quality safety issues arising from the combined pollution of natural organic matter (NOM) and emerging contaminants in source water, and photocatalysis-ultrafiltration coupled technology is provided as a solution for their synergistic removal. [Methods] Based on the photocatalytic oxidation technology generated by UV-excited reduced graphene oxide-supported bismuth oxide-titanium dioxide ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$) composites, an integrated photocatalysis-ultrafiltration process was constructed; its performance for the removal of NOM and a typical emerging contaminant, tetracycline (TC), was investigated, the operating parameters including $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ dosage, light intensity, aeration rate, and hydraulic retention time (HRT) were optimized, and the synergistic effect of photocatalytic pre-oxidation-ultrafiltration for NOM removal and the membrane fouling characteristics were clarified. [Results] The optimal operating parameters for the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ photocatalytic pre-

[收稿日期] 2026-06-29

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52370022)

[作者简介] 于瑞(1995—),男,工程师,主要从事高品质供水、住建领域“两重”“两新”等工作,Email:bjutyu95@163.com。

[通信作者] 周志伟(1985—),男,教授,研究方向为饮用水净化机理和新技术, E-mail:zhouzw@bjut.edu.cn。

oxidation-ultrafiltration combined process were determined as a Bi₂O₃/rGO/TiO₂ dosage of 1.0 g/L, a UV lamp power of 12 W, an aeration rate of 200 mL/min, and an HRT of 3.0 h. Under these conditions, the removals of UV absorbance at 254 nm (UV₂₅₄), dissolved organic carbon (DOC), and TC were recorded as 46.29%, 40.12%, and 90.14%, respectively. Excellent removal performance for hydrophobic organics, low-molecular-weight (<60 ku) organics, and tryptophan-like fluorescent organic compounds was exhibited by the combined process, with Bi₂O₃/rGO/TiO₂ photocatalytic oxidation serving as the dominant mechanism. No obvious mechanical abrasion was caused on the ultrafiltration membrane surface by the Bi₂O₃/rGO/TiO₂ composite. In the membrane cake layer formed during continuous operation, organic pollutants, including tyrosine-like and tryptophan-like proteins and soluble microbial by-products were detected, and proteins and polysaccharides were identified as the main membrane foulants. [**Conclusion**] Excellent treatment performance for NOM and emerging contaminants in micro-polluted water is achieved by the photocatalysis-ultrafiltration coupled process, and a technical reference is provided for the advanced treatment of similar source water.

Keywords Bi₂O₃/rGO/TiO₂; photocatalytic oxidation; ultrafiltration (UF); natural organic matter (NOM); tetracycline (TC); membrane fouling

随着我国工农业的迅速发展,排放至水环境中的污染物种类日益复杂、含量持续升高,饮用水水源普遍受到不同程度的污染,其中由天然有机物(NOM)和新污染物引发的复合问题尤为突出^[1]。NOM是水源水中普遍存在的有机污染物,主要来源于动植物残体的降解产物及微生物代谢产物,包括腐殖质、富里酸、蛋白质和多糖等组分^[2]。在饮用水处理过程中,NOM不仅是消毒副产物的主要前驱物,还会导致水体色度和臭味升高、增加混凝剂和消毒剂消耗、促进管网微生物再生,严重威胁供水安全与水处理效率^[3]。此外,抗生素、内分泌干扰物等新污染物在水源水和水厂出水中被频繁检出^[4]。新污染物具有含量低、理化性质复杂和生物降解难等特点^[5],NOM作为水体中普遍存在的溶解性有机基质,其富含的芳香结构与活性官能团可通过络合、竞争吸附及光屏蔽等作用改变新污染物的赋存形态、迁移转化行为及氧化去除效率,从而显著增加二者协同去除的难度^[6]。随着饮用水水质标准的日趋严格,如何实现水源水中NOM与新污染物的高效去除,已成为净水领域亟须解决的技术问题^[7]。

水源水中NOM和新污染物的去除技术主要包括吸附技术^[2]、化学氧化技术^[8]、膜滤技术和高级氧化技术^[9]。利用粉末活性炭、黏土矿物质及沸石等进行吸附处理,能有效去除小分子NOM和新污染物,吸附效果受污染物性质影响较大,吸附饱和的材料需要考虑再生问题^[10]。化学氧化技术可以增强难降解有机物的去除效果,如二氧化氯、双氧水、高锰酸钾等氧化技术能有效提高新污染物去除效果,新污染物去除过程可能会生成有毒有害的副产物,造成二次污染^[11]。膜滤技术中纳滤对多种新污

染物有高效的截留效果,截留过程存在低通量、易堵塞等局限^[12]。超滤(UF)主要截留水中的大分子有机物(如腐殖酸),对小分子有机物的截留效果较差^[13]。臭氧氧化技术具有选择性,易攻击苯环和双键,但难将小分子有机物完全矿化^[14]。光催化氧化技术能够通过光生空穴和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)对有机污染物进行非选择性矿化,能高效降解双酚A、炔雌醇、磺胺类抗生素等新污染物^[15],对NOM也有优异的去除效果,具有较好的发展前景。四环素(TC)作为水环境中检出频率高、用量大的抗生素,其分子结构富含芳香环和共轭双键,对光催化产生的活性氧物种具有较高反应活性,因此选择TC作为典型新污染物代表^[16-17]。

光催化氧化技术作为一种高级氧化工艺,能够在常温常压下利用光催化剂产生具有强氧化性的活性氧物种,将有机污染物矿化为CO₂和H₂O^[18]。TiO₂是研究最为广泛的光催化剂之一,但其宽带隙(约为3.2 eV)限制了其对可见光的利用效率^[19]。通过金属/非金属掺杂、半导体复合或碳材料负载等改性策略可有效提高TiO₂的可见光响应能力^[20-21]。其中,Bi₂O₃与TiO₂复合构建异质结构能够拓宽光响应范围并促进光生载流子分离^[22];还原氧化石墨烯(rGO)作为优良的电子受体和传输介质,可进一步抑制光生电子-空穴对的复合,提高量子效率^[23]。rGO负载型氧化铋-二氧化钛(Bi₂O₃/rGO/TiO₂)三元复合光催化材料结合了异质结构与碳材料负载的双重优势,在有机污染物光催化降解方面得到研究^[24]。

将光催化氧化与膜分离技术相结合,是近年来

水处理领域的研究热点之一^[25]。光催化氧化可降解溶解性小分子有机物,缓解膜污染;UF 过程则能截留颗粒态及大分子有机物、分离回收光催化颗粒^[26]。然而,现有光催化氧化-膜滤工艺多集中于单一光催化剂(如 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等)与膜组件的简单组合,存在光能利用率低、催化剂易流失、膜污染机制不明等问题^[27-28]。针对上述不足,本文将 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 三元复合光催化功能材料与 UF 组合,构建一体化光催化氧化-UF 反应装置,发挥 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 的高效光催化活性与 UF 的固液分离优势,实现 NOM 及新污染物的协同去除。本文系统考察了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 催化预氧化-UF 组合工艺去除 NOM 和典型新污染物 TC 的效果,优化了运行反应参数[$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 投加量、光源强度、曝气量和水力停留时间(HRT)],明确了光催化预氧化-UF 去除 NOM 的增效作用与膜污染特性,旨在揭示光催化氧化与 UF 的协同增效机制及膜污染演变规律,为该组合工艺的工程应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与水样

