

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估 张玉欣,安俊琳,林旭,王俊秀,师远哲,刘静达(1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布 蒋磊,汤莉莉,潘良宝,刘丹彤,花艳,张运江,周宏仓,崔玉航(13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM_{2.5} 浓度变化的影响 贺祥,林振山(22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散 李双德,徐俊波,莫胜鹏,李文辉,高佳佳,曹亚裙,陈运法(33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量 张维,唐翔宇,鲜青松(41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH₄ 与 CO₂ 浓度日动态 谭立山,杨平,何雨露,黄佳芳,胡智强,全川(52)
河南鸡冠洞 CO₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较 张萍,杨琰,孙喆,梁沙,张娜,田宁,李建仓,凌新有,张志钦(60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(FDOM)荧光光谱特征 陈俊伊,王书航,姜霞,黄晓峰,赵丽(70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析 韩秀秀,黄晓虎,余丽燕,杨浩,黄昌春,黄涛,余艳红,罗玉(78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化 张维,唐翔宇,鲜青松(87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应 祁闯,王国祥,吴馨婷,许晓光,韩睿明,吴松峻(95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性:以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例 杨朝辉,苏群,陈志辉,白俊武,钱新强,张志敏(104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水质的响应特征 陈小华,李小平,钱晓雍,胡双庆(113)
深水型水库藻类生态功能组(MBFG)的季节演替特征 杨毓,卢金锁,张颖(121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素 范志伟,郝庆菊,黄哲,柴雪思,江长胜(129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征 华玲玲,李文超,翟丽梅,崔超,刘宏斌,任天志,张富林,雷秋良(138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析:以羊圈沟为例 贾璐杰,高扬,陈维梁,郝卓,汪亚峰,陈利顶(147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较 金树权,周金波,包薇红,陈君,李丹丹,李洋(156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估 张芹,张圣虎,汪贞,郭敏,刘济宁,石利利,古文(162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价 张家泉,胡天鹏,邢新丽,郑煌,张丽,占长林,刘红霞,肖文胜,祁士华(170)
pH 和络合剂对五价砷在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响 王华伟,李晓月,李卫华,孙英杰(180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制 王文东,王昌鑫,刘荟,韩雨(188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响 艾扬,孔东东,于畅,沈扬,李剑(195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证 高婷婷,杜鹏,徐泽琼,杨军,张华方,李喜青(201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯 赵纯,张帅,周宇,李琨,周炜,黎鹏宇,杨广,孙志华,郑怀礼(212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究 王利颖,石洁,王凯伦,关羽琪,郭瑾(220)
曝气生物滤池(Fe²⁺)-臭氧组合工艺强化处理石化二级出水 徐敏,吴昌永,周岳溪,郭明昆,王翼(229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整烷烃的特异性 王晗,方芳,李凯,邢晖,郭劲松,陈猷鹏,曾前松(238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析 张超,陶华强,宋圆圆,逯彩彩,郭延凯,廉静,郭建博(247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征 刘竹寒,岳秀,于广平,金腊华,唐嘉丽,吉世明(253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制 季民,刘灵婕,翟洪艳,刘京,苏晓(260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响 王书永,钱飞跃,王建芳,沈耀良(269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程 郑莹,潘杨,周晓华,廖旭弘,孟璇,夏健伟(276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制:基于增强回归树分析 吴雁雯,张金池,郭晓平,刘鑫(283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响 史广宇,程媛媛,施维林(294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响 石小霞,赵诣,张琳,吴文良,孟凡乔(301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸(PLFAs)及酶活性的季节变化特征 李南洁,曾清苹,何丙辉,周飞(309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性 刘晋仙,李磊,景炬辉,贾彤,刘兴港,王小云,柴宝峰(318)
安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析 李法松,倪卉,黄涵宇,徐志兵,张倩,李长霞,黄文秀,金陶胜(327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响 赵世翔,于小玲,李忠徽,杨艳,刘丹,王旭东,张阿凤(333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响 田桃,曾敏,周航,徐璐,杨文骏,辜娇峰,邹佳玲,张平,彭佩钦,廖柏寒(343)
苾、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制 陈欣瑶,杨惠子,李敏,牛晓丛,苏雨轩,张园(352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响 高瑞丽,唐茂,付庆灵,郭光光,李响,胡红青(361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测 李培中,吕晓健,王海见,杨苏才,魏文侠,宋云(368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力 黄辉,宁西翠,郭瞻宇,郭堤,张增强,李荣华,王力,Ali Amjad(374)
卤系阻燃剂在东江水体中的生物富集 何明靖,杨婷,李琦,王登祥,赵佳渊(382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价 陈志良,黄玲,周存宇,钟松雄,王欣,戴玉,蒋晓璐(389)
蔬菜镉(Cd)富集因子变化特征及其影响因素 杨阳,李艳玲,陈卫平,王美娥,彭驰(399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响 余亚伟,杨雨洽,张成,易建婷,安思危,王定勇(405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局 赵辉,郑有飞,曹嘉晨,徐静馨,黄积庆,袁月(412)
《环境科学》征稿简则(12) 《环境科学》征订启事(194) 信息(21, 51)

曝气生物滤池 (Fe^{2+})-臭氧组合工艺强化处理石化二级出水

徐敏^{1,2}, 吴昌永², 周岳溪^{2*}, 郭明昆³, 王翼⁴

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 中国环境科学研究院水污染控制研究中心, 北京 100012; 3. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 4. 兰州交通大学环境与市政学院, 兰州 730070)

摘要: 为了强化曝气生物滤池(BAF)-臭氧组合工艺的处理效果,以石化二级出水为处理对象,研究了投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对组合工艺处理 COD 和 TP 效果的影响,同时采用分子量分级、三维荧光扫描、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)等手段对工艺处理前后水质进行了系统分析. 结果表明,在二级出水 COD 平均浓度 $82.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP 平均浓度 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加浓度为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,组合工艺 COD 平均去除率为 52.20%, TP 平均去除率为 71.50%, 相比不加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的对照组, COD 去除率提高 17.15%, 除磷效率提高 51.81%. 原水中相对分子质量小于 1×10^3 的有机物占 52%, 铁盐强化组合工艺处理后该部分比例增加至 75.39%; 同时各区间分子量的有机物去除效率提高. 三维荧光分析结果表明, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可以提高 BAF-臭氧对水中荧光类物质的去除效果. GC-MS 结果表明,与对照组相比, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加使得出水中有机物的种类减少,浓度降低. 铁盐可以强化 BAF-臭氧组合工艺处理石化二级出水的能力.

