



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812027

中图分类号 X703

文献标识码 A

梅林玲, 于静洁, 汪之睿, 等. 切削液废水处理过程中溶解性有机物分子质量分布和光谱特征的转化规律[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2585-2592.

MEI Linling, YU Jingjie, WANG Zhirui, et al. Transformation of the molecular weight distribution and spectral characteristics of dissolved organic matter during cutting liquid wastewater treatment process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2585-2592.

切削液废水处理过程中溶解性有机物分子质量分布和光谱特征的转化规律

梅林玲^{1,2,3}, 于静洁^{1,2,3,*}, 汪之睿^{1,2,3}, 王少坡^{1,2,3}

1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384

3. 天津城建大学环境与市政市级实验教学示范中心, 天津 300384

第一作者: 梅林玲(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水处理与工艺系统模拟。E-mail: 13545053788@163.com

*通信作者: 于静洁(1978—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污水处理与工艺系统模拟。E-mail: yjj.mary@163.com

摘要 以隔油-混凝沉淀-水解酸化-好氧共代谢为组合工艺处理切削液废水, 探究各处理单元对不同种类有机物的转化规律和去除能力; 对各处理单元出水中的溶解性有机物(DOM), 采用超滤膜法进行分子质量分级, 应用紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱等方法对各单元出水及其滤后液进行了分析。结果表明, 隔油池出水DOM分子质量主要分布在<1 kDa小分子质量区间和>100 kDa的大分子质量区间, 分子质量占比分别为46.04%、42.79%, 混凝沉淀对大分子质量的DOM有较好的去除效果, 混凝沉淀出水、水解酸化池出水、好氧池出水的DOM主要分布在<1 kDa区间。切削液废水处理过程中出现5个荧光峰, 其中峰A和峰B可能为多环芳香烃和杂环化合物的混合物; 峰C为石油类; 峰D可能是废切削液中滋生的微生物和细菌的细胞物质及其分泌物或单环芳香烃; 峰E可能为杂环化合物或多环芳烃类腐殖酸。经一级处理(隔油和混凝沉淀)后峰A和峰B的去除率分别为60%和35%; 峰C和峰D去除率均大于99%。经二级处理(水解酸化和好氧共代谢), 峰A和峰B的去除率分别为23%和48%。该工艺流程对切削液废水中的有机物有较好的去除效果, 石油类、COD、TOC、BOD₅的总去除率可达99.99%、98.81%、98.74%、99.78%, 达到了《污水排入城镇下水道水质标准》中的B级标准。

关键词 切削液废水; 溶解性有机物; 分子质量分布; 三维荧光

切削液是一种在金属加工和制造过程中广泛使用的工业液体, 其成分包括矿物油、防腐剂、防锈剂、表面活性剂、水及其他添加剂, 具有冷却、润滑、清洗、防锈的功能^[1]。切削液废水具有有机物浓度高、毒性大、成分极为复杂和可生化性差(B/C比为0.05~0.2)等特点, 故其直接排放会对环境及人类健康造成较大危害^[1]。我国在2016年修订的《国家危险废物名录》(环发[2016])^[2]中已将切削液废水列入其中, 并明确规定切削液废水须经过严格处理才能排放。近年来, 切削液需求量快速增长, 产生了大量的切削液废水, 解决其处理问题成为当务之急。由于切削液废水中首

收稿日期: 2018-12-04; 录用日期: 2019-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678388)

要污染物为有机物, 削减有机物浓度、理解有机物去除机制是处理该类废水的关键。

目前, 关于水处理中有机物转化规律的研究已经很普遍, 其中研究较多的是天然水体^[3-4]和生活污水^[5-6], 而对于工业废水的研究却不够全面。刘苗茹等^[7]采用水解酸化-好氧工艺处理石化废水, 发现石化废水中主要为分子质量<1 kDa的溶解性有机物(DOM), 并且其中芳香环上的取代基和取代种类较多。LI等^[8]采用Fenton-好氧/水解酸化/好氧组合工艺处理涂料废水, 发现废水经Fenton和好氧处理后, 小分子质量有机物占主要部分, 并且部分芳香族有机物被降解, 同时色氨酸类物质的荧光强度明显降低。CHENG等^[9]采用厌氧-好氧-Fenton工艺处理纺织废水, 通过平行因子法(PARAFAC)解析出该种纺织废水含有4个荧光组分, 分别为组分1(类酪氨酸)、组分2和组分3(类色氨酸)、组分4(腐殖质); 在各单元处理中, 厌氧对4个组分的处理效果都较差, 好氧对组分2具有较好的去除效果, Fenton对组分4有较好的去除效果。

