

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.013

紫外/氯工艺去除煤化工高盐废水中有机物的研究

张 淼^{1,2}, 李文涛¹, 连军锋², 詹露梦¹, 强志民¹, 王 辉³

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000; 3. 中国石油化工股份有限公司石油化学科学研究所, 北京 100083)

摘 要: 采用紫外/氯高级氧化工艺处理煤化工高盐废水,探讨了不同投氯量对废水中有机物去除率的影响,并分析了氧化前后紫外吸收、荧光特性和可生化性的变化。首先率定了余氯对 COD 测试方法的影响,发现了与氯离子影响不同的线性负干扰。结果表明,单独紫外或单独加氯对 COD 或 DOC 的作用较小,而紫外/氯工艺对有机物的去除效果显著。在投氯量为 240 mg/L、紫外辐照时间为 25 min(对应紫外剂量为 6 000 mJ/cm²)条件下,对 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别达到 91.7%、52.3% 和 69.8%。紫外/氯工艺可以提高废水的 BOD₅ 及 BOD₅/COD 值,说明该工艺不会导致出水生物毒性的增加,且废水中的难生物降解有机物可转变为生物降解性良好的物质。单位能耗分析结果表明,增加投氯量可以降低紫外/氯工艺去除单位质量 COD 的成本。

关键词: 紫外/氯; 煤化工高盐废水; 余氯; COD; 可生化性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0082-07

UV/Chlorination Process for the Removal of Organics in High Salinity Wastewater from Coal Chemical Industry

ZHANG Miao^{1,2}, LI Wen-tao¹, LIAN Jun-feng², ZHAN Lu-meng¹, QIANG Zhi-min¹, WANG Hui³

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 3. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: An UV/chlorination advanced oxidation process was employed to treat the high salinity wastewater from coal chemical industry. The effects of different chlorine dosages on the removal of organic matters in the wastewater were investigated, and the variations in ultraviolet absorption, fluorescence characteristics and biodegradability of the wastewater before and after oxidation were analyzed. The influence of residual chlorine on COD testing method was firstly determined, and the linear negative interference different from the influence of chloride ion was found. The UV irradiation or chlorination had little effect on the removal of the COD or DOC in the wastewater, while UV/chlorine process had a significant removal effect on the organic matters. When the chlorine dosage and UV irradiation time were

基金项目: 中国石化股份公司项目(31921-6); 国家自然科学基金资助项目(51908536)
通信作者: 李文涛 E-mail: wtli@cees.ac.cn

240 mg/L and 25 min (the corresponding UV dose was 6 000 mJ/cm²) , respectively , the removal efficiencies of COD , DOC and UV₂₅₄ in the wastewater reached 91.7% , 52.3% and 69.8% , respectively. The UV/chlorination process could increase the BOD₅ and BOD₅/COD value of the wastewater , indicating that the process did not lead to the increase of the biotoxicity of the effluent , and the refractory organic matters in the wastewater could be transformed into easily biodegradable substances. The specific energy consumption analysis showed that the cost of removing unit COD by the UV/ chlorination process could be reduced by increasing the chlorine dosage.

Key words: UV/chlorine; high salinity wastewater from coal chemical industry; residual chlorine; COD; biodegradability

中国煤炭资源丰富 ,煤化工产业繁荣发展 ,但生产过程会产生大量含盐废水。反渗透是煤化工含盐废水的重要处理工艺 ,经处理后的出水可以进行重复再利用。然而 ,反渗过程同步产生的浓水通常含有高浓度的无机盐和一定浓度的难降解有机物 ,成为令人头疼的煤化工高盐废水。为最大限度地实现废水“零排放” ,可采用蒸发结晶技术分离回收无机盐。然而 ,废水中同时存在的有机物(COD 可达 100 mg/L 以上) 会严重影响结晶效率和结晶盐质量。因此 ,对煤化工高盐废水中的有机物进行去除 ,是保障煤化工废水“零排放”、降低行业环境影响的关键^[1]。

