

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 姜广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果

李新, 刘勇弟*, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 采用 UV/H₂O₂ 高级氧化法对印染废水生化出水的处理进行研究, 探讨了不同反应时间、H₂O₂ 投加量、反应初始 pH 值等因素对 UV₂₅₄, ADMI_{7.6}、DOC 和 COD 去除效果的影响。结果表明, 以 UV₂₅₄、ADMI_{7.6}、DOC 和 COD 的去除率为筛选依据, 确定出最佳参数组合为: 反应初始 pH 值为原水 pH 7.4~8.1, H₂O₂ 投加量为 4.5 mmol·L⁻¹, 紫外光照射时间为 50 min, 在最佳处理条件下, UV₂₅₄、ADMI_{7.6}、DOC 和 COD 的去除率分别达到 77%、94%、40% 和 69%。通过 XAD-8/XAD-4 吸附树脂联用技术将印染废水生化出水中溶解性有机物分为疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水物质及亲水物质 4 类有机物, 研究了 UV/H₂O₂ 氧化工艺对生化出水中各种有机物及色度的去除效果。实验结果表明, 对于该印染废水的生化出水, 疏水性物质是引起色度的主要物质, 所占比例以 ADMI_{7.6} 表征时为 92%, 其中以非酸疏水物质的贡献最大, 达到 53%。UV/H₂O₂ 高级氧化法处理此水样中的弱疏水性有机物、疏水酸和非酸疏水物质均有较好的处理效果, 对亲水性有机物的处理效果较差。实验表明, 相对分子质量 > 10 000 的大分子有机物对 DOC 和 ADMI_{7.6} 的去除贡献较大, 对 UV₂₅₄ 的去除贡献接近一半。

关键词: 印染废水生化出水; UV/H₂O₂ 高级氧化法; 树脂分离; 相对分子质量分布

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)08-2728-07

Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H₂O₂ Process

LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, XU Hong-yong, QIAN Fei-yue, LI Xin-jue, LI Mu

(College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The pretreatment of bio-treated effluent of dye wastewater by UV/H₂O₂ process was studied. The influencing factors, such as H₂O₂ dosage, reaction time and pH values were evaluated for the removal efficiency of UV₂₅₄, ADMI_{7.6}, DOC and COD of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. The experimental results showed that, the optimal conditions determined were as follows: initial pH 7.4~8.1, H₂O₂ dosage 4.5 mmol·L⁻¹ and UV irradiation time of 50 min. Under the optimal conditions, UV₂₅₄, ADMI_{7.6}, DOC and COD removal rate could reach 77%, 94%, 40% and 69%. Removal effects of four different DOM fractions, hydrophobic acids, non-acid hydrophobics, tansphilics and hydrophilics separated by XAD-8 and XAD-4 resins. The experimental results show that: hydrophobic material was the main substance causing color, when it was characterized by ADMI_{7.6}, the proportion could reach 92%, of which 53% was non-acid hydrophobics. It indicated that removal efficiencies of tansphilics, hydrophobic acids and non-acid hydrophobics were high through UV/H₂O₂ process, while hydrophilics' efficiencies were lower. The experimental results showed that organic molecules with molecular weight over 10 000 contributed greatly to UV₂₅₄, ADMI_{7.6} and DOC removal rate.

Key words: bio-treated effluent of dye wastewater; UV/H₂O₂ process; resin separation; molecular weight distribution

长期以来, 印染废水一直是较难处理的工业废水^[1,2], 且回用率很低, 仅为 7%, 而回用于生产的则更少。传统处理方法难以使印染废水生化出水的色度达到回用于生产的要求, 这成为印染废水处理的一大难题^[3]。开展对印染废水生化出水的深度处理研究, 将会为解决这一难题并为印染废水的回用奠定基础。

高级氧化技术被广泛应用于处理难降解的工业废水, 过氧化氢作为一种强氧化剂, 已经被应用于处理废水中无机和有机污染物。然而仅使用 H₂O₂ 作为氧化剂, 不能将难降解污染物有效地分解, 因为此时氧化速度很低^[4]。采用 UV/H₂O₂ 联用工艺, 能产生

氧化性极强的·OH, 从而能有效地分解一些单独使用 H₂O₂ 不能分离的有机物。一般认为 UV/H₂O₂ 的反应机制是: 1 分子的 H₂O₂ 首先在紫外光的照射下产生 2 分子的·OH, 然后·OH 与有机物作用并使其分解^[5]。而目前关于 UV/H₂O₂ 氧化法的研究针对的大多都是有机物总量或不同分子量有机物去除效果的研究^[6], 对废水中具有不同物化性质的分类有机物

收稿日期: 2011-10-10; 修订日期: 2012-03-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)重点项目(2009AA063904)

作者简介: 李新(1986~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制技术研究工作, E-mail: wangchuan1227@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: ydliu@ecust.edu.cn

的处理效果的研究很少^[7,8].

