

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究 陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)

天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究 王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)

兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究 赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)

不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征 杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)

南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析 王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)

西北干旱区降水中 $\delta^{18}O$ 变化特征及其水汽输送 李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雷宁(711)

海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化 曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)

大辽河口痕量元素砷的河口混合行为 简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)

渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价 徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)

青岛近岸表层海水中PAHs的分布特征及物源初步解析 李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)

广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降 孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)

上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别 董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)

溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用 王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)

地下水污染风险评估中特征污染物量化方法探讨 王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)

用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究 高滢滢,张薛,赵璇,赵刚(777)

菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响 邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)

南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响 胡和兵,刘红玉,郝敬锋,安静(794)

上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征 王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)

不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化 何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)

新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究 何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)

改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制 李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)

卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究 江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)

芽孢杆菌B1胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究 李蕾,赵玲,尹平河(838)

底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究 储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)

新型无极准分子光源深度处理水相中含N-杂环化合物 叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)

La/Ce掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究 郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)

DTT对三苯基甲烷染料脱色的研究 潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)

pH及络合剂对亚铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究 张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)

臭氧降解高浓度腐殖酸动力学 郑可,周少奇,杨梅梅(879)

采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制 李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)

活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系 李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)

不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究 周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)

颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响 李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)

氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较 郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)

生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响 朱海凤,周立祥,王电站(916)

2种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物研究 钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锬(922)

微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响 范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)

干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征 贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)

密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究 王淑芳,王效科,欧阳志云(946)

外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响 莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)

低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用 姚佳佳,康福星,高彦征(958)

液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响 吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)

基于PPI的土地利用优化研究 武晓峰,李婷(971)

若尔盖高原湿地藻类多样性研究 陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)

3种杀真菌剂对AM真菌侵染和黄芩生长的影响 贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)

崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征 郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)

厌氧条件下2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解 卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)

重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响 熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)

有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究 林玉珍,曾光明,张娉,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)

高效木薯渣分解复合菌群RXS的构建及其发酵特性研究 何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)

四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征 童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)

上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究 陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刘,孔垂雪(1033)

《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)

臭氧降解高浓度腐殖酸动力学

郑可¹, 周少奇^{1,2*}, 杨梅梅¹

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采用臭氧氧化法降解高浓度腐殖酸废水, 并研究了臭氧对腐殖酸的降解动力学, 考察了臭氧投量、初始腐殖酸浓度、初始 pH 和反应温度对臭氧降解高浓度腐殖酸废水的影响. 结果表明, 在臭氧投量为 $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 初始腐殖酸浓度为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH = 8.0, 反应温度为 303 K, 反应 30 min 的条件下, 腐殖酸的去除率达到 89.04%. 在臭氧投量为 $1.52 \sim 6.01 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 初始腐殖酸浓度为 $250 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 2.0 ~ 10.0, 反应温度在 283 ~ 323 K 的范围内, 臭氧降解腐殖酸符合拟一级动力学模型, 通过对实验数据拟合, 得到反应动力学方程, 反应活化能较低 ($E_a = 1.30 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), 并且模型计算数值与实际数据吻合良好 (平均相对误差为 7.62%).

关键词: 臭氧; 腐殖酸; 动力学; 氧化; 羟基自由基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-0879-06

Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances

ZHENG Ke¹, ZHOU Shao-qi^{1,2}, YANG Mei-mei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Humic substance oxidation (HS) degradation by ozone was kinetically investigated. The effects of O_3 dosage, initial pH, temperature and initial concentration of HS were studied. Under the conditions of $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ozone dosage, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ initial HS, 8.0 initial pH and 303 K temperature, the removal efficiencies of HS achieved 89.04% at 30 min. The empirical kinetic equation of ozonation degradation for landfill leachate under the conditions of $1.52 \sim 6.01 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ozone dosage, $250 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ initial HS, 2.0 ~ 10.0 initial pH, 283 ~ 323 K temperature fitted well with the experimental data (average relative error is 7.62%), with low activation energy $E_a = 1.43 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key words: ozone; humic substances; kinetics; oxidation; hydroxyl radical

