

彭鹏, 唐晨, 刘斌, 等. 二级出水中有机物深度处理工艺的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(3): 29-38.

PENG P, TANG C, LIU B, et al. Research progress on secondary effluent organic matter treatment by advanced treatment process[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3): 29-38.

二级出水中有机物深度处理工艺的研究进展

彭鹏¹, 唐晨², 刘斌¹, 周娟娟¹, 安莹^{2,*}

(1. 上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092; 2. 上海电力大学环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘要 随着我国经济发展, 城市污水和工业废水排放量不断增加。由于目前污水处理厂多采用生物法, 二次出水中仍含有部分难以被生物降解的有机物, 如果不经处理直接排放, 会对人体和生态环境造成威胁。污水二级出水有机物(EfOM)是污水经二级生化处理后剩余的有机物, 主要来源于天然有机物、可溶性微生物产物和合成有机化合物。文中介绍了EfOM的主要组成并对其进行了量化和表征, 综述了各种深度处理工艺(即混凝、高级氧化、吸附、膜分离)在去除EfOM方面的性能和优缺点, 并通过组合工艺对污染物去除效果与单一工艺进行对比分析, 为EfOM的有效去除提供理论依据。

关键词 二级出水有机物(EfOM) 深度处理 高级氧化 吸附 组合工艺

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)03-0029-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.03.004

Research Progress on Secondary Effluent Organic Matter Treatment by Advanced Treatment Process

PENG Peng¹, TANG Chen², LIU Bin¹, ZHOU Juanjuan¹, AN Ying^{2,*}

(1. Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract With economic development at home, municipal wastewater and industrial wastewater emissions are increasing, due to the current wastewater treatment plants use biological treatment, the secondary effluent still contains part of the organic matter that is difficult to be biodegradable. If direct discharge without treatment, it will be a threat to the human body and the ecological environment. Secondary effluent organic matter (EfOM) is the remaining organic matter of wastewater after secondary biochemical treatment, mainly derived from natural organic matter, soluble microbial products and synthetic organic compounds. In this paper, the main components of EfOM are introduced, quantified and characterized. And then the performance and advantages and disadvantages of various deep treatment processes (i. e., coagulation, advanced oxidation, adsorption, membrane separation) in removing EfOM are reviewed, and the removal effect is compared with a single process by the combined process, which can provide a theoretical basis for the effective removal of EfOM.

Keywords secondary effluent organic matter(EfOM) advanced treatment advanced oxidation adsorption combined process

城市污水中含有大量各种复杂类型的有机物。虽然其中90%以上的有机物可以通过常规生物处理有效去除, 但不可避免地会留下一些难治理的有机残留物, 这些经过一级和二级生化处理后残留在

污水中的难降解有机物统称为二级出水有机物(EfOM)^[1]。EfOM在水生生态系统中起着有害作用, 并且在接受水的氯化过程中有可能产生致癌的消毒副产物(DBPs)。此外, EfOM倾向于与有机微污染物和金属形成复合物, 并影响它们在水生环境中的运输^[2]。因此, 为了保护水环境, 有必要对EfOM进行深度处理。

近年来, 紫外可见光谱、三维荧光光谱、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、尺寸排阻色谱和傅里叶变换

[收稿日期] 2023-10-27

[基金项目] 上海市科委“科技创新行动计划”(22dz1209206)

[作者简介] 彭鹏(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事水务环境工程技术工作, E-mail: pengpeng@smedi.com。

[通信作者] 安莹, 女, 博士, 副教授, E-mail: anying007@163.com。

离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)为EfOM的表征做出了重要贡献。本文总结了EfOM的组成,并对EfOM中的成分进行量化和表征,同时概述了几种深度处理工艺及组合工艺对其去除效果,为EfOM的去除提供技术参考。

1 EfOM的组成

进入污水处理厂的污水一般来自市政和工业排水,污染物组成非常复杂,不同污水处理厂的进水组成根据其收集废水来源的不同有很大差异^[3]。EfOM由颗粒态和溶解态的有机化合物组成,粒径一般不小于0.45 μm的EfOM为颗粒态出水有机物(pEfOM),粒径小于0.45 μm的EfOM为溶解态出水有机物(dEfOM)。pEfOM主要包括纤维素纤维、藻类、原生动物、细菌絮状物和单细胞、微生物废物及植物的有机残骸^[4]。dEfOM是EfOM的主要成分,其可以分为溶解性天然有机物(NOM)、可溶性微生物产物(SMP)、合成有机化合物(SOCs)。

1.1 NOM

NOM是腐烂的植物和动物经过一系列生物和物理化学反应后产生的活性有机物质^[5]。NOM广泛存在于环境中,在元素地球化学循环中起着重要作用,为水生生态系统中微生物网的养分和能量来源,是地球上最大的碳库^[6]。污水中的天然有机物一般为给水处理后剩余的腐殖质类物质。

1.2 SMP

SMP是微生物新陈代谢以及生物腐烂后细胞溶解脱落产生的物质,主要是亲水性有机大分子或者胶体,绝大部分无法在澄清池或者沉淀池中去除^[7]。基于生物处理工艺是近年来最常用的传统废水处理工艺,进水流量和成分的频繁变化导致生物废水处理系统通常在非稳态条件下运行,微生物活性在非稳态条件下发生变化,导致形成多种微生物产物^[8]。SMP主要由多糖、蛋白质、腐植酸和黄腐酸等大分子有机物以及核酸组成,这些可溶性有机化合物存在于污水处理厂二级出水中,并且由于其难降解特性,它们占最终出水可溶性有机碳(DOC)含量的很大一部分^[9]。

