

述评与讨论

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.10.001

臭氧降解污水厂二级出水有机物作用与效果分析

郝晓地, 甘 微, 李 季, 曹达启

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘 要: 为控制黑臭水体,我国污水处理厂出水排放标准不断收紧,特别是对 COD 的限制。结果,深度处理工艺特别是臭氧氧化工艺开始应用于出水深度处理。臭氧处理固然可在一定程度上降低出水残留 COD,亦可对药物及个人护理品 (PPCPs)、内分泌干扰物 (EDCs) 等新兴微量有机物起到某种程度的去除作用。但是,臭氧不完全氧化时很容易将难降解有机物转化为易降解有机物,反而加剧受纳水体的耗氧程度,特别是形成的中间产物以及氧化副产物还具有毒性,会加大次生生态与健康风险。因此,仅仅以控制耗氧物质为目的而一味提高出水 COD 标准的做法值得商榷。事实上,经生物处理后出水 COD 中绝大部分为难生物降解的惰性有机物,即使排入受纳水体也不会耗氧。正因如此,欧美等发达国家一般并不对 COD 过分控制(甚至不控制),只对耗氧的 BOD_5 和 NH_4^+ 严格控制。此外,臭氧深度处理工艺投资、运行成本远远高于传统工艺,易对总环境造成负面影响。

关键词: 出水有机物; 臭氧氧化; 中间/氧化产物; 氨氮

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)10-0001-07

Effectiveness of Ozonation on Oxidizing Secondary Effluent Organic Matter (EfOM) from WWTP

HAO Xiao-di, GAN Wei, LI Ji, CAO Da-qi

(Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: To control black and malodorous water, the effluent discharge standards (especially for COD) of wastewater treatment plants in China are increasingly upgraded. Under the circumstance, some advanced treatment processes, especially ozonation, have been applied to the treatment of effluent organic matter (EfOM). Ozonation can indeed remove EfOM at an extent, including such micropollutants as pharmaceutical, personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs). However, refractory organic substances would be converted into readily biodegradable ones by incomplete ozonation, which could aggravate oxygen consumption in receiving waters, and moreover formed toxic intermediate products and/or oxidation by-products would also increase the secondary risks of ecology and

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878022); 北京“未来城市设计高精尖中心”项目(2020)

human health. Therefore, it is questionable to blindly increase the COD standard of effluent for reducing oxygen-consuming substances. In fact, EfOM after biological treatment consists of inert organic substances that are difficult to biodegrade, which would rarely consume oxygen even if being discharged into receiving waters. For this reason, developed countries such as European, north American countries, etc. do not over-control COD (even no limit in some countries); instead, they strictly control BOD_5 and NH_4^+ . Furthermore, both investment and operational cost of ozonation are much higher than conventional processes, which might put a negative impact on the total environment.

Key words: effluent organic matter (EfOM); ozonation; intermediates/oxidized by-products; ammonia nitrogen

近年我国污水厂出水排放标准呈不断升高趋势,不仅国标从一级B普遍要求提高至一级A,而且地标亦有“水涨船高”之势,不仅出现了“京标A”,而且有些地方还声称要实现地表类Ⅳ类标准、甚至地表类Ⅲ类标准。诚然,氮、磷排放标准的提高是必需的,这有助缓解水体富营养化恶化趋势。然而,将有机物(COD)排放标准不断提高(如京标A规定 $COD \leq 30 \text{ mg/L}$)好像缺乏理论依据,现实情况可能也并非需要如此。

污水生物处理一般均能达到90%的COD去除率,剩余10%出水有机物(EfOM)一般包含90%溶解性物质和10%非溶解性物质(SS)。其中,溶解性COD由三种成分组成:①天然难降解有机物(NOM),属外源物;②药物及个人护理品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)等,为外源物;③微生物代谢产物(SMPs),应属内源物。虽然有些外源化学物残留会对水生动物、微生物乃至整个生态系统形成一定危害,但它们一般属于难降解COD,进入水体并不会耗氧。

从生态角度,似乎PPCPs及其EDCs这些外源性有机物都应该在污水处理厂内被完全去除,防患于未然。但事实上,这些物质不仅在污水有机物中的含量极低($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 级^[1]),而且大都难以生物降解,要么被污泥吸附(程度很低),要么随出水出流。因此,对出水残留COD实施物理或化学方法予以深度去除似乎成为终极手段。

