

# 基于臭氧的复合工艺处理医药废水研究进展

刘汝鹏<sup>1</sup>, 张震<sup>2</sup>, 宋依辉<sup>2</sup>, 孙翠珍<sup>2</sup>

(1. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101;

2. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101)

**[摘要]** 医药废水水质变化大, 化学需氧量(COD)、总溶解固体(TDS)等水质指标非常高, 更含有难降解的有毒物质, 难以生物处理。基于臭氧的高级氧化复合工艺对污染物反应迅速、技术成熟、后期易维护, 适合旧厂改造和新厂建设, 目前在医药废水领域中的研究已经非常广泛。对近年来典型的臭氧高级氧化复合工艺在医药废水处理领域的应用研究进行了总结归纳, 简述了多种臭氧高级氧化复合工艺的反应原理、适用水质、研究现状、控制因素、现存问题及其工艺优势。详细介绍了两种以 MBR、BAF 生物处理技术为基础、臭氧氧化技术为前提的臭氧/生化复合工艺, 总结了臭氧/生化复合工艺工程应用和实验研究的最新进展, 最后指出了臭氧高级氧化技术研究过程中发现的问题, 并对臭氧复合工艺未来的发展方向和应用前景进行了展望。

**[关键词]** 医药废水; 臭氧高级氧化复合工艺; 臭氧/生化复合工艺

**[中图分类号]** X703   **[文献标识码]** A   **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0041-09

## Research progress in pharmaceutical wastewater treatment by ozone-based combined technology

LIU Rupeng<sup>1</sup>, ZHANG Zhen<sup>2</sup>, SONG Yihui<sup>2</sup>, SUN Cuizhen<sup>2</sup>

(1. *Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;*

2. *School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China*)

**Abstract:** The pharmaceutical wastewater has the characteristics of diverse water quality, high chemical oxygen demand(COD), total dissolved solids(TDS) and refractory toxic substances, which are difficult to be biodegraded. The advanced oxidation composite technology based on ozone can react with pollutants quickly. It has been extensively studied because of its easy to be maintained and suitable for old plant renovation and new plant construction. The application research of typical composite technology based on ozone in the field of medical wastewater treatment in recent years were summarized. The process reaction principles, applicable water quality, research status, control factors, the existing problems and process advantages of various advanced ozone oxidation composite processes were discussed. Two ozone/biochemical composite processes based on MBR and BAF biological treatment technology and ozone oxidation technology were introduced in detail. The latest progress in engineering application and experimental research of ozone/biochemical composite process were summarized. Finally, the problems found in the research process of advanced ozone oxidation technology were pointed out, and the future development direction and application prospects of ozone composite technology were prospected.

**Key words:** pharmaceutical wastewater; ozone advanced oxidation composite technology; ozone/biochemical composite technology

我国原料药产量居世界第二, 医药废水大约占我国污水总排放量的 2%, 不同种类的医药废水具有不同的特性, 医药废水水质变化大, 化学需氧量

(COD) 非常高, 含有较多的氨氮(NH<sub>3</sub>-N), 存在大量悬浮固体(SS), 每升废水中的总溶解固体(TDS)有时可达到数万毫克以上, 有机污染物种类多, 但单类

**[基金项目]** 山东省住房和城乡建设厅研究开发项目(1606989649015)

数量少,大部分特征污染物不易开环,难以生物降解<sup>[1]</sup>。发酵类废水和化学合成类废水的水质特征对比见表1<sup>[2]</sup>。此外,医药废水中的有些物质会毒害水生动植物和微生物,有机污染物大量消耗溶解氧,水体发出臭味,药物及其合成中间体更是具有杀菌作用,威胁藻类生存,破坏生态系统。

表1 两种不同的医药废水的水质特征对比

Table 1 Comparison of water quality of two different kinds of pharmaceutical wastewater

| 废水类型        | 水质参数                  | 范围           | 平均值    |
|-------------|-----------------------|--------------|--------|
| 发酵类<br>废水   | COD                   | 180~12 380   | 4 670  |
|             | BOD <sub>5</sub>      | 25~6 000     | 2 150  |
|             | BOD <sub>5</sub> /COD | 0.2~0.6      | 0.4    |
|             | TKN                   | 190~760      | 440    |
|             | NH <sub>3</sub> -N    | 65.5~190     | 128    |
|             | TDS                   | 1 300~28 000 | 12 950 |
|             | SS                    | 57~7 130     | 1 200  |
| 化学合成<br>类废水 | pH                    | 3.3~11       | —      |
|             | COD                   | 375~32 500   | 8 854  |
|             | BOD <sub>5</sub>      | 200~6 000    | 2 344  |
|             | BOD <sub>5</sub> /COD | 0.1~0.6      | 0.32   |
|             | TKN                   | 165~770      | 383    |
|             | NH <sub>3</sub> -N    | 148~363      | 244    |
|             | TDS                   | 675~9 320    | —      |
|             | TOC                   | 860~4 940    | 2 467  |
|             | pH                    | 3.9~9.2      | —      |

注:除BOD<sub>5</sub>/COD、pH外,其余水质参数单位均为mg/L。

如今,生物法仍然是医药废水处理的主流方法。但是,经过生物处理后,医药废水的出水指标很难达到《制药工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)的排放要求。因此常利用高级氧化工艺处理医药废水,使出水的各项水质指标达到规范标准。目前应用最广泛的高级氧化工艺除了有经典的Fenton氧化工艺外,还有臭氧氧化工艺。Fenton氧化工艺在运行中需要投加大量酸碱调节pH,操作复杂,且产生大量铁泥。而基于臭氧的高级氧化工艺是一种绿色的高级氧化工艺,操作简便,二次污染少,常温常压下就能产生大量羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),将难降解的特征污染物转化成容易降解的有机物质,并且降低了废水中的毒性,同步提高了废水的O<sub>3</sub>溶解度、可生化性、矿化度。

本研究首先对近些年来基于臭氧的复合工艺在医药废水处理中的工艺运行参数及特征药物的降解效果、降解原理以及各种复合工艺各自的优势、存在问题进行归纳总结,最后对目前基于臭氧的复合工艺在医药废水中的发展现状及未来的研究方向进行评述和展望,以期对未来的应用和研究提供一定的