本研究以印染废水生化出水中的溶解性有机物为对象,通过树脂分离技术将印染废水生化出水中的有机物进行分离分类,分成疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水物质及亲水物质 4 类有机物,采用超滤法测定水样的相对分子质量分布,分析了 UV/H₂O₂ 氧化法对印染废水生化出水中 4 类有机物的去除效果及水样中不同相对分子质量大小有机物的去除

特性.

1 材料与方法

1.1 水样来源

实验水样取自昆山市某工业园区印染废水生化出水,以下将用 0.45 μm 滤膜过滤后的印染废水生化出水简称为原水,实验期间其水质参数如表 1 所示.

表 1 原水水质
Table 1 Raw water quality

pH	COD/mg·L ⁻¹	DOC/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	ADMI _{7.6}	稀释倍数
7.4~8.1	43~50	20.80~22.28	0.777 6~0.847	290~298	45~49

1.2 分析指标和方法

(1)UV₂₅₄ 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后调节 pH 为 2.0±0.1,用 1 cm 光程石英比色皿测 254 nm 波长下的紫外吸光度(尤尼柯(上海)仪器有限公司 UV2802 型紫外-可见分光光度计).

(2)DOC 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 DOC 值(德国元素分析系统公司 liqui TOC 测定仪).

(3)pH 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 pH 值(赛多利斯 PB-10 酸度计).

(4)色度 参照文献[9]中稀释倍数法的步骤进行测定.由于稀释倍数法有很大的人为误差,所以本实验中选用可以较精确测量色度的 ADMI_{7.6}来表征水样的色度. ADMI_{7.6}:调节 pH 为 7.6±0.1 用 5 cm 光程玻璃比色皿测定(哈希公司 DR/4000U 型可见分光光度计).

(5)有机物分离方法 参照文献[10,11]的方法,采用 XAD-8(罗门哈斯公司)和 XAD-4(上海华震科技有限公司)吸附树脂联用技术将水中溶解性有机物分为疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水物质及亲水物质 4 类有机物.

(6)COD HACH 密封消解法^[12]测定水样精处理后的化学需氧量(DRB200 型 HACH 数字消解器,美国 HACH 公司).

(7)H₂O₂ 以钛盐光度法^[13~16]测定 UV/H₂O₂ 高级氧化过程中的 H₂O₂ 含量,从而对 COD 的测定进行校正.

(8)紫外灯 飞利浦紫外灯,14 W(上海壹图电子科技有限公司).

1.3 实验方法

实验采用自制的圆筒式反应器,容积为 1.5 L,

紫外灯管(14 W)位于反应器中央,外层套有石英管,可以保证良好的透光率,反应器外壁为有机玻璃,置于磁力搅拌器上,120 r·min⁻¹,外周加挡板并内覆铝箔反光,既可以防止其它光线进入,又可以防止紫外线外泄,装置如图 1 所示.

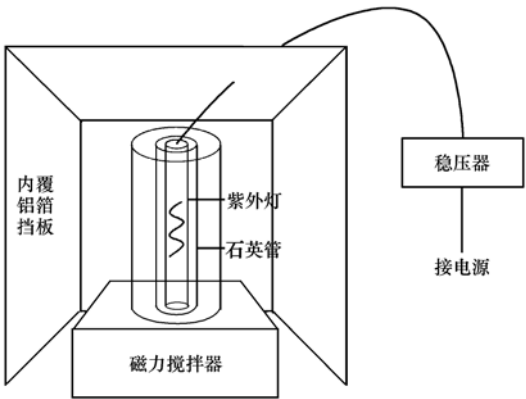


图 1 反应装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of reaction setup

将原水置于反应器中,投加一定量的浓度为 1 mol·L⁻¹的 H₂O₂ 溶液,开启磁力搅拌器,充分混匀后,开启紫外灯,反应开始计时,按一定的时间间隔取样,测定 DOC、UV₂₅₄ 和色度.