去除工业废水中有机物的方法包括生化法和物化法。高浓度活性污泥工艺等生化法可用于石油化工和煤制气工业废水的处理 ,然而对于煤化工高盐废水而言 ,由于废水中盐度过高、有机物可生化性差 ,因此并不适合。物化方法中 ,活性炭吸附工艺可用于去除废水中的疏水性有机物 ,但成本较高^[2] ,高级氧化技术因其产生的羟基自由基(·OH) 具有强氧化性 ,是实现有机污染物高效去除的优选^[3]。作为目前较为成熟的高级氧化技术之一 ,紫外/氯工艺在废水深度处理、难降解有机物去除方面具有良好的应用前景。然而 ,目前关于紫外/氯工艺处理水质条件复杂的实际工业废水的研究较少 ,具体处理效果及能耗数据缺乏。笔者以煤化工高盐废水为研究对象 ,考察紫外/氯工艺对废水中难降解有机物的去除过程和效率 ,评估处理前后废水的可生化性 ,并讨论该工艺在实际废水处理中的经济性。

1 材料与方法

1.1 水样来源及参数

本研究中所用煤化工高盐废水(原水) 为西北某煤化工企业污水处理站的反渗透浓水 ,前置处理

工艺包括二级生物处理等。原水水样无明显杂质颗粒 ,呈淡黄色 ,pH 值约为 7.8 ,原水 COD、溶解性有机物(DOC) 、生化需氧量(BOD₅) 浓度分别为 111、32.1、13.72 mg/L ,水样初始 UV₂₅₄ 为 0.631 cm⁻¹ ,其中氯离子、钙离子、镁离子及硝酸根离子含量分别为 1 032、497、150 及 221.4 mg/L。

1.2 分析项目及方法

煤化工高盐废水中有机物的去除通过 COD、DOC、UV₂₅₄ 和 BOD₅ 等水质指标予以表征。其中 ,COD 和余氯(特指自由余氯) 采用哈希方法测定 ,方法编号分别为 8 000 和 10 069 ,量程分别为 40 或 150 mg/L 以及 10 mg/L。DOC 利用总有机碳分析仪测定 ,待测水样经酸化曝气后去除无机碳 ,再注入高温燃烧管中 ,从而得到总有机碳。由于酸化曝气会损失可吹扫有机碳 ,因此实际测得的总有机碳为不可吹扫有机碳 ,即本实验的 DOC 值。UV₂₅₄ 采用分光光度计测定 ,BOD₅ 利用哈希 BOD Trak II 分析仪测定 ,pH 值采用酸度计测定。此外 ,利用荧光分光光度计测定水样的激发光谱和发射光谱 ,其中激发波长(Ex) 为 200 ~ 420 nm ,发射波长(Em) 为 280 ~ 550 nm ,扫描速度为 1 200 nm/min ,控制电压为 700 V。

1.3 实验装置

实验采用流通式反应器 ,如图 1 所示。紫外灯管位于反应器内部中央 ,外层套有石英套管 ,可以保证良好的透光率;紫外灯的电弧长度为 277 mm ,总功率为 40 W ,其中 254 nm 的 UVC 功率为 12.8 W。反应器外壁为石英玻璃 ,用铁架台固定 ,外用黑布包裹 ,既可以避免其他光线进入 ,又可以防止紫外线外泄。反应器有效体积为 0.62 L ,高度为 400 mm ,直径为 50 mm。采用 H₂O₂ 作为感光剂 ,反应器平均紫外光强为 8.0 mW/cm²。

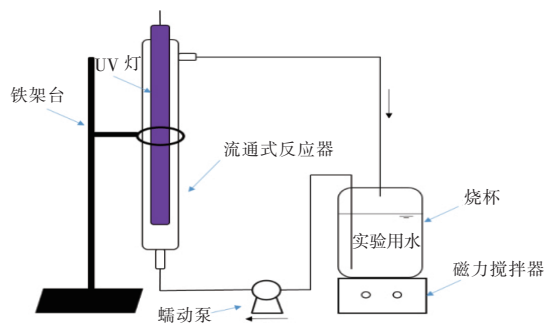


图 1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the reaction setup

1.4 实验方法

将 1.2 L 废水置于烧杯中,投加一定量的 NaClO 原液(有效氯含量为 10%),使水中初始有效氯浓度达到预设值,开启烧杯下方的磁力搅拌器,使水样充分混匀后启动蠕动泵。蠕动泵流量恒定为 190 mL/min,待反应器上端出水后开启紫外灯,开始计时(反应系统内的等效平均紫外光强实际为 4.0 mW/cm^2)。25 min 内按预定时间间隔取样,分别测定 COD、DOC、 UV_{254} 、 BOD_5 ,以及紫外吸收光谱和荧光光谱等。