基于对现行物理与化学深度去除出水残留COD方法的比较,遴选出目前污水处理中最常用的臭氧氧化法,分析其对难降解COD的去除作用、对受纳水体的潜在影响以及相应的成本分析。

1 COD深度去除方法比较

现今,对出水残留COD深度处理的技术多聚焦

于物理法(活性炭吸附、膜分离等)、物理化学法(絮凝药剂等)、化学法(高级氧化技术、光催化氧化等),不同方法所实现的去除效果以及所需处理成本截然不同。图1显示了反渗透(RO)、活性炭(AC)、紫外(UV)氧化及臭氧(O_3)氧化对微污染物的去除效果与处理成本^[2]。其中反渗透浓缩倍数为20倍,活性炭投量为 140 mg/m^3 ,紫外功率为 $0.1 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$,臭氧浓度为 10 g/m^3 。结果显示,臭氧氧化对出水残留微污染物的去除能力最强(去除率高达97%),且处理成本相对较低(1.78 元/m^3 ,略高于传统生物处理工艺的 1.32 元/m^3)。况且,物理方法(膜法或活性炭)只是通过截留或介质吸附实现部分COD去除,并未对其无害化降解,浓缩液或吸附饱和的活性炭可能还会带来二次污染。经比较分析,臭氧氧化工艺优势较突出,这也是臭氧氧化技术盛行的主要原因^[3-4]。

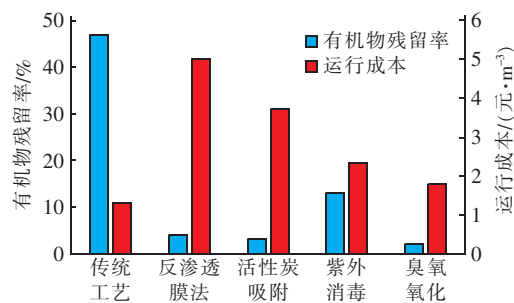


图1 深度处理工艺对微污染物的去除效果与处理成本

Fig.1 Removal efficiencies and operational costs of micropollutants with different advanced treatment processes

2 臭氧对有机物的氧化作用

臭氧(O_3)稳定性较差,易自行分解为氧气;它具有极强的氧化特性,氧化电极电位为 2.07 V ,仅次于 F_2 的 2.87 V (常用氧化剂氧化能力排序: $F_2 > O_3 > H_2O_2 > ClO_2 > HClO > OCl^- > NHCl_2 > NH_2Cl$)。

臭氧氧化有机物途径:①臭氧分子直接氧化。臭氧分子直接与有机物接触发生环加成反应、亲电反应或亲核反应,从而将有机物分子氧化分解,但此过程反应速度较慢,且具有选择性。②羟基自由基间接氧化。在碱性条件下,溶解于水中的臭氧被某些物质(如催化剂)诱发、分解产生氧化性更强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),间接氧化水体中的有机物,反应速度快,并无选择性。

2.1 降低有机物残留量

臭氧对出水中残留有机物具有较好的去除效果。当臭氧投加量为 10 mg/L、接触时间为 4 min 时,残留有机物从初始的 45.7 mg/L 降至 34.6 mg/L,其去除率达 24.3%^[5]。当臭氧投加量为 6 mg/L 时,对出水中色氨酸类芳香族蛋白质、SMPs、腐殖质等物质的去除率均可超过 80%^[6]。当臭氧投加量为 10 mg/L 时,废水中绝大部分 PPCPs 可降低到检测限以下,对最常检出的药物残留(如双氯芬酸、美托洛尔、卡马西平等)去除率超过 90%;同时臭氧也能有效降低二级出水中雌激素(EDCs 类)活性,经过臭氧处理后废水中雌激素活性显著降低^[7]。

2.2 提高COD可生化性

臭氧直接氧化有机物时具有选择特性,即存在先易后难的顺序(链烯烃>胺>酚>多环芳香烃>醇>醛>链烷烃)。臭氧氧化有机物时一般是先将含有不饱和键($\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$)、苯环、芳香类等大分子有机物氧化为醇、醛、烷烃等小分子有机物(易生物降解),表现为提高有机物可生化性^[5,8-9]。当臭氧投加量为 6 mg/L 时, SUVA ($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$, 有机物中非饱和成分占比)可降低 65%,出水 BOD_5/COD 比值提高近 3 倍^[8],甚至有人称达 10 倍之多^[9]。研究亦表明,当臭氧投加量为 10 mg/L、反应时间为 4 min 时,溶解性小分子有机物(分子质量 $\leq 1\text{ ku}$)分布可由初始的 52.9% 上升至 72.6%,这意味着可实现大分子向小分子有机物的转化^[5];同时,残留有机物中芳香族类物质含量随之降低,脂肪类饱和有机物、含氧官能团(羰基、羧基)含量会有所升高^[10]。

