



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910009

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

周圆, 李怀波, 郑凯凯, 等. 印染工业园区集中废水处理达标难点及 DOM 特征解析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2193-2202.

ZHOU Yuan, LI Huaibo, ZHENG Kaikai, et al. Analysis of difficulties in meeting discharge standard and DOM specific during treating centralized wastewater in the printing and dyeing industrial park[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2193-2202.

印染工业园区集中废水处理达标难点及 DOM 特征解析

周圆¹, 李怀波¹, 郑凯凯¹, 吕金泽^{1,2}, 李激^{1,2,3,*}

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

3. 江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009

第一作者: 周圆(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: zhouyuan8995@126.com

*通信作者: 李激(1970—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

摘要 以太湖流域某印染工业园区中集中污水处理厂为研究对象, 分析有机物、氮、磷等污染物的水质变化特征, 发现其出水 TP、TN、NH₃-N、COD 的平均浓度分别为 0.20、5.39、0.60 和 55 mg·L⁻¹, COD 应对新标准 DB 32-2018 要求存在达标风险。为解决 COD 能够稳定达标的问题, 通过 3D-EEM、FT-IR 和 GC-MS 等方法分析了该印染废水在处理过程中溶解性有机物的去除及迁移转化规律。结果表明: 经生化处理后的废水荧光强度显著降低, 深度处理后的色氨酸类物质被显著去除, 出水中荧光特征峰明显减弱, 大部分蛋白质与腐殖酸类物质被去除; 各单元出水中存在不饱和双键类和芳香类化合物, 典型官能团以—OH、C=O 和 C≡N 等不饱和键为主; 出水中主要成分为 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-羟基-4-甲基-2-戊酮, 判断其为该印染园区废水中的特征有机污染物。该方法明确了印染园区集中废水处理难点及溶解性有机物特征, 为类似废水处理提供数据和技术支撑。

关键词 印染废水; 排放标准; 三维荧光; 傅里叶红外光谱; 溶解性有机物

印染园区废水处理在水污染治理方面的重要性日益突出, 以江苏省太湖流域为例^[1], 流域内建有印染企业 5 000 家, 平均每年排放约 1×10⁸ m³ 印染废水^[2]。由于纺织产品在生产过程中使用的原料较为复杂且需要后续的漂洗等步骤^[3], 印染园区排水中会携带大量难生化降解的有机物, 使印染废水的组成成分波动较大且较难处理^[4]。因此, 针对江苏省出台《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要污染物排放限制》(DB 32-2018) 新标准^[5], 印染园区废水处理工艺需要结合水质特性, 分析处理主要达标污染物, 为优化运行及提标改造提供基础数据。

目前, 对印染废水的研究主要集中在新工艺的开发及现有工艺参数优化, 如树脂吸附、离子交换处理工艺^[6]、铁碳微电解技术等^[7], 所研究的印染废水来源较为单一, 且新工艺在工程应用中仍存在很多问题^[8]。而针对 DB 32-2018 新标准, 印染园区集中废水综合排放的达标难点及其特征

收稿日期: 2019-10-06; 录用日期: 2019-11-22

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202001-004)

DOM 解析鲜有研究。

本研究以太湖流域某印染园区中集中污水处理厂为研究对象,分析有机物、氮、磷等污染物的变化规律和水质特征,确定该厂存在达标难度的指标。探讨了粉末活性炭处理 (powered activated carbon treatment, PACT)-过滤集成工艺处理印染废水过程中的溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 的去除特性及其迁移转化规律,对有机物组分进行了全流程特征分析,探究印染废水及总出水中有机物组成,为类似废水处理提供借鉴参考。

1 材料与方法

1.1 污水厂概况

该印染园区污水处理厂设计规模为 $30\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 。上游企业主要为织布厂、丝绸厂、毛巾厂、棉染厂等。印染废水类型主要包括煮炼废水、印花废水、整理废水和洗涤废水,废水中有机污染物主要来源于染色过程中使用的染料、新型助剂和表面活性剂等。

印染园区污水处理厂进水水质按照园区接管标准制定,污水处理厂目前执行《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业主要水污染物排放限值》(DB 32-2007),提标改造后需执行 DB 32-2018 标准中的一二级保护区排放限值。设计进出水水质见表 1。

表 1 设计进出水水质
Table 1 Designs on water qualities of influent and effluent $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

水质类型	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	TN	TP
设计进水水质	500	150	300	25	30	4
目前执行出水水质	60	10	70	5	15	0.5
提标后拟执行出水水质	40	10	10	3(5)	10	0.3

注: 括号外数值为水温 $>12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时得到控制指标, 括号内数值为水温 $\leq 12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时控制指标。

工艺流程如图 1 所示。工艺主要分为 3 级处理: 第 1 级为物化处理, 即印染废水经过格栅过滤, 以除去水中漂浮物等杂质, 经过调节池起缓冲和调节酸碱的作用; 第 2 级为生物处理, 主体工艺为 PACT 工艺, 通过 PACT 吸附降解大分子有机物; 第 3 级为深度处理, 通过砂滤和活性炭滤对出水的色度和 COD 进行进一步的去除。主要构筑物参数如表 2 所示。