2 结果与讨论

2.1 余氯对 COD 测试结果的影响

采用哈希方法测试 COD 过程中,氯离子通过消耗氧化剂(重铬酸钾)对测试结果产生正干扰的现象已经广为人知。测试过程中通过加入过量的硫酸汞可以有效消除一般废水水样中氯离子的影响。本实验中,采用的试剂即含有硫酸汞,可以消除浓度低于 2 000 mg/L 的氯离子干扰。事实上,采用哈希试剂测定稀释前后水样得到的 COD 值非常接近。然而,本研究意外地发现了紫外/氯工艺残留的余氯会影响 COD 的测定结果。为了进一步明确该效应,在不同背景水质条件下,通过直接投加不同浓度的氧化剂 NaClO,考察余氯对哈希方法测定 COD 的干扰程度。

分析三种不同水样中(去离子水 COD 为 0、邻苯二甲酸氢钾溶液 COD 为 250 mg/L、待处理废水 COD 为 111 mg/L)余氯对 COD 测试结果的影响,结果表明,在包括去离子水在内的水质条件下,NaClO 的投加均对 COD 哈希测试结果产生了负干扰。由于去离子水和邻苯二甲酸氢钾溶液中均不含有氯离子且观察到的干扰为负,因此可以确认是由于水样

中余氯(而非高浓度氯离子)造成的测试结果偏差。

三种水质条件下对 COD 测试值与余氯量进行拟合发现,均具有较好的线性相关性($R^2 \geq 0.95$)。在不同体系下,余氯对哈希方法测试 COD 干扰程度的顺序为邻苯二甲酸氢钾($k = -0.708$) > 待处理废水($k = -0.644$) > 去离子水($k = -0.325$),与三种水样中 COD 浓度规律一致,说明水中有机物的存在可能会强化该干扰效应。

根据哈希方法测试 COD 原理,水中有机物在酸性消解条件下与试剂中的重铬酸钾发生反应,将重铬酸盐离子($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)还原为绿色的铬离子(Cr^{3+})。量程为 40 或 150 mg/L 的哈希 COD 试剂分别在 350 和 420 nm 波长下进行残留 Cr^{6+} 浓度的比色分析,初步判定是水中的余氯或余氯与试剂组分反应后的生成物在测试波长下(如 420 nm)具有一定吸光度,导致方法高估残留的 Cr^{6+} 浓度,反映在最后的测试结果上则是 COD 值降低。

水样中的余氯对哈希方法测试 COD 的干扰难以直接去除,本研究通过预制余氯-COD 标线的方法消除紫外/氯工艺处理后残留余氯的影响,即后续研究的废水 COD 值均是根据待处理废水的拟合方程扣除余氯影响后的结果。

2.2 紫外/氯工艺去除有机物的有效性评估

图 2 为单独紫外、加氯氧化和紫外/氯三种方式分别处理煤化工高盐废水时 UV_{254} 、COD 和 DOC 的相对变化。由图 2(a)可知,单独加氯(80 mg/L)氧化处理对废水 UV_{254} 的去除效果不理想,投加 NaClO 以后, UV_{254} 迅速降低 12.3%,但随反应时间的延长去除效果基本保持不变。这与氯的氧化性有限有关。当废水中部分易氯化物质被去除后,剩余的有机物和氯的反应活性几乎可以忽略。单独紫外辐照对废水 UV_{254} 的去除具有一定的效果,原水经 25 min 的光照(相应的紫外剂量为 $6\,000 \text{ mJ/cm}^2$)后,其去除率为 40%。这主要缘于废水中部分光敏物质可以在 254 nm 波长的紫外线作用下发生结构变化,导致 UV 吸收能力降低。紫外/氯(80 mg/L)工艺对废水 UV_{254} 具有最好的去除效果,在同样的反应时间(25 min)内, UV_{254} 的去除率可达到 60.4%,高于单独加氯和单独紫外去除率之和。增加的去除率来源于二者组合时产生的自由基的贡献。类似的现象已有较多报道,比如当紫外与臭氧组合时,印染废水的 UV_{254} 去除率相对单独臭氧氧化时有显著提高^[4]。