目前, 关于有机物转化规律的研究主要集中在石化废水^[7]、涂料废水^[8]、纺织废水^[9]等工业废水。对切削液废水处理过程中有机物转化规律的研究尚未见报道。因此, 本研究以机械加工厂排放的实际切削液废水为处理对象, 对隔油-混凝沉淀-水解酸化-好氧共代谢小试组合工艺的各处理单元出水有机物进行了分子质量分布、紫外吸收光谱、三维荧光光谱分析, 以此探究该组合工艺处理切削液废水时DOM的转化规律, 以期为该套组合工艺处理切削液废水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品

原水取自天津市某机械加工厂产生的切削液废水。实验采用隔油-混凝沉淀-水解酸化-好氧共代谢处理工艺, 水解酸化池和好氧池间歇进水, 进水周期24 h, 其中好氧池进水为 $V_{\text{蔗糖}}:V_{\text{水解酸化出水}}=3:7$ (蔗糖配水的TOC浓度与水解酸化池出水TOC浓度相近), 取样点分别为原水、隔油池出水、混凝沉淀出水、水解酸化池出水、好氧池出水。

1.2 测定方法

水样过定性滤纸后在48 h内完成水质分析。COD采用重铬酸钾法, TOC采用总有机碳分析仪, BOD₅采用接种稀释法, 石油类采用重量法^[10]。水样过超滤膜后, 进行紫外-可见光光谱分析和三维荧光光谱分析。

实验仪器: HACH-DRB200型COD消解仪(美国哈希公司); TOC-VCPH TOC分析仪(日本岛津公司); WTW OxiTop BOD分析仪(德国WTW公司), SenTix940-3型pH计(德国WTW公司); MSC300型超滤杯(上海摩速科学器材); UV-2550型紫外分光光度计(日本岛津公司); LS55型三维荧光光度计(美国Perkin-Elmer)。

1.3 超滤膜实验

超滤膜先经过超纯水浸泡漂洗3次(光面朝下), 每次1 h, 再用超纯水冲洗干净(通过的超纯水TOC值<0.5 mg·L⁻¹)。预处理过后的超滤膜用于超滤实验, 使用时光面朝上^[7]。对须进行分子质量分级的水样先用0.45 μm滤膜进行过滤, 收集滤后水样加入超滤杯中, 以高纯N₂(99.999%)为驱动力(<0.2 MPa), 使其逐级通过100、50、10、3、1 kDa($\phi=63.5$ mm)超滤膜, 收集每级滤后水样, 保存在4℃冰箱中备用。

2 结果与讨论

2.1 各处理单元对有机污染物的去除效果

切削液废水经各处理单元处理后, 各单元出水的水质指标及有机污染物的去除率见表1。由表1可知, 切削液废水经各处理单元处理后, 废水中石油类、COD、TOC、BOD₅的浓度逐渐降低, 组合处理工艺对石油类、COD、TOC、BOD₅的总去除率均达到了98%以上。经隔油池处理

表 1 各处理单元出水的水质指标及有机物污染物的去除率

Table 1 Effluent water quality of each treatment unit and removal efficiencies of organic pollutants

处理单元	石油类		COD		TOC		BOD ₅		B/C	pH
	浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%		
原水	9 317	—	35 428	—	11 915	—	6 760	—	0.19	9.2
隔油池	1 010	89.16	15 918	55.07	5 413	54.57	4 180	38.17	0.26	8.8
混凝沉淀	9	99.11	7 165	54.99	2 520	53.45	2 250	46.17	0.31	8.0
水解酸化池	<1	—	2 101	70.68	748	70.32	960	57.33	0.46	6.8
好氧池	<1	—	420	80.01	150	79.95	15	98.44	0.04	7.8
总去除率/%	99.99		98.81		98.74		99.78		—	—