关键词: 石化废水二级出水; 深度处理; BAF-臭氧; 相对分子质量分布; 有机物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0229-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201606197

Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe^{2+})-Ozonation Process

XU Min^{1,2}, WU Chang-yong², ZHOU Yue-xi^{2*}, GUO Ming-kun³, WANG Yi⁴

(1. College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Earth Science and Environment Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China; 4. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Two parallel biological aerated filters (BAF)-ozonation, named as number 1 (feeding with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and number 2, were used to treat petrochemical secondary effluent. The effect of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on COD and phosphorus removal by BAF-ozonation was studied. Molecular weight distribution, three-dimensional fluorescence scan and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to analyze water quality before and after BAF-ozonation. The results showed the average COD and TP concentrations were $82.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When the dosage of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the average removal rates of COD and TP were 52.20% and 71.50%, respectively. The average COD removal rate in number 1 combined process was 17.15%, which was higher than that in number 2 combined process. The TP removal rate in number 1 combined process was increased by 51.81%. The percentage of dissolved organic matters with relative molecular weight less than 1×10^3 was 52% in the raw wastewater. However, the percentage increased to 75% when treated by number 1 combined process and the removal rate of various molecular weight organics was increased. Three-dimensional fluorescence analysis showed that the dosage of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ could improve the removal of fluorescent substances. GC-MS results showed that the number and concentration of organics were reduced after number 1 combined process in comparison with number 2 combined process. BAF-ozone could be enhanced by $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ when treating petrochemical secondary effluent.

Key words: petrochemical secondary effluent; advanced treatment; BAF-ozonation; relative molecular weight distribution; organic matter

石化废水主要是指在石油炼化、加工过程中产生的废水,该类废水具有水量大、水质复杂、有机污染物浓度高、毒性大、难生物降解等特点,属于较难处理的工业废水,对环境污染严重^[1,2]. 中国目前每年的工业废水排放量超过 $2.1 \times 10^{10} \text{ t}$,石化废水排放量大约占 3% ~ 4%^[3]. 石化废水的二级处理一般采用活性污泥法为主的处理工艺,处理后的出

水 COD 一般在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 石化工业园区内有些装置出水含磷较高,如丁苯橡胶废水^[4],造成

收稿日期: 2016-06-30; 修订日期: 2016-08-15

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: 徐敏(1987~),女,博士研究生,主要研究方向为水处理技术, E-mail: renyumeiwen1987@163.com

* 通信作者, E-mail: zhouyuexi@263.net

最终二级出水中 TP 浓度偏高. 随着世界各国对水体水生态和饮用水安全标准的提高, 中国政府于 2015 年 7 月实施《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015), 二级出水中 COD、TP 等主要有有机污染物浓度达标压力较大, 我国大部分石化综合污水厂面临着深度处理的技术需求.

曝气生物滤池 (BAF) 是一种膜法生物处理工艺, 可以用于 SS 去除, 有机物去除, 硝化除氮、反硝化脱氮和除磷等, 具有比表面积大、有机负荷高、工艺简单、过滤作用好及易于反冲洗等特点, 在国内外污水深度处理中已广泛应用^[5,6]. 臭氧由于其强氧化性 (氧化还原电位为 2.07 V, 在水中仅比氟原子、氧原子和羟基自由基低), 能够显著地改变有机物的分子结构, 提高废水的生化性, 在污水处理方面研究一直备受关注^[7-9].

臭氧和 BAF 组合工艺既发挥了化学氧化的有效性, 又兼顾了生物处理的经济型, 在石化废水深度处理方面有广阔的应用前景. 近年来, 臭氧和 BAF 组合工艺在工业废水深度处理中得到了广泛应用^[10,11], 并且发现 BAF-臭氧组合工艺更适合于石化二级出水的深度处理^[12]. 但是目前研究多集中于 COD 处理效果, 对 TP 处理效果研究很少. 由于 BAF 的结构导致生物除磷的效果非常有限^[13], 需要投加铁盐等除磷药剂来强化除磷^[14].

为了同时降低 COD 与 TP 浓度, 以达到最新排放标准要求, 本研究探究了投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 BAF-臭氧强化组合工艺对石化二级出水的处理效

果, 同时在机制上对处理过程中有机物的相对分子质量及种类变化情况进行了探讨, 以期 BAF-臭氧组合工艺原位投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 强化处理石化二级出水的应用提供理论依据和技术支持.

1 材料与方 法

1.1 试验用水和试验装置

1.1.1 试验用水

试验用水取自某石化工业园区污水处理厂二级出水, 园区内主营石油化工兼有少量化肥厂, 该厂承接了园区内 60 余套生产装置排放的废水, 采用水解酸化、A/O 法进行生化二级处理, 水质随不同装置的检修具有一定的波动性. 试验期间主要水质特征为: pH 6 ~ 8, COD 60 ~ 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均值为 5.83 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP 的平均值为 1.37 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.1.2 试验装置及运行

试验装置为有机玻璃制作的上向流 BAF-臭氧, 共两组 (投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 组为 1 号, 不投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的对照试验组为 2 号), 其尺寸及结构相同. BAF-臭氧组合工艺装置如图 1 所示, BAF 反应柱和臭氧反应柱内径分别为 70 mm 和 100 mm, 高度均为 1.6 m, 内部填充火山岩滤料, 填充高度分别为 0.8 m 和 0.7 m. 反应器均使用蠕动泵 BT-100 型创锐作为进水泵, BAF 反应柱在底部曝气, 采用曝气泵、流量计控制曝气量, BAF 使用蠕动泵投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 臭氧制备以工业级纯氧作为氧气源、山美水美 YG-5 臭氧发生器、防腐腐蚀臭氧专用流量

