



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811066

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

单明皓, 张超, 古明哲, 等. DNF-O₃-BAC 工艺深度处理石化废水的效能和机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2646-2653.

SHAN Minghao, ZHANG Chao, GU Mingzhe, et al. Efficacy and mechanism of advanced treatment of petrochemical wastewater by DNF-O₃-BAC combined process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2646-2653.

DNF-O₃-BAC 工艺深度处理石化废水的效能和机理

单明皓, 张超, 古明哲, 孙井梅, 黄建军*

天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350

第一作者: 单明皓(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: 1115175088@qq.com

*通信作者: 黄建军(1977—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 环境污染控制等。E-mail: hjj@tju.edu.cn

摘要 针对石化废水难以达到地方新标准的问题, 通过 DNF-O₃-BAC 工艺对石化废水进行深度处理, 采用紫外分光光度法、重铬酸钾氧化法等方法对出水中各类氮浓度、COD、UV₂₅₄ 以及分子质量分布进行了检测; 研究了不同碳源及 C/N 比对 DNF 单元反硝化性能的影响, 并探究了 DNF-O₃-BAC 工艺深度处理石化废水的机理。结果表明: 当水力停留时间为 2 h, 乙酸钠为最佳碳源, 在 C/N 为 4 的条件下, NO₃-N 去除率达到 96.7%, 且几乎无 NO₂-N 积累; O₃ 的最佳投加量为 20 mg·L⁻¹ 时, 此时 COD 的去除率为 45% 左右, B/C 稳定在 0.2 以上, UV₂₅₄ 去除率达到 14%; 在 O₃ 投加量为 20 mg·L⁻¹ 的条件下, 最优接触时间为 40 min, 此时 COD 去除率达到 42%, B/C 稳定在 0.28, UV₂₅₄ 的去除率达到 34% 左右; 相比原水, 分子质量 ≤ 1 kDa 的有机物的比例从 69% 上升到 86%。各单元最优条件下的 DNF-O₃-BAC 工艺出水中 COD 为 25 mg·L⁻¹, UV₂₅₄ 稳定在 0.11, TN 为 2 mg·L⁻¹。DNF-O₃-BAC 工艺实现了石化废水中有机物和 TN 的降解, 达到了地方标准。

关键词 深度处理; O₃ 氧化; 石化废水; 组合工艺; 反硝化

随着工业化的推进, 越来越多的石油化工行业生产过程中产生了大量石化废水, 其中含有石油类、苯和苯的衍生物等多种难降解有机物, 且污染物种类多、具有较强的生物毒性, 属于难处理废水^[1]。石化废水被排入河中, 水中的微生物对石化废水中的有机物质进行降解时, 会消耗水中溶解的大量氧气, 不利于动植物生长^[2]。随着地方标准的提高, 经过二级生化处理的石化废水中的 COD 和 TN 浓度难以满足天津市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 12599-2015) 中的 A 标准^[3]。为了使水质达标和降低石化废水的危害, 须对石化废水进行深度处理。

近年来, 出现了许多新的脱氮工艺, 如同步硝化反硝化(SND)^[4]、厌氧氨氧化(CANON)^[5]、短程硝化反硝化(SHARON)^[6]和反硝化滤池(DNF)等工艺。其中 DNF 工艺具有占地面积小、除氮效率高、对 SS 有一定截留作用、容积负荷和水力负荷大、水力停留时间(HRT)短、出水水质良好稳定、无需曝气、低耗节能等优势, 故已有许多关于工业污水脱氮方面的研究^[7]。林碧花等^[8]在处理地表 IV 类水时用 DNF 脱氮, 出水 TN 平均值为 4.43 mg·L⁻¹; 胡香等^[9]利用 DNF 作为二级出水的深度处理工艺, 保证出水稳定在 10 mg·L⁻¹ 以下。目前, 常见的膜生物反应器(MBR)^[10]、超滤-反渗

收稿日期: 2018-11-10; 录用日期: 2019-05-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07203-011)

透处理^[11]、混凝-沉淀-过滤^[12]、Fenton 氧化工艺^[13]、光化学法^[13]等深度处理技术具有成本较高、难以去除水中的溶解性有机物、可能造成二次污染等缺点。臭氧-生物活性炭(O₃-BAC)工艺是将O₃氧化、O₃灭菌消毒、活性炭物理化学吸附、生物氧化降解4种技术结合为一体的工艺,这种基于O₃氧化的工艺兼具有活性炭和O₃氧化的优点^[14],在废水深度处理工艺中已被广泛引用。侯宝芹等^[15]利用O₃-BAC对钱塘江原水进行净水研究,出水COD仅为0.77~1.25 mg·L⁻¹。