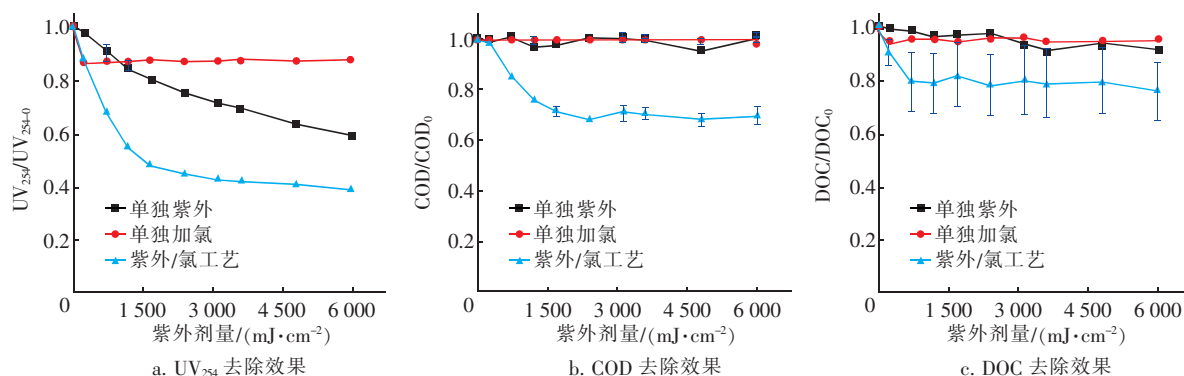
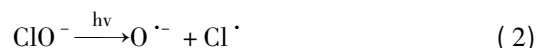


图 2 单独紫外、单独加氯或紫外/氯工艺对煤化工高盐废水中有机的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of organic matters of high salinity wastewater from coal chemical industry by UV, chlorine and UV/chlorine systems

废水 COD 通常包括可以产生紫外吸收的有机物和不能产生紫外吸收的小分子有机物。鲍秀瑾等^[5]在实验中发现,焦化废水原水及生化处理各单元的 COD 与 UV₂₅₄ 相关性较差,经过深度处理后的出水中, COD 与 UV₂₅₄ 呈现较好的相关性。本研究中,经紫外/氯处理后的煤化工高盐废水中 COD 与 UV₂₅₄ 具有一定的去除相关性。由图 2(b) 和 (c) 可以看出,单独加氯或单独紫外对废水 COD 和 DOC 的去除效果均不佳,其浓度在整个反应时间内基本保持不变,而紫外/氯工艺在反应 10 min 时对 COD 和 DOC 的去除率分别为 31.9% 和 21.3% (分别去除 31 mg/L 和 9 mg/L),可以明显实现对有机物的去除。这是因为无论是氯化反应还是光敏反应,都只能使有机物结构发生改变,几乎不可能实现有

机物的矿化(即转变为 CO₂)。而对于紫外/氯工艺而言,氯(HClO 和 ClO⁻)在紫外作用下产生的自由基,包括·OH 和 Cl·等^[6],见式(1)和式(2),能够与有机物发生无选择性的快速反应,使复杂结构的有机物逐步分解为小分子酸,最后转变为 CO₂ 被去除。因此,紫外/氯工艺能有效去除煤化工高盐废水中的有机物,可以作为深度处理工艺用于实际废水的处理。