1.3 SOCs

SOCs包括家庭或工业使用过程中产生的内分泌干扰物(EDCs)、药品和个人护理产品(PPCPs)、DBPs等。这些SOCs虽然占比少,但是其难生物降

解,容易在EfOM中残留。EDCs也称为环境激素,是一类外源性干扰内分泌系统的化学物质,可分为多卤联苯类、邻苯二甲酸酯类、酚类、重金属类、有机锡类等,通过干扰激素的合成、分泌、运输、代谢和结合,从而影响生物平衡、发育、生殖过程^[10]。PPCPs为用于人类和动物的具有健康或医疗目的的处方和非处方产品,主要包括抗生素、抗炎药、血脂调节剂、抗惊厥药物等^[11]。污水处理厂的不完全处理导致PPCPs通过点源和非点源排放到水生环境中,尽管其通常微量存在于水生环境中,但也可能对暴露的生物体或生态系统构成潜在风险^[12]。DBPs是一种特殊类型的转化产物,为水流出物中存在的天然有机物与消毒剂(例如氯、O₃)反应时形成的化合物^[13]。

2 EfOM的量化和表征方法

EfOM中具有不同结构和性质的化合物的确切浓度和类别难以确定,因此,很多研究都着重于对EfOM进行表征,各种分析技术单独或组合使用,以提供有关这些物质的充分信息。在以往的研究中,EfOM通常用COD、BOD、DOC或总有机碳(TOC)和溶解性有机氮进行量化,这些参数常被用作对污水处理厂运营和质量控制的常规评估,以满足处理后的污水排放要求,然而,并不能提供任何关于EfOM结构的信息。

亲疏水性分离的树脂分级有利于EfOM表征。市政污水二级出水采用DAX-8/XAD-4树脂分离,得到疏水酸性、疏水碱性、弱疏水性和亲水性有机物4个组分,UV₂₅₄(有机物在254 nm波长紫外光下的吸光度)分别为0.115、0.031、0.038 cm⁻¹和0.011 cm⁻¹^[14]。对焦化废水EfOM采用XAD-4和XAD-8树脂将其分离成了疏水酸性、疏水中性、弱疏水性和亲水性4种不同的组分,疏水性组分是所有EfOM样品中的主要成分,占DOC的60%以上;尺寸排阻色谱图显示EfOM相对分子质量分布值为300~1500 Da,表明EfOM的主要成分为相对分子质量较高的难降解和芳香族有机化合物^[15]。

三维荧光光谱和FTIR及其相关二维光谱对EfOM的表征对组分和结构的深入研究起到了积极的促进作用。对市政污水EfOM进行三维荧光分析,得到EfOM主要由两个蛋白质组分(酪氨酸和色氨酸)和两个腐殖质组分组成,污水处理厂的EfOM

主要来自水生细菌,蛋白质组分是原水中 EfOM 的主要含量,占原水中 EfOM 的 76%^[16]。使用三维荧光光谱结合二维相关光谱(2D-COS)对 EfOM 进行分析,得到腐殖质组分(微生物类腐殖质组分和陆地类腐殖质组分)和蛋白质组分(酪氨酸);使用高效液相色谱结合荧光检测器测定了 EfOM 的相对分子质量分布,结果显示腐殖质组分的相对分子质量分布主要为 100~5 000 Da,蛋白质组分表现出广泛的相对分子质量分布,为 0.001~200 kDa;进行 FTIR 结合 2D-COS 分析时,检测出含有 C=C 双键、脂肪族 C-H 以及酚和醇 C-O 键的芳族结构^[17]。

与三维荧光光谱、紫外-可见光光谱和 FTIR 等常规分析手段相比,FT-ICR-MS 具有超高分辨率和质量精度,可以在复杂体系中提供有机物的分子结构和元素组成等信息^[18]。FT-ICR-MS 已成为对 EfOM 进行深入分子表征的可靠工具。在过去的 10 年中,FT-ICR-MS 在分子水平上对 EfOM 的化学表征具有主导地位。在对污水处理厂二级出水和再生水 EfOM 用 FT-ICR-MS 分析,检测到 EfOM 中含有碳氢氧(CHO)和碳氢氧硫(CHOS)类物质,二级出水中 EfOM 以 72%的 CHOS 类物质为主,再生水中 EfOM 以 73%的 CHOS 类物质为主^[19]。

3 不同深度处理技术在 EfOM 中的应用

3.1 混凝

图 1 为去除 EfOM 的不同深度处理技术。混凝是一种简单且经济的处理工艺,能够根据操作条件、混凝剂类型和废水特性去除有机或无机物质和胶体颗粒^[20]。混凝的主要去除机理为通过吸附电中和、吸附架桥、网捕卷扫和金属离子水解产物吸附等去除 EfOM^[21]。常用的化学混凝剂如 Al_2SO_4 、 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 等在过去被广泛应用,混凝法对 EfOM 的去除已有广泛的研究。Liu 等^[22]研究了 Al_2SO_4 混凝法从废水二次流出物中去除 EfOM 及其对卤乙酸形成的影响。结果表明,不完全混凝显著增加了处理污水中卤乙酸的生成,而强化混凝显著减少了 DBPs 前体。Song 等^[23]在探究 $AlCl_3$ 混凝过程中 EfOM 结构特性的变化及其对 DBPs 形成影响的研究中发现,与亲水性和疏水酸馏分相比,混凝法在去除疏水碱和疏水中性馏分方面表现更好。所有馏分在中性条件下的去除效率均高于酸性条件下。Wang 等^[24]分析了不同剂量的聚合氯化铝(PAC)在