腐殖酸 (humic substances, HS) 是一类大分子难生化降解有机物, 其结构组成十分复杂^[1-3]. 腐殖酸能够在消毒过程中和含氯消毒剂反应生成具有“三致效应”的消毒副产物; 并且腐殖酸还能与重金属离子络合, 增强其生物毒性; 此外, 腐殖酸还是引起水体色度的重要物质^[1, 4-9]. 虽然对于腐殖酸的去除研究属于水处理领域当前的热点问题, 但大多数研究集中于低浓度腐殖酸的去除, 对于高浓度腐殖酸的去除研究鲜有报道^[10-12]. 而随着我国经济不断发展, 膜处理等深度处理技术开始广泛应用于垃圾渗滤的深度处理, 其截留浓缩液中含有浓度极高的腐殖酸类物质, 已经成为水处理领域的难点问题^[5, 13].

臭氧氧化法作为一种高效的高级氧化技术, 在去除废水中的难生化处理有机物方面有广泛的应用, 能够有效地处理高色度、高浓度、难生化处理的有机废水^[14-20]. 本研究通过臭氧氧化法对高浓度腐殖酸废水降解, 分析了臭氧氧化过程中的主要因素

对降解效果的影响, 并建立了臭氧氧化法降解高浓度腐殖酸废水的降解动力学方程, 以期臭氧氧化技术在处理高浓度腐殖酸废水的应用提供理论参考和设计依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

称取一定量腐殖酸 (上海巨枫化学科技有限公司) 加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液溶解后调节 pH 为 9.0, 得到溶解态腐殖酸储备液. 实验水样浓度根据前期对广州市某卫生填埋场经生化处理后经反渗透截留的浓缩垃圾渗滤液中腐殖酸浓度为 $470 \sim 960 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 本研究腐殖酸浓度选择为 $250 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21].

收稿日期: 2011-04-30; 修订日期: 2011-05-31

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2008BAE64B05); 广州市重大科技项目 (2008DLB2080500)

作者简介: 郑可 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: easonzk@126.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

1.2 实验方法

取 250 mL 实验水样置于 500 mL 密闭容器中,调节实验所需的初始 pH,并以恒温水浴控制所需温度;采用纯氧为气源,以臭氧发生器(OZ-15G,广州三晟)产生臭氧,将生成的臭氧通入反应器进行曝气.到达预定时间后取样置于 50℃ 水浴去除残余 O_3 ,取出待冷却至室温后进行分析测定.

1.3 分析方法

本研究采用 UV_{254} 表征腐殖酸的相对含量,通过 UV_{254} 的变化来反映实验水样中腐殖酸的降解程度^[6,10,22]. UV_{254} 采用紫外可见分光光度计测定(UV-2800A,上海 Unico);臭氧浓度采用碘量法测定;pH 采用酸碱度计测定(pHS-25C,上海精科).

2 结果与讨论

2.1 臭氧投量对降解的影响

臭氧投量对腐殖酸降解的影响如图 1 所示,腐殖酸的降解效果随臭氧投量的增加而增强;并且随着反应的进行,腐殖酸的浓度不断下降,在反应时间超过 30 min 后,腐殖酸浓度变化明显趋缓.在反应时间为 30 min 时,当臭氧投量从 $1.52 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加至 $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,腐殖酸降解率从 63.48% 上升至 89.04%;这是因为提高臭氧投量能够使水中存在更高浓度的溶解态 O_3 分子以及能够在水中产生能高浓度的 $\cdot\text{OH}$,从而提高降解效果^[17,23].而当臭氧投量从 $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加至 $6.01 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,腐殖酸降解率的增加趋缓,仅从 89.04% 升至 95.75%;这说明当臭氧投量等于 $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,臭氧对腐殖酸的氧化趋近于饱和,继续增加臭氧投量对提升降解效果没有明显作用^[23].