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系处理效果的比较

图 2 给出了单独投加 c(H₂O₂)4.5 mmol·L⁻¹、单独紫外光照、投加 c(H₂O₂)4.5 mmol·L⁻¹ + 紫外光照 3 种情况下,印染废水生化出水 ADMI_{7.6}、COD、UV₂₅₄、DOC 的去除率.

图 2(a)表明,单独投加 H₂O₂对印染废水生化出水的色度去除效果很差,随着反应时间的延长,效果

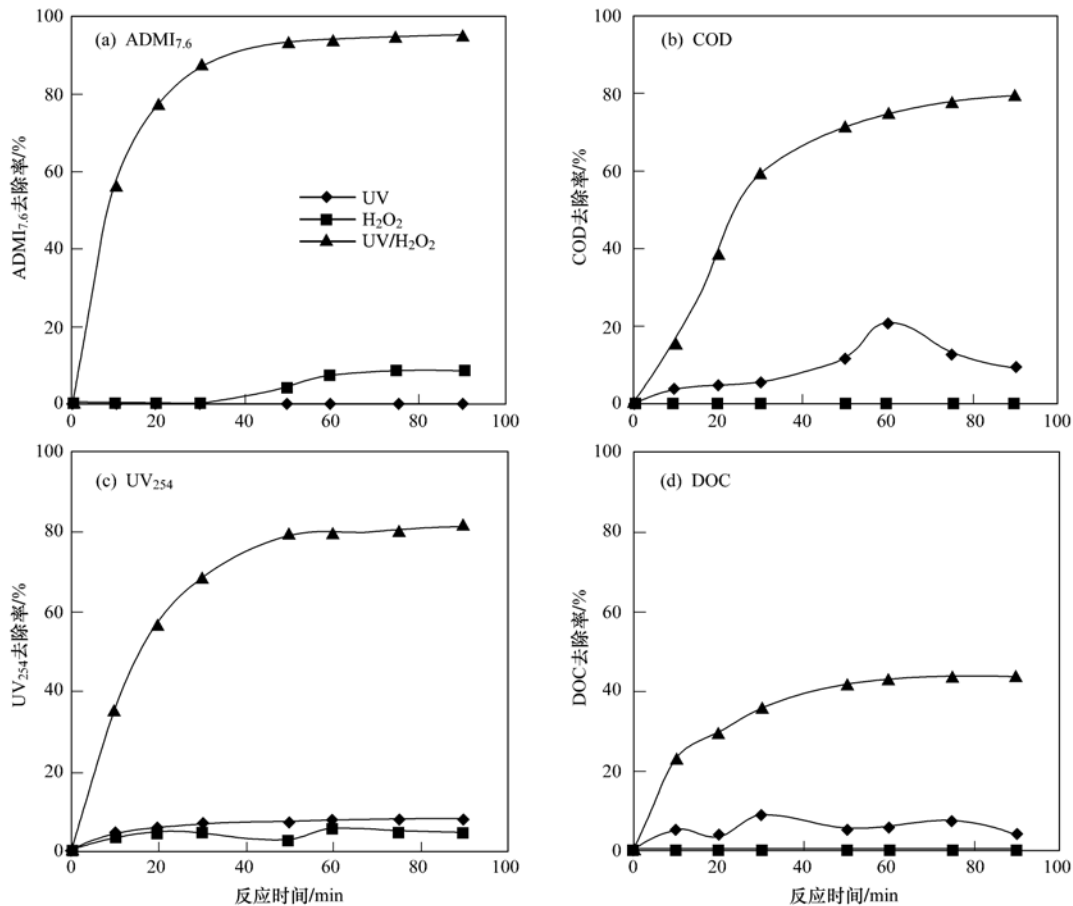


图2 不同反应体系对印染废水生化出水 $ADM_{17.6}$ 、COD、 UV_{254} 和DOC的去除率

Fig. 2 Comparison of removal efficiency of $ADM_{17.6}$, COD, UV_{254} and DOC in different systems

略有增加,90 min时,去除率仅为9%;单独紫外光照对印染废水生化出水的色度几乎没有去除效果;而采用UV/ H_2O_2 反应系统时,色度的去除效果显著提高,并随着反应时间的延长持续增加,最高可达到96%。

图2(b)表明,单独投加 H_2O_2 对印染废水生化出水的COD几乎没有去除效果;单独紫外光照时COD的去除率也很小,最高值仅有21%;而采用UV/ H_2O_2 反应体系时,COD的去除率显著提高,并随着反应时间的延长持续增加,90 min可达81%。在单独紫外光照时,60 min以后COD的去除率反而降低,可能是由于印染废水中某些难被氧化的物质被紫外光解成为能够被氧化的物质,从而增加了水样的COD值。

