

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期 2015年11月15日

目 次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源 ······· 梁林林,Guenter Engling,段凤魁,马永亮,程远,杜祯宇,贺克斌(3935)
that he are table to the term of the term
北京大气 $PM_{2.5}$ 与惰性 SiO_2 的生物毒性比较 刘梦娇,黄艺,文航,邱国玉(3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析 高庆先,刘俊蓉,王宁,李文涛,高文康,苏布达(3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO_2 时空分布及一次污染过程分析 ····································
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因 ····································
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟 张亮,朱彬,高晋徽,康汉青,杨鹏,王红磊,李月娥,邵平(3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征
洱海流域农业用地与人湖河流水质的关系研究
大辽河主要污染源营养盐输入特征 马迎群,张雷,赵艳民,秦延文,潘晓雪,曹伟,刘志超,杨晨晨(4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析 张永生,李海英,任家盈,卢佳(4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 李建鸿,蒲俊兵,孙平安,袁道先,刘文,张陶,莫雪(4032)
NATIONAL DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF THE PR
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因:以南皮县为例
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征 崔亚丰,何江涛,苏思慧,杨蕾,乔肖翠(4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征 贺惠,甄毓,米铁柱,张玉,付璐璐,于志刚(4068)
青木美地卜河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特位
多环芳烃在岩溶地下河表层沉积物-水相的分配
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析
·····································
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力 任坤,梁作兵,于正良,张宇,王蓉,袁道先(4095)
三岐水库消茨带植物无的分布特征
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响
超声 计硫酸钾协同主除水中诺氟沙星的效果
裁组还性最近化分离验纳路解除性整了
我底山上次山上及则战以内叶所取止豆/ TO 医硷油羊啉的动力学及汗肿物质分析
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响
自歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性····································
四凱黎 【八庆王彻汉应前初外相印仪书音用加王亲的云族行王
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液的比较研究 杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军(4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响 王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国(4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷(4174)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷(4174)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水

单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤 液的比较研究

杜安静1,3,范举红1,刘锐1,邱松凯1,文晓刚4*,陈吕军1,2*

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所,浙江省水质科学与技术重点实验室,嘉兴 314006; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084; 3. 上海师范大学生命与环境科学学院,上海 200234; 4. 嘉兴学院南湖学院,嘉兴 314001)

摘要:使用单级和两级串联臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC)处理垃圾焚烧渗滤液的二级生物处理尾水,比较研究了污染物去除效果.结果表明,臭氧投加量为 200 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 时,两级串联 O_3 -BAC 对 COD、 UV_{254} 和色度的去除率分别为 75.9% ±2.1%、78.8% ±2.9% 和 96.8% ±0.9%,处理出水 COD 基本保持在 100 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 以下,色度低于 40 倍,满足 GB 16889-2008 排放要求;而单级 O_3 -BAC 对 COD、 UV_{254} 和色度的去除率分别为 68.2% ±1.3%、69.7% ±0.5% 和 92.5% ±1.1%,处理出水 COD 和色度分别为 150 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 和 60 倍,不能达到排放要求.单级 O_3 -BAC 在 290 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 臭氧投加量下,才能达到两级串联 O_3 -BAC 在 200 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 臭氧投加量下的污染物去除效果。此外,两级串联 O_3 -BAC 在 臭氧投加量 200 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 时的总磷去除率为 63.5% ± 4.4%,出水总磷浓度稳定在 1 $\operatorname{mg·L^{-1}}$ 以下,直接满足 GB 16889-2008 排放要求.

关键词:垃圾渗滤液;臭氧氧化;生物活性炭;比较研究;去除效果

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4154-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 11.028