中空纤维 UF 膜由国内某 UF 膜生产企业提供,材质为聚偏氟乙烯(PVDF),公称孔径为 0.02 μm ,外径和内径分别为 2.0 mm 和 1.0 mm。采用环氧树脂粘制,随后通过 30 kPa 气检后浸泡在有效氯质量分数为 0.5%的次氯酸钠中备用。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料采用一步水热法制备^[24],其中铋质量分数为 10%、石墨烯质量分数为 5%,该复合功能材料具有 133.1 m^2/g 的比表面积、在可见光区域的吸光度为 0.6~0.8,瞬时光电流密度为 (0.87 ± 0.12) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、禁带能为 2.06 eV,粒径分布如表 1 所示。试验光源为波长为 254 nm 的紫外灯(6 W 和 12 W)。试验用水以某微污染河水为基底,加标质量浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 TC(98.0%, Aladdin, 中国)作为目标污染物^[29],其水质参数如表 2 所示。

1.2 试验装置与运行条件

光催化氧化-UF 组合试验装置包括反应器、原水系统、清水系统和曝气系统,工艺流程如图 1 所示。模拟水样泵入光催化氧化反应区,之后下向流运行,反应器底部纳米曝气头曝气保持 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料处于悬浮状态。光催化氧化反

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料的粒径分布
Tab. 1 Particle Size Distribution of Composite Functional Material of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$

粒径分布	数值/ μm
d_{10}	9.91
d_{50}	22.47
d_{90}	51.18
平均粒径	27.77

注: d_{10} —样品中累计分布占比达到 10%时对应的粒径; d_{50} —样品中累计分布占比达到 50%时对应的粒径; d_{90} —样品中累计分布占比达到 90%时对应的粒径。

表 2 试验水样主要水质参数
Tab. 2 Main Water Quality Parameters in Experiment Water Sample

参数	数值
温度/ $^{\circ}\text{C}$	9.80 ± 4.20
pH 值	7.43 ± 0.41
浑浊度/NTU	4.06 ± 0.24
高锰酸盐指数/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	4.57 ± 0.54
溶解性有机碳(DOC)/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	4.03 ± 0.24
254 nm 紫外吸光度(UV_{254})/ (cm^{-1})	0.14 ± 0.01
TC/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	500.00

应时间通过调节 UF 膜区产水量来控制。经过光催化氧化处理后的水由底部导流板进入反应器外腔底部的静置分离区,以实现复合材料的分离与回流,随后进入反应器外腔上部的 UF 膜区,进行 UF 处理。采用恒通量模式运行,通量为 15~45 mL/min ,通过压力传感器及数据记录仪采集时间和压力变化,并计算跨膜压差(TMP),当 UF TMP 超过 30 kPa 时,进行维护性清洗。将膜组件完全浸没于有效氯质量分数为 0.5%的次氯酸钠溶液中,通过膜池底部的曝气装置以 200 mL/min 的速率持续曝气,清洗 60 min。清洗结束后,用去离子水反复冲洗膜表面 3 次,并同步更换 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料。每周连续运行 5 d,共运行 4 个周期。UF 反冲洗频率为 60~120 min/次,反冲洗时间为 1~3 min。分别在进水口、光催化氧化反应区出水口及 UF 膜出水口取水样分析有机物的去除效果。并列运行 1 组 UF 反应器,对比考察光催化预氧化后 UF 去除 NOM 的增效作用和膜污染控制效果。

1.3 检测与分析方法

UV_{254} 采用紫外/可见分光光度计(UV2600, Shimadzu, 日本)测定。DOC 采用总有机碳分析仪

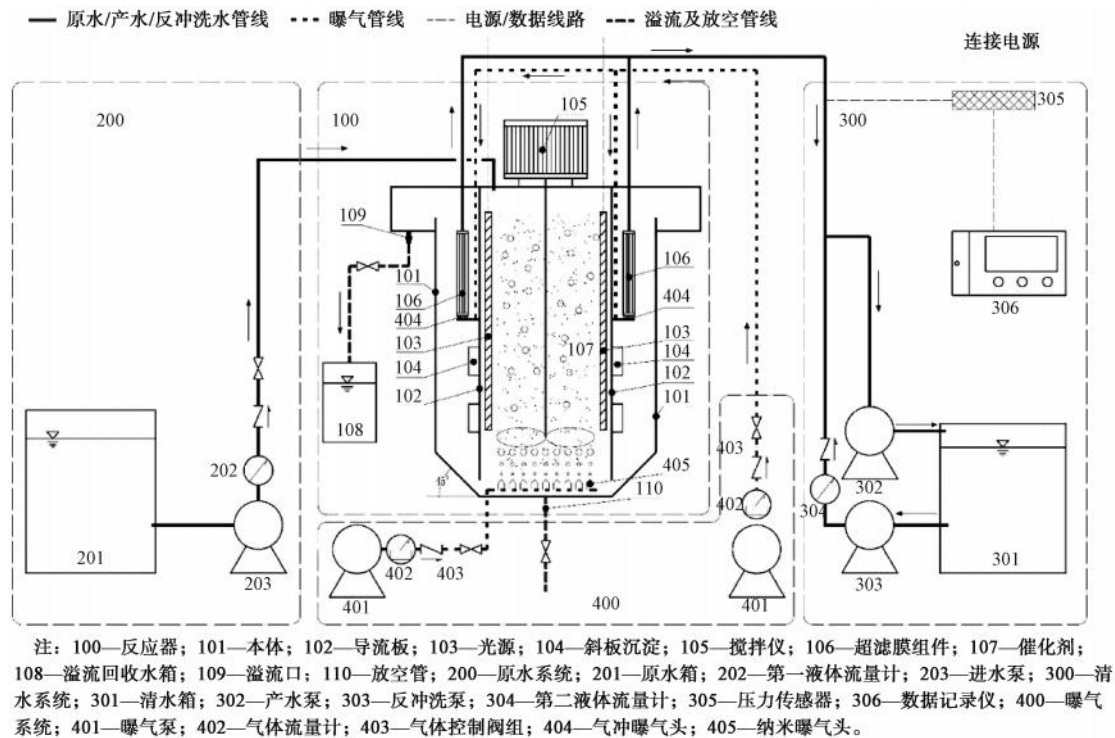


图 1 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化氧化-超滤组合工艺流程

Fig. 1 Flow of Combined Process of Bi₂O₃/rGO/TiO₂ Photocatalytic Oxidation-UF

(Vario TOC, Elementar, 德国)测定。TC 含量采用紫外/可见分光光度计 (UV2600, Shimadzu, 日本) 在 358 nm 处测定。NOM 的分子质量分布采用配置了紫外线检测器和凝胶色谱柱的高效液相色谱 (HPLC1260, Agilent, 美国) 测定, NOM 的亲疏水性采用 DAX-8 和 XAD-4 树脂串联吸附方法测定, NOM 的荧光特性采用荧光分光光度计 (F-7000, HITACHI, 日本) 测定与分析。定时取 3 个样品, 试验结果为 3 个样品等量混合后的测试值。使用扫描电子显微镜 (SU9000, Hitachi, 日本) 观察复合材料和 UF 膜的表面/截面形貌特征。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, VISTA-MPX, 美国) 测定出水中 Bi 和 Ti 的浸出含量。