参考。

## 1 臭氧高级氧化复合工艺

与单纯臭氧氧化工艺相比,臭氧高级氧化复合工艺能催化O<sub>3</sub>产生 $\cdot\text{OH}$ 或硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)等具有强氧化性的自由基,提高去除特征污染物的效率。典型的臭氧高级氧化复合工艺有O<sub>3</sub>/过硫酸盐(PMS/PS)、O<sub>3</sub>/紫外光催化、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/Fenton、O<sub>3</sub>/超声(US)、O<sub>3</sub>/电化学、O<sub>3</sub>/羟胺(HA)、O<sub>3</sub>/高铁酸盐等工艺。基于O<sub>3</sub>的高级氧化复合工艺的处理效果取决于反应时间、催化剂类型和用量、O<sub>3</sub>剂量、pH、特征污染物浓度、与生物工艺的联用以及与其他氧化剂的协同作用等。

### 1.1 臭氧/过硫酸盐复合工艺

过硫酸盐主要包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PS)两种,目前常用的是PS,通过某些手段,如加入过渡金属离子、紫外光等,可以活化过硫酸钠等过硫酸盐产生强氧化性的SO<sub>4</sub><sup>·-</sup><sup>[3]</sup>。还有研究表明,将O<sub>3</sub>溶解在含有PS的液体后,能产生大量 $\cdot\text{OH}$ ;而且O<sub>3</sub>及其产生的 $\cdot\text{OH}$ 对过二硫酸根(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)有活化作用,也能产生大量的SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>和 $\cdot\text{OH}$ 来降解有机污染物<sup>[4]</sup>。

M.KHASHIJ等<sup>[5]</sup>发现O<sub>3</sub>和PS间有协同效应,O<sub>3</sub>/PS工艺对乙酰氨基酚(ACT)的降解效率大于单独O<sub>3</sub>或PS的降解效率之和,在反应时间为30 min,初始ACT质量浓度为150 mg/L,pH为10的条件下,单独O<sub>3</sub>和PS对ACT的降解率为63.7%和22.3%,而O<sub>3</sub>/PS工艺对ACT的降解率可达91.4%。

过硫酸盐用量是影响O<sub>3</sub>/PS工艺处理效果的重要因素。刘占孟等<sup>[6]</sup>发现提高Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>浓度会提高O<sub>3</sub>/PS工艺处理医药废水的效果。当Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>质量浓度提高到8 g/L时,COD和色度去除率分别达到最大值;但投加量继续增加,SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>过多,互相猝灭,使S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>浓度不增反降,过多的S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>也会和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>反应,使SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>被消耗,最终使处理效果降低。

有研究表明,水中某些基质会影响O<sub>3</sub>/PS工艺效率。Xin CHENG等<sup>[7]</sup>利用O<sub>3</sub>/PS工艺处理雌三醇(E3)时发现,在纯水和江安河水中E3去除率分别为88.9%和97.4%,表明河水中的某些基质有助于E3降解,这可能是由于其存在天然有机质(NOM),或者存在无机离子和腐殖酸导致的。Zhen YUAN等<sup>[8]</sup>也发现低含量的腐殖酸能促进布洛芬(IBP)的降解,而Cl<sup>-</sup>和高含量腐殖酸会抑制IBP的降解。

## 1.2 臭氧/紫外光催化复合工艺

$O_3$ /UV 工艺反应机理主要包括 UV 氧化、 $O_3$  的直接氧化和  $O_3$ /UV 工艺产生的  $\cdot OH$  的间接氧化,其中  $\cdot OH$  间接氧化占主导。臭氧吸收紫外光后,分裂成活性氧自由基( $O\cdot$ ),  $O\cdot$  与  $H_2O$  可产生  $H_2O_2$ <sup>[9]</sup>;  $H_2O_2$  可直接光解生成  $\cdot OH$ , 或产生过氧化氢阴离子( $HO_2^-$ )和  $H^+$ ;  $H_2O_2$  解离产生的  $HO_2^-$  与  $O_3$  反应生成两种自由基,臭氧阴离子自由基( $O_3^{\cdot-}$ )与过氧化羟基自由基( $HO_2\cdot$ ); 而  $HO_2\cdot$  先自身分解成超氧自由基( $O_2^{\cdot-}$ ), 然后再生成强氧化剂  $\cdot OH$ <sup>[10]</sup>。  $O_3$ /UV 工艺还可以加入  $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$  等光催化剂, 增加  $O_3$  分解速率和水中的  $O_3$  溶解量, 产生多种自由基, 提高处理效果。在  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺中发生两部分反应: 一是当 UV 照射到光催化剂  $TiO_2$  表面时, 能形成空穴和电子对, 与污染物进行氧化还原反应; 二是  $O_3$  在  $TiO_2$  表面获得电子, 形成  $O_3^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$ , 从而能快速氧化污染物。除此之外, 氧气( $O_2$ )也能夺取电子产生  $O_2^{\cdot-}$  加快反应的进程<sup>[11]</sup>。

Pengxiao LIU 等<sup>[12]</sup>利用  $O_3$ /UV 工艺处理含有诺氟沙星(NOR, 221 ng/L)、氧氟沙星(OFL, 253 ng/L)、罗红霉素(ROX, 372 ng/L)和阿奇霉素(AZI, 296 ng/L)等抗生素的污水厂纳滤出水, 结果发现, 30 min 后抗生素去除效率大于 87%, 并去除了 40% 的溶解有机碳(DOC),  $BOD_5$ /COD 增加 4.6 倍, 急性毒性降低 58%。N. E. PAUCAR 等<sup>[13]</sup>利用  $O_3$ /UV 工艺处理 37 种药品和个人护理产品(PPCPs), 在臭氧剂量为 9 mg/L 时, 34 种 PPCPs 在 15 min 内降低到低于其检测限, 但二乙基甲苯酰胺、酮洛芬、普里米酮还能被检测出。

IBAVASSO 等<sup>[14]</sup>发现在  $O_3$ /UV 工艺中, 高辐照度和较高的 pH 均不利于对乙酰氨基酚(PA)的矿化。F. J. BELTRÁN 等<sup>[15]</sup>也同样发现较低的 pH 有利于  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺对磺胺甲噁唑(SMX)的矿化, 在 pH 为 4 时, 反应 30 min 的 TOC 去除率为 93%; 而在 pH 为 7 时, 反应 45 min 后的 TOC 去除率仅为 65%。J. F. GARCÍA-ARAYA 等<sup>[16]</sup>发现在  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺中, 较低的 pH 有利于  $TiO_2$  吸附双氯芬酸(DFC), 在 pH 为 7 时, DFC 不被吸附; 但在 pH 为 5 时, 约 20% 的 DFC 被吸附。