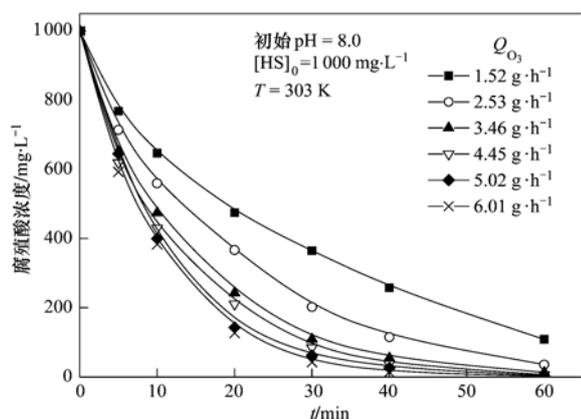


图 1 臭氧投量对腐殖酸降解的影响

Fig. 1 Effect of ozone dosage on degradation of HS

2.2 腐殖酸初始浓度对降解的影响

图 2 表示在不同腐殖酸初始浓度下的降解效果.由图 2 可知,在 $250 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸初始浓度范围内,臭氧对腐殖酸都有较好的去除效果,30 min 去除率都在 89.04% 以上.并且在反应速率随初始浓度的增加而增加;而高初始浓度下的反应速率随时间的减小程度更加明显,这是因为初始浓度越高,反应过程中生成的中间产物以及最终矿化产物 CO_3^{2-} 等 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂浓度也越高,从而对反应产生的抑制作用更加明显^[24].

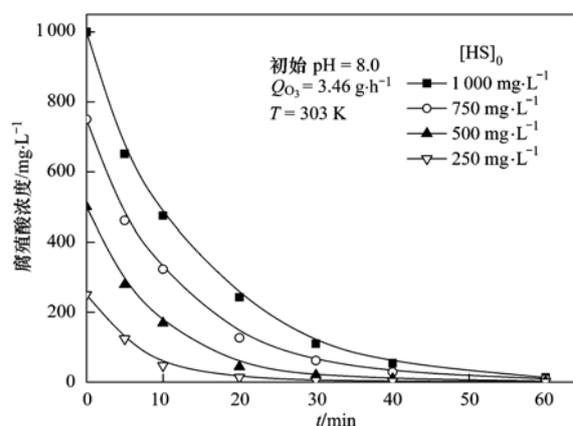


图 2 初始腐殖酸浓度对腐殖酸降解的影响

Fig. 2 Effect of initial HS on degradation of HS

2.3 初始 pH 对降解的影响

图 3 表示初始 pH 在 2.0 ~ 10.0 的范围内臭氧对腐殖酸的降解效果的影响.在初始 pH 在 2.0 ~ 8.0 的范围内,提高初始 pH 对提高降解效果有明显的影 响,30 min 去除率从 74.79% 上升至 89.04%,这是因为 OH^- 能够促进 O_3 在水中产生 $\cdot\text{OH}$,使降解效果提高^[25,26].而当 $\text{pH} > 8.0$ 后继续提高初始 pH 对腐殖酸降解效果的提升趋缓,这是因为 OH^- 的促进效果趋近极限,继续升高 pH 并不能使体系中产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 达到提高降解率的效果^[25].

2.4 反应温度对降解的影响

反应温度对降解效果的影响见图 4.在 283 ~ 313 K 的实验范围内,臭氧对腐殖酸的降解效果随温度的升高而提高,30 min 去除率从 82.95% 上升至 95.41%.提高反应温度一方面能够提高 O_3 分子的平均分子动能,激发其在水中产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 从而提高降解效果;另一方面水中腐殖酸分子的溶解性能更好,更容易与水中的 $\cdot\text{OH}$ 与 O_3 分子发生反应^[27].