2 结果与讨论

2.1 光催化预氧化-UF 组合工艺的性能

当 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 复合功能材料投加量为 1.0 g/L、灯功率为 12 W、曝气量为 200 mL/min、HRT 为 3 h 时, 预光催化氧化-UF 组合工艺连续运行 4 个周期的性能如图 2 所示。4 个运行周期内, 进出水的 UV₂₅₄ 分别为 (0.14±0.01) cm⁻¹ 和 (0.079±0.015) cm⁻¹, 平均去除率为 43.19% [图 2(a)]。各

周期内的 UV₂₅₄ 去除率随运行时间的延长呈逐渐下降趋势, 这与复合功能材料催化活性的下降相关联。进出水的 DOC 质量浓度分别为 (4.03±0.24)、(2.65±0.54) mg/L, 平均去除率为 37.25% [图 2(b)]; 进出水 TC 质量浓度分别为 (0.48±0.02)、(0.077±0.058) mg/L, 平均去除率为 83.84% [图 2(c)]。与 UV₂₅₄ 的衰减趋势一致, 在各运行周期内 DOC 与 TC 的去除率同样呈现出“周期初回升、周期末下降”的演变规律。此外, 在各周期内 TC 去除率随运行时间的延长呈逐渐下降态势, 但最低去除率仍可达 71.88%, 表明该组合工艺在连续运行中对 TC 等新污染物仍保持较高的去除水平。这主要归因于 TC 的分子结构中富含芳香环和共轭双键, 其对光催化产生的活性氧物种具有较高的反应活性^[16], 即使在复合功能材料活性衰减的条件下仍能维持有效的降解效率。4 个运行周期内, 进出水的浑浊度值分别为 (4.06±0.24)、(0.11±0.08) NTU, 平均去除率达 97.33% [图 2(d)], 且出水浑浊度在各周期内始终维持稳定, 这主要是因为浑浊度物质能被 UF 膜有效截留, 与光催化氧化过程的效率衰减无直接关联。在周期性清洗后, UF 膜组件能够有

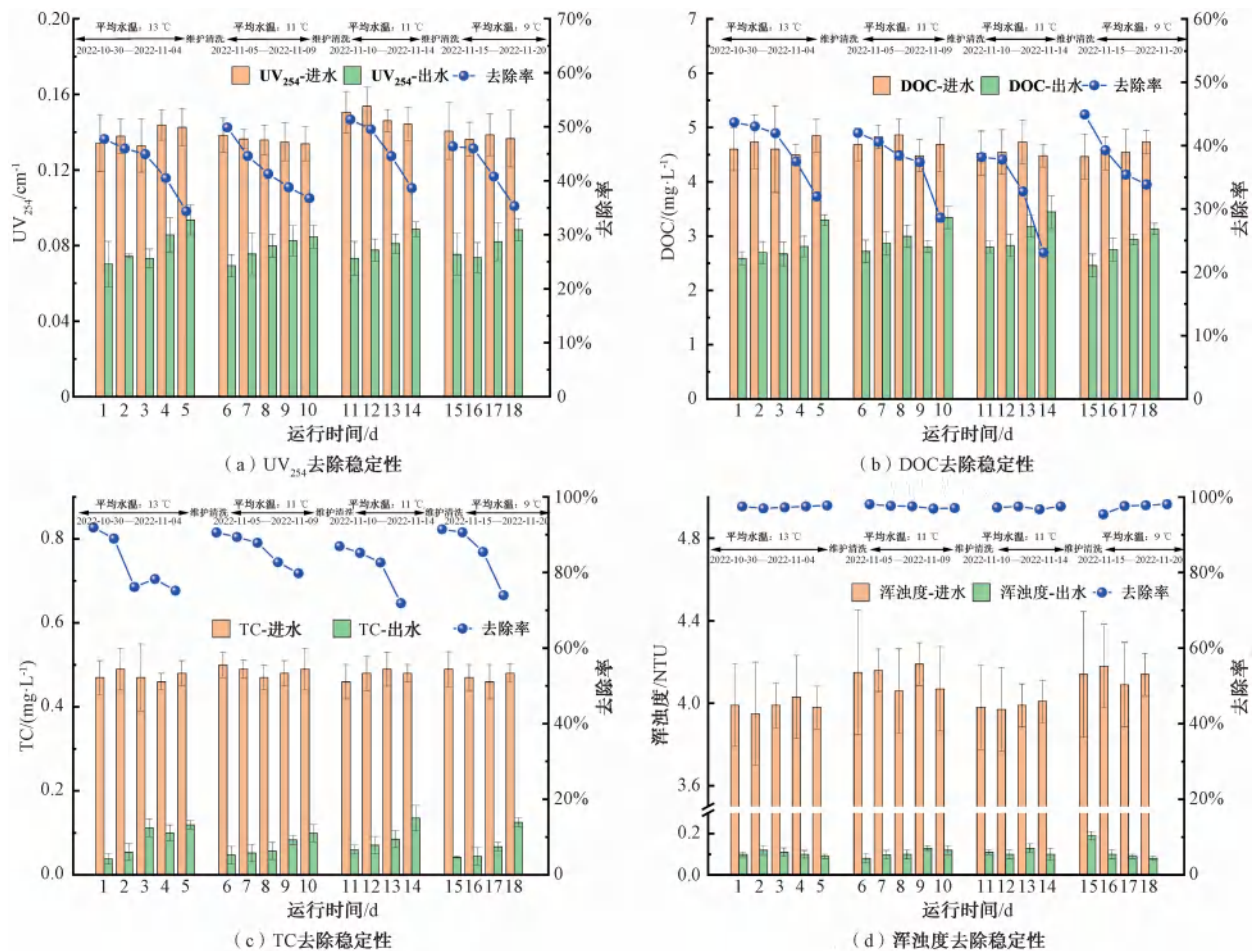


图2 预光催化氧化-超滤组合工艺的性能

Fig. 2 Performance of Combined Process of Pre-Photocatalytic Oxidation-UF

效恢复分离性能,从而保障了出水浑浊度的长期稳定。此外,对4个连续运行周期的反应出水进行元素分析,均未检出Bi、Ti,表明 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料在水环境中具有良好的结构稳定性。这主要归因于 Bi_2O_3 与 TiO_2 之间形成的强相互作用异质结有效抑制了 Bi_2O_3 的溶出^[30],确保其在长期运行过程中不会因材料分解二次污染。

