

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM_{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM_{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

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 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 尹雪,陈家军,吕策 (733)

Pseudomonas sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 产生的关键微生物过程及减排措施 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

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

刘明国^{1,2}, 吴昌永², 周岳溪^{2*}, 高祯³, 王佩超⁴, 杨琦¹, 董德⁵

(1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 3. 河北工程大学城市建设学院, 邯郸 056038; 4. 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 大连 116032; 5. 中国石油吉林石化公司物资采购公司, 吉林 132000)

摘要: 采用臭氧-曝气生物滤池组合工艺对石化废水厂二级出水进行深度处理, 系统探讨了 pH 值对臭氧氧化单元的影响, 组合工艺对废水中 COD、UV₂₅₄ 的去除效果, 对废水中有机物相对分子质量分布以及荧光物质含量的影响. 结果表明, 在臭氧投加量为 10 mg·L⁻¹, 接触时间为 4 min, pH 值偏碱性时, 臭氧预氧化石化二级出水效果较好. 臭氧氧化能将大分子有机物转化为小分子物质, 使得相对分子质量小于 1 000 的有机物比例增加约 15%, 有效提高了废水的可生化性, 有利于后续曝气生物滤池的运行. 在曝气生物滤池的停留时间为 3 h, 气水比为 3:1 时, 组合工艺对 COD、UV₂₅₄ 的去除率分别达到 40.8% 和 45.8%. 在最佳运行条件下, 进水平均 COD 为 86.5 mg·L⁻¹ 时, 组合工艺出水平均 COD 为 49.4 mg·L⁻¹.

关键词: 石化二级出水; 臭氧-曝气生物滤池; 深度处理; 相对分子质量分布; 三维荧光光谱

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0651-06

Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter

LIU Ming-guo^{1,2}, WU Chang-yong², ZHOU Yue-xi², GAO Zhen³, WANG Pei-chao⁴, YANG Qi¹, DONG De⁵

(1. School of Water Resource and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 4. School of Marine Science and Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116032, China; 5. Materials Procurement Company, PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132000, China)

Abstract: The advanced treatment of petrochemical secondary wastewater by ozone-aerated biological filter was carried out in this study. The effect of pH on ozonation and the removal of COD and UV₂₅₄ by the ozone-aerated biological filter combined process were investigated. In addition, the variation of relative molecular mass distribution of organics and the characteristics of three-dimensional fluorescence spectra of the wastewater were also investigated. The results showed that the suitable operating conditions of the ozonation unit were: ozone dosage 10 mg·L⁻¹, contact time 4 min and slightly alkaline pH. Ozonation can transfer macromolecular organics into small molecular organics, resulting in a 15% increase in the percentage of the organics with small relative molecular mass (less than 1 000). The biodegradability of the petrochemical secondary effluent was significantly improved by ozonation, making it more suitable for the treatment by aerated biological filter. The removal efficiency of COD and UV₂₅₄ were 40.8% and 45.8% when the hydraulic retention time was 3 hours and the gas to water ratio was 3:1 for BAF. The average COD of the petrochemical wastewater was 86.5 mg·L⁻¹ while the average COD of the effluent of the combined process was 49.4 mg·L⁻¹ when it was operated under optimal conditions.

Key words: petrochemical secondary effluent; ozone-biological aerated filter; advanced treatment; relative molecular mass distribution; three-dimensional fluorescence spectra

石化废水主要是指在石油炼化、加工过程中产生的废水, 该类废水具有水质复杂多变、水量大、毒性大、可生化性差, 处理难度大等特点, 对环境污染严重^[1,2]. 在我国, 大型化工园区废水通常经过综合污水厂进行生物处理, 出水一般可满足《综合污水排放标准》(GB 8978-1996) 中的要求, 但随着我国对工业废水的排放指标逐年提高, 以及面临水资源日益短缺等严重问题, 石化废水的深度处理已成

为亟需解决的问题.

曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)具有占地面积小, 有机负荷高, 抗冲击能力强, 出水水

收稿日期: 2013-05-17; 修订日期: 2013-10-09

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: 刘明国(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: liu1ming1guo11@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

质好,产污泥量少等特点,是目前应用比较广泛的污水深度处理技术之一^[3-6]。但石化废水厂二级出水中残留大多是难生物降解的大分子有机物,废水的可生化性较低,直接采用 BAF 处理有机物的去除效率不高。化学氧化可以有效地将大分子有机物转化为小分子物质,提高二级出水的可生化性,是生物处理的重要前处理技术。臭氧具有很强的氧化性(氧化还原电位为 2.07V,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,提高废水的可生化性。臭氧氧化在给水处理或作为生化处理的预处理中一直备受关注^[7-9]。

臭氧-曝气生物滤池组合工艺既有化学氧化的有效性,又有生物处理的经济性,是城市生活污水深度处理常用的工艺之一,但目前对石化废水处理的研究相对较少,多数研究偏重于对处理效果的报道,对两个单元的耦合情况,尤其是臭氧预处理对难降解石化二级出水的作用研究较少^[10]。本研究探究了组合工艺对某典型大型化工园区石化二级出水深度处理的效果,以期为该组合工艺在石化废水深度处理中的应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置和运行工况

试验装置主要由臭氧氧化反应器和上流式曝气生物滤池组成,臭氧发生装置为北京山美水美公司生产的 YG-5 型臭氧发生器,利用空气作为原料,制取臭氧,臭氧产量为 $5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 。臭氧通过臭氧浓度监测仪(淄博爱迪尔公司-型号 IDEAL 2000)进入臭氧反应柱,其材料为有机玻璃,反应器的内部填有人工烧制陶粒和锰砂,底部装有微孔砂芯曝气头。残留的臭氧用装有 20% KI 溶液的玻璃瓶吸收。曝气生物滤池采用有机玻璃制成,内径 10 cm,高 200 cm,反应器每隔 10 cm 设置一个取样口,填料为人工烧制陶粒,粒径 0.4~0.6 cm,填充高度为 120 cm。用微孔砂芯曝气头进行曝气,流量为 $1.8 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。试验共分两个阶段,第一阶段主要研究了 pH 对臭氧氧化单元的影响,根据水质条件和前期的研究结果^[11],在臭氧投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接触氧化时间为 4 min 时,臭氧的利用率为 75.6%,而当接触氧化时间为 8 min、12 min 时,臭氧的利用率增加幅度不大,分别为 77% 和 79.3%。COD 的去除随接触氧化时间的增加没有明显的提高,且理论上反应构筑物要增加 1 倍或 2 倍,由此可见 4 min 是较为合理的

反应时间,在本小试研究条件下经核算处理每吨水大约耗电 $0.84 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。由此确定臭氧投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接触时间为 4 min,该阶段共运行 30 d;第二阶段主要研究了臭氧-曝气生物滤池组合工艺的运行特性,该阶段维持曝气生物池的停留时间为 3 h,气水比为 3:1,该阶段共运行 53 d。

1.2 试验用水和分析测试方法

本试验以某石化化工综合废水处理厂的二级出水为研究对象,该废水厂出水 COD 在 $80 \sim 110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BOD_5 在 $0.85 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, UV_{254} 在 $0.6 \sim 0.8 \text{ cm}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,TN 的含量为 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,pH 介于 7~8。

本试验的测试项目有 UV_{254} 、COD、pH、DO、 BOD_5 、TOC、臭氧浓度、废水中有机物相对分子质量分布和三维荧光等。其中 pH 和 DO 采用德国 WTW 340i 便携式测定仪测定;COD 用重铬酸法测定; BOD_5 用稀释倍数法测定;TOC 采用日本岛津公司 TOC-V_{CPH/CPN} 分析仪测定;臭氧浓度用碘量法测定^[12]。测废水中有机物的相对分子质量分布时,先用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤,然后以高纯氮气为动力(0.1 MPa),采用并行过滤的超滤方式进行^[13],所用的仪器为 Millipore 公司的 Models 8400 超滤杯以及截留相对分子质量分别为 100×10^3 、 30×10^3 、 10×10^3 、5 000、3 000、1 000 的新型再生纤维素膜;三维荧光用 HITACHI F-7000 型荧光分光光度计进行三维荧光扫描,扫描条件:激发与发射狭缝宽度均为 5 nm,激发波长和发射比波长的范围均为 200~500 nm,扫描间隔均为 10 nm,扫描速度为 $1500 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对臭氧氧化单元的影响