Yu LING 等<sup>[17]</sup>制备了 Ag- $TiO_2$  光催化剂将其用于 UV/Ag- $TiO_2$ / $O_3$  体系降解阿替洛尔(ATL)。结果表明, Ag- $TiO_2$  对 ATL 的矿化性能明显优于  $TiO_2$ , 并证实了 Ag- $TiO_2$  增加了  $O_3$  的溶解量, 使  $O_3$  加快分解。

Xuelian LIU 等<sup>[18]</sup>制备了 L- $BiVO_4$  和 B- $BiVO_4$  两种光催化剂用于  $O_3$ / $BiVO_4$ /UV-Vis 体系处理含青霉素(45 mg/L)废水, 反应 120 min 后的青霉素矿化率分别为 71.4% 和 64.3%。

利用  $O_3$  把特征污染物降解为易于光解的中间体, 有助于提高  $TiO_2$  光催化处理效率, 但存在多种污染物时,  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺难以矿化抗生素。G. MÁRQUEZ 等<sup>[19]</sup>通过  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺处理二级出水中的 ATL、氢氯噻嗪(DHCT)、氧氟沙星(OFX)和甲氧苄啶(TMP), 发现  $O_3$  反应后产生的药物中间体比药物母体更容易被光催化完全降解, 但反应 10 min 后的 TOC 去除率小于 8%。N. F. F. MOREIRA 等<sup>[20]</sup>利用  $O_3$ / $TiO_2$ /UV 工艺处理抗生素阿莫西林(AML)时发现, 在纯水中, AML 在 30 min 内被完全矿化, 而在二级出水中, 由于产生了难以降解的草酸, 致使 60 min 的 TOC 去除率仅为 68%。D. DIMITRAKOPOULOU 等<sup>[21]</sup>采用 UV/ $TiO_2$  工艺去除超纯水和二级出水中的 AML, 也发现二级出水中 AML 的降解受到部分阻碍, 认为这是由于存在有机和无机化合物竞争  $\cdot OH$  造成的。

## 1.3 臭氧/过氧化氢复合工艺

在  $O_3$ / $H_2O_2$  工艺中, 污染物通过与  $O_3$  直接反应或与  $\cdot OH$  反应而被氧化,  $H_2O_2$  被部分分解离成  $HO_2^-$ ,  $HO_2^-$  又与  $O_3$  发生反应产生  $\cdot OH$ ,  $\cdot OH$  具有引发剂作用, 使过程持续进行,  $O_3$  也可能与  $H_2O_2$  直接反应, 产生更多的  $\cdot OH$ <sup>[22-23]</sup>。

A. AGHAEINEJAD-MEYBODI 等<sup>[24]</sup>利用  $O_3$ / $H_2O_2$  工艺处理氟西汀时, 利用帕累托分析来确定最有效的操作参数和各参数对氟西汀去除效率的百分比效应, 其中反应时间(百分比效应为 45.04%)是最有效的参数, 臭氧浓度(百分比效应为 26.11%)和初始氟西汀浓度(百分比效应为 12.19%)影响也很大。R. C. MARTINS 等<sup>[25]</sup>利用  $O_3$ / $H_2O_2$  处理 SMX, 将  $O_3$  从 10 g/m<sup>3</sup> 增加到 20 g/m<sup>3</sup>, 120 min 后的 COD 去除率从 28% 提高到 49%。另外一项研究发现,  $H_2O_2$  浓度的改变对  $O_3$ / $H_2O_2$  工艺降解 SMX 的影响并不明显, 但却提高了 COD 和 TOC 的去除率, 当  $H_2O_2$  质量浓度从 50 mg/L 增加到 130 mg/L 时对 SMX 降解没有显著的差异, 但 COD 去除率从 71% 提高到 76%, TOC 去除率从 26% 提高到 32%<sup>[26]</sup>。

Jianguang LIU 等<sup>[27]</sup>发现抗生素的结构对  $O_3$ / $H_2O_2$  工艺处理抗生素的效率有影响, 且处理不同结

构的抗生素最适宜的 pH 各不相同,在  $O_3/H_2O_2$  工艺下,含芳香环的 SMX 比含饱和和烃结构的大环内酯类的红霉素优先降解,含不饱和碳碳键的 SMX 在低 pH 下更容易去除,具有饱和结构的红霉素在高 pH 下更容易去除。D. S. GOMES 等<sup>[28]</sup>发现天然水中的离子会影响  $O_3/H_2O_2$  工艺对 SMX 和 DFC 的去除效果,反应 120 min 后,纯水中的 COD 去除率达 91%;而天然水中的 COD 仅减少了 73%,这可能是天然水中存在某些无机盐,如磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐等,产生了清除效应。

#### 1.4 臭氧/Fenton 复合工艺

臭氧/Fenton 工艺有两种反应机理,一种是  $O_3$  和  $H_2O_2$  单独产生  $\cdot OH$  的反应,另一种是  $O_3$  和  $H_2O_2$  联合作用产生  $\cdot OH$  的反应,两种反应产生的大量高氧化性的  $\cdot OH$ ,使得污染物质的 C—C 键断裂,最终矿化为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。由  $H_2O_2$  自身解离产生的  $HO_2^-$  与  $Fe^{2+}$  同时引发  $O_3$  分解产生  $O_3^{\cdot -}$  和  $\cdot OH$  等多种自由基<sup>[29]</sup>。

Mo LI 等<sup>[30]</sup>发现  $O_3$  和 Fenton 具有协同作用,当  $Fe(II)$  浓度为 0.6 mmol/L 时,  $O_3$ /Fenton/旋转填料床(RPB)工艺降解阿莫西林时的 COD 去除率比 Fenton/RPB 工艺中的高出 65%。

S. SANCHIS 等<sup>[31]</sup>发现  $H_2O_2/Fe^{2+}$  投加比对  $O_3$ /Fenton 工艺处理医药废水有影响,适当增加  $H_2O_2/Fe^{2+}$  投加比会提高污染物的去除率,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  增加到 1:10 时 TOC 和 TN 的去除率达到最高,此时  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  充当  $\cdot OH$  引发剂;但过高的  $H_2O_2/Fe^{2+}$  投加比会降低 TOC 和 TN 的去除率,因为此时  $H_2O_2$  充当自由基清除剂。