目前,已有的研究用水大多为河道水或者生活废水,对于难降解的石化废水的处理效果的研究较少。本研究以华北某石化污水处理厂的生化二级出水为原水进行研究,从出水水质及工程可操作性等方面对DNF-O₃-BAC组合工艺进行优化,并且通过对比进出水水质特性探究了DNF-O₃-BAC组合工艺处理石化废水的机理,以期为DNF-O₃-BAC组合工艺处理石化废水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料与装置

本研究用水为华北某石化综合污水处理厂净化车间生化处理废水,进水主要为炼油常减压电脱盐废水,车间污水处理主要工艺是二级气浮-二级曝气工艺。实验进水水质如表1所示,原水C/N为1.3左右。

整体实验装置主要由3部分组成:第1部分为DNF单元;第2部分为O₃氧化单元;第3部分为BAC单元。装置如图1所示,其中DNF单元由进水装置、加药箱、计量泵、加压泵、反硝化滤池和反冲洗系统6部分组成。O₃预氧化单元包括O₃发生器、O₃浓度测定仪、二级O₃接触柱、O₃缓冲柱、O₃尾气破坏

表 1 进水水质及参照标准

Table 1 Influent water quality and reference standards

水质指标	实验进水水质 变化浓度	mg·L ⁻¹	
		DB 12599-2015	GB 31571-2015
化学需氧量	32.6~46.2	30	60
氨氮	1.01~2.04	1.5(3.0)	8.0
总氮	19.2~38.6	10	40
亚硝酸盐	ND	—	—
硝酸盐	15.9~35.6	—	—
溶解氧	6~8	—	—