Advanced Treatment of Incineration Leachate with O₃-BAC and Double O₃-BAC

DU An-jing^{1,3}, FAN Ju-hong¹, LIU Rui¹, QIU Song-kai¹, WEN Xiao-gang^{4*}, CHEN Lü-jun^{1,2*}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Water Science and Technology, Department of Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University in Zhejiang, Jiaxing 314006, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Life and Environmental Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 4. Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Ozone-biological activated carbon (O_3 -BAC) process and double O_3 -BAC process were respectively used for advanced treatment of the biologically treated effluent of incineration leachate, and their pollutant removal performances were compared. The results showed that the double O_3 -BAC removed 75. 9% $\pm 2.1\%$ of chemical oxygen demand (COD), 78. 8% $\pm 2.9\%$ of UV₂₅₄ and 96. 8% $\pm 0.9\%$ of color at ozone dosage of 200 mg·L⁻¹. The treated effluent was with COD of below 100 mg·L⁻¹ and color of below 40 times, meeting the emission requirements of GB 16889-2008. At the same ozone dosage, however, the O_3 -BAC removed 68. 2% \pm 1. 3% of COD, 69. 7% $\pm 0.5\%$ of UV₂₅₄ and 92. 5% $\pm 1.1\%$ of color. The treated effluent was with COD of around 150 mg·L⁻¹ and color of about 60 times, failing to meet the emission requirements. Namely, ozone of 290 mg·L⁻¹ was required by O_3 -BAC in order to achieve similar pollutant removals as those in double O_3 -BAC at O_3 dosage of 200 mg·L⁻¹. In double O_3 -BAC at ozone dosage of 200 mg·L⁻¹, total phosphorus was removed by 63. 5% $\pm 4.4\%$, and the phosphorus concentration in the effluent was remained 1 mg·L⁻¹ or less, directly meeting the emission requirement of GB 16889-2008.

Key words: landfill leachate; ozonation; biological activated carbon; comparative study; removal efficiency

垃圾焚烧渗滤液有机物浓度高、成分复杂、营养比例失调,属于处理难度很大的废水^[1~5].通常经过二级生物处理后水的 COD 和色度依然很高,需要进一步深度处理才能满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008).目前垃圾渗滤液的深度处理主要采用纳滤-反渗透膜组合工艺,而纳滤-反渗透组合工艺存在基建投资和运行成本高^[6]、以及浓缩液处置难的问题^[7].臭氧(O₃)是一种常用强氧化剂,其在水中的氧化还原电位为 2.07V,仅次于氟,能将大分子物质氧化成小分子物质,提高废水的可生化性^[8,9].进一步把生物滤池与臭氧氧化技

术联用,可以更有效地提高有机物的去除效果,降低处理成本. 国内外学者已做过了较多的关于生物滤池与臭氧氧化联用处理废水的技术研究[10~12];但是采用该技术处理垃圾渗滤液的研究较少,并且关于分步投加和一次投加臭氧对臭氧利用率影响的研

收稿日期: 2015-03-16; 修订日期: 2015-06-12

基金项目: 浙江省重大科技专项(2012C03002-1); 浙江省环境保护 厅科技计划项目(2013B005); 福建省产业支撑科技重大 项目(合作)(201211005); 嘉兴市科技计划项目 (S02014010433)

作者简介: 杜安静(1988~),男,硕士研究生,主要研究方向为难降解废水处理,E-mail;duanjing1003@163.com

* 通讯联系人, E-mail; wenxg. thzj@ gmail. com, chenlj@ tsinghua. edu. cn

究更是鲜有报道.

臭氧-生物滤池组合工艺应用中的主要问题之 一在于臭氧成本. 不适宜投加会降低臭氧利用率, 从而提高臭氧成本. 针对这一问题,探讨了分步投 加臭氧和一次投加臭氧对臭氧利用率的影响. 有研 究表明[13,14],把高级氧化与生物处理同时进行,会 取得比先高级氧化、后生物处理更高效的污染物去 除效果,原因是高级氧化过程中会产生中间产物,某 些中间产物若不及时去除、产生积累,就可能对高 级氧化反应或后续生物处理过程产生抑制. 由此推 测,在处理垃圾渗滤液等高浓度废水时,多级臭氧-生物滤池的联用可能比单级臭氧-生物滤池的臭氧 利用率更高、污染物去除效果更好.

本文采用以活性炭为填料的曝气生物滤池 (biological activated carbon, BAC), 比较研究了单级 和两级串联 O3-BAC 在同样的臭氧氧化时间和生物 氧化时间下,深度处理垃圾焚烧渗滤液的效果,以 期为优化垃圾焚烧渗滤液深度处理工艺、提高臭氧 利用率提供参考.

1 材料与方法

1.1 原水水质和排放标准

垃圾焚烧渗滤液使用"调节池+初沉池+上流 式厌氧复合床(UBF)+反硝化池+硝化池+超滤 +纳滤+反渗透"处理,实验用水为超滤出水,具体 情况与邱松凯等[15]的研究相同, 水质如表 1 所示, 参照执行《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008).