#### 1.5 臭氧/超声复合工艺

臭氧/超声工艺原理是超声对  $O_3$  产生机械效应,产生  $O_3$  微气泡,促进  $O_3$  与废水之间的混合和接触,同时发出冲击波和高速微射流,提高了水的紊动程度,增强了  $O_3$  在水中的扩散与传质;超声能提高压力和温度使  $O_3$  在水中热分解,生成大量  $\cdot OH$  和  $H_2O_2$  等氧化剂;另外,  $O_3$  分解产生的微气泡使得超声的空化效应显著增强<sup>[32]</sup>。

Yan WANG 等<sup>[33]</sup>发现超声和  $O_3$  间有协同效应,能产生更多  $\cdot OH$ ,在处理时间为 90 min, pH 为 7,四环素初始质量浓度为 400 mg/L 的条件下,可去除 91% 的 COD,但此过程中急性毒性会先提高然后降低。

V. NADDEO 等<sup>[34]</sup>发现  $O_3$ /超声工艺利于 DCF 的

降解,降解率可达 94%,而 SMX 可能是由于本身的酰胺结构不利于臭氧氧化,降解率仅为 61%。而 Wanqian GUO 等<sup>[35]</sup>发现  $O_3$ /超声工艺与单纯  $O_3$  处理 SMX 时的中间产物的差异不明显,但甲硝唑增加,超声作用打断了 SMX 的 S—N 键,使得 SMX 快速降解。

#### 1.6 臭氧/电化学复合工艺

臭氧/电化学技术机理主要有两种:一是阴极的析氢作用导致周围环境的 pH 上升,臭氧还原生成  $\cdot OH$ ;二是  $O_2$  在阴极表面被还原为  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  与  $O_3$  反应生成  $\cdot OH$ <sup>[36]</sup>。

李响<sup>[37]</sup>利用  $O_3$ /电催化工艺处理 IBP 时产生了毒性中间体物质,反应 30 min 后发光细菌抑制率上升到最大值 80%,继续反应 90 min 后,发光细菌毒性抑制率下降到约 5%,反应过程中毒性升高是由于 IBP 生成了毒性较高的 1-(4-丙酸)乙酮等毒性中间体。

臭氧/电化学工艺处理效果取决于外加电压和电流、电解质种类、电极材料等因素。A. IKHLAQ 等<sup>[38]</sup>利用负载铁的沸石和电絮凝法协同催化  $O_3$  处理兽药废水,外加电压从 5 V 增加到 15 V 后, COD 去除率从 67.9% 提高到 75.3%,电解后铝质阳极会溶解形成  $Al^{3+}$ ,促进了絮凝沉淀,浊度从 125 NTU 降低到 96 NTU。Wanqian GUO<sup>[39]</sup>发现臭氧/电化学工艺具有明显的协同效应,增加电流也会提高污染物去除效果,电流在 100~300 mA 时,电流增大 AML 及 TOC 去除效果加强,电流超越 300 mA 时,去除效果却不再随电流增长而增加,这是因为外加电流增大有利于产生更多  $H_2O_2$ ,矿化速度变快,但电流过大,  $O_3$  被大量消耗,矿化效果反而下降。苗志全等<sup>[40]</sup>发现电极材料也会影响臭氧/电化学体系的处理效果,碳纤维气凝胶阴极用于臭氧/电化学工艺去除 IBP 时,其协同因子  $f=5.92$ ,高于活性炭纤维阴极( $f=4.53$ )、石墨阴极( $f=3.48$ )和不锈钢阴极( $f=2.95$ )。不同的电解质也会影响臭氧/电化学工艺的处理效果。Xiang LI 等<sup>[41]</sup>在利用臭氧/电化学工艺处理文拉法辛时,分别比较了硫酸钠、高氯酸钠、氯化钠三种不同的电解质,电解质浓度调节到 0.05 mol/L 时,硫酸钠是效果最佳的电解质,这可能是与硫酸钠的电导率较大有关。

#### 1.7 臭氧/HA 复合工艺

HA 是一种无机还原剂,稳定性差,因此基本以

硫酸羟胺等形式来生产和储运。有研究表明,HA能作为臭氧的活化剂促使其产生单线态氧、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种来降解水中的有机污染物,中性和弱碱性条件下,主要是 $\text{O}_3$ 与 $\text{NH}_2\text{OH}$ 反应;酸性pH下,主要是 $\text{O}_3$ 与 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 的反应,已经质子化的 $\text{HA}(\text{NH}_3\text{OH}^+)$ 通过直接电子转移与臭氧反应产生 $\text{O}_3^{\cdot-}$ ;非质子化的 $\text{HA}(\text{NH}_2\text{OH})$ , $\cdot\text{OH}$ 产生的主要机制是直接形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,与 $\text{O}_3$ 反应形成 $\text{O}_3^{\cdot-}$ 〔42〕。

史雅楠等〔43〕发现,在pH为3的酸性环境中, $\text{O}_3$ /硫酸羟胺(HAS)工艺系统反应5 min时,相比 $\text{O}_3$ 工艺系统,邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的降解效率增加了82.58%,表明 $\text{O}_3$ /HAS工艺系统在酸性条件下降解DMP的效率优于单独 $\text{O}_3$ 工艺系统。但Jingxin YANG等〔44〕发现在有HA存在的含溴化合物废水臭

氧化过程中,较低的pH增强了溴酸盐的形成。

1.8 臭氧/高铁酸盐复合工艺

有研究表明,高铁酸盐可以氧化去除 $\beta$ -内酰胺类抗生素〔45〕、磺胺类药物〔46〕,说明高铁酸盐可以用于医药工业废水的处理。高铁酸盐产生的高铁酸根离子具有强氧化性,可以去除水中多种难降解有机污染物,其还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有较强的絮凝和吸附作用。

臭氧与高铁酸盐结合可提高对污染物的氧化效率,其主要原因是高铁酸盐产生的多种中间体,如具有还原性的水合铁氧化物、水合铁离子及羟基氧化铁等物质,催化臭氧产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 〔47〕。强氧化性的 $\text{O}_3$ 和 $\cdot\text{OH}$ 使得铁系物从低价态重新氧化为高价态,恢复去除污染物的能力〔48〕。