从图2(c)和图2(d)分别可以看出,单独投加 H_2O_2 和单独紫外光照对印染废水生化出水的 UV_{254} 、DOC的去除效果均不理想,而UV/ H_2O_2 反应体系对印染废水生化出水的 UV_{254} 和DOC均有较好的去除效果,去除率随着反应时间的延长持续增加。

上述实验结果表明, H_2O_2 在紫外光照射下产生的 $\cdot OH$ 可以显著增加印染废水生化出水中有机物的去除率及色度的去除,因此UV/ H_2O_2 体系是印染废水生化出水中有机污染物降解的有效方法。

2.2 H_2O_2 投加量对UV/ H_2O_2 氧化处理效果的影响

向印染废水生化出水中分别投加不同剂量的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液,紫外光照射不同时间时, $ADM_{17.6}$ 、 UV_{254} 和DOC的去除效果分别如图3所示。

从图3可以看出,当紫外光照射时间相同时,随着 H_2O_2 投加量的增加,印染废水生化出水 $ADM_{17.6}$ 、 UV_{254} 和DOC的去除率逐渐增加;同时可以看出,当 H_2O_2 投加量相同时, $ADM_{17.6}$ 、 UV_{254} 和DOC的去除率随紫外光照射时间的增加逐渐增加,当紫外光照射时间达到50 min时, $ADM_{17.6}$ 、 UV_{254} 和DOC的去除率趋于稳定。

图3(a)表明, H_2O_2 投加量达到 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前, $ADM_{17.6}$ 去除率随 H_2O_2 投加量的增加快速增加,当 H_2O_2 投加量超过 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, $ADM_{17.6}$ 去除率

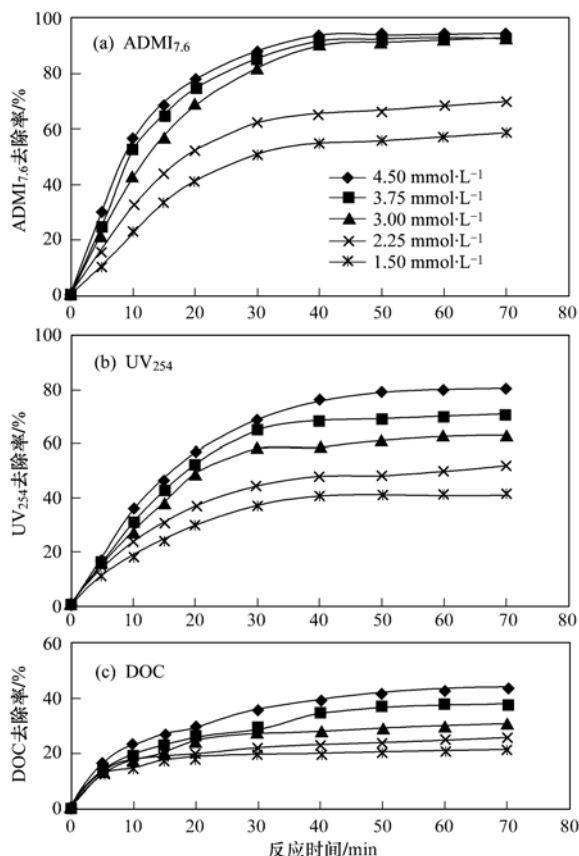


图3 H₂O₂投加量对印染废水生化出水 ADMI_{7.6}、UV₂₅₄和 DOC 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of the H₂O₂ dosage on ADMI_{7.6}, UV₂₅₄ and DOC removal efficiency

的增加趋势明显减慢,这是因为H₂O₂浓度过高时,过量的H₂O₂会消耗·OH^[17,18]. 溶液中过量的H₂O₂也会与·OH反应生成过氧化羟基自由基,而过氧化羟基自由基的氧化性能相对于·OH较弱^[19],因此过高的H₂O₂投加量并未使 ADMI_{7.6}去除率呈线性增加,确定最佳H₂O₂投加量会大大降低实际处理成本,提高其利用效率,结合处理目标,选择H₂O₂投加量为3~4.5 mmol·L⁻¹.

