



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第8卷 第5期

Vol.8 No.5

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

5
2014

目次

水污染防治

新型碳源驯化的SRB去除酸性矿山废水中SO ₄ ²⁻ 最佳反应条件	肖利萍	汪兵兵	魏芳	裴格(1705)				
粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性	刘超	杨永哲	宛娜	(1711)				
木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附	夏璐	胡伊旭	张博涵	李国磊(1718)				
孔径对微孔曝气充氧性能的影响	庄健	王洪臣	齐鲁	刘国华	李小冬	龙海涛(1723)		
改进型生物质阴离子交换纤维制备及吸附性能	陈卓	许丹	张敏	夏世斌(1727)				
复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷	代娟	刘洋	熊佰炼	张进忠(1732)				
溴酸钾对二茂铁(Fe)非均相Fenton效能的影响	王倩	田森林	宁平	(1739)				
Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水	樊杰	曾萍	张盼月	宋永会	李东一	(1744)		
Vis/Co-TiO ₂ /KHSO ₃ 体系Fenton-光催化协同降解苯酚	陈晴空	谢志刚	吉芳英	郭倩	刘亭役	徐璇(1749)		
不同Ca/P比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响	赵亚丽	宋永会	钱锋	程建光	梁慧	(1755)		
“控源-截污-资源化”模式处理面源污染	汤爱萍	王金保	李爽	(1761)				
藻类吸附剂对六价铬的吸附特性	王岩	代群威	陈国华	高超	王先念	(1769)		
改性花生壳对Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的吸附机理	雷娟	易筱筠	杨琛	卢桂宁	党志	(1775)		
骨炭对Pb(Ⅱ)的吸附特性	张金利	刘大伟	杨庆	(1784)				
吸附剂浓度对Zn(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)在高岭土上吸附的影响	郭亚利	严锦根	侯万国	(1791)				
US/Zn ⁰ 体系降解水中的对硝基苯甲酸	宋亚丽	张光明	常爱敏	王丽	宗栋良	(1797)		
活性污泥法处理炼油碱渣废水	阎辉	张大涌	李志娟	宿新泰	牛春革	(1802)		
微波活化过硫酸钾深度处理印染废水	赵琪	赵哲颖	谭德俊	陈泉源	(1807)			
氧化石墨烯/Fe ₃ O ₄ 磁性纳米材料固定辣根过氧化物酶及其降解酚类物质	常青	黄佳	江国栋	唐和清	德力黑	(1812)		
5种植物材料的水解释碳性能及反硝化效率	钟胜强	杨扬	陶然	李丽	张敏	赵建成(1817)		
氨基修饰介孔分子筛SBA-15对水中Pb ²⁺ 吸附性能	魏建文	韦真周	廖雷	赵淞盛	王敦球	(1825)		
三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附	李国玉	司马义	努尔拉	(1831)				
铁盐絮凝+MBR处理钨冶炼含砷含氮废水	钟常明	王汝胜	吴昆泽	余夏静	(1840)			
菖蒲和空心菜在处理微污染河水潜流人工湿地中的应用	黄磊	张绍博	鲁言言	杜刚	高旭	(1845)		
生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究	唐海	沙俊鹏	赵翔	(1851)				
磁性膨润土的制备、表征及类Fenton催化降解橙黄Ⅱ	王光华	万栋	李文兵	鲁云洲	陈坤	(1857)		
含吡啶有机废水物化预处理工艺	徐之寅	刘志英	陆雪梅	徐炎华	(1863)			
混凝-膜组合工艺处理水产养殖废水	陈强	黎中宝	陈明岭	(1869)				
纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物	沈智育	沈耀良	郭海娟	(1877)				
水中柴油污染物的微生物降解及其动力学	闫雪	夏巧华	姜洪吉	丁金城	卢杰	(1883)		
河流型水源地源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺	黄辉	孙瑞林	程志鹏	费相琴	韦长梅	徐继明(1888)		
填料表面亲水改性对MBBR处理船舶生活污水的影响	杨东方	齐巍	苏荣欣	何志敏	(1895)			
活性焦对水中汞的吸附性能	李志超	兰华春	武利园	刘会娟	曲久辉	(1899)		
聚甲亚胺酰胺树脂对水中Cu ²⁺ 的吸附	李青彬	冯云晓	程永华	(1906)				
磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色	丁小惠	王榕	刘燕	张延宗	邓仕槐	杨刚	沈飞	(1911)
石英砂滤料表面润湿改性	包彩霞	常青	未碧贵	(1915)				
EGSB反应器处理焦化废水的颗粒污泥反应动力学研究	汪艳霞	董春娟	耿昭宇	翟伟	(1921)			
微生物絮凝剂的制备及其对城市污水厂污泥的脱水	张峰	尹华	叶锦韶	彭辉	杨思敏	刘京	(1927)	
牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性	彭义亮	熊小京	郑天凌	黄凌风	(1933)			
控氧生物膜系统对微污染水体的脱氮性能	张华	何闪英	(1939)					
4A沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水	桂花	谭伟	李彬	白梅	杨敏	王红斌	(1944)	

短程硝化处理炼油催化剂废水	赵小晶 胡 奇 陈 扬 胡威夷 周 戈 袁 青 高大文(1951)
表面活性剂强化抽出处理含水层中 DNAPL 污染物的去除特征	伍 斌 杨 宾 李慧颖 杜晓明 杜 平 房吉敦 郭观林 李发生(1956)
宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践	金学文 李恩超 吕树光 邱兆富 杨 帆(1965)
载钴活性焦对 As(V) 的吸附性能与去除效果	周 宁 彭先佳(1970)
固定化白腐真菌处理含酚废水	樊鹏跃 崔建国 贾 贺(1977)
铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究	商丹红 包 敏(1982)
微生物制剂强化 SBR 处理系统	刘 珍 黄瑞敏 何杰财(1987)
颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响	王红雨 齐 鲁 陈 杰 陈 清 李圭白(1993)
固定化菌藻微球的制备、表征及其对富营养化湖水的修复	郑 佩 陈芳艳 唐玉斌 盛建国 成小锋(1999)
进水碳负荷浓度对垂直潜流式人工湿地中植物根系微生物动态的影响	程 璞 张 慧 陈 健(2006)