注: ND为未检出; —为无此标准。

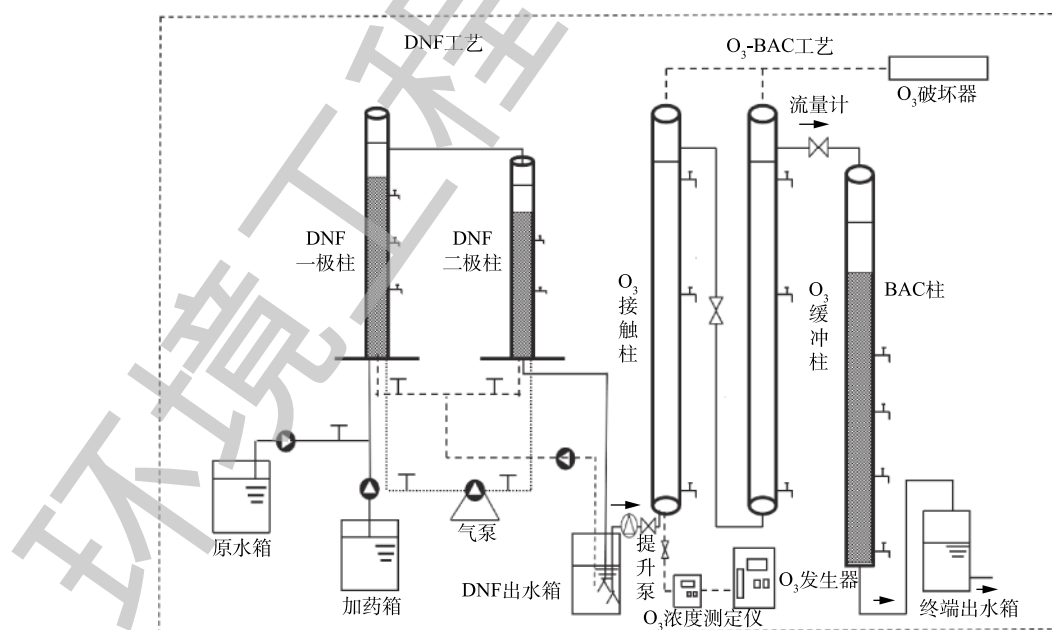


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

器。其中, O₃发生器(3S-A10型,北京同林高科科技有限责任公司),以氧气作为气源, O₃产量最大为 10 g·L⁻¹,进气流量为 1 L·min⁻¹; O₃浓度测定仪(3S-J5000型,北京同林高科科技有限责任公司);液相 O₃浓度检测仪(FIX550-DO3-W型,邢台润联科技开发有限公司)。整个反应装置均为有机玻璃,其中 DNF 柱分为 2 段,分别为 3 m 和 2.2 m,2 段 DNF 滤池采用重力流串联;底部铺垫 10 cm 厚的砾石为承托层,滤料层总高 3.8 m,第 1 段高 2.2 m,第 2 段高 1.6 m。O₃接触柱有效高度为 2.5 m,内径均为 200 mm, O₃接触柱底部设置钛合金 O₃曝气盘, O₃接触柱末端安装 O₃破坏器。BAC 柱中填料为石油化工专用果壳活性炭(冀北燕山活性炭有限公司),粒径 2~4 mm,活性炭层有效高度为 2.5 m,内径为 200 mm。实验前期, DNF 工艺以陶粒为填料,以乙酸钠为碳源,以二沉池活性污泥为接种污泥,进行闷曝挂膜,反应停留时间为 2 h。

1.2 分析方法

采用气相 O₃浓度检测仪测定 O₃发生器产气及 O₃尾气的浓度(测量浓度 0.001~800 mg·L⁻¹,精度 0.001 mg·L⁻¹);采用液相 O₃浓度检测仪测定 O₃柱出水中的 O₃浓度(测量浓度 0.5~20 mg·L⁻¹,精度 0.01 mg·L⁻¹),2 种仪器在测试前先通过碘量法^[16]进行校准。溶解性有机物相对分子质量截留分布:采用 Models 8050 超滤杯(美国 Millipore 公司)测定。采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636-2012)测定 TN;采用酚二磺酸紫外分光光度法(HJ/T 346-2007)测定 NO₃⁻-N;采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法(GB/T 7493-1987)测定 NO₂⁻-N。COD、UV₂₅₄以及有机物分子质量分布的测定均采用张超等^[17]的测定方法。

2 结果与讨论

2.1 不同碳源对反硝化效能的影响

由于生化二级出水中的 TN 不达标,因此,采用 DNF 工艺进行脱氮,分析不同碳源及 C/N 对于反硝化性能的影响,故须选择最佳碳源且确认其投加量。

在无外加碳源条件下,硝氮去除不明显,在氨氮有所降低的同时, COD 有 15 mg·L⁻¹ 的降幅。其原因可能是,在进水溶解氧为 8 mg·L⁻¹ 的工况下,在反应器前端,可能存在好氧微生物消耗了部分有机物。此后,在图 1 中 DNF 一级柱的最下方取样口取样,测得 DO 低于 0.3 mg·L⁻¹,说明进入厌氧状态。从热力学角度,单位摩尔电子用于反硝化产生的自由能高于产甲烷过程^[18],且生物合成代谢为耗能反应,可排除其他消耗 COD 的反应,因此,造成厌氧段耗氧有机污染物(以 COD 计)降解的原因可能为物理作用,如生物陶粒的过滤截留作用^[19]和生物吸附作用^[20]等。

本研究以乙酸钠、葡萄糖、水解酸化液作为外加碳源。因使用水解酸化液作为外加碳源时,会引入较高的 NH₃-N,进而导致出水 TN 较高,难以达到出水标准,故排除水解酸化液作为外加碳源。本研究仅考察乙酸钠、葡萄糖作为外加碳源时的出水水质(图 2),以下所提及 C/N 均为外加碳源的 C/N。

以乙酸钠为碳源,在 HRT 为 2 h 时,分别设置 C/N 为 2、3.5、4。实验结果表明,随着 C/N 的增加,NO₃⁻-N 去除量有明显的增高。且在 C/N 小于 4 时,出现了不同程度的 NO₂⁻-N 积累。如图 2 所示,当 C/N 为 4 时,有机物充足,反硝化进行彻底,几乎没有 NO₂⁻-N 的积

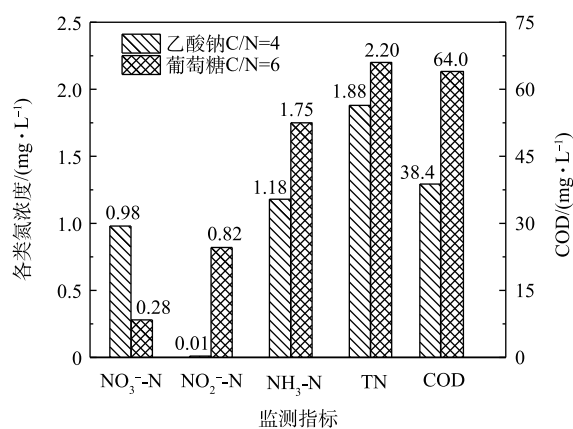


图 2 不同碳源的最佳碳氮比条件下的出水水质
Fig. 2 Effluent water quality under different carbon sources with optimal carbon-nitrogen ratio