后, 石油类的单元去除率达到了 89.16%, 此时 COD、TOC 下降了 54% 左右, 由此可知该种切削液废水中至少一半左右的有机物为石油类。经混凝沉淀处理后, 石油类的单元去除率达到了 99.99%, COD、TOC 的单元去除率均为 53% 左右, 因此, 石油类基本可以全部去除。由于经隔油和混凝沉淀处理后, 几乎去除了废水中全部的难降解的石油类有机物, 因此, 废水的 B/C 比逐步升高, 分别从 0.19 上升到 0.26, 再上升至 0.31。水解酸化池对 COD、TOC、BOD₅ 的去除率分别为 70.68%、70.32%、57.33%, 同时 B/C 比从 0.31 上升到 0.46, 这说明水解酸化池除了将大分子物质降解成小分子物质外, 较好地改善了废水的可生化性, 同时也存在一定程度的厌氧消化反应。好氧池对 COD、TOC、BOD₅ 的去除率分别为 80.01%、79.95%、98.44%, 这说明在好氧共代谢条件下, 活性污泥处于较高的活性, 能使 BOD₅ 得到很好的去除。切削液废水的二级出水 COD 为 420 mg·L⁻¹、BOD₅ 为 15 mg·L⁻¹、石油类 <1 mg·L⁻¹, 达到了《污水排入城镇下水道水质标准》^[11] 中的 B 级标准 (污染物最高允许排放浓度分别为 COD=500 mg·L⁻¹、BOD₅=350 mg·L⁻¹、石油类=15 mg·L⁻¹)。

2.2 各处理单元出水 DOM 的分子质量分布

采用超滤膜法进行水样的分子质量分布测定, 用溶解性有机碳 (DOC) 表征 DOM。研究切削液废水处理过程中各处理单元出水有机物在不同分子质量区间的分布特性, 可以明确切削液废水的特点和各处理单元的作用。各处理单元出水 DOM 的分子质量分布百分比特征和分子质量分布特征分别见图 1 和表 2。

由图 1 可知, 隔油池出水 DOM 分子质量主要分布在 <1 kDa 小分子质量区间和 >100 kDa 的大分子质量区间, 分子质量占比分别为 46.04%、42.79%, 分子质量在 1~100 kDa 的组分含量很少, 仅占 11.17%。混凝沉淀出水、水解酸化池出水及好氧池出水 DOM 主要分布在 <1 kDa 的小分子质量区间上, 占比分别为 93.75%、84.98%、90.67%。由表 2 可知, 混凝沉淀对大分子有机物去除效果较好, 其中对 >100 kDa 的 DOM 去除率可达 95.59%、10~100 kDa 的 DOM 去除率为 97.96%、3~10 kDa 的 DOM 去除率为 75.56%, 而对于 <3 kDa 的小分子有机物去除效果甚微。分析其原因主要是: 由于大分子有机物具有憎水的特性, 故混凝后容易被矾花吸附去除; 而小分子有机物具有亲水的性质, 故混凝对其去除效果差^[12]。由 2.1 节可知, 水解酸化池可将大分子有机物转化为小分子有机物, 同时存在一定程度的厌氧消化反应, 故经水解酸化池处理后 <1 kDa 和 >100 kDa 的 DOM 的去除率分别为 73.10% 和 93.04%, 而 1~10 kDa 的 DOM 则明显增加。好氧池主要去除的是 <3 kDa 的 DOM, 去除率为 80.09%。

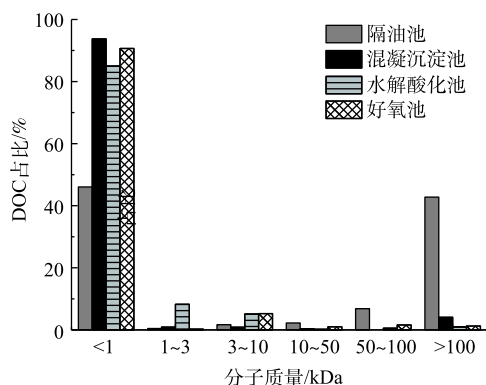


图1 各处理单元出水DOM的分子质量分布百分比

Fig. 1 Molecular weight distribution percentage of DOM in the effluent from each treatment unit