2.3 投氯量对 COD 和 DOC 去除率的影响

不同投氯量对紫外/氯工艺去除 COD 和 DOC 的影响如图 3 所示。

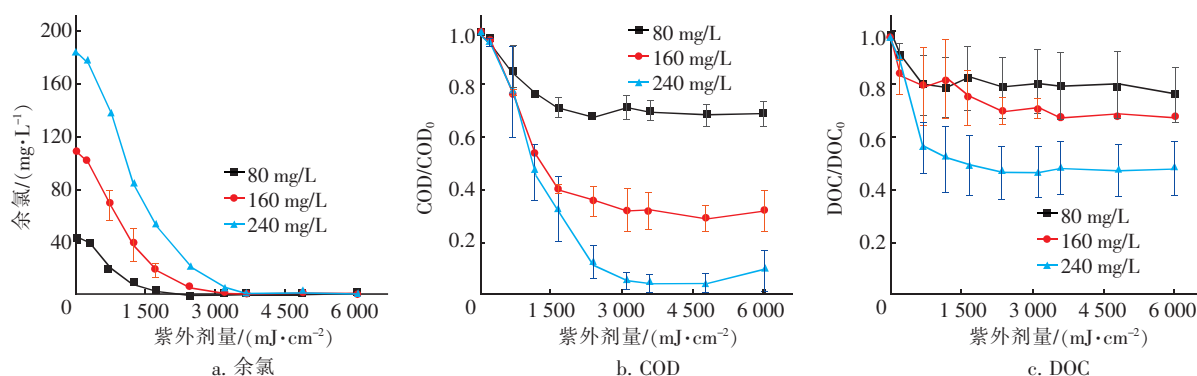


图 3 投氯量对煤化工高盐废水 COD 和 DOC 去除率的影响

Fig. 3 Effects of chlorine dosage on COD and DOC removal efficiency

由图 3(a) 可以看出,投入 NaClO 后,废水迅速消耗氯(40~60 mg/L)。这与废水中有机的性质有关,部分易氯化有机物能够直接快速与氯发生反应。此后,废水中的余氯在紫外辐照下发生光解,其

消耗量符合零级动力学($R^2 > 0.90$)。同时,余氯的光解速率随着投氯量的增加而增大,符合常规光反应规律。

从图 3(b) 和 (c) 可以看出,在同一反应时间下

(即 UV 剂量相同) 煤化工高盐废水的 COD 和 DOC 去除率随着投氯量的增加而升高。比如, 当反应时间为 7 min 时(紫外剂量为 $1\ 680\ \text{mJ}/\text{cm}^2$), 在投氯量为 80、160 和 240 mg/L 条件下, COD 去除率分别为 28.5%、60.6% 和 68.2%, DOC 去除率分别为 17.7%、25.0% 和 51.1%。分析原因, 这是由于在紫外/氯高级氧化体系下, 余氯浓度越高产生的强氧化性自由基越多, 从而提高了对 COD 和 DOC 的去除率。同时, 在余氯消耗完之前, COD 去除过程基本符合零级反应规律 ($R^2 > 0.90$)。余氯浓度为 0 后, COD 和 DOC 的去除效果基本保持不变。此时, 强氧化性自由基的氧化作用已消失, 剩余的难降解有机物很难被单独紫外光照矿化。在考察的最高投氯量(240 mg/L)下, 反应结束(25 min, 紫外剂量为 $6\ 000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) 时, 对 COD 和 DOC 的去除率分别为 91.7% 和 52.3%。

值得注意的是, 一定投氯量和反应时间下, DOC 去除率要低于相应 COD 去除率。这可能是因为, 在紫外/氯工艺处理煤化工高盐废水过程中, 部分有机物转化成了重铬酸钾难以氧化的物质而被认为“COD”已去除。DOC 检测是基于碳燃烧原理, 无论有机物是何种结构状态均能被检出, 因此反映出的有机物含量相应更高。此外, 煤化工高盐废水背景水质复杂, 采用总有机碳分析仪进行检测的结果误差相对较大。

2.4 投氯量对紫外吸收和荧光特性的影响

对紫外/氯工艺处理前后的煤化工高盐废水进行紫外-可见波长扫描, 扫描范围为 200~800 nm。投氯量对煤化工高盐废水紫外吸收特性的影响如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 处理前废水中有机物的光谱吸收主要在 200~400 nm 之间, 说明原水中存在一定浓度的显色物质(基团)。紫外/氯工艺处理可显著降低废水在该范围内的吸光度, 且吸光度的降低程度随着投氯量的增加略微加强。如前讨论, 紫外辐照、氯化作用和强氧化性自由基均可改变废水中的显色基团, 导致废水吸收光谱的变化。对 UV_{254} 而言, 投氯量的增加可在一定程度上加快 UV_{254} 的去除并提高最终去除率, 见图 4(b)。投氯量达到一定程度后, 继续增加投氯量, UV_{254} 去除率提高效果不明显。具体而言, 当投氯量为 160 和 240 mg/L 时可实现的最大 UV_{254} 去除率分别为 67.6% 和 69.8%, 增幅不到 3%。在一定投氯量情况下, 反应前期