累, 各指标满足出水水质要求。以葡萄糖为碳源, 在 HRT 为 2 h 时, 分别设置 C/N 为 4 和 6, 其实验结果与乙酸钠类似, 在较低碳源投加量的条件下, 出现了明显的亚硝酸盐的积累, 这与 GE^[21] 和胡国山等^[22] 的研究结果一致。其原因是反硝化过程中 NO₂-N 还原过程是限速步骤。可以通过延长 HRT 或者增加碳源投加量来减少 NO₂-N 的累积, 因此, 均选择 2 种碳源下的最高 C/N 作为最佳条件。由图 2 可知, 以葡萄糖为碳源, 在 C/N 为 6 时, 几乎实现了完全反硝化, 各指标均满足排放标准。

相比以乙酸钠作为碳源的情况, 若要达到同样的处理效果, 葡萄糖需要较高的投加量, 故选择乙酸钠为最佳碳源。其原因是, 葡萄糖相比乙酸钠更容易被大多数微生物利用进而合成细胞物质, 而且能产生能量供合成代谢, 所以葡萄糖参与细胞合成部分的比例较高, 而进行反硝化反应的比例较低, 故去除单位 NO₃-N 需葡萄糖量较高^[23]。以葡萄糖作为碳源时, 出水中的 COD 明显高于乙酸钠作为碳源的结果, 这给后续 O₃-BAC 工艺增加了负荷。此外, 相较于乙酸钠作为碳源, 葡萄糖出现了较明显的 NO₂-N 积累, 原因可能是葡萄糖作为碳源时促进了类产碱杆菌的生长。BLASZCZYK^[24] 研究表明, 在 C/N 为 4 的条件下, 不同的碳源种类会导致类产碱杆菌生长程度不同; 同时, MARTIENSSEN 等^[25] 研究表明, 某些类产检杆菌只有将 NO₃-N 还原成 NO₂-N 的能力, 而不能将 NO₂-N 进一步还原, 从而导致不同程度的亚硝酸盐积累现象。

2.2 O₃ 氧化对 COD、UV₂₅₄ 的去除和 B/C、分子质量分布比例的影响

为实现完全反硝化, 通常在 DNF 工艺中加入过量的碳源。为使出水 COD 达标, 将 O₃-BAC 工艺与 DNF 工艺联用, 去除过量碳源和原水中难降解有机物。以石化废水作为原水, 研究 O₃ 投加量和停留时间对 O₃ 氧化能力的影响。

O₃ 投加量对 COD、UV₂₅₄ 和 B/C 的影响如图 3(a) 所示。随着 O₃ 投加量的增加, COD 的去除率及 B/C 值的变化均呈现前期快速升高的趋势, B/C 值也稳定在 0.20 以上。UV₂₅₄ 反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含 C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物的数量, 其能够有效代表水中难降解有机物^[26]。在 O₃ 浓度超过 25 mg·L⁻¹ 以后, COD 去除率和 B/C 均呈现下降的趋势, 其原因可能是, 增加 O₃ 投加量能够有效转化或降解石化污水处理厂废水中含有不饱和键的难降解有机物, 提高废水可生化性; 同时 O₃ 氧化会改变有机物分子的亲水性和憎水性, 过量的 O₃ 会导致有机物分子极性增强, 从而导致了 COD 去除率下降^[27]。结合图 3(b) 分析, 随着 O₃ 投加量的增加, 分子质量 >1 kDa 的物质浓度及占比逐渐降低, 分子质量 <1 kDa 占比不断上升, 因此, 可以说明 O₃ 氧化能够把大分子有机物分解成小分子有机物。但是出水中小分子的浓度基本不变, 这是由于 O₃ 氧化的选择性取决于物质的化学键结构^[28], 而不是分子质量的大小, 所以在大分子有

