

## 焦化废水中溶解性有机物组分的特征分析\*

张万辉<sup>1,3</sup> 韦朝海<sup>1,2\*\*</sup> 晏波<sup>1</sup> 任曼<sup>1</sup> 彭平安<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510006;  
3. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

**摘 要** 焦化废水是典型的具有复杂有机质的工业废水, 其复杂的有机构成制约了水处理的水质达标, 且可能对排入水体构成危害. 为了探明其溶解性有机物的组成, 采用 XAD-8 大孔树脂将焦化废水中的溶解性有机物分为亲水性组分(HIS)、疏水酸性组分(HOA)、疏水碱性组分(HOB)和疏水中性组分(HON), 分析了各组分的溶解性有机物(DOC)、紫外-可见光谱、色度, 并采用 GC/MS 对各组分中有机物进行定性分析. 结果表明, 焦化废水中的有机物主要为 HIS 和 HOA 组分, 其 DOC 含量分别占总 DOC 的 44.3% 和 32.4%; 焦化废水在 200—250 nm 和 300—400 nm 范围内有特征吸收峰, 且吸收光强度顺序为 HIS > HOA > HON > HOB; 焦化废水的色度主要由 HOA 和 HON 构成, 其在 525 nm 和 436 nm 处的吸光度分别占焦化废水吸光度的 42.9% (HON)、42.1% (HON) 和 21.4% (HOA)、15.8% (HOA); 焦化废水中亲水性物质主要是苯胺、苯酚、喹啉、异喹啉, 疏水酸性物质中主要是各种甲基取代的酚类物质, 疏水碱性物质主要是各种胺类和含氮杂环化合物, 疏水中性物质主要是吡啶及其衍生物.

**关键词** 焦化废水, 溶解性有机物, 紫外-可见光谱分析, 色度.

焦化废水是煤在高温干馏、煤气净化和副产品回收和精制过程中产生的一类典型工业废水, 除含有高浓度的氨、氰化物、硫氰化物、氟化物等无机污染物外, 还含有酚类、吡啶、喹啉、多环芳烃等有机污染物<sup>[1]</sup>. 2005 年焦化废水的排放量达到  $1.8 \times 10^8 \text{ m}^3$ , 约占全国工业废水排放量的 2%, 其中酚类和苯并芘的排放量分别为 24000 t 和 1602 t<sup>[2]</sup>. 目前各种处理工艺并不能完全矿化其中的有机物, 仍有大量的污染物随外排水进入到环境中, 这些物质进入到排放水体将对生态环境构成潜在的危害, 对人类健康也构成潜在的威胁. 有机污染物的控制成为焦化废水处理的技术难题.

控制焦化废水中有机污染应首先从认识其中有机物的组成开始, 这是优化工艺、控制污染的基础. 但是目前关于焦化废水有机物组成的研究较少, 这些有限的研究主要集中在焦化废水有机组分的全分析, 并且由于预处理方法的不同得到的分析结果不尽一致. Zhang<sup>[3]</sup> 和 Li<sup>[1]</sup> 等采用 GC/MS 对焦化废水 A/O 和 A/O<sup>2</sup> 工艺处理过程中有机物进行了分析, 只检测出 25 种有机物. 任源<sup>[4]</sup> 等对 A/O<sup>2</sup> 工艺处理焦化废水中的有机物转化规律进行了分析, 其采用 GC/MS 分析焦化废水的有机物的种类达 88 种. Czaplicka<sup>[5]</sup>、陈正夫<sup>[6]</sup>、何苗<sup>[7]</sup>、高连存<sup>[8]</sup> 等检测出焦化废水中存在甲基茚、噻吩类、茈、菲、蒽、蒾等物质. 因此, 目前亟需一种有效的预处理方法能够将焦化废水中复杂有机质分离富集, 从而实现有机物的全面分析.

树脂吸附分级法<sup>[9]</sup> 是 20 世纪 70 年代出现的研究溶解性有机物化学特性的方法, 其利用不同化学性质的有机物和树脂的特异性吸附而实现有机物的分离, 从而将构成复杂的水体分离为若干构成较为简单的部分. 该方法已经成功应用于自然水体<sup>[10]</sup> 和污水<sup>[11]</sup> 中溶解性有机物的富集和分离, 其在工业废水方面具有较大的应用前景.