pH 是影响废水处理效果的重要参数之一。石化二级出水的 pH 在 7~8 之间,将其 pH 值分别调成 5、6、7、8、9、10 后进入臭氧预氧化单元,研究 pH 对该单元处理效果的影响。结果表明,pH 值对臭氧预氧化单元有机物的去除有显著的影响,但对 TN 的去除几乎没有影响(图 1 和图 2)。如图 1 所示 COD、 UV_{254} 的去除率和处理后的 BOD_5/COD 的数值均随着原水 pH 的升高而增大。如 pH=5 时臭氧预氧化单元对 COD 和 UV_{254} 的去除率分别为 18% 和 38%;而当原水的 pH 增加至 10 时两者的去除率分别增加至 27% 和 53%。即在碱性条件下,臭氧预氧化对有机物的去除效果更好,这跟很多研究结果是

类似的^[14,15]。由于臭氧在酸性条件下发生直接氧化,直接氧化具有很强的选择性,对一些有机物不能氧化;在碱性条件下,臭氧主要进行催化氧化,产生的·OH 具有更强的氧化性,氧化过程不具选择性,反应迅速,可以使难生物降解的大分子有机物转化为二氧化碳、水和乙醇等小分子物质,从而提高了废水的可生化性^[16,17]。从图 2 中也可以看出,随着原水 pH 的提高,预氧化后废水的 BOD₅ 也更高些。试验发现臭氧氧化前后废水的 TN 几乎没有什么变化,进出水 TN 浓度在 10 ~ 20 mg·L⁻¹ 之间变化,这是因为臭氧氧化无法做到完全脱氮,只能使得氮从一种形式变为另一种形式的缘故。

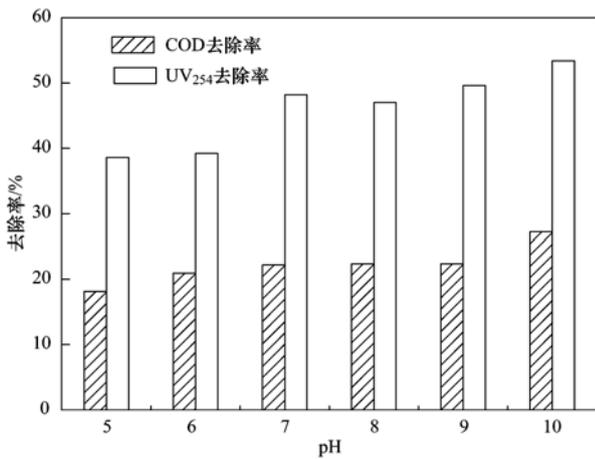


图 1 pH 对 COD 和 UV₂₅₄ 去除的影响

Fig. 1 Effect of pH on the removal of COD and UV₂₅₄ during ozonation

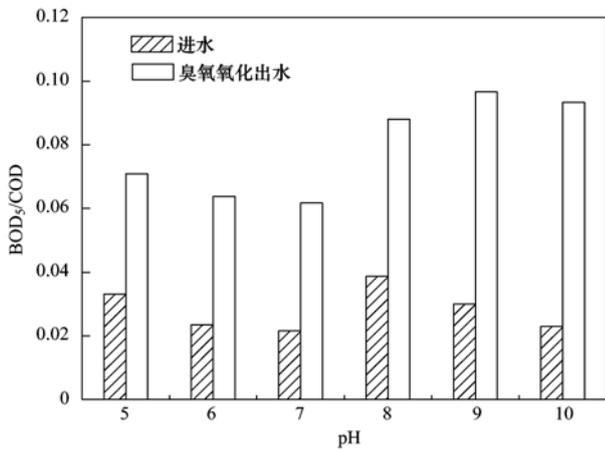


图 2 pH 值对石化二级出水可生化性的影响

Fig. 2 Effect of pH on the biodegradability of secondary effluent during ozonation