1.2 分析方法

水质参数如 BOD₅、COD、NH₃-N、TN、TP 等指标根据《水和废水监测分析方法》^[9] 测定。采用切向流超滤装置对有机物的表观分子质量分布进行分级。废水样品首先通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤, 去除颗粒态物质。然后, 在氮气罐的压力 (0.2 mPa) 驱动下, 将约 300 mL 废水样品通过超滤膜滤出。在本研究中所使用的超滤膜分子质量阈值分别为 1 kDa 和 100 kDa 。废水收集在玻璃瓶中, 并储存在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下待测。

待测样品首先需要使用超纯水进行稀释, 保证总有机碳 (total organic carbon, TOC) 在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用日立 F7000 荧光分光光度计进行三维荧光 (excitation emission matrix spectra, 3D-EEM) 测试。本实验以 10 nm 为增量, 激发波

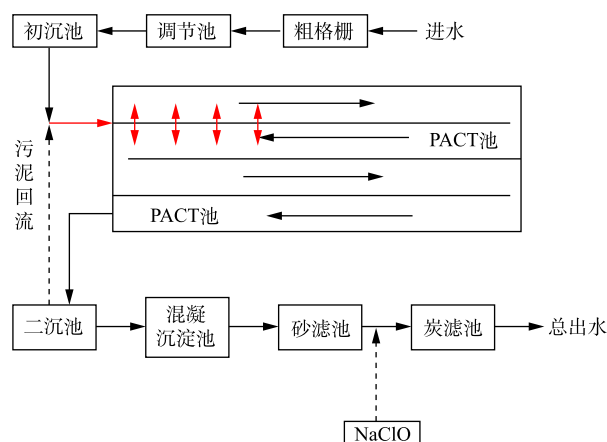


图 1 组合工艺处理印染废水流程图

Fig. 1 Flow diagram of treating printing and dyeing wastewater by the combined processes

表 2 主要构筑物设计参数
Table 2 Design parameters of major structures

构筑物	长/m	宽/m	高或直径/m	有效容积/m ³	有效水深/m	HRT/h	数量/座
水解酸化调节池	135	70	5	40 000	4.5	32	1
初沉池	32	32	32	3 539	4.4	2.8	2
曝气池	82	45	5.3	33 200	4.5	26.6	2
二沉池	35	35	35	4 234	4.4	3.4	2
折板混凝反应池	10.5	4.3	4	180.6	4.5	0.5	2
混凝沉淀池	32	32	32	3 870	4.5	3.0	2
砂滤池	8.4	8.0	4.9	299	4.5	5.0	2
炭滤池	6.75	7.0	5.9	255	5.4	4.8	2

长为 220~450 nm, 发射波长为 270~600 nm, 扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹[10], 最后使用 Origin 软件对三维荧光光谱数据进行处理[11]。

采用傅里叶红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 对化合物进行定性分析, 分析光谱图中的出峰位置以判断样品中可能含有的官能团结构[12]。实验采用红外光谱仪 (VERTEX 70 型, 德国), 扫描波数为 4 000~400 cm⁻¹, 实验前将水样在干燥机中进行风干, 然后将风干后的样品磨成粉末, 最后利用红外光谱仪进行扫描[13]。

样品预处理采用固相萃取方式, 首先依次用 5 mL 二氯甲烷和 10 mL 甲醇清洗和活化固相萃取柱, 进样后依次用 4 mL 甲醇/乙酸乙酯 (50:50) 和 2 mL 含 1.7% 甲酸的甲醇/乙酸乙酯 (50:50) 进行洗脱, 最后采用氮气进行吹脱, 定容样品至 1 mL [14]。采用美国赛默飞世尔科技有限公司的气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 进行实验, 仪器型号为 TSQ8000, 色谱柱为 DB-35 毛细管色谱柱[15]。最后根据测试结果对各个样品测得有机物质的相对丰度和峰面积对有机物含量进行占比计算, 各组分浓度以面积百分率表示, 按照式 (1) 进行计算。

$$C_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_i 为各物质的峰面积; C_i 为各物质的相对丰度。

2 结果与讨论

2.1 常规指标去除效果分析

日常进出水水质数据是衡量该污水处理厂当前运行状态的最佳工具, 因此, 对该污水处理厂的工艺运行现状进行了针对性调研和实验分析。通过分析该厂近 1 年的进出水水质数据, 研究有机物、氮、磷等污染物的变化规律和水质特征, 初步确定该厂存在达标难度的指标。2018 年进出水水质 (BOD₅、COD、NH₃-N、TP) 结果见图 2 和表 3。可以看出, 该污水处理厂进水 BOD₅ 在 55~225 mg·L⁻¹ 波动, 均值为 103 mg·L⁻¹, 出水 BOD₅ 稳定在 4 mg·L⁻¹ 以下; 进水 COD 为 300~670 mg·L⁻¹, 波动较大, 均值为 477 mg·L⁻¹; 出水 COD 基本稳定在 55 mg·L⁻¹ 左右, 未能达到 DB32-2018 标准; 进水 NH₃-N 浓度在 3.00~12.00 mg·L⁻¹, 均值为 6.46 mg·L⁻¹; 出水 NH₃-N 除在 2 月 26 日为 2.11 mg·L⁻¹ 外, 其余时间均在 0.10~1.10 mg·L⁻¹; 出水 TN 处于 1.50~11.01 mg·L⁻¹, 均值为 5.39 mg·L⁻¹; 进水 TP 基本稳定在 1.50~5.02 mg·L⁻¹, 均值为 3.25 mg·L⁻¹; 出水 TP 浓度除个别值外, 大多分布在 0~0.30 mg·L⁻¹。上半年进出水 TP 的波动明显小于下半年, 上半年出水 TP 浓度基本在 0.15 mg·L⁻¹ 左右, 虽下半年的出水 TP 波动较大, 但其出水浓度除个别值外也基本低于 0.30 mg·L⁻¹, 基本不存在 DB 32-2018 标准的达标难度。