为了深入了解焦化废水溶解性有机物的组成, 采用 XAD-8 大孔吸附树脂, 以广东韶钢集团焦化厂废水作为研究对象, 对其进行分级分离, 采用紫外-可见光谱分析和 GC/MS 分析等手段, 系统解析了焦化废水中溶解性组分的组成、芳香化程度、色度的组成和各组分的有机物构成, 从而为实现深入认识焦化废水有机构成、控制焦化废水中有机污染物提供理论依据.

2011 年 9 月 21 日收稿.

\* 国家自然科学基金重点项目 (21037001); 国家科技支撑计划重点项目 (2008BAC32B06-1) 资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 020-39380502; E-mail: cechwei@scut.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 水样的采集及水质指标的测定

水样取自广东韶关钢铁集团焦化厂炼焦废水,水质指标统计结果如表 1 所示. 取样后立即经 0.7  $\mu\text{m}$  玻璃纤维膜 (GF/F) 过滤,并用浓硫酸将水样 pH 值调至 2 左右,4  $^{\circ}\text{C}$  低温保存.

表 1 焦化废水基本水质指标

Table 1 Basic water quality indicators of the coking wastewater sample

pH	COD /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	DOC /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{S}^{2-}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	氰化物 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	挥发酚 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	油分 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{UV}_{254}$ / $\text{m}^{-1}$	色度/ $\text{m}^{-1}$		
									620 nm	525 nm	436 nm
10.5 $\pm$ 0.5	3500 $\pm$ 20	984.5 $\pm$ 6.5	281 $\pm$ 8	47 $\pm$ 3	26 $\pm$ 5	700 $\pm$ 30	270 $\pm$ 10	15.1	0.0859	0.1879	0.4204

### 1.2 组分分离

采用 XAD-8 型树脂对水样中的溶解性有机物进行组分分离. 根据洗脱液的不同将焦化废水中有机物分为疏水酸性物质 (HOA)、疏水碱性物质 (HOB)、疏水中性物质 (HON) 和亲水性物质 (HIS) 4 类组分<sup>[11]</sup>.

### 1.3 测定方法

COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、氰化物、挥发酚、油分等指标的测定参照文献 [12]. 溶解性有机碳 (DOC) 的测定采用 TOC-Vcph (Shimadzu) 型总有机碳分析仪,水样通过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,去除滤出液测定总有机碳含量. 溶液色度的分析采用颜色分析方法参照国际标准 ISO 7887:1994 (E),通过各组分在波长 436 nm、525 nm 和 620 nm 下的吸光值来反映各组分的色度. 620 nm、525 nm 和 436 nm 处的可见光吸收值、254 nm 处的紫外吸收值 ( $\text{UV}_{254}$ ) 和紫外-可见光谱的测定采用 UV-Lambda850 (Perkin Elmer) 型紫外-可见分光光度计.

各组分中有机物的萃取方法如下:

HOA: 取 200 mL HOA 于分液漏斗中,用 6  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 调 pH < 2,加入 20 mL 色谱纯二氯甲烷萃取 10 min,静止分层后,取出下层有机相置于鸡心瓶中,用 20 mL 二氯甲烷充分萃取 2 次.

HOB: 取 200 mL HOB 于分液漏斗中,用 6  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 调 pH > 12,加入 20 mL 色谱纯二氯甲烷萃取 10 min,静止分层后,取出下层有机相置于鸡心瓶中,用 20 mL 二氯甲烷充分萃取 2 次.

HON: 取 200 mL HON 溶解于 1 L Milli-Q 水中,置于分液漏斗中,加入 50 mL 色谱纯二氯甲烷萃取 10 min,静止分层后,取出下层有机相置于鸡心瓶中,用 50 mL 二氯甲烷充分萃取 2 次.

HIS: 取 200 mL HIS 于分液漏斗中,加入 20 mL 甲醇使 HIS 充分分散于水相中,加入 20 mL 色谱纯二氯甲烷萃取 10 min,静止分层后,取出下层有机相置于鸡心瓶中,用 20 mL 二氯甲烷充分萃取 2 次.