表 1 原水水质与排放限值1)

Table 1 Raw wastewater quality and the corresponding emission standard

项目 原水水质 GB 16889-2008 排放限值 На 7.9 ~ 8.0 100 $371 \sim 434$ $2.8 \sim 4.0$ 25 $630 \sim 680$ 40 $2.7 \sim 3.5$ 3

化学需氧量/mg·L-1 氨氮/mg·L-1 总氮/mg·L-1 总磷/mg·L-1 色度/倍 $750 \sim 800$ 40 UV_{254}/cm^{-1} $3.2 \sim 3.5$ $Ca^{2+}/mg \cdot L^{-1}$ 400 ~ 500 $Mg^{2+}/mg \cdot L^{-1}$ $200 \sim 288$ $Cl^-/mg \cdot L^{-1}$ 5 439 ~ 6 127

1)"一"表示未获得数据

1.2 实验装置

1.2.1 单级 O₃-BAC

单级 O3-BAC 实验装置如图 1 所示,主要包括 1 台臭氧发生器(青岛国林臭氧有限公司, CF-G-3-30g)、1 个臭氧浓度测定仪(INUSA, Inc. Mini-Hicon)、一个臭氧氧化池和一个 BAC 池. 原水用泵 连续输入至臭氧氧化池,同时连续通入臭氧进行氧 化,之后排入储水箱(有效容积1000 L),待水中残 余的臭氧耗尽后,进入 BAC 中进行生物分解.

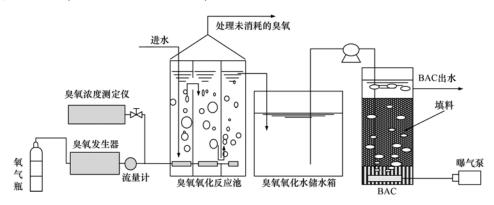


图 1 臭氧-BAC 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of O₃-BAC

臭氧发生器以氧气为气源,通过调节氧气的进 气流量和臭氧发生器的运行电流,改变发生器的出 口臭氧浓度. 产生的臭氧用高温烧结钢砂气泡石从 臭氧氧化池的底部通入. 臭氧氧化反应器采用 PVC 材质的三格串联反应器,有效水深 1.2 m,单格有效 容积为31 L,臭氧向三格中的通气量比为6:3:1,氧 化时间总计60 min. 实验总共运行了102 d,运行30 d 时开始通入臭氧,第30~80 d 首先根据邱松凯 等[15]的前期研究结果,设置臭氧投加浓度为290 mg·L⁻¹(通气量 5.0 L·min⁻¹,电流 2.3 A,臭氧出口 浓度 89.4 mg·L⁻¹);运行 81~102 d,为了探讨降低 臭氧投加量的可能性,把臭氧投加浓度降为200 mg·L⁻¹(通气量 3.9 L·min⁻¹, 电流 2.0 A, 臭氧出口 浓度 79.8 mg·L⁻¹). BAC 为有机玻璃制成的柱状 结构,内径 138 mm,高1 610 mm,填料为长期处理垃圾渗滤液的陈旧活性炭,直径 1~2 mm,长 4~6 mm,填充率(体积比)为 60%. BAC 的进水流量为 13 $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$,水力停留时间(HRT)为 8 h,气水比为 3: 1,水温控制在 20~25°C.

1.2.2 两级串联 O₃-BAC

两级串联 O₃-BAC 的臭氧氧化池与 BAC 池的结构与单级相同.原水经一级臭氧氧化后,储存于一级臭氧氧化储水箱(1000 L),待残余臭氧基本没有后,输入一级 BAC 处理,出水储存于一级 BAC 储水箱(有效容积50 L);再用泵输出二级臭氧氧化池处理,储存于二级氧化储存桶(有效容积50 L),最后连续输入至二级 BAC 处理.

臭氧的投加总浓度为 200 mg·L^{-1} ,其中一级臭氧氧化和二级臭氧氧化各 100 mg·L^{-1} (通气量 1.9 L·min^{-1} , 电 流 1.5A, 臭 氧 出 口 浓 度 为 82.4 mg·L^{-1}). 两个 BAC 池进水流量为 26 L·d^{-1} , HRT 均为 4 h.

1.3 分析方法

pH、化学需氧量(COD)、氨氮(NH₄⁺-N)、总氮(TN)、总磷(TP)等常规水质指标的测试参照文献 [16]. 由于水样中氯离子浓度很高,按要求稀释到 $1\,000\,\,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 以下时 COD 低于 $50\,\,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$,因此测定时采用 $0.\,025\,\,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 浓度的重铬酸钾溶液. 色度采用色度仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司,SD9011); pH 采用酸度计(Mettler-Toledo Auto-Chem, Inc., LE438); Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻等离子浓度采用离子色谱仪(戴安有限公司,ICS-90); UV₂₅₄采用紫外分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司,UV-4802/UV-4802S).