2.2 光催化预氧化-UF组合工艺优化

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合功能材料投加量、光源强度、曝气量及HRT等关键参数对组合工艺除污染效果的影响,如图3所示。当 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合材料投加量为0.2 g/L时,UV₂₅₄、DOC和TC的去除率分别为20.34%、18.82%和48.26%,投加量增至1.0 g/L,三者去除率分别提升至最高,分别为46.29%、41.89%和90.14%,继续增加投加量至1.5 g/L时,去除率的增幅明显趋缓[图3(a)],这主要

是复合功能材料投加量增大时会导致水中浑浊度升高,降低催化材料的光利用效率和光催化氧化降解效率。

在自然光条件下(即未开灯,0 W),组合工艺对UV₂₅₄、DOC和TC的去除率分别为19.34%、15.56%和43.56%,表明功能材料的吸附和UF截留除污染效果有限。当采用6 W紫外灯时,三者去除率分别升至35.43%、31.56%和61.77%;进一步将紫外灯功率提升至12 W时,去除率最高,分别达到46.29%、41.89%和90.14%[图3(b)]。结果表明,适当提高紫外灯功率可有效提高光催化反应速率,从而显著提升组合工艺对NOM和TC的去除效率。

组合工艺通过底部纳米曝气实现催化剂颗粒的悬浮分散,但气泡的产生可能对入射光的光强分布产生一定影响。当曝气量为50 mL/min时,UV₂₅₄、DOC和TC去除率分别为20.13%、16.14%和

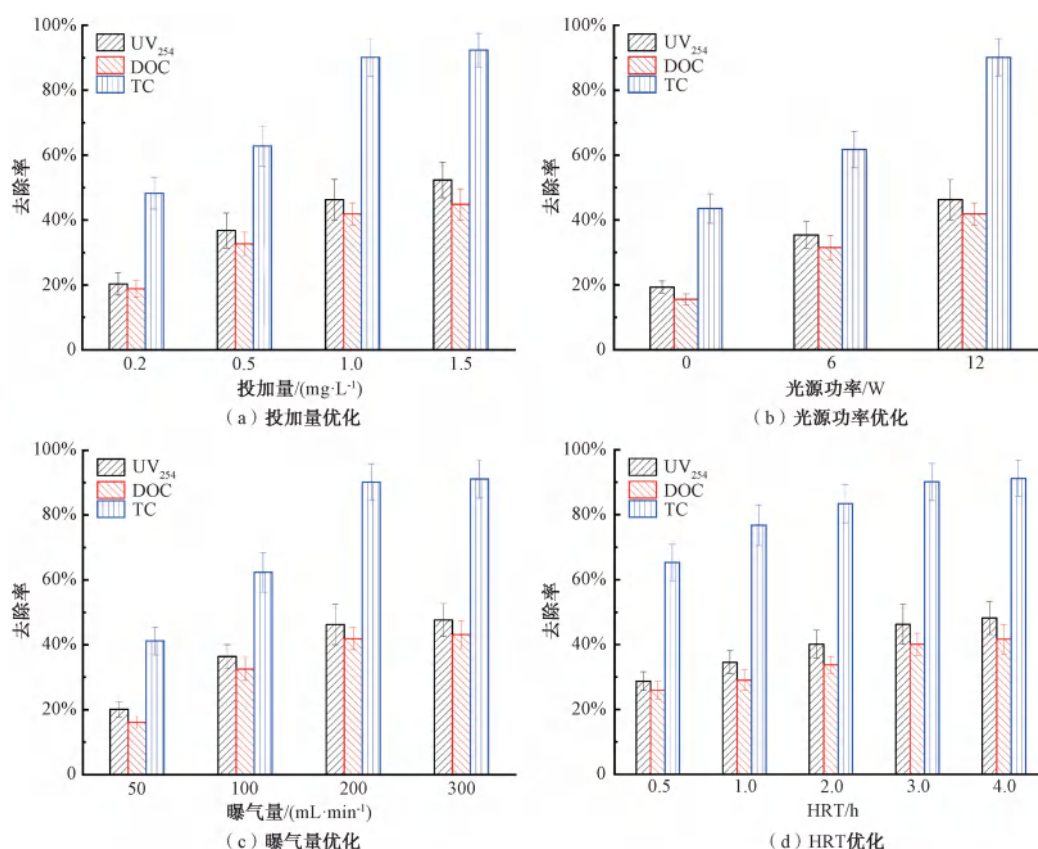


图3 预光催化氧化-超滤组合工艺运行参数优化

Fig. 3 Operating Parameter Optimization of Pre-Photocatalytic Oxidation-Ultrafiltration Combined Process

41.22%,去除效果较差。随着曝气量增大,污染物去除率逐渐提升,当曝气量为200 mL/min时,UV₂₅₄、DOC和TC去除率分别为46.29%、41.89%和90.14%;继续增大曝气量,去除率的提升幅度趋于平缓[图3(c)]。这主要是由于在所考察的曝气量范围内,气泡对反应器内光强分布的影响较为有限,相同径向距离下不同曝气量引起的光强变化最大不超过8%,故曝气量超过200 mL/min后对光催化效率的增益不再显著。

HRT是影响光催化氧化-UF组合工艺处理效率的关键运行参数之一。当HRT为0.5 h时,UV₂₅₄、DOC和TC去除率分别为28.72%、25.92%和65.30%,表明较短的HRT内组合工艺对有机物的去除效果有限,但TC已表现出一定的降解趋势。随着HRT延长至3.0 h,UV₂₅₄、DOC和TC去除率分别升至46.29%、40.12%和90.14%,去除效果显著提升。继续延长HRT后,各指标去除率基本保持不变,表明此时光催化反应已达到动态平衡状态,延长HRT对污染物去除效果的增益有限。

综上,Bi₂O₃/rGO/TiO₂复合功能材料投加量为1.0 g/L、紫外灯功率为12 W、曝气量为200 mL/min、HRT为3.0 h为优化后的组合工艺运行条件。

2.3 光催化预氧化后UF去除NOM的增效作用与机制

光催化预氧化与UF对水中污染物的协同去除特性如图4所示。由图4(a)可知,UV₂₅₄去除效果呈现明显的阶段性特征,可划分为启动阶段(0~3 h)和稳定阶段(>3 h)。在启动阶段,出水UV₂₅₄平均值为0.11 cm⁻¹,去除率由28.72%升至46.29%。该阶段去除率较低,主要归因于反应器外腔中初始存留的部分水样尚未经过光催化氧化处理直接进入UF膜区;随着反应时间延长,经光催化氧化处理的出水逐渐置换外腔中的水样,UV₂₅₄去除率随之上升。进入稳定阶段后,UV₂₅₄去除效果趋于稳定,出水UV₂₅₄平均值降至0.094 cm⁻¹,去除率稳定在47.63%,其中光催化氧化和UF截留对去除率的贡献分别为39.47%和8.16%。Ding等^[31]在光催化氧化-UF组合工艺研究中同样发现,UV₂₅₄的去