pH 值为 7 下对污水处理厂 EfOM 的去除效果,在 PAC 质量浓度为 16 mg/L 时,对各种形式的有机废物的去除效果最佳。

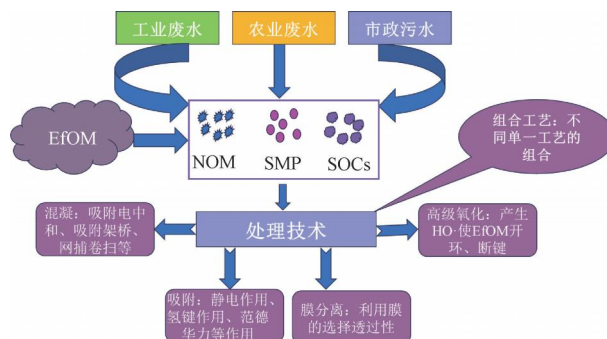


图 1 EfOM 的深度处理技术

Fig. 1 Advanced Treatment Technology for EfOM

研究者已经在各种植物、动物和微生物中进行了研究,以寻找潜在的生物混凝剂替代常规化学混凝剂^[25]。生物混凝剂由多糖、蛋白质和其他官能团组成,通过加速水和废水处理的混凝过程及之后的沉淀过程来发挥作用^[26]。生物混凝剂可以根据其来源进行分类,即植物基混凝剂、动物基混凝剂和微生物基混凝剂。植物基混凝剂是源自各种植物部位和物种的天然、水溶性和有机混凝剂^[27]。用籼稻、枣椰树、绿豆和鸽子豌豆种子粉末对废水进行处理时,以 NaCl 溶液为提取剂,木豆种子的浑浊度去除率最高,为 94.62%,青豆、罗望子籼稻、枣椰树种子去除率分别为 76.08%、71.47%、62.98%;用蒸馏水作提取剂,浑浊度去除性能略低于用 NaCl 溶液为提取剂,FTIR 显示种子粉末中存在羟基、蛋白质、多糖、木质素和脂肪酸物质^[28]。*Phanerochaete chrysosporium* BKMF-1767 产生的微生物基混凝剂表现出较高的絮凝活性,其主要官能团为具有高相对分子质量的羟基和羧基,在对市政污水处理时,实现了较高的 COD 去除效率,去除率达到 75%^[29]。

常用的化学混凝剂因其高性能、低成本、高可用性和高效率在污水处理厂废水处理中受到广泛使用。但是大量使用容易造成环境和健康问题,如金属离子造成水体污染和大量污泥产生,并且带来环境和健康问题,存在卤乙酸和三卤甲烷等 DBPs 形成或增加的风险^[24]。尽管已经出现植物基混凝剂和微生物基对废水处理的应用,但在大规模使用中的适用性尚未得到充分发展,大多数研究为仅限于实验室规模的研究,因此,将技术转移到工业和实际

应用水平是具有挑战性的。此外,从生态学的角度来看,在提取活性混凝化合物方面也存在挑战。

3.2 高级氧化工艺(AOPs)

AOPs是20世纪80年代开发的一种新型高效污染物控制技术^[1]。AOPs利用强效氧化剂和催化剂产生氧化性极强的HO·,HO·可以使难降解的物质开环、断键,从而有效降低EfOM。它们可以通过催化剂附近的化学和光化学氧化来破坏有机化合物^[30]。由于AOPs具有较强的氧化能力和对污染物的低选择性,且能去除微量的有害化学物质和难降解有机物,近年来已被广泛应用于EfOM的处理。

3.2.1 O₃氧化

O₃氧化是一种广泛应用于废水处理的氧化技术。O₃氧化的优点有不产生污泥、不增加污水量、能分解和氧化难以通过生物降解的有机物,以及对污水的色度、臭味、细菌和病毒有较好的去除效果^[31]。贾文娟等^[32]的研究发现,在O₃质量浓度为1.31 mg/L、通入时间为60 min时,对EfOM中DOC去除率高达70%;通入O₃5 min时,水中溶解性有机物的荧光特性基本消失。但是O₃在水中的溶解度和稳定性相对较低,并且在酸性pH下选择性地与有机化合物反应。此外,经O₃氧化后残留有机物可生化性普遍会被提高,很容易消耗受纳水体溶解氧并导致水体缺氧而发黑、发臭;与此同时,O₃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^[33]。

3.2.2 光化学氧化

基于紫外光的AOPs(UV-AOPs),包括UV/H₂O₂、UV/过硫酸盐(UV/PS)和UV/氯,已被公认为市政二级出水高级处理中有前景的技术,这些技术中可以产生高活性的HO·、硫酸根自由基(SO₄⁻)和活性氯(RCS,如Cl·、ClO·和Cl₂⁻),以有效降解污染物^[34]。用UV/H₂O₂、UV/PS和UV/氯工艺处理EfOM,基于FT-ICR-MS分析发现EfOM的分子组成主要包括CHO、CHOS和碳氢氧氮(CHON)化合物。具有较高芳香性或不饱和度的化合物在UV/氯中更容易分解;在UV/氯中,较高分子量的化合物更容易分解成较低的化合物^[35]。在UV/PS工艺处理二级出水中,EfOM中疏水性、过渡亲水性和亲水性组分分别占总有机物的34%、29%和37%。UV/PS预处理将疏水组分降低到28%,并将亲水组分增加

到42%。三维荧光显示其含有芳香蛋白(如酪氨酸和色氨酸)、类富里酸、SMP和类腐植酸,UV/PS在降解SMP和腐殖质物质方面比UV/H₂O₂更有效^[36]。虽然UV-AOPs已经引起了废水深度处理的广泛关注,然而该类处理工艺反应时间过长,UV活化过程中自由基产率相对较低,存在运行成本较高、操作条件复杂等各种问题,有害副产物的生成也是UV工艺应用于实际工程的一个阻碍。由于能量和成本的限制,大多数UV工艺不能完全矿化污染物,反应过程中的中间产物和最终产物更值得关注,UV-AOPs工艺仍未直接用于废水回收^[37-38]。

综上,AOPs存在有毒副产物生成的安全隐患、运行成本高及操作环境复杂等难题。未来应该更加深入研究AOPs和其他方法联用技术。争取研制出寿命长、重复性好、催化活性稳定、更加经济的催化剂,使得该技术在深度处理EfOM领域广泛应用。

