

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究

朱晨^{1,2}, 吴昌永², 周岳溪^{2*}, 伏小勇¹, 陈学民¹, 邱延波³, 吴晓峰³

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 3. 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司污水处理厂, 吉林 132021)

摘要: 应用微好氧水解酸化技术对北方某石化污水厂进行了改造, 投产后对其进行了跟踪监测. 结果表明, 在进水 COD 为 490.3~673.2 mg·L⁻¹, 水力停留时间 (HRT) 为 24 h 以及溶解氧 (DO) 控制在 0.2~0.35 mg·L⁻¹ 条件下, 监测阶段内 COD 的平均去除率为 11.7%, 出水与进水相比, BOD₅/COD 提高了 12.4%, UV₂₅₄ 值降低了 11.2%, 挥发性脂肪酸 (VFA) 浓度升高了 23.0%. 相对分子质量分布测定和好氧生物降解性试验结果表明: 石化废水采用微好氧水解酸化预处理后, 小分子有机物 (<1×10³) 所占比例由 59.5% 提高至 82.1%, 而大分子有机物 (>100×10³) 所占比例由 31.8% 降低到 14.0%. 经微好氧水解酸化预处理后降解性有显著提高, 原水 COD 经 48 h 好氧处理可降至 102.2 mg·L⁻¹, 而微好氧水解酸化出水 COD 经 48 h 好氧处理可降解至 71.5 mg·L⁻¹. 微好氧水解酸化出水的 SO₄²⁻ 浓度 [(930.7±60.1) mg·L⁻¹] 高于进水 [(854.3±41.5) mg·L⁻¹], 表明微好氧环境对硫酸盐还原菌 (SRB) 有抑制作用. 由于硫酸盐的还原受到抑制, 减少有毒和恶臭类气体产生, 改善了周围环境.

关键词: 石化废水; 微好氧水解酸化; 挥发性脂肪酸; 相对分子质量分布; 生物降解性; 硫酸盐还原

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3738-05 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.10.023

Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater

ZHU Chen^{1,2}, WU Chang-yong², ZHOU Yue-xi^{2*}, FU Xiao-yong¹, CHEN Xue-min¹, QIU Yan-bo³, WU Xiao-feng³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Jilin Petrochemical Wastewater Treatment Plant, Petro China Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

Abstract: Micro-aerobic hydrolysis acidification technology was applied in the reconstruction of an anaerobic hydrolysis acidification tank in a north petrochemical wastewater treatment plant. After put into operation, the monitoring results showed that the average removal rate of COD was 11.7% when influent COD was 490.3-673.2 mg·L⁻¹, hydraulic retention time (HRT) was 24 and the dissolved oxygen (DO) was 0.2-0.35 mg·L⁻¹. In addition, the BOD₅/COD value was increased by 12.4%, the UV₂₅₄ removal rate reached 11.2%, and the VFA concentration was increased by 23.0%. The relative molecular weight distribution (MWD) results showed that the small molecule organic matter (<1×10³) percentage was increased from 59.5% to 82.1% and the high molecular organic matter (>100×10³) percentage was decreased from 31.8% to 14.0% after micro-aerobic hydrolysis acidification. The aerobic biodegradation batch test showed that the degradation of petrochemical wastewater was significantly improved by the pretreatment of micro-aerobic hydrolysis acidification. The COD of influent can be degraded to 102.2 mg·L⁻¹ by 48h aerobic treatment while the micro-aerobic hydrolysis acidification effluent COD can be degraded to 71.5 mg·L⁻¹ on the same condition. The effluent sulfate concentration of micro-aerobic hydrolysis acidification tank [(930.7±60.1) mg·L⁻¹] was higher than that of the influent [(854.3±41.5) mg·L⁻¹], indicating that sulfate reducing bacteria (SRB) was inhibited. The toxic and malodorous gases generation was reduced with the improvement of environment.