2.2 组合工艺对 COD 的去除

在组合工艺研究阶段,进水的 COD 平均值为 86.5 mg·L⁻¹,经臭氧氧化后的 COD 为 68.7

mg·L⁻¹,曝气生物滤池出水平均 COD 为 49.4 mg·L⁻¹。由图 3 可得,臭氧氧化单元 COD 浓度降低了约 18 mg·L⁻¹,去除率为 18.8%;经过臭氧处理后的废水进入 BAF,经 BAF 内的生物膜降解,COD 进一步降低,该单元 COD 的去除率为 22.0%。组合工艺中臭氧氧化单元的 COD 去除率稍低,主要是因为该单元的臭氧投加量不大,主要起到预氧化作用,目的是提高废水的可生化性,以提高 BAF 单元的 COD 去除效率。

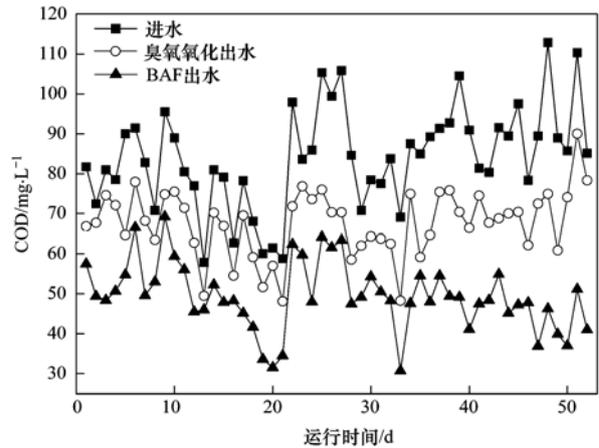


图 3 组合工艺对 COD 的去除效果

Fig. 3 COD removal characteristics of the combined process

2.3 组合工艺对 UV₂₅₄ 的去除

UV₂₅₄ 可表征废水中 254nm 处具有 C=C、C=O 双键结构或者苯环等不饱和键的有机物,如酚类、多环芳烃、芳香酮、芳香醛等含有苯环结构的物质^[18]。根据相关研究结果,臭氧氧化首先攻击不饱和键,破坏 C=C、C=O 双键,因此臭氧能够显著去除 UV₂₅₄^[19]。如图 4 所示臭氧是对 UV₂₅₄ 去除起主要作用的单元,其 UV₂₅₄ 的去除率为 30.7%,而

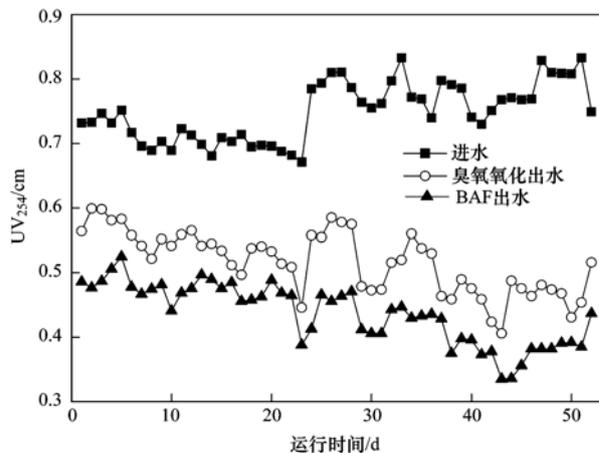


图 4 臭氧-曝气生物滤池对 UV₂₅₄ 的去除

Fig. 4 UV₂₅₄ removal characteristics of the combined process

BAF 单元对 UV_{254} 的去除效果明显不如臭氧氧化单元,其去除率为 15.3%。可见在组合工艺中,臭氧氧化对废水中有机物结构的改变较为明显,从而发挥出预处理的作用。

2.4 组合工艺对废水处理过程中有机物相对分子质量分布的影响

臭氧氧化和 BAF 降解对废水中有机物的相对分子质量的变化有显著影响。如图 5 所示,原水中的有机物主要集中在相对分子质量小于 1 000 和大于 100×10^3 ,其分别占总量的 52%、26%,经臭氧氧化后,废水中的有机物相对分子质量分布得到明显的改变,小于 1 000 的有机物提高为 67%,而大于 100×10^3 的有机物降为 8%。因此臭氧氧化可使大