多种臭氧高级氧化复合工艺的对比见表2。

表2 多种臭氧高级氧化复合工艺的对比  
Table 2 Comparison of multiple ozone advanced oxidation composite technologies

| 复合工艺类型    | 适用水质                 | 工艺优势                                                                                                                   | 存在的问题                                                       | 研究现状                    | 未来研究方向                           | 主要控制参数                        |
|-----------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 臭氧/过硫酸盐   | 复杂、水质波动大的废水          | 过硫酸盐价格便宜,易储存运输;产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 受水体中天然有机物等竞争组分的影响较小,抗干扰性更强,氧化还原电位高于 $\cdot\text{OH}$ ,适应pH范围更广,选择性更高,存在时间更长。 | 处理后残留的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{H}^+$ 可能对水环境造成一些不利影响 | 目前研究仍限于模拟废水的研究,实际废水研究较少 | 研究臭氧/过硫酸盐工艺与紫外光、铁基催化剂、电化学结合      | 过硫酸盐种类、投加量                    |
| 臭氧/紫外光催化  | 色度、SS不高的小规模废水        | 绿色无害,反应条件温和、速度快,易于控制,氧化选择性可调控,一定程度上能减少三卤甲烷的产生                                                                          | 光催化剂光能利用率低、难以回收利用,操作复杂,日常维护困难                               | 已经开始研究实际医药废水,但少有工程应用    | 研究高效、廉价的光催化剂,并提高太阳光利用效率          | 紫外光灯辐照强度、波长、辐照时间、光催化剂种类和投加量   |
| 臭氧/过氧化氢   | 中性或碱性废水              | 无二次污染,不需外来能量输入,一定程度上能减少三卤甲烷和溴酸盐的产生                                                                                     | $\text{H}_2\text{O}_2$ 难以长时间存放且利用率低                         | 多用模拟废水研究,实际医药废水研究很少     | 研究与紫外光结合                         | $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量    |
| 臭氧/Fenton | 含有色度的酸性废水            | 单独臭氧氧化工艺与Fenton氧化工艺已基本成熟,均有工业化应用基础, $\text{Fe}^{2+}$ 同时催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{O}_3$ ,不需要输入外部能源             | 产生大量铁泥,造成二次污染,需要投加大量酸碱调节pH,操作复杂                             | 多用模拟废水研究,且研究较少          | 利用铁基催化剂代替亚铁盐,引入电化学手段(臭氧/电Fenton) | $\text{H}_2\text{O}_2$ 和铁盐投加比 |
| 臭氧/超声     | 有色度和成分复杂的废水          | 只需输入电能就能持续运行,不易产生二次污染,超声促进臭氧的溶解和分解及利用率,减少臭氧投加量                                                                         | 超声利用率低、耗能大、后期难维护                                            | 处于实验室的分析研究阶段            | 研究与紫外光结合                         | 超声波的频率、功率、声强,超声时间             |
| 臭氧/电化学    | 含有浊度、色度、重金属的高电解质浓度废水 | 正常温度和压力下就可进行,易于控制,无二次污染,产生污泥少,采用铁铝质电极还兼有絮凝作用                                                                           | 能耗大、电极易腐蚀,需要与除盐工艺联用                                         | 已在实际废水中研究,但少有工程应用       | 引入高效电极(如三维电极)进行研究                | 电流和电压、电极材料、电解质种类和浓度、电解时间      |
| 臭氧/羟胺     | 中性和碱性的废水             | pH适用范围广,酸性条件下仍能有效产生 $\cdot\text{OH}$ ;羟胺能提高臭氧利用率和自由基产率                                                                 | 酸性条件下易产生溴酸盐,盐酸羟胺有毒性                                         | 医药废水中的研究未见报道            | 进行医药废水研究                         | 臭氧与羟胺投加比                      |
| 臭氧/高铁酸盐   | 含有色度、SS、重金属的废水       | pH适用范围广,环境友好,降低了溴酸盐的产生,将高铁酸盐的絮凝和吸附作用与臭氧的助凝作用相结合                                                                        | 高铁酸钾不易储存和运输,且价格较高                                           | 医药废水中的研究未见报道            | 进行医药废水研究                         | 高铁酸盐投加量                       |

## 2 臭氧/生化复合工艺

### 2.1 臭氧/MBR复合工艺

膜生物反应器(MBR)能维持较高浓度的微生物量,但对含有有毒物质和可生化性较差的医药废水的处理并不理想。臭氧/MBR工艺克服了单独MBR的某些缺陷,包括分离式臭氧/MBR工艺和一体式臭氧/MBR工艺。

分离式臭氧/MBR工艺可采用前置臭氧反应器进行预氧化,提高医药废水的可生物降解性能,然后进入MBR反应器;或者采用前置MBR拦截出水的SS及部分大分子难降解有机物,降低COD,然后进入臭氧反应器去除难降解有机物,进一步降低COD、色度、嗅味,臭氧反应器出水也可回流至前置的MBR继续处理。目前MBR前置的分离式臭氧/MBR工艺较为常见。一体式臭氧/MBR工艺是臭氧直接通入MBR中的污泥混合液,达到臭氧控制膜污染和减少污泥产量的目的,但应确保不对MBR反应器内微生物活性和MBR膜寿命产生威胁,因此对臭氧投加量和臭氧接触时间的控制极为重要,目前一体式臭氧/MBR工艺在医药废水中的研究还鲜有报道。虽然投加臭氧后,臭氧分解后提高了水中溶解氧量,但分离式和一体式臭氧/MBR工艺仍需设置曝气装置通入氧气。

G. MASCOLO等<sup>[49]</sup>使用MBR前置的分离式O<sub>3</sub>/MBR工艺(臭氧反应器出水回流MBR)处理阿昔洛韦废水时发现,经过O<sub>3</sub>处理后医药废水的COD只是略有下降,但可生化性明显提高,这是因为O<sub>3</sub>将部分长链断开成短链,降低了其分子质量。杨新宁等<sup>[50]</sup>采用臭氧反应器前置的分离式O<sub>3</sub>/MBR工艺处理生产维生素C的医药废水,出水COD、氨氮分别降到150~190 mg/L和10 mg/L,比单独MBR效果好。

