

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.013

# 化工园区废水处理过程中溶解性有机物变化特征

周合喜<sup>1,2</sup>, 罗华瑞<sup>3</sup>, 李华伟<sup>4</sup>, 卫少华<sup>3</sup>, 安娜<sup>1</sup>, 肖维贵<sup>1</sup>,  
刘礼祥<sup>3</sup>, 钱东<sup>5</sup>, 张金松<sup>1</sup>

(1. 深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 3. 深圳市环水投资集团有限公司, 广东 深圳 518000; 4. 如东县洋口镇人民政府, 江苏 南通 226407; 5. 如东深水环境科技有限公司, 江苏 南通 226407)

**摘要:** 溶解性有机物(DOM)的去除情况是化工园区废水达标排放的关键,因此深入解析废水中DOM的特性是对其高效去除的前提。以江苏省沿海某化工园区综合废水处理厂为研究对象,通过亲疏水性测定、凝胶色谱分子质量分级、紫外可见光谱、三维荧光光谱和红外光谱,系统解析了沿程不同处理单元DOM的变化特征。结果表明,全流程处理工艺对DOC、COD和UV<sub>254</sub>的去除率分别为78.6%、81.1%和93.7%,出水水质满足江苏省《化学工业水污染物排放标准》(DB 32/939—2020)。废水中DOM以亲水性物质为主,且随着沿程处理单元亲水性增强。废水中DOM的分子质量主要分布在1 000~3 000 u,经水解酸化池、中间水池、高效澄清池、臭氧催化氧化池和活性炭罐处理后,对DOM的去除率达到89.8%,紫外可见吸收光谱明显减弱。通过平行因子分析模型解析出5种荧光组分,包括2种腐殖酸类物质和3种蛋白质类物质,其中组分3的荧光强度最大,生化处理和活性炭吸附是其主要去除途径。红外光谱结果表明,废水的成分复杂,但末端活性炭罐对烷烃、芳香族、酚类、酯类、羧酸类甚至卤代烃类化合物均有较好的吸附效果。

**关键词:** 溶解性有机物; 化工园区废水; 亲疏水性; 分子质量分布; 光谱解析

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0080-08

## Variation Characteristics of Dissolved Organic Matter in Wastewater Treatment Process of Chemical Industrial Park

ZHOU He-xi<sup>1,2</sup>, LUO Hua-rui<sup>3</sup>, LI Hua-wei<sup>4</sup>, WEI Shao-hua<sup>3</sup>, AN Na<sup>1</sup>, XIAO Wei-gui<sup>1</sup>,  
LIU Li-xiang<sup>3</sup>, QIAN Dong<sup>5</sup>, ZHANG Jin-song<sup>1</sup>

(1. Shenzhen Water Group Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Shenzhen Water and Environment Investment Group Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 4. Rudong Yangkou Town People's Government, Nantong 226407, China; 5. Rudong Shenshui Environmental Technology Co. Ltd., Nantong 226407, China)

**Abstract:** The removal of dissolved organic matter (DOM) is the key to reach the wastewater discharge standard in chemical industry parks. Therefore, in-depth analysis of the characteristics of DOM in wastewater is the premise of its efficient removal. The DOM variation characteristics of different

基金项目: 深圳市科技创新委员会应用示范和可持续发展专项(KJYY20171012140149523、KCXFZ202002)

通信作者: 张金松 E-mail: zhangjinsong@waterchina.com

treatment units along the process of a comprehensive wastewater treatment plant in a coastal chemical industry park in Jiangsu Province were systematically analyzed through hydrophilicity/hydrophobicity determination, gel chromatography molecular weight classification, UV-visible spectrum, three-dimensional fluorescence spectrum and infrared spectrum. The removal rates of DOC, COD and  $UV_{254}$  of the whole process were 78.6%, 81.1% and 93.7%, respectively, and the effluent quality met the local standard of Jiangsu Province: *Discharge Standard of Water Pollutants for Chemical Industry* (DB 32/939-2020). The DOM in wastewater was mainly hydrophilic substances, and the hydrophilicity increased along the treatment units. The molecular weight of DOM in wastewater was mainly distributed in the range of 1 000–3 000 u. After the treatment of hydrolytic acidification tank, intermediate tank, high efficiency clarifier, ozone catalytic oxidation tank and activated carbon filter, the removal rate of DOM reached 89.8%, and the UV-visible absorption spectrum was significantly weakened. Five fluorescence components, including two humic acids and three protein substances, were analyzed by parallel factor analysis model. The fluorescence intensity of component 3 was the highest, and biochemical treatment and activated carbon adsorption were the main removal pathways. The infrared spectrum results showed that the composition of wastewater was complex. However, the terminal activated carbon filter had a good performance for the adsorption of alkanes, aromatics, phenols, esters, carboxylic acids and even halogenated hydrocarbons.