Key words: petrochemical wastewater; micro-aerobic hydrolysis acidification; volatile fatty acids; molecular weight distribution; biodegradability; sulfate reduction

在大型石化工业园区内, 废水成分复杂, 水质水量波动较大, 石化废水具有有毒有机物浓度高, 可生化性差等特点^[1~4]. 石化废水一般采用生物处理技术作为核心工艺, 其优点为流程短, 设备简单、处理效果好, 缺点是预处理要求严格, 运行费用较高^[5]. 水解酸化技术的应用主要集中在高浓度, 难降解废水的预处理中, 可提高废水的可生化性. 经过多年的研究与开发, 水解酸化工艺作为生物预处理工艺

已日益成熟并引起广泛关注^[6~8].

水解酸化是厌氧消化的第一阶段, 由兼性水解酸化菌完成, 能有效的转化和降解某些毒性物质和

收稿日期: 2015-03-10; 修订日期: 2015-05-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07201-005); 国家自然科学基金项目 (51208484)

作者简介: 朱晨 (1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理技术, E-mail: zhuchen0703@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

难以生物降解的物质,能够实现芳香烃及杂环化合物开环裂解等^[9]. 水解酸化工艺可将难降解和具有生物毒性抑制性作用的大分子物质转变成易降解的小分子物质,提高废水的可生性,是生物处理工艺的有效预处理阶段^[10~12].

石化废水普遍含有较高浓度的硫酸盐,在厌氧水解酸化过程中,高浓度的硫酸盐会被还原为 H_2S . H_2S 是有毒恶臭气体,腐蚀金属设备,且引起好氧生物处理系统污泥膨胀,影响其稳定性,且具有一定的安全隐患^[13]. 通过微好氧水解酸化技术抑制硫酸盐的还原,可减少 H_2S 的产生. 基于笔者所在课题组对石化废水采用微好氧水解酸化处理技术等方面的研究^[14,15],北方某石化公司综合污水处理厂对原有水解酸化池进行了技术改造,由厌氧水解酸化工艺改造为微好氧水解酸化工艺. 本文以改造后的微好氧水解酸化池为研究对象,探讨微好氧水解酸化池在实际生产运行中的效果,以期为污水处理厂的 actual 生产做出指导.

1 改造工程简介

1.1 水解酸化池改造工程

该污水处理厂有水解酸化池 2 座,总容积 100 000 m^3 ,每日进水量 55 000 ~ 60 000 m^3 之间,有效水力停留时间约为 24 h,水流方式为推流式,水解酸化池末端设置两台污泥回流泵. 以 70 000 m^3 水解酸化池为例简要介绍改造后的情况. 池体长 150 m,宽 70 m,深 6.9 m,共有 42 个廊道,在每个廊道内布置两台潜水搅拌机,两组填料和位于其下端的曝气环状管(图 1). 填料布置在水下 0.4 ~ 3.4 m 范围内,填料下方布置曝气环管,距离池底 0.2 m,每组曝气环管设置 12 个曝气盘,两组曝气环管相距 14.4 m. 运行期间气水比为 0.5:1,溶解氧(DO)控制在 0.2 ~ 0.35 $mg \cdot L^{-1}$ 之间.

所处理废水为某大型石化工业园区综合废水,

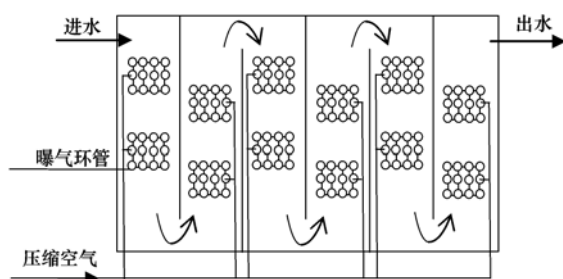


图1 微好氧水解酸化池构造及水流示意

Fig. 1 Schematic diagram of micro-aerobic hydrolysis acidification tank

监测期间废水 COD 为 490.3 ~ 673.2 $mg \cdot L^{-1}$, pH 为 7.75 ~ 9.21, SO_4^{2-} 为 779 ~ 904.7 $mg \cdot L^{-1}$.