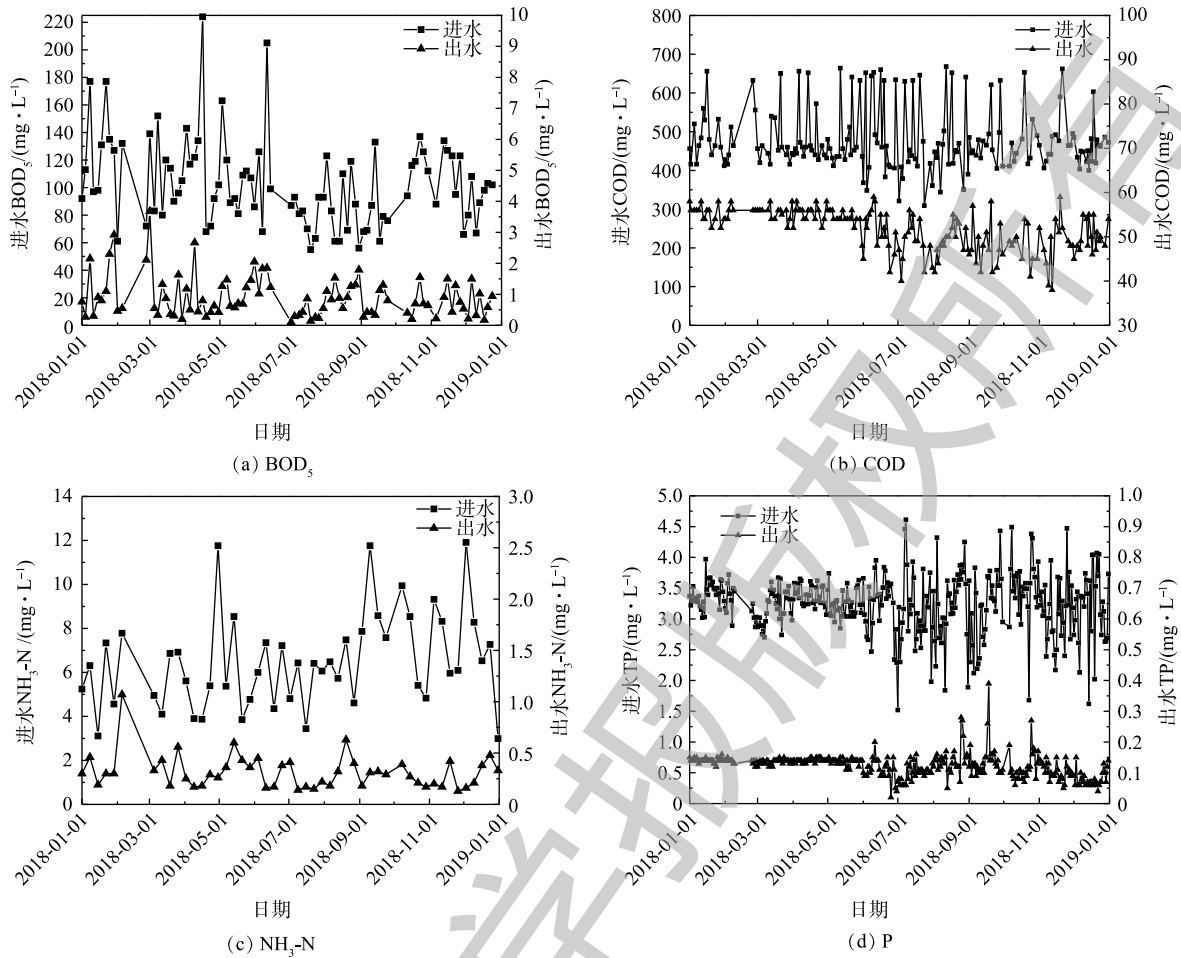


图2 2018-01—12 进出水水质的变化

Fig. 2 Changes of water quality in influent and effluent from January to December, 2018

表3 进出水水质检测结果
Table 3 Test result of water qualities of influent and effluent

水质类型	统计值	BOD ₅	COD	SS	TN	NH ₃ -N	TP
进水水质	最大值	224	669	295	36.89	11.91	4.61
	最小值	55	309	110	13.69	2.99	1.52
	平均值	103	477	221	23.51	6.46	3.25
出水水质	最大值	4	59	13	2.54	10.66	0.39
	最小值	0	38	2	0.13	1.72	0.02
	平均值	1	51	8	0.36	5.39	0.12
针对DB 32-2018标准达标率/%		100	<1	100	100	99.17	99.71