3.3 吸附

吸附法是利用多孔材料与有机物之间的静电作用、氢键作用、Lewis酸碱、范德华力相互作用来分离废水中的EfOM^[39]。吸附法的核心是吸附材料,处理二级出水常用的吸附剂有活性炭、活性焦等碳材料和树脂高分子材料两种。吸附因其低成本和操作过程简单而备受关注,目前已用于EfOM的单独处理和其他工艺的组合处理。

生物活性炭(BAC)过滤二级出水,实现了64.2%~64.2%的DOC去除率,浊度去除率为70.6%~84.5%^[40]。对两个污水处理厂二级出水进行处理时,单独粒状活性炭(GAC)处理实现了相当大的去除率,UV₂₅₄的去除率为70%,COD_{Cr}去除率分别为82%和86%,但是单独的GAC处理不足以完全消毒,消毒结果表明O₃-GAC-O₃和O₃/H₂O₂-GAC-O₃/H₂O₂工艺更适合对出水有机物的处理^[41]。对二级出水进行处理时,单独O₃处理微污染物去除率低于20%。但是添加GAC装置后,O₃/GAC工艺对微污染物去除率达到95%^[42]。磁性阴离子交换树脂(MIEX)是一种强碱阴离子交换树脂,被广泛用于从水中去除DOC,MIEX的磁性氧化铁颗粒芯使其能够在连续过程中从有机物中分离、回收和再生^[43]。MIEX树脂在O₃化之前已用于饮用水处理,但在去除EfOM中应用较少。这种组合可以减少臭氧化过程中对O₃的需求,以及减少

DBPs 和溴酸盐的形成^[44]。

吸附法的局限在于吸附剂的再生问题需要改善,目前最常用的方法是通过焚烧吸附剂来挥发或炭化吸附的有机污染物,从而进行热再生。但是热再生会释放二氧化碳或一氧化碳,会产生大量的废气。并且该工艺只是通过吸附实现部分 COD 去除,并未对其无害化降解,吸附饱和的吸附介质可能还会带来二次污染。

3.4 膜分离

膜分离是 20 世纪 50 年代发展起来的新型分离技术^[45]。膜分离技术是利用膜对不同物质的选择透过性差异,在一定的传质推动力下将 EfOM 分离,是一种高效的新型分离技术。EfOM 由于其持久性、毒性和生物难降解性,已成为最严重的环境问题之一。传统工艺对于有机污染物的完全降解不是很有效,由于膜分离技术具有分离选择性高、能耗低、对额外化学品的需求少、易于扩大和可连续运行等优点,被认为是最有前景的水净化方法之一^[46]。

在对 EfOM 的处理中,膜分离得到了较为广泛的应用。用非均相碳纳米纤维负载的 Co_3O_4 (Co_3O_4 @CNF) 与超滤(UF)膜结合激活的过一硫酸盐(PMS)氧化处理 EfOM。系统显著提高了出水有机物的去除率,DOC 和 UV_{254} 去除率分别为 46.5% 和 58.4%;三维荧光分析得到 EfOM 中存在色氨酸、陆地或海洋腐殖质、UV 和可见光区域中的富里酸 3 种组分,系统对 3 种组分去除率分别为 83.9%、89.2%、90.5%^[47]。UF 与反渗透(RO)膜工艺处理二级出水,UF 主要去除相对分子质量大于 10 kDa 的 DOM,RO 对去除各种相对分子质量的 DOM,特别是低分子 DOM 有显著影响;该工艺对亲水性和疏水性组分具有较高的脱除作用,UF 主要去除疏水组分,而 RO 对亲水组分的去除效果较高;三维荧光显示 UF 与 RO 工艺对富里酸、腐植酸、酪氨酸和色氨酸具有较高的去除作用,对腐植酸的去除效果最好^[48]。UF 对 EfOM 中高相对分子质量有机物去除效果好,中低相对分子质量有机物去除效果较弱,纳滤膜和 RO 处理 EfOM 过程中容易造成膜污染。

膜分离过程中最大的制约因素是膜污染问题,膜污染的主要贡献者是富含蛋白质的生物聚合物污染层、腐植酸、胶体等,通过物理反冲洗和化学清洗可以部分恢复膜的渗透性,但频繁的清

洗会缩短膜的使用寿命^[49]。许多研究将改善膜污染的注意力转向了膜的预处理,混凝和预氧化作为缓解膜污染的预处理方法受到了广泛关注。Fe(II)活化 PMS 工艺预处理二级出水后,显著降低了膜孔的堵塞和不可逆阻力的比例^[49]。因此,在未来研究人员只有通过有效的预处理或研发抗污染性能更好的膜材料来降低膜污染,从而降低成本,这样才能使膜分离技术在 EfOM 深度处理中广泛使用。

3.5 组合工艺

众多研究表明,组合工艺对 EfOM 的去除优于单一处理工艺。表 1 总结了组合工艺对 EfOM 的去除效果。在催化臭氧化-混凝组合工艺中,对工业园区二级出水用 FeCeAC/ O_3 -PAC 工艺处理时, EfOM 中 TOC 去除率为 35.63%,而单一混凝处理 TOC 去除率为 6.59%。PAC 用量相同时,与 PAC-FeCeAC/ O_3 工艺相比, UV_{254} 和 TOC 在 FeCeAC/ O_3 -PAC 中的去除效率分别提高了 13.52% 和 12.11%^[50]。FeCeAC 催化 O_3 分解生成 $\text{HO}\cdot$ 等活性氧基团,引发 EfOM 的降解,增加了 SMP 的含氧官能团含量。通过添加 PAC 进一步催化残留的 O_3 ,从而促进氧化和降解,并且工艺流程顺序在两者之间的协同效应中起着至关重要的作用。此外,使用 FeCeAC/ O_3 -PAC 工艺处理时,二级出水 COD_{Cr} 质量浓度可降至 48.10 mg/L,低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)国家一级 A 类排放限值(50 mg/L)。与 Fenton 工艺和 O_3 氧化等典型的深度处理相比,FeCeAC/ O_3 -PAC 的运行成本具有明显的经济优势。