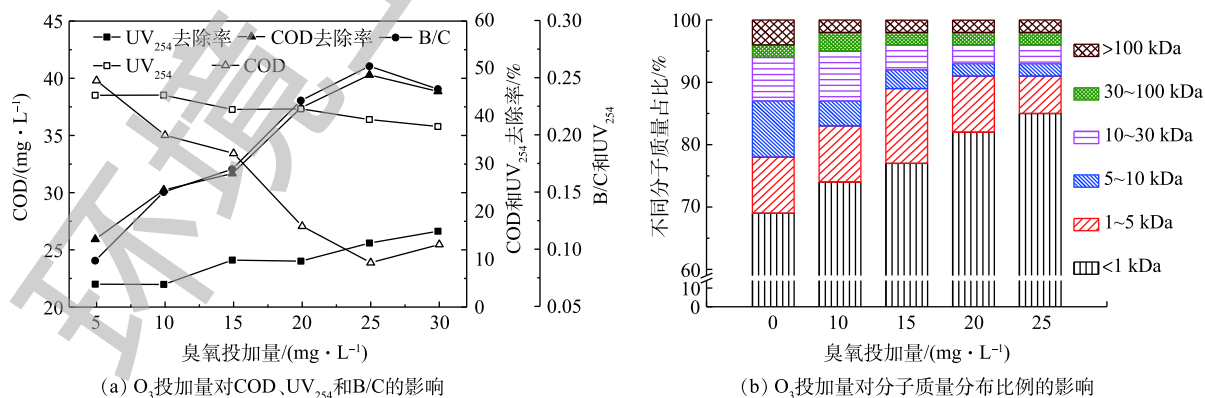


图 3 O₃ 投加量对有机物去除的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosage on organic matter removal

肌物被分解为小分子有机物的同时,进水中的一部分分子质量<1 kDa的小分子有机物会被 O_3 氧化分解。当 O_3 投加量提升至 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,被检出的各物质种类很少且丰度很低,环状物质基本已被去除;进一步增大 O_3 投加量,氧化效果的提升不甚明显,反而会增加运行成本,造成浪费。由此可知,当 O_3 投加量为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,既可保证 O_3 系统处理的高效性又能保证运行的经济性,故选择 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为 O_3 最适投加量。

O_3 接触时间对COD、 UV_{254} 和B/C的影响结果如图4(a)所示。当 O_3 接触时间延长至40 min后,各指标呈现相对平稳的变化趋势,此时, UV_{254} 的去除率为34%左右,B/C值也稳定在0.28左右。相较于接触时间为10 min时,可生化性有所提升,由此说明,当接触时间较短时,处理效果相对较差,不利于有机污染物的去除。适当延长 O_3 接触时间,能够进一步转化或降解污水处理厂废水中的难降解有机物,提升废水的可生化性。随着接触时间的延长,COD的去除率呈现先逐渐升高的趋势,当接触时间达到40 min后又有所下降的趋势,但过度的接触可能会导致废水中部分有机物与 O_3 发生副反应,使有机物极性增加,从而影响其去除率,同时增大装置尺寸且增加基建成本。结合图4(b)分析,当接触时间为10 min时,分子质量>1 kDa的有机物已被有效分解或转化;当接触时间达到40 min时,相较于原水,各级有机物去除率分别为9%、51%、75%、90%、62%、72%。综上所述,接触时间的延长有利于提高 O_3 的氧化效率,从而实现大分子有机物的分解和小分子有机物的降解。但进一步延长接触时间,废水分子质量分布情况基本不再变化,反而会影响处理效率。