将组分的萃取液通过污水硫酸钠的玻璃填充柱干燥净化,最后有机相经旋转蒸发仪浓缩至 2 mL,作为 GC/MS 分析样品.

GC/MS 分析条件: GC/MS-QP2010 Plus (Shimadzu),RXI-5MS 石英毛细管柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );载气:氦气;流速 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;电子能量 70 eV;离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;升温程序为:从初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$  以 6  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升至 300  $^{\circ}\text{C}$  在 300  $^{\circ}\text{C}$  保持 30 min;进样量:1  $\mu\text{L}$ ;分流比为 10:1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 焦化废水各组分 DOC 的分布

工业废水中有机物种类繁多,难以用确定的组分表示水中有机污染物的含量,DOC 常被用于表征有机物总量. 本研究考察焦化废水中各有机组分 DOC 的分布情况. 从图 1 可以看出,焦化废水中 DOC 的含量为 998.4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中 HIS 和 HOA 含量最高,分别占总 DOC 的 44.3% 和 32.4%,而 HON 和 HOB 的含量相对较少,分别占总 DOC 的 12.3% 和 10.9%. 故 HIS 和 HOA 是该焦化废水的主要有机组分.

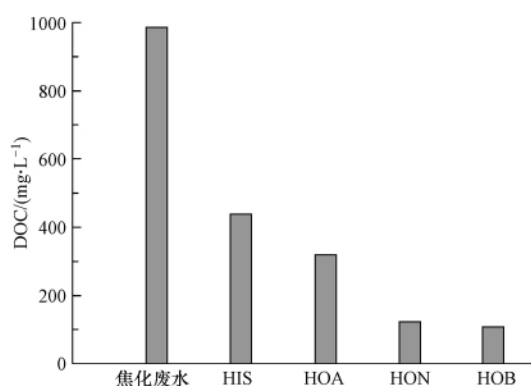


图1 焦化废水及各组分的 DOC

Fig. 1 DOC of various fractions in coking wastewater

## 2.2 焦化废水及各组分紫外-可见光谱吸收值

紫外-可见光谱常用于表征污水中有机物的特性,在紫外光区不饱和有机物特别是具有环状共轭体系的有机物存在 E 吸收带和 B 吸收带, E 吸收带是芳香族化合物的特征吸收带, B 吸收带为精细结构吸收带, 常用来辨认芳香族(包括杂环芳香族)化合物<sup>[13]</sup>. 单环的芳香族化合物如苯酚和苯胺等 E 吸收带最大吸收波长在 200—250 nm, B 吸收带的最大波长在 275 nm 左右, 多环芳烃和杂环化合物的 E 吸收带的最大波长在 300—370 nm, B 吸收带最大波长在 300—370 nm 之间<sup>[14]</sup>. 焦化废水中含有大量芳香族化合物, 并且具有很高的色度, 各组分紫外-可见光谱的变化可以反映焦化废水中物质的组成. 如图 2 所示, 焦化废水在 200—250 nm 范围内出现较强的吸收峰, 在 300—400 nm 之间出现一系列较小的吸收峰, 说明焦化废水中含有大量单环芳香族化合物并含有少量的多环芳烃和杂环化合物. 从各组分的紫外光谱发现, 各组分在 200—250 nm 范围内都具有紫外吸收, 强度顺序依次为 HIS > HOA > HON > HOB. Buffle<sup>[15]</sup> 和 Korshin<sup>[16]</sup> 研究发现在波长 200—260 nm 范围内无机物具有很强的吸收峰, 说明 HIS 中含有大量的无机物, 并具有较高的吸光度.