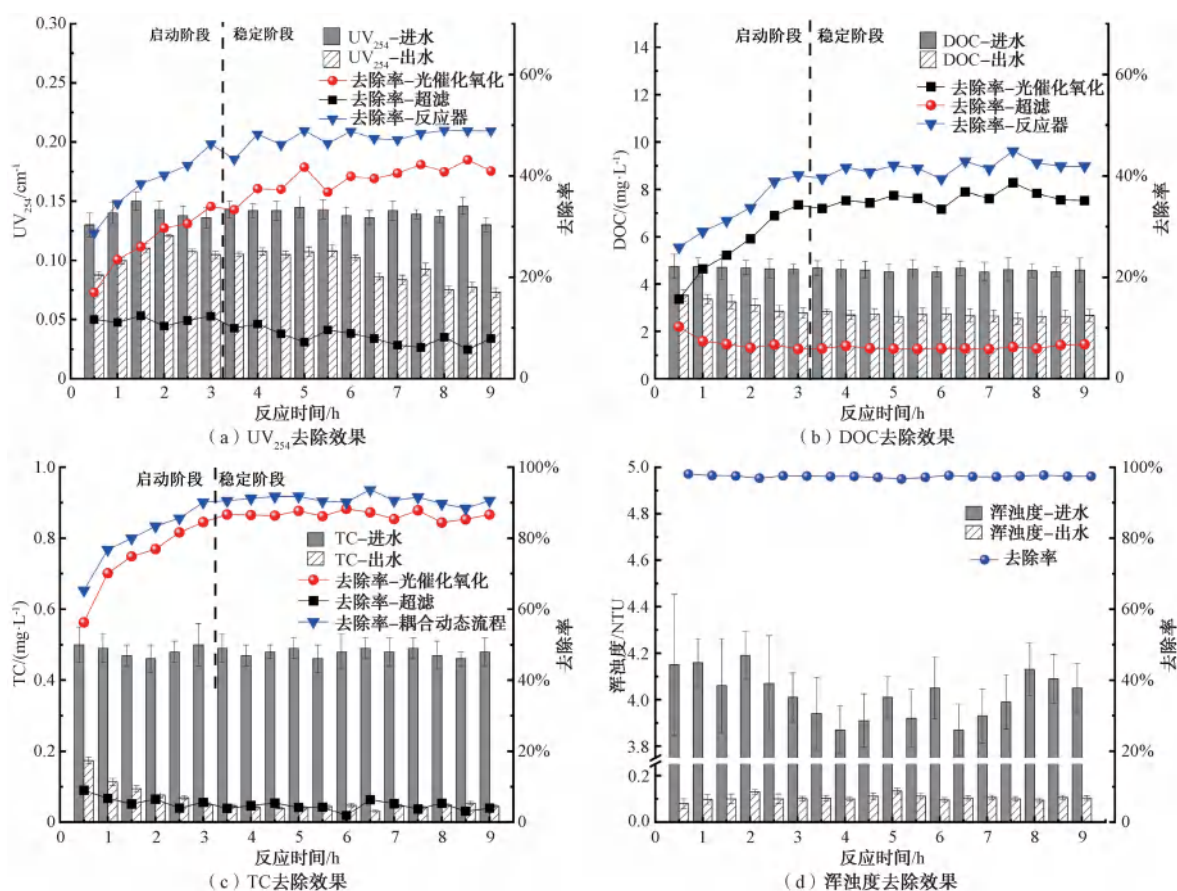


图4 光催化预氧化与超滤除污染的协同作用

Fig. 4 Synergistic Effect of Photocatalytic Pre-Oxidation and UF on Pollutants Removal

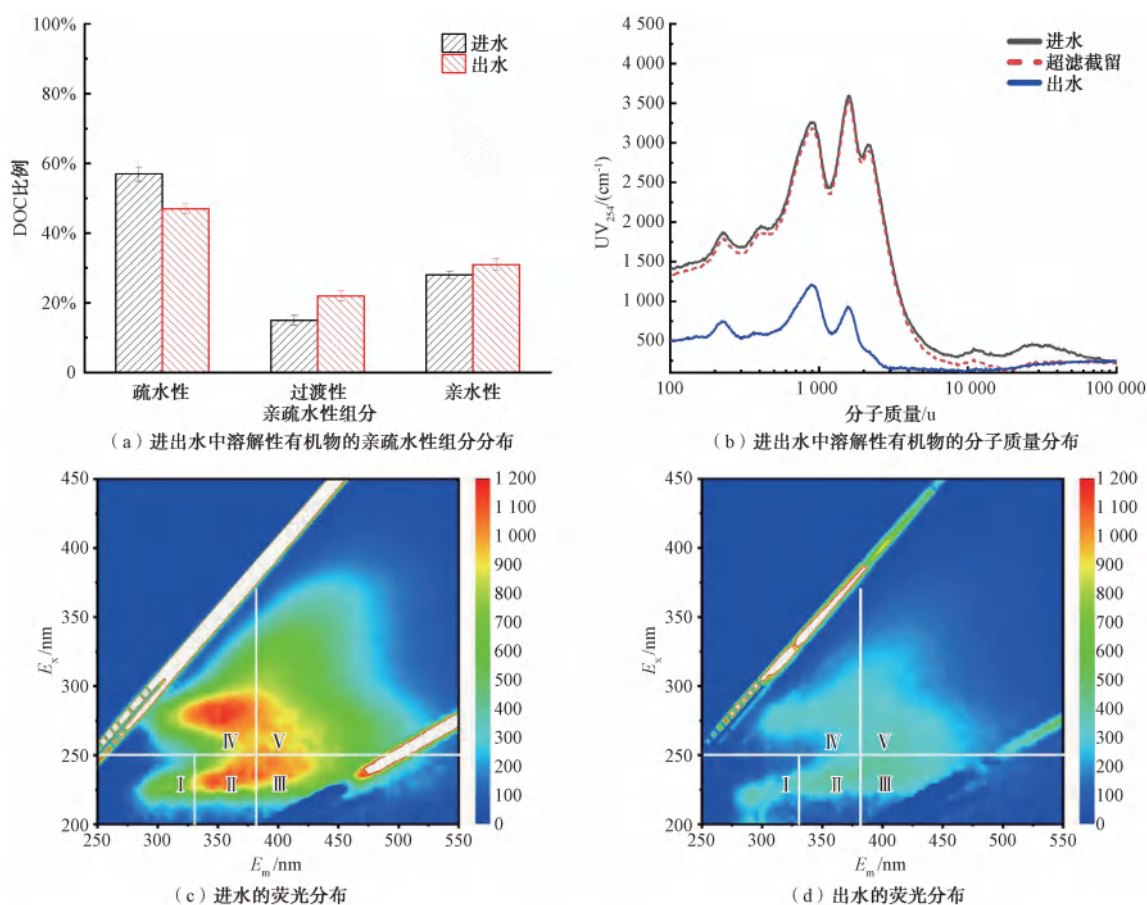
除主要依赖光催化过程。在 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化-UF 组合工艺中,芳香烃类有机物的去除主要依赖于光催化氧化反应过程中活性氧物种对共轭双键和芳香结构的氧化降解^[32],UF 过程则进一步强化了有机物的整体截留效果。