**Key words:** dissolved organic matter; chemical industrial park wastewater; hydrophilicity/hydrophobicity; molecular weight distribution; spectrum analysis

近年来,我国经济快速发展的同时,也产生了大量废水。化工园区废水主要来自园区化工企业在生产过程中产生的废水和废液,其主要含有随水流失的化工生产原料、中间产物和生产过程中产生的污染物等。由于园区化工企业种类繁多,导致产生的废水性质差异较大。尽管目前化工园区普遍采用企业预处理+园区污水处理厂集中处理模式,但废水处理难度较大、运行成本较高,特别是对难降解有机物的去除,成为新形势下高排放标准化工园区废水达标排放的关键。

化工园区废水中难降解有机物主要以溶解态存在,这部分溶解性有机物(DOM)是处理的难点和重点,其污染物种类复杂,甚至含有有毒有害物质,不同化学组分性质差异较大,具有潜在的环境健康风险<sup>[1-3]</sup>。深入解析废水中DOM的组成和结构特征是其有效去除的前提,也是选择处理工艺和优化运行性能的先决条件。目前,比较缺乏对化工园区废水中DOM的组成和结构特征变化的研究,因此全面系统分析化工园区废水处理过程中DOM的特征变化对于提高工艺处理效率、降低运行成本等具有重要意义。

笔者以江苏省沿海某化工园区综合废水处理厂的废水为研究对象,通过多种表征手段,系统解析了沿程处理单元中DOM的变化特征,旨在从新的视角揭示化工园区废水中难降解有机物的去除规律,并可为化工园区废水处理工艺的优化和新技术的开发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

试验废水取自江苏省沿海某化工园区综合废水处理厂,该厂采用的工艺流程如图1所示。

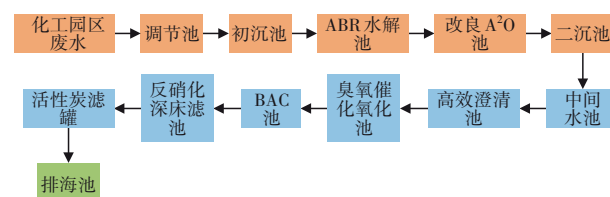


图1 化工园区废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process in chemical industrial park

中间水池设置粉末活性炭投加系统,反硝化深床滤池未投加碳源,实际以砂滤池形式运行。采样时间为2021年12月9日、13日、17日,采集的水样

分别为调节池出水、初沉池出水、ABR水解池出水、改良A<sup>2</sup>O池出水、二沉池出水、中间水池出水、高效澄清池出水、臭氧催化氧化池出水、活性炭滤池(BAC)出水、反硝化深床滤池出水和活性炭滤罐出水。取样完成后,将样品保存于4℃冰箱中,并于48 h内完成常规水质指标分析;同时部分样品经0.45 μm滤膜过滤后保存于4℃冰箱中待用。

## 1.2 检测指标及分析方法

COD采用重铬酸钾法测定,DOC采用总有机碳分析仪测定,UV<sub>254</sub>采用紫外可见分光光度计测定。亲疏水性采用XAD-8大孔树脂进行化学分级,得到亲水性物质(HIS)、疏水酸性物质(HOA)、疏水中性物质(HON)、疏水碱性物质(HOB)。表观分子质量分布采用高效液相尺寸排阻色谱测定。其他检测仪器还包括荧光分光光度计、红外光谱仪等。采用平行因子分析法解析数据。

## 2 结果与分析

### 2.1 对有机物的去除效果

化工园区废水沿程处理单元出水水质见表1。

表1 沿程处理单元出水水质

Tab.1 Effluent quality along wastewater treatment process

项 目	DOC		COD		UV <sub>254</sub>	
	浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	去除 率/%	浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	去除 率/%	吸光度/ cm <sup>-1</sup>	去除 率/%
调节池出水	46.34± 2.82	—	164±11	—	1.016± 0.065	—
初沉池出水	47.06± 2.12	—	166±8	—	1.029± 0.031	—
ABR水解池 出水	38.81± 1.02	17.5	134±3	19.3	0.832± 0.059	19.1
改良A <sup>2</sup> O池 出水	35.28± 1.59	9.1	113±5	15.7	0.756± 0.035	9.1
二沉池出水	35.13± 0.39	0.4	111±1	1.8	0.761± 0.035	—
中间水池 出水	27.98± 0.82	20.4	86±2	22.5	0.484± 0.019	36.4
高效澄清池 出水	27.35± 0.73	2.3	78±2	9.3	0.454± 0.015	6.2
臭氧催化氧 化池出水	26.82± 1.36	1.9	76±5	2.6	0.367± 0.023	19.2
BAC池出水	25.77± 2.08	3.9	74±8	2.6	0.341± 0.024	7.1
反硝化深床 滤池出水	25.43± 0.93	1.3	69±5	6.8	0.341± 0.029	0
活性炭罐 出水	9.90± 0.23	61.1	31±4	55.1	0.064± 0.004	81.2