2 结果与讨论

2.1 有机污染物的去除效果

单级和两级串联 O_3 -BAC 对 COD 的去除效果如图 2 所示. 单级 O_3 -BAC 实验共运行了 IO2 d,初始的一个月视为启动期,之后分为两个工况. I 30 ~ 80 d 为工况 I 2,臭氧投加浓度为 I 290 mg·L⁻¹; I 81 ~ I 202 d 为工况 I 2,臭氧投加浓度降为 I 200 mg·L⁻¹. 单级和两级串联 I 2,是氧投加浓度降为 I 200 mg·L⁻¹. 单级和两级串联 I 2,以可生化性差的有机污染物为主,水样在放置过程 I COD 变化率较小,对以去除难生物降解有机污染物为目的的"I 0,3-BAC"实验结果影响较小. 单级 I 2,8—BAC 的原水经臭氧氧化后 I COD 有大幅度下降,其中工况 I 2,9—氧氧化后 I 200 的去除

率为 46.1% ±2.1%、工况 2 臭氧氧化后 COD 的去 除率为 39.1% ±0.1%; 臭氧氧化出水经 BAC 处理 后 COD 得到进一步去除, 工况 1 和工况 2 对 COD 的去除率分别为 77.5% ±1.3% 和 68.2% ±1.3%, 且工况1出水的 COD 基本(稳定运行80%以上的 时间)均低于100 mg·L-1达到了排放限值的要求, 而工况 2 出水的 COD 在 150 mg·L⁻¹左右没有达到 排放要求. 两级串联 O₃-BAC 实验共运行了 85 d,运 行 25 d 后出水 COD 趋于稳定. 原水经一级臭氧氧 化后 COD 去除了 26.9% ±4%, 一级臭氧氧化出水 经一级 BAC 处理后 COD 去除了 42.0% ± 6.4%; 二级臭氧氧化出水的 COD 有时上升有时下降,变化 幅度不大,而二级臭氧氧化出水经二级 BAC 进一步 处理后 COD 大幅度下降,去除了 41.6% ± 10.1%. 两级串联 O3-BAC 对 COD 总去除率为 75.9% ± 2.1%, 且出水 COD 也基本(稳定运行 87.5%以上 的时间) 低于 100 mg·L⁻¹达到了排放限值要求. 从 实验结果可知,工况1臭氧氧化的过程比工况2的 COD 去除率要高,这是由于工况1臭氧投加量比工 况2的高,而臭氧的投加量越多能够氧化的有机物 也越多, 所以工况 1 臭氧氧化后 COD 的去除率要 高. 两级串联 O₃-BAC 各处理单元中臭氧氧化和 BAC 对 COD 的去除有如下特点,发现一级臭氧氧化 出水的 COD 相对稳定,而二级臭氧氧化出水的 COD 波动较大;一级和二级 BAC 对 COD 的去除率均较 高都达到了40%以上. 二级臭氧氧化对 COD 去除 率差且不稳定,是由于一级 BAC 出水和原水组成成 分不一样,一级 BAC 出水中难降解物质所占的比例 更高. 据报道[17,18],废水的组成及组分浓度决定了 臭氧氧化的难易程度;含有芳香环、不饱和碳氢化 合物等特定官能团的有机物比较容易被臭氧氧化, 而饱和碳氢化合物、醇类、醛类物质等则不易与臭 氧反应. 二级臭氧氧化虽然对水的 COD 去除较小, 但二级臭氧氧化将水中难降解物质氧化成了易生物 降解的物质,因此二级 BAC 对 COD 的去除率较高.

比较单级和两级串联 O_3 -BAC 对 COD 的去除率,可以发现两级串联 O_3 -BAC 对 COD 的去除率和工况 1 的非常接近均比工况 2 的高;计算并比较单位臭氧量对 COD 去除量的值,其中,工况 1 和工况 2 的单位臭氧量对 COD 去除量的值分别为 1. 13 ± 0. 03 和 1. 38 ± 0. 03,两级串联 O_3 -BAC 的值为 1. 45 ± 0. 05;可以发现两级串联 O_3 -BAC 的值高于工况 2,工况 2 的高于工况 1. 综合 COD 的去除率和单位 臭氧量对 COD 去除量的值,表明工况 2 比工况 1 臭

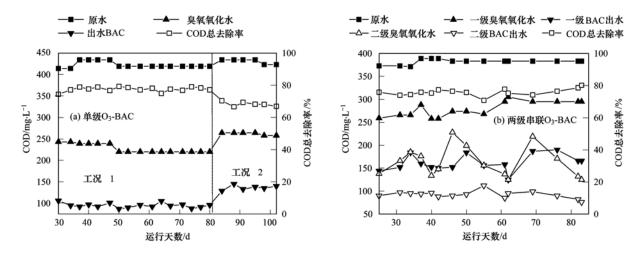


图 2 单级和两级串联 O₃-BAC 的 COD 去除效果

Fig. 2 COD removal by O₃-BAC and double O₃-BAC

氧利用率高,两级串联 O_3 -BAC 工艺比单级工艺的 臭氧利用率高.