UV_{254} 去除速率大于 COD 去除速率, 说明紫外/氯工艺处理下废水中的显色物质(基团)先发生结构转化, 然后才进行矿化。

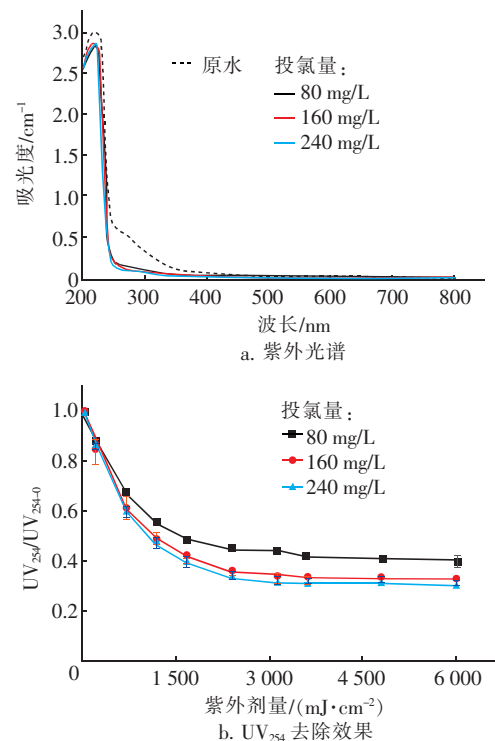


图 4 投氯量对煤化工高盐废水紫外吸收特性的影响
Fig. 4 Effects of chlorine dosage on ultraviolet absorption characteristics of high salinity wastewater from coal chemical industry

图 5 为煤化工高盐废水处理前后的三维荧光光谱分析。由图 5(a) 可知, 原水中主要含有两类物质: 类腐殖酸物质(波峰 A、C, $Ex/Em = 250 \sim 400\ \text{nm}/380 \sim 550\ \text{nm}$)、类色氨酸物质(波峰 B, $Ex/Em = 250 \sim 400\ \text{nm}/280 \sim 380\ \text{nm}$)^[7]。原水经过 25 min 的紫外/氯工艺处理后(相应的紫外剂量为 $6\ 000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$), 水中类腐殖酸和类色氨酸物质含量均显著降低, 并且在 160 mg/L 的基础上再增加投氯量并不能明显改变处理后废水的荧光特性。这与废水紫外吸收特性变化相一致, 说明这两类荧光物质(通常含有共轭结构、氨基、芳香环等)与上述显色物质一样容易被氧化降解, 使得在一般投氯量条件下即可实现废水荧光强度的显著降低。类似的荧光消除在其他废水高级氧化中也有报道, 如赵庆良等^[8]发现, Fenton 氧化法可以去除部分垃圾渗透液中腐殖酸以及芳香性蛋白质类有机物, 因此荧光强度显著降低。

