

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑峰, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究

邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢*

(四川大学建筑与环境学院, 成都 610065)

摘要: 含聚乙烯醇(PVA)工业废水可生化性较差, 处理难度大, 为了寻找经济合理、切实可行的处理技术, 研究了臭氧氧化-活性污泥法对不同浓度含 PVA 实际工业废水的处理效果, 并与传统活性污泥法进行了比较. 结果表明, 臭氧氧化-活性污泥法对 $\text{COD} < 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PVA 在 $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围的 PVA 废水处理效果与传统活性污泥法相比, 相差不大, 臭氧预处理效果不明显; 对于 COD 在 $500 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PVA 为 $15 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PVA 废水处理效果明显, COD 和 PVA 的平均去除率分别为 92.8% 和 57.4%, 比传统活性污泥法提高了 4.1% 和 15.2%, 出水 COD 在 $30 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间; 对于 COD 为 $1\,000 \sim 1\,200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PVA 在 $20 \sim 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围的 PVA 废水, 臭氧氧化-活性污泥法处理效果显著, COD 和 PVA 的平均去除率分别为 90.9% 和 45.3%, 比传统活性污泥法对 COD 和 PVA 的去除率分别提高了 12.8% 和 12.1%, 但是出水需要进一步处理才能达标排放. 与传统活性污泥法相比, 臭氧氧化-活性污泥法处理效率高, 运行稳定, 能有效地处理含 PVA 的工业废水.

关键词: 含 PVA 废水; 臭氧氧化; 预处理; 活性污泥法; pH; 有机负荷

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)11-3854-05

Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process

XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, CHEN Ying

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The wastewater containing polyvinyl alcohol (PVA) was characterized with poor biodegradability, and was difficult to remove. In order to find an economically reasonable and practical technology, the research on the removal efficiency of different concentration wastewater containing PVA by ozonation-activated sludge process was studied, and the result was compared with the traditional activated sludge process. The results showed that the ozonation-activated sludge process was not suitable for treating influent with COD below $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the wastewater PVA concentration was $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. When the influent COD was between $500 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the PVA concentration was $15 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the system had advantages on dealing with this kind of wastewater, and the average removal efficiency of COD and PVA were 92.8% and 57.4%, which were better than the traditional activated sludge process 4.1% and 15.2% respectively. In addition, the effluent concentrations of COD could keep between $30 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. When the influent COD was $1\,000 \sim 1\,200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the PVA concentration was $20 \sim 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the average removal efficiencies of COD and PVA were 90.9% and 45.3%, which were better than the traditional activated sludge process 12.8% and 12.1% respectively, but the effluent should be further treated. Compared with the traditional activated sludge process, ozonation-activated sludge process had high treatment efficiency, stable running effect, and effectively in dealing with industrial wastewater containing PVA.

Key words: wastewater containing PVA; ozonation; pre-treatment; activated sludge process; pH; organic loading rate

PVA 是一种水溶性高分子聚合物, 具有良好的机械性和黏附性, 常用于生产涂料、黏合剂、纸品加工剂、乳化剂等产品, 广泛应用于纺织、化工、造纸、印刷等行业^[1~3]. PVA 属于典型的难降解有机物, 其水溶液具有一定的黏度, 经搅拌或充氧后, 会使水体表面泡沫增多, 影响水体的感观性能和复氧行为, 从而抑制甚至破坏好氧微生物的活动; 同时, PVA 能增强水体沉积物中重金属的活性, 加快重金属的迁移速度, 导致更严重的环境问题^[4,5]. 含 PVA 废水的处理方法基本上分为两大类, 即物化法和生化法. 物化法主要有化学凝结法、膜法、高级氧化技术等; 生化法常采用活性污泥法, 利用微生物的新陈代谢作用或通过分离高效 PVA 降解菌来降解

PVA^[6,7]. 物化法处理效果虽好, 但处理成本较高, 仅用于处理 PVA 浓度较高且组分单一的废水时才有应用价值, 而一般的工业废水, PVA 废水浓度较低, 组分复杂, 对材料、设备和处理成本而言, 都难以采用单一的物化法进行处理. 目前实际工程中, 针对此类废水普遍采用的处理方法是物化 + 生化组合工艺, 即选择合适的预处理技术强化后续生物装置的处理效率, 使有机物的去除更为经济和有效.