由图3可以看出,进水SCOD/COD约为81.3%,进水中可溶性有机物(以COD值计)较高,经过粗细格栅、调节池的处理后,COD的去除效果均不明显,初沉池出水COD约为 $340\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进入好氧池后,由于微生物的好氧降解作用,好氧池的COD降低到 $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;经混凝沉淀、砂滤和炭滤后总出水COD为 $45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,无法实现DB 32-2018标准($40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的达标排放。进水STN/TN为47.3%,这表明进水中大部分TN为颗粒态TN。TN在预处理段去除量较少,主要在生化段被去除,在PACT池前中段中的活性污泥的反硝化作用将进水和回流液中携带的硝态氮去

除，中段末端 NO_3^- -N浓度为 $1.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，好氧末端出水中由于硝化作用，导致 NH_3 -N降至0，这表明硝化效果较好；总出水TN含量达 $7.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其中 NO_3^- -N为 $6.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，说明出水中以 NO_3^- -N为主，且能达到DB 32-2018排放标准(TN为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， NH_3 -N为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。进水STP/TP约为30%，说明进水中存在大量颗粒态磷。由于调节池前端搅拌器间歇启动，该点TP波动较为明显。磷酸盐浓度始终维持在较低水平，无明显释磷现象。在混凝沉淀池投加除磷药剂，对磷进行深度处理，最终出水TP为 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，能达到DB 32-2018标准($0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)排放要求。

如表3所示，出水COD低于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的占比约为33%，而低于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的占比不到1%，除COD外，其他各项出水指标均可达到DB 32-2018标准，因此，COD是新一轮印染废水处理提标改造需重点去除的指标。图4为印染废水的进出水有机物粒径和分子质量分级结果。可以看出，进水中的有机物在各个粒径和分子质量范围分布均匀，颗粒态(粒径 $>0.45 \mu\text{m}$)COD为 $174 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，占比达到26.8%。出水中颗粒态有机物仅占0.14%，而溶解性(粒径 $<0.45 \mu\text{m}$)有机物组分占比达到98.6%，其中分子质量 $<1 \text{ kDa}$ 的组分占81.4%，这表明颗粒态及部分大胶体物质经过各工艺段处理后得到有效去除，出水中难降解有机物基本存在于分子质量 $<1 \text{ kDa}$ 的组分内，因此，出水中的难降解DOM为主要达标难点。为深入了解印染园区废水中的有机污染物特征，须进行相关检测实验，探究印染废水中难降解有机物的迁移转化规律。

2.2 三维荧光结果分析

相较于生活污水，印染废水中成分较为复杂，因此，其荧光特征具有特异性^[16]，三维荧光光谱可以通过其荧光强度的变化来体现相对物质的变化规律^[17]，测试结果如图5所示。污水样品在三维荧光中基本存在4个荧光峰区域^[18]，其中区域A($\text{Ex}/\text{Em}=(220\sim 250) \text{ nm}/(280\sim 330) \text{ nm}$)和区域B($\text{Ex}/\text{Em}=(220\sim 250) \text{ nm}/(330\sim 380) \text{ nm}$)分别为芳香族蛋白类物质和酪氨酸/色氨酸类蛋白；区域C($\text{Ex}/\text{Em}=(280\sim 310) \text{ nm}/(380\sim 455) \text{ nm}$)为类富里酸；区域D($\text{Ex}/\text{Em}=(300\sim 330) \text{ nm}/(360\sim 390) \text{ nm}$)为多糖类物质区。芳香族蛋白类物质