与 UV_{254} 去除效果的变化趋势相似,DOC 与 TC 的去除效果同样出现明显的启动和稳定两个阶段,如图 4(b)和图 4(c)所示。启动阶段出水 DOC 质量浓度由 3.52 mg/L 降至 2.77 mg/L,去除率由 25.92%升至 40.12%;TC 出水质量浓度由 0.17 mg/L 降至 0.05 mg/L,去除率由 65.30%升至 90.14%。该阶段二者去除率的持续上升,同样源于反应器外腔中水样被光催化氧化处理出水逐步替换的过程。进入稳定阶段后,二者的去除效果均趋于平缓,出水 DOC 平均质量浓度稳定在 2.68 mg/L,平均去除率为 41.69%,光催化氧化和 UF 的贡献分别为 35.55%和 6.15%。出水中 TC 平均质量浓度为 0.04 mg/L,平均去除率为 90.88%,光催化氧化和

UF 的贡献分别为 86.57%和 4.30%。Wang 等^[23]发现光催化氧化-UF 一体化反应器对 DOC 的稳定去除率达 47.50%,与本文结果基本相当,证实了该组合工艺对 NOM 具有稳定的矿化能力。在 TC 去除方面, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{PVDF}$ 光催化膜在光芬顿条件下对 TC 的去除率达 90.70%^[33],与本文 TC 去除率基本一致,表明光催化氧化是 TC 等新污染物去除的主导机制。

由图 4(d)可知,尽管进水浑浊度 (3.95~4.19 NTU) 受原水水质波动影响而呈现一定范围的变化,组合工艺的出水浑浊度保持相对稳定,平均值为 0.10 NTU,平均去除率达 97.40%,表明组合工艺具备优良的浑浊度去除能力,能有效截留 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 复合材料及水中其他无机颗粒。

组合工艺的进水、出水中溶解性有机物的亲疏水性、分子质量分布及荧光分布特征如图 5 所示。由图 5(a)可知,进水中疏水性、过渡性、亲水性有机物的比例分别为 57.2%、14.7%、28.1%。经组合工



注: E_x 为激发波长,表示激发光源照射到样品上的光波长; E_m 为发射波长,表示样品中荧光物质受激发后所发出荧光的波长。

图 5 预光催化氧化-超滤组合工艺对 NOM 的去除特性

Fig. 5 Removal Characteristics of NOM by Pre-Photocatalytic Oxidation-UF Combined Process

艺处理后,疏水性有机物占比降至 46.6%,过渡性和亲水性有机物含量分别升至 22.1%、31.4%。在光催化氧化-UF 技术中,光催化氧化可将疏水性组分转化为亲水性和过渡性组分,并将大分子有机物降解为小分子物质^[34],与本文中有有机物亲水性组分变化规律一致,证实该组合工艺对疏水性有机物有较好的去除效果,这归因于 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化氧化能够将疏水性大分子有机物降解或转化为亲水性和过渡性中间产物^[35],而 UF 则进一步去除了部分过渡性和亲水性组分。

由图 5(b)可知,进水在 233、407、895、1 635 u 和 2 215 u 处检测到 5 个特征峰,同时在 10~60 ku 内出现了 2 个宽峰,表明进水中同时含有小分子质量(<3 ku)有机物和大分子质量(>10 ku)有机物。经组合工艺处理后,出水中 10~60 ku 内的宽峰强度显著降低,说明大分子有机物被有效去除,这主要归因于光催化氧化对大分子有机物的降解作用及 UF

膜的物理截留。在小分子质量区间,出水中上述 5 个特征峰的强度分别下降了 63.35%、60.40%、74.26%、80.49%和 87.33%;而单独 UF 出水中对应 5 个峰的强度基本未发生明显降低。这一结果表明,小分子质量有机物的去除源于 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化活性物种的直接矿化,将小分子有机物氧化为 CO₂ 和 H₂O。在 HRT=3.0 h 的稳态运行下,中间产物生成与其进一步矿化达到动态平衡,因此出水中各分子质量区间的有机物均呈现下降趋势^[18]。Wang 等^[23]在光催化氧化-UF 反应器研究中发现,光催化氧化可有效分解分子质量在 0~50 ku 范围内的有机物,UF 则主要拦截大分子组分,与本文结论一致。由此推断,小分子质量有机物的去除主要依赖于 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 的光催化氧化作用。

由图 5(c)和图 5(d)可知,进水在区域 II ($E_x/E_m = 230/350$ nm)、III ($E_x/E_m = 235/380$ nm)、IV ($E_x/E_m = 275/355$ nm)和 V ($E_x/E_m = 280/385$ nm)

处存在 4 个特征峰, 荧光强度分别为 1 120.10、1 110.60、1 165.24、1 165.24, 分别对应于类色氨酸物质、类富里酸物质、可溶性微生物代谢产物、类腐殖质物质^[11]。经组合工艺处理后, 上述 4 个区域特征峰的荧光强度均明显减弱, 表明相关荧光组分得到有效去除。进一步地, 区域 II 和区域 III 的特征峰位置沿发射波长方向红移了 5 nm, 而区域 IV 和区域 V 的特征峰则发生蓝移, 表明含有芳香环和共轭不饱和键的有机化合物在光催化氧化过程中发生了断键和开环反应, 被降解为结构更简单、分子质量更小的中间产物^[36]。

2.4 光催化预氧化控制超滤膜污染特性

组合工艺累计运行 20 d 的 UF 膜表面形貌、滤饼层组成及污染物分布特征如图 6 所示。由图 6 (a) 可知, 运行 20 d 后 UF 膜表面较为平整, 未出现明显机械磨损痕迹; 膜表面存在分散的颗粒物, 并形成一层较薄的滤饼层, 表明 UF 膜污染相对较轻, Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 复合材料对膜表面未造成显著的物理磨损。由图 6(b) 可知, 滤饼层有机物的三维荧

光光谱在区域 I ($E_x/E_m = 225/305$ nm)、区域 II ($E_x/E_m = 220/335$ nm) 和区域 IV ($E_x/E_m = 275/335$ nm) 处出现 3 个特征峰, 荧光强度分别为 1 238.9、1 070.1 和 695.4, 分别对应于溶解性酪氨酸类物质、色氨酸类蛋白质及可溶性微生物代谢产物。这表明, 上述 3 类物质是造成 UF 膜可逆污染的主要组分。进一步分析滤饼层胞外聚合物 (EPS) 分布发现, UF 膜滤饼层中多糖和蛋白质的含量分别为 0.39 mg/cm² 和 0.11 mg/cm² [图 6(c)]。这两类有机物具有较强的膜界面吸附倾向, 易于在膜表面形成结构致密、孔隙率较低的滤饼层, 从而加剧不可逆膜污染。因此, 滤饼层中蛋白质与多糖类物质的存在, 可能是造成常规水力反冲洗效率随运行时间延长而逐渐降低的重要原因。值得注意的是, 尽管光催化氧化过程具有一定的微生物灭活能力^[23], 但滤饼层中仍检测到一定量的 EPS, 这可能是反冲洗过程中剥离的污染物未能及时排出反应单元, 导致微生物在系统内再次附着增殖并持续分泌 EPS, 最终被截留于膜表面。