臭氧氧化法是高级氧化技术的一种, 它不仅可

收稿日期: 2012-01-10; 修订日期: 2012-04-11

基金项目: 科技部国际科技合作与交流专项(2009DFA92560)

作者简介: 邢晓琼(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yefan323@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cylvn@163.com

以分解水中多种难降解有机物,改善和提高废水的可生化性,而且在处理过程中生成的产物对环境的影响很小,作为预处理技术极具发展前景^[8~11]。虽然目前利用臭氧强氧化性处理废水的研究已有很多,如郑可等^[12]应用臭氧氧化法处理高浓度的腐殖酸废水,在适宜条件下反应 30 min 可使腐殖酸的去除率达 89.04%。又如荆国华等^[13]研究用臭氧氧化及其他强化技术协同降解实验室配制纯 PVA 废水,但是将臭氧氧化技术与活性污泥法相结合来处理实际复杂多变的工业含 PVA 废水的案例还很少。某化工厂废水处理车间的废水为各车间排水和生活污水的混合进水,原采用活性污泥法处理,出水可达标排放。但随着该厂生产产量的提高和节能减排的要求,混合进水水质变差,COD 浓度增高,而原活性污泥处理系统因条件限制无法扩容,需要寻找提高原污水处理系统能力的技术方法。本试验针对此情况采用臭氧氧化-活性污泥法处理实际含 PVA 工业废水,并与传统活性污泥法进行了对照,以期为同类型废水的处理和臭氧氧化技术的工程应用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 废水水质

本研究需比较臭氧氧化-活性污泥法与传统活性污泥法对不同浓度含 PVA 实际工业废水的处理效果。低浓度废水来自于某化工厂废水处理车间进水管的混合废水,其它所需浓度废水是利用该厂某车间的含 PVA 高浓度废水与低浓度废水按比例调配而成,2 种废水水质见表 1。

表 1 废水水质

Table 1 Wastewater quality

项目	COD/mg·L ⁻¹	PVA/mg·L ⁻¹	pH
低浓度废水	200 ~ 500	10 ~ 50	5 ~ 8
高浓度废水	900 ~ 2 500	30 ~ 70	7 ~ 9

1.2 主要仪器和测定方法

臭氧由臭氧发生器现场制备,以空气为气源,空气流量为 5 L·min⁻¹,发生器出口臭氧产量约为 7.42 mg·min⁻¹。试验检测项目主要有 pH、DO、COD、PVA、MLSS、SV 等,其中 pH 和 DO 的测定采用 WTW 手提式 pH/DO 测试仪 (pH/Oxi 340i) 测定; COD 的测定采用 5B-3C 型 COD 快速测定仪; PVA 的测定采用硼酸碘化钾法^[14]。

1.3 试验方法

1.3.1 选定最佳臭氧预处理时间的烧杯试验

试验装置为 7 个自制 2.5 L 小型 SBR 反应器 (有效容积为 2 L),排水比为 1:2,DO 控制在 2 ~ 4 mg·L⁻¹,活性污泥接种于该厂污水处理车间的曝气池,污泥浓度为 (3 000 ± 500) mg·L⁻¹。配制 COD 为 800 ~ 1 200 mg·L⁻¹ 的含 PVA 废水 (PVA 浓度约为 45 mg·L⁻¹),分别经臭氧作用 0、3、10、20、30、45、60 min 后,停留 2 h 以释放废水中残余臭氧^[15],再投加到 7 个 SBR 反应器中连续曝气 5 h。停止曝气后,混合液静置沉降 30 min,取上清液测其 COD 和 pH 值。连续运行 7 ~ 10 周期直至出水 COD 值变化趋势稳定,比较臭氧预处理不同时间与活性污泥法组合工艺对废水 COD 的去除效果,确定处理此类废水的最佳臭氧预处理时间。

1.3.2 臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法连续小试

臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法小试装置同时启动,进水水质完全相同。臭氧氧化-活性污泥法进水经蠕动泵连续投加到臭氧接触池,经臭氧作用 30 min 后进入臭氧分解池停留 2 h,然后进入完全混合曝气池,最后在二沉池完成泥水分离后,上清液排出;同时,二沉池污泥以 1:1 回流到曝气池,具体流程如图 1 所示。另一组以传统活性污泥法为对照试验,主要工艺同上,只是没有臭氧预处理单元。曝气池内 HRT 为 10 h,DO 为 2 ~ 4 mg·L⁻¹。