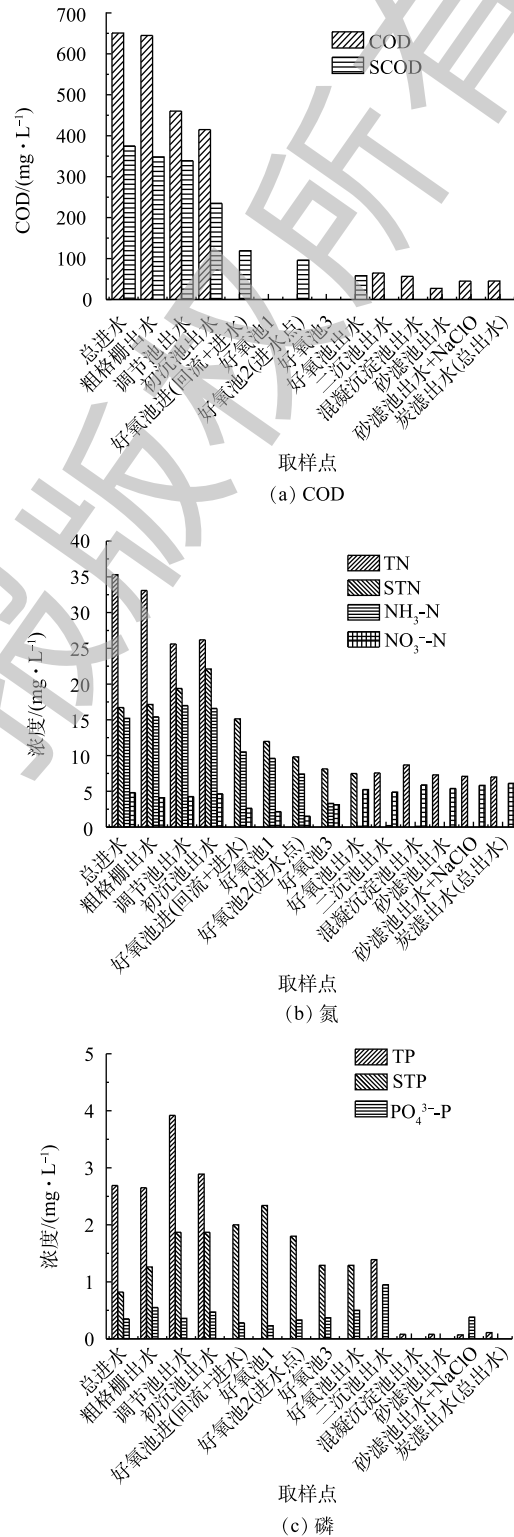


图3 各工艺段对污染物的去除效果
Fig. 3 Removal of COD, nitrogen and phosphorus by each process unit

的荧光强度与水样中有机物含量呈显著正相关关系,可以在一定程度上反映样品的有机物浓度^[19]。由图5可知,芳香类蛋白质物质区域荧光强度从进水至出水呈现明显降低趋势,说明经过PACT及混凝沉淀工艺,可对印染废水中的芳香类物质实现较好的去除,且经各级处理之后色氨酸类物质被显著去除,出水中荧光特征峰明显减弱,这说明炭滤池对印染废水中的有机物质的去除效果较好,大部分有机物均可被有效去除。王士峰^[20]指出,分散浆料中具有 $Ex/Em=230\text{ nm}/340\text{ nm}$ 和 $Ex/Em=280\text{ nm}/320\text{ nm}$ 附近的特征荧光峰,该荧光峰位置与图5中印染废水各工艺段的三维荧光谱图中的峰位置相近。由此推测,该类分散浆料极有可能是印染废水产生荧光强度的来源。

图5显示,初沉池、二沉池和混凝沉淀池的出水检测到的光谱特征都较相似,在区域A、区

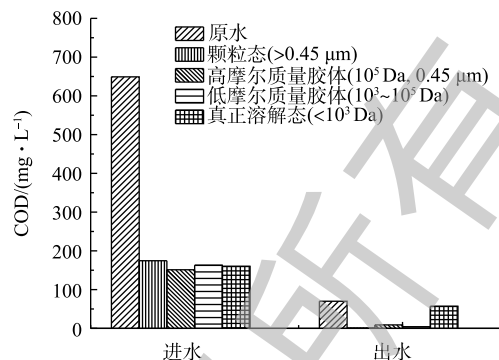


图4 进出水中有机物在各分子质量和粒径中的分布
Fig. 4 Distribution of organic matter with various molecular weight and particle size in influent and effluent