2.3 中间产物滞留

大多数情况下,臭氧会发生不彻底氧化——复杂大分子有机物经氧化转变为醛类、酮类、羧酸类等小分子中间产物;这些中间产物的潜在毒性(如基因诱变、遗传物质表达、物质新陈代谢破坏等)相对于其母体物可能更强,会严重影响水体微生物、动

物、植物乃至整个生态系统稳定性^[11-13]。研究发现,经臭氧氧化后中间产物比其母体毒性更大、稳定性更强^[14],会导致暴露于其中的鱼类生长发育缓慢^[11]、死亡率增加^[12]。有人评价臭氧处理后的出水对生态系统造成的毒性时发现,经臭氧氧化后水体中的原生动物(蠕虫)和水生植物(浮萍)生长会受到抑制^[13]。当然,也存在一些相反的研究,其结果显示,保证适当的臭氧投加量或接触时间,可促进不稳定有毒中间产物降解^[15],并降低出水潜在毒性^[7,16]。

3 臭氧氧化有机物环境效果

3.1 改善出水水质

除氧化降解作用外,臭氧还可以起到脱色与杀菌消毒作用。研究显示,随臭氧投加量的增加,水体色度会不断下降;当臭氧投加量为 6 mg/L 时,出水色度可由 21.6 度降低到 5.7 度^[6]。臭氧亦可杀灭细菌和病毒,向二级出水通入一定量臭氧,反应 10 min 后总大肠菌群会被完全去除^[17]。

3.2 生成氧化副产物

臭氧氧化过程还会形成不同的有毒致癌氧化副产物。

① 溴酸盐。臭氧易与水中溴化物(来源于工业废水、农田以及城市地表径流等)反应生成溴酸盐,其进入水体后不仅难以被降解,而且在给水工艺中也难将其去除,最后进入饮用水。溴酸盐含量会随臭氧浓度增加而逐渐升高^[18],荷兰某污水厂经过臭氧处理后出水溴酸盐浓度竟高达 $7.5\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[19],该浓度虽略低于世界卫生组织规定的饮用水溴酸盐标准限值($\leq 10\text{ }\mu\text{g/L}$),但远远高于荷兰饮用水溴酸盐标准限值($\leq 1\text{ }\mu\text{g/L}$)。

② N-亚硝基二甲胺(NDMA)。污水处理厂二级出水中残留的亚硝胺类物质的前体物(如二甲胺,以及含有二甲胺基的药物和农药等),在臭氧的作用下经过一系列的反应生成了 NDMA^[19]。虽然世界卫生组织将饮用水中 NDMA 最大质量浓度限定为 100 ng/L,但美国等国家甚至提出了更低限值 10 ng/L。某中试规模污水处理厂二级出水经过后续臭氧处理后 NDMA 浓度达 30~40 ng/L,加剧了出水潜在毒性^[20]。

关于臭氧氧化反应前、后母体产物与中间产物,以及氧化副产物毒性变化目前并无明确定论,不同研究者通过建立不同毒性评价模型,综合分析削减污染物的能力及其毒性变化规律^[21]。

3.3 臭氧残留逸出

常温、常压状态下,臭氧在水体中的溶解度为 3~7 mg/L。过量投加到水体的臭氧分子(浓度 ≥ 5 mg/L)可能逸散到空气中,对周围环境造成破坏。根据臭氧对人体健康的影响,我国规定空气中臭氧浓度上限值:一级为 0.12 $\mu\text{g/L}$,二级为 0.16 $\mu\text{g/L}$,三级为 0.2 $\mu\text{g/L}$;当臭氧监测值超过 0.16 $\mu\text{g/L}$ 时,人体就会感觉到明显不适。暴露于臭氧环境下的植物叶子会变黄甚至枯萎,进而造成农林植物减产;环境中的臭氧还可能造成染料褪色、图像层脱色、有机材料老化等现象。为此,臭氧处理工艺一般需要设置尾气处理装置。即便如此,还是存在残留臭氧逸出的风险。