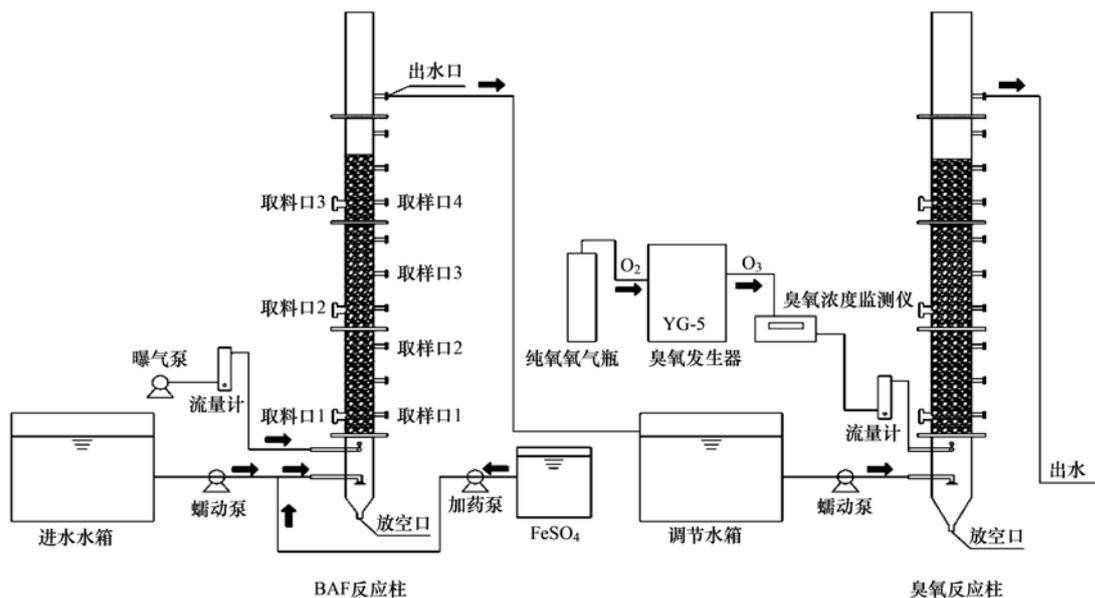


图 1 反应器流程示意

Fig. 1 Flow chart of the reactor

计、LIMICEN 臭氧浓度监测仪组合运行。

1 号和 2 号两组试验同时进行,根据课题组前期研究^[15],FeSO₄·7H₂O 投加量为 9 mg·L⁻¹ 时强化除磷效果较好,确定 BAF 段工艺参数 HRT = 1 h,气水比 3:1,FeSO₄·7H₂O 投加量为 9 mg·L⁻¹;课题组前期研究表明投加量为 10 mg·L⁻¹ 时臭氧氧化效果较好^[9],确定臭氧投加量为 10 mg·L⁻¹,HRT = 30 min. 石化废水二级出水有机污染物种类较多、水质变化较大,工艺连续运行 10 d 观察污染物去除效果。

1.2 测试指标与测试方法

1.2.1 常规指标分析方法

试验分析的常规指标 COD、NH₄⁺-N 和 TP 等,均采用国家标准分析方法进行测定^[16]. 废水中有机物分子量分级采用超滤法,具体操作参照文献^[17]进行。

1.2.2 三维荧光分析方法

采用日本日立公司出产的 HITACHI FL-7000 型三维荧光分光光度计对所取的水样进行三维荧光测定. 为防止水样中的非溶解性颗粒对水样测定的影响,水样需先经过 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤,再进行测定. 激发波长 200 ~ 500 nm 与发射波长为 250 ~ 550 nm,狭缝宽度 5 nm,等高线宽度 10 nm,扫描速率为 12 000 nm·min⁻¹ 的条件下,测定样品的三维荧光光谱特性. 数据采用 Origin 软件进行处理,以等高线图表征。

1.2.3 GC-MS 测试方法

采用文献^[18]中方法对水样进行预处理后,经气相色谱-质谱联用仪定性分析(Agilent 7890,美国),所测得图谱与 NIST 质谱图数据库进行对比获得样品信息. HP-5 MS UI 型色谱柱,对水样进行半挥发性有机物定性分析. 采用毛细色谱柱 HP-5 MS,30 m × 250 μm × 0.25 μm; 升温程序:初始温度 40℃ 保持 3 min,以 8℃·min⁻¹ 的速率升温至 200℃ 保持 3 min,然后以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 280℃ 保持 1 min,后运行温度 300℃; 载气流速 9 mL·min⁻¹ 的高纯氮气(>99.999%); 分流比 5:1; 进样口温度 260℃. 质谱条件:电离方式为电子轰击源,离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃,EI 源为 70 eV. 扫描方式为全扫描,质量扫描范围 29 ~ 350 m/z,溶剂延迟时间 2.5 min.

2 结果与讨论

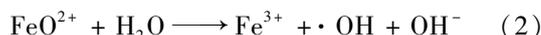
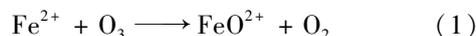
2.1 组合工艺运行效果

2.1.1 组合工艺对 COD 的去除

1 号、2 号组合工艺对 COD 的去除效果如图 2

所示. 进水 COD 平均浓度为 82.91 mg·L⁻¹,1 号 BAF 出水 COD 平均浓度为 73.61 mg·L⁻¹,臭氧出水平均浓度为 39.63 mg·L⁻¹,平均去除率为 52.20%; 2 号 BAF 出水 COD 平均浓度为 76.91 mg·L⁻¹,臭氧出水平均浓度为 53.85 mg·L⁻¹,平均去除率为 35.05%. 1 号组合工艺 COD 去除率较 2 号组合工艺高 17.15%,Fe²⁺ 的投加对组合工艺中 BAF 段和臭氧段 COD 去除效果均有提高,对臭氧段提高效果最为明显。

1 号组合工艺中,BAF 段对 COD 的去除效率较 2 号 BAF 段高 4% 左右,FeSO₄·7H₂O 对 COD 的去除有一定的促进作用. 这是由于投加 FeSO₄·7H₂O 增加了滤料的截留能力; Fe²⁺ 带正电荷,促进了有机物向带负电的微生物细胞膜表面的迁移; 同时 Fe 也是微生物生长所需要的一种金属元素,适量的 Fe 会促进微生物的代谢作用^[15]. 由图 2 可以看出, COD 的去除主要集中于臭氧工艺段,其中 1 号组合工艺臭氧平均去除率为 40.98%,2 号组合工艺臭氧平均去除率为 27.81%,投加铁盐后臭氧对 COD 的去除效果明显升高. 这是因为投加 FeSO₄·7H₂O 后,BAF 出水含有 Fe²⁺ 和 Fe³⁺,这两种离子是常见的臭氧氧化均相催化剂^[19,20],Sauleda 等^[21]提出了 Fe²⁺ 催化分解臭氧形成·OH 的机制,见反应式(1)和(2).