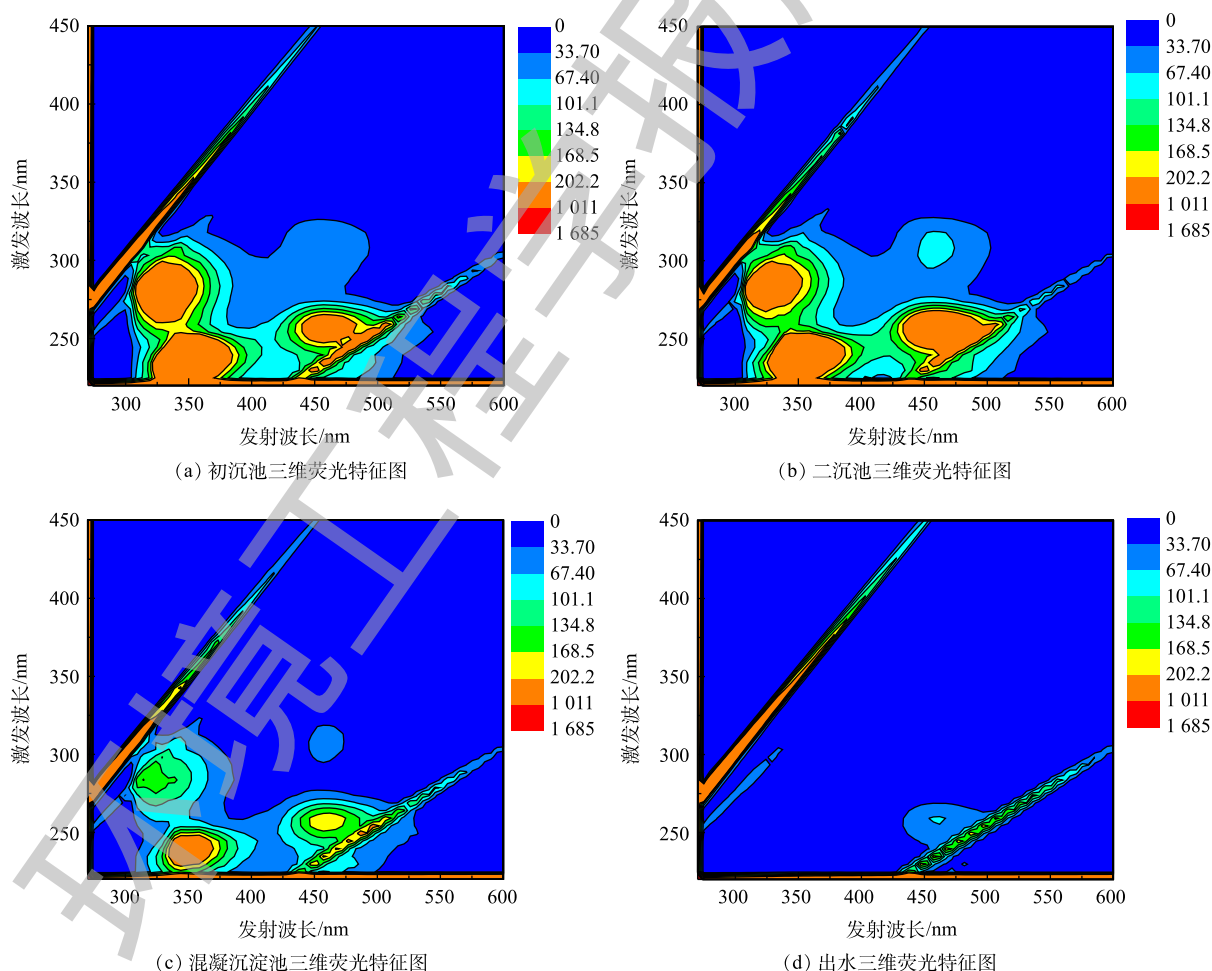


图5 各工艺段出水三维荧光特征图

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence characteristics of the effluent from each process unit

域B和区域C附近均存在强度较高的荧光峰。而总出水只在区域A和区域C附近检测到荧光峰,这说明经过炭滤吸附后,酪氨酸/色氨酸类物质被吸附去除,但仍然部分微生物代谢产物残留,如类富里酸和多环芳烃类腐殖酸等物质^[21]。该类物质为惰性物质,较难被生物降解或吸附降解^[22],因此,在出水中仍保留一定的荧光强度。且富里酸类物质可加快微生物自身代谢^[23],协助细胞内的酶进行催化反应,以此提高微生物活性,从而更好地适应进水水质的波动及其他外界的变化^[24]。色氨酸类蛋白与污水中的芳环氨基酸类物质结构有关^[25],这与下文中的有机物组成分析具有良好的对应关系。

2.3 FT-IR 分析

傅里叶红外光谱分析(FT-IR)能定性找到有机化合物分子结构信息,还可以揭示处理过程中有机物的去除特性^[26]。图6为印染废水、二沉池出水及总出水的FT-IR光谱。印染废水经由生化处理及炭滤处理后,各样品中特征吸收峰出峰位置(即官能团种类)基本没有发生变化,但经处理后各官能团的响应强度均有显著降低,其中代表性官能团主要分为以下几类:在3400~3250 cm⁻¹处有较明显的C—H对称伸缩振动谱带,这说明水样中有机物质较多,可能存在醇类、酚羟基类或苯酚类物质,该类物质较易被降解去除;在2400~2000 cm⁻¹处发现有较弱的饱和C=C双键和C≡N三键伸缩振动吸收峰,说明废水中存在含氮类有机化合物和芳香类物质。由于炭基吸附剂对该类疏水性物质有较好的吸附效果,因此,经过炭滤池后该类峰强度明显减弱;在1700~1350 cm⁻¹处存在多个与C=O和N—H相关的反对称伸缩振动吸收峰以和—CH₂伸缩振动吸收峰,这说明可能存在酯类或长链有机物质或酰胺类化合物,可能为某类微生物代谢产物,这与GC-MS分析检测出的酚、酮、醇和芳香族类有机物的分析结果基本一致;在1400 cm⁻¹处存在明显的C—O—C伸缩振动峰,这说明可能存在某类染料中间体为醚类物质。

2.4 GC-MS 结果分析

以上对各处理单元出水水质进行了组分分析,为确定印染废水中的主要有机物成分,利用GC-MS分析了各处理单元出水中所含的有机污染物,筛选出了若干有机物作为特征污染物,以对上游排污企业进行监控,控制印染企业的污染点源排放。对印染废水各工艺单元的DOM成分分析结果见表4,印染废水中主要含有14种物质,包括4种醇、3种酮、2种胺、1种卤代烃和4种苯类衍生物,主要污染物为二氟二苯甲醇与苯胺类物质。经沉淀处理后废水中主要存在12种有机物,包括3种醇类物质、2种酮类物质及多种苯胺类和喹啉类物质。经过预处理后有机物种类减少了2种,醇类和酮类各减少了1种。由于苯胺类和喹啉类物质较易降解,因此,经生物处理后该类有机物得到一定的去除。经过生物处理和炭基吸附剂处理后,二沉池废水中共有11种有机污染物,有机污染物种类和浓度均得到较大地去除。其中4-羟基-4-甲基-2-戊酮的丰度从初沉池的1.36%增至23.52%,表明该类物质较难被生物降解,4-羟基-4-甲基-2-戊酮广泛用于涂漆和染料原料,故其为印染废水中的典型难降解有机物。在经过混凝沉淀池和炭滤等物化深度处理后,出水中有机物成分明显减少,浓度降低,这说明整个处理系统对有机物的去除性能良好。此外,出水中主要成分为2,4'-二氟二苯甲酮和4-羟基-4-甲基-2-戊酮,占比分别为19.46%和15.18%,且这2类