2.3 反应的初始 pH 对 UV/H₂O₂ 氧化处理效果的影响

取5份等量的印染废水生化出水,调节初始 pH 分别为3、5、7、9、11,当H₂O₂的投加量均为3 mmol·L⁻¹时,紫外光照射30 min后, ADMI_{7.6}、UV₂₅₄和 DOC 的去除率如图4所示。

通常,中性或弱酸性的条件下有利于有机物的降解,因为碱性条件下会消耗H₂O₂,强酸性条件下,自由基·OH因被H⁺捕获而造成无效损耗. 图4表明,反应的初始 pH 对该印染废水生化出水的处理

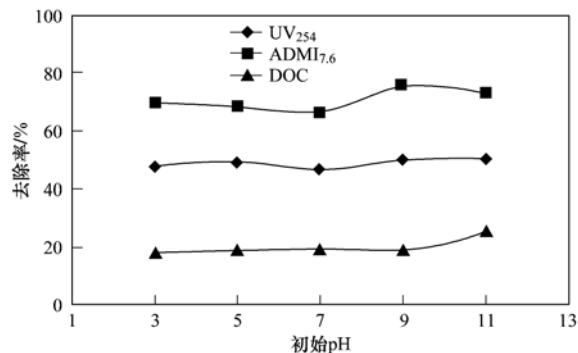


图4 反应初始 pH 对印染废水生化出水去除效果的影响

Fig. 4 Effect of the initial pH on UV₂₅₄, ADMI_{7.6} and DOC removal efficiency

效果并无明显影响,综合考虑实际工程中的操作难度及运行成本,采用UV/H₂O₂氧化处理该印染废水生化出水时,无需调节反应初始 pH.

2.4 UV/H₂O₂ 氧化处理对不同种类有机物的去除效果

根据处理目标,结合以上实验结果,选择达到处理目标 (ADMI_{7.6} < 70、COD < 50 mg·L⁻¹) 的2组UV/H₂O₂氧化处理条件,分别为条件1:H₂O₂的投加量为3 mmol·L⁻¹,紫外光照射时间为30 min;条件2:H₂O₂的投加量为4.5 mmol·L⁻¹,紫外光照射时间为20 min. 对这2种条件下处理后的水样及生化出水进行树脂分离,结果见图5.

图5(a)表明,以UV₂₅₄为指标时,疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水有机物和亲水性有机物4类有机物,在条件1的UV/H₂O₂氧化处理后的去除率分别达到了63%、40%、89%及9%;在条件2的UV/H₂O₂氧化处理后的去除率分别达到了48%、42%、84%及9%. 这说明UV/H₂O₂氧化处理的去除效果以UV₂₅₄为表征时对4类有机物的处理效果顺序由大到小依次为:弱疏水性有机物,疏水酸,非酸疏水物质,亲水性有机物.

图5(b)表明,以ADMI_{7.6}为指标时,疏水酸、非酸疏水物质、弱疏水有机物和亲水性有机物,在条件1的UV/H₂O₂氧化处理后的去除率分别达到了80%、69%、80%及11%;在条件2的UV/H₂O₂氧化处理后的去除率分别达到了69%、55%、90%及8%. 这说明UV/H₂O₂氧化处理的去除效果以ADMI_{7.6}为表征时对4类有机物的处理效果顺序由大到小依次为:弱疏水性有机物、疏水酸、非酸疏水物质、亲水性有机物.