臭氧在 Fe 离子催化作用下形成的·OH 与有机物的反应速率更高、氧化性更强^[22],可以氧化臭氧单独氧化无法降解的小分子有机酸、醛等,可以将有机物完全矿化,提高污水中有机物的去除率^[23].

2.1.2 组合工艺对 TP 的去除

1 号、2 号组合工艺对 TP 的去除效果如图 3 所示. 进水 TP 平均浓度为 1.37 mg·L⁻¹,1 号 BAF 出水 TP 平均浓度为 0.46 mg·L⁻¹,臭氧出水平均浓度为 0.39 mg·L⁻¹,TP 平均去除率为 71.50%; 2 号 BAF 出水 TP 平均浓度为 1.27 mg·L⁻¹,臭氧出水平均浓度为 1.10 mg·L⁻¹,TP 平均去除率为 19.69%. 1 号组合工艺 TP 去除率明显高于 2 号组合工艺,这说明 FeSO₄·7H₂O 的投加对 BAF-臭氧组合工艺去除 TP 有非常明显的促进作用,由图 3 可以看出,TP 的去除主要在 BAF 段进行。

1 号 BAF 段 TP 平均去除率为 66.52%,较 2 号 BAF 段高约 60%,这是因为铁盐是一种高效的化学除磷药剂^[24-27],化学强化除磷和生物协同除磷相结

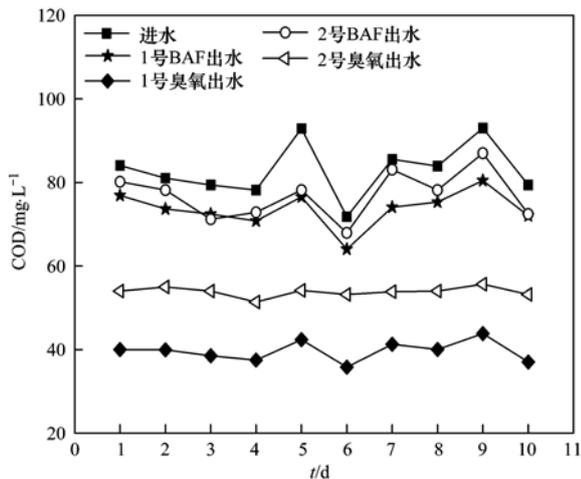


图2 组合工艺对 COD 的去除效果

Fig. 2 COD removal of the combined process

合,大大促进了除磷效果,与课题组前期研究^[15]得出的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 能有效强化 BAF 对石化二级出水除磷作用结论一致. 经过臭氧的氧化,出水 TP 的浓度继续降低. 大分子有机物在无机胶体颗粒(正磷酸盐沉淀)表面形成有机物保护层,造成双电层排斥作用,使胶体的稳定性增加. 而臭氧氧化可使大分子有机物转化至小分子物质,将稠环芳烃的多环结构和共轭键的物质断裂、加成,破坏有机物对胶体保护作用,使得胶体脱稳后沉降被臭氧段滤料截留^[28]. 与 2 号臭氧段相比,1 号臭氧段 TP 去除效率有所升高,但是升高幅度较小.

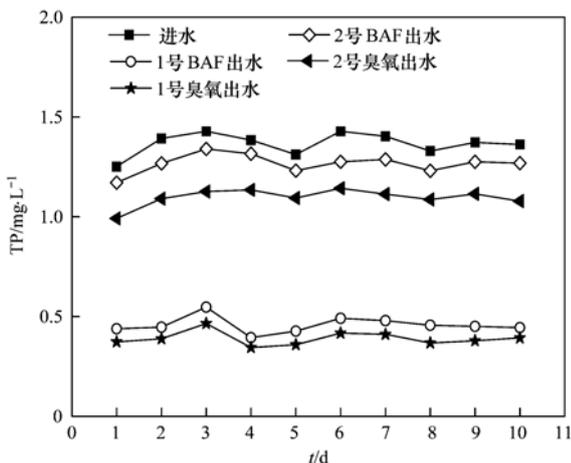


图3 组合工艺对 TP 的去除效果

Fig. 3 TP removal of the combined process

2.2 不同分子量有机物去除特性

BAF 降解和臭氧氧化对废水中有机物的相对分子质量的变化有显著影响. 图 4 是两个反应器对不同分子量有机物的去除情况比较. 从中可以看出,原水中溶解性有机物主要集中在相对分子质量

小于 1×10^3 之内,经过 BAF-臭氧组合工艺处理后,两组工艺出水有机物总量大幅下降. 经过 BAF 处理后,两组工艺各梯度的相对分子质量有机物都有一定去除,其中分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的有机物去除最为明显. 1 号组合工艺 BAF 段出水各分子量有机物去除效率高于 2 号组合工艺,这是由于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在水解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 高价态正电荷离子通过静电引力,可置换胶体颗粒表面较多的低价正离子,使双电层变薄,进而使得排斥势垒减弱直至消失,胶体颗粒发生凝聚作用,因此, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在水解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合物能与废水中的胶体颗粒絮凝沉,可有效地去除废水中的有机物. 与 BAF 段出水趋势相反,两组工艺臭氧段出水中相对分子质量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的有机物所占比例升高,而大分子有机物(相对分子质量 $> 5 \times 10^3$ 的有机物)总量大幅下降,这可能是因为臭氧将相对分子质量 5×10^3 以上的有机物破碎分解,生成