MBR工艺常存在膜污染的问题,但Y. S. KIM等<sup>[51]</sup>发现在一体式臭氧/MBR工艺(在MBR的污泥混合液中投加臭氧)能减少膜污染,延长膜寿命,这是因为适度O<sub>3</sub>能够改善污泥性质;不投加O<sub>3</sub>时,膜每两周需要反冲洗一次;而O<sub>3</sub>注入后,膜只需要不超过4个月进行一次反冲洗,被污染的膜出水流速在3周左右从50 mL/min逐渐恢复到190 mL/min以上。

内蒙古托克托医药工业园区的废水处理厂设计规模为20 000 m<sup>3</sup>/d,原工艺采用“预处理—水解酸化—CASS—BAF”深度处理工艺,改造后工艺为“水解酸

化—A/O—MBR—臭氧/生物活性炭—纳滤”,采用MBR前置的分离式臭氧/MBR工艺,改造后出水稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级B要求<sup>[52]</sup>。

浙江省台州市某原料药生产企业现处理工艺为“两级IC反应器—水解酸化—A/O—MBR”,设计规模为1 200 m<sup>3</sup>/d,工厂现有MBR出水作为提标工艺的进水,设计工艺为“MBR—催化臭氧氧化—反硝化滤池—生物活性炭滤池”,采用MBR前置的分离式臭氧/MBR工艺,在臭氧接触时间为60 min、投加120 mg/L臭氧时,出水稳定达到当地标准,更优于《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)<sup>[53]</sup>。

我国北方地区的缺水问题导致了水资源再利用领域的发展非常迫切,而经过臭氧/MBR工艺处理后污水能达到回用水水质要求,且占地面积小,目前已有一些工程应用,未来具有很大的发展潜力。

### 2.2 臭氧/BAF复合工艺

曝气生物滤池(BAF)能有效去除水中多数SS和易降解有机物(DOM),但很难去除药物等难降解或有毒的有机污染物。臭氧/BAF工艺是一种非常具有前景的复合工艺,可减少污泥的产生,利用活性炭等滤料吸附臭氧副产物,臭氧预氧化能提高对医药废水污染物的去除效果和其可生化性,减轻废水毒性和SS的浓度,避免毒害微生物,因为过高的SS而堵塞滤料和曝气头的问题也得到缓解。臭氧/BAF工艺包括分离式臭氧/BAF工艺和一体式臭氧/BAF工艺,目前常用的是分离式臭氧/BAF工艺。

分离式臭氧/BAF复合工艺是废水先进入臭氧反应器,提升可生化性和降低毒性,然后进入调节池,分解残余臭氧,防止臭氧抑制微生物,最后进入BAF池进一步利用生物降解和物理截留来去除有机物和SS。一体式臭氧/BAF工艺是在一个臭氧/BAF反应器中包括臭氧氧化区、缓冲区、BAF反应区三个区域,臭氧氧化区提高废水的可生化性和降低毒性,缓冲区内适量臭氧被分解为氧气,同时防止臭氧进入BAF反应区对微生物产生抑制作用,BAF反应区起到生物降解和物理截留作用,目前采用一体式臭氧/BAF工艺处理医药废水的试验还较少,还需要进一步研究。这两种形式虽然都有臭氧的介入,提高了水中溶解氧,但还需要设置曝气装置通入氧气<sup>[54]</sup>。

C. O. LEE 等<sup>[55]</sup>利用分离式的  $O_3$ /BAF 工艺处理含有 52 种 PPCPs 及微污染物的废水,发现在臭氧剂量为 4 mg/L 时,PPCPs 的去除效果显著改善,27 种化合物(如卡马西平、磺胺嘧啶和酮洛芬等)浓度降低至检测限。何锦焱等<sup>[56]</sup>利用分离式  $O_3$ /BAF 工艺处理医药废水时发现,当气水比增加到 4:1 时,COD、 $NH_4^+-N$  平均去除率分别增加到 62%、64%,但水力停留时间(HRT)过高会增加设备投资和运行成本。

Guomin TANG 等<sup>[57]</sup>采用分离式的  $O_3/H_2O_2$ -BAF 工艺处理中药废水的二级出水,在最佳条件下,COD 和色度的去除效率分别为 84.6%~85.4% 和 80.5%~83.3%,运行成本约为 0.219 8 美元/ $m^3$ 。还有采用分离式  $O_3$ /PMS—上流式曝气生物滤池(UBAF)处理生物处理后的中成药废水,在氧化时间为 20 min,  $O_3$  剂量为 20 mg/L、过硫酸氢钾剂量为 50 mg/L、UBAF 气水比为 4:1, HRT 为 4 h, 7 d 进行一次反冲洗的条件下,DOC 去除率为 77.60%,出水 COD 和色度小于 48 mg/L 和 25,完全符合《中药类制药工业水污染物排放标准》(GB 21906—2008)的排放要求<sup>[58]</sup>。

臭氧/BAF 工艺的核心是滤料,今后解决滤料的专利问题将是臭氧/BAF 工艺大范围应用的关键,臭氧/BAF 工艺占地面积小,在我国污水处理的扩建、提标改造方面具有实际应用价值,推广该复合工艺在医药废水中的应用有着非常迫切的需要。

### 3 展望

(1)国内外学者将  $O_3$  工艺与其他高级氧化工艺复合,以提高对医药废水中污染物的去除效率;以生物处理技术为基础、 $O_3$  高级氧化及物化法为前提的臭氧复合工艺能缩短工艺流程,降低运行成本,使它们之间发挥协同作用,可以达到水资源化利用的目的,这将是未来医药废水近零排放研究领域的发展方向。

(2)基于  $O_3$  的高级氧化技术处理某些医药废水时不仅不能提高废水的可生化性,有时还会产生更具毒性的中间产物,抑制后续的生化处理,因此应该对  $O_3$  的高级氧化复合工艺处理各种毒性药物的降解机理进行研究,并且对中间产物的结构、毒性、降解动力学模型进行研究,同时要注意药物间的交互作用,这些将是未来臭氧处理医药废水的重要研究

方向。

(3)基于自由基的臭氧高级氧化工艺氧化反应选择性小,导致了当医药废水存在多种污染物质时难以去除抗生素,而抗生素能持久存在于水环境中,严重影响人类健康和生态环境。目前国内外还未有效果显著、特异性较强的处理技术,因此迫切需要开发选择性高的去除抗生素的复合臭氧处理工艺。