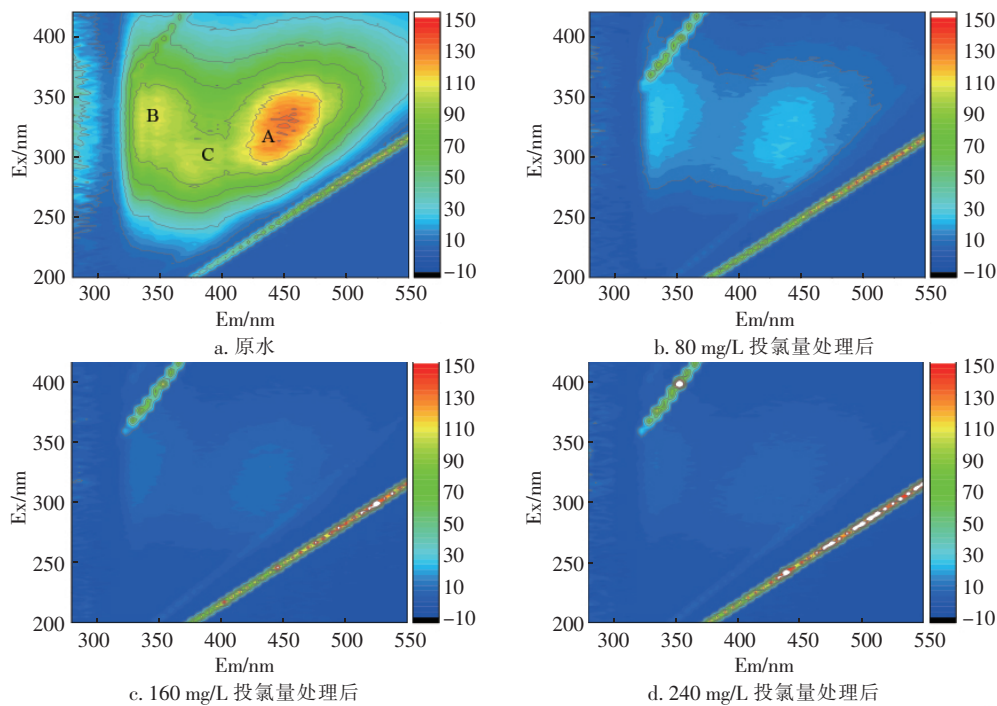


图 5 投氯量对煤化工高盐废水荧光特性的影响

Fig. 5 Effects of chlorine dosage on fluorescent characteristic of high salinity wastewater from coal chemical industry

2.5 紫外/氯工艺对废水可生化性的影响

高级氧化工艺应用于工业废水处理的一个思路是,前置高级氧化处理在一定程度上降低废水 COD 的同时使其中难生物降解有机物转化为可生物降解的小分子有机物,从而可以后接适宜的生物处理工艺(如曝气生物滤池)实现对 COD 的高效低耗去除。因此,评估经高级氧化处理后废水的可生化性很有必要。分析不同投氯量下紫外/氯工艺处理前后煤化工高盐废水中 BOD_5 和 BOD_5/COD 值的变化,结果表明经紫外/氯工艺处理后不同投氯量下废水 BOD_5 值均有所升高,说明该工艺没有明显产生具有生物毒性的中间产物。具体而言,在考察的最大投氯量(240 mg/L)条件下,废水中 BOD_5 可从初始的 13.7 mg/L 增加到处理后的 17.2 mg/L,增幅为 25.5%。根据 COD 的变化可以对废水可生化性 (BOD_5/COD) 进行分析。计算结果表明,煤化工高盐废水属于难生物降解类型 ($BOD_5/COD = 0.12 < 0.3$),而经过紫外/氯工艺处理 25 min 后,当投氯量为 80、160、240 mg/L 时, BOD_5/COD 分别为 0.25、0.57、0.78,废水的可生化性显著提升。其中,在投氯量为 160、240 mg/L 条件下,废水的 BOD_5/COD 值均大于 0.45,可生化性良好。

2.6 紫外/氯工艺处理煤化工高盐废水经济性分析

为全面评估紫外/氯工艺应用于煤化工高盐废水处理可行性,对不同投氯量下紫外/氯工艺去除 COD 的经济性进行分析,结果见表 1。可知, COD 零级反应速率常数 k 随着投氯量的增加而增大(余氯消耗完之前)。采用单位质量电能消耗 (E_{EM}) 对具体紫外/氯工艺条件下的运行成本进行评估,总的 E_{EM} 由紫外灯消耗的能量和药剂消耗的等效能量两部分组成,即 $E_{EM} [total] = E_{EM} [UV] + E_{EM} [Cl_2]$ 。氯的等效能耗以 0.003 kW·h/mg 计。从表 1 可知,该工艺运行过程中药剂成本显著高于灯管能耗,而投氯量的增加使得 COD 降解效率提高, $E_{EM} [Cl_2]$ 和 $E_{EM} [UV]$ 相应降低,最终的结果为 $E_{EM} [total]$ 随投氯量的增加而减小。在考察的最大投氯量(240 mg/L)下,去除单位质量 COD 的总能耗为 6.01 kW·h/g。因此,适当增大投氯量可以在一定程度上降低紫外/氯工艺的单位成本。然而,即使投氯量经过优化,紫外/氯工艺处理煤化工高盐废水的单位能耗依然很高,从经济角度来说,该工艺较难直接应用于实际工程。究其原因,可能是原水中氯离子浓度很高,紫外光解 NaClO 产生的 Cl^{\cdot} 等自由基被大量转化为活性较低的次级自由基(如 $Cl_2^{\cdot -}$),因此

有机物氧化效率难以提高。后续技术应用评估可以考虑氯离子含量较低的工业废水或者受废水中无机

离子影响较小的高级氧化工艺(如以 $\cdot\text{OH}$ 为主的 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)。

表 1 不同投氯量下紫外/氯工艺去除废水 COD 的单位能耗

Tab.1 Specific energy consumptions of COD removal by UV/chlorine process with different chlorine dosages