大 气 污 染 防 治

PPS 滤布对柴油机排放 PM 的过滤效率	闫 妍 孟忠伟 陈 鹏 李 路(2013)
燃煤工业锅炉 PM _{2.5} 排放规律	尹连庆 殷春肖 赵浩宁 徐 铮(2020)
优化的甘蔗皮渣吸附居室甲醛	陈 莉 窦 婵(2025)
改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能	石晓燕 丁世鹏 贺 泓 刘汉强 路光杰(2031)
二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷	李香燕 赵 轩 刘晓光 赵海猛(2035)
泡沫镍负载改性 TiO ₂ 降解甲醛	马云飞 陈宗家(2040)
锡冶炼含砷烟尘低温陶瓷固化技术	罗中秋 周元康 张召述 周新涛 夏举佩(2045)

固 体 废 物 处 置

长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响	袁 怡 黄 勇 李 祥 郑宇慧 潘 杨 李 勇 李大鹏(2051)
pH 值对烧结砖中重金属释放的影响	田梦莹 杨玉飞 黄启飞 张增强 何 洁 于泓锦(2057)
超声破解污泥上清液对 A ² O 工艺脱氮除磷和微生物群落结构的影响	刘亚利 袁一星 李 欣 詹技灵 杜茂安 吴晨光(2063)
废旧冰箱拆解聚氨酯泡沫塑料制备 PU/PP 复合材料	兰永辉 方益民 杨文清 吴吉权(2068)
剩余污泥催化剂的制备及其脱色性能	孟冠华 孙 曼 刘宝河 张 俊(2073)
添加牛粪对蚯蚓处理污泥的影响	姜宇蛟 朱静平(2079)
回转窑式纯氧熔融焚烧垃圾技术研究	何雪鸿 阎维平(2085)
垃圾堆体固有渗透与孔隙度协同演化特征实验研究	易 富 许 越 刘 磊 田 宇(2091)
废旧混凝土用作水泥稳定基层的实验研究	杨 俊 黎新春 陈峻松 谭 渊 胡圣列 钟 颂(2097)

土 壤 污 染 防 治

复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究	韩莎莎 柳 婧 赵 焯 呼丽娟 徐东昱 胡存智 鄢文聚 李天杰(2104)
-------------------------------	---------------------------------------

环 境 生 物 技 术

新型微生物菌剂对垃圾渗滤液的除臭效果	徐 锐 唐 昊 文 娅 曹爱新 赵国柱 周传斌(2110)
一株耐铬不动杆菌对十二烷基硫酸钠的降解特性	关向杰 杨海君 黄水娥 贺强礼 狄 准(2117)

环 境 监 测 与 评 价

毒性微生物传感器的研制及应用	王晓辉 王会玲 白志辉(2124)
百菌清农药残留的 SPE-GC 检测	王天丽 刘天成 李 彬 谭 伟 杨 敏 王红斌(2129)
循环流化床锅炉燃煤技术热电厂生命周期评价	李 娇 张 芸 邵 帅 隋秀文 张晓旭(2133)

相 关 研 究

砷离子印迹聚合物的制备及性能评价	宋 卓 冯 流 张添俞(2141)
生物降解实验中的接种物标准化研究	杨 婧 陈晓倩 殷浩文(2146)