由表1可知,废水经沿程各工艺单元处理后,出水DOC、COD和UV<sub>254</sub>显著下降,对DOC、COD和UV<sub>254</sub>的总去除率分别为78.6%、81.1%和93.7%,出水水质稳定达到江苏省《化学工业水污染物排放标准》(DB 32/939—2020)要求。沿程处理单元对DOM的去除主要发生在ABR水解池、改良A<sup>2</sup>O池、中间水池和活性炭罐单元,其对DOC的去除率分别为17.5%、9.1%、20.4%和61.1%,表明粉末活性炭和颗粒活性炭的吸附对去除DOM的贡献最大。这是因为活性炭具有较大的比表面积和较多的吸附位点,对难降解有机物具有较好的吸附效果。经水解酸化处理后,对DOC、COD和UV<sub>254</sub>的去除率分别为17.5%、19.3%和19.1%,表明厌氧水解能够有效利用共代谢将大分子有机物降解为小分子物质,同时实现部分有机物的矿化。改良A<sup>2</sup>O池对DOC、COD和UV<sub>254</sub>的去除率分别为9.1%、15.7%和9.1%,说明好氧微生物在一定程度上能够降解化工园区废水中的难降解有机物。深度处理单元中,中间水池和活性炭罐对DOC的去除贡献率为90%,显著高于高效澄清池、臭氧催化氧化池、BAC池和反硝化深床滤池,表明二级生化出水的有机物难以被混凝、臭氧催化氧化和微生物降解去除。

### 2.2 亲疏水性的变化

沿程处理单元出水DOM亲疏水性变化如图2所示。可以看出,化工园区废水的DOM以亲水性物质为主,占DOM的比例为53.1%。其他组分中,HOA占23.9%、HON占18.2%、HOB占4.9%。经沿程各单元处理以后,出水的亲水性显著增强(活性炭罐出水中亲水性物质增至76.9%),亲疏水性组分发生了明显变化。此外,ABR水解池出水DOM中HIS和HON浓度明显降低,表明水解酸化能够在一定程度上改变难降解有机物的分子结构,并利用微生物厌氧代谢作用分解有机物。这可能是因为微生物表面及胞内酶为亲水性,易与亲水性物质结合进行生物降解或吸附去除<sup>[4]</sup>。同时,厌氧微生物能够改变部分疏水中性物质的官能团结构,使亲水性发生变化,从而有效去除有机物。中间水池出水中HIS占比增加、HON占比减少,表明活性炭能够有效吸附疏水中性物质和少量亲水性物质。反硝化深床滤池出水的HON占比显著降低至1.4%,说明生物过滤可以有效拦截疏水中性物质。活性炭罐出水HOA、HON、HOB浓度均降低,特别是HIS和

HOA,其中HIS占比增加到76.9%,HOA占比减少到17.1%,可见出水以亲水性物质为主,表明活性炭对亲疏水性物质均有较好的吸附效果。有研究表明<sup>[5]</sup>,混凝、臭氧催化氧化和活性炭吸附更易去除水中疏水性物质,而生物处理和膜过滤可以用于亲水性物质的去除。由于化工园区废水DOM中HIS难以生物降解,因此活性炭吸附或膜过滤将是进一步去除该组分的选择。