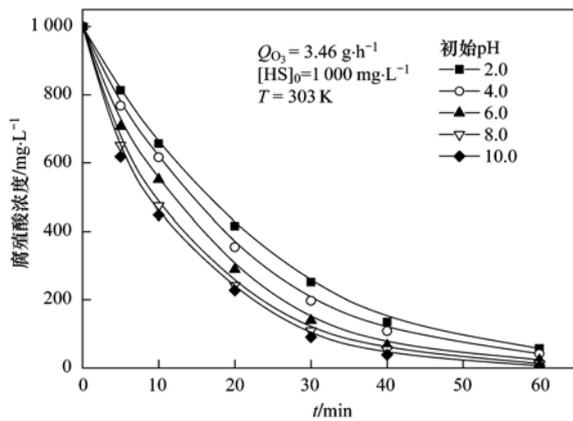


图3 初始 pH 对腐殖酸降解的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on degradation of HS

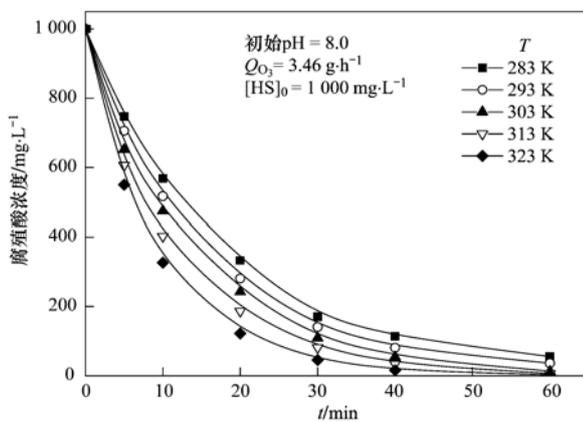


图4 温度对腐殖酸降解的影响

Fig. 4 Effect of temperature on degradation of HS

3 臭氧降解高浓度腐殖酸动力学

3.1 臭氧降解高浓度腐殖酸动力学模型的建立

由于臭氧降解腐殖酸过程中既包含 O_3 分子对腐殖酸的直接氧化; 又包含臭氧激发产生 $\cdot OH$ 对腐殖酸的间接氧化. 故其动力学方程可以用下式表示^[24, 28~30]:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = k_{O_3}[HS]^m[O_3]^a + k_{\cdot OH}[HS]^n[\cdot OH]^b \quad (1)$$

通过拟合本研究实验数据可知, 臭氧氧化高浓度腐殖酸废水对腐殖酸符合拟一级反应动力学. 故可认定腐殖酸反应级数 $m = n = 1$. 故式(1)可转化为^[24]:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = k_{O_3}[HS][O_3]^a + k_{\cdot OH}[HS][\cdot OH]^b \quad (2)$$

反应过程中, 臭氧处于连续曝气状态, 可认定液相臭氧浓度恒定; 并且在臭氧浓度恒定的条件下, 其激发产生的 $\cdot OH$ 浓度也视为恒定, 且 $[O_3]$ 与 $[\cdot OH]$ 存在比例常数^[31, 32]:

$$R_c = [\cdot OH]/[O_3] \quad (3)$$

将式(3)代入式(2):

$$-\frac{d[HS]}{dt} = [k_{O_3}[O_3]^a + k_{\cdot OH}R_c^b[O_3]^b][HS] \quad (4)$$

以表观反应速率常数 k_{obs} 表征臭氧氧化腐殖酸过程中整体去除效果, 故式(4)可进一步简化为:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = k_{obs}[HS] \quad (5)$$

式(5)积分后可得到动力学方程:

$$[HS] = [HS]_0 \exp(-k_{obs}t) \quad (6)$$

根据柯志桥等^[24, 33]的研究, 臭氧氧化过程中, k_{obs} 与臭氧投量、体系初始 pH、反应温度和污染物初始浓度有关, 并由一般化学反应表观动力学模型可知:

$$k_{obs} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) Q_{O_3}^\alpha [OH^-]_0^\gamma [HS]_0^\beta \quad (7)$$