(4)目前大部分基于  $O_3$  的高级氧化复合工艺处理医药废水的试验还处于实验室研究阶段,多用模拟废水代替实际废水进行研究,处理成本也很少有人提及,今后应该注意讨论各个工艺的处理成本,尽可能在实际废水中进行试验,以期对后续实际应用提供一定的参考价值。

### 参考文献

- [1] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.  
ZHANG Yan. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5): 5-9.
- [2] GADIPELLO C, PÉREZ-GONZÁLEZ A, YADAV G D, et al. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(29): 11571-11592.
- [3] ZHANG Botao, ZHANG Yang, TENG Yanguo, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(16): 1756-1800.
- [4] ABU AMR S S, AZIZ H A, ADLAN M N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process[J]. Waste Management, 2013, 33(6): 1434-1441.
- [5] KHASHIJ M, MEHRALIAN M, GOODARZVAND CHEGINI Z. Degradation of acetaminophen (ACT) by ozone/persulfate oxidation process: Experimental and degradation pathways [J]. Pigment & Resin Technology, 2020, 49(5): 363-368.
- [6] 刘占孟, 潘良, 胡云琪.  $O_3/Na_2S_2O_8$  耦合体系预处理制药废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 42-45.  
LIU Zhanmeng, PAN Liang, HU Yunqi. Experimental research on  $O_3/Na_2S_2O_8$  coupling system for the pretreatment of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(3): 42-45.
- [7] CHENG Xin, GUO Hongguang, LIU Hongwei, et al. Performance and mechanism on degradation of estriol using  $O_3/PS$  process[J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(5): 358-366.
- [8] YUAN Zhen, SUI Minghao, YUAN Bojie, et al. Degradation of ibuprofen using ozone combined with peroxydisulfate [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(5): 960-969.
- [9] PEYTON G R, GLAZE W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone[J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(7):

- 761-767.
- [10] LITTER M I, QUICI N. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment[J]. Recent Patents on Engineering, 2010, 4(3): 217-241.
- [11] SÁNCHEZ L, PERAL J, DOMÈNECH X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 19(1): 59-65.
- [12] LIU Pengxiao, ZHANG Hanmin, FENG Yujie, et al. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240: 211-220.
- [13] PAUCAR N E, KIM I, TANAKA H, et al. Ozone treatment process for the removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater[J]. Ozone: Science & Engineering, 2019, 41(1): 3-16.
- [14] BAVASSO I, POGGI C, PETRUCCI E. Enhanced degradation of paracetamol by combining UV with electrogenerated hydrogen peroxide and ozone[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 34: 101102.
- [15] BELTRÁN F J, AGUINACO A, GARCÍA-ARAYA J F, et al. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water[J]. Water Research, 2008, 42(14): 3799-3808.
- [16] GARCÍA-ARAYA J F, BELTRÁN F J, AGUINACO A. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic  $\text{TiO}_2$  catalysed processes [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85(6): 798-804.
- [17] LING Yu, LIAO Gaozu, XIE Yanhua, et al. Coupling photocatalysis with ozonation for enhanced degradation of Atenolol by Ag- $\text{TiO}_2$  micro-tube [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 329: 280-286.
- [18] LIU Xuelian, GUO Zhuang, ZHOU Linbi, et al. Hierarchical biomimetic  $\text{BiVO}_4$  for the treatment of pharmaceutical wastewater in visible-light photocatalytic ozonation[J]. Chemosphere, 2019, 222: 38-45.
- [19] MÁRQUEZ G, RODRÍGUEZ E M, MALDONADO M I, et al. Integration of ozone and solar  $\text{TiO}_2$ -photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 136: 18-26.
- [20] MOREIRA N F F, ORCE C A, RIBEIRO A R, et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater[J]. Water Research, 2015, 87: 87-96.
- [21] DIMITRAKOPOULOU D, RETHEMIOTAKI I, FRONTISTIS Z, et al. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/ $\text{TiO}_2$  photocatalysis[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 98: 168-174.
- [22] RUPPERT G, BAUER R, HEISLER G. UV- $\text{O}_3$ , UV- $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV- $\text{TiO}_2$  and the photo-Fenton reaction—comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 1994, 28(8): 1447-1454.
- [23] GLAZE W H, KANG J W. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(11): 1573-1580.
- [24] AGHAEINEJAD-MEYBODI A, EBADI A, SHAFIEI S, et al. Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system: Process optimization using central composite design[J]. Environmental Technology, 2015, 36(12): 1477-1488.
- [25] MARTINS R C, DANTAS R F, SANS C, et al. Ozone/ $\text{H}_2\text{O}_2$  performance on the degradation of sulfamethoxazole[J]. Ozone: Science & Engineering, 2015, 37(6): 509-517.
- [26] MARTINS R C, CARDOSO M, DANTAS R F, et al. Catalytic studies for the abatement of emerging contaminants by ozonation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(9): 1611-1618.
- [27] LIU Jianguang, SUN Qiuyue, ZHANG Yanhao, et al. Removal of sulfamethoxazole and erythromycin from aqueous solution by  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 361/362/363: 716-721.
- [28] GOMES D S, GANDO-FERREIRA L M, QUINTA-FERREIRA R M, et al. Removal of sulfamethoxazole and diclofenac from water: Strategies involving  $\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Environmental Technology, 2018, 39(13): 1658-1669.
- [29] ZHAO Zilong, LIU Zekun, WANG Hongjie, et al. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents [J]. Chemosphere, 2018, 202: 238-245.
- [30] LI Mo, ZENG Zequan, LI Yingwen, et al. Treatment of amoxicillin by  $\text{O}_3$ /Fenton process in a rotating packed bed [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150: 404-411.
- [31] SANCHIS S, MESCHÉDE - ANGLADA L, SERRA A, et al. Solar photo-Fenton with simultaneous addition of ozone for the treatment of real industrial wastewaters [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2018, 77(9/10): 2497-2508.
- [32] INCE N H, TEZCANLI G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation [J]. Dyes and Pigments, 2001, 49(3): 145-153.
- [33] WANG Yan, ZHANG Hui, CHEN Lu, et al. Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 84: 138-146.
- [34] NADDEO V, UYGUNER-DEMIREL C S, PRADO M, et al. Enhanced ozonation of selected pharmaceutical compounds by sonolysis [J]. Environmental Technology, 2015, 36(15): 1876-1883.
- [35] GUO Wanqian, YIN Renli, ZHOU Xianjiao, et al. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 22: 182-187.
- [36] KISHIMOTO N, MORITA Y, TSUNO H, et al. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis [J]. Water Research, 2005, 39(19): 4661-4672.