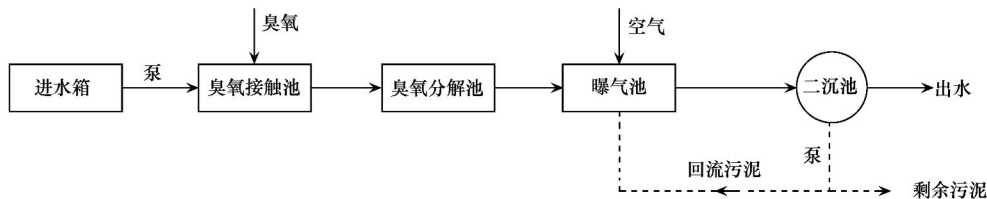


图 1 臭氧氧化-活性污泥法工艺流程示意

Fig. 1 Flow chart of ozonation-activated sludge process

在启动阶段,装置先运行该厂低浓度废水,待系统稳定运行 20 d 后,再提高进水有机负荷,即运行

COD 浓度依次为 300、500、800、1 000 和 1 200 mg·L⁻¹ 的废水。每个阶段运行 10 d,前 3 d 为适应

期,比较后 7 d 的值,每天需测进水、臭氧分解池以及二沉池出水的 COD、PVA 和 pH 值,当二沉池出水 COD 变化趋势稳定后,进入下一阶段. 试验过程中,需定期监测曝气池的 DO、SV、MLSS,并适时镜检观察污泥形态.

2 结果与分析

2.1 选定最佳臭氧预处理时间的烧杯试验

选定最佳臭氧预处理时间的试验方法如前 1.3.1 节所述,连续运行了 9 周期,系统出水变化趋势已非常稳定,选取后 5 个周期值取平均,臭氧预处理不同时间与活性污泥法结合工艺对废水 COD 的去除效果见图 2 所示.

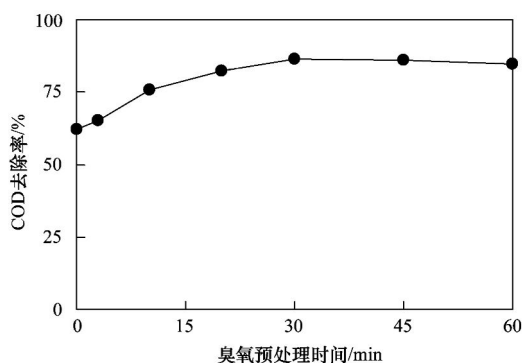


图 2 臭氧预处理不同时间与活性污泥法结合工艺对废水 COD 的去除率

Fig. 2 COD removal efficiency of the wastewater containing PVA by combined process of ozonation pre-treatment and activated sludge process with time

由图 2 可见,随着臭氧预处理时间的延长,废水 COD 去除率呈上升趋势,到 30 min 达到稳定,继续增加臭氧预处理时间,COD 去除率变化很小. 臭氧预处理 30 min 后结合生物装置对 COD 的平均去除率为 86.3%,比未经预处理的高 24.1%,臭氧预处理效果十分明显.

含 PVA 工业废水中因存在 PVA 等高分子难降解有机物而加重了普通生物法的处理负担,导致微生物的降解效率低下,而合适的预处理技术则可通过改变 PVA 等分子结构而减轻这种负担. 徐腊梅等^[16]利用紫外光催化降解 PVA,结果表明 PVA 分子链断裂后有碳碳双键和羰基形成;吴缨等^[17]利用超声-TiO₂ 光催化协同降解 PVA,经证实降解过程中有含 C=O、O—C=O 基团的中间产物生成. 紫外、超声光催化以及臭氧氧化过程实质都是·OH 的强氧化作用,由此可以推测臭氧氧化降解 PVA 的途径应与之类似. 废水中的 PVA 经臭氧预处理后部

分断裂成含 C=O 或 C=C 键的中间产物,再经后续生物装置处理后即可去除. 因此,用臭氧预处理与生物法相结合处理含 PVA 废水是可行的,且综合臭氧成本和去除率因素考虑,选择 30 min 为臭氧预处理时间.

2.2 臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法对含 PVA 废水的 COD 去除率的影响

臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法小试装置同时运行不同浓度的含 PVA 废水,两者对废水 COD 的去除效果如图 3 所示.