2.2 色度和 UV₂₅₄的去除效果

单级和两级串联 O₃-BAC 对色度的去除效果如图 3 所示. 单级 O₃-BAC 实验的原水色度为 750~800 倍,经臭氧氧化后色度降至 100~150 倍;再经BAC 处理后,工况 1 出水的色度基本都低于 40 倍,达到 GB 16889-2008 排放限值的要求,而工况 2 的出水色度在 70 倍附近,没有达到排放要求. 两级串联 O₃-BAC 中,原水经一级臭氧氧化和一级 BAC 处理后,水的色度分别低至 260 倍和 150 倍;再经二级臭氧氧化和二级 BAC 处理,水的色度分别降低至50 倍和 40 倍以下,出水的色度也达到了排放限值要求. 单级 O₃-BAC 两种工况对色度的总去除率分别为 96. 7% ±0. 4% (工况 1)和 92. 5% ±1. 1% (工况 2),两级串联 O₃-BAC 对色度的去除率为 96. 8%

±0.9%. 比较对色度的去除率,发现两级串联 O3-BAC 对色度的去除率与工况 1 的去除率基本相同, 比工况 2 的略高. 三者之间单位臭氧量去除色度的 值分别为 2.65 ± 0.02(工况 1)、3.46 ± 0.06(工况 2)和3.75±0.04(两级串联 O₃-BAC);比较可知, 两级串联 O₃-BAC 的值高于工况 2, 工况 2 的高于工 况 1. 表明工况 2 比工况 1 臭氧利用率高,两级串联 O3-BAC 工艺比单级工艺的臭氧利用率高. 单级和 两级串联 O,-BAC 中臭氧氧化对色度去除的幅度均 高于 BAC, 表明在去除垃圾渗滤液色度时, 臭氧氧 化比生物处理效果要好. 臭氧氧化去除色度的效果 很好,是因为垃圾渗滤液中引起发色的物质主要是 含有醌结构、偶氮结构的腐殖质类物质,醌结构中 的苯环和偶氮结构中的 N—N 双键容易受到臭氧攻 击[15,19,20]. 所以垃圾渗滤液被臭氧氧化后, 色度的 去除幅度很大.

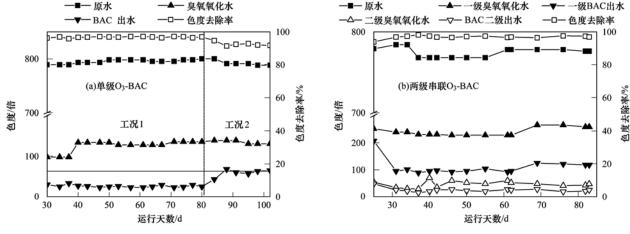
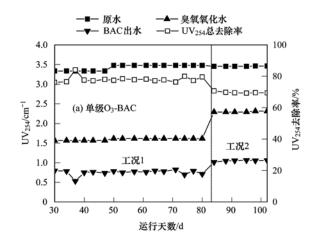


图 3 单级和两级串联 O₃-BAC 的色度去除效果

Fig. 3 Color removal by O₃-BAC and double O₃-BAC

单级和两级串联 O_3 -BAC 对 UV_{254} 的去除效果 如图 4 所示. 工况 1 原水的 UV_{254} 在 3.4 cm⁻¹左右, 经臭氧氧化后降低至 1.5 cm⁻¹左右, BAC 进一步处 理后降低至 0.8 cm⁻¹左右, 工况 1 对 UV_{254} 的去除率 为 78.1% ± 1.9%. 工况 2 原水的 UV_{254} 在 3.4 ~ 3.5 cm⁻¹之间, 经臭氧氧化后降低至 2.2 cm⁻¹左右, BAC 进一步处理后降低至 1.0 cm⁻¹, 工况 2 对 UV_{254} 的去除率为 69.7% ± 0.5%. 两级串联 O_3 -BAC 实验中, 原水的 UV_{254} 在 3.2 ~ 3.5 cm⁻¹, 一级 臭氧氧化后降低至 2.5 ~ 2.7 cm⁻¹、一级 BAC 处理后降低至 1.7 ~ 2.0 cm⁻¹、经二级臭氧氧化和二级