CONTENTS

Optimum reaction conditions for removing sulfate in acid mine drainage by SRB domesticated with new organic carbon sources	Xiao Liping Wang Bingbing Wei Fang Pei Ge(1705)
Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate	Liu Chao Yang Yongzhe Wan Na(1711)
Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} in dual ion system by sawdust xanthate	Xia Lu Hu Yixi Zhang Bohan Li Guolei(1718)
Effects of pore diameter on oxygenation performance in fine pore aeration	Zhuang Jian Wang Hongchen Qi Lu Liu Guohua Li Xiaodong Long Haitao(1723)
Preparation and adsorption properties of improved anion exchange fiber from biomass	Chen Zhuo Xu Dan Zhang Min Xia Shibin(1727)
Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite	Dai Juan Liu Yang Xiong Bailian Zhang Jinzhong(1732)
Effect of potassium bromate on efficiency of heterogeneous Fenton catalyzed by ferrocene	Wang Qian Tian Senlin Ning Ping(1739)
Treatment of wastewater from amantadine production by Fenton-ultrasound process	Fan Jie Zeng Ping Zhang Panyue Song Yonghui Li Dongyi(1744)
Synergistic effect of Fenton-photocatalysis through degradation of phenol by $\text{Vis/Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$ reaction system	Chen Qingkong Xie Zhigang Ji Fangying Guo Qian Liu Tingyi Xu Xuan(1749)
Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery	Zhao Yali Song Yonghui Qian Feng Cheng Jianguang Liang Hui(1755)
Integrated mode of source controlling-wastewater intercepting-recycling for rural non-point source pollution	Tang Aiping Wan Jinbao Li Shuang(1761)
Cr (VI) adsorption characteristic of alga adsorbent	Wang Yan Dai Qunwei Chen Guohua Gao Chao Wang Xiannian(1769)
Adsorption mechanism of modified peanut shell to Cd (II) and Pb (II)	Lei Juan Yi Xiaoyun Yang Chen Lu Guining Dang Zhi(1775)
Adsorption behaviors of bone char to heavy metal Pb(II)	Zhang Jinli Liu Dawei Yang Qing(1784)
Effect of sorbent concentration on Zn(II) and Cd(II) adsorption on kaolinite	Guo Yali Yan Jingen Hou Wanguo(1791)
Degradation of p-nitrobenzoic acid by US/Zn^0 system	Song Yali Zhang Guangming Chang Aimin Wang Li Zong Dongliang(1797)
Treatment of refining alkaline residue wastewater by an activated sludge method	Yan Hui Zhang Dayong Li Zhijuan Su Xintai Niu Chunge(1802)
Tertiary treatment of dyeing wastewater with microwave activated potassium persulfate	Zhao Qi Zhao Zheyang Tan Dejun Chen Quanyuan(1807)
Immobilization of horseradish peroxidase onto graphene oxide/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its use for degradation of phenols	Chang Qing Huang Jia Jiang Guodong Tang Heqing De Lihei(1812)
Carbon releasing characteristics and denitrification effects of five plant materials	Zhong Shengqiang Yang Yang Tao Ran Li Li Zhang Min Zhao Jiancheng(1817)
Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15	Wei Jianwen Wei Zhenzhou Liao Lei Zhao Songsheng Wang Dunqiu(1825)
Heavy metal adsorption of superabsorbent polymer absorbents using three glycol dimethyl acrylate as crosslinking agent	Li Guoyu Ismayil Nurulla(1831)
Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR	Zhong Changming Wang Rusheng Wu Kunze Yu Xiajing(1840)
Application of <i>Acorus calamus</i> and <i>Ipomoea aquatica</i> planted in subsurface horizontal flow constructed wetlands purifying slightly polluted river water	Huang Lei Zhang Shaobo Lu Yanyan Du Gang Gao Xu(1845)
Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball	Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang(1851)
Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite	Wang Guanghua Wan Dong Li Wenbing Lu Yunzhou Chen Kun(1857)
Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines	Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua(1863)
Aquacultural wastewater treatment by coagulation-membrane filtration combination process	Chen Qiang Li Zhongbao Chen Mingling(1869)
Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process	Shen Zhiyu Shen Yaoliang Guo Haijuan(1877)
Biodegradation and kinetics of diesel pollutants in water	Yan Xue Xia Qiaohua Jiang Hongji Ding Jincheng Lu Jie(1883)
Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source	Huang Hui Sun Ruilin Cheng Zhipeng Fei Xiangqin Wei Changmei Xu Jiming(1888)
Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor	Yang Dongfang Qi Wei Su Rongxin He Zhimin(1895)
Adsorptive behaviors of activated coke towards aquatic mercury	Li Zhichao Lan Huachun Wu Liyuan Liu Huijuan Qu Jiuhui(1899)
Adsorption of copper(II) from aqueous by polyazomethineamides	Li Qingbin Feng Yunxiao Cheng Yonghua(1906)
Decolorization of wastewater containing methyl orange by adsorption of magnetic exfoliated graphite	Ding Xiaohui Wang Rong Liu Yan Zhang Yanzong Deng Shihuai Yang Gang Shen Fei(1911)
Surface modification of quartz sand filter for wetting property	Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui(1915)
Kinetics research of granules in EGSB reactor treating coking wastewater	Wang Yanxia Dong Chunjuan Geng Zhaoyu Zhai Wei(1921)

Microbial flocculant preperation and its application in dewatering of sewage treatment plant sludge	Zhang Feng Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Yang Simin Liu Jing(1927)
Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter	Peng Yiliang Xiong Xiaojing Zheng Tianling Huang Lingfeng(1933)
Nitrogen-removal ability of oxygen controlled biofilm system for micro-polluted water	Zhang Hua He Shanying(1939)
Removal ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve	Gui Hua Tan Wei Li Bin Bai Mei Yang Min Wang Hongbin(1944)
Treatment of catalyst wastewater with shortcut nitrification-denitrification in a sequencing batch reactor	Zhao Xiaojing Hu Qi Chen Yang Hu Weiyei Zhou Ge Yuan Qing Gao Dawen(1951)
Removal characteristic of DNAPL contaminants in surfactant enhanced equifer remediation	Wu Bin Yang Bin Li Huiying Du Xiaoming Du Ping Fang Jidun Guo Guanlin Li Fasheng(1956)
Research and practice for total nitrogen removal in Baosteel coking wastewater treatment	Jin Xuewen Li Enchao Lü Shuguang Qiu ZhaoFu Yang Fan(1965)
Sorption properties and removal effect of As(V) on activated coke-supported Co	Zhou Ning Peng Xianjia(1970)
Treatment of phenol-containing wastewater using immobilized white rot fungi	Fan Pengyue Cui Jianguo Jia He(1977)
Study on kinetics and thermodynamics for phosphate in aqueous solution adsorption onto iron-modified bentonite	Shang Danhong Bao Min(1982)
Bio-augmentation of SBR with microbial agent	Liu Zhen Huang Ruimin He Jiecai(1987)
Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment	Wang Hongyu Qi Lu Chen Jie Chen Qing Li Guibai(1993)
Preparation, characterization of immobilized bacteria-algae microspheres and bioremediation of eutrophic lake water	Zheng Pei Chen Fangyan Tang Yubin Sheng Jianguo Cheng Xiaofeng(1999)
Effects of influent carbon loading on rhizosphere microbial diversity in vertical subsurface-flow constructed wetland	Cheng Pu Zhang Hui Chen Jian(2006)
Filtration efficiency of PPS fabric for trapping diesel engine emitted PM	Yan Yan Meng Zhongwei Chen Peng Li Lu(2013)
Regular pattern of PM2.5 emission from coal-fired industrial boilers	Yin Lianqing Yin Chunxiao Zhao Haoning Xu Zheng(2020)
Adsorption of formlddehyde in living room by optimized sugarcane skin	Chen Li Dou Chan(2025)
Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO _x by NH ₃	Shi Xiaoyan Ding Shipeng He Hong Liu Hanqiang Lu Guangjie(2031)
Secondary activation of activated carbon fiber and its adsorption capability to dichloromethane	Li Xiangyan Zhao Xuan Liu Xiaoguang Zhao Haimeng(2035)
Photocatalysis of formaldehyde with porous nickel mesh loaded with modified TiO ₂	Ma Yunfei Chen Zhongjia(2040)
Solidification/stabilization of arsenic-bearing fly ash from a tin refining process with chemically bonded ceramics cement	Luo Zhongqiu Zhou Yuankang Zhang Zhaoshu Zhou Xintao Xia Jupei(2045)
Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge	Yuan Yi Huang Yong Li Xiang Zhen Yuhui Pan Yang Li Yong Li Dapeng(2051)
Effects of pH on release of heavy metal in sintered brick ...	Tian Mengying Yang Yufei Huang Qifei Zhang Zengqiang He Jie Yu Hongjin(2057)
Effects of ultrasonic-disintegrated sludge supernatant on nutrient removal performances and microbial community structure in A ² O process	Liu Yali Yuan Yixing Li Xin Zhan Jiling Du Maoan Wu Chenguang(2063)
PU/PP composite material fabricating from polyurethane foam of scrap refrigerator	Lan Yonghui Fang Yimin Yang Wenqing Wu Jiquan(2068)
Preparation and decoloring performance of catalyst from excess sludge	Meng Guanhua Sun Man Liu Baohe Zhang Jun(2073)
Influence of cow dung addition on sewage sludge treatment by earthworms	Jiang Yujiao Zhu Jingping(2079)
Pure oxygen melting incineration technology of municipal solid waste in rotory kiln	He Xuehong Yan Weiping(2085)
Experimental study on synergetic characteristics of intrinsic permeability and porosity of landfill piles	Yi Fu Xu Yue Liu Lei Tian Yu(2091)
Experimental study on waste concrete used as cement stabilized base	Yang Jun Li Xinchun Chen Junsong Tan Yuan Hu Shenglie Zhong Song(2097)
Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil	Han Shasha Liu Jing Zhao Ye Hu Lijuan Xu Dongyu Hu Cunzhi Yun Wenju Li Tianjie(2104)
Effect of odor removal form refuse leachate treating by a new microbial agent	Xu Rui Tang Hao Wen Ya Cao Aixin Zhao Guozhu Zhou Chuanbin(2110)
Degradation characteristics of sodium dodecyl sulfate by a chromium resistant <i>Acinetobacter</i> strain	Guan Xiangjie Yang Haijun Huang Shuie He Qiangli Di Zhun(2117)
Research and application of toxic microbial sensor	Wang Xiaohui Wang Huiling Bai Zhihui(2124)
Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC	Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin(2129)
Life cycle assessment of thermal power plant based on circulating fluidized bed combustion technology	Li Jiao Zhang Yun Shao Shuai Sui Xiuwen Zhang Xiaoxu(2133)
Synthesis and performance evaluation of As(III)-ion-imprinted polymer	Song Zhuo Feng Liu Zhang Tianyu(2141)
Study of inoculum standardization for biodegradation test	Yang Jing Chen Xiaoqian Yin Haowen(2146)