1.2 测试指标及方法

本研究对微好氧水解酸化池的进出水进行测定,连续监测一个月,主要测定指标有 COD、 BOD_5 、TOC、 SO_4^{2-} 、 UV_{254} 、VFA 等. 其中 COD、 BOD_5 、 SO_4^{2-} 、 UV_{254} 参照国标方法测定^[16]. 总有机碳(TOC)采用总有机碳分析仪器(TOC-V_{CPH},日本津岛)、VFA 采用联合滴定法(梅特勒-托利多便携式 pH 计)测定、DO、pH 和 ORP 采用便携式快速测定仪(WWW 340i,德国),采用超滤法对进、出水相对分子质量分布进行测定^[17].

对微好氧水解酸化池进、出水进行好氧生物降解批式试验,取好氧曝气池污泥 20 L,两个序批式装置各 10 L,沉淀后倒掉上清液,加蒸馏水洗泥两次,一个加微好氧水解酸化池进水,另一个加微好氧水解酸化池出水,使体积都为 10 L,充分曝气,每隔一定时间取样,测 COD 变化,直至 COD 无显著降低停止曝气(48 h).

2 结果与讨论

2.1 COD 去除和 BOD_5 /COD 的变化

水解酸化工艺重点在于对污染物质化学结构和性质上的改变,而不在于其量的去除^[18,19],且 COD 的去除主要是依靠污泥层的截留作用和大颗粒有机物质的沉淀作用而完成,去除的主要是悬浮性和污泥吸附的胶体性 COD. 图 2 是监测阶段内进出水和去除率的变化,从中可以看出,进水 COD 平均为 560.1 $mg \cdot L^{-1}$,出水平均 491.6 $mg \cdot L^{-1}$,平均去除率为 11.7%. 这与很多研究结论一致,即水解酸化的平均 COD 去除率为 10% ~ 30%^[20]. 进水水质波动比较大,但去除效果较好,表现出较好的抗冲击负荷

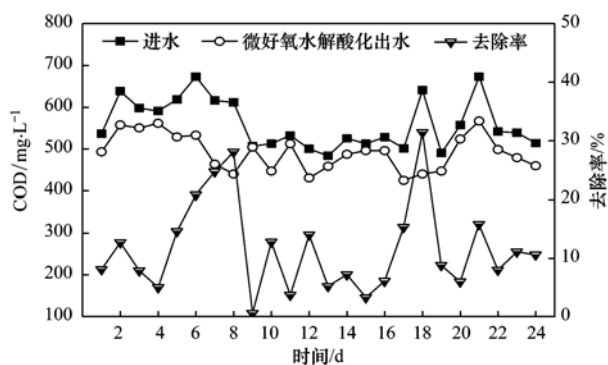


图2 进、出水的 COD 和去除率随时间的变化

Fig. 2 COD concentration and removal rate during the monitoring period

能力和系统稳定性.

BOD_5/COD 是反映废水可生化性的重要指标, 决定后续生物处理的效果. 由图 3 可知, 石化废水经过微好氧水解酸化后, BOD_5/COD 具有一定程度的提高, 石化废水的可生化性有了较大改善, 其平均 BOD_5/COD 提升了 12.4%. 这也表明微好氧水解酸化系统发挥了作用, 兼性水解酸化菌将大分子和难降解的物质转化为易于生物降解的物质, 提高了废水的可生化性.