图5(c)表明,以DOC为指标时,疏水酸、非酸疏

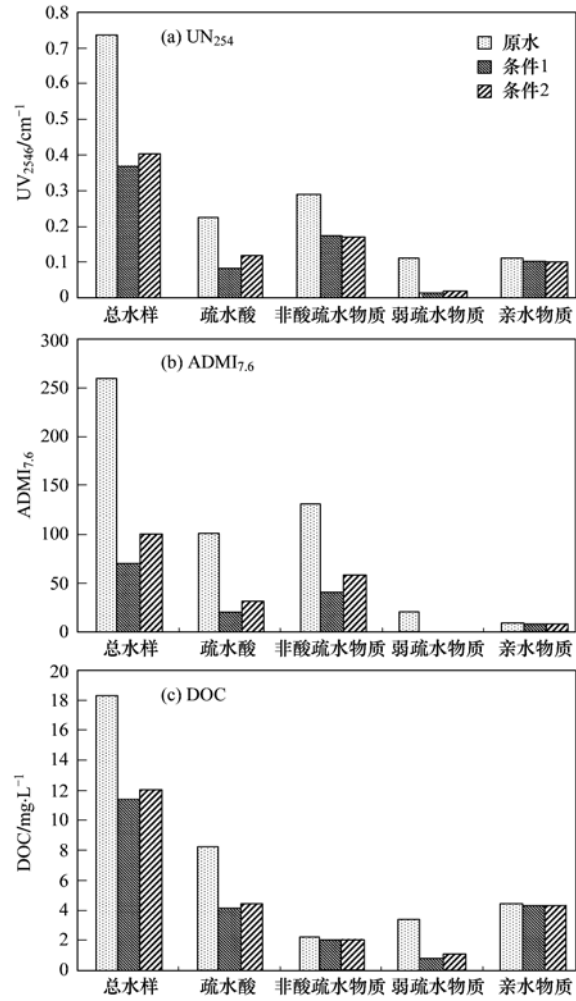


图5 不同种类有机物在 UV/H_2O_2 氧化处理中 UV_{254} 、 $ADMI_{7.6}$ 和 DOC 的去除效果

Fig. 5 UV_{254} , $ADMI_{7.6}$ and DOC removal efficiency in the secondary effluent through UV/H_2O_2 process

水物质、弱疏水有机物和亲水性有机物,在条件1的 UV/H_2O_2 氧化处理后的去除率分别达到了49%、8%、75%及3%;在条件2的 UV/H_2O_2 氧化处理后的去除率分别达到了46%、6%、68%及2%.这说明 UV/H_2O_2 氧化处理的去除效果以 DOC 为表征时对4类有机物的处理效果顺序由大到小依次为:弱疏水性有机物、疏水酸、非酸疏水物质和亲水性有机物.

2.5 相对分子质量分布

对条件1和条件2的 UV/H_2O_2 氧化处理后的水样及原水进行相对分子质量分布的测定,结果见图6.

图6(a)表明,相对分子质量在 $(4 \sim 10) \times 10^3$ 范围内的有机物对 UV_{254} 的贡献为12%,其余各区间范围内的有机物对 UV_{254} 的贡献均在22%左右, UV/H_2O_2 氧化处理后,各区间范围内的有机物对

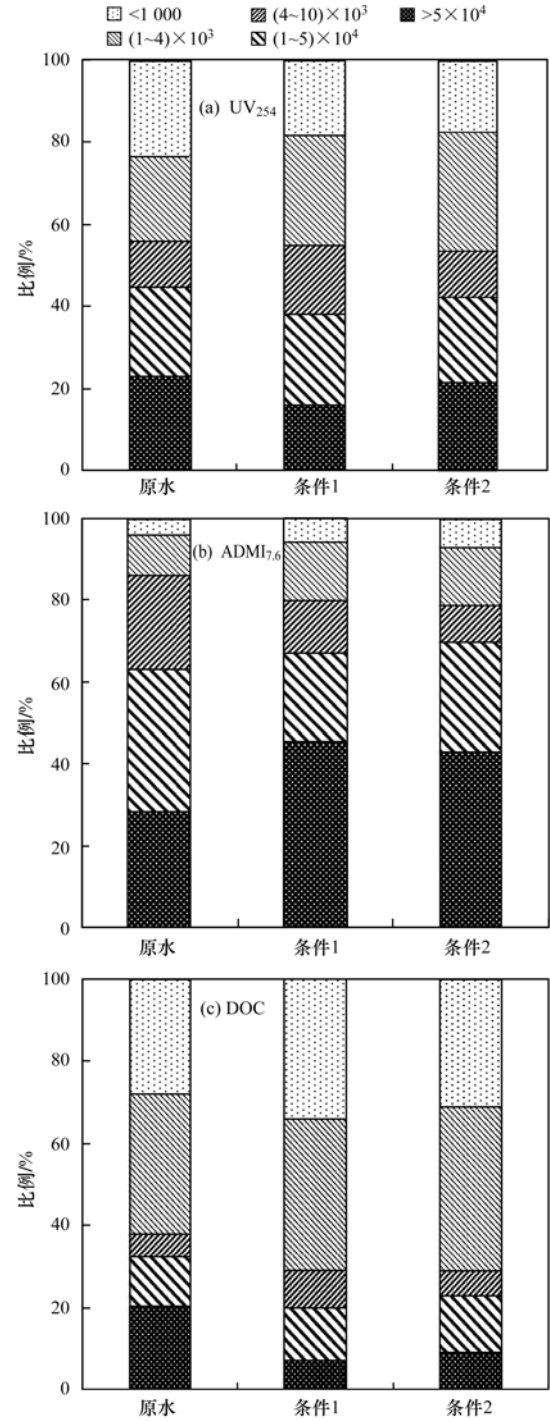


图6 UV/H_2O_2 氧化处理中 UV_{254} 、 $ADMI_{7.6}$ 和 DOC 的相对分子质量分布

Fig. 6 Molecular weight distribution of UV_{254} , $ADMI_{7.6}$ and DOC through UV/H_2O_2 process

UV_{254} 的贡献变化不大.