含吡啶有机废水物化预处理工艺

徐之寅 刘志英 陆雪梅 徐炎华

(南京工业大学环境学院, 江苏省工业节水减排重点实验室, 南京 210009)

摘要 对含吡啶有机废水进行分类收集, 分质处理, 确定了蒸发脱盐-微电解-芬顿氧化预处理工艺路线。实验表明, 蒸发脱盐阶段, pH 值为 5 时, COD 去除率达 62.77%; 微电解阶段, pH 值为 4、反应时间为 2.5 h 时, COD 去除率达 24.49%; Fenton 试剂氧化阶段, pH 值为 4, 30% H_2O_2 投加量为 3.5 mL/L, Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1:20, 反应时间为 2.5 h 时, COD 去除率达 30.41%。经预处理, 废水 B/C 比从 0.075 上升至 0.48, 3 种特征吡啶的去除率均达到 95% 以上。

关键词 吡啶 蒸发脱盐 微电解 芬顿

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)05-1863-06

Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines

Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua

(Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction,
College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract Organic wastewater containing pyridines was collected by source separation and was treated by different processes. The pretreatment process route was as follows: evaporative desalination-micro electrolysis-Fenton oxidation. The results indicated that in the evaporative desalination period, the COD removal rate was 62.77% when the pH was 5; in the micro electrolysis period, the COD removal rate was 24.49% when the pH was 4 and the reaction time was 2.5 h; in Fenton oxidation period, the COD removal rate was 30.41% when the pH was 4, the dosing quantity of 30% H_2O_2 was 3.5 mL/L, the molar ratio of Fe^{2+} to H_2O_2 was 1:20, and the reaction time was 2.5 h. After pretreatment, the value of BOD_5/COD was up to 0.48 from 0.075, the removal rates of the three kinds of particular pollutants were all above 95%.

Key words pyridine; evaporative desalination; micro electrolysis; Fenton

吡啶是一类工业应用广泛的含氮杂环芳烃化合物, 具有强烈的“三致”作用^[1], 其种类繁多, 具有结构稳定、难以降解的共同特征。吡啶常来源于焦化、染料、制药废水, 传统活性污泥法往往不能有效去除此类污染物^[2]。近年来, 研究吡啶合成的文献很多, 而研究其降解工艺的却鲜有报道。国内目前对此类废水多采用各股生产废水混合后进行物化预处理, 水量大、费用高, 且生物毒性往往达不到生化要求, 需大比例稀释后才能进入生化处理装置, 浪费了大量淡水资源。而大多数学者致力于新型吸附剂的研发和优势菌种的培养, 难度大、投入高, 但处理效果仍不理想。因此, 针对吡啶废水的水质特征, 探索高效经济的物化预处理工艺, 具有重要意义。

本研究将对含吡啶有机废水进行分类收集, 并针对各股废水的水量水质特征, 进行分质处理, 以期解决现有工艺处理效果差、成本高、生化进水稀释倍数大等缺点。

1 实验部分

1.1 实验仪器

PB-10 型 pH 计, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; 1 000 W 电子调温电炉, 江阴市保利科研器械有限公司; SHZ-D(Ⅲ) 型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; GC-2010 型气相色谱仪, 日本岛津有限公司。

1.2 废水水质

实验用水为苏州某制药公司的医药中间体生产废水, 含有大量盐分、吡啶, BOD_5/COD 不到 0.1, 可生化性差。水质指标如表 1 所示。

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目 (BE2010504)

收稿日期: 2013-04-09; 修订日期: 2013-05-22

作者简介: 徐之寅 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要从事水污染控制与资源化研究工作。E-mail: in23ta27@aliyun.com