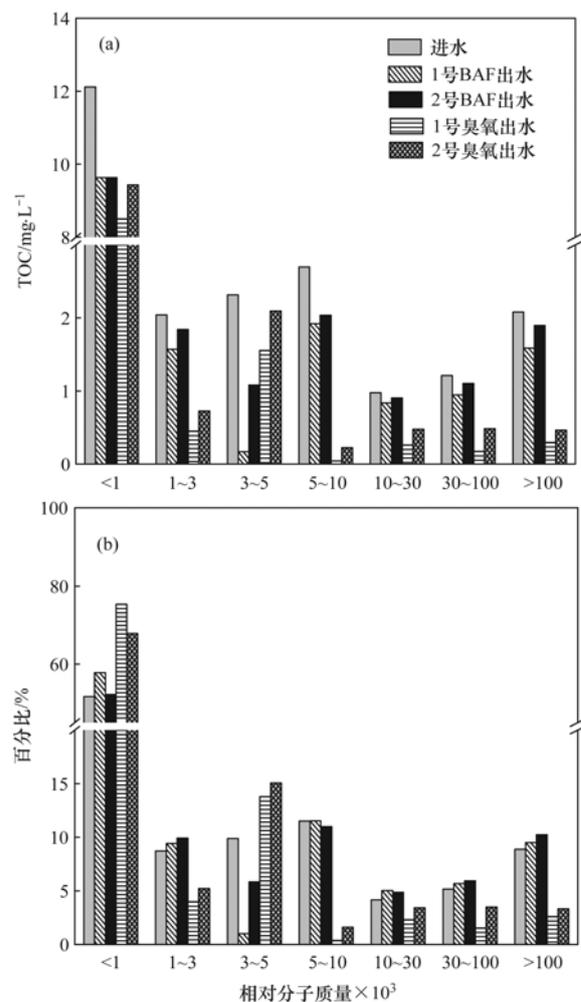


图4 BAF-臭氧处理前后相对分子质量分布及 TOC 对比

Fig. 4 Molecular weight distribution and TOC variation of wastewater before and after BAF- O_3 treatment

部分相对分子质量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的有机物. 由图 4(b) 中看出, 原水相对分子质量小于 1×10^3 的有机物占 52% 左右, 经过 BAF-臭氧处理后, 1 号、2 号组合工艺臭氧段出水中相对分子质量小于 1×10^3 的有机物所占百分比分别为 75.39% 和 65.38%, 较臭氧氧化前显著升高. 这是由于 O_3 臭氧具有极强的氧化性, 破坏 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等不饱和键, 可将大分子物质氧化成低毒、易降解小分子、甚至彻底矿化为 CO_2 和 H_2O ^[29]. 1 号组合工艺臭氧氧化效率高于 2 号组合工艺, 这是因为 1 号组合工艺 BAF 出水中含有一定量的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合物, 这些物质作为催化剂, 臭氧在其表面被吸附富集, 并与催化剂表面羟基基团作用, 羟基基团促进臭氧分解, 形成的

$\cdot\text{OH}$ 使有机物的降解速率更高^[30].

2.3 三维荧光光谱特征研究

石化二级出水、1 号、2 号工艺各段出水中溶解性有机物三维荧光光谱如图 5 所示, 其主要荧光峰有 3 个, 其中, Flu1 为色氨酸类芳香族蛋白质荧光峰; Flu2 为类溶解性微生物代谢产物荧光峰; Flu3 为类腐殖酸的荧光峰^[31-34]. 通过进一步分析三维荧光光谱的数据矩阵, 得到各荧光峰的位置及对应的荧光强度 (FI) 见表 1. Flu4 表征水样中总荧光峰, 其荧光强度是水样中 Flu1 ~ Flu3 荧光峰的荧光强度之和. 石化二级出水经过 2 号工艺 BAF 处理后各荧光峰强度提高, 这是因为一些溶解性微生物代谢产物例如多糖、蛋白、腐殖质物质在 BAF 处理