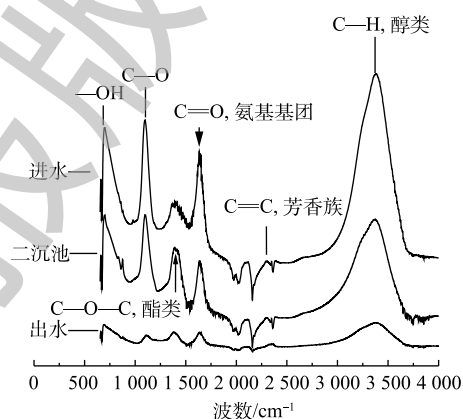


图6 各工艺段出水FT-IR特征图

Fig. 6 FT-IR characteristics of the effluent from each process unit

表4 印染废水及各处理工段废水中的有机物
Table 4 Organic compounds in raw and treated wastewater by each treatment unit

进水		初沉池		二沉池		混沉池		出水	
成分	占比/ %	成分	占比/ %	成分	占比/ %	成分	占比/ %	成分	占比/ %
4,4'-二氟二苯甲醇	18.99	2,4'-二氟二苯甲酮	15.75	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	23.52	2,4'-二氟二苯甲酮	15.75	2,4'-二氟二苯甲酮	19.46
2,4'-二氟二苯甲酮	11.22	4,4'-二氟二苯甲醇	15.62	1-异丙氧基-2-丙醇	4.28	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	7.87	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	15.18
喹啉	8.88	异喹啉	8.36	1-哌啶丙醇	3.77	N,N-二甲基甲酰胺	5.56	N,N-二乙基甲胺	6.12
苯胺	8.86	苯胺	7.09	二甲基硅烷二醇	2.45	二甲基硅烷二醇	3.95	乙二醇	3.82
4,4'-二氟二苯甲酮	3.35	2-乙基己醇	4.59	二乙基二硫缩醛	2.25	2,3-二甲基硝基苯	3.37	六甲基环三硅氧烷	3.07
2-(2-乙基己氧基)乙醇	2.81	N-甲基苯胺	4.51	3-氯-1,2-丙二醇	1.65	二甲基异丙胺	2.96	4,4'-二氟二苯甲酮	2.67
2-丁基-1-辛醇	2.26	2-丙基-1-庚醇	3.71	四甲基-5-癸炔-二醇	1.52	4-羟基戊-2-酮	2.88	4,4'-二氟二苯甲醇	2.16
苯醚	1.81	二苯醚	2.57	3-氨基苯乙酸	1.5	2-乙基己醇	1.94	4-羟基-2-戊酮	2.08
2-甲基喹啉	1.8	异喹啉	1.83	N,N-二甲基-甲酰胺	1.32	3-氯苯酚	1.29		
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	1.76	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	1.36	2-乙基己醇	1.14				
2-丙基-1-庚醇	1.1	4-甲基苯酚	1.18	N,N-二甲基乙酰胺	1.1				
2,4-二叔丁基苯酚	1.42	2-甲基喹啉	1.16						
N-甲基糖精	1.94								
3,5-二氯苯胺	1.16								

物质广泛存在于各工艺单元，且丰度较大，可判断其为该印染园区废水中的特征有机污染物，若因 COD 达标问题设置深度处理处理单元时，需要重点考虑这 2 种物质的去除情况。

3 结论

1) 采用 PACT-过滤工艺处理印染集中废水，出水 TN、NH₃-N、TP、COD 的平均值分别为 5.39、0.60、0.20、55 mg·L⁻¹，对污染物的平均去除率为 77.1%、94.9%、96.3%、89.3%，除 COD 外，其他指标基本满足 DB 32-2018 新标准的要求，故 COD 是新一轮印染废水处理提标改造需重点关注的指标。

2) 3DEEM 和 FT-IR 分析结果显示，经过生化处理后废水荧光强度显著降低，类蛋白质荧光强度与样品中有机物浓度密切相关，三级处理之后色氨酸被显著去除，出水中的荧光特征峰强度明显减弱，大部分蛋白质与腐殖酸已被去除。印染废水及各工艺单元出水中均存在醇类、酮类、酚类或苯酚类物质，典型官能团以—OH、C=O 和 C≡N 等不饱和键为主。

3) GC-MS 分析结果表明，印染废水中主要污染物为二氟二苯甲醇与苯胺类物质。经三级处理工艺后，废水中难降解有机物均得到有效去除，杂环化合物、醇类、酮类和酚类物质得到有效降解。出水中主要成分为 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-羟基-4-甲基-2-戊酮，占比分别为 19.46% 和 15.18%，且这 2 类物质广泛存在于各工艺单元，且丰度较大，可判断其为该印染园区废水中的特征有机污染物，在设置 COD 的深度处理处理单元时，需要重点考虑这 2 种物质的去除情况。