投氯量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k / ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{J}^{-1}$)	出水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去 除率/%	$E_{\text{EM}}[\text{UV}]$ / ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E_{\text{EM}}[\text{Cl}_2]$ / ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E_{\text{EM}}[\text{total}]$ / ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)
80	-0.001 8	64	32	0.43	7.50	7.93
160	-0.003 0	28	72	0.19	6.58	6.77
240	-0.004 4	11	91	0.11	5.90	6.01

注: k 为基于紫外剂量的废水 COD 零级反应速率常数(余氯消耗完之前)。

3 结论

① 相对单独紫外辐照与单独加氯氧化,紫外/氯工艺可以显著提高煤化工高盐废水中有机物的去除率。在投氯量为 240 mg/L 、紫外辐照时间为 25 min(紫外剂量为 6 000 mJ/cm^2)的条件下,对 COD、DOC 和 UV_{254} 的去除率分别达到 91.7%、52.3% 以及 69.8%。

② 紫外/氯工艺可以在去除煤化工高盐废水 COD 的同时提升 BOD_5 ,说明该工艺处理没有产生明显具有生物毒性的中间产物。 BOD_5/COD 值的变化表明,废水从开始的难生物降解状态转变成了可生化性良好状态。

③ 适当增加投氯量能提高煤化工高盐废水 COD 去除率,进而降低去除单位质量 COD 的能耗。

参考文献:

- [1] 赵春霞,顾平,张光辉. 反渗透浓水处理现状与研究进展[J]. 中国给水排水 2009 25(18): 1-5.
ZHAO Chunxia, GU Ping, ZHANG Guanghui. Current status and research development of reverse osmosis concentrate treatment [J]. China Water & Wastewater, 2009 25(18): 1-5 (in Chinese).
- [2] 季艳辉,刘亮. 简述降低废水 COD 方法[J]. 铜业工程 2014(4): 80-83.
JI Yanhui, LIU Liang. Brief discussion on the method of reduce the COD of waste water [J]. Copper Engineering, 2014(4): 80-83 (in Chinese).
- [3] ROSARIO-ORTIZ F L, MEZYK S P, DOUD D F R *et al.* Quantitative correlation of absolute hydroxyl radical rate constants with non-isolated effluent organic matter bulk properties in water [J]. Environmental Science & Technology 2008 42(16): 5924-5930.
- [4] 朱辉. O_3/UV 工艺处理印染废水二级出水的试验研

- 究[J]. 应用化工 2009 38(8): 1230-1232, 1240.
ZHU Hui. Research on advanced treatment of printing and dyeing wastewater by O_3/UV [J]. Applied Chemical Industry 2009 38(8): 1230-1232, 1240 (in Chinese).
- [5] 鲍秀瑾,邵争辉,武献春,等. UV_{254} 在焦化废水处理中的应用[J]. 燃料与化工 2011 42(6): 42-44.
BAO Xiujin, SHAO Zhenghui, WU Xianchun, *et al.* Application of UV_{254} in coking wastewater treatment [J]. Fuel & Chemical Processes, 2011 42(6): 42-44 (in Chinese).
- [6] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. Environmental Science & Technology 2014 48(3): 1859-1868.
- [7] 吕晶晶,龚艳艳,龚为进,等. 3D-EEMs 和 PARAFAC 解析土壤渗滤处理污水厂二级出水研究[J]. 光谱学与光谱分析 2019 39(4): 1207-1213.
LÜ Jingjing, DOU Yanyan, GONG Weijin *et al.* Analysis of two stage effluent from sewage treatment plant by 3D-EEMs and PARAFAC [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2019 39(4): 1207-1213 (in Chinese).
- [8] 赵庆良,张静,卜琳. Fenton 深度处理渗滤液时 DOM 结构变化[J]. 哈尔滨工业大学学报 2010 42(6): 977-981.
ZHAO Qingliang, ZHANG Jing, BU Lin. Structural transformation of dissolved organic matters in leachate after advanced Fenton treatment [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010 42(6): 977-981 (in Chinese).

作者简介:张森(1996-)男,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向为水处理高级氧化。

E-mail: 479543297@qq.com

收稿日期:2020-04-20

修回日期:2020-06-14

(编辑:任莹莹)