表 1 各工段排水的水质指标

Table 1 Water quality of wastewater containing pyridine

水质类型	水量 (t/d)	COD	TDS	氨 氮	2-氯-3-氨基吡啶	2,3-二氯吡啶	3-氨基吡啶
高盐废水	100	47 882	184 900	1 952	1 900	1 700	2 400
低盐废水	450	5 975	23 000	107	170	140	110
其他废水	850	200	5 000	/	/	/	/

注:除水量单位为 t/d,其余指标单位均为 mg/L。

1.3 实验方法

废水含盐量过高对微生物具有明显的抑制作用,影响微生物活性,甚至造成其死亡,因此将高盐废水进行单独蒸发脱盐后,再与其他废水混合进行微电解-Fenton 氧化处理。微电解-Fenton 氧化工艺是一种常用的物化预处理手段:微电解法效果好、寿命长、成本低廉、操作简便,且所用材料铸铁屑来源于工业垃圾,具有“以废治废”的意义^[3];Fenton 试剂氧化法处理效率高,价格便宜,且不产生二次污染^[4]。将微电解置于 Fenton 氧化之前,可减少 Fe²⁺ 的投加量,同时两种工艺对废水 pH 值的要求相近,二者联用时可不再调节废水 pH 值,省时省力,节约成本。最终确定含吡啶有机废水预处理工艺如图 1 所示。

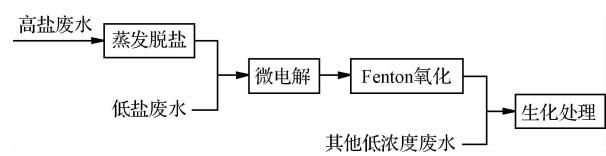


图 1 废水处理工艺流程示意图
Fig. 1 Wastewater treatment process

实验方法如下:

- (1)取 700 mL 水样加入 1 L 圆底烧瓶中,调节 pH 值和压力后,进行蒸发脱盐,测定馏出液 COD 与氨氮;
- (2)取 200 mL (1)中馏出液加入 500 mL 烧杯中,调节 pH 值,加入一定量铁屑后,置于六联搅拌机上进行反应。反应一定时间后取下,调节 pH 值至 9,过滤,测定滤出液 COD;
- (3)取 200 mL (2)中滤出液加入 500 mL 烧杯中,调节 pH 值,加入一定量 FeSO₄ · 7H₂O 和 30% H₂O₂ 后,立即置于六联搅拌机上进行反应。反应一定时间后取下,调节 pH 值至 9,过滤,测定滤出液 COD 与吡啶浓度。

实验结束后,计算 COD、氨氮和吡啶的去除率。

其中,各阶段的 COD、氨氮去除率是分别以该阶段进水样的 COD、氨氮的浓度为对照来计算的;吡啶类物质的去除率是以废水预处理前的浓度为初始值来计算的。

1.4 分析方法

pH 值采用 pH 计测定;COD 采用重铬酸钾法 (GB11914-1989) 测定;BOD₅ 采用稀释与接种法 (GB 7488-1987) 测定;吡啶浓度采用气相色谱仪测定 (参考 2-羟乙基吡啶合成液主要成分的测定方法^[5])。

2 结果与讨论

2.1 蒸发脱盐实验研究

蒸发脱盐是采用加热的方法,使含盐废水发生沸腾,将蒸发出来的蒸气进行冷凝收集,废水中的盐分及高沸点的不挥发有机物均被留在底液中^[6]。

减压蒸发脱盐工艺主要影响因素为 pH 值和压强,受实验器材的约束,压力调节范围较小,在此只讨论 pH 值对蒸发脱盐处理效果的影响。

2.1.1 pH 值对 COD 去除率的影响

控制压力为 0.05 MPa,进行减压蒸盐,考察废水 pH 值对 COD 去除率的影响,结果如图 2 所示。

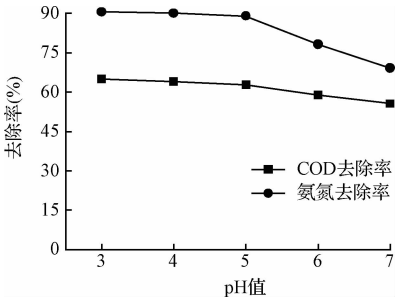


图 2 蒸发脱盐中 pH 值对 COD 与氨氮去除率的影响
Fig. 2 Effects of pH value on removal efficiency of COD and NH₃-N in evaporative desalination

由图 2 可知,随着 pH 值降低,COD 去除率呈上升趋势,但变化幅度不大,但是氨氮的去除率上升明

显。这是因为:高盐废水中氨氮含量很高,在中性条件下可挥发,但在酸性条件下氨氮可转化为不挥发的铵盐^[7],进行蒸馏后可有效脱除,因此随着 pH 值的降低,废水处理效果转好。但考虑到对设备的腐蚀性以及工艺的成本,选择 pH 值为 5 进行减压蒸发脱盐,此时废水 COD 和氨氮的去除率已分别达到 62.77% 和 89.03%。

2.2 微电解法实验研究

微电解法是利用铁屑中的铁碳构成原电池,以废水为电解质溶液,通过电化学反应,使大分子有机物发生断链、发色助色基团脱色的一种水处理方法^[8]。

将高盐废水与低盐废水按每日水量比例混合后进行微电解反应。实验主要考察反应 pH 值及反应时间对混合废水 COD 去除率的影响。

2.2.1 pH 值对 COD 去除率的影响

pH 值是影响微电解法处理废水的一个重要因素。在反应时间为 0.5 h 下,考察废水 pH 值对 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。

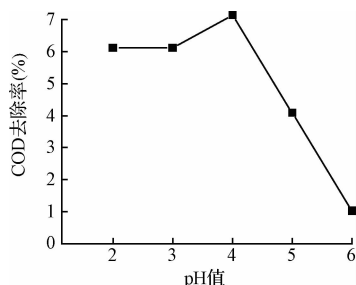


图 3 微电解法中 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effects of pH value on removal efficiency of COD in micro electrolysis