参 考 文 献

- [1] 刘伟京. 印染废水深度降解工艺及工程应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [2] 蒋彬, 王鸿儒, 袁绍春, 等. 印染废水深度处理工程实例[J]. *工业水处理*, 2018, 38(11): 96-99.
- [3] 聂书凯. 厌氧MBR处理低浓度难降解印染废水效能及模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [4] 马春燕. 印染废水深度处理及回用技术研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [5] JIN Y, GAN G, YU X, et al. Isolation of viable but non-culturable bacteria from dyeing wastewater bioreactor based on resuscitation promoting factor[J]. *Current Microbiology*, 2017, 74(7): 1-11.
- [6] 罗友元, 陈杰谿, 浦思川, 等. 碱性阴离子交换纤维处理印染废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 138-141.
- [7] 沈欣军, 邹成龙, 孙美芳, 等. 铁碳微电解技术处理实际印染废水[J]. *沈阳工业大学学报*, 2018, 40(4): 397-401.
- [8] 马玉萍. 印染废水深度处理工艺现状及发展方向[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(4): 1-5.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 王晓慧, 刘永军, 刘喆, 等. 用三维荧光和红外技术分析好氧颗粒污泥形成初期胞外聚合物的变化[J]. *环境化学*, 2016, 6(1): 125-132.
- [11] 陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(5): 64-68.
- [12] 刘司琪, 王锡昌, 王传现, 等. 基于红外光谱的葡萄酒关键质量属性快速分析评价研究进展[J]. *食品科学*, 2017, 38(19): 268-277.
- [13] LIU Y, LIU Z, ZHANG A N, et al. The role of EPS concentration on membrane fouling control: Comparison analysis of hybrid membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor[J]. *Desalination*, 2012, 305(5): 38-43.
- [14] 李文锦. 石化废水中特征污染物的固相萃取-GC/MS法测定研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- [15] ILLIBERI A, KUDLACEK P. Effect of ion bombardment on the a-Si: H based surface passivation of c-Si surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(24): 242111-242115.
- [16] TAN N D, YIN J H, YUAN Y Q, et al. One-pot hydrothermal synthesis of highly fluorescent polyethyleneimine-capped copper nanoclusters for specific detection of rifampicin[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2018, 39(5): 657-664.
- [17] 袁园. 环境因子对腐殖酸荧光性能影响的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [18] 陈宇男. 基于三维荧光光谱法的有机农药废水快速检测实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [19] 李卫华, 刘怡心, 王伟, 等. 污水处理厂及接纳水体样品的三维荧光光谱解析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(4): 940-945.
- [20] 王士峰. 印染废水三维荧光特征的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [21] ZHU L, QI H, LV M, et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FT-IR and 3D-EEM technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124(5): 455-459.
- [22] 乔爱萍. 表面活性剂存在下农田土壤多环芳烃的水迁移及其影响因素探讨[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.

- [23] 贾陈忠, 王焰新, 张彩香, 等. 垃圾渗滤液中溶解性有机物组分的三维荧光特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1575-1579.
- [24] REN T, YU H, LI X. The quorum-sensing effect of aerobic granules on bacterial adhesion, biofilm formation, and sludge granulation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 88(3): 789-797.
- [25] 安鑫. 三维荧光对垃圾渗滤液中难降解有机物的表征[D]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
- [26] 李苗. 高级氧化技术对三种典型染料降解过程研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Analysis of difficulties in meeting discharge standard and DOM specific during treating centralized wastewater in the printing and dyeing industrial park

ZHOU Yuan¹, LI Huaibo¹, ZHENG Kaikai¹, LYU Jinze^{1,2}, LI Ji^{1,2,3,*}

1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China

3. Water Treatment Technology and Technology in Jiangsu Province Materials Collaborative Innovation Center, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

Abstract In this study, the change properties of organic matter, nitrogen and phosphorous were analyzed in centralized wastewater treatment plant in the dyeing industrial park of Taihu Lake basin. The average concentrations of TP, TN, NH₃-N and COD in the effluent were 0.20, 5.39, 0.60 and 55 mg·L⁻¹, respectively. However, only COD failed to reach the requirement in the new standard DB 32-2018. In order to solve the issues in COD meeting standards, 3D EEM, FT-IR and GC-MS tests were carried out to elucidate the removal, migration and transformation rules of dissolved organic matter in dyeing wastewater along the treatment process. The results showed that the fluorescence intensity of wastewater was significantly reduced after biochemical treatment. Tryptophans were significantly removed by advanced treatment, and the fluorescence characteristic peaks in effluent were markedly weakened with the removal of most proteins and humic acids. Further analysis showed that unsaturated double bonds compounds and aromatic compounds existed in the effluent of each treatment unit, and the dominant typical functional groups contained —OH, unsaturated aromatic ring C=C and C≡N. The main components in final effluent were 2,4'-difluorobenzophenone and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, which were identified as characteristic organic pollutants in the printing and dyeing wastewater. In this study, the difficulties and characteristics of dissolved organic matter during the centralized wastewater treatment in printing and dyeing park were clarified, and could provide data and technical support for similar wastewater treatment.

Keywords printing and dyeing wastewater; discharge standard; excitation emission matrix spectra; Fourier transform infrared spectroscopy; dissolved organic matter