表2 各处理单元出水DOM的分子质量分布

Table 2 Molecular weight distribution of DOM in the effluent from each treatment unit

分子质量/kDa	DOC/(mg·L ⁻¹)			
	隔油池	混凝沉淀	水解酸化池	好氧池
<1	2 490.0	2 355.0	633.5	138.0
1~3	24.0	23.0	61.5	0.4
3~10	90.0	22.0	38.0	8.0
10~50	120.0	10.0	1.5	1.5
50~100	370.0	0	3.9	2.4
>100	2 314.0	102.0	7.1	1.9

2.3 各处理单元出水DOM的紫外吸收特征

各处理单元出水总DOM和分子质量<1 kDa的DOM紫外吸收光谱如图2和图3所示。由图2可知,各处理单元出水总DOM和分子质量<1 kDa的DOM紫外吸收主要集中在200~300 nm处。隔油池出水总DOM和分子质量<1 kDa的DOM在250~300 nm处存在一个较强的吸收峰。由此可推断,切削液废水中可能含有单环芳香族化合物、多环芳烃和杂环化合物^[13-15],这可能与切削液添加剂中的石油磺酸钠和聚氧乙烯烷基酚醚等有机物的分解或者重组产生多氯联苯、多环芳烃等副产物有关^[1]。混凝沉淀出水总DOM和分子质量<1 kDa的DOM在250~300 nm吸收峰有所下降,这说明混凝沉淀对含苯环结构的有机物有较好的去除效果。水解酸化池出水、好氧池出水总DOM和分子质量<1 kDa的DOM,在250~300 nm处吸收峰较弱,这说明好氧共代谢对不饱和键有一定的降解效果。比较图2和图3可知,由于混凝处理之后,分子质量<1 kDa的DOM占总DOM的80%以上,因此,总DOM紫外吸收光谱在混凝沉淀出水、水解酸化池出水 and 好氧池出水仅略高于分子质量<1 kDa的紫外吸收光谱且形状相似。

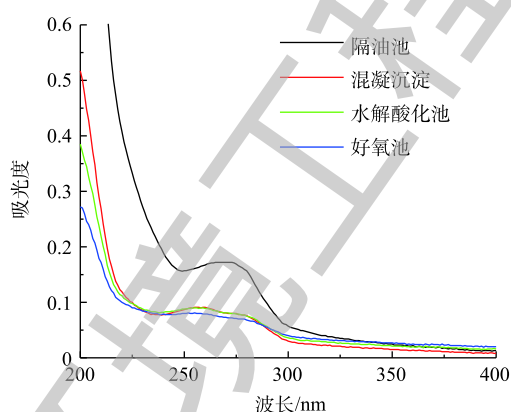


图2 各处理单元出水总DOM紫外吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra of total DOM in the effluent from each treatment unit

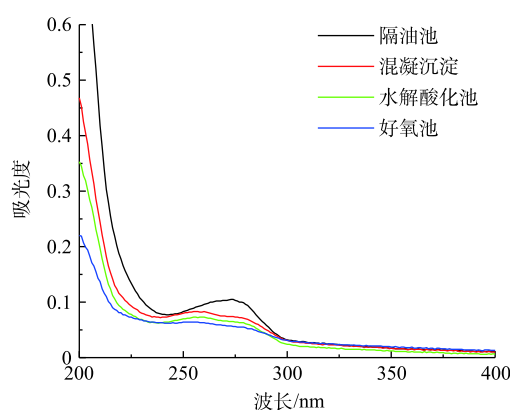


图3 各处理单元出水分子质量<1 kDa的DOM紫外吸收光谱

Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of DOM with molecular weight below 1 kDa in the effluent from each treatment unit