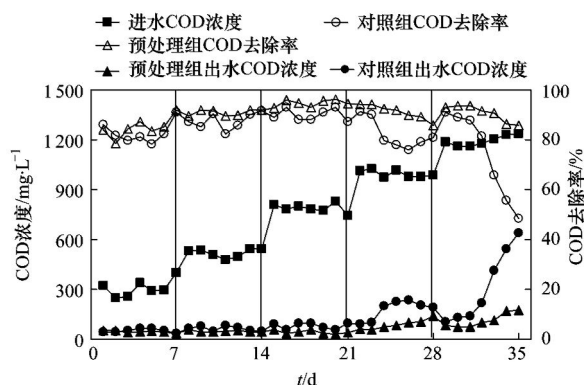


图 3 不同工艺对废水 COD 的去除效果

Fig. 3 COD removal efficiency of the wastewater containing PVA by different processes

由图 3 可见,当进水 COD 低于 500 mg·L⁻¹ 时,臭氧氧化-活性污泥法装置对含 PVA 废水的 COD 去除率与传统活性污泥法相差不多,甚至有时低于传统活性污泥法,臭氧预处理效果不明显,此浓度下的 PVA 废水用传统活性污泥法处理即可;当进水 COD 为 500 ~ 800 mg·L⁻¹ 时,臭氧氧化-活性污泥法对 COD 的平均去除率为 92.8%,比传统活性污泥法高 4.1%,臭氧预处理效果明显,有臭氧预处理装置的出水 COD 在 30 ~ 60 mg·L⁻¹ 之间,而传统活性污泥法出水 COD 在 40 ~ 100 mg·L⁻¹ 之间;进一步提高进水 COD 为 1 000 ~ 1 200 mg·L⁻¹,臭氧氧化-活性污泥法对进水 COD 的去除率为 90.9%,比传统活性污泥法高 12.8%,臭氧预处理效果显著,臭氧氧化-活性污泥法二沉池出水 COD 维持在 55 ~ 180 mg·L⁻¹ 之间,而传统活性污泥法处理效果急剧变差,去除率从 91.1% 逐渐降至 48.4%,此时出水 COD 值高达 638.2 mg·L⁻¹.

在提高进水 COD 负荷过程中,臭氧预处理单元始终保持着较好的处理效果,对废水 COD 的平均去除率为 14%,臭氧氧化-活性污泥法整体对废水 COD 的去除率为 90.5%,比传统活性污泥法高

7.2%, 表明臭氧氧化-活性污泥法可从两个方面降低 COD 以达到较高去除率的目的: ①臭氧氧化直接去除 14% 的 COD; ②通过改变 PVA 等有机污染物的结构, 提高废水的可生化性, 经后续生物法处理后进一步降低 COD^[18]. 整个试验期间, 臭氧氧化-活性污泥法对含 PVA 废水的 COD 去除率维持在 80%~95% 之间, 比较稳定, 而传统活性污泥法对废水 COD 的去除率在 45%~95% 之间波动, COD 提高至 1 200 mg·L⁻¹ 时, COD 去除效果明显变差, 说明臭氧预处理有助于提高活性污泥法抗有机负荷冲击能力以及运行的稳定性.

2.3 臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法对废水 PVA 去除率的影响

臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法对不同浓度废水的 PVA 去除率, 如图 4 所示.

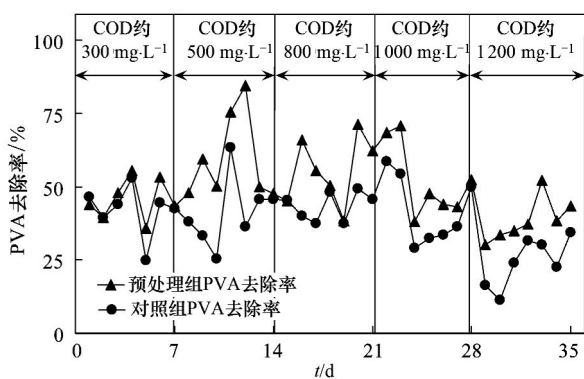


图 4 不同工艺对废水 PVA 的去除率

Fig. 4 PVA removal efficiency of the wastewater containing PVA by different processes