混凝-UV/ O_3 工艺对从低相对分子质量到高相对分子质量的大多数有机物都有一定的去除效果。Fenton 与曝气生物滤池(BAF)组合工艺对 EfOM 矿化效率大于 70%,BAF 反应器的直接处理对二级出水中 EfOM 的降解效果很差,这主要是由于废水中大部分具有良好生物降解性的有机化合物在二级生物处理过程中被去除。Fenton 氧化工艺对 EfOM 的矿化效率为 50%,增强其生物可降解性,提高组合工艺对 EfOM 的矿化效率^[51]。BAF 工艺减少了药剂投加成本, EfOM 组合工艺能充分发挥各个单独工艺的优势,从而更好地去除污染物。

使用臭氧化-陶瓷膜过滤-活性炭过滤组合工艺深度处理高盐石化废水^[52],该组合工艺在污染物

去除方面表现良好,即使在高进水 COD_{Cr} 浓度(平均质量浓度为 195 mg/L)下,出水水质稳定,符合当地排放标准。此外,组合工艺运营成本约为 Fenton 工艺的 1/3。在 Fenton 处理工艺中,化学品成本占运营成本的 46.1%,而在集成工艺中仅为 11.5%。在满足排放标准前提下,组合工艺更体现了经济成本上的优势。高盐废水对膜渗透通量影响明显,在

一定程度上会缩减陶瓷膜的使用寿命,未来可以在创新发展和生产技术逐渐成熟的基础上,开发具有优化性能的、更便宜的陶瓷膜。二级出水的性质不同,采用的组合工艺也有所差别。在对 EfOM 的处理中,一般采用混凝、氧化、吸附、膜分离中的两种及两种以上工艺组合,以达到 EfOM 的有效去除及降低运行成本。

表 1 EfOM 的组合处理工艺

Tab. 1 Combined Treatment Process for EfOM

处理工艺	水质来源	水质参数	工艺条件	处理效果	参考文献
混凝-O ₃ 工艺	造纸废水二级出水	[COD _{Cr}] = (108.27±3.71) mg/L; [TN] = (7.41±0.91) mg/L; pH 值 = 8.31±0.11	[PAC] = 0.6 mmol/L, 快搅(300 r/min, 1.0 min), 聚丙烯酰胺(PAM)为 0.5 mg/L, 慢搅(60 r/min, 10.0 min), [O ₃] = 8.0 mg/L; 氧化时间为 10 min	[COD _{Cr}] = 49.60 mg/L, 去除率为 50.40%, 满足一级 A 排放标准	[53]
FeCeAC/O ₃ -PAC 工艺	化学工业园区的二级出水	[COD _{Cr}] = 86.20 mg/L; [TOC] = 18.42 mg/L	[O ₃] = 6.0 mg/L; 氧化时间为 30 min; [FeCeAC] = 2 g/L; [PAC] = 100 mg/L	出水 [COD _{Cr}] = 48.10 mg/L, COD _{Cr} 去除率为 44.2%	[50]
混凝-UV/O ₃ 工艺	制药废水二级出水	COD _{Cr} 质量浓度为 201~343 mg/L; DOC 质量浓度为 77~126 mg/L	聚合硫酸铁(PFS)为 0.4 g/L, pH 值 = 7.0, 快搅(250 r/min, 2 min), 慢搅(50 r/min, 10 min); 有效容积为 750 mL, UV 灯功率为 15 W, 发射光谱 λ = 254 nm; O ₃ 流量为 48~50 L/h, 质量浓度为 10 mg/L	混凝工艺中 DOC 和 SUVA 的去除率分别达到 37.5% 和 24.4%; 混凝-UV/O ₃ 工艺的 DOC 和 SUVA 去除率为 55.8% 和 68.7%	[54]
UV/PS 工艺	市政污水二级出水	DOC 质量浓度为 2.36~2.68 mg/L; UV ₂₅₄ 为 0.078~0.085 cm ⁻¹	UV 光照强度为 5 W, 辐射波长 λ = 254 nm, 接触时间为 30 min, UV 剂量为 2.36 × 10 ³ mJ/cm ² ; [PS] = 1 mmol/L	UV ₂₅₄ 和 DOC 去除率分别为 67% 和 39%	[36]
Fe ₃ O ₄ -CeO ₂ /MWCNTs(多壁碳纳米管)-O ₃ 工艺	市政污水二级出水	[COD _{Cr}] = (40.4±2.2) mg/L; [DOC] = (6.2±0.2) mg/L	有效容积为 1 200 mL; O ₃ 流量为 0.4 L/min, 质量浓度为 15 mg/L	单独臭氧氧化 COD _{Cr} 去除率为 34%, 催化臭氧氧化体系去除率为 51%	[55]
O ₃ -UV/H ₂ O ₂ 工艺	市政污水二级出水	[DOC] = (12.8±0.2) mg/L; [COD _{Cr}] = (34±1) mg/L	O ₃ 流量为 30 L/h, 质量浓度为 8 mg/L; [H ₂ O ₂] = 32 mg/L	促进生物可降解化合物的形成, 后续生物处理去除高达 73% 的 DOC	[56]
Co ₃ O ₄ @CNF/PMS 工艺	二级出水	[COD _{Cr}] = (31.9±7.8) mg/L; UV ₂₅₄ = (0.077±0.007) cm ⁻¹	[CNF] = 100 mg/L; [PMS] = 0.5 mmol/L, 以 300 r/min 搅拌 1 h	DOC 和 UV ₂₅₄ 去除率分别为 46.5% 和 58.4%	[47]
Fenton 与 BAF 组合工艺	工业园区二级出水	[COD _{Cr}] = (105.6±18.6) mg/L; [DOC] = (34.0±5.0) mg/L	[Fe ²⁺] = 2.0 mmol/L; [H ₂ O ₂] = 10 mmol/L; pH 值 = 3.0; 水力停留时间(HRT)为 3.0 h	协同组合工艺对 EfOM 矿化效率大于 70%	[51]
O ₃ -UF 工艺	二级出水	[BOD ₅] = 57.8 mg/L; [COD _{Cr}] = 91.4 mg/L; [TOC] = 24.2 mg/L	O ₃ 流量为 1.3 L/min, 质量浓度为 7.6 mg/L, 有效容积为 800 mL; 中空纤维膜的孔隙为 0.01 μm,	单独 O ₃ 处理: COD _{Cr} 、BOD、TOC 的去除率分别为 39.5%、45.4%、32.4%;	[57]