2.4 各处理单元DOM的三维荧光特征

切削液废水各处理单元出水DOM的三维荧光如图4所示。应用Matlab软件运用平行因子法

(PARAFAC) 法解析各处理单元出水三维荧光光谱, 通过将由多个三维荧光数据构成的三维矩阵分解成 1 个三线性项和残差项, 并采用交替最小二乘算法使残差平方和最小化, 运用核心一致函数确定最佳组分数, 从而完成组分的分解^[16]。解析结果表明, 隔油池出水中含有 2 个荧光组分, 结果如图 5 所示。其他处理单元出水均只有 1 个荧光组分。由图 5 可知, 隔油池出水所含组分 1 中的荧光有机物有 2 个荧光峰, 峰 A 为 Ex/Em=235 nm/430 nm; 峰 B 为 Ex/Em=350 nm/430 nm。组分 2 中的荧光有机物有 2 个荧光峰, 峰 C 为 Ex/Em=225 nm/350 nm; 峰 D 为 Ex/Em=265 nm/350 nm。混凝沉淀出水和水解酸化池出水的 1 个组分中的荧光有机物的 2 个荧光峰皆为峰 A、峰 B。好氧池出水的 1 个组分中荧光有机物的 3 个荧光峰, 分别为峰 A、峰 B、峰 E(Ex/Em=285 nm/425 nm)。LI 等^[17]将废水的荧光光谱分为 2 个区域进行讨论: Em < 380 nm 区域与含少量芳香环的荧光团和游离色氨酸的吲哚片段有关, 而 Em > 380 nm 的区域与多环芳烃荧光团相关。峰 A 和峰 B 可能代表多环芳香烃和杂环化合物的混合物^[18]; 峰 C 为石油类^[19-20]; 峰 D 可能是单环芳香烃^[21]或废切削液中滋生的微生物和细菌的细胞物质及其分泌物^[22-23]; 峰 E 可能为杂环化合物^[18]或多环芳烃类腐殖酸^[16, 24]。

由图 4 可知, 切削液废水经各处理单元处理后, 有些荧光峰强度减弱, 如峰 A、峰 B、峰 C、峰 D; 同时也有些荧光峰强度有所增加, 如峰 E。经混凝沉淀处理后, 峰 C、峰 D 基本完全去除, 这说明混凝沉淀对石油类、微生物和细菌的细胞物质及其分泌物具有很好的去除效果, 这与 2.1 节结论一致。经混凝沉淀处理后, 峰 A 的荧光强度降低了 59.84%, 其中分子质量 < 1 kDa 的 DOM 中峰 A 的荧光强度降低了 25.60%; 峰 B 的荧光强度降低了 34.89%, 分子质量 < 1 kDa 的 DOM 中峰 B 的去除效果较差, 这说明混凝处理对大分子荧光有机物 (分子质量 > 1 kDa) 的去除效果好。经水解