可见,利用臭氧工艺深度降解 COD 以期减少对受纳水体耗氧的影响存在上述疑问。实际上,生物处理后出水 COD 大部分为难以生物降解的惰性有机物,排入受纳水体并不会消耗水体中的溶解氧(DO),继而引发水体因缺氧而产生的黑臭现象。相反,经臭氧氧化后残留有机物可生化性普遍会被提高,进入水体则很容易消耗受纳水体 DO 并导致水体缺氧而发黑、发臭。与此同时,臭氧氧化滞留的中间产物、副产物等还会进一步增加出水潜在毒性威胁。虽然臭氧氧化与后续活性炭、砂滤等工艺结合可部分截留臭氧氧化中间产物及副产物,但这势必会造成整个处理流程不断延长,导致污水处理成本

急剧攀升。

参考欧美等发达国家污水厂出水排放标准(见表 1,主要根据各地水环境容量确定地方标准,即使一个地方各污水处理厂排放标准也不一样),澳大利亚、美国、加拿大、日本等国家对 COD 指标不加以控制,而德国、荷兰等国家的出水 COD 限值则非常宽泛,可达 100 mg/L 以上。然而,各国无一例外均对 BOD 指标进行严格控制($\text{BOD}_5 \leq 25$ mg/L)。可见,各国一般并不考虑出水难生物降解有机物对受纳水体耗氧的影响,主要关注的是易于生物降解的有机物。与此同时,欧美一些国家也倾向于对出水 NH_4^+ 的严格控制,主要是因为 NH_4^+ 排入水体后会像 BOD 一样耗氧,且耗氧量几乎是 BOD 的 5 倍(理论上 1 g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 完成硝化需要消耗 4.57 g 氧气)。显然,控制 NH_4^+ 的效果远远高于控制 BOD。正因如此,荷兰虽然规定较高的 TN 出水标准,但对 TN 中的 NH_4^+ 成分实施排水收费制(非罚款)。所以,污水处理厂为减少 NH_4^+ 排水收费,大都在厂内通过完全硝化使出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N} \leq 1$ mg/L;结果,出水 BOD_5 随之可降至 1.0~3.0 mg/L(多数情况下可达 1.0 mg/L)。

反观我国出水排放标准,对 COD 愈发严格控制,而对 BOD_5 与 NH_4^+ 相对宽泛的做法并不合理,不仅给污水处理厂带来运行负担,而且也亦形成对总环境的负面影响。

表 1 部分发达国家与中国的污水处理厂出水排放标准

Tab. 1 Effluent discharge standards of WWTPs in some developed countries and China

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目		污染物排放标准				
		COD	BOD_5	TP	TN	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$
欧盟水处理指标		125	25	1.0/2.0 ^a	10/15 ^a	NGR
荷兰		125	20	1(0.3~0.5) ^b	10	1
瑞士		45/60 ^c	15/20 ^c	0.8	NGR	2.0
德国 ^d		75~150	15~40	1.0/2.0	13/18	10
日本		NGR	20	NGR	NGR	NGR
美国		NGR	30/45 ^e	NGR	NGR	NGR
加拿大		NGR	25	NGR	NGR	1.25
澳大利亚	国标	NGR	NGR	0.01~0.1	0.1~0.75	0.02~0.03
	地标 ^f	NGR	5~10	0.01~1.0	0.1~15	0.02~5.0
中国	一级 B	60	20	1.0	20	8(15)
	一级 A	50	10	0.5	15	5(8)
	地表类Ⅳ类	30	6	0.3	10/15	1.5(3.0)/3.0(5.0) ^g

注: NGR 指无明确准则;^a 指污水处理厂规模 >10 万人口当量/规模为 $1 \sim 10$ 万人口当量;^b 指某些敏感地区 TP 执行超低标准;^c 指污水处理厂规模 >1 万人口当量/规模 <1 万人口当量;^d 指针对不同规模污水处理厂分类制定不同出水标准值,当规模 <5000 人口当量时氮指标无限值,当规模 <20000 人口当量时磷指标不考虑;^e 指 BOD 分别为 30 d 与 7 d 平均值;^f 指针对不同地区出水排放要求;^g 中“/”左侧限值适用于水体富营养化问题突出的地区,当温度 >12 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.5 mg/L,当温度 ≤ 12 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 3.0 mg/L。