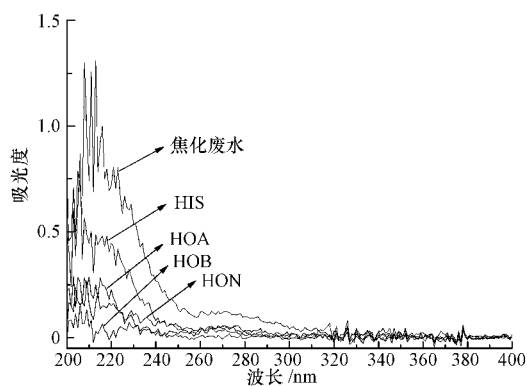


图2 焦化废水及各组分的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectra of coking wastewater and its four fractions

UV<sub>254</sub> 反映的是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含量. 该焦化废水的 UV<sub>254</sub> 值为 15.1 m<sup>-1</sup>, 说明该废水样具有较多非饱和结构的芳香族化合物. HIS、HOA、HOB 和 HON 的 UV<sub>254</sub> 分别是 3.4 m<sup>-1</sup>、3.6 m<sup>-1</sup>、1.4 m<sup>-1</sup> 和 5.4 m<sup>-1</sup>, 说明各组分都含有较高浓度的芳香族化合物, 尤其是疏水的中性组分. 赵风云和 Wang 等研究发现污水中 HIS 的 UV<sub>254</sub> 与 DOC 相一致<sup>[11, 17]</sup>, 而在本研究中, 焦化废水的 UV<sub>254</sub> 与 DOC 并不存在一致性, 说明焦化废水中的亲水性组分并非为腐殖质类大分子有机物及含 C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物.

## 2.3 焦化废水色度的组成

焦化废水中含有大量的助色团如—CH<sub>3</sub>、—NH<sub>2</sub>、—SH、—NHR、—NR<sub>2</sub>、—OR 等, 生色团有—CHO—、—CH=CH—、—NO<sub>2</sub>、—COOH、—CNH<sub>2</sub>O 等, 还含有 SCN—、CN—等易于 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等金属

离子发生络合反应而显色的离子团<sup>[18]</sup>,使得焦化废水颜色呈现出深棕色,目前关于焦化废水色度构成的研究较少.本研究采用在 620 nm、525 nm 和 436 nm 处的吸光度来反映水体的真色,如图 3 所示焦化废水在 620 nm、525 nm 和 436 nm 处的吸光度分别为 0.06、0.19 和 0.42,虽然在 620 nm 处各组分的吸光度相差不大,但是在 525 nm 和 436 nm 处 HON 和 HOA 的吸光度明显高于 HIS 和 HOB,分别占焦化废水吸光度的 42.9%、42.1% (HON) 和 21.4%、15.8% (HOA),说明焦化废水的颜色主要由疏水的酸性组分和中性组分引起.虽然 HIS 含有较高的溶解性有机碳,但是其对焦化废水色度的构成贡献不大.

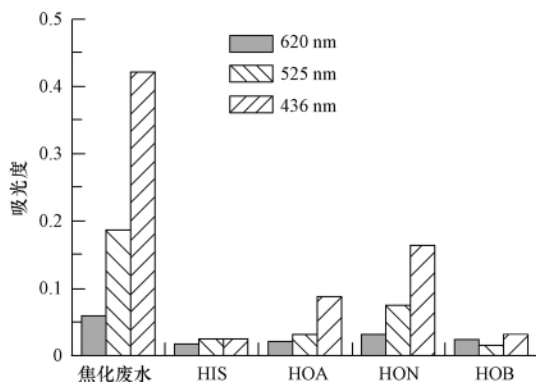


图 3 焦化废水及各组分的色度组成

Fig. 3 Chroma of various fractions of coking wastewater

#### 2.4 各组分的 GC/MS 分析

各组分的 GC/MS 图谱如图 4 所示, HIS 和 HOA 相比于 HOB 和 HON 谱图较为简单,说明 HIS 和 HOA 组分的有机物数量较少.