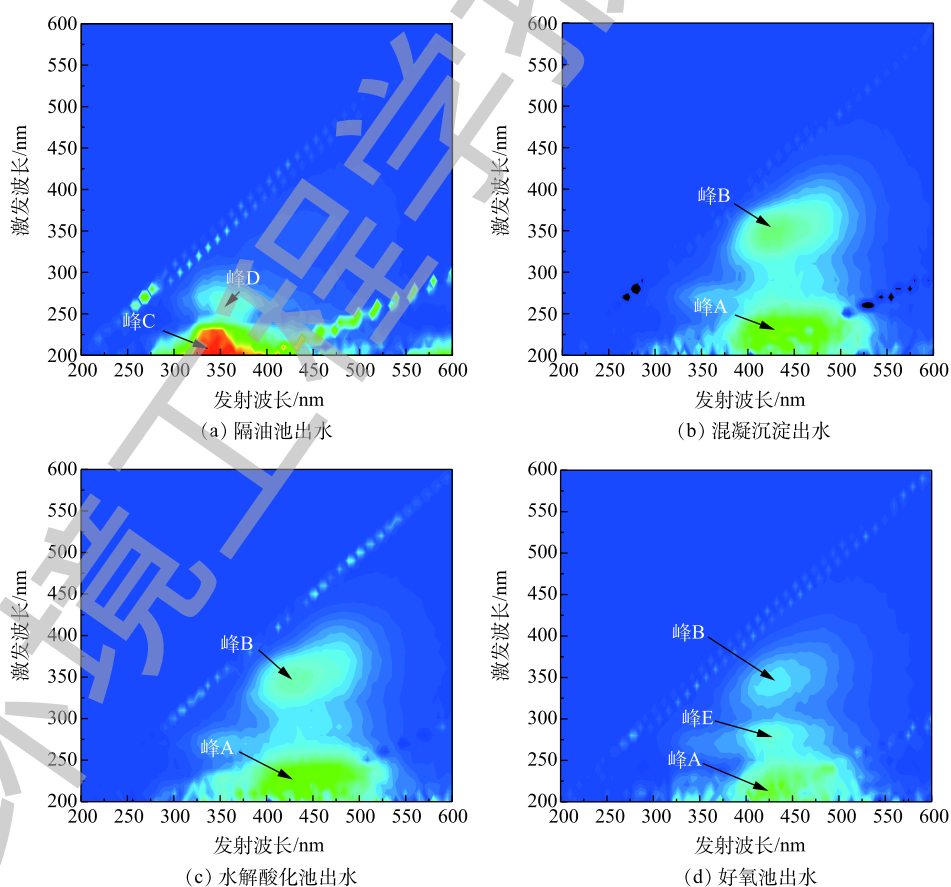


图 4 各处理单元出水 DOM 的三维荧光图

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectrum of of DOM in the effluent from each treatment unit

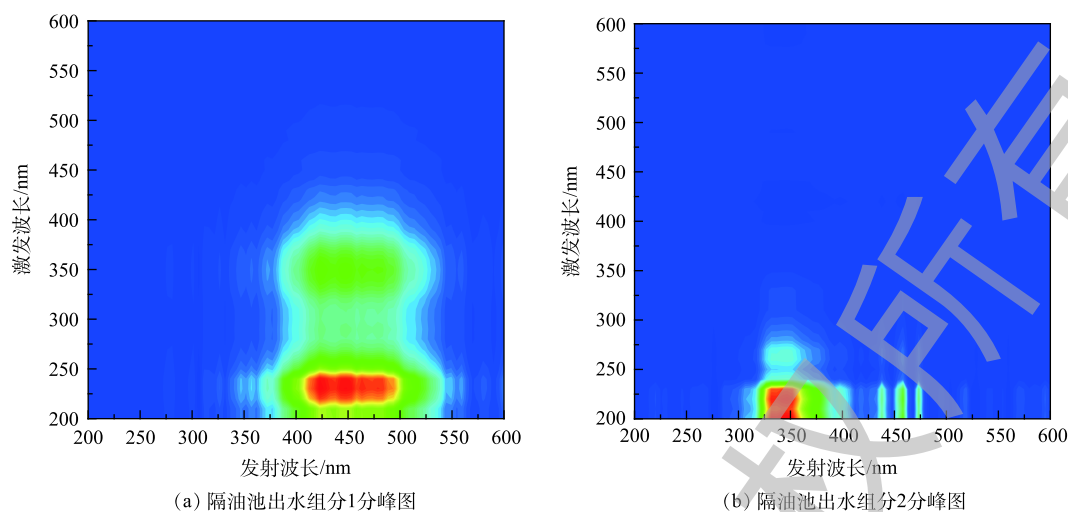


图5 隔油池出水平行因子法的分峰图和轴线图

Fig. 5 Peak and axis graphs of the oil separation effluent based on the parallel factor method

酸化池处理后, 峰A的荧光强度降低了6.95%, 其中分子质量<1 kDa的DOM增加了8.69%, 小分子荧光强度(<1 kDa的有机物荧光强度)占比由84.62%上升至98.84%; 峰B的荧光强度降低了16.83%, 分子质量<1 kDa的DOM荧光强度降低了6.01%, 小分子荧光强度占比由88.48%上升至96.57%, 这说明水解酸化主要是将部分大分子荧光物质峰A和峰B转化成小分子荧光物质, 同时水解酸化中伴随着的厌氧消化反应, 其可使部分小分子荧光物质发生降解。经好氧池处理后, 分子质量<1 kDa的DOM中峰A的荧光强度降低了29.99%, 小分子荧光强度占比由98.84%下降至83.72%; 分子质量<1 kDa的DOM中峰B的荧光强度降低了43.96%, 小分子荧光强度占比由96.57%下降至90.16%, 这说明好氧共代谢处理对小分子荧光物质具有一定的降解效果; 峰E的荧光强度在分子质量<1 kDa区间明显增强, 这表明峰E可能为好氧共代谢处理过程中的中间产物或微生物降解作用产生的多环芳烃类腐殖酸。