4 经济分析

臭氧稳定性差、极易分解,因此污水处理厂应用臭氧需要现制现用。臭氧发生及处理系统主要包含 4 部分,如图 2 所示。其中,气源供应系统、臭氧发生器、冷却系统、尾气破坏系统运行费用分别占运行成本的 31% ~ 57%、21% ~ 33%、21% ~ 34% 和 1% ~ 5%^[22]。

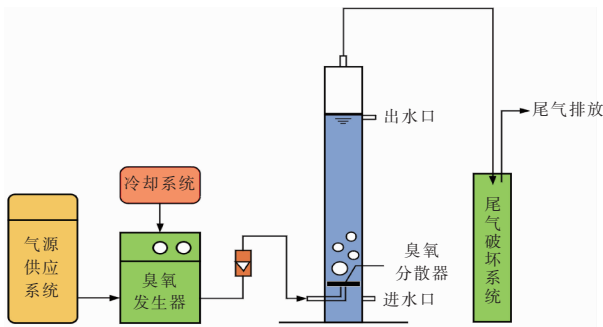


图 2 原位臭氧发生及处理系统示意

Fig. 2 Schematic diagram of an on-site ozone generation and treatment system

污水处理厂出水深度处理臭氧发生器一般选用制氧机制纯氧为臭氧发生气源,其成本包括:①制氧机电耗($6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kgO}_3$);②臭氧发生器电耗($9 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kgO}_3$);③冷却系统与尾气处理系统运行电耗(约占总运行成本的 30%)^[22]。按工业生产用电价格为 $0.8 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 计算,制氧机和臭氧发生器运行成本为 $12 \text{ 元}/\text{kgO}_3$,则系统运行总成本为 $17.1 \text{ 元}/\text{kgO}_3$ 。对实际污水处理而言,臭氧投加量一般以氧化单位质量有机物所需臭氧量作为投加指标($\text{mgO}_3/\text{mgCOD}$),通常介于 $2 \sim 4 \text{ mgO}_3/\text{mgCOD}$ 。这样,臭氧氧化系统运行成本应该在 $0.03 \sim 0.07 \text{ 元}/\text{gCOD}$ 。

以规模为 $12\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) 污水处理厂为例,进行出水 COD 臭氧氧化提标成本匡算。按出水水质从一级 B 标准($\text{COD} \leq 60 \text{ mg/L}$)升级为一级 A 标准($\text{COD} \leq 50 \text{ mg/L}$),再从一级 A 标准升级至地表类 IV 类标准($\text{COD} \leq 30 \text{ mg/L}$)考虑,同时根据臭氧反应动力学,初始 COD 浓度越低则所需臭氧投加量便会越高,因此两阶段出水标准升级臭氧投加量分别采用 $2, 4 \text{ mg}/\text{mgCOD}$ 。

污水厂出水 COD 提标臭氧氧化工艺处理成本如表 2 所示,所需运行成本以及建设成本匡算结果如图 3 所示。

表 2 出水 COD 提标臭氧氧化工艺经济分析

Tab. 2 Economic analysis of upgrading effluent COD by the ozonation process

项 目	一级 B 升至一级 A	一级 A 升至地表类 IV 类
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	60→50	50→30
投加比/($\text{mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{COD}$)	2	4
臭氧投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	20	80
臭氧机选型/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	10	40
臭氧机价格(含气源)/(万元·套 ⁻¹)	95	380

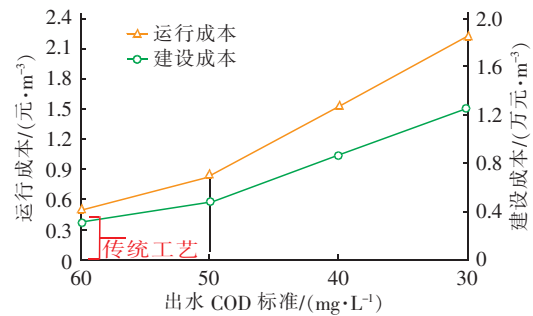


图 3 出水 COD 提标产生的臭氧处理与建设成本

Fig. 3 Operational and investment costs of upgrading effluent COD associated with the ozonation process