图6(b)表明,相对分子质量 >4000 的有机物对 $ADMI_{7.6}$ 的贡献最为显著,占到了86%,其中63%为相对分子质量 >10000 的有机物, UV/H_2O_2 氧化处理后,相对分子质量 >10000 的有机物对 $ADMI_{7.6}$

的贡献略有增大,其中相对分子质量 $>50\,000$ 的有机物对 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的贡献明显增大。

图 6(c) 表明,DOC 值主要受相对分子质量 $<4\,000$ 的有机物影响,这部分有机物对 DOC 的贡献达到 62%,而相对分子质量 $>50\,000$ 的有机物对 DOC 的贡献也达到 21%,UV/H₂O₂ 氧化处理后,相对分子质量 $>50\,000$ 的有机物对 DOC 的贡献明显减小,相对分子质量 $<4\,000$ 的有机物对 DOC 的贡献进一步增大。

图 7 表明,条件 1 的 UV/H₂O₂ 氧化处理对于相对分子质量 $>10\,000$ 的大分子有机物 DOC、UV₂₅₄ 和 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的去除量与其总去除量的比值分别达到了 0.59、0.50 及 0.61;条件 2 的 UV/H₂O₂ 氧化处理对于相对分子质量 $>10\,000$ 的大分子有机物 DOC、UV₂₅₄ 和 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的去除量与其总去除量的比值分别达到了 0.76、0.48 及 0.59。这说明相对分子质量

$>10\,000$ 的大分子有机物对 DOC 和 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的去除贡献较大,对 UV₂₅₄ 的去除贡献接近一半。

3 结论

(1) 实验表明,以 UV₂₅₄、DOC、 $\text{ADMI}_{7.6}$ 和 COD 的去除率为筛选依据,确定出最佳参数组合为:反应初始 pH 值为原水 pH, H₂O₂ 投加量为 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,紫外光照射时间为 50 min,在最佳处理条件下,UV₂₅₄、 $\text{ADMI}_{7.6}$ 、DOC 和 COD 的去除率分别达到 77%、94%、40% 和 69%。选择达到处理目标的 2 组 UV/H₂O₂ 氧化处理条件,分别为条件 1: H₂O₂ 的投加量为 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,紫外光照射时间为 30 min;条件 2: H₂O₂ 的投加量为 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,紫外光照射时间为 20 min。在条件 1 下,UV₂₅₄、 $\text{ADMI}_{7.6}$ 、DOC 和 COD 的去除率分别达到 59%、82%、28% 和 51%;在条件 2 下,UV₂₅₄、 $\text{ADMI}_{7.6}$ 、DOC 和 COD 的去除率分别达到 52%、69%、27% 和 46%。

(2) 对于该印染废水的生化出水,疏水性物质是引起色度的主要物质,所占比例以 $\text{ADMI}_{7.6}$ 表征时为 92%,其中以非酸疏水物质的贡献最大,达到 53%。UV/H₂O₂ 高级氧化法处理对此水样中的弱疏水性有机物、疏水酸和非酸疏水物质均有较好的处理效果,对亲水性有机物的处理效果较差。

(3) UV/H₂O₂ 氧化处理后,各区间范围内的有机物对 UV₂₅₄ 的贡献变化不大,相对分子质量 $>5\times 10^4$ 的有机物对 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的贡献明显增大,而对 DOC 的贡献明显减小。实验亦表明,相对分子质量 $>1\times 10^4$ 的大分子有机物对 DOC 和 $\text{ADMI}_{7.6}$ 的去除贡献较大,对 UV₂₅₄ 的去除贡献接近一半。

(4) 实验证明采用 UV/H₂O₂ 高级氧化法处理印染废水,是一种经济有效的印染废水处理技术,值得研究推广。

参考文献:

- [1] 戴日成,张统,郭茜,等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 33-37.
- [2] 汪晓军,顾晓扬. 纺织印染废水治理的现状与未来发展的思考[J]. 中国科技成果, 2008, 12(10): 18-20.
- [3] 毛艳梅,奚旦立,杨晓波. 印染废水深度处理技术及回用的现状和发展[J]. 江苏纺织, 2005, (3): 23-26.
- [4] 韩志红,李树斌,郭艳,等. UV/H₂O₂ 技术在环境保护中的研究进展[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(1): 36-38.
- [5] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. Environment Science and Technology, 1982, 16(10): 676-681.
- [6] Matilainen A, Vieno N, Tuhkanen T. Efficiency of the activated

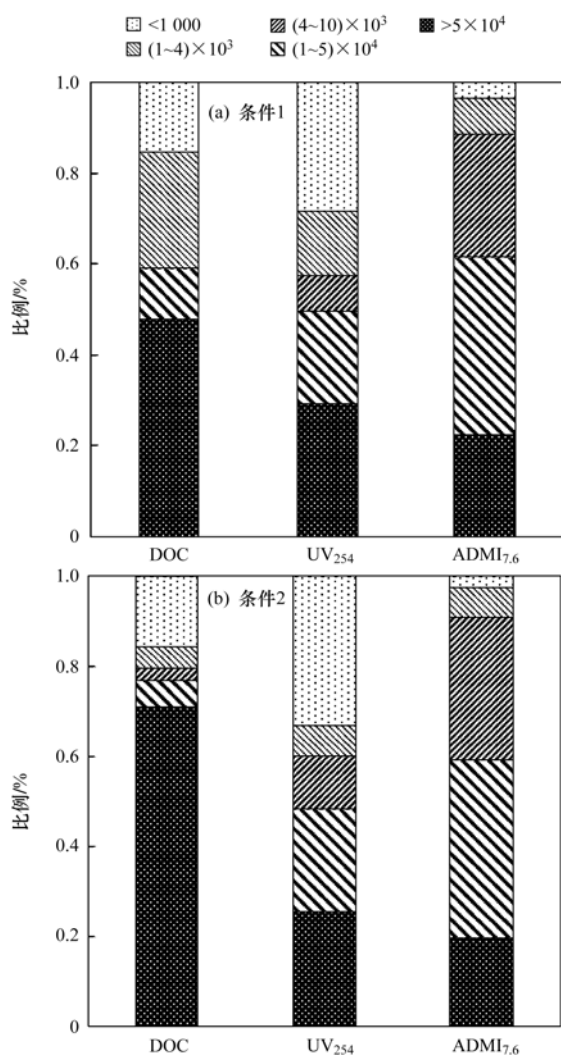


图 7 各分子量区间在条件 1 和条件 2 下去除效果的贡献率

Fig. 7 Molecular weight distribution removal efficiency under condition 1 and condition 2

- carbon filtration in the natural organic matter removal [J]. *Environment International*, 2006, **32**(3): 324-331.
- [7] Vigneswaran S, Shon H K, Kandasamy J, *et al.* Performance of granular activated carbon (GAC) adsorption and biofiltration in the treatment of biologically treated sewage effluent [J]. *Separation Science and Technology*, 2007, **42**(14): 3101-3116.
- [8] 龚剑丽, 刘勇弟, 孙贤波, 等. 城市污水二级生化出水中有机污染物特性表征[J]. *环境化学*, 2007, **26**(5): 706-707.
- [9] GB 11903-89, 水质色度的测定[S].
- [10] 龚剑丽, 孙贤波, 刘勇弟, 等. 焦化废水二级生化出水中有机污染物的氧化特性[J]. *环境化学*, 2008, **27**(2): 193-196.
- [11] Gong J L, Liu Y D, Sun X B. O_3 and UV/O_3 oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008, **42**(4-5): 1238-1244.
- [12] 付丽君, 李冰璟, 蒋文新, 等. 低耗环保 COD 测定方法的研究[J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(3): 57-61.
- [13] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton[®] and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2002, **47**(3): 241-248.
- [14] Gallard H, De Laat J. Kinetic modelling of $Fe(III)/H_2O_2$ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. *Water Research*, 2000, **34**(12): 3107-3116.
- [15] De Laat J, Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $Fe(III)$ in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(16): 2726-2732.
- [16] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(4): 88-91.
- [17] Alfano O M, Brandi R J, Cassano A E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, **82**(1-3): 209-218.
- [18] Neamtu M, Siminiceanu I, Kettrup A. Kinetics of nitromusk compounds degradation in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(12): 1407-1410.
- [19] Perez M, Torrades F, Garca-Hortal J A, *et al.* Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **36**(1): 63-74.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-qiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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