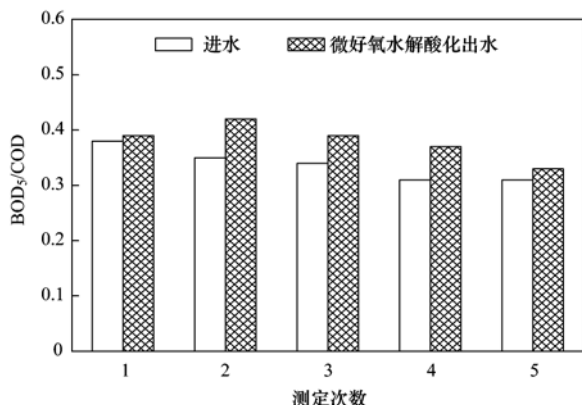


图 3 监测阶段内进、出水的 BOD_5/COD 的变化

Fig. 3 BOD_5/COD variation during the monitoring period

2.2 VFA 的变化

VFA 是各种有机基质水解酸化后的终产物, 所以挥发性脂肪酸作为水解酸化的重要指标, 可反映水解酸化的效果^[21]. 图 4 是监测阶段内测得的进出水 VFA 的浓度, 从中可以看出, 微好氧水解酸化池出水的 VFA 高于进水, 说明经过微好氧水解酸化后, 提高了产酸量, 监测阶段内平均提高了 23.0%. 产酸效果提高, 这与微好氧水解酸化池进出水 pH 的变化是一致的, pH 平均值从进水 8.37 降低到 7.60, 产酸增多, pH 下降. 一方面得益于微好氧环境促进兼性水解酸化菌生理代谢作用, 另一方面, 物理搅拌作用改善了水力条件, 促进了底泥中的微生物与工业废水中有机物的传质作用, 提高了产酸效率以及对产甲烷细菌的抑制作用.

2.3 UV_{254} 的变化

UV_{254} 是表征水中芳香化合物和具有共轭双键结构的化合物浓度, 该指标测定具有操作简单, 速度快, 成本低, 重现性好等优点^[22,23]. 王星等^[15]研究表明, 微好氧环境可以提高兼性水解酸化菌的生理代谢功能, 强化难降解芳香有机物和含共轭双键大分子化合物的去除. 图 5 是监测阶段内进出水的 UV_{254} 变化情况, 从中可以看出, 微好氧水解酸化池

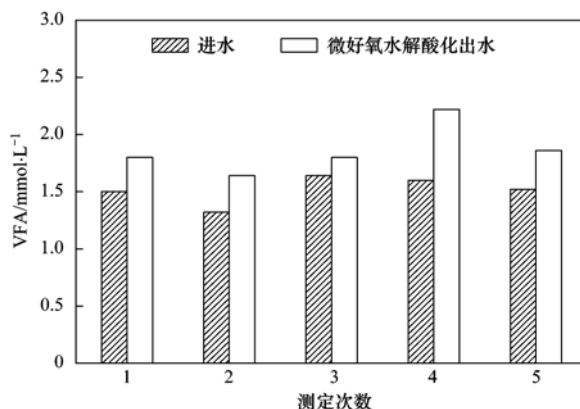


图 4 监测阶段内进、出水 VFA 浓度的变化

Fig. 4 Variation of VFA concentration in the influent and effluent during the monitoring period

进水 UV_{254} 平均为 2.497 cm^{-1} , 出水为 2.218 cm^{-1} , 均有一定程度的降低. 说明微好氧水解酸化对大分子芳香性难降解有机化合物和含共轭双键大分子化合物具有一定的去除.

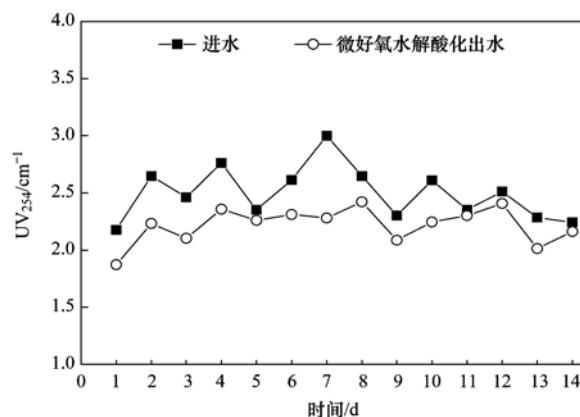


图 5 进、出水 UV_{254} 随时间的变化

Fig. 5 Variation of UV_{254} in the influent and effluent during the monitoring period

2.4 相对分子质量变化

通过相对分子质量分布测定结果(图 6)可以看出, 石化废水水质较为复杂, 微好氧水解酸化进水有机物相对分子质量分布广泛, 主要分布在相对分子质量小于 1×10^3 (59.5%) 和大于 100×10^3 (31.8%). 经过微好氧水解酸化后, 出水中有机物小于 1×10^3 的所占比例提高到 82.1%, 进水中有机物相对分子质量大于 100×10^3 降低为 14.0%. 经过微好氧水解酸化后可使大分子有机物转化为小分子有机物, 使大分子有机物比例明显降低, 小分子有机物比例显著增加. 表明微好氧水解酸化促进了难降解大分子有机物的降解, 从而提高了废水的可生化性.