切削液废水经一级处理(隔油和混凝沉淀), 在 $E_m < 380$ nm时, 峰C、峰D的荧光强度均至少降低了99%; 在 $E_m > 380$ nm时, 峰A和峰B的荧光强度分别降低了60%和35%, 这说明一级处理对 $E_m < 380$ nm的有机物具有较好的去除效果, 而在 $E_m > 380$ nm时, 有机物去除率相对稍低。经二级处理(水解酸化和好氧共代谢), 在 $E_m > 380$ nm时, 峰A和峰B的荧光强度分别降低了23%和48%, 这说明二级处理对在 $E_m > 380$ nm的有机物去除效果有限。

3 结论

1) 采用隔油-混凝沉淀-水解酸化-好氧共代谢组合工艺处理了切削液废水。实验结果表明, 该种组合工艺对切削液废水中的有机物有较好的去除效果, 组合工艺出水COD、BOD₅和石油类指标达到了《污水排入城镇下水道水质标准》中的B级标准的要求。

2) 对组合工艺中各处理单元出水的DOM进行了分子质量分级。结果表明, 隔油池出水DOM分子质量主要分布在<1 kDa和>100 kDa; 混凝沉淀对大分子质量的DOM有较好的去除效果, 混凝沉淀出水、水解酸化池出水、好氧池出水的DOM主要分布在<1 kDa。

3) 对组合工艺中各处理单元出水的DOM进行了紫外吸收光谱、三维荧光光谱特征分析。由光谱特征分析结果可知, 该种切削液废水中含有石油类、单环芳香族化合物、多环芳烃、杂环化合物、微生物和细菌的细胞物质及其分泌物, 其中至少一半左右的有机物为石油类物质; 石油类、单环芳香族化合物、微生物和细菌的细胞物质及其分泌物可由一级处理(隔油-混凝沉淀)基本去

除, 而多环芳烃、杂环化合物经一级处理和二级处理(水解酸化-好氧共代谢), 都有一定程度上的去除, 最终出水有机物为少部分的多环芳烃、杂环化合物以及腐殖质。

参 考 文 献

- [1] 李洪瑞. 机械加工切削液废水的处理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [2] 环境保护部. 环境保护部第39号国家危险废物名录[J]. 资源再生, 2016(6): 56-59.
- [3] TAO J, BRAVO A G, ULF S, et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China[J]. *Water Research*, 2018, 148: 146-158.
- [4] SGROI M, ROCCARO P, KORSHIN G V, et al. Monitoring the behavior of emerging contaminants in wastewater-impacted rivers based on the use of fluorescence excitation emission matrixes (EEM)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4306-4316.
- [5] CARSTEA E M, ZAKHAROVA Y S, BRIDGEMAN J. Online fluorescence monitoring of effluent organic matter in wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2018, 144(5): 04018021.
- [6] HAN X, ZUO Y T, HU Y. Investigating the performance of three modified activated sludge processes treating municipal wastewater in organic pollutants removal and toxicity reduction[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 729-737.
- [7] 刘苗茹, 席宏波, 周岳溪, 等. 水解酸化+A/O工艺对石化废水不同分子量有机物去除效果评价[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(7): 2665-2671.
- [8] LI X, ZHANG W, LAI S, et al. Efficient organic pollutants removal from industrial paint wastewater plant employing Fenton with integration of oxic/hydrolysis acidification/oxic[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 440-448.
- [9] CHENG C, WU J, YOU L, et al. Novel insights into variation of dissolved organic matter during textile wastewater treatment by fluorescence excitation emission matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 13-21.
- [10] 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.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 污水排入城镇下水道水质标准: GB/T 31962-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [12] 董秉直, 李伟英, 陈艳, 等. 用有机物分子量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果[J]. *水处理技术*, 2003, 29(3): 155-158.
- [13] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. *土木建筑与环境工程*, 2002, 24(2): 61-65.
- [14] ZHAO W T, HUANG X, LEE D J. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system[J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 66(2): 279-286.
- [15] 黄君礼. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [16] 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.
- [17] LI W T, CHEN S Y, XU Z X, et al. Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: A comparative study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 2603-2609.
- [18] OU H S, WEI C H, MO C H, et al. Novel insights into anoxic/aerobic(1)/aerobic(2) biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis[J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 158-164.
- [19] 吴静, 谢超波, 曹知平, 等. 炼油废水的荧光指纹特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2): 415-419.
- [20] 罗梦, 于茵, 周岳溪, 等. 石化废水处理过程中活性污泥毒性变化[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 963-971.
- [21] PERSICHETTI G, TESTA G, BERNINI R. High sensitivity UV fluorescence spectroscopy based on an optofluidic jet