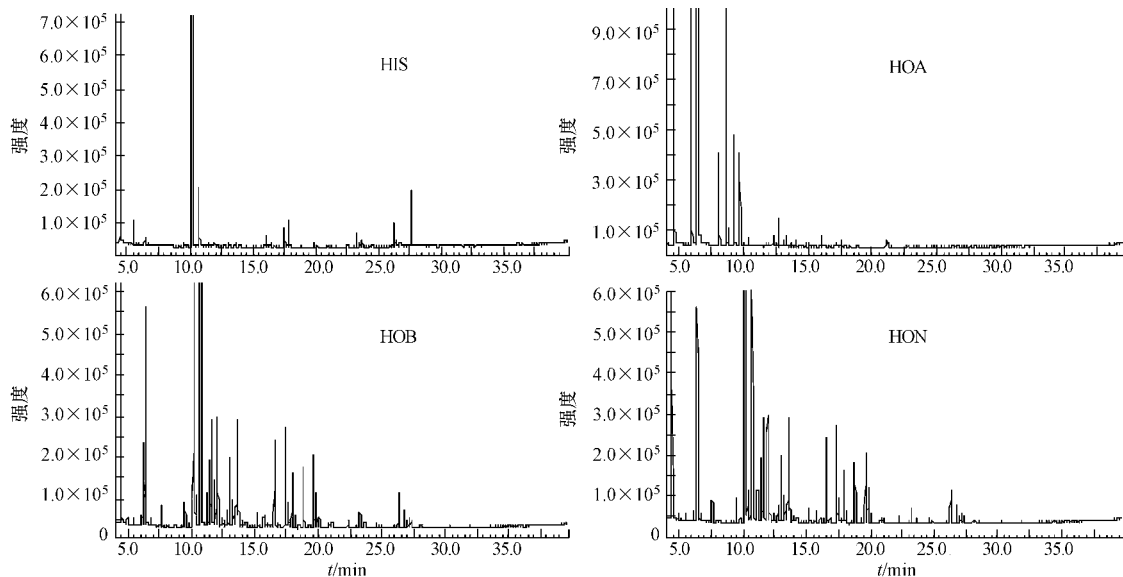


图 4 焦化废水各组分的 GC/MS 图谱

Fig. 4 GC/MS of various fractions of coking wastewater

根据谱库,对色谱峰进行有机物定性分析,各组分的有机物如表 2 所示. HIS 中有机物的种类较少,主要是苯胺、苯酚、喹啉、异喹啉,因为这几类物质都是微溶于水,在 HIS 中能够与水分子形成氢键而存在.但是 HIS 的 DOC 占焦化废水的 44.3%,说明 HIS 中还有大量未被二氯甲烷萃取的溶解性有机物存在. HOA 中主要是各种酚类,其中以各种甲基取代酚为主.由于原煤中存在大量的酚羟基官能团,在煤的热解过程中这些官能团可以直接进入到煤焦油中形成酚类物质<sup>[19]</sup>.张伟等<sup>[20]</sup>采用固相萃取法测定了焦化废水中 10 种烷基酚、2 种萘酚、7 种氯酚和 2 种硝基酚,研究表明焦化废水中酚类物质以烷基取代酚为主含量,其数值在 0.95—169.80 mg·L<sup>-1</sup> 范围内.此外,HOA 中还含有少量的呋喃和苯甲酸类物

质. HOB 的有机物组分较为复杂,在本实验条件下检测出了 44 种有机物,主要是各种胺类和含氮杂环化合物.其中含氮杂环化合物中主要以喹啉和异喹啉为主,还含有少量的喹啉类、咪唑类和吡啶类等物质. HON 组分中含有 45 种有机物,主要是吡啶及其衍生物,还含有各种腈类、酮类、酯类、联苯类和多环芳烃类物质.