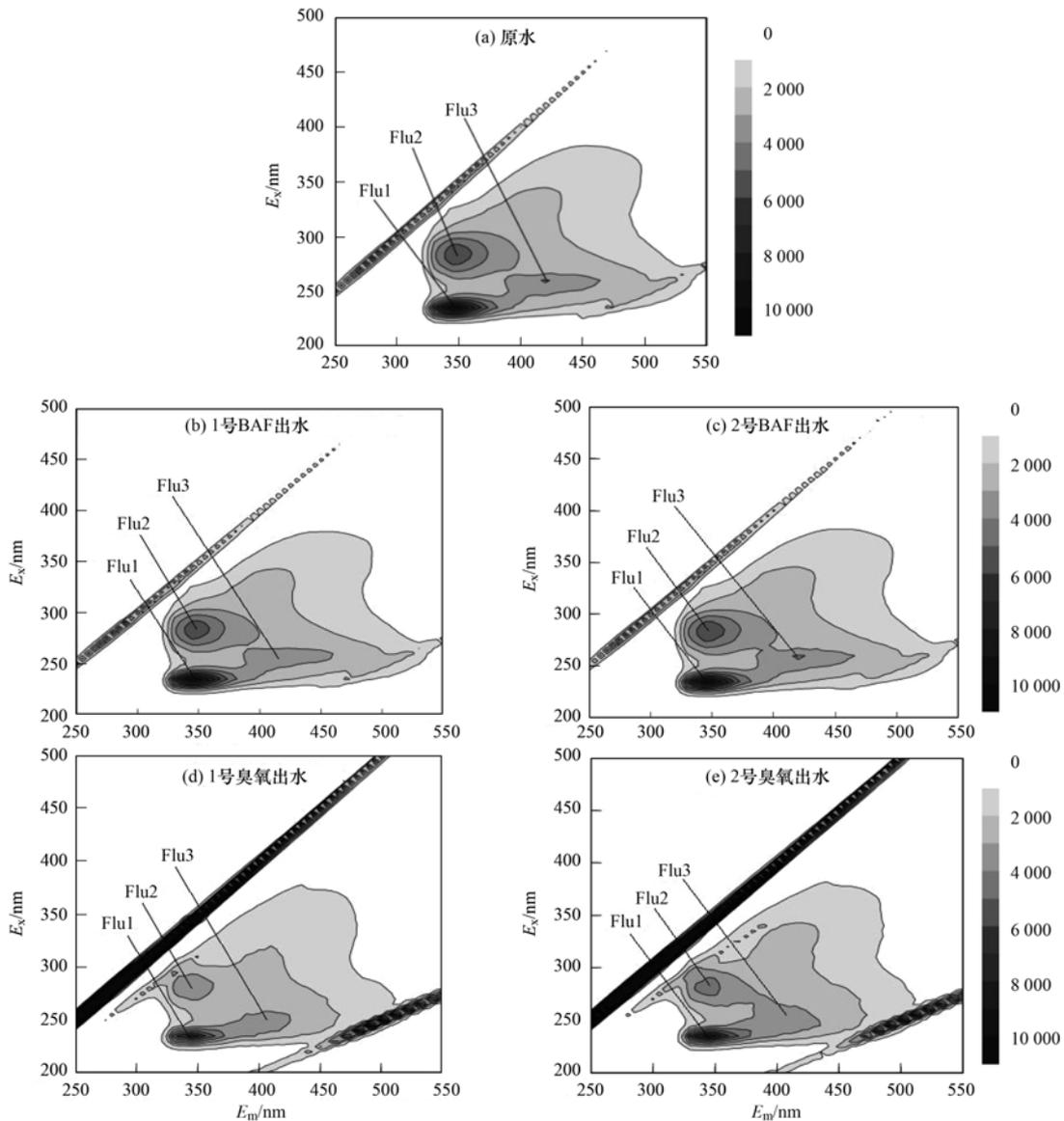


图 5 BAF-臭氧处理石化二级出水前后三维荧光图

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of petrochemical secondary effluent before and after the treatment by BAF- O_3

中产生,而这些物质均有一定的荧光性^[35]. 加铁盐的 1 号 BAF 出水总荧光峰 Flu4 强度比石化二级出水略低,这是由于铁元素是微生物所需的微量元素,一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可促进微生物代谢,增强微生物活性,导致 BAF 生化作用增强,而类溶解性微生物代谢产物和类腐殖质均属于生化性较强的物质,更容易被 BAF 去除,所以 Flu2 和 Flu3 的荧光峰强度较石化二级出水均有降低. 然而 Flu1 的荧光峰强度较石化二级出水升高,首先因为石化废水中所含的有机物多以苯环刚性结构有机物、 $\pi-\pi$ 共轭双键的不饱和有机物为主,BAF 工艺并不能够有效去除毒性较大的类芳香族蛋白质,其次 BAF 生化反应产生的微生物次生代谢产物具有一定荧光性,从而导致 Flu1 荧光

峰强度升高^[36]. 两组工艺的臭氧段出水中, Flu1、Flu2、Flu3 的荧光峰强度均有明显的降低,而且 Flu3 蓝移了 5~10 nm. 蓝移主要是由大分子有机物分解为小分子有机物或者稠环芳香烃的多环结构分解破坏引起的^[37]. 从本研究结果来看,由于 O_3 的强氧化性,将难降解有机物大分子氧化为小分子物质,将稠环芳香烃的多环结构及共轭双键破坏,导致各类荧光峰强度的降低以及 Flu3 的蓝移. 其中 1 号臭氧段出水荧光峰强度明显低于 2 号臭氧段出水,这是由于进水中铁离子对臭氧催化,产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$,提高了对有机物的氧化去除能力. 因此投加铁盐能够强化 BAF-臭氧组合工艺对石化污水厂二级出水的处理效果.

表 1 废水中三维荧光主要峰位置和强度

Table 1 Position and intensity of fluorescence in wastewater samples

项目	类型	Flu1	Flu2	Flu3	Flu4
原水	$(E_x/E_m)/\text{nm}$	235/345	285/345	260/420	
	FI/AU	9 847	5 754	4 079	19 680
1 号 BAF 出水	$(E_x/E_m)/\text{nm}$	235/345	285/345	260/420	
	FI/AU	10 010	5 627	3 946	19 583
2 号 BAF 出水	$(E_x/E_m)/\text{nm}$	235/345	285/345	260/420	
	FI/AU	9 931	5 798	4 107	19 836
1 号臭氧出水	$(E_x/E_m)/\text{nm}$	235/345	285/345	260/410	
	FI/AU	1531	758	681	2970
2 号臭氧出水	$(E_x/E_m)/\text{nm}$	235/345	285/345	260/415	
	FI/AU	1 713	915	704	3 332

2.4 特征有机物去除情况研究

500 mL 原水、1 号工艺出水、2 号工艺出水,液液萃取其中半挥发性有机物,经 GC-MS 进行定性分析. 图 6 为原水、1 号工艺出水、2 号工艺出水气相色谱图. 从中可以看出,石化二级出水经过 BAF-臭氧组合工艺处理后,不仅峰高有所降低,且峰的数量减少明显,经过与 MS 数据库对比,石化二级出水检出主要有机物约 123 种,其中含不饱和键的物质占 80% 以上,主要为环烷烃,卤代烃、苯系物等难降解物质,这些物质结构复杂,并且具有一定的生物毒性. BAF-臭氧处理前后废水中检出的主要特征有机污染物(即面积归一,百分比之和大于 95% 的有机物)^[3],统计如表 2 所示. 进水中检出主要特征污染物为 21 种,经处理后 1 号工艺、2 号工艺出水检出主要特征污染物分别为 5 种和 7 种. 从物质种类的数量看,1 号工艺处理效果好于 2 号工艺. 为了更直观比较两组工艺的处理效果,挑选存在于原水、1 号工艺出水、2 号工艺出水中的共同特征有机物作

为代表物质进行对比,对比指标以色谱峰的积分面积来衡量物质的相对去除^[38],对比结果见表 3 所示. 1-氯-3-甲基-2-丁烯和氯乙醛缩乙二醇在原水、1 号工艺和 2 号工艺出水中均存在,经 2 号 BAF-臭氧处理后,1-氯-3-甲基-2-丁烯和氯乙醛缩乙二醇去除率分别为 20.7% 和 74.7%,而 1 号 BAF-臭氧工艺对这两种物质的去除率分别提高了 21.3% 和

表 2 石化二级出水 BAF-臭氧组合工艺处理前后主要有机物统情况

Table 2 Numbers and types of organics in petrochemical secondary effluent and treated wastewater by BAF- O_3

项目	有机物种类/种		
	原水	1 号工艺出水	2 号工艺出水
环烷烃	6	3	1
胺类	4	0	0
苯系物	4	1	4
卤烯烃	3	1	1
酯类	2	0	0
腈类	1	0	1
氨基脲	1	0	0