公式(1)~(7)中, A 为指前因子; $[HS]$ 、 $[HS]_0$ 为腐殖酸在 t 时刻浓度和初始浓度, $mg \cdot L^{-1}$; k_{obs} 为表观反应速率常数, min^{-1} ; E_a 为表观反应活化能, $J \cdot mol^{-1}$; Q_{O_3} 为臭氧投量, $g \cdot h^{-1}$; R_c 为液相 O_3 浓度与 $\cdot OH$ 浓度比例常数; R 为气体常数, $8314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T 为反应温度, K ; $[OH^-]_0$ 为初始 OH^- 浓度, $mol \cdot L^{-1}$; a 、 b 、 m 、 n 为反应级数; α 、 β 、 γ 为指数.

3.2 臭氧降解高浓度腐殖酸动力学模型的拟合

(1) k_{obs} 与臭氧投量的拟合

通过对不同臭氧投量下的实验数据进行拟一级动力学方程拟合, 得到不同臭氧投量下的 k_{obs} , 具体数值见表 1. 对 $\ln k_{obs} - \ln Q_{O_3}$ 作线性回归 (见图 5), 得到回归方程: $\ln k_{obs} = 0.7437 \ln Q_{O_3} - 3.5857$, $r^2 = 0.9860$; 即 $\alpha = 0.7437$.

表 1 不同臭氧投量下的拟一级动力学拟合

$Q_{O_3}/g \cdot h^{-1}$	k_{obs}/min^{-1}	r_i^2
1.52	0.0369	0.9859
2.53	0.0549	0.9951
3.56	0.0750	0.9978
4.46	0.0845	0.9974
5.02	0.0920	0.9995
6.01	0.1006	0.9994

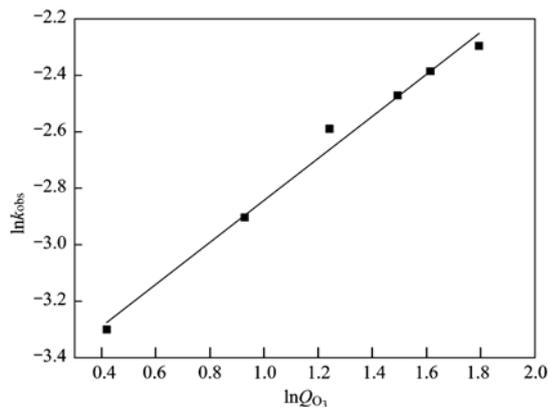
图 5 $\ln k_{\text{obs}} - \ln Q_{\text{O}_3}$ 线性回归Fig. 5 Linear fitting of $\ln k_{\text{obs}}$ and $\ln Q_{\text{O}_3}$ (2) k_{obs} 与腐殖酸初始浓度的拟合

表 2 列出了在不同初始腐殖酸浓度下拟合得到的 k_{obs} . 对 $\ln k_{\text{obs}} - \ln [\text{HS}]_0$ 作线性回归 (见图 6), 得到回归方程: $\ln k_{\text{obs}} = -0.5086 \ln [\text{HS}]_0 - 0.9402$, $r^2 = 0.9885$; 所以 $\beta = -0.5086$, 初始腐殖酸浓度与 k_{obs} 呈负相关, 这符合一般反应规律.