表 2 焦化废水各组分有机物构成

Table 2 Dominating organic matters in four fractions of coking wastewater

组分	有机物组成
HIS	苯胺、苯酚、喹啉、异喹啉、1-萘胺、2-萘胺、苯甲醇、2,5-二甲苯吡啶、吡啶、菲啶、3-吡啶、3,3'-二硫丙腈、S8
HOA	苯酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、1-萘酚、2-萘酚、3-乙基酚、3-氯-4-甲基酚、4-氯-3,5-二甲苯酚、 <i>p</i> -乙酰基-苯酚、3-乙炔基酚、1H-茚酚、苯并咪唑、2(3H)-苯并咪唑、3,4-二氢苯并咪唑、1(3H)-苯并咪唑、4-羟基-苯并[b]噻吩、3,3'-二硫丙腈、2-甲基-吡啶腈、2-羟基-腈苯、氯代苯胺基甲酸、2-羟基-3-甲基-苯甲酸、3-苯-丙烯醛、4-羟基-苯乙酮、2-氨基-1-甲氧基-苯甲烷、1(2H)-异喹啉
HOB	苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-氯-苯胺、3-氯-苯胺、苯并醇胺、2-异戊基胺、4-氨基-苯乙腈、5-甲氧基-N-甲基色胺、喹啉、异喹啉、6-甲基喹啉、1-甲基异喹啉、4-甲基喹啉、6-甲基喹啉-8-硫酰胺、2,3-二甲苯喹啉、4-氨基喹啉、4-氨基-异喹啉、1-甲基喹啉、3-甲基-异喹啉、1H-苯并咪唑、5-甲基-苯并咪唑、2,5-二甲苯-苯并咪唑、2-乙基-苯并咪唑、萘并[2,1-d]咪唑、2-甲基-萘并咪唑、1-乙基(C)咪唑、3-(2-丙氨基)吡啶、9H-吡啶并[3,4-b]咪唑、1H-吡啶并[2,3-b]咪唑、2-甲基-5-乙炔基-吡啶、1H-吡咯[2,3-b]吡啶、3-甲基-2-吡啶腈、吡啶、吡嗪、苯并噻唑、5-醛基-噻唑、5-甲基-1,2,3-苯并三唑、3-苯-2-吡啶、1-苯-2-氨基-丙酮、4-甲基-2,6-二氮杂萘、N-(1-甲基-2-苯乙基)乙酰胺、1-甲基酞嗪
HON	苯甲腈、苯乙腈、4-氨基-腈苯、3,3'-硫代并腈、2-萘-乙腈、[1,1'-联苯]-3,4-二腈、9-苄腈、吡啶、2-甲基-吡啶、3-甲基-吡啶、4-甲基-吡啶、5-甲基-吡啶、6-氯吡啶、苯并[b]噻吩、苯并[h]噻吩、1-甲基-噻吩酮、4-氨基-9-无酮、1-茚酮、异硫氰酸苯酯、1-丁基-2-(2-乙基)苯甲酸酯、4-乙基-苯甲酸酯、 <i>o</i> -羟基-联苯、 <i>p</i> -羟基-联苯、苕、苕葱、2,2,4,4-四甲基四氢呋喃、4-羟基-苯并[b]噻吩、5H-茚并[1,2-b]吡啶、2-羟基-氧苕、苯并[1,4]二氧(杂)苕、1(2H)-异喹啉、2-吡咯-1-腈苯、4-氨基-9-苄酮、4-甲基-吡啶酮、1-氨基-苕、5-H-苕[1,2-b]噻吩、5-羟基-1-萘腈、3-吡啶腈、4-甲基-1-萘甲胺、3,4-二甲苯-苯甲胺、1,4-苯二甲酸二甲酯、6-氯-吡啶、2-苯并咪唑-1(3H)-硫酮、3-联苯、1,2-苯二甲酸丁基-2-乙基酯

### 3 结论

(1) HIS 和 HOA 是焦化废水主要的有机组分,二者对焦化废水中有机物总量的贡献大于 70%.

(2) 焦化废水在 200—250 nm 范围内出现较强的吸收峰,在 300—400 nm 之间出现一系列较小的吸收峰,说明焦化废水中含有大量单环芳香族化合物并含有少量的多环芳烃和杂环化合物.

(3) 焦化废水色度主要由 HON 和 HOA 组分构成,HON 在 525 nm 和 436 nm 处吸光度分别占焦化废水吸光度的 42.9% 和 42.1%,HOA 在 525 nm 和 436 nm 处吸光度分别占焦化废水吸光度的 21.4% 和 15.8%.

(4) HIS 中的有机物主要是苯胺、苯酚、喹啉、异喹啉;HOA 中主要是各种酚类,其中主要以各种甲氧基取代酚为主;HOB 的有机物组分较为复杂,主要是各种胺类和含氮杂环化合物;HON 中主要是吡啶及其衍生物,还含有各种腈类、酮类、酯类、联苯类和多环芳烃类物质.