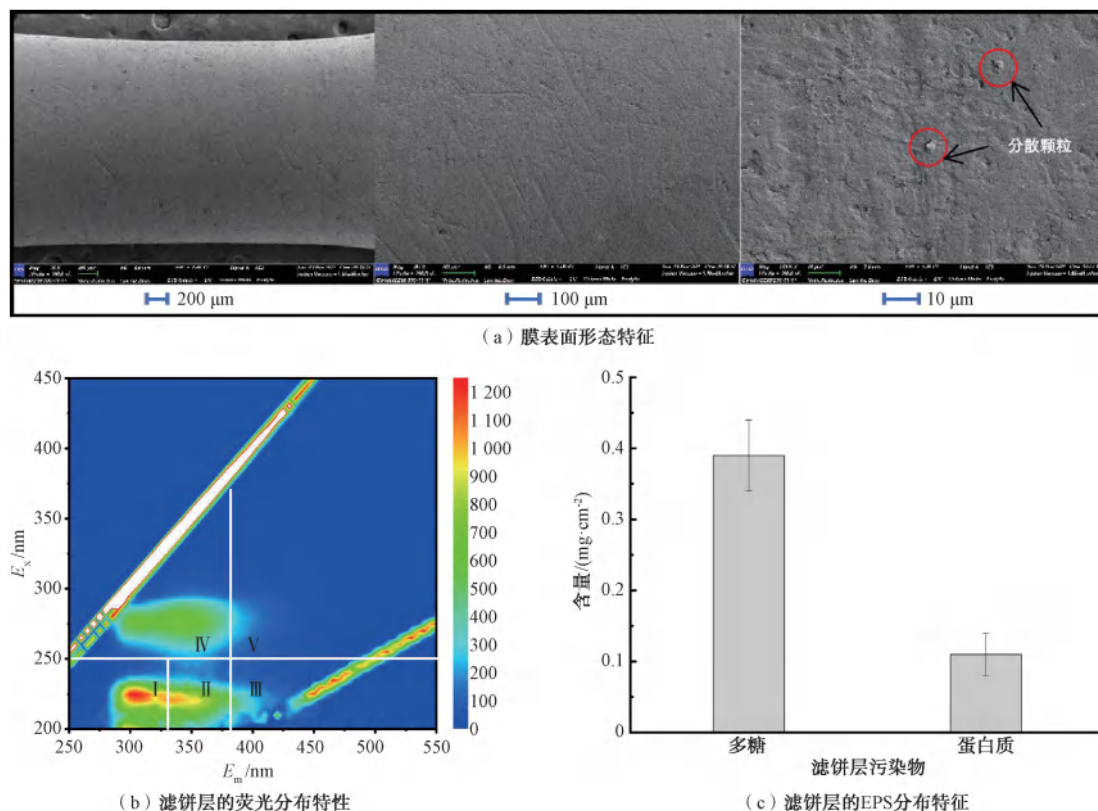


图6 预光催化氧化-超滤组合工艺的超滤膜表面/截面形貌及滤饼层特性

Fig. 6 Surface/Cross-Sectional Morphology of UF Membrane and Cake Layer Characteristics in Pre-Photocatalytic Oxidation-UF Combined Process

3 结论

(1) 4 个运行周期内,随着运行时间的延长,Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 催化氧化活性逐渐衰减,DOC、UV₂₅₄ 和 TC 的去除率均出现不同程度的降低。Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化预氧化-UF 组合工艺的 DOC、UV₂₅₄、TC 的平均去除率分别为 37.25%、43.19%、83.84%。出水浑浊度在不同运行周期、运行时间内均保持稳定的去除效果,平均去除率达 97.33%,UF 膜对复合功能材料及水中其他无机颗粒具有优秀的截留性能。

(2) 优化出组合工艺的最佳运行参数为 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 投加量为 1.0 g/L、紫外灯功率为 12 W、曝气量为 200 mL/min、HRT 为 3.0 h,此条件下的 UV₂₅₄、DOC、TC 去除率分别为 46.29%、40.12%、90.14%,表现出优异的有机污染物和新污染物去除性能。

(3) 在 HRT 为 3.0 h 时,Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化预氧化-UF 组合工艺的出水可以达到稳定状态。出水中疏水性组分、大分子质量(10~60 ku)、小分子质量(233、407、895、1 635 u 和 2 215 u)组分、类色氨酸物质、类富里酸物质、可溶性微生物代谢产物及类腐殖质物质含量均显著降低,表明该组合工艺对水中不同特性有机组分具有广谱去除能力,且 Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 光催化氧化降解占主导作用。Bi₂O₃/rGO/TiO₂ 复合材料对 UF 膜表面未造成明显机械磨损。滤饼层中检测出类酪氨酸、类色氨酸蛋白质及可溶性微生物代谢产物等有机污染物,其中蛋白质和多糖含量分别为 0.39 mg/cm² 和 0.11 mg/cm²,这是造成膜污染的主要物质。

参考文献

- [1] Zhong M, Wang T, Zhao W, et al. Emerging organic contaminants in Chinese surface water: Identification of priority pollutants [J]. Engineering, 2022, 11: 111–125. DOI: 10.1016/j.eng.2020.12.023.
- [2] 白毛毛,王洪波,陈飞勇,等. 饮用水中天然有机物去除技术的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(2): 5–13, 38. Bai M M, Wang H B, Chen F Y, et al. Research progress of removal technology for natural organic matters in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2): 5–13, 38.
- [3] Chaukura N, Marais S S, Moyo W, et al. Contemporary issues on the occurrence and removal of disinfection byproducts in drinking water—A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103659.
- [4] 姜德坤,何桂琳,张琳静,等. 基于 UV 的高级氧化工艺对

水环境中抗生素抗性基因削减的研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(7): 1–12, 100.

Jiang D K, He G L, Zhang L J, et al. Research progress on UV-based AOPs for ARGs reduction in water environment [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(7): 1–12, 100.

- [5] 杨文剑,赖杨钰,杨奎,等. 靶向吸附-转化水中新污染物的研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2023, 40(6): 131–138. Yang W J, Lai Y Y, Yang K, et al. Research progress of targeted adsorption-transformation of emerging contaminants in water [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2023, 40(6): 131–138.

- [6] Wang J, Zhu M, Sun A, et al. The influence mechanism of dissolved organic matter on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals and personal care products [J]. Molecules, 2025, 30(11): 2266.