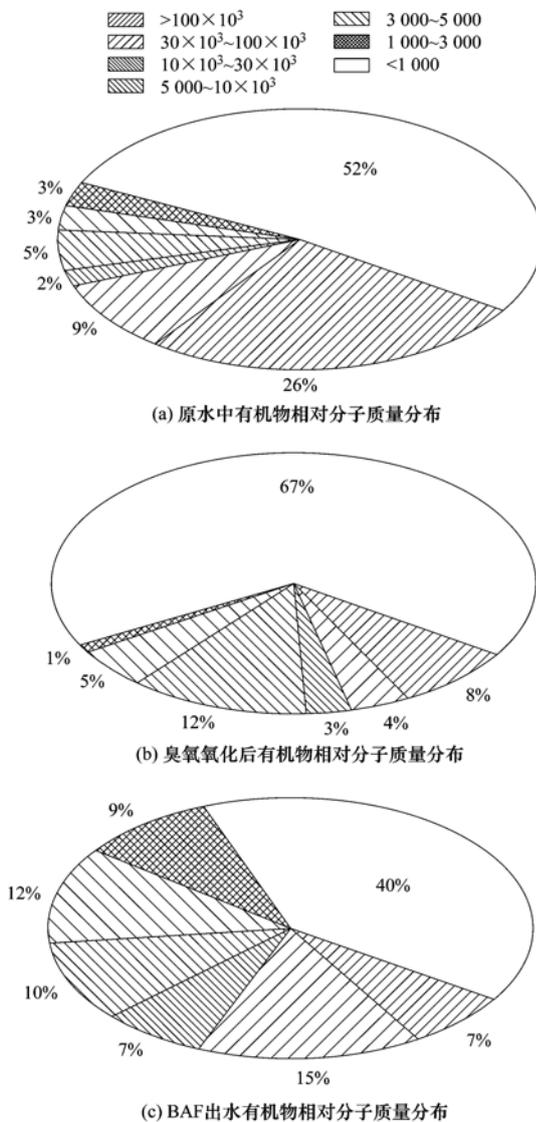


图 5 组合工艺处理过程中废水中有机物相对分子质量分布的变化

Fig. 5 Variations of molecular mass distribution of organics during the treatment

分子有机物转化为小分子有机物,使大分子有机物比例明显降低,小分子有机物比例显著增加。由于小分子有机物更容易被微生物代谢所利用,因此臭氧氧化强化了后续 BAF 单元对该部分有机物的去除,这从 BAF 单元出水中的有机物相对分子质量分布情况可以看出,经 BAF 单元的微生物降解后,相对分子质量小于 1 000 的有机物的比例从 67% 降低至 40%。由于 BAF 单元出水含有微生物次生代谢产物等物质,而该部分物质较短的停留时间内不容易被降解,所以相对分子质量小于 1 000 有机物所占比例仍有 40%。大分子有机物则很难被滤池内微生物降解,所以所占比例没有发生明显变化。

2.5 组合工艺对废水中荧光物质含量的影响

三维荧光光谱在环境监测领域有着较广泛的应用^[20~22],它能够同时获得荧光强度随激发波长和发射波长变化的关系,每一种荧光物质,都有其特有的三维荧光光谱信息,以特征荧光峰中心最大的荧光强度作为废水中某类溶解性有机物含量的指标,两者的比值代表不同种类有机物所占的比值,荧光峰的强度变化反映出废水中溶解性有机物含量的变化情况。

图 6 分别为石化污水厂二级出水,臭氧氧化出水和 BAF 出水的三维荧光光谱图。从中可知主要有峰 1、峰 2 两个荧光峰,分别分布在 $E_x/E_m = 230/345$ (主峰)、 $E_x/E_m = 275/345$ (次强峰)附近,根据相关研究成果,峰 1 表征的是具有 $\pi-\pi$ 共轭双键的单环芳香类蛋白质,峰 2 荧光峰主要为具有稠环芳烃的多环结构的蛋白质峰^[23]。对各图三维荧光光谱数据分析如表 1 所示。

表 1 废水中三维荧光主要峰位置和强度

荧光峰	E_x/E_m	荧光强度		
		原水	臭氧氧化出水	BAF 出水
1	230/345	6 009	829.4	1 143
2	275/345	2 681	464.3	788.8