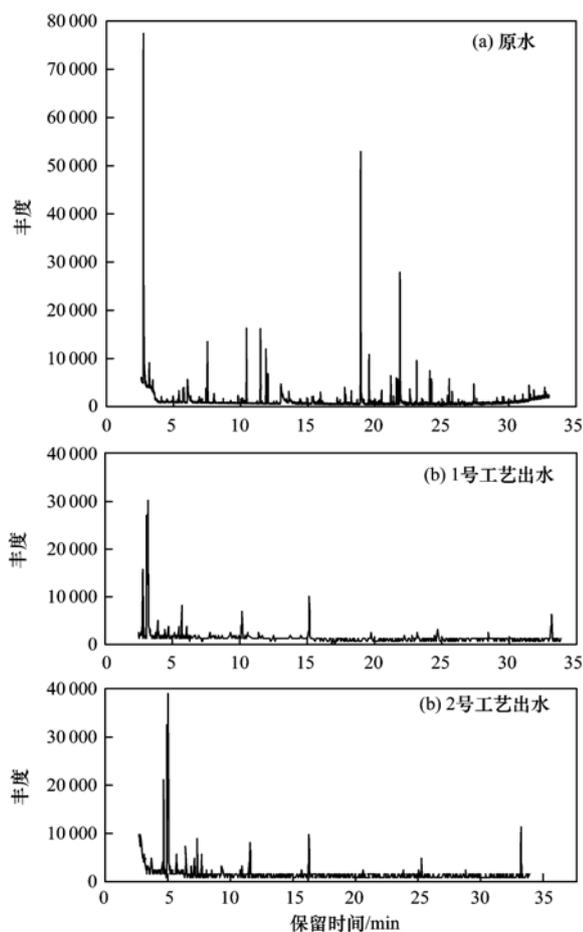


图6 BAF- O_3 组合工艺处理前后水样的 GC-MS 图谱

Fig. 6 GC-MS spectrogram of the wastewater before and after BAF- O_3 treatment

表3 BAF-臭氧组合工艺进出水中典型特征有机物去除对比

Table 3 Removal of typical organic matters in wastewater before and after BAF- O_3 treatment

化合物名称	水样	保留时间 /min	相对去除百分比/%
	进水	2.073	
1-氯-3-甲基-2-丁烯	1号臭氧出水	2.707	42.0
	2号臭氧出水	2.707	20.7
	进水	7.598	
氯乙醛缩乙二醇	1号臭氧出水	7.619	80.3
	2号臭氧出水	7.615	74.7

5.6%,这是由于臭氧氧化对含不饱和键有机物去除效率较高,其中1号工艺通过投加铁盐,不仅会促进BAF微生物的代谢,对有机物的去除有一定促进作用,而且BAF出水中残留的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 能对臭氧氧化起到均相催化效果,氧化效率更高,进一步提高有机物去除效率。BAF-臭氧工艺在铁盐的双效耦合作用下,能够达到更好的处理效果。

3 结论

(1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 能有效强化BAF-臭氧组合工艺对石化二级出水处理效果。本研究中,在二级出水COD平均浓度 $82.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,TP平均浓度 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,臭氧投加量 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,投加浓度为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对组合工艺处理效果有明显提升。投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后BAF-臭氧组合工艺出水COD去除率提高17.15%,除磷效率提高51.81%。

(2) 经过BAF-臭氧组合工艺处理后,相对分子质量小于 1×10^3 的不饱和有机物所占比例呈上升趋势。BAF段反应器处理后出水各相对分子质量有机物都有一定的去除,其中相对分子质量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的有机物去除最为明显;经臭氧段工艺后,大分子有机物总量大幅下降。投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,各分子量有机物去除率均得到提升。

(3) 通过三维荧光分析得到石化废水二级出水溶解性有机物主要为类芳香蛋白质和类腐殖酸,投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,BAF-臭氧组合工艺出水中各类物质荧光峰强度均降低,铁离子对臭氧催化,产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$,提高了对有机物的氧化去除能力。

(4) 经过GC-MS图谱和有机物统计分析,BAF-臭氧处理后废水中含不饱和键的有机物去除明显,投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,BAF-臭氧工艺在铁盐的双效耦合作用下,处理后出水中有机物的种类减少,浓度降低。

参考文献:

- [1] Wu C Y, Zhou Y X, Wang P C, *et al.* Improving hydrolysis acidification by limited aeration in the pretreatment of petrochemical wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **194**: 256-262.
- [2] 冷东梅. 石油化工废水处理技术应用研究进展[J]. *化学工程与装备*, 2009, (12): 129-134.
Leng D M. Progress in treatment of petrochemical industry wastewater [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2009, (12): 129-134.
- [3] 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
Wang Y, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Treatment of petrochemical treatment plant secondary effluent by Fenton oxidation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- [4] 王艳秋, 李明哲, 朱秀慧, 等. Fenton 法对丁苯橡胶废水中COD和磷的去除研究[J]. *工业水处理*, 2015, **35**(5): 42-44.
Wang Y Q, Li M Z, Zhu X H, *et al.* Study on the removal of COD and phosphorus from styrene-butadiene rubber wastewater by Fenton method [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, **35**