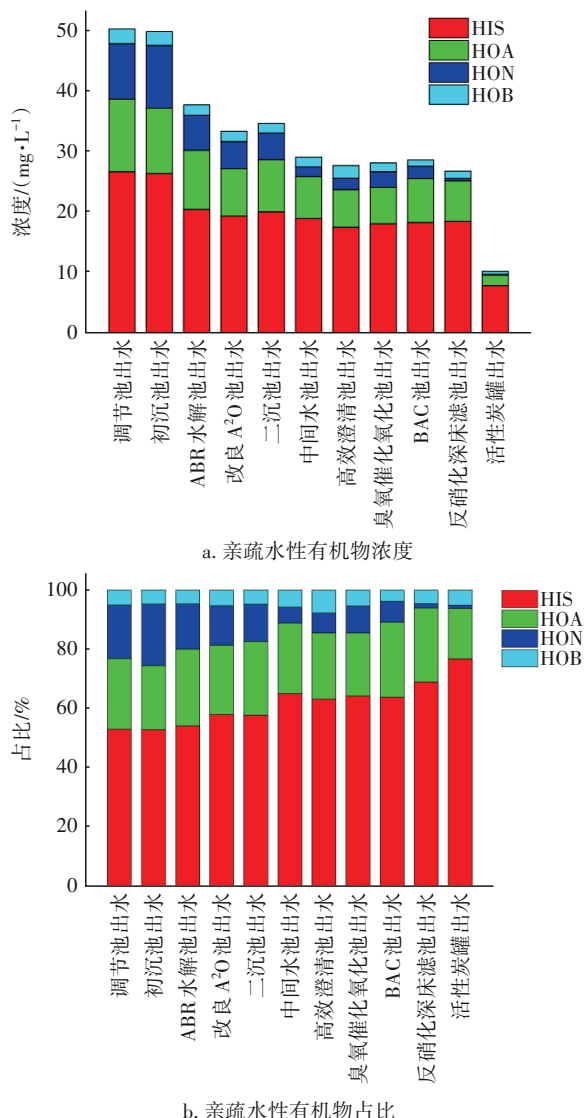


图2 沿程处理单元出水DOM亲疏水性分析

Fig.2 Hydrophilicity/hydrophobicity of effluent DOM along wastewater treatment process

### 2.3 表观分子质量分布

沿程处理单元出水DOM表观分子质量分布如图3所示。可知,化工园区废水中DOM分子质量的变化范围为32~5 731 u,出峰时间主要集中在10~

15 min,对应的表观分子质量为90~4 824 u,表明废水以中小分子有机物为主。调节池出水中主要存在两个峰,峰值对应的表观分子质量分别为1 901和626 u;初沉池出水中主要存在3个峰,峰值对应的表观分子质量分别为1 870、659和453 u。经沿程工艺单元处理后,色谱峰强度均有不同程度削弱,其中ABR水解池、中间水池、高效澄清池、臭氧催化氧化池和活性炭罐的出水色谱峰强度和面积显著降低,表明厌氧水解、活性炭吸附、混凝和臭氧催化氧化能够有效降低DOM的表观分子质量,将中分子质量有机物分解为小分子有机物,小分子有机物矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

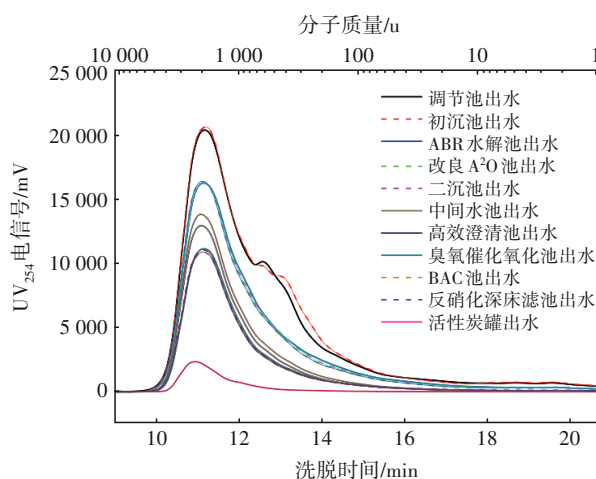


图3 沿程处理单元出水DOM表观分子质量分布

Fig.3 Molecular weight distribution of effluent DOM along wastewater treatment process

为进一步分析不同表观分子质量DOM组分在沿程处理单元的变化情况,对凝胶色谱峰进行积分,结果见表2。可知,调节池出水中DOM的分子质量主要分布在1 000~3 000 u,占比为71.6%,其次是分子质量为3 000~5 000 u和500~1 000 u,占比分别为12.2%和11.0%。经ABR水解池、中间水池、高效澄清池、臭氧催化氧化池和活性炭罐处理后,对1 000~3 000 u的DOM去除率达到89.8%。其中,厌氧水解、中间水池、臭氧催化氧化和活性炭罐对1 000~3 000 u的DOM去除贡献率分别为21.9%、14.6%、10.0%和48.2%,表明活性炭罐对此区间内DOM的去除作用最明显,而水解池的厌氧微生物降解作用次之。这与沿程处理单元亲疏水性物质的变化规律一致。研究表明<sup>[6]</sup>,活性炭能够有效吸附分子质量低于10 ku的DOM。由表2可知,活性炭