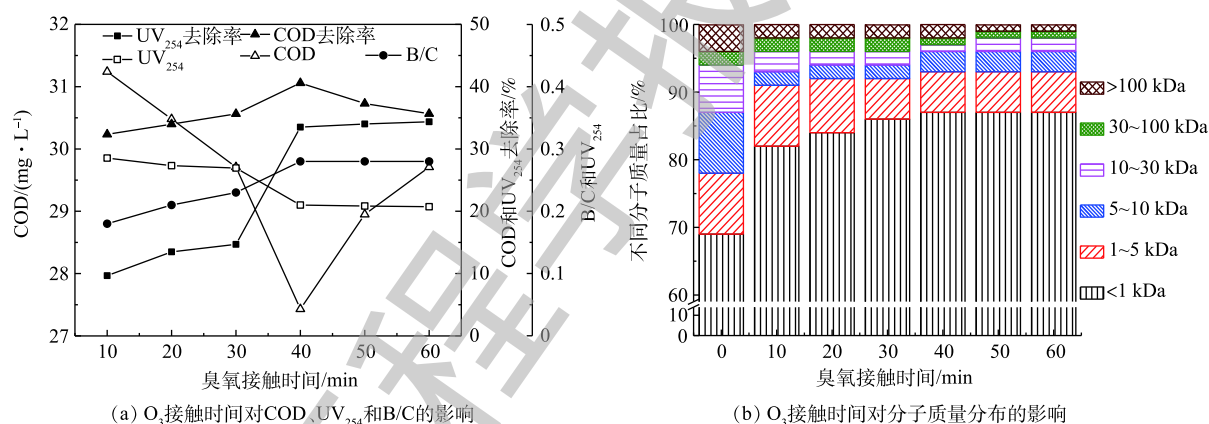


图4 O_3 接触时间对有机物去除的影响

Fig. 4 Effect of contact time on organic matter removal

2.3 DNF- O_3 -BAC 联合工艺深度处理石化废水

为了达到出水达标的目的,将装置串联运行,DNF单元作为组合工艺的第1单元,通过外加碳源进行TN的去除; O_3 -BAC单元主要用于原水中难降解有机物和DNF单元中过量碳源的降解。运行条件均为各自运行时所定最佳条件。运行时间为14 d,图5为组合工艺运行状况。连续运行10 d后,出水各指标基本稳定。由图5(a)可知,由于在DNF中投入了大量乙酸钠,导致DNF出水COD约为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过 O_3 氧化后,臭氧单元出水COD约为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这进一步说明了 O_3 氧化能够直接降解部分小分子有机物,但仍难以达到出水标准。而通过BAC单元的生物降解作用后的最终出水COD稳定在 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,可满足天津市新地标标准。相较于原水,DNF出水 UV_{254} 相对原水较高,达到0.35左右。这可能与具有反硝化功能微生物的排泄物以及生物膜的脱落有关^[29]。而通过 O_3 氧化后 UV_{254} 降到0.25左右,这与之前的研究结果^[16]一致, O_3 氧化可显著降解烷烃类、不饱和酯类及酚类等难降解有机物。一方面,难降解有机物的分解,促进了后续BAC单元进一

步降解 COD; 另一方面, BAC 单元中的活性炭具有吸附性和还原性, 水中溶解的臭氧在其表面迅速分解, 生成羟基自由基^[30], 从而进一步降解难降解有机物, UV₂₅₄ 最终稳定在 0.11。由图 5(c) 可知, 组合工艺出水 TN 在 3 d 以后基本稳定, TN 为 2 mg·L⁻¹, 去除率可达 93.3%, 满足出水标准。白宇等^[31]进行了类似的研究, 其工艺流程为 O₃-GAC-DNBF, 研究发现, 利用 O₃ 氧化提高生物可利用性, 进而为 DNBF 提供更多可生物利用的有机物, 出水 TN < 2 mg·L⁻¹, 水质较好。但该工艺流程对于外加碳源的投加量要求极其严格, 否则会导致反硝化不完全或者出水 COD 过高的问题, 且 O₃ 前置会导致 DNBF 的溶氧较高, 不仅影响反硝化性能, 而且会浪费碳源, 经济性较差。钟丽燕等^[32]采用工艺流程 DNBF-O₃-GAC, 以污水处理厂二级出水为原水, 进水 UV₂₅₄ 在 0.10 左右, 难降解有机物较少, 在 DNF 的 HRT 为 4 h 的条件下, 出水 TN 约为 4.48 mg·L⁻¹, 其所需 HRT 较长, 且脱氮效果较差。