- (5): 42-44.
- [5] 李汝琪, 孙长虹, 钱易. 曝气生物滤池处理啤酒废水的研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(4): 83-85.
Li R Q, Sun C H, Qian Y. Study of the treatment of brewery wastewater with biological aerated filter [J]. Environmental Science, 1999, **20**(4): 83-85.
- [6] 张薇, 史开武, 孔惠. 曝气生物滤池(BAF)的发展与现状[J]. 北京石油化工学院学报, 2005, **13**(3): 24-30.
Zhang W, Shi K W, Kong H. Present situation and development of biological aerated filter (BAF)[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, 2005, **13**(3): 24-30.
- [7] 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.
- [8] Hsu Y C, Yang H C, Chen J H. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization [J]. Chemosphere, 2004, **56**(2): 149-158.
- [9] 高祯, 吴昌永, 周岳溪, 等. 臭氧预氧化对石化污水厂二级出水水质的作用[J]. 化工学报, 2013, **64**(9): 3390-3395.
Gao Z, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Effect of pre-ozonation on biological effluent of petrochemical wastewater treatment plant [J]. CIESC Journal, 2013, **64**(9): 3390-3395.
- [10] 杜白雨, 付存库, 徐继峥, 等. 臭氧-BAF组合工艺对石化行业废水深度处理的中试研究[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(12): 4861-4865.
Du B Y, Fu C K, Xu J Z, *et al.* Pilot study on advanced treatment of petrochemical wastewater by combined process of ozone-BAF [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(12): 4861-4865.
- [11] 余彬, 刘锐, 程家迪, 等. 臭氧-曝气生物滤池深度处理印染制革园区废水[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(12): 4779-4804.
Yu B, Liu R, Cheng J D, *et al.* Advanced treatment of dyeing and tannery park wastewater by O₃-BAF [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(12): 4779-4804.
- [12] 丁岩, 吴昌永, 周岳溪, 等. O₃/BAF和BAF/O₃工艺处理石化二级出水的比较[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(23): 32-36.
Ding Y, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* A comparative study on treatment of petrochemical secondary effluent by O₃/BAF and BAF/O₃ processes [J]. China Water & Wastewater, 2015, **31**(23): 32-36.
- [13] Kuba T, Smolders G J F, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor [J]. Water Science and Technology, 1993, **27**(5-6): 241-252.
- [14] Wang H J, Dong W Y, Li T, *et al.* A modified BAF system configuring synergistic denitrification and chemical phosphorus precipitation: examination on pollutants removal and clogging development [J]. Bioresource Technology, 2015, **189**: 44-52.
- [15] 郭明昆, 吴昌永, 周岳溪, 等. 强化除磷 BAF 处理石化二级出水[J]. 化工学报, 2015, **66**(10): 4236-4243.
Guo M K, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Enhanced phosphorus removal in BAF treating petrochemical secondary effluent [J]. CIESC Journal, 2015, **66**(10): 4236-4243.
- [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.
The State Environmental Protection Administration. Monitoring and analysis method of water and wastewater. (4th Edition). [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [17] 徐敏, 吴昌永, 周岳溪, 等. 基于分子量分布的石化污水厂出水溶解性有机物性质研究 [J]. 环境工程技术学报, 2012, **2**(6): 468-472.
Xu M, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Properties of soluble organic materials in effluent of a petrochemical wastewater treatment plant based on molecular weight distribution [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2012, **2**(6): 468-472.
- [18] 邢凤琴, 张志强, 杨贤智. 河水中半挥发性有机物测定方法的研究 [J]. 同济大学学报(医学版), 2001, **22**(2): 10-12.
Xing F Q, Zhang Z Q, Yang X Z. Analytical method for detecting semi-volatile organic compounds in river water [J]. Journal of Tongji University (Medical Science), 2001, **22**(2): 10-12.
- [19] Wilde M L, Montipó S, Martins A F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation [J]. Water Research, 2014, **48**: 280-295.
- [20] 肖华, 张棋, 许育新. 水处理均相催化臭氧氧化技术研究现状 [J]. 水处理技术, 2009, **35**(7): 1-4, 16.
Xiao H, Zhang Q, Xu Y X. Homogeneous catalytic ozonation technology in water and wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2009, **35**(7): 1-4, 16.
- [21] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, **29**(2): 135-145.
- [22] Legube B, Vel Leitner N K. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, **53**(1): 61-72.
- [23] 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.
Zhu Q S, Chen J F, Jiang H Y, *et al.* A review of catalytic ozonation: mechanisms and efficiency [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, **33**(4): 1010-1014, 1034.
- [24] Clark T, Stephenson T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design [J]. Water Research, 1999, **33**(7): 1730-1734.
- [25] Oikonomidis I, Burrows L J, Carliell-Marguet C M. Mode of action of ferric and ferrous iron salts in activated sludge [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, **85**(8): 1067-1076.
- [26] 邱立平, 马军. 曝气生物滤池铁盐及铝盐化学强化除磷的对比研究 [J]. 现代化工, 2007, **27**(S1): 159-162.
Qiu L P, Ma J. A parallel study of phosphorus removal by chemical precipitation with FeCl₃ and AlCl₃ in biological aerated filters [J]. Modern Chemical Industry, 2007, **27**(S1): 159-162.
- [27] 徐月江, 张辰, 邹伟国, 等. 上海白龙港城市污水处理厂一级强化处理试验研究 [J]. 给水排水, 2004, **30**(9): 26-29.
Xu Y J, Zhang C, Zou W G, *et al.* Experimental research on enhanced primary treatment at Bailonggang Wastewater Treatment Plant in Shanghai [J]. Water & Wastewater Engineering, 2004,

- 30**(9): 26-29.
- [28] 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.
Liu M G, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Treatment of petrochemical secondary effluent by ozone-biological aerated filter [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 651-656.
- [29] 高祯. O_3 /BAF 工艺用于石化污水厂二级出水深度处理的试验研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
Gao Z. Advanced treatment of petrochemical wastewater treatment plant secondary effluent by pre-ozonation and biofiltration [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.
- [30] 侯炳江, 沈吉敏, 李太平, 等. 硅酸铁催化臭氧去除水中的阿特拉津和硝基苯[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2015, **32**(2): 223-228.
Hou B J, Shen J M, Li T P, *et al.* Removal of atrazine and nitrobenzene in water by iron silicate catalized ozonation [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2015, **32**(2): 223-228.
- [31] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析[J]. 中国科学技术大学学报, 2008, **38**(6): 601-608.
Li W H, Sheng G P, Wang Z G, *et al.* Analysis of EEM fluorescence spectra of effluents from bioreactors [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2008, **38**(6): 601-608.
- [32] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2009, **30**(8): 2282-2287.
Sun Y X, Wu Q Y, Tian J, *et al.* Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(8): 2282-2287.
- [33] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [34] Wu J, Pons M N, Potier O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(4-5): 449-456.
- [35] 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.
- [36] 陈腾. 微絮凝砂滤工艺处理石化二级出水的研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
Chen T. Micro flocculation and sand filtration process petrochemical secondary effluent research [D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [37] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 59-68.
- [38] Wu D L, Wang W, Guo Q W, *et al.* Combined Fenton-SBR process for bamboo industry wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **214**: 278-284.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibabe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Ju-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行

ISSN 0250-3301



9 770250 330172