BAC 进一步处理后出水的 UV_{254} 降低至 $0.7 \sim 1.0$ cm $^{-1}$. 两级 串联 O_3 -BAC 对 UV_{254} 的去除率为 $78.8\% \pm 2.9\%$ 和单级 O_3 -BAC 的去除率相比,与工况 1 的去除率接近均高于工况 2 的,且比工况 2 的多了约 8%,进一步表明两级串联 O_3 -BAC 工艺比单级工艺的臭氧利用率高. 单级和两级串联 O_3 -BAC 工艺比单级工艺的臭氧利用率高. 单级和两级串联 O_3 -BAC 中臭氧氧化对 UV_{254} 去除的幅度很大,是因为 UV_{254} 是衡量水中芳香烃和双键或羟基的共轭体系的有机化合物的一个指标,而芳香烃和双键或羟基的共轭体系易被臭氧氧化 $^{[21,22]}$,所以臭氧氧化对 UV_{254} 去除的幅度很大.



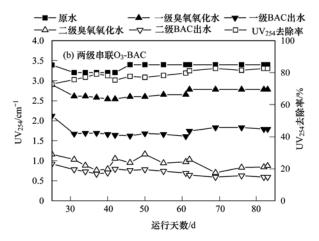


图 4 单级和两级串联 O₃-BAC 对 UV₂₅₄的去除效果

Fig. 4 Removal of UV₂₅₄ by O₃-BAC and double O₃-BAC

2.3 两级串联 O₃-BAC 对氮、磷的去除效果

比较研究了单级和两级串联 O_3 -BAC 对 COD、UV₂₅₄和色度的去除效果后,又进一步单独考察了两级串联 O_3 -BAC 工艺对氮、磷的去除效果和水的 pH 变化.由于本研究采用好氧 BAC 运行,所以对 TN 去除效果很差;但是对 TP 去除效果较好,去除率为63.5% ±4.4%,出水 TP 的浓度稳定在 1 mg·L⁻¹,达到 TP 的排放限值要求.

如图 5 所示,原水 TP 在 $2.7 \sim 3.5 \text{ mg·L}^{-1}$ 经一级臭氧氧化后降低至 2.0 mg·L^{-1} 左右,一级臭氧氧化对 TP 的去除率为 $34.2\% \pm 4.3\%$;一级臭氧氧化的出水经一级 BAC 处理后有轻微降低对 TP 的去除率为 $9.5\% \pm 11.3\%$,一级 BAC 的出水经二级臭氧氧化后 TP 进一步大幅度的去除浓度降低至 $1.0 \sim 1.2 \text{ mg·L}^{-1}$,二级臭氧氧化对 TP 的去除率为 $40.6\% \pm 11.1\%$;二级臭氧氧化的出水经二级 BAC 处理后 TP 的去除率为 $-8.3\% \pm 26.7\%$,表明 BAC 除磷的过程中有积累也有去除. 从实验的结果可以

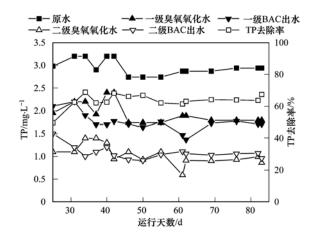


图 5 两级串联 O₃-BAC 对 TP 的去除效果

Fig. 5 Removal of TP by double O_3 -BAC

发现,TP 在臭氧氧化环节去除率高,在生物处理环节去除率低. TP 在臭氧氧化环节去除率高,原因是水中含磷有机物被臭氧氧化后产生 PO_4^{3-} , PO_4^{3-} 与水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合生成 $Ca_3(PO_3)_2$ 和

Mg₂(PO₂),沉淀^[23,24],并且本研究中原水的 Ca²⁺和 Mg²⁺浓度较高,分别在 400~500 mg·L⁻¹和 200~ 288 mg·L⁻¹;而出水中 Ca²⁺的浓度减少至检出限以 下, Mg²⁺ 的浓度有小幅度的降低在 195~233 mg·L⁻¹. 证实了TP在臭氧氧化环节去除率高主要 是因为含磷有机物被氧化产生的 PO4-,与水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合生成不溶于水的沉淀物. 此外,还 发现滤池中活性炭结垢现象,进一步从侧面证实了 TP 在臭氧氧化环节去除率高的原因. 生物处理环 节中 TP 的去除率低,是因为微生物去除磷的必要 条件是让微生物处于厌氧与好氧交替的环境,但 BAC 处理时一直处于曝气的环境中不利于微生物 进行释磷和吸磷的生化反应,所以 BAC 对 TP 的去 除率低. 从一级和二级 BAC 对 TP 去除率标准误的 值可以看出生物除磷的波动较大,有时候去除率高, 有时候去除率低甚至为负值(表示水中 TP 出现积 累). 推测由以下两种原因导致了 BAC 去除 TP 时 所产生的现象: ①BAC 存在局部厌氧与好氧交替 区, 厌氧与好氧交替区中的微生物进行释磷和吸磷 的生化反应,将水中的磷去除. ②BAC 中生长的生 物膜吸附水中的磷从而降低了水中磷的含量,但生 物膜生长到一定阶段后会脱落从而增加水中的磷 含量.