由图 3 可知,随着 pH 值降低,COD 去除率先增后减,pH 值为 4 时 COD 去除效果最显著。这是因为:pH 值过高,铁离子会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀覆盖在电极表面,阻止微电解反应的进行;随着 pH 值下降,阳极生成大量 Fe^{2+} ,不仅促进铁的电化学腐蚀,同时增强了氧化还原、絮凝和吸附等作用,同时阴极生成中间态活性氢,具有强还原性,使废水中的吡啶发生开环、断链等作用;pH 值过低,生成大量 H_2 气泡附着在电极表面,阻碍铁炭接触^[9],从而降低原电池的氧化还原电位和对胶体的混凝作用。

2.2.2 反应时间对 COD 去除率的影响

在 pH 值为 4 时,考察反应时间对 COD 去除率的影响,结果如图 4 所示。

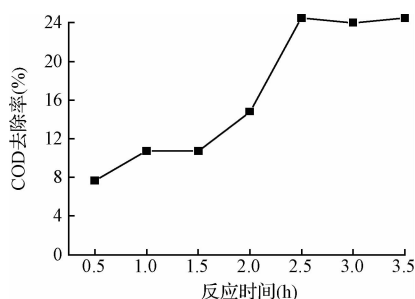


图 4 微电解法中反应时间对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on removal efficiency of COD in micro electrolysis

由图 4 可知,随着反应时间增长,COD 逐渐降低,当反应达 2.5 h 后,COD 去除率无明显增加。这是因为延长反应时间可使有机物得到充分反应;但在反应一段时间后,剩余的有机物均为难以通过微电解法去除的物质,即使延长反应时间,COD 也无明显下降。

实验结果表明,在废水 pH 值为 4、反应时间为 2.5 h 时,微电解法对废水 COD 的去除效果最好,废水 COD 去除率达 24.49%。

2.3 Fenton 试剂氧化法处理废水的实验研究

Fenton 氧化是指以 Fe^{2+} 为催化剂使 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,通过 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用使有机物最终生成 CO_2 和 H_2O 的过程^[10]。

对微电解后的废水进行 Fenton 试剂氧化处理。特征污染物(2-氯-3-氨基吡啶、2,3-二氯吡啶、3-氨基吡啶)的降解主要在此阶段。实验主要考察了 pH 值、 H_2O_2 投加量、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比以及反应时间对 COD 与吡啶去除率的影响。

2.3.1 pH 值对 COD、吡啶去除率的影响

在 H_2O_2 投加量为 3‰、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1:10 情况下以相同转速搅拌 2 h,考察 pH 值对 COD 与吡啶去除率的影响,结果如图 5 和图 6 所示。

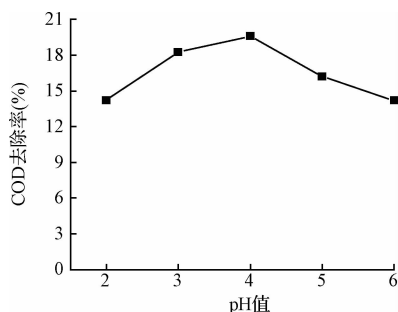


图 5 芬顿法中 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effects of pH value on removal efficiency of COD in Fenton

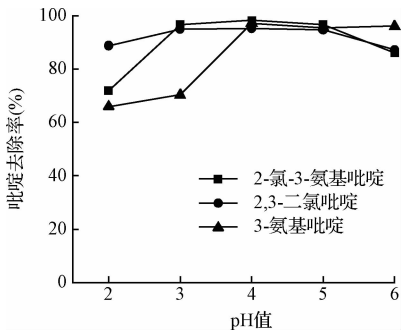


图 6 芬顿法中 pH 值对吡啶去除率的影响
Fig. 6 Effects of pH value on removal efficiency of pyridines in Fenton

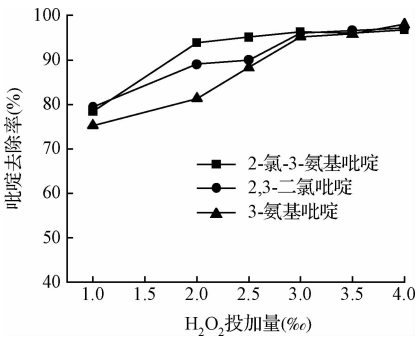


图 8 芬顿法中 H₂O₂ 投加量对吡啶去除率的影响
Fig. 8 Effects of H₂O₂ dosage on removal efficiency of pyridines in Fenton

由图 5 和图 6 可知,随着 pH 值降低,废水 COD 与吡啶的去除率先增后减,pH 值为 4 时去除效果最显著。这是因为:pH 值过高,Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 与 OH⁻ 结合生成沉淀,减少了与 H₂O₂ 反应并产生 ·OH 自由基的机会;随着 pH 值降低,Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 以离子态存在,较易与 H₂O₂ 反应生成强氧化性的 ·OH 自由基;但是 pH 值过低时,Fe³⁺ 很难被还原为 Fe²⁺,而使 Fe²⁺ 供给不足^[11],Fenton 氧化效果再次变差。

2.3.2 H₂O₂ 投加量对 COD、吡啶去除率的影响

在 pH 值为 4、Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比为 1:10 情况下以相同转速搅拌 2 h,考察 H₂O₂ 投加量对 COD 与吡啶去除率的影响,结果如图 7 和图 8 所示。

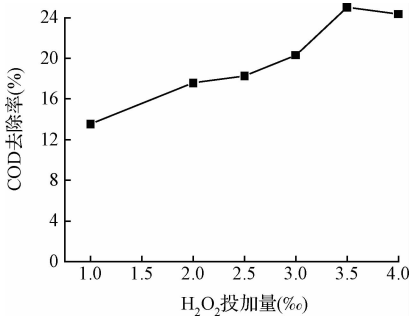


图 7 芬顿法中 H₂O₂ 投加量对 COD 去除率的影响
Fig. 7 Effects of H₂O₂ dosage on removal efficiency of COD in Fenton