图 3 显示,COD 从一级 B 提标到一级 A 标准,所增加的臭氧工艺运行成本为 $0.34 \text{ 元}/\text{m}^3$,而建设成本增加 $2\,000 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。若直接从一级 B 提标到地表类 IV 类水标准,运行成本会激增 $1.71 \text{ 元}/\text{m}^3$,建设成本甚至增加 $9\,500 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。可见,末端臭氧深度处理工艺成本是前端生物处理工艺(运行成本 $0.5 \sim 0.8 \text{ 元}/\text{m}^3$,建设成本 $2\,500 \sim 3\,000 \text{ 元}/\text{m}^3$ ^[23])的几倍之多。臭氧氧化在经济上的负效益也意味着对总环境的负效应,这需要通过全生命周期(LCA)方法予以定量评估^[24]。

5 结语

虽然臭氧对二级出水中新兴微量有机污染物(PPCPs、EDCs 等)具有一定程度的去除作用,并能缓解其对生态环境的危害,但其带来的运行成本以及其他负面环境影响不可小觑。单从出水残留有机物(EfOM)对水体耗氧角度,臭氧氧化似乎是出力不讨好,将难降解有机物转化为易降解有机物,反而加剧受纳水体耗氧程度,特别是形成的中间产物以及氧化副产物还具有毒性,会加大次生生态与健康风险。即使在欧美等发达国家强调水体生态安全的今天,亦没有针对 PPCPs、EDCs 等采取较高的出水排

放 COD 标准,而更多地会控制易生物降解有机物指标 BOD_5 以及更易耗氧无机物 NH_4^+ 。在此情况下,以强调抑制水中耗氧物质而一味提高出水 COD 排放标准似乎显得简单而欠周全考虑。

事实上,二级出水 EfOM 中 PPCPs、EDCs 等占比极小,其含量均在 $ng/L \sim \mu g/L$ 之间,即使被直接排放到自然水体中,经受纳水体稀释、底泥吸附、水生植物和微生物的吸收及降解,其水中含量应该不会对水生生态系统乃至人体安全造成致命危害。与其耗费巨大人力、物力、财力在污水处理末端进行“控制”,不如在源头实施有效控制,即减少甚至消除部分化学品使用,或寻求天然无害替代品。对那些公认极具危害的污染物则出台特殊污染物指标排放限值,考虑特殊物质特殊处理的方式,降低处理难度与相应成本。

参考文献:

- [1] 郝晓地,杨文字,曹达啟. 剩余污泥中 PPCPs 量化评价方法研究[J]. 中国给水排水,2019,35(16):9-15.
HAO Xiaodi, YANG Wenyu, CAO Daqi. Study on quantitatively assessing method of PPCPs in excess sludge[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(16): 9-15 (in Chinese).
- [2] WAHLBERG C, BJÖRLENIUS B, PAXÉUS N. Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö - Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten[R]. Stockholm: Stockholm Vatten AB, 2010.
- [3] 孙逊,杨红红. 催化臭氧氧化工艺深度处理市政污水厂生化出水[J]. 中国给水排水,2018,34(1):74-76,81.
SUN Xun, YANG Honghong. Application of catalytic ozonation in treatment of biochemical effluent of municipal wastewater treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(1): 74-76, 81 (in Chinese).
- [4] 陈伟楠,杨清,刘天顺,等. 某污水处理厂提标改造中高级氧化工艺选型分析[J]. 环境保护科学,2018,44(2):46-50.
CHEN Weinan, YANG Qing, LIU Tianshun, et al. Analysis of the selection of advanced oxidation process in the upgrading of a sewage treatment plant [J]. Environmental Protection Science, 2018, 44(2): 46-50 (in Chinese).
- [5] 王树涛,张立珠,马军,等. 臭氧预氧化对城市污水二级出水可生化性的影响[J]. 环境科学与技术,2010,33(6):181-184,204.
WANG Shutao, ZHANG Lizhu, MA Jun, et al. Effect of pre-ozonation on biodegradability of secondary effluents of a WWTP[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(6): 181-184, 204 (in Chinese).
- [6] 郑晓英,王俭龙,李鑫玮,等. 臭氧氧化深度处理二级处理出水的研究[J]. 中国环境科学,2014,34(5):1159-1165.
ZHENG Xiaoying, WANG Jianlong, LI Xinwei, et al. Advanced treatment of secondary effluent by ozonation [J]. China Environmental Science, 2014, 34(5): 1159-1165 (in Chinese).
- [7] MARGOT J, KIENLE C, MAGNET A, et al. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? [J]. Science of the Total Environment, 2013, 461/462: 480-498.
- [8] 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.
YANG Anming, CHANG Jiang, GAN Yiping, et al. Research on the organic biodegradability of secondary effluent treated by ozonation [J]. Environmental Science, 2010, 31(2): 363-367 (in Chinese).
- [9] 刘建红,王利颖,王保贵,等. 臭氧氧化对二级出水有机物(EfOM)特性机制的影响[J]. 环境工程学报,2016,10(3):1228-1234.
LIU Jianhong, WANG Liying, WANG Baogui, et al. Effect of ozonation on characteristic transformation of effluent organic matter (EfOM) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1228-1234 (in Chinese).
- [10] 金鑫,金鹏康,孔茜,等. 污水厂二级出水溶解性有机物臭氧化特性研究[J]. 中国环境科学,2015,35(10):2985-2990.
JIN Xin, JIN Pengkang, KONG Qian, et al. Ozonation characteristics of dissolved effluent organic matter from the secondary effluent of WWTP [J]. China Environmental Science, 2015, 35(10): 2985-2990 (in Chinese).
- [11] STALTER D, MAGDEBURG A, WEIL M, et al. Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout [J]. Water Research, 2010, 44(2): 439-448.
- [12] MAGDEBURG A, STALTER D, SCHLÜSENER M, et