由图 4 可见, 在提高进水浓度的 5 个阶段中, 不同小试装置对 PVA 的去除率略有不同, 却又表现出相似的波动特征. 试验进水是按 COD 浓度配制, 因而每个阶段进水中 PVA 浓度变化较大, 没有规律性, 如同实际复杂多变的工业废水. 当进水 COD 低于 500 mg·L⁻¹ 时, PVA 浓度约为 10~30 mg·L⁻¹, 臭氧氧化-活性污泥法对 PVA 的去除率与传统活性污泥法相差不大, 臭氧预处理对低浓度 PVA 废水处理效果不明显; 当进水 COD 为 500~800 mg·L⁻¹ 时, PVA 约为 15~60 mg·L⁻¹, 臭氧氧化-活性污泥法装置对 PVA 的平均去除率为 57.4%, 比传统活性污泥法高 15.2%, 臭氧氧化-活性污泥法处理效果明显优于传统活性污泥法; 进一步提高进水 COD 至 1 000 mg·L⁻¹ 以上, PVA 约为 20~70 mg·L⁻¹, 臭氧氧化-活性污泥法和传统活性污泥法对 PVA 的平均去除率分别为 45.3% 和 33.2%, PVA 去除率虽低于前几

阶段, 但两者之间的差距却略大于前几阶段, 臭氧预处理效果更明显.

整个试验过程中, 臭氧氧化-活性污泥法对 PVA 的平均去除率为 50.2%, 比未经预处理的高 11.6%, 臭氧氧化-活性污泥法对 PVA 的去除效果明显优于传统活性污泥法. 但是随着进水浓度的提高, 2 种运行方式对 PVA 的去除率却均比前一阶段略有下降. 这可能是因 PVA 有较强的絮凝作用, 当进水浓度增加时, 装置对 PVA 的去除不完全, 曝气池中 PVA 不断累积, 当积累到一定程度时, 便会与活性污泥产生絮凝作用, 使之结块, 导致装置对 PVA 的去除效率降低^[19,20].

2.4 小试运行过程中 pH 值的变化

小试装置进出水以及臭氧分解池内废水 pH 值的变化情况如图 5 所示.

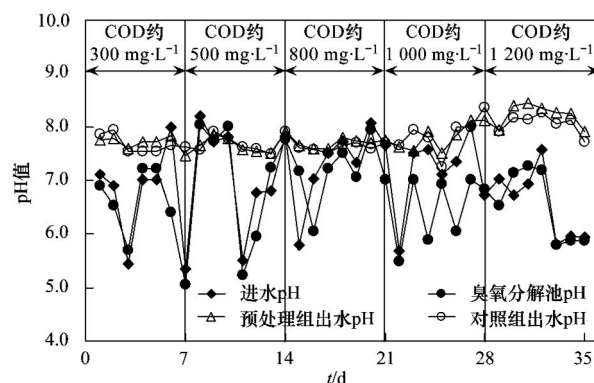
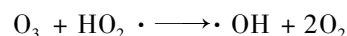
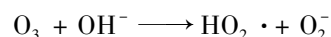


图 5 不同工艺废水中 pH 值的变化

Fig. 5 Changes of pH in the wastewater with different processes

据文献[21~23]分析, 臭氧在酸性环境中的氧化作用主要是靠 O₃ 分子氧化, 而在碱性环境中主要依靠·OH 的氧化作用, 即:



因·OH 的氧化性远强于 O₃, 偏碱性环境则更有利于臭氧氧化降解有机物; 但随着溶液 pH 的增大, 臭氧分解速率会加快, 导致臭氧与污染物的接触时间变短, 臭氧氧化效率反而下降, 因此废水初始 pH 在 7~9 间更利于臭氧氧化. 结合图 3~5 可以看出, 尽管进水 pH 值在 5~8 之间波动未完全达到理论最佳范围, 但臭氧氧化-活性污泥法对 COD 和 PVA 仍保持着较高的去除率, 且出水 pH 值与传统活性污泥法相差不大, 稳定在 7.5~8.5 之间, 即说明此条件下的废水不经调节 pH 即可获得较高的处理效率, 同时可避免使用大量药剂而增加运行费用.

在臭氧预处理过程中, 随着 OH⁻ 的消耗以及酸

性中间产物的产生,则可能导致废水 pH 值降低,从而影响到后续生物的处理效率. 由图 5 可见,进水经臭氧直接作用后, pH 略有降低,却并未如文献[15]所述降低很多. 分析原因可能是:①文献所用为去离子水,本试验为实际工业废水,水质复杂,某些物质或离子对溶液 pH 的改变起到一定程度的缓冲作用;②臭氧作用时间不长,废水中臭氧浓度不高,OH⁻的消耗量不大. 综上可以说明,废水未经调节 pH 值而直接用臭氧预处理的方法是可行的,臭氧预处理后废水 pH 值略降低,对后续生物装置的处理效率影响也不大.