罐对各分子质量区间有机物的去除率超过 48%, 特别是低于 1 000 u 的有机物。

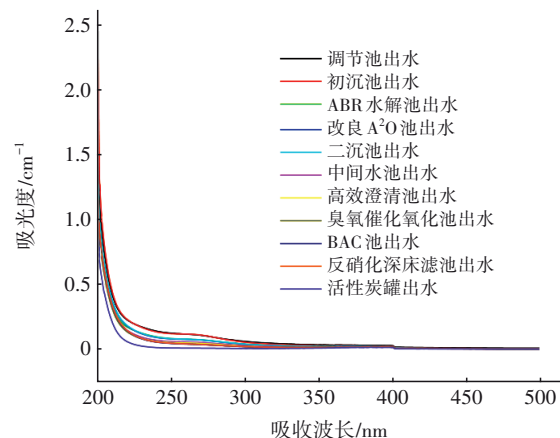
表 2 沿程处理单元出水 DOM 表观分子质量分布积分

Tab.2 Integral of molecular weight distribution of effluent DOM along wastewater treatment process

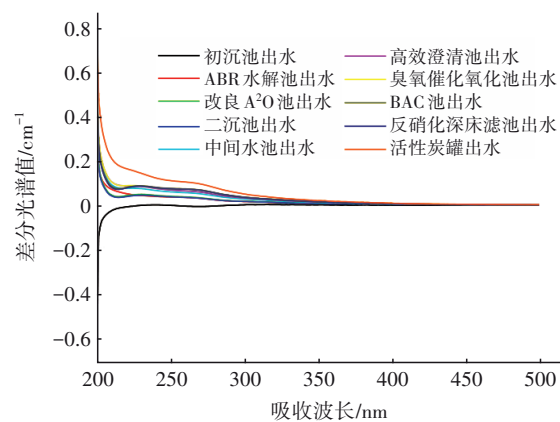
表观分子质量/ u	分子质量分布积分/(10 <sup>6</sup> mV·u)										
	调节池出水	初沉池出水	ABR 水解池出水	改良 A <sup>2</sup> O 池出水	二沉池出水	中间水池出水	高效澄清池出水	臭氧催化氧化池出水	BAC 池出水	反硝化深床滤池出水	活性炭罐出水
<500	2.33	2.59	1.38	1.27	1.34	0.75	0.64	0.57	0.53	0.56	0.03
500~1 000	5.19	5.18	3.67	3.47	3.57	2.39	2.14	1.88	1.76	1.81	0.22
1 000~3 000	33.87	34.23	27.21	27.38	27.11	22.68	21.13	18.09	17.73	18.10	3.45
3 000~5 000	5.76	5.78	4.79	4.99	4.54	3.96	3.47	2.66	2.87	3.01	0.57
>5 000	0.19	0.14	0.08	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0

## 2.4 紫外可见光谱特征

沿程处理单元出水 DOM 紫外可见吸收光谱的变化如图 4 所示。可以看出,沿程处理单元出水 DOM 的紫外吸收主要集中在 200~300 nm。调节池和初沉池出水 DOM 在 250~300 nm 区间存在一个较强的吸收峰,且随着沿程处理单元吸收峰强度呈现显著下降的趋势。此处吸收峰多用来指示芳香族化合物、多环芳烃类、酚类有机物和苯胺类衍生物,这可能与废水主要来源于农药化工生产过程有关。水解酸化池出水 DOM 在 250~300 nm 区间的吸收峰显著降低,表明厌氧水解对有机物的苯环结构具有良好的去除效果,能够利用厌氧微生物的代谢-断链解环作用<sup>[7]</sup>。中间水池和活性炭罐出水 DOM 吸收峰明显下降,主要是因为粉末活性炭和颗粒活性炭的吸附作用,特别是颗粒活性炭大幅降低了出水紫外光的吸收强度。高效澄清池和臭氧催化氧化池出水 DOM 吸收峰强度小幅下降,表明混凝和臭氧催化氧化对吸收光谱有削减作用。研究表明<sup>[8]</sup>,混凝可以去除大分子有机物和高度共轭的芳香族化合物,而臭氧可以与难降解有机物的生色基团反应<sup>[9]</sup>,从而削弱紫外吸收光谱。BAC 池和反硝化深床滤池出水 DOM 吸收光谱未见削弱,表明难降解有机物在两级生物滤池单元无明显转化。差分光谱结果显示,ABR 水解池、中间水池、活性炭罐在 260~280 nm 范围的出水 DOM 转化显著,且高效澄清池和臭氧催化氧化池对 DOM 有一定程度的削减作用,而改良 A<sup>2</sup>O 池、二沉池、BAC 池和反硝化深床滤池的出水差分光谱变化不明显,表明某些工艺单元去除难降解有机物的效果微弱。这与沿程处理单元亲疏水性和表观分子质量变化规律一致。



a. 紫外可见吸收光谱



b. 差分光谱

图 4 沿程处理单元出水 DOM 紫外可见吸收光谱的变化

Fig.4 Variation of UV-visible absorption spectra of effluent DOM along wastewater treatment process