2.4 两级串联 O₃-BAC 中水的 pH 变化

水的 pH 不仅影响微生物的活性,而且影响臭 氧氧化效果. 实验中监测了两级串联 O₃-BAC 实验 水的 pH 变化,如图 6 所示. 原水 pH 为 7.9~8.0, 一级臭氧氧化后轻微上升到 8.0~8.2,经一级 BAC 作用后进一步上升至8.5~8.7; 二级臭氧氧化后, pH 降低至 7.2~8.2,再经二级 BAC 处理后,pH 重 新上升至8.5~8.8. 可以发现,二级臭氧氧化引起 水的 pH 变化幅度比一级臭氧氧化要大; 经过一级 和二级 BAC 处理后,水的 pH 均有所上升. 导致二 级臭氧氧化后水的 pH 变化大的原因,可能与以下 两点有关: ①原水的组分更复杂,酸碱缓冲能力要 比一级 BAC 的处理出水强. ②二级臭氧氧化的进 水(即一级 BAC 出水)的 pH 比原水高,较高的 pH 有利于产生羟基自由基[25,26],而羟基自由基氧化能 力强,能将臭氧难以氧化的物质(饱和碳氢化合物、 醇类、醛类等)氧化成酸性更强的羧酸类物质. 故 经二级臭氧氧化后,水的 pH 下降幅度比一级臭氧 氧化后的大. 经过两级 BAC 处理后 pH 上升,可能 是因为臭氧氧化产生的羧酸类等酸性物质被 BAC 中微生物分解所致.

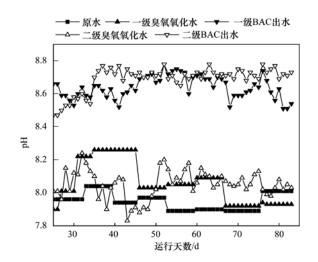


图 6 两级串联 O₃-BAC 的沿程 pH 变化 Fig. 6 Variation of pH with double O₃-BAC

3 结论

(1)分别用单级和两级串联 O_3 -BAC 深度处理垃圾渗滤液二级生物处理尾水,对 COD、色度和 UV_{254} 的去除率可知,分步投加比一次投加臭氧利用率高.以出水 COD 和色度考虑,两级串联 O_3 -BAC 在臭氧投加量为 $200~mg\cdot L^{-1}$ 的条件下,到达了单级 O_3 -BAC 在臭氧投加量为 $290~mg\cdot L^{-1}$ 时的出水水质,达到了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008).

- (2)从单级和两级串联 O₃-BAC 单位臭氧量对 COD 和色度去除的值,反映出臭氧在相对较低的臭氧投加量比高浓度投加臭氧利用率高,分步投加臭氧有利于提高臭氧的利用效率.
- (3)单级和两级串联 O_3 -BAC 深度处理垃圾渗滤液二级生物处理尾水,两级串联 O_3 -BAC 对 TN 去除效果差、对 TP 去除效果好,且总磷的去除率高达63.5% ±4.4%,出水 TP 浓度远低于排放限值要求.针对 TN 的去除问题,课题组将进一步通过反硝化生物滤池等措施进一步持续深入研究.
- (4)在利用活性炭生物滤池深度处理垃圾渗滤液过程中,有滤料结垢现象,如何防止滤料结垢仍需进一步深入研究. 本课题组将从降低进水钙、镁离子含量,在臭氧氧化出水中增加混凝沉淀等工艺环节,进一步持续深入研究.