石化二级出水的荧光峰的比值(峰 2/峰 1)为 0.45,原水经臭氧氧化后,其值提高为 0.56,有研究表明峰 2/峰 1 比值越高越容易被生物降解^[24],因此原水经臭氧氧化后可生化性得到了提高。两个峰的强度经臭氧氧化后明显降低,且峰 2 蓝移了 5~10 nm,峰 1 红移了 5~10 nm。Chen 等^[25]的研究表明,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烃的多环结构分解破坏引起的;而红移主要是由含烷氧基的羰基、羟基、取代基、氨基及羧

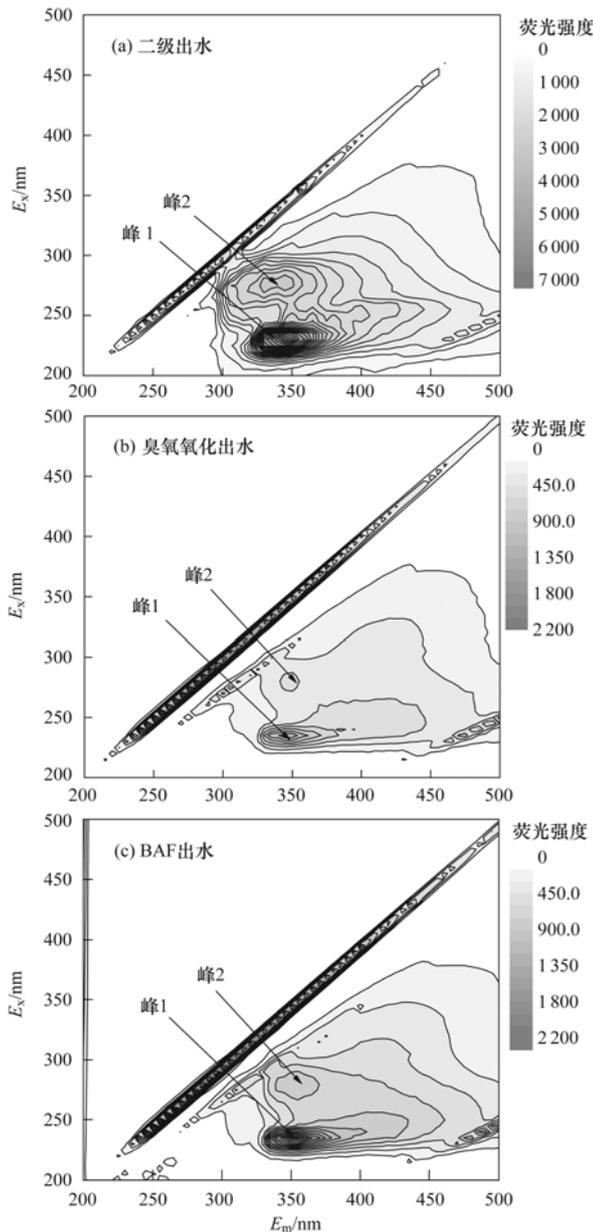


图6 原水、臭氧氧化出水及 BAF 出水的三维荧光图

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra of raw water, ozonation effluent and BAF effluent during the treatment

基等官能团的出现引起。从本研究结果来看,臭氧氧化使大分子物质转化变为小分子物质,将稠环芳烃的多环结构及共轭双键破坏,导致了峰2的蓝移和荧光峰强度的降低。还有一部分分子结构中羰基、羧基等官能团的含量增加,表现为荧光峰1的红移。前期研究表明原水中主要有有机物为苯系物、卤代烃和一些杂环物质,其中含不饱和键的物质占80%以上,经过臭氧预氧化后检测水中含主要有有机物为烷烃、酯类、羧酸和醛类物质^[11]。曝气生物滤池出水荧光强度有所提高是因为滤池中的生化反应产生微生物次生代谢产物等物质所致。

3 结论

(1)用臭氧处理石化废水,当废水为碱性时对COD、UV₂₅₄的去除效果最好,中性次之,酸性最差。其中在pH为8~10时随着其值的增加,去除效果相应地提高,当pH为10时,单独臭氧氧化对废水中COD的去除率为27%,UV₂₅₄的去除率为53%;pH值为碱性时废水的BOD₅提高了4倍左右,这比中性和酸性时的提高效果显著;在臭氧预处理中,pH值对废水中总氮的去除几乎没有影响。