## 2.5 三维荧光特征

通过平行因子分析模型解析荧光光谱,得到了 5 种组分,如图 5 所示。可知,组分 1 含有两个荧光特征峰,Ex/Em=220(315) nm/395 nm,属于腐殖酸类物质<sup>[10]</sup>;组分 2 的荧光峰为 Ex/Em=230(280) nm/340 nm,属于与微生物生产、活动相关的色氨酸类

物质;组分3荧光峰为 $Ex/Em=205(250)$  nm/300 nm,属于芳香蛋白类物质;组分4的荧光峰为 $Ex/Em=250(360)$  nm/435 nm,属于腐殖酸类物质;组分5的荧光峰为 $Ex/Em=220$  nm/295 nm,属于芳香蛋白类物质<sup>[11]</sup>。

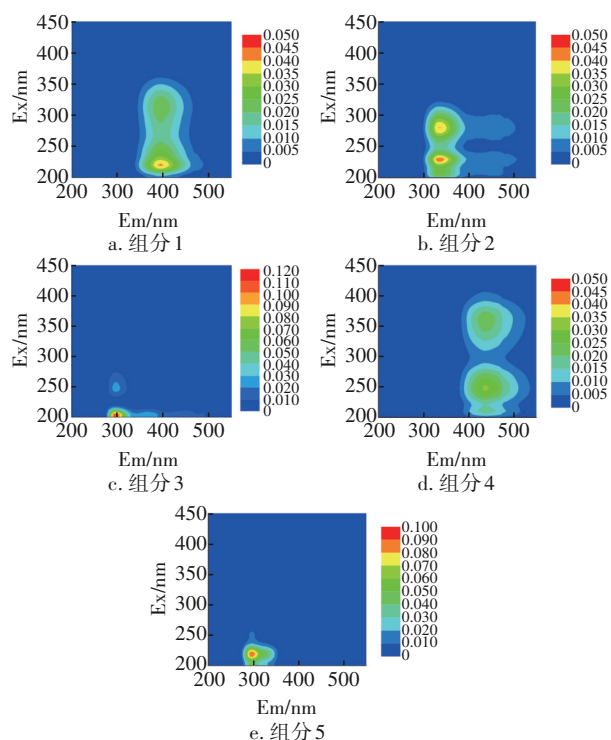


图5 不同组分的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of different components

沿程处理单元出水DOM中荧光组分的变化如图6所示。可以看出,废水经各工艺单元处理后,DOM中荧光特征峰强度显著降低,特别是活性炭罐出水,组分3被完全去除,其他4种组分的最大荧光值接近于0,表明组合工艺对荧光物质具有高效的去除效果。此外还发现,相比于对DOC和 $UV_{254}$ 的去除,各工艺单元对荧光组分的去除效果更好,说明对废水中非荧光特征DOM的去除效果较差。解析出的5种荧光组分强度具有显著差异,组分3的荧光强度最大,调节池出水的最大荧光值为19 665 A.U.,其次是组分1、组分5、组分2和组分4。ABR水解池、改良 $A^2O$ 池、中间水池、高效澄清池、臭氧催化氧化池、BAC池和活性炭罐对组分3的去除率分别为32.4%、39.8%、37.5%、21.6%、25.0%、26.7%和100%。其中生化处理(厌氧水解、好氧生化)和活性炭吸附对组分3的去除贡献最大。组分5呈现相似的变化规律,这可能与两种组分均属于芳香蛋

白类物质有关。它们可能主要来源于农药化工生产的原料或中间产物,具有典型的苯环结构,随着沿程处理单元而削减,荧光信号逐步减弱,这与废水芳香性的降低趋势一致。

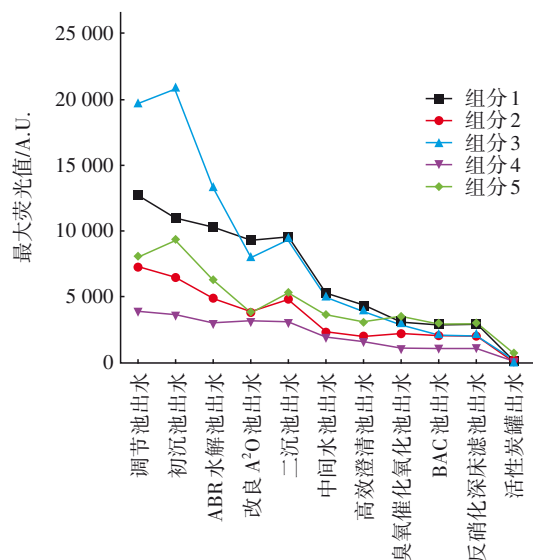


图6 沿程处理单元出水DOM中荧光组分的变化

Fig.6 Variation of fluorescence components of effluent DOM along wastewater treatment process