- al.* Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: target analysis of organic contaminants and (geno-) toxicity assessment tell a different story [J]. *Water Research*, 2014, 50: 35–47.
- [13] MAGDEBURG A, STALTER D, OEHLMANN J. Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species [J]. *Chemosphere*, 2012, 88 (8): 1008–1014.
- [14] ŠOJIC D, DESPOTOVIC V, ORCIC D, *et al.* Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: kinetics, degradation intermediates and toxicity [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 472/473: 314–327.
- [15] PETALA M, SAMARAS P, ZOUBOULIS A, *et al.* Ecotoxicological properties of wastewater treated using tertiary methods [J]. *Environmental Toxicology*, 2006, 21(4): 417–424.
- [16] MIŠÍK M, KNASMUELLER S, FERK F, *et al.* Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2011, 45 (12): 3681–3691.
- [17] 左名景, 阮文权, 薛涛, 等. 臭氧氧化法深度处理城市污水厂生物处理出水研究 [J]. *水处理技术*, 2012, 38 (6): 102–105, 110.
- ZUO Mingjing, RUAN Wenquan, XUE Tao, *et al.* Advanced treatment of bio-treated effluent in municipal wastewater treatment plant by ozonation process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38 (6): 102–105, 110 (in Chinese).
- [18] BOURGIN M, BECK B, BOEHLER M, *et al.* Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products [J]. *Water Research*, 2018, 129: 486–498.
- [19] HOLLENDER J, ZIMMERMANN S G, KOEPKE S, *et al.* Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (20): 7862–7869.
- [20] KNOPP G, PRASSE C, TERNES T A, *et al.* Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters [J]. *Water Research*, 2016, 100: 580–592.
- [21] WILDHABER Y S, MESTANKOVA H, SCHAERER M, *et al.* Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone [J]. *Water Research*, 2015, 75: 324–335.
- [22] 赵文玉, 张逢, 胡洪营, 等. 污水再生处理臭氧氧化系统运行费用分析 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34 (9): 126–129.
- ZHAO Wenyu, ZHANG Feng, HU Hongying, *et al.* Analysis of running cost and its influence factors of an ozone-oxidation system for wastewater reclaim and reuse [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34 (9): 126–129 (in Chinese).
- [23] 郝晓地, 李季, 曹达敏. MBR 工艺可持续性能量化评价 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(7): 14–23.
- HAO Xiaodi, LI Ji, CAO Daqi. Quantitative evaluation of sustainability of MBR process [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(7): 14–23 (in Chinese).
- [24] HAO X D, WANG X Y, LIU R B, *et al.* Environmental impacts of resource recovery from wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2019, 160: 268–277.
-
- 作者简介:** 郝晓地 (1960 –), 男, 山西柳林人, 博士, 教授, 从事市政与环境工程专业教学与科研工作, 主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。现为国际水协期刊《*Water Research*》区域主编 (Editor)。
- E-mail:** haoxiaodi@bucea.edu.cn
- 收稿日期:** 2019–12–15
- 修回日期:** 2020–01–19

(编辑: 丁彩娟)