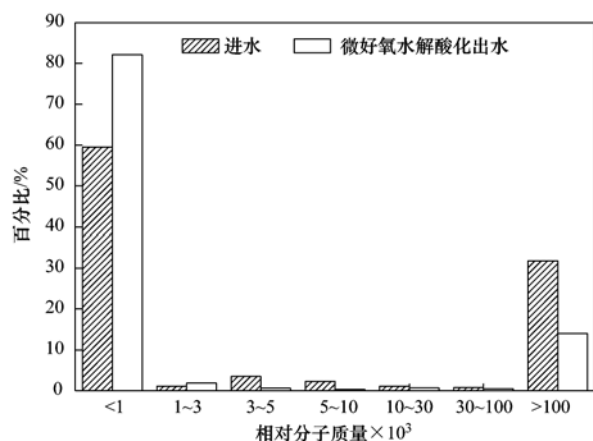


图 6 进、出水相对分子质量 TOC 所占比例

Fig. 6 Relative molecular weight distribution of the influent and effluent

2.5 好氧生物降解性变化

微好氧水解酸化池进、出水好氧生物降解特性的批次试验结果如图 7 所示。反应初始阶段(0~2 h),进、出水 COD 降解明显。反应 2 h 进水 COD 去除率为 57.8%,出水 COD 去除率为 57.1%,COD 去除主要是活性污泥对有机物的吸附作用。2 h 后进入缓慢降解期(2~29 h),COD 的去除缓慢进行。反应器内不断曝气,微生物不断从废水中摄取有机物,作为营养物质加以吸收。29~48 h 属于降解停滞期。COD 的降解基本停止,甚至出现升高的现象。这主要由于营养物质的缺乏,微生物进入内源代谢反应,自身细胞裂解等原因导致 COD 升高。原水 COD 经 48 h 好氧处理可降至 102.2 mg·L⁻¹,而微好氧水解酸化出水 COD 经 48 h 好氧处理可降解至 71.5 mg·L⁻¹。表明微好氧水解酸化池进、出水都可以进行好氧降解,但是经过微好氧水解酸化预处理后,COD 去除效果较好。这主要是在经过微好氧水解酸化池后,难降解的大分子有机物在水解酸化池