- [37] 李响.电催化臭氧技术对水中药物的去除性能和机理研究[D].北京:清华大学,2016.
- LI Xiang.Degradation of pharmaceuticals in E-peroxone process: Removal efficiency and mechanism[D].Beijing:Tsinghua University, 2016.
- [38] IKHLAQ A, JAVED F, AKRAM A, et al.Synergic catalytic ozonation and electroflocculation process for the treatment of veterinary pharmaceutical wastewater in a hybrid reactor[J].Journal of Water Process Engineering, 2020, 38: 101597.
- [39] GUO Wanqian, WU Quli, ZHOU Xianjiao, et al.Enhanced amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: Key factors and degradation mechanism [J]. RSC Advances, 2015, 5 (65) : 52695-52702.
- [40] 苗志全,黄文璇,王拓,等.碳气凝胶阴极用于电化学-臭氧体系去除布洛芬的机理试验研究[J].土木与环境工程学报(中英文),2021,43(4):176-184.
- MIAO Zhiquan, HUANG Wenxuan, WANG Tuo, et al.Removal of ibuprofen by electrolysis-ozone system with carbon fiber aerogel cathode[J].Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(4):176-184.
- [41] LI Xiang, WANG Yujue, ZHAO Jian, et al.Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: Operational parameters and mechanism[J].Journal of Hazardous Materials, 2015, 300:298-306.
- [42] ZHANG Jing, ZHANG Yongli, SHI Yanan, et al.Acceleration of ozone decomposition and  $\cdot\text{OH}$  generation by hydroxylamine [J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(2):150-155.
- [43] 史雅楠,张永丽,张静,等.羟胺催化臭氧降解邻苯二甲酸甲酯[J].四川大学学报(工程科学版),2016,48(S1):215-220.
- SHI Yanan, ZHANG Yongli, ZHANG Jing, et al.Catalytic ozonation of dimethyl phthalate with hydroxylamine [J].Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition), 2016, 48(S1):215-220.
- [44] YANG Jingxin, LI Ji, DONG Wenyi, et al.Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316:110-121.
- [45] KARLESA A, DE VERA G A D, DODD M C, et al.Ferrate (VI) oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics: Reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17):10380-10389.
- [46] ACOSTA-RANGEL A, SÁNCHEZ-POLO M, ROZALEN M, et al. Oxidation of sulfonamides by ferrate (VI): Reaction kinetics, transformation byproducts and toxicity assesment [J].Journal of Environmental Management, 2020, 255:109927.
- [47] ZHANG Tao, LU Jinfeng, MA Jun, et al.Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water [J].Water Research, 2008, 42(6/7):1563-1570.
- [48] 韩琦.臭氧和高铁酸盐氧化降解水中四溴双酚A的效能与机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- HAN Qi.Performance and mechanism of degradation of tetrabromobisphenol A in water by ozone and ferrate (VI) oxidation technology [D].Harbin:Harbin Institute of Technology, 2018.
- [49] MASCOLO G, LAERA G, POLLICE A, et al.Effective organics degradation from pharmaceutical wastewater by an integrated process including membrane bioreactor and ozonation [J].Chemosphere, 2010, 78(9):1100-1109.
- [50] 杨新宁,赵艳华,戴海平,等.臭氧+MBR工艺处理维生素C类制药废水的研究[J].天津工业大学学报,2009,28(4):9-11.
- YANG Xinning, ZHAO Yanhua, DAI Haiping, et al.Study on treatment of vitamin C wastewater by ozone and membrane bioreactor [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2009, 28(4):9-11.
- [51] KIM Y S, LEE B H.Fouling reduction effect in MBR system by ozone injection [J].KSCE Journal of Civil Engineering, 2014, 18(2):462-469.
- [52] 高连敬,张宝,程炜.医药工业园区工业废水处理改造工程[J].工业用水与废水,2012,43(6):77-80.
- GAO Lianjing, ZHANG Bao, CHENG Wei. Industrial wastewater treatment and reconstruction project of Pharmaceutical Industrial Park [J].Industrial Water & Wastewater, 2012, 43(6):77-80.
- [53] 王坚.组合工艺对化学合成药废水深度处理的研究[J].科技创新,2020(9):4-6.
- WANG Jian.Study on advanced treatment of chemical synthetic drug wastewater by combined process [J].Scientific and Technological Innovation, 2020(9):4-6.
- [54] 郑垒.生物吸附——一体式臭氧-BAF深度处理印染废水及浓水处理回用研究[D].广州:华南理工大学,2018.
- ZHENG Lei.The application of bio-adsorption-integrated ozone BAF in advanced treatment for dyeing wastewater and treatment for reuse of concentrated wastewater [D].Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [55] LEE C O, HOWE K J, THOMSON B M.Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater [J].Water Research, 2012, 46(4):1005-1014.
- [56] 何锦焱,魏健,张嘉雯,等.臭氧催化氧化-BAF组合工艺深度处理抗生素制药废水[J].环境工程学报,2019,13(10):2385-2392.
- HE Jinyao, WEI Jian, ZHANG Jiawen, et al.Advanced treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by catalytic ozonation combined with BAF process [J].Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10):2385-2392.
- [57] TANG Guomin, JIA Zhehua, YU Xuemin, et al. New advanced treatment of biologically treated effluents from traditional Chinese medicine wastewater using the coupling process of  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -BAF [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 56:167-173.
- [58] TANG Guomin, ZHANG Yongbing, WEI Yujiang, et al.Advanced treatment of bio-treated Chinese patent medicine wastewater using ozone/peroxymonosulfate-upflow biological aerated filter [J].Chemical Engineering Journal, 2020, 390:124527.
- [作者简介] 刘汝鹏(1978—),教授,博士。电话:13905315464, E-mail: 13904@sdjzu.edu.cn。通讯作者:孙翠珍,教授,博士。电话:15863148309, E-mail:11620@sdjzu.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-03-11(修改稿)