粉末活性炭和颗粒活性炭的吸附,以及臭氧催化氧化是去除组分1的主要路径,去除率分别为42.7%、93.8%和29.7%。研究表明<sup>[12]</sup>,臭氧能够有效降低废水DOM荧光组分中腐殖酸类物质浓度,而活性炭对分子质量低于10 ku的有机物具有较好的吸附效果。基于荧光组分在不同处理单元的去除效果,进一步分析其在沿程处理单元的去除顺序。水解酸化过程中,5种荧光组分的去除率顺序为组分2>组分3>组分4>组分5>组分1;改良 $A^2O$ 池中为组分3>组分5>组分2>组分1>组分4;粉末活性炭吸附过程中为组分1>组分4>组分2>组分3>组分5;臭氧催化氧化过程中为组分1>组分4>组分3>组分2>组分5;颗粒活性炭吸附过程中为组分3>组分2>组分1>组分4>组分5。

## 2.6 红外光谱特征

沿程处理单元出水DOM红外光谱的变化如图7所示。可以看出,不同工艺单元出水DOM的红外光谱具有相似性。 $3\ 425\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个强而宽的吸收峰,归因于O—H或N—H的伸缩振动,表明废水中存在醇类或酚类物质。 $2\ 900\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收峰是由于 $=CH_2$ 对称伸缩振动或醛基C—H

的伸缩振动和弯曲振动,表明废水中有不饱和双键或醛类有机物。1 600~1 700  $\text{cm}^{-1}$  区间的吸收峰是由于烯烃和芳环的 C=C 骨架振动、H 键缔合羧酸的 C=O 伸缩振动、酰胺的 N—H 弯曲振动等。1 425  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是脂肪族 C—H 变形振动和烷烃、芳环伸缩振动引起的。1 000~1 200  $\text{cm}^{-1}$  区间吸收峰归因于醇类、酯类、酚类、醚类、羧酸类 C—O 伸缩振动或胺类 C—N 伸缩振动。863  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是苯环弯曲振动或芳烃 C—H 面外弯曲振动引起的。720  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰可能是因为芳烃的 C—H 面外弯曲振动或酚类 O—H 面外弯曲振动。680~880  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为芳环指纹区,表明废水中含有芳香类化合物。621  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 C—Br 伸缩振动引起的。综上,化工园区废水中的 DOM 主要包括烷烃、不饱和烷烃、芳烃、酯类、酚类、脂肪类、羧酸衍生物等有机物。

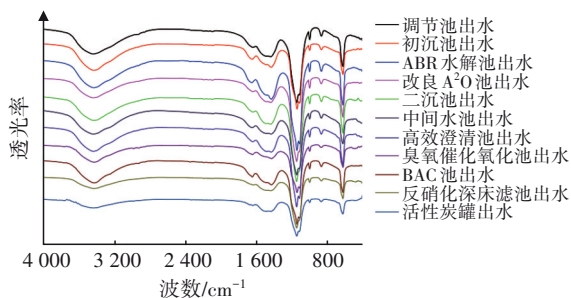


图7 沿程处理单元出水 DOM 红外光谱的变化

Fig.7 Variation of infrared spectra of effluent DOM along wastewater treatment process

从图7还可以看出,部分特征峰的强度有所降低,同时部分特征峰的强度则有所加强。1 425  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰在水解池出水中显著增加,可能是由于厌氧微生物的共代谢作用,将长链脂肪酸或多环芳烃类有机物断链水解成小分子脂肪酸或单环芳香烃<sup>[13]</sup>。改良 A<sup>2</sup>O 池出水中各特征峰强度均降低,主要归因于好氧微生物的氧化分解或生物吸附作用。臭氧催化氧化池出水中 863  $\text{cm}^{-1}$  和 1 425  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰有所减弱,表明部分芳香族化合物发生了开环、断链等反应。研究表明<sup>[12]</sup>,臭氧能够有效去除芳香类物质,从而使废水的芳香性降低,这与 UV<sub>254</sub> 的变化规律一致。活性炭罐出水中各特征峰的强度显著降低,表明活性炭作为末端保障单元对烷烃、芳香族、酚类、酯类、羧酸类甚至卤代烃类化合物均有较好的吸附作用,能够有效降低难降解 DOM