由图 7 和图 8 可知,随着 H₂O₂ 投加量的增加,去除效果逐渐变好,当达 3.5%后再增加 H₂O₂ 量,吡啶去除率无明显变化,而 COD 去除率有所下降。这是因为在一定浓度范围内,当 H₂O₂ 浓度增加时,生成大量 ·OH,并全部参与氧化反应;当 H₂O₂ 超过一定浓度时,过量的 H₂O₂ 与 ·OH 反应生成 O₂,还

会将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺,减少起催化作用的 Fe²⁺^[12],从而降低了吡啶等有机物的去除效果。

2.3.3 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比对 COD、吡啶去除率的影响

在 pH 值为 4、H₂O₂ 投加量为 3.5%情况下以相同转速搅拌 2 h,考察 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比对 COD 与吡啶去除率的影响,结果如图 9 和图 10 所示。

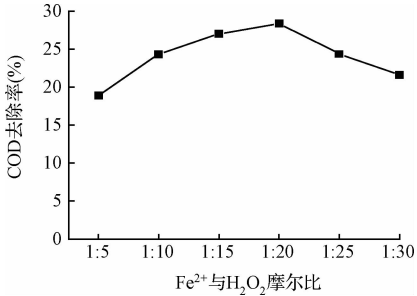


图 9 芬顿法中 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比对 COD 去除率的影响
Fig. 9 Effects of Fe²⁺/H₂O₂ mole ratio on removal efficiency of COD in Fenton

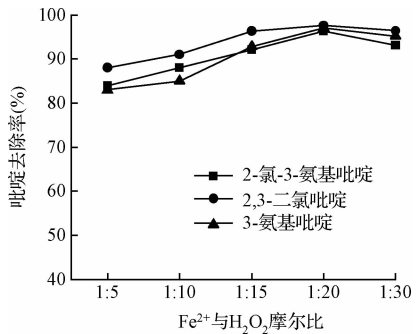


图 10 芬顿法中 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比对吡啶去除率的影响
Fig. 10 Effects of Fe²⁺/H₂O₂ mole ratio on removal efficiency of pyridines in Fenton

由图 9 和图 10 可知,随着 Fe^{2+} 浓度的增加,COD 与吡啶去除率先增后减, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比为 1:20 时,去除效果最显著。这是因为适量的 Fe^{2+} 可催化 $\cdot\text{OH}$ 的生成,且 Fe^{2+} 浓度越高,去除率越大;而过量的 Fe^{2+} 会被 $\cdot\text{OH}$ 氧化为 Fe^{3+} ,催化剂减少的同时,消耗了起氧化作用的 $\cdot\text{OH}$,使废水处理效果呈下降趋势^[13]。由于微电解法处理废水时,废水中已经含有部分 Fe^{2+} ,因此本实验得出的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比与其他相关文献相比偏小。

2.3.4 反应时间对 COD、吡啶去除率的影响

在 pH 值为 4、 H_2O_2 投加量为 3.5‰、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比 1:10 情况下以同转速搅拌,考察反应时间对 COD 与吡啶去除率的影响,结果如图 11 和图 12 所示。

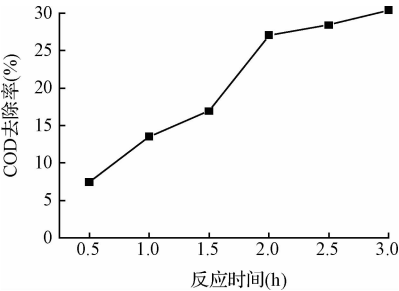


图 11 芬顿法中反应时间对 COD 去除率的影响
Fig. 11 Effects of reaction time on removal efficiency of COD in Fenton

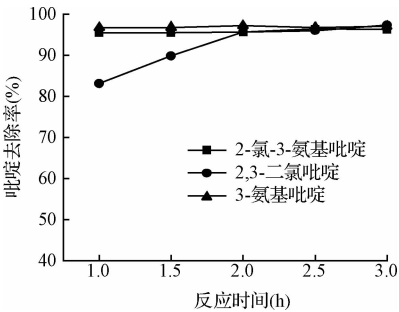


图 12 芬顿法中反应时间对吡啶去除率的影响
Fig. 12 Effects of reaction time on removal efficiency of pyridines in Fenton

由图 11 和图 12 可知,随着反应时间的增加,COD 与 2,3-二氯吡啶的去除率均逐渐增加,而 2-氯-3-氨基吡啶和 3-氨基吡啶在芬顿反应初期已全部被氧化去除。达到 2.5 h 后,废水中剩余的都是很难被 Fenton 氧化的物质,且 H_2O_2 大部分已被消

耗,即使延长反应时间,去除效果也无明显提高。

2.3.5 Fenton 氧化正交实验

对 Fenton 法的 4 个影响因素进行正交实验,因素水平与结果见表 2。

表 2 正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal test

序 号	pH 值	H_2O_2 投加量 (‰)	$n(\text{Fe}^{2+}):$ $n(\text{H}_2\text{O}_2)$	反应 时间 (h)	COD 去除率 (%)
1	3	3	1:15	1.5	16.87
2	3	3.5	1:20	2	25.71
3	3	4	1:25	2.5	22.49
4	4	3	1:20	2.5	23.02
5	4	3.5	1:25	1.5	21.05
6	4	4	1:15	2	25.19
7	5	3	1:25	2	15.57
8	5	3.5	1:15	2.5	22.61
9	5	4	1:20	1.5	18.48
均值 1	21.690	18.487	21.557	18.800	—
均值 2	23.087	23.123	22.403	22.157	—
均值 3	18.887	22.053	19.703	22.707	—
极 差	4.200	4.636	2.700	3.907	—

经直观分析,影响 Fenton 法的 4 个因素主次顺序为: H_2O_2 投加量 > pH 值 > 反应时间 > Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比。根据均值确定 Fenton 法最佳反应条件为: H_2O_2 投加量为 3.5‰,废水 pH 值为 4,反应时间 2.5 h, Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1:20。最佳反应条件下,Fenton 试剂氧化法对废水 COD 的去除率达 30.41%。3 种特征污染物(2-氯-3-氨基吡啶、2,3-二氯吡啶、3-氨基吡啶)的去除率均在 95% 以上。