(续表1)

处理工艺	水质来源	水质参数	工艺条件	处理效果	参考文献
γ -MnO ₂ /AC-O ₃ 工艺	印染二级出水	[COD _{Cr}] = 323 mg/L	表面积为 0.25 m ² ; 反应时间为 40 min	O ₃ -UF 膜工艺处理: COD _{Cr} 、BOD、TOC 的去 除率分别为 89.13%、 95.41%、82%	[58]
微气泡-UV 照射强化 O ₃ 工艺	市政二级出水	[TOC] = (43.79 ± 0.44) mg/L; [COD _{Cr}] = 22.50 ± 0.50 mg/L	[O ₃] = 3.6 mg/L, 反应时间为 3 h; γ -MnO ₂ /AC-O ₃ 处理时间为 60 min O ₃ 流量为 7 g/h; UV 灯功率为 11 W	单独 O ₃ 处理: COD _{Cr} 去 除率为 20.63%; 组合工艺处理去除率增 加到 72.45% 组合工艺 COD _{Cr} 、UV ₂₅₄ 、 UV ₄₀₀ 去除率分别为 37.50%、81.15%、 94.74%, 水的生物降解 性显著提高	[59]
O ₃ -陶瓷膜-活性炭工艺	高盐石化二级出水	COD _{Cr} 质量浓度为 70~90 mg/L; TOC 质量浓度为 20~25 mg/L	[O ₃] = 25 mg/L; 活性炭质量浓度为 3 g/L; HRT 为 60 min	添加活性炭可以将 O ₃ 需求量大幅降低约 60%, 从而将能耗降低约 30%	[52]

4 结论与展望

(1) 正确表征 EfOM 是选择水处理工艺的重要步骤, EfOM 水质复杂, 应从水质特征出发, 开发经济、高效和实用的深度处理技术。目前, 基于亲/疏水性和三维荧光、二维 FTIR, UV 可见光对污染物识别相对完善, 已经被广泛应用于 EfOM 识别。随着高分辨质谱等技术的快速发展, FT-ICR-MS 已成为对 EfOM 进行深入分子表征的可靠工具, 为污染物识别提供了有力的技术支持。

(2) 混凝、氧化、吸附和膜分离工艺在对 EfOM 处理中应用广泛。但混凝剂存在水体的污染和大量污泥产生问题, 生物混凝剂的适用性尚未得到充分发展; AOPs 成本高; 吸附工艺可能带来二次污染且再生问题有待改善; 膜分离过程存在膜污染问题且清洗会缩短膜的使用寿命。EfOM 深度处理技术的发展可以从以下方向考虑: 合成新型环境友好混凝剂和吸附剂; 合成能够高效实现有机物分离的新型耐污染膜材料; 开发富集有机物的催化剂或低能耗的氧化技术, 提高 HO· 的产率和有效利用率; 组合工艺对 EfOM 的去除优于单一处理工艺, 研究最优组合工艺, 进一步提高各处理单元的处理效果。通过充分发挥各组合单元的优势, 从而提高对 EfOM 的去除率, 降低处理成本。

(3) 通过加强机理层面的研究和加大研发投

入, 开发新型绿色技术来提升 EfOM 的处理潜力。

参考文献

- [1] YUAN D H, LIU G Y, QI F, et al. Kinetic study on degradation of micro-organics by different UV-based advanced oxidation processes in EfOM matrix [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(30): 45314-45327.
- [2] RAY S K, TRUONG B, ARSHAD Z, et al. Recent advances in the characterization and the treatment methods of effluent organic matter [J]. Membrane and Water Treatment, 2020, 11(4): 257-274.
- [3] 杨文澜, 潘丙才, 张淑娟, 等. 污水二级出水有机物(EfOM)的组成、性质及处理技术[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 1-6.
YANG W L, PAN B C, ZHANG S J, et al. Effluent organic matter (EfOM) in secondary treatment sewage: Components, characteristic, and treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(5): 1-6.
- [4] RUIKEN C J, BREUER G, KLAVERSMA E, et al. Sieving wastewater - Cellulose recovery, economic and energy evaluation [J]. Water Research, 2013, 47(1): 43-48.
- [5] PAN Y, LI H, ZHANG X R, et al. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2016, 12: 23 - 30. DOI: 10.1016/j. teac. 2016. 11. 002.
- [6] BIANCHI T S. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect

- [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(49): 19473–19481.
- [7] JARUSUTTHIRAK C, AMY G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 969–974.
- [8] KUNACHEVA C, STUCKEY D C. Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: A review [J]. Water Research, 2014, 61(1/2/3): 1–18. DOI: 10.1016/j.watres.2014.04.044.
- [9] XIE W M, NI B J, SHENG G P, et al. Quantification and kinetic characterization of soluble microbial products from municipal wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2016, 88(1): 703–710.
- [10] 熊仕茂, 王秀珍, 罗伟铿, 等. 北江中下游内分泌干扰物的空间分布, 生态风险及产业相关性[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3803–3814.
- XIONG S M, WANG X Z, LOU W J, et al. Spatial distribution, ecological risk and industry-dependence of endocrine disrupting chemicals in the Beijiang River, south China [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(12): 3803–3814.
- [11] XIE J Y, LIU Y F, WU Y F, et al. Occurrence, distribution and risk of pharmaceutical and personal care products in the Haihe River sediments, China [J]. Chemosphere, 2022, 302: 134874. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134874.
- [12] XIE H, HAO H, XU N, et al. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2019, 659(1): 230–239.
- [13] NOGUERA-OVIEDO K, AGA D S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment [J]. Journal of hazardous materials, 2016, 316(5): 242–251.
- [14] SHEN Z, ZHANG S, DONG X, et al. Inhibition effect of dissolved organic matter in secondary-treated municipal wastewater on corrosion of N80 carbon steel [J]. Water Supply, 2019, 19(6): 1653–1660.
- [15] YANG W L, WANG J C, HUA M, et al. Characterization of effluent organic matter from different coking wastewater treatment plants [J]. Chemosphere, 2018, 203: 68–75. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.167.
- [16] LÜ C J, LIU R X, LI X J, et al. Degradation of dissolved organic matter in effluent of municipal wastewater plant by a combined tidal and subsurface flow constructed wetland [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 106: 171–181. DOI: 10.1016/j.jes.2020.12.018.
- [17] JIN X, ZHANG W, HOU R, et al. Tracking the reactivity of ozonation towards effluent organic matters from WWTP using two-dimensional correlation spectra [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 289–298. DOI: 10.1016/j.jes.2020.12.018.
- [18] 孙光溪, 田哲, 丁然, 等. 典型行业高浓度难降解工业废水深度处理技术研究进展 [J]. 环境工程, 2021, 39(11): 16–27, 134.
- SUN G X, TIAN Z, DING R, et al. Review of advanced treatment technologies for high concentration and refractory industrial wastewater from some typical industries [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(11): 16–27, 134.
- [19] WANG X, WANG J, LI K X, et al. Molecular characterization of effluent organic matter in secondary effluent and reclaimed water: Comparison to natural organic matter in source water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 140–146. DOI: 10.1016/j.jes.2017.03.020.
- [20] BRATBY J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment [M]. London: IWA Publishing, 2016.
- [21] CHENG Z W, YANG B W, CHEN Q C, et al. Characteristics and difference of oxidation and coagulation mechanisms for the removal of organic compounds by quantum parameter analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 351–360. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.065.
- [22] LIU Y, DUAN J, LI W, et al. Effects of organic matter removal from a wastewater secondary effluent by aluminum sulfate coagulation on haloacetic acids formation [J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33(7): 484–493.
- [23] SONG J, WANG J C, WANG D Y. Changes in the structural characteristics of EfOM during coagulation by aluminum chloride and the effect on the formation of disinfection byproducts [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 326(7): 116850. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116850.
- [24] WANG J C, YUE W, WANG Z H, et al. Removal effect of trihalomethanes (THMs) and halogenated acetic acids (HAAs) precursors in reclaimed water by polyaluminum chloride (PACl) coagulation [J]. Water Science and Technology, 2023, 87(3): 672–684.
- [25] ANG W L, MOHAMMAD A W. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121267. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121267.
- [26] AKHTER F, SOOMRO S, NASAR M S, et al. Plant and non-plant based polymeric coagulants for wastewater treatment: A review [J]. Jurnal Kejuruteraan, 2021, 33: 175–181. DOI: 10.17576/jkukm-2021-33(2)-02.
- [27] OTHMANI B, RASTEIRO M G, KHADHRAOUI M. Toward green technology: A review on some efficient model plant-based coagulants/flocculants for freshwater and wastewater remediation [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2020, 22(5): 1025–1040.

- [28] OWODUNNI A A, ISMAIL S, OLAIYA N G. Parametric study of novel plant-based seed coagulant in modeled wastewater turbidity removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 124677–124685. DOI: 10.1007/s11356-022-21353-0.
- [29] LI N J, LAN Q Y, WU J H, et al. Soluble microbial products from the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* as the bioflocculant for municipal wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780 (1): 146662. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.146662.
- [30] CHATURVEDI N K. Comparison of available treatment techniques for hazardous aniline-based organic contaminants [J]. *Applied Water Science*, 2022, 12: 173. DOI: 10.1007/s13201-022-01695-3.
- [31] MANNA M, SEN S. Advanced oxidation process: A sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 25477–25505. DOI: 10.1007/s11356-022-19435-0.
- [32] 贾文娟, 汪芬, 王明铭, 等. 臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化特性 [J]. *南水北调与水利科技*, 2019, 17(6): 113–120.
JIA W J, WANG F, WANG M M, et al. Study on oxidation characteristics of ozone to dissolved organic matter in secondary effluent [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2019, 17(6): 113–120.
- [33] 郝晓地, 甘微, 李季, 等. 臭氧降解污水厂二级出水有机物作用与效果分析 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(10): 1–7.
HAO X D, GAN W, LI J, et al. Effectiveness of ozonation on oxidizing secondary effluent organic matter (EfOM) from WWTP [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 2021, 37(10): 1–7.
- [34] MIKLOS D, WANG W L, LINDEN K, et al. Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362 (15): 537–547.
- [35] ZHANG B L, WANG X N, FANG Z Y, et al. Unravelling molecular transformation of dissolved effluent organic matter in UV/H₂O₂, UV/persulfate, and UV/chlorine processes based on FT-ICR-MS analysis [J]. *Water Research*, 2021, 199(1): 117158. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117158.
- [36] QU F S, YANG Z M, LI X L, et al. Membrane fouling control by UV/persulfate in tertiary wastewater treatment with ultrafiltration: A comparison with UV/hydroperoxide and role of free radicals [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257(15): 117877. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117877.
- [37] LI M, WEN Q, ZHANG Y, et al. New insights into the transformation of effluent organic matter during Fe (II)-assisted advanced oxidation processes: Parallel factor analysis coupled with self-organizing maps [J]. *Water Research*, 2022, 221(1): 118789. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118789.
- [38] ZHANG Y L, WANG W L, LEE M Y, et al. Promotive effects of vacuum-UV/UV (185/254 nm) light on elimination of recalcitrant trace organic contaminants by UV-AOPs during wastewater treatment and reclamation: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818 (20): 151776. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151776.
- [39] 李泽乙, 王庆宏, 詹亚力, 等. 焦化废水中难降解有机污染物的深度处理技术进展 [J/OL]. *工业水处理*: 1–28. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2023-0155>.
LI Z Y, WANG Q H, ZAN Y L, et al. Advances in advanced treatment of refractory organic pollutants in coking wastewater [J/OL]. *Industrial Water Treatment*: 1–28. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2023-0155>.
- [40] SANTOS P R D, LEITE L D S, DANIEL L A. Performance of biological activated carbon (BAC) filtration for the treatment of secondary effluent: A pilot-scale study [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302 (15): 114026. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114026.
- [41] SILVA D A D, CAVALCANTE R P, BARBOSA E B, et al. Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118415. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118415.
- [42] GRANZOTO M R, SEABRA I, MALVESTITI J A, et al. Integration of ozone, UV/H₂O₂ and GAC in a multi-barrier treatment for secondary effluent polishing: Reuse parameters and micropollutants removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143498.
- [43] CHEN Y Y, XU W Y, ZHU H J, et al. Effect of turbidity on micropollutant removal and membrane fouling by MIEX/ultrafiltration hybrid process [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 488–498. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.148.
- [44] WU Q Y, ZHOU Y T, LI W X, et al. Underestimated risk from ozonation of wastewater containing bromide: Both organic byproducts and bromate contributed to the toxicity increase [J]. *Water Research*, 2019, 162: 43–52. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.054.
- [45] 易砖, 朱国栋, 刘洋, 等. 膜分离在石油化工领域中的应用: 现状、挑战及机遇 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(8): 7–13.
YI Z, ZHU G D, LIU Y, et al. Applications of membrane separation on petrochemical industry: Progress, challenges and opportunities [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48 (8): 7–13.
- [46] PAN Z, SONG C W, LI L, et al. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376(15): 120909. DOI:

- 10.1016/J.CEJ.2019.01.188.
- [47] FAN Q S, CHENG X X, ZHU X W, et al. Secondary wastewater treatment using peroxymonosulfate activated by a carbon nanofiber supported Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CNF}$) catalyst combined with ultrafiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287 (2): 120579. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120579.
- [48] LIU J W, ZHAO M F, DUAN C, et al. Removal characteristics of dissolved organic matter and membrane fouling in ultrafiltration and reverse osmosis membrane combined processes treating the secondary effluent of wastewater treatment plant [J]. *Water Science and Technology*, 2021, 83(3): 689–700.
- [49] LIU X, CHEN R, WANG Z, et al. Effect of $\text{Fe}(\text{II})$ -activated peroxymonosulfate (PMS) on the performance of ultrafiltration (UF) process for secondary effluent treatment and reuse [J]. *Water*, 2022, 14(11): 1726. DOI: 10.3390/w14111726.
- [50] QIU J L, LI D W, JING S C, et al. Advanced technique of catalytic ozonation-enhanced coagulation for the efficient removal of low coagulability refractory organics from secondary effluent [J]. *Chemosphere*, 2022, 303(3): 135157. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135157.
- [51] SU T, WANG Z K, ZHOU K, et al. Advanced treatment of secondary effluent organic matters (EfOM) from an industrial park wastewater treatment plant by Fenton oxidation combining with biological aerated filter [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784 (25): 147204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147204.
- [52] WEI K J, WANG Z, OUYANG C P, et al. A hybrid fluidized-bed reactor (HFBR) based on arrayed ceramic membranes (ACMs) coupled with powdered activated carbon (PAC) for efficient catalytic ozonation: A comprehensive study on a pilot scale [J]. *Water Research*, 2020, 173 (15): 115536. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115536.
- [53] 傅利, 幸韵欣, 王梦玉, 等. 不同臭氧耦合混凝工艺深度处理造纸废水的对比[J]. *净水技术*, 2022, 41(10): 85–91. FU L, XING Y X, WANG M Y, et al. Research and application progress of advanced treatment of dyeing wastewater [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(10): 85–91.
- [54] WANG J, SONG Y, QIAN F, et al. Removal characteristics of effluent organic matter (EfOM) in pharmaceutical tailwater by a combined coagulation and UV/O_3 process [J]. *Water*, 2020, 12 (10): 2773. DOI: 10.3390/w12102773.
- [55] BAI Z Y, WANG J L, YANG Q. Advanced treatment of municipal secondary effluent by catalytic ozonation using Fe_3O_4 - CeO_2 /MWCNTs as efficient catalyst [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9337–9349.
- [56] PUSPITA P, RODDICK F, PORTER N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268(15): 337–347.
- [57] CLEM V, MENDONÇA H V D. Ozone reactor combined with ultrafiltration membrane: A new tertiary wastewater treatment system for reuse purpose [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 315 (1): 115166. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115166.
- [58] TU Y M, SHAO G Y, ZHANG W J, et al. The degradation of printing and dyeing wastewater by manganese-based catalysts [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828 (1): 154390. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154390.
- [59] GAO Y, DUAN Y T, FAN W, et al. Intensifying ozonation treatment of municipal secondary effluent using a combination of microbubbles and ultraviolet irradiation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(21): 21915–21924.

(上接第6页)

- [7] 祁司亮, 徐强, 陈求稳. 基于遗传算法的二次供水水箱调控优化[J]. *给水排水*, 2013(s1): 520–525. QI S L, XU Q, CHEN Q W. Optimization of secondary water supply tank control based on genetic algorithm [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013(s1): 520–525.
- [8] 高雨妃, 周立典, 张雪, 等. 基于遗传算法的二次供水低位

水箱调度方案优化[J]. *净水技术*, 2022, 41(4): 121–125. GAO Y F, ZHOU L D, ZHANG X, et al. Optimization of scheduling solution for low-level water tank in secondary water supply system based on genetic algorithm [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(4): 121–125.