的浓度。

### 3 结论

① 全流程处理工艺对化工园区废水中 DOM 有较好的去除效果,出水 COD 和 DOC 满足江苏省《化学工业水污染物排放标准》(DB 32/939—2020)。对沿程处理单元出水 DOM 进行亲疏水性测试发现,DOM 主要以亲水性物质为主,且随沿程处理单元亲水性增强。分子质量分级结果显示,废水中 DOM 的分子质量主要分布在 1 000~3 000 u,经 ABR 水解池、中间水池、高效澄清池、臭氧催化氧化池和活性炭罐处理后,对 DOM 的去除率达到 89.8%,且活性炭罐的贡献最大。

② 紫外可见吸收光谱表明,ABR 水解池、中间水池和活性炭罐出水在 260~280 nm 处的吸收峰显著减弱,说明废水的芳香性降低。通过三维荧光光谱并结合平行因子分析法,解析出了 2 种腐殖酸类和 3 种蛋白质类物质,经各工艺单元处理后,5 种荧光组分的强度显著降低。组分 3 的荧光强度最大,生化处理和活性炭吸附是其主要去除途径。不同荧光组分在沿程处理单元的去除顺序存在差异。

③ 红外光谱显示,废水的成分复杂,DOM 含有 C=C 和 C=O 等不饱和双键、苯环结构、O—H、N—H、C—N 等官能团,厌氧水解、好氧生化和臭氧催化氧化在一定程度上改变了 DOM 的结构特征。末端活性炭罐对烷烃、芳香族、酚类、酯类、羧酸类甚至卤代烃类化合物均有较好的吸附效果。

### 参考文献:

- [1] WANG D, HU Q Y, LI M, *et al.* Evaluating the removal of organic fraction of commingled chemical industrial wastewater by activated sludge process augmented with powdered activated carbon [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S1951–S1961.
- [2] LIU W, YAO H Y, XU W, *et al.* Suspect screening and risk assessment of pollutants in the wastewater from a chemical industry park in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114493.
- [3] 王进. 化工园区污水厂强化除污染效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
WANG Jin. Research on Enhanced Pollutants Removal Efficiency in Wastewater Treatment Plant Located in Chemical Industrial Park [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).

- [4] 王栋. 综合化工废水中难降解有机物的解析及生物强化技术研究[D]. 天津:天津大学, 2013.  
WANG Dong. Characteristics of Hard-biodegradable Organic Matter and Biological Enhancement Technologies for Treating Comprehensive Chemical Industrial Wastewater [D]. Tianjin: Tianjing University, 2013 (in Chinese).
- [5] 胡洪营, 吴乾元, 吴光学, 等. 污水特质(水征)评价及其在污水再生处理工艺研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2019, 32(5): 725-733.  
HU Hongying, WU Qian yuan, WU Guangxue, *et al.* Evaluation of water feature and its application in the wastewater reclamation [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(5): 725-733 (in Chinese).
- [6] NGUYEN S T, RODDICK F A. Pre-treatments for removing colour from secondary effluent: effectiveness and influence on membrane fouling in subsequent microfiltration [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103(2): 313-320.
- [7] NZILA A. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: overview of studies, proposed pathways and future perspectives [J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 788-802.
- [8] KORSHIN G, CHOW C W K, FABRIS R, *et al.* Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights [J]. Water Research, 2009, 43(6): 1541-1548.
- [9] NANABOINA V, KORSHIN G. Evolution of absorbance spectra of ozonated wastewater and its relationship with the degradation of trace-level organic species [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6130-6137.
- [10] SCHITTICH A, WUNSCH U, KULKARNI H, *et al.* Investigating fluorescent organic matter composition as a key predictor for arsenic mobility in groundwater aquifers [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22): 13027-13036.
- [11] CHEN M L, JUNG J Y, LEE Y K, *et al.* Surface accumulation of low molecular weight dissolved organic matter in surface waters and horizontal off-shelf spreading of nutrients and humic-like fluorescence in the Chukchi Sea of the Arctic Ocean [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 624-632.
- [12] SHI Y F, LI S N, WANG L Y, *et al.* Compositional characteristics of dissolved organic matter in pharmaceutical wastewater effluent during ozonation [J]. Science of the Total Environment, 2021, 778: 146278.
- [13] 王天皓. 物化—生化组合工艺处理化工园区污水的研究与实践 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
WANG Tianhao. Research and Practice on Treatment of Chemical Industry Park Wastewater by Physicochemical and Biological Combination Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020 (in Chinese).
- 
- 作者简介: 周合喜(1989—), 男, 河南信阳人, 博士, 工程师, 主要研究方向为城镇污水处理与再生利用、工业废水处理与资源化及污泥处理处置。  
E-mail: hexi725@163.com  
收稿日期: 2022-03-02  
修回日期: 2022-06-06

(编辑: 任莹莹)

# 加强水土保持, 打造绿水青山