表 2 不同初始腐殖酸浓度下的拟一级动力学拟合

Table 2 Fitting first order kinetic under different initial HS

$[\text{HS}]_0 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$	r_i^2
1 000	0.075 0	0.997 8
750	0.088 0	0.998 3
500	0.112 9	0.999 0
250	0.151 6	0.997 7

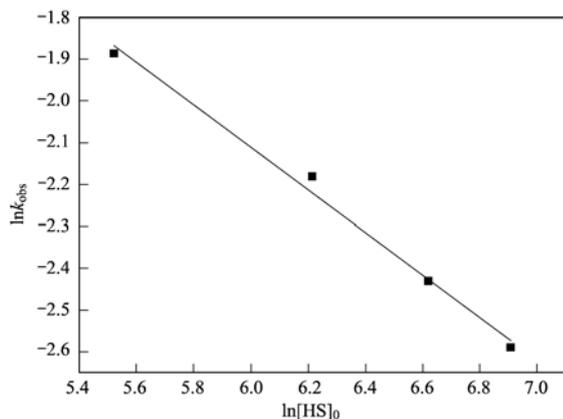
图 6 $\ln k_{\text{obs}} - \ln [\text{HS}]_0$ 线性回归Fig. 6 Linear fitting of $\ln k_{\text{obs}}$ and $\ln [\text{HS}]_0$ (3) k_{obs} 与初始 pH 的拟合

表 3 列出了在不同初始 pH 下拟合得到的 k_{obs} . 对 $\ln k_{\text{obs}} - \ln [\text{OH}^-]_0$ 作线性回归 (见图 7), 得到回归方程: $\ln k_{\text{obs}} = 0.0335 \ln [\text{OH}^-]_0 - 2.1644$, $r^2 = 0.9806$; 所以 $\gamma = 0.0335$.

表 3 不同初始 pH 下的拟一级动力学拟合

Table 3 Fitting first order kinetic under different initial pH

初始 pH	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$	r_i^2
2.0	0.045 1	0.997 8
4.0	0.052 2	0.998 8
6.0	0.063 4	0.998 5
8.0	0.075 0	0.997 8
10.0	0.081 4	0.995 9

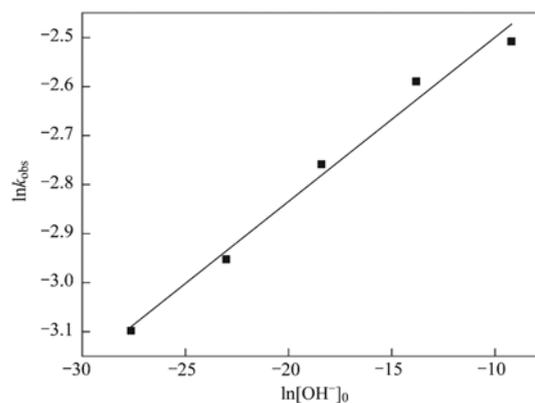
图 7 $\ln k_{\text{obs}} - \ln [\text{OH}^-]_0$ 线性回归Fig. 7 Linear fitting of $\ln k_{\text{obs}}$ and $\ln [\text{OH}^-]_0$ (4) k_{obs} 与反应温度的拟合

表 4 列出了在不同反应温度下拟合得到的 k_{obs} . 对 $\ln k_{\text{obs}} - 1/T$ 作线性回归 (见图 7), 得到回归方程: $\ln k_{\text{obs}} = -1561.11/T + 2.6051$, $r^2 = 0.9764$; 即 $-E_a/R = -1561.11$, 所以 $E_a = 1.30 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

表 4 不同反应温度下的拟一级动力学拟合

Table 4 Fitting first order kinetic under different temperature

T/K	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	r_i^2
283	0.056 2	0.998 9
293	0.065 1	0.999 1
303	0.075 0	0.997 8
313	0.090 2	0.997 8
323	0.112 5	0.998 9

通过各条件下实验数据, 算得指前因子 A 的平均值为 265.01. 将以上拟合结果代入式(6)和式(7)得到臭氧降解高浓度腐殖酸动力学方程 [如式(8)和式(9)].