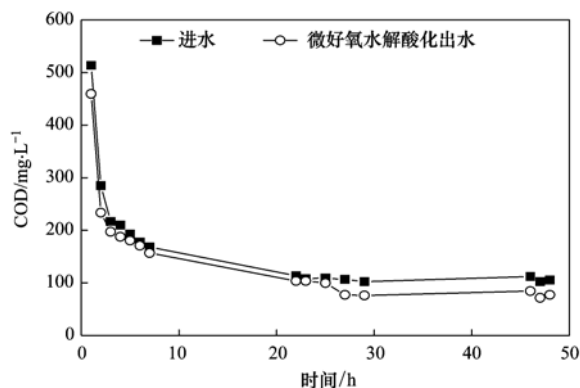


图 7 进、出水好氧生物降解性

Fig. 7 Biodegradation characteristics of the wastewater

中被降解为小分子物质,可生物降解的物质增多。微好氧水解酸化提高了石化废水的生物降解性。

2.6 SO₄²⁻ 浓度变化

硫是微生物生长所必需的营养元素,少量硫酸盐的存在有益于厌氧过程的进行^[24]。SO₄²⁻ 本身对生物处理系统并无任何不良影响^[25],而生物处理过程中毒性抑制作用的产生主要是由其还原产物,即高浓度的硫化物引起的,且以游离态 H₂S 的毒性为最大^[26]。如图 8 是监测阶段内 SO₄²⁻ 浓度的变化情况,微好氧水解酸化出水的 SO₄²⁻ 浓度 [(930.7 ± 60.1) mg·L⁻¹] 高于进水 [(854.3 ± 41.5) mg·L⁻¹]。SO₄²⁻ 浓度升高主要原因有两个:首先石化废水中普遍存在有机硫化物,这些有机物水解后产生 SO₄²⁻^[27];其次微好氧水解酸化池内抑制了硫酸盐的还原,在微好氧环境中,对硫酸盐还原菌(SRB)产生了强烈的毒害和抑制作用,甚至使水中部分 S²⁻ 氧化为 SO₃²⁻ 和 SO₄²⁻^[14,28,29]。在有氧存在的条件下,微生物将产生两种强氧化性物质 H₂O₂ 和 O₂⁻,这两种毒性物质可分别被过氧化氢酶和超氧化物歧化酶所破坏,而严格专性厌氧菌 SRB 是不存在这两种酶的,导致严格专性厌氧菌酶系严重失活^[26],所以,微好氧环境是毒害和抑制 SRB 的主要原因。

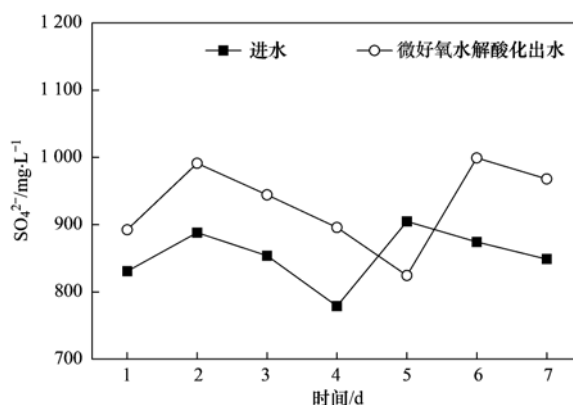
图 8 进、出水 SO₄²⁻ 浓度随时间的变化

Fig. 8 Variation of SO₄²⁻ concentration in the influent and effluent during the monitoring period

硫酸盐的还原是需要可生化的物质参与反应,即 BOD₅^[5],微好氧环境抑制了硫酸盐还原,等同于 BOD₅ 在废水中的积累,提高了废水的可生化性。在微好氧环境下,抑制了硫酸盐的还原,则产生的 S²⁻ 减少。由亨利定律可知,水解酸化池中和空气中的硫化物浓度降低,减少恶臭类物质产生,改善了周围环境。

3 结论

(1)微好氧水解酸化工艺对 COD 的平均去除率为 11.7%,进水 UV_{254} 平均为 2.497 cm^{-1} ,出水为 2.218 cm^{-1} ,均有一定程度的降低. 原水 COD 经 48 h 好氧处理可降至 $102.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而微好氧水解酸化出水 COD 经 48 h 好氧处理可降解至 $71.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明经过微好氧水解酸化预处理后,生物降解性有显著提高.

(2)石化废水经微好氧水解酸化工艺后,COD/BOD₅ 提高了 12.4%,VFA 平均提高了 23.0%,产酸量提高. 超滤相对分子质量分级表明,小分子有机物($<1\times 10^3$)所占比例由 59.5% 提高到 82.1%,而大分子有机物($>100\times 10^3$)所占比例由 31.8% 降低到 14.0%,表明微好氧水解酸化有助于大分子有机物的降解和去除,提高了废水的可生化性.

(3)微好氧水解酸化池出水的 SO_4^{2-} 浓度高于进水,微好氧环境,对硫酸盐还原菌(SRB)产生了强烈的毒害和抑制,抑制了硫酸盐的还原,抑制 H_2S 的产生,改善了周围环境.