(2)臭氧-曝气生物滤池组合工艺对石化污水厂二级出水进行深度处理,在臭氧投加量为10 mg·L⁻¹,接触氧化时间为4 min,曝气生物滤池的停留时间为3 h,气水比3:1时,可将进水为70~110 mg·L⁻¹的石化废水降解到出水COD为50 mg·L⁻¹左右;对水中的UV₂₅₄去除率达到41.8%。

(3)石化废水经臭氧氧化,水中的相对分子质量大于100×10³大分子物质大部分转化为相对分子质量小于1000的小分子物质,使废水中相对分子质量小于1000有机物所占的比例增加了15%,有利于后续生化工艺的运行;在滤池的生化反应主要降解的是小分子物质,使相对分子质量小于1000的有机物所占比例降低了27%,而大分子物质很难直接生物降解。

(4)通过三维荧光分析得到石化废水中溶解性有机物主要为类芳香蛋白质,经过臭氧预氧化后类芳香蛋白质含量明显降低,臭氧破坏了稠环芳烃的多环结构及共轭双键结构,降低废水中类芳香蛋白质的含量;曝气生物滤池在生物降解的过程中产生的次代谢产物含有少量的芳香类蛋白质。

参考文献:

- [1] 冷冬梅. 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.
- [2] 肖春景, 吴延忠, 万维光, 等. 石化废水深度处理用臭氧催化氧化体系的研究[J]. 油气田环境保护, 2011, 21(6): 47-50.
- [3] 李淑琪, 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.
- [4] Mann A T, Stephenson T. Modelling biological aerated filters for wastewater treatment [J]. Water Research, 1997, 31(10): 2443-2448.
- [5] 张杰, 曹相生, 孟雪征. 曝气生物滤池的研究进展[J]. 中国给水排水, 2002, 18(8): 26-29.
- [6] Schepper W D, Dries J, Geuens L, et al. Conventional and (eco) toxicological assessment of batch partial ozone oxidation and subsequent biological treatment of a tank truck cleaning

- generated concentrate [J]. *Water Research*, 2009, **43** (16): 4037-4049.
- [7] Barredo D 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] 傅金祥, 梁建豪, 杨涛. 臭氧预氧化工艺处理微污染源水的中试研究[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2006, **22** (2): 285-288.
- [10] 凌珠钦, 汪晓君, 王开演. 臭氧-曝气生物滤池工艺深度处理石化废水[J]. *应用化工*, 2008, **37** (8): 917-920.
- [11] 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研究[J]. *化工学报*, 2013, **64** (9): 3390-3395.
- [12] CJ/T 3028. 2-94, 中华人民共和国城镇建设行业标准[S].
- [13] 罗晓鸿, 曹莉莉, 王占生. 绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究[J]. *环境科学*, 1997, **18** (3): 13-16.
- [14] 陈志伟, 汪晓君, 徐金花. 臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺深度处理食品添加剂废水[J]. *净水技术*, 2008, **27** (5): 40-43.
- [15] 叶友胜, 万新军, 程乐华. 曝气生物滤池-臭氧氧化组合工艺处理焦化废水的研究[J]. *巢湖学院学报*, 2009, **11** (3): 83-84.
- [16] Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 1985, **24** (19): 2962-2966.
- [17] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, **19** (12): 1206-1213.
- [18] 王树涛, 马军, 田海, 等. 臭氧预氧化/曝气生物滤池污水深度处理特性研究[J]. *现代化工*, 2006, **26** (11): 32-36.
- [19] 陈立行, 世惠祥, 沈涤清, 等. 造纸废水臭氧-曝气生物滤池深度处理技术研究[J]. *水处理技术*, 2010, **36** (8): 88-91.
- [20] 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 and Technology*, 2003, **37** (24): 5701-5710.
- [21] 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 水体中溶解有机物的三维荧光光谱特征分析[J]. *大气与环境光学学报*, 2006, **1** (3): 216-221.
- [22] 王志刚, 刘文清, 李宏斌, 等. 三维荧光光谱法分析巢湖的CODM的空间分布及其来源[J]. *环境科学学报*, 2006, **26** (2): 275-279.
- [23] 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.
- [24] 唐书娟, 王志伟, 吴志超, 等. 膜-生物反应器中溶解性有机物的三维荧光分析[J]. *中国环境科学*, 2009, **29** (3): 290-295.
- [25] 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.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of Pleurotus Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行