waveguide[J]. *Optics Express*, 2013, 21(20): 4219-4230.

[22] CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review[J]. *Water Research*, 2016, 95: 205-219.

[23] 刘卓芳, 陈文龙. 切削液的报废及其处理技术探讨[J]. *化工管理*, 2017(20): 171-172.

[24] 周璟玲, 席宏波, 周岳溪, 等. 石化废水处理过程中荧光有机物变化特征及去除效果[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 704-708.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Transformation of the molecular weight distribution and spectral characteristics of dissolved organic matter during cutting liquid wastewater treatment process

MEI Linling^{1,2,3}, YU Jingjie^{1,2,3,*}, WANG Zhirui^{1,2,3}, WANG Shaopo^{1,2,3}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China

3. Municipal Experimental Teaching Demonstration Center of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

*Corresponding author, E-mail: yjj.mary@163.com

Abstract A combined process of oil separation-coagulation sedimentation-hydrolysis acidification-aerobic co-metabolism was used as to treat cutting fluid wastewater, and the transformation and removal performance of different organics in each treatment unit were investigated. The dissolved organic matters (DOM) in the effluent from each treatment unit were subjected to molecular weight fractionation by ultrafiltration membrane, and the effluent from each treatment unit and its filtrate were analyzed by ultraviolet absorption spectrum and three-dimensional fluorescence spectrum. The results showed that the DOM molecular weight in the effluent from oil separator mainly distributed within the small molecular weight range (<1 kDa), and the large molecular weight range (>100 kDa), their molecular weight ratios accounted for 46.04% and 42.79%, respectively. Coagulation precipitation has a good removal performance on DOM with large molecular weight, and DOM in the effluents of coagulation sedimentation, hydrolysis acidification tank and aerobic tank mainly distributed within the molecular weight range lower than 1 kDa. There were five fluorescent peaks during the cutting fluid wastewater treatment process, of which peak A and peak B could be assigned as a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. Peak C was petroleum. Peak D could correspond to the microbial and bacterial cell material and its secretions or mono-aromatic hydrocarbons in the used cutting fluid. Peak E could respond to a heterocyclic compound or a polycyclic aromatic hydrocarbon humic acid. Through primary treatment (oil separation and coagulation sedimentation), the removal efficiencies for peak A and peak B were 60% and 35%, respectively, for peak C and peak D were over 99%, respectively. Through the secondary treatment (hydrolysis acidification and aerobic co-metabolism), the removal efficiencies for peak A and peak B were 23% and 48%, respectively. The treatment process had good removal performance on organic matter in cutting fluid wastewater, and the total removal efficiencies of petroleum, COD, TOC and BOD₅ could reach 99.99%, 98.81%, 98.74% and 99.78%, respectively, and the organics indices in effluent could meet the B Class Standard of Wastewater Quality Standard for Discharge to Municipal Sewers (GB/T 31962-2015).

Keywords cutting fluid wastewater; dissolved organic matter; molecular weight distribution; three-dimensional fluorescence