参考文献:

- [1] Assamoi B, Lawryshyn Y. The environmental comparison of landfilling vs. incineration of MSW accounting for waste diversion
 [J]. Waste Management, 2012, 32(5): 1019-1030.
- [2] Coban A, Demir G, Okten H E, et al. Advanced treatment of

- leachate by using aerobic/anoxic MBR system followed by a nanofiltration process. A case study in Istanbul komurcuoda leachate treatment plant $[\ J\]$. Environment Protection Engineering, 2012, 38(3): 57-64.
- [3] Ye J X, Mu Y J, Cheng X, et al. Treatment of fresh leachate with high-strength organics and calcium from municipal solid waste incineration plant using UASB reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5498-5503.
- [4] Renou S, Givaudan J G, Poulain S, et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 468-493.
- [5] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 渗滤液中 DOM 的表征及特性研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 834-839.
- [6] Malaeb L, Ayoub G M. Reverse osmosis technology for water treatment; State of the art review[J]. Desalination, 2011, 267 (1): 1-8.
- [7] 郑可,周少奇,沙爽,等. 臭氧氧化反渗透浓缩垃圾渗滤液 动力学[J]. 环境科学, 2011, **32**(10); 2966-2970.
- [8] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展,2014,33(4):1010-1014,1034.
- [9] Weavers L K, Malmstadt N, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(7): 1280-1285.
- [10] Cui J Q, Wang X J, Yuan Y L, et al. Combined ozone oxidation and biological aerated filter processes for treatment of cyanide containing electroplating wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241: 184-189.
- [11] 余彬, 刘锐, 程家迪, 等. O₃-BAF 深度处理制革废水中沿程 污染物降解规律[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 974-978.
- [12] He Y Z, Wang X J, Xu J L, et al. Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents [J]. Bioresource Technology, 2013, 133: 150-157.
- [13] Yang L H, Zhang Y M, Bai Q, et al. Intimately coupling of photolysis accelerates nitrobenzene biodegradation, but sequential coupling slows biodegradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 252-258.
- [14] Svenson A, Hynning P Å. Increased aquatic toxicity following

- photolytic conversion of an organochlorine pollutant [J]. Chemosphere, 1997, **34**(8): 1685-1692.
- [15] 邱松凯, 范举红, 黄开坚, 等. 臭氧-曝气生物滤池深度处理 垃圾焚烧渗滤液可行性研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34 (10); 2513-2521.
- [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. 211-213, 254-257, 243-245, 276-281, 21-124, 516-524, 227-231.
- [17] Beltrán F J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 2004. 96-97.
- [18] Kurniawan T A, Lo W H, Chan G Y S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 125 (1): 35-57.
- [19] Wu J J, Wu C C, Ma H W, et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 997-1003.
- [20] Wang F, El-Din M G, Smith D W. Oxidation of aged raw landfill leachate with O₃ only and O₃/H₂O₂: treatment efficiency and molecular size distribution analysis [J]. Ozone Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 2004, 26(3): 287-298.
- [21] 刘明国, 吴昌永, 周岳溪, 等. 臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究[J]. 环境科学, 2014, 35 (2): 651-656.
- [22] 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.
- [23] 张翼, 胡冰, 张玉善, 等. 高级氧化技术降解水中有机磷农 药的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, **28**(5): 361-364
- [24] 申元丽,马金锋,赵旭,等. 臭氧氧化降解除草剂草甘膦的 实验研究[J]. 环境科学学报,2011,31(8):1647-1652.
- [25] Beltrán F J, García-Araya J F, Álvarez P M. pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters [J]. Water Research, 2001, 35(4): 929-936.
- [26] Zhang X B, Dong W Y, Sun F Y, et al. Degradation efficiency and mechanism of azo dye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 77-87.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing		
Comparing Cell Toxicity of Schizosaccharomyces pombe Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, et al. (3	3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the	ne APEC ··· GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, et al. (3	3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO_2 and An Ambient SO_2 Pollution Process in Beijing During 2000-2014		3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Ma	ass Spectrometer(SPAMS) ·····	
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta		
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	-	
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring \cdot		
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin		
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River		4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three		
		4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic S		
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms		4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain; A Case Study in		
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City		
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay		
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River		
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River		
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events		4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Cap	pacity of Self-Purification in Chongqing	
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir		
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and Chironomus plumosus Combination Disturbance		
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System		
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon		
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂ ·····		
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater		
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater		
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC		
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier		
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule		
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics of the Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics (Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics).		
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process		
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, et al. (4	4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	, , ,	
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community		
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application		
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, et al. (4	4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	····· ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, et al. (4	4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain		
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4	4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, et al. (4	4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by Sedum alfredii Hance		
In-situ Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System		
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	····· WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, et al. (4	4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, et al. (4	4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel	Cells MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4	4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a) pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4	4319)

《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

环枪种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 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
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
<i>⊅</i> 	14	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18 号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ reees. ac. en			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www.hjkx.ac.cn
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
	///	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	辞华出版 社	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			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