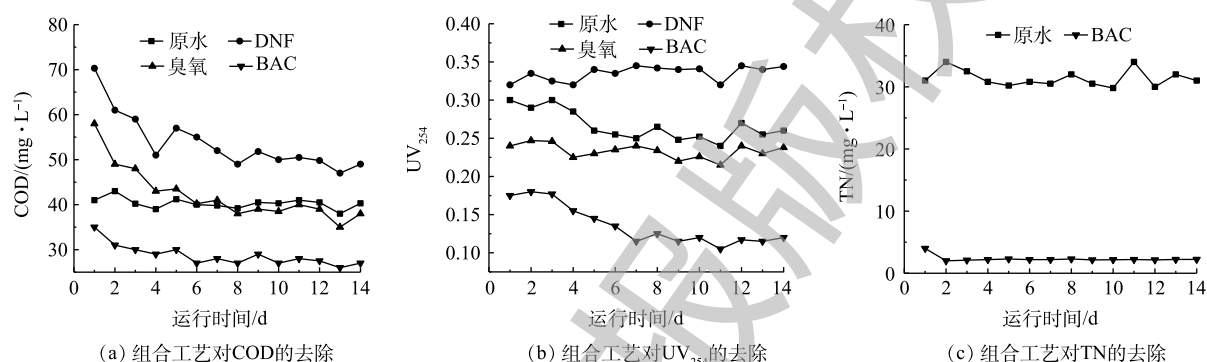


图 5 组合工艺对各污染物的去除

Fig. 5 Removal of various pollutants by combined process

3 结论

1) 通过测定 2 种碳源条件下 NO₃-N、NO₂-N 的去除率和 COD 的利用状况, 证明乙酸钠为最佳碳源。在 C/N 为 4 时, NO₃-N 去除率达到 96.7%, 无 NO₂-N 积累, 基本实现了完全反硝化。

2) 通过考察 O₃ 氧化对废水 COD、UV₂₅₄ 的去除效果与 O₃ 投加量、接触时间的关系及对石化污水处理厂废水可生化性、分子质量分布的影响, 经综合分析证明, O₃ 氧化有利于实现难降解大分子有机物的降解、转化以及小分子有机物的去除。确定 O₃ 氧化最佳的运行参数: O₃ 投加量为 20 mg·L⁻¹, 单级接触时间为 40 min。在此条件下, COD 和 UV₂₅₄ 去除率分别可达到 42% 和 34%, B/C 可达到 0.28。

3) 通过测定 DNF-O₃-BAC 组合工艺各单元出水, 分析得到 O₃ 氧化具有部分降解和转化作用, BAC 对于 COD 和 UV₂₅₄ 的去除的贡献率较大, DNF-O₃-BAC 组合工艺能够有效去除石化废水中的污染物。最终出水 COD 稳定在 25 mg·L⁻¹, UV₂₅₄ 为 0.11, TN 为 2 mg·L⁻¹, 达到天津市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 12599-2015) 的 A 标准。

参考文献

- [1] 王星, 初里冰, 丁鹏元, 等. 微氧水解酸化处理石化废水的生物降解特性[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 161-167.
- [2] 崔译戈. 石化废水处理技术浅析[J]. 石化技术, 2018, 25(2): 218-237.
- [3] 天津市环境保护局, 天津市市场和监督管理委员会. 天津市城镇污水处理厂水污染物排放标准: DB 12599-2015[S/OL]. [2018-11-01]. <https://wenku.baidu.com/view/9c6a3620b8f67c1cfbd6b84c.html>, 2015.

- [4] 万金保,王敬斌.同步硝化反硝化脱氮机理分析及影响因素研究[J].[江西科学](#),2008,26(2):345-350.
- [5] 王亚宜,黎力,马骁,等.厌氧氨氧化菌的生物特性及CANON厌氧氨氧化工艺[J].[环境科学学报](#),2014,34(6):1362-1374.
- [6] 林涛,操家顺,钱艳.新型的脱氮工艺:SHARON工艺[J].[环境污染与防治](#),2003,25(3):164-166.
- [7] 周永刚.反硝化生物滤池在污水厂升级改造中的应用[J].[中国给水排水](#),2014,30(24):49-52.
- [8] 林碧花,朱神海,董祺宁,等.反硝化生物滤池-臭氧法用于类地表Ⅳ类水排放标准升级改造[J].[工程技术研究](#),2018(14):41-42.
- [9] 胡香,张辉,许光远,等.反硝化深床滤池深度脱氮效果研究[J].[中国给水排水](#),2017,33(21):13-17.
- [10] BAYAT M, MEHRNIA M R, HOSSEINZADEH M, et al. Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units[J]. [Journal of Industrial & Engineering Chemistry](#), 2015, 25(1): 265-271.
- [11] 姜伟立,邹敏,蒋永伟,等.超滤/反渗透工艺用于化工废水提标改造的处理效果[J].[中国给水排水](#),2011,27(11):17-19.
- [12] VERMA S, PRASAD B, MISHRA I M. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2010, 178(3): 1055-1064.
- [13] SHOKRI A. Degradation of 2-nitrophenol from petrochemical wastewater by ozone[J]. [Russian Journal of Applied Chemistry](#), 2015, 88(12): 2038-2043.
- [14] 尹宇鹏,任永强.臭氧生物活性炭工艺深度处理微污染原水[J].[环境科学与技术](#),2009,32(7):125-127.
- [15] 侯宝芹,韩卫,倪杭娟.臭氧生物活性炭深度处理工艺机理及其净水效果研究[J].[城镇供水](#),2018(5):21-25.
- [16] 石晓荣,朱天宇,陈家财.水中臭氧浓度的检测方法[J].[河海大学常州分校学报](#),2007,21(1):48-52.
- [17] 张超,单明皓,许丹宁,等.O₃-BAC深度处理石化废水厂废水的特性及菌群结构分析[J].[环境科学](#),2018,39(10):4628-4635.
- [18] 谢丽,陈金荣,周琪.厌氧同时反硝化产甲烷研究进展[J].[化工学报](#),2011,62(3):589-597.
- [19] 宋学峰,付红丽,许成君,等.生物陶粒过滤工艺处理微污染原水研究[J].[中国给水排水](#),2008,24(23):92-94.
- [20] 陈念娟,雷铁军.生物吸附+化学混凝法在处理印染废水中应用[J].[山西建筑](#),2010,36(20):166-167.
- [21] GE S, PENG Y, WANG S, et al. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N[J]. [Bioresource Technology](#), 2012, 114(3): 137-143.
- [22] 胡国山,张建美,蔡惠军.碳源、C/N和温度对生物反硝化脱氮过程的影响[J].[科学技术与工程](#),2016,16(14):74-77.
- [23] 李文龙,杨碧印,陈益清,等.不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J].[水处理技术](#),2015,41(11):82-85.
- [24] BLASZCZYK M. Effect of medium composition on the denitrification of nitrate by *paracoccus denitrificans*[J]. [Applied & Environmental Microbiology](#), 1993, 59(11): 3951-3953.
- [25] MARTIENSSSEN M, SCHÖPS R. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity[J]. [Water Research](#),