- [7] 秦宇,李健鹏,毛鑫,等. 膜分离技术去除水中新兴污染物的研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(7): 1–6.

Qin Y, Li J P, Mao X, et al. The research progress of membrane separation technology to remove emerging pollutants in water [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(7): 1–6.

- [8] 周琪皓. 高锰酸钾氧化两种氟喹诺酮类抗生素的产物及抗菌活性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

Zhou Q H. Product and antibacterial activity of potassium permanganate oxidation of two kinds of fluoroquinolones [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

- [9] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, 6(2–3): 186–205. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001.

- [10] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges [J]. Science of the Total Environment, 2015, 532: 112–126. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.

- [11] Wei D, Tao Y, Zhang Z, et al. Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 157–166. DOI:10.1016/j.cej.2016.02.110.

- [12] 宗丁雯,许航,丁明梅,等. 纳滤工艺去除水体中新污染物的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(1): 23–3157.

Zong D W, Xu H, Ding M M, et al. Review of NF process for emerging pollutants removal in water body [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 23–3157.

- [13] 齐鲁,赵旭东,薛重华,等. 截留分子质量和材质对浸没式超滤膜过滤性能的影响[J]. 水处理技术, 2012, 38(6): 7–10.

Qi L, Zhao X D, Xue C H, et al. Effect of cutoff molecular weights and materials on the filtration performance of immersed UF membrane [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(6): 7–10.

- [14] Wen S, Chen L, Li W, et al. Insight into the characteristics, removal, and toxicity of effluent organic matter from a pharmaceutical wastewater treatment plant during catalytic ozonation [J]. Scientific Reports, 2018, 8: 9581. DOI: 10.1038/s41598-018-27921-0.

- [15] Gooty J M, Srinivasulu M, Mosquera J A N, et al. Environmental Micropollutants [M]. Amsterdam: Elsevier, 2022.
- [16] Ni Q, Ke X, Qian W, et al. Insight into tetracycline photocatalytic degradation mechanism in a wide pH range on BiOI/BiOBr: Coupling DFT/QSAR simulations with experiments [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 340: 123226. DOI:10.1016/j.apcatb.2023.123226.
- [17] Subasi B S, Hayri-Senel T, Kahraman E, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution with graphene oxide and hydroxyapatite composites [J]. Scientific Reports, 2025, 15: 25894. DOI:10.1038/s41598-025-11502-z.
- [18] 邱娅璐, 高鹏, 伏毅, 等. 光催化材料降解抗生素废水研究进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 65-71.
Qiu Y L, Gao P, Fu Y, et al. Research progress in photocatalytic material for degradation of antibiotic wastewater [J]. New Chemical Materials, 2025, 53(2): 65-71.
- [19] Thambiliyagodage C. Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes-A review [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021, 16: 100592. DOI:10.1016/j.enmm.2021.100592.
- [20] 王佳伟, 王国桥, 于添, 等. 碳基改性 TiO₂ 去除水中典型污染物的试验[J]. 净水技术, 2023, 42(4): 121-129.
Wang J W, Wang G Q, Yu T, et al. Experiment on modified carbon-doped TiO₂ for typical pollutants removal in aqueous solution [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4): 121-129.
- [21] 林超, 吴磊, 郑天怡, 等. Ag-TiO₂ 光催化还原水体中硝酸盐同步氧化有机物的试验[J]. 净水技术, 2020, 39(7): 52-58.
Lin C, Wu L, Zheng T Y, et al. Experiment of Ag-TiO₂ photocatalysis process for nitrate reduction and synchronous oxidation for organics removal in water [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(7): 52-58.
- [22] 谢若兰, 何欢, 杨世利, 等. TiO₂-g-C₃N₄-Bi₂O₃ 复合异质结构催化材料在水处理中的应用[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 3036-3044.
Xie R L, He H, Yang S L, et al. Application of TiO₂-g-C₃N₄-Bi₂O₃ composite heterogeneous catalytic materials in water treatment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3036-3044.
- [23] Wang T, Zhou Z, Liu C, et al. Stability of a novel integrated photocatalysis-ultrafiltration reactor: Algal organic matter removal and membrane fouling alleviation mechanism [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 717: 123602. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.123602.
- [24] Yu R, Yang Y, Zhou Z, et al. Facile synthesis of ternary heterojunction Bi₂O₃/reduced graphene oxide/TiO₂ composite with boosted visible-light photocatalytic activity [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121712. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121712.
- [25] Wang J, Li S, Guan K, et al. Photocatalytic membranes for water treatment of micropollutants: Current status and future prospects [J]. Desalination, 2026, 626: 119980. DOI: 10.1016/j.desal.2026.119980.
- [26] Chen C, Lu L, Fei L, et al. Membrane-catalysis integrated system for contaminants degradation and membrane fouling mitigation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2023, 904: 166220. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.166220.
- [27] Mabaso N S N, Tshangana C S, Muleja A A. Efficient removal of PFASs using photocatalysis, membrane separation and photocatalytic membrane reactors [J]. Membranes, 2024, 14(10): 217.
- [28] Subramaniam M N, Goh P S, Kanakaraju D. Photocatalytic membranes: A new perspective for persistent organic pollutants removal [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29: 12506-12530. DOI:10.1007/s11356-021-14676-x.
- [29] Choina J, Duwensee H, Flechsig G U, et al. Removal of hazardous pharmaceutical from water by photocatalytic treatment [J]. Central European Journal of Chemistry, 2010, 8: 1288-1297. DOI:10.2478/s11532-010-0109-9.
- [30] Zhu J, Wang S, Wang J, et al. Highly active and durable Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst in flower-like spheres with surface-enriched Bi₂O₃ quantum dots [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(1-2): 120-125. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.11.032.
- [31] Ding L, Zhou Z, Liu C, et al. Ultrafiltration membrane fouling mitigation mechanism induced by algal and natural organic matters: Dependence of photocatalysis pre-oxidation degree and membrane properties [J]. Water Research, 2025, 286: 124199. DOI:10.1016/j.watres.2025.124199.
- [32] Wang N, Zhou Z, Liu C, et al. Intracellular and extracellular organic matter removal by BT/C heterogeneous interface under visible light photodriven [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156727. DOI:10.1016/j.cej.2024.156727.
- [33] Liu X, Liu M, Dai Y, et al. Construction of self-cleaning g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/PVDF membrane and coupling with photo-Fenton-like reaction for sustainable removal of antibiotics in wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 366: 121928. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.121928.
- [34] Yu R, Yang Y, Zhou Z, et al. Role of visible light photocatalysis in alleviation and mechanism transformation of ultrafiltration membrane fouling caused by natural organic matter [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324: 124409. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124409.
- [35] Yu R, Yang Y, Tian L, et al. Revealing the membrane fouling behavior and interfacial interaction mechanism in a combined visible light photocatalysis-ultrafiltration system for advanced purification of NOM [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 57: 104723. DOI:10.1016/j.jwpe.2023.104723.
- [36] Gong D L, Seidel J-L, Batiot C, et al. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3): 693-699. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.052.