3 结论

(1)臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水是可行的,建议废水经臭氧预处理 30 min 后,再进入生物处理装置进行后续处理. 试验结果表明,该工艺在此条件下对废水 COD 的去除最为经济和有效.

(2)臭氧氧化-活性污泥法比传统活性污泥法更具有抗有机负荷冲击能力,同时对 COD 和 PVA 的去除效果也较好,平均去除率分别为 90.5% 和 50.2%,比未经预处理的高 7.2% 和 11.6%.

(3)臭氧氧化-活性污泥法适于处理 COD > 500 mg·L⁻¹ 的含 PVA 废水,且随着浓度的增大,臭氧预处理的效果也越来越明显;若要保证出水 COD 在 60 mg·L⁻¹ 以下,则进水 COD 不宜大于 800 mg·L⁻¹.

(4)与传统活性污泥法相比,臭氧氧化-活性污泥法具有处理效率高,运行稳定的优点,且只需在原有活性污泥法的基础上增添臭氧预处理单元,可以最大程度地节约投资成本. 臭氧装置的操作费用相对较低,与逐年增加的自来水费用相比,有可操作性,可为企业带来一定的经济效益.

参考文献:

- [1] 徐竟成,魏巧玲,郑涛,等. 印染退浆废水 PVA 处理技术[J]. 印染, 2009, **35**(8): 50-52.
- [2] Chen J, Zhang Y, Du G C, *et al.* Biodegradation of polyvinyl alcohol by a mixed microbial culture[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, **40**(7): 1686-1691.
- [3] Yan B, Wei C H, Hu C S, *et al.* Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process of supercritical water gasification[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(12): 1424-1429.
- [4] 厉成宣,范雪荣,王强,等. 退浆废水中 PVA 对环境的影响及其降解性能[J]. 印染助剂, 2007, **24**(6): 7-10.
- [5] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 346-351.
- [6] 盛季陶. 生化法对聚乙烯醇退浆废水的处理研究[J]. 纺织学报, 2002, **23**(2): 69-70.
- [7] 李旭,樊金红,马鲁铭. 聚乙烯醇降解微生物研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(3): 74-77, 125.
- [8] 胡翔,李进,皮运正,等. 臭氧氧化水中壬基酚的反应机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 584-587.
- [9] 韦贞娟,杨军,吴洁莹,等. 敌敌畏的臭氧氧化处理[J]. 环境科学, 2008, **29**(4): 985-989.
- [10] 谭娟,于衍真,冯岩. 臭氧预氧化在废水处理中的研究进展[J]. 江苏化工, 2008, **36**(1): 39-44.
- [11] 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.
- [12] 郑可,周少奇,杨梅梅. 臭氧降解高浓度腐殖酸动力学[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 879-884.
- [13] 荆国华,周作明,李艳,等. 臭氧氧化及其他强化技术协同降解聚乙烯醇[J]. 环境工程学报, 2008, **2**(12): 1594-1598.
- [14] 简磊,王维,竺美,等. 硼酸-碘分光光度法测量混合印染废水中聚乙烯醇的研究[J]. 中国环境监测, 2009, **25**(3): 51-55.
- [15] 代欣欣,李汴生. 水中臭氧溶解特性的研究[J]. 食品科技, 2008, **33**(8): 84-87.
- [16] 徐腊梅,江龙,淡宜. 聚乙烯醇溶液的紫外光催化降解[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, **27**(8): 83-86.
- [17] 吴纛,陈红,曹家会. 超声-TiO₂ 光催化协同降解聚乙烯醇[J]. 应用化学, 2007, **24**(5): 570-574.
- [18] Barredo-Damas S, Iborra-Clar M I, Bes-Pia A, *et al.* Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater[J]. *Desalination*, 2005, **182**(1-3): 267-274.
- [19] 刘浩,王军,奚旦立. 水解酸化/SMBR 处理含 PVA 退浆废水的研究[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(21): 98-101.
- [20] 裴义山,杨永哲,王磊,等. MBR 处理聚乙烯醇废水的试验研究[J]. 给水排水, 2004, **30**(11): 53-56.
- [21] Rivas J, Gimeno O, Beltrán F. Wastewater recycling: application of ozone based treatments to secondary effluents[J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(6): 854-859.
- [22] Hernandez-Ortega M, Ponziak T, Barrera-Diaz C, *et al.* Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater[J]. *Desalination*, 2010, **250**(1): 144-149.
- [23] Somensi C A, Simionatto E L, Bertoli S L, *et al.* Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**(1-3): 235-240.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbendazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行