1999, 33(3): 639-646.

- [26] 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2597-2603.
- [27] WEI C, ZHANG F, HU Y, et al. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, 33(1): 1-41.
- [28] 孟建斌, 陆少鸣. 臭氧/生物活性炭工艺中主臭氧投加量的优化[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 46-49.
- [29] KIMURA K, NAKAMURA M, WATANABE Y. Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration[J]. *Water Research*, 2002, 36(7): 1758-1766.
- [30] 彭澍哈, 吴德礼. 催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用[J]. *工业水处理*, 2019, 39(1): 1-7.
- [31] 白宇, 刘金瀚, 甘一萍, 等. 臭氧-活性炭-反硝化生物滤池在污水再生回用中的应用[J]. *给水排水*, 2008, 34(8): 49-53.
- [32] 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 等. DNBF-O₃-GAC组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 247-255.
(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Efficacy and mechanism of advanced treatment of petrochemical wastewater by DNF-O₃-BAC combined process

SHAN Minghao, ZHANG Chao, GU Mingzhe, SUN Jingmei, HUANG Jianjun*

School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China

*Corresponding author, E-mail: hjj@tju.edu.cn

Abstract In order to solve the problem that petrochemical wastewater is difficult to meet the new local standards, the DNF-O₃-BAC combined process was used to perform advanced treatment of it. Various nitrogen forms, COD, UV₂₅₄ and molecular weight distribution in effluent were tested by ultraviolet spectroscopy, K₂Cr₂O₇ oxidation method, etc., respectively. The effects of different carbon sources and C/N on denitrification performance of DNF unit were studied, and the advanced treatment mechanism of petrochemical wastewater by DNF-O₃-BAC process was also explored. The results showed that the removal rate of NO₃⁻-N could reach 96.7% and almost no NO₂⁻-N accumulated at C/N of 4, HRT of 2h and the most suitable carbon source of sodium acetate. At the best O₃ dosage of 20 mg·L⁻¹, the removal rate of COD was about 45%, the B/C ratio was stable above 0.2, and the removal rate of UV₂₅₄ reached 14%. At O₃ dosage of 20 mg·L⁻¹, the optimal contact time was 40 min, and COD removal rate reached 42%, the B/C ratio was stable at 0.28, and UV₂₅₄ removal rate reached about 34%. Compared with influent water, the proportion of organic matter with molecular weight ≤1 kDa increased from 69% to 86%. Under the optimal conditions of each unit, the COD in effluent of DNF-O₃-BAC process reached 25 mg·L⁻¹, UV₂₅₄ was stable at 0.11, and TN reached 2 mg·L⁻¹. DNF-O₃-BAC combined process could realize the degradation of organics and TN in petrochemical wastewater, and the effluent water quality met the local standards.

Keywords advanced treatment; ozone oxidation; petrochemical wastewater; combination process; denitrification