通过对实验范围所有实验数据与式(9)的计算结果进行比较, 实验数据与理论计算数值平均相对误差为 7.62%, 并通过对臭氧降解反渗透浓缩渗滤液中的腐殖酸数据进行比较, 其相对平均误差为 16.83%; 说明该动力学方程能够较好地说明臭氧降解高浓度腐殖酸废水的过程.

$$k_{\text{obs}} = -265.01 \exp\left(\frac{-1.30 \times 10^4}{RT}\right) Q_{\text{O}_3}^{0.7437} [\text{OH}^-]_0^{0.0335} [\text{HS}]_0^{-0.5086} \quad (8)$$

$$[\text{HS}] = [\text{HS}]_0 \left[-265.01 \exp\left(\frac{-1.30 \times 10^4}{RT}\right) Q_{\text{O}_3}^{0.7437} [\text{OH}^-]_0^{0.0335} [\text{HS}]_0^{-0.5086} t \right] \quad (9)$$

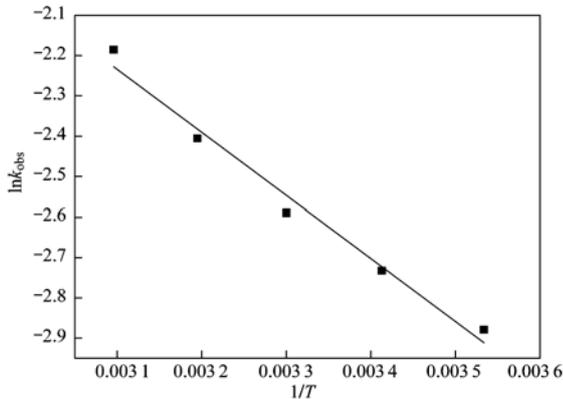


图8 $\ln k_{\text{obs}}-1/T$ 线性回归

Fig. 8 Linear fitting of $\ln k_{\text{obs}}$ and $1/T$

4 结论

(1) 臭氧氧化法能够有效地降解高浓度腐殖酸废水; 在臭氧投量为 $3.46 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 、初始腐殖酸浓度为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 8.0、反应温度为 303 K 条件下, 反应 30 min 对腐殖酸去除率可以达到 89.04%。

(2) 臭氧降解高浓度腐殖酸废水的活化能较低 ($E_a = 1.30 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), 说明臭氧法降解高浓度腐殖酸废水比较容易进行。

(3) 在 pH 为 2.0 ~ 10.0, 臭氧投量为 $1.52 \sim 6.10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 反应温度为 283 ~ 323 K, 腐殖酸为 $250 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 臭氧氧化降解浓缩液符合以下表观动力学模型, 且模型值与实际值吻合良好, 平均相对误差为 7.62%。

参考文献:

- [1] Helal A A, Murad G A, Helal A A. Characterization of different humic materials by various analytical techniques[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, **4**(1): 51-54.
- [2] Chai X L, Shimaoka T, Cao X Y, *et al.* Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill[J]. Chemosphere, 2007, **69**(9): 1446-1453.
- [3] Sutzkover-Gutman I, Hasson D, Semiat R. Humic substances fouling in ultrafiltration processes[J]. Desalination, 2010, **261**(3): 218-231.
- [4] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸、膨润土的相互作用研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 223-229.
- [5] Zhang L, Li A M, Lu Y F, *et al.* Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration[J]. Waste Management, 2009, **29**(3): 1035-1040.
- [6] 吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2085-2091.
- [7] Yang Y, Shu L, Wang X L, *et al.* Impact of de-ashing humic Acid and humin on organic matter structural properties and sorption mechanisms of phenanthrene[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(9): 3996-4002.
- [8] Ngh W S W, Fatinathan S, Yosop N A. Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan- H_2SO_4 beads[J]. Desalination, 2011, **272**(1-3): 293-300.
- [9] 于春艳, 赵慧敏, 陈硕, 等. 水体中腐殖酸与 Fe(III) 的络合物对 2, 4-D 光降解的作用[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 379-384.
- [10] 杨敏, 鲍治宇, 董延茂, 等. $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ 光催化去除水中腐殖酸[J]. 环境化学, 2010, **29**(6): 1038-1042.
- [11] 潘留明, 季民, 王秀朵, 等. TiO_2 纳米管/UV/ O_3 对腐殖酸的降解动力学[J]. 化工学报, 2009, **60**(9): 2215-2220.
- [12] 柳欢欢, 柯玉娟, 陈泉源, 等. 活性炭负载纳米 TiO_2 对腐殖酸光催化降解动力学[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(9): 1923-1931.
- [13] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. 响应面法优化 Fenton 处理难降解反渗滤液浓缩液[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(11): 2494-2498.
- [14] Dong X Y, Meng J W, Yang B, *et al.* Experimental studies on ozonation of ethylenethiourea [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(1): 65-69.
- [15] 缪恒锋, 周勤, 王志良, 等. 微囊藻毒素-RR 的臭氧降解研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(5): 1239-1245.
- [16] 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.
- [17] Volk C, Roche P, Joret J C, *et al.* Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution[J]. Water Research, 1997, **31**(3): 650-656.
- [18] Cortez S, Teixeira P, Oliveira R, *et al.* Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **182**(1-3): 730-734.
- [19] Valdes H, Zaror C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach[J]. Chemosphere, 2006, **65**(7): 1131-1136.
- [20] Gotvajn A Ž, Derco J, Tišler T, *et al.* Removal of organics from different types of landfill leachate by ozonation [J]. Water Science and Technology, 2009, **60**(3): 597-603.
- [21] 吴彦瑜, 周少奇, 覃芳慧, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中腐殖质的氧化/混凝作用[J]. 化工学报, 2009, **60**(10):

- 2609-2613.
- [22] Yang J K, Lee S M. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(10): 1677-1684.
- [23] Huber M M, Canonica S, Park G Y, *et al.* Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(5): 1016-1024.
- [24] 何志桥, 宋爽, 杨岳平, 等. 臭氧法降解水中氟苯的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, **21**(2): 298-303.
- [25] Catalkaya E C, Kargi F. Degradation and mineralization of simazine in aqueous solution by Ozone/Hydrogen Peroxide advanced oxidation[J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 2009, **135**(12): 1357-1364.
- [26] Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, *et al.* Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140**(1-2): 316-324.
- [27] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, *et al.* Influencing mechanism of temperature on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 1119-1125.
- [28] 黎雷, 高乃云, 殷娣娣, 等. 一种改进的高级氧化工艺降解微囊藻毒素动力学模型[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1050-1054.
- [29] Zhao W, Liu F, Yang Y, *et al.* Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: kinetics and modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **187**(1-3): 526-533.
- [30] Chu W, Ma C W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics[J]. *Water Research*, 2000, **34**(12): 3153-3160.
- [31] 张可佳, 高乃云, 殷娣娣, 等. 臭氧氧化降解微囊藻毒素-LR的动力学研究[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, **37**(7): 919-924.
- [32] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [33] 何志桥, 宋爽, 周华敏, 等. 臭氧/超声联合降解水中对氨基苯酚的动力学[J]. *化工学报*, 2006, **57**(12): 2964-2969.

CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-pei, <i>et al.</i> (673)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> (679)
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> (687)
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> (694)
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (701)
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> (711)
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (720)
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> (727)
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (732)
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (741)
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> (746)
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> (754)
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (771)
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (777)
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (782)
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (794)
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> (802)
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (810)
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (817)
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> (825)
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> (832)
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i>	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he (838)
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (844)
New-Type Electrodeless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> (849)
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (857)
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> (866)
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (871)
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei (879)
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> (885)
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> (889)
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (896)
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> (903)
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> (910)
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan (916)
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> (922)
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> (932)
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> (938)
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun (946)
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> (952)
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng (958)
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> (965)
Study on the Land Use Optimization Based on PPI	WU Xiao-feng, LI Ting (971)
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> (979)
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> (987)
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> (992)
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> (1000)
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (1008)
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (1015)
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> (1020)
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> (1028)
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> (1033)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年3月15日 33卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行