### 参 考 文 献

- [1] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen [J]. *Chemosphere*, 2003, 52 (6): 997-1005
- [2] 中华人民共和国国家发展与改革委员会. 焦化行业污染现状及对策建议[EB/OL]. [2010-9-2]. [http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/t20060907\\_83519.htm](http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/t20060907_83519.htm)
- [3] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH<sub>3</sub>-N removal [J]. *Water Res*, 1998, 32(2): 519-527
- [4] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 生物流化床 A/O<sup>2</sup> 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26 (11): 1785-1791
- [5] Czaplicka M. Qualitative and quantitative determination of halogenated derivatives in wastewater from coking plant [J]. *J Sep Sci*, 2003,

- 26: 1067-1071
- [6] 陈正夫, 徐思华. 焦化废水中多环芳烃的形态分析[J]. 同济大学学报, 1995, 23(4): 473-476
- [7] 何苗, 张晓健, 翟福平等. 焦化废水中芳香族有机物及杂环化合物活性污泥法处理中的去除特性[J]. 中国给水排水, 1997, 13(1): 14-17
- [8] 高连存, 张春阳, 崔兆杰等. 炼钢厂炼焦车间土壤中 PAHs 的超临界液体萃取色质联用分析方法研究[J]. 环境科学研究, 1998, 11(1): 36-39
- [9] Mehmet K, Tanju K, Andrew W, et al. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fraction[J]. Water Res, 2002, 36(15): 3834-3848
- [10] Tao S, Deng B S, Zhang C S, et al. Fraction of TOC in water from Yinluan Channel[J]. Environ Sci, 1993, 14(1): 13-16
- [11] 赵风云, 孙跟, 吴乾元等. 厌氧-缺氧-好氧处理出水中溶解性有机物组分的特征分析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(6): 1144-1148
- [12] 国家环保局. 水和废水检测分析方法. (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [13] 张世森. 环境监测技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 79-80
- [14] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 22-34
- [15] Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach[M]. Chichester: Ellis Horwood Publishers, 1990: 692
- [16] Korshin G V, Kumke M U, Li C W, et al. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(8): 1207-1212
- [17] Wang L S, Hu H Y, Wang C. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(1): 160-165
- [18] 韦朝海, 贺明和, 任源等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1083-1093
- [19] Pauls R E, Bambacht M E, Cherlynlavaughn B, et al. Distribution and characterization of phenolics in distillates derived from two-stage coal liquefaction[J]. Energ Fuel, 1990, 4: 236-242
- [20] 张伟, 韦朝海, 彭平安. A/O/O 生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 108-113

## Composition characterization of dissolved organic matters in coking wastewater

ZHANG Wanhui<sup>1,3</sup> WEI Chaohai<sup>1,2\*</sup> YAN Bo<sup>1</sup> REN Man<sup>1</sup> PENG Pingan<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

### ABSTRACT

Coking wastewater is the representative wastewater containing various organic pollutants. In order to ascertain the composition, XAD-8 resin was applied to concentrate and isolate the organic compounds in coking wastewater. Dissolved organic matter in coking wastewater was fractionated into four different fractions: hydrophobic acids (HOA), hydrophobic bases (HOB), hydrophobic neutrals (HON) and hydrophilic substances (HIS). Thereafter, the dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet-visible (UV) absorption spectroscopy, chroma and the organic component were determined. The DOC values of HIS and HOA showed these two were the main fractions of DOM, comprising 44.3% and 32.4% of the total sample. The characteristic absorption wavelength of coking wastewater ranged from 200 nm to 250 nm and 300 nm to 400 nm, and the intensity order was HIS > HOA > HON > HOB. The chroma of coking wastewater was composed of HOA and HON, and their absorbance at 525 nm and 436 nm contributed 42.9%, 42.1% and 21.4%, 15.8% of the total. The dominant compounds were aniline, phenol, quinoline and isoquinoline for HIS, various alkyl phenols for HOA, aniline bases and polycyclic nitrogen-containing aromatics for HOB and indole with its ramifications for HON.

**Keywords:** coking wastewater, dissolved organic matter, ultraviolet-visible spectroscopy analysis, chroma.