将废水按以上确定的流程及优化参数处理后,根据流量比例与其他低浓度废水混合,测得混合废水 COD 为 1 700 mg/L,BOD₅/COD 由不到 0.1 提升到 0.48(图 13),可进行后续生化处理。

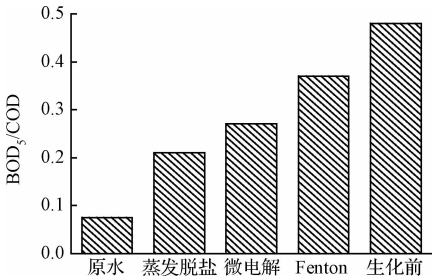


图 13 废水 BOD₅/COD 变化图
Fig. 13 Change of BOD₅/COD during the process

3 结 论

采用蒸发脱盐-微电解法-Fenton 试剂氧化法联用处理含吡啶有机废水,具有较好的降解效果。蒸发脱盐阶段,COD 去除率达 62.77%;微电解最佳反应条件为:pH 值为 4,反应时间为 2.5 h,COD 去除率达 24.49%;Fenton 氧化最佳反应条件为:pH 值为 4,30% H_2O_2 投加量为 3.5 ml/L, Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1:20,反应时间为 2.5 h,COD 去除率达 30.41%。经预处理,3 种特征污染物的去除率均在 95% 以上,BOD₅/COD 达 0.48,大大提高了出水可生化性。

参 考 文 献

- [1] Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley Science, 1982
- [2] Fetzner S. Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 49(3): 237-250
- [3] 洪飞宇,李德生,韩丹,等. 曝气/铁炭微电解预处理制膜废水试验研究. 工业水处理, 2009, 29(4): 42-45
Hong F. Y., Li D. S., Han D., et al. Study on the pretreatment of membrane-making wastewater by aeration/iron carbon micro-electrolysis. Industrial Water Treatment, 2009, 29(4): 42-45 (in Chinese)
- [4] 李文军,胡翔,康灵玲,等. Fenton 试剂催化氧化法处理模拟酸性红 B 染料废水. 化工环保, 2012, 32(5): 393-396
Li W. J., Hu X., Kang L. L., et al. Treatment of simulated dye wastewater containing acid red B by catalytic oxidation with Fenton reagent. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(5): 393-396 (in Chinese)
- [5] 翟远征. 气相色谱法测定 2-羟乙基吡啶合成液主要成分的方法. 现代化工, 2012, 32(5): 117-118
Zhai Y. Z. Determination method of synthesizing solution of 2-hydroxyethyl pyridine by gas chromatography. Modern Chemical Industry, 2012, 32(5): 117-118 (in Chinese)
- [6] 郑贤助,戴艳,谢敏. 高浓度含盐化工废水蒸发脱盐回收处理的试验研究. 污染防治技术, 2009, 22(4): 5-7, 127
Zheng X. Z., Dai Y., Xie M. Test study on the treatment and recovery of chemical wastewater with high salinity by evaporation. Pollution Control Technology, 2009, 22(4): 5-7, 127 (in Chinese)
- [7] 赖兰萍,汪葵,周洁英,等. 钼铈湿法冶炼废水中氨氮去除方法的试验研究. 工业水处理, 2011, 31(3): 53-56
Lai L. P., Wang K., Zhou J. Y., et al. Experimental study on the removal of ammonia-nitrogen from Ta/Nb hydrometallurgy wastewater. Industrial Water Treatment, 2011, 31(3): 53-56 (in Chinese)
- [8] 谢琴,孙力平,于静洁,等. 动态混合曝气-微电解预处理维生素 B1 生产废水. 环境工程学报, 2008, 2(9): 1185-1188
Xie Q., Sun L. P., Yu J. J., et al. Pretreatment of wastewater from vitamin B1 production by dynamic mixing aeration micro-electrolysis process. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(9): 1185-1188 (in Chinese)
- [9] 渠光华,张智,尹晓静,等. 铁炭微电解法预处理超高盐榨菜腌制废水. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2761-2767
Ling G. H., Zhang Z., Yin X. J., et al. Pretreatment of pickle wastewater with high salinity by iron-carbon micro electrolysis process. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(12): 2761-2767 (in Chinese)
- [10] 吕永涛,王磊,陈祯,等. Fenton 氧化-吹脱法预处理兰炭废水的研究. 工业水处理, 2010, 30(11): 56-58
Lü Y. T., Wang L., Chen Z., et al. Research on the pretreatment of semi-coking wastewater by Fenton oxidation combined with ammonia stripping. Industrial Water Treatment, 2010, 30(11): 56-58 (in Chinese)
- [11] 石岩,王启山,岳琳,等. 三维电极/电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中的 COD. 中国给水排水, 2008, 24(19): 87-90, 94
Shi Y., Wang Q. S., Yue L., et al. Study on COD removal from landfill leachate by three-dimensional electrode/electro-Fenton process. China Water & Wastewater, 2008, 24(19): 87-90, 94 (in Chinese)
- [12] 许晓毅,李泊娇,胡丹,等. 微电解联合 Fenton 氧化-混凝沉淀法预处理医药中间体废水的小试研究. 水处理技术, 2012, 38(10): 62-64
Xu X. Y., Li B. J., Hu D., et al. Study on pharmaceutical intermittent sewage pretreatment of micro electrolysis-Fenton oxidation and coagulating sedimentation. Technology of Water Treatment, 2012, 38(10): 62-64 (in Chinese)
- [13] 程斌,周觅,莫建松. 混凝-Fenton 法预处理模拟电脱盐废水. 环境工程, 2010, 28(6): 31-35
Cheng B., Zhou M., Mo J. S. Pre-treatment of simulated electric desalting wastewater by coagulation-Fenton process. Environmental Engineering, 2010, 28(6): 31-35 (in Chinese)