参考文献:

- [1] 吴静,曹知平,谢超波,等. 石化废水的三维荧光光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(9): 2437-2441.
- [2] Zhang J, Wang S G, Wang C, *et al.* Chemical identification and genotoxicity analysis of petrochemical industrial wastewater[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, **6**(3): 350-359.
- [3] 杨茜,于茵,周岳溪,等. 石化工业园区有毒废水来源识别研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4582-4588.
- [4] 凌敏华. 石化废水处理装置工艺改造实践[J]. 工业水处理, 2009, **29**(8): 81-83.
- [5] 景福林. 水解酸化-A/O 工艺处理石化废水研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [6] 李川. 水解酸化-活性污泥法处理印染废水研究[J]. 环境工程学报, 2009, **3**(10): 1789-1792.
- [7] 管硕,张鸿涛,吴春旭,等. 水解-复合生物滤池工艺处理盐化工工业废水[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(4): 1411-1416.
- [8] 吴俊峰,崔喜军,杨昌柱. 水解酸化-CASS-氧化工艺处理骨类食品加工废水[J]. 水处理技术, 2013, **39**(4): 124-127.
- [9] 蒙温婉,廖雷,覃爱苗,等. 水解酸化与序列间歇式活性污泥法(SBR)结合工艺处理餐饮废水[J]. 环境化学, 2013, **32**(4): 686-691.
- [10] 薛念涛,曹明利,纪玉琨,等. 水解酸化工艺的研究现状与发展趋势[J]. 环境工程, 2013, **31**(5): 50-54.
- [11] 孙明东,孟昭辉,姚宏,等. 水解酸化-SBR 处理乳品废水中试试验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2007, **23**(1): 40-44, 128.
- [12] 宋梦琪,周春江,马鲁铭. 水解酸化工艺处理印染废水的机理[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 102-106.
- [13] 黄华山,祁佩时,丁雷,等. 高硫化物型污泥膨胀的形成机理与控制[J]. 中国给水排水, 2008, **24**(5): 65-67.
- [14] 王佩超,吴昌永,周岳溪,等. 石化废水微好氧水解酸化与厌氧水解酸化的运行对比[J]. 环境工程技术学报, 2013, **3**(5): 386-390.
- [15] 王星,初里冰,丁鹏元,等. 微氧水解酸化处理石化废水的生物降解特性[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(1): 161-167.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] Wu C Y, Gao Z, Zhou Y X, *et al.* Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation-biological aerated filter [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, **90**(3): 543-549.
- [18] 钱易,汤鸿霄,文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理——难降解有机物(下卷)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [19] Elmitwalli T A, Zandvoort M H, Zeeman G, *et al.* Low temperature treatment of domestic sewage in upflow anaerobic sludge blanket and anaerobic hybrid reactors[J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39**(5): 177-185.
- [20] 沈耀良,王宝贞. 水解酸化工艺及其应用研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, **32**(6): 35-38.
- [21] Lozeczniak S, Sparling R, Clark S P, *et al.* Acetate and propionate impact on the methanogenesis of landfill leachate and the reduction of clogging components [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **104**: 37-43.
- [22] 刘莹,盛飞,陈文婷,等. UV_{254} 在煤制气废水处理中的指示作用[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(4): 1809-1814.
- [23] 陈梅芹,吴景雄. UV_{254} 在炼油废水深度处理中的效果预测[J]. 工业水处理, 2008, **28**(2): 64-66.
- [24] Lens P N L, Klijn R, Van Lier J B, *et al.* Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55°C) acidifying (pH 6) and sulfate reducing granular sludge reactors [J]. *Water Research*, 2003, **37**(5): 1033-1047.
- [25] Shin H S, Jung J Y, Bae B U, *et al.* Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulfate and sulfide [J]. *Water Environment Research*, 1995, **67**(5): 802-806.
- [26] 丁雷,祁佩时,黄华山,等. 微氧环境抑制硫酸盐还原反应作用研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2007, **23**(2): 153-157.
- [27] Li W C, Niu Q G, Zhang H, *et al.* UASB treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater containing rich organic sulfur compounds and sulfate and associated microbial characteristics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 55-63.
- [28] 陶寅. 废水中硫化物的去除技术[J]. 环境污染与防治, 2005, **27**(4): 263-265.
- [29] 郝晓地,戴吉,魏丽. 生物除硫理论与技术研究进展[J]. 生态环境, 2006, **15**(4): 844-853.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行