

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.028



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



紫外超声芬顿协同高级氧化处理高盐有机废水的性能与机理

王兴琦¹, RAHAMAN Md. Hasibur², 翟俊^{1,2}

(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学溧阳智慧城市研究院, 江苏溧阳 213300)

摘要:为解决传统高盐有机废水处理的药剂消耗大、反应选择性差及高盐抑制问题,构建了中试规模紫外超声芬顿协同(UV-US-Fenton)高级氧化系统,以普通芬顿(Fenton)、超声芬顿(US-Fenton)、紫外芬顿(UV-Fenton)工艺为对照,结合光谱与傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS技术),探究其对高盐废水中溶解性有机物(DOM)的处理性能、光谱变化与分子转化机理。结果表明,UV-US-Fenton工艺表现出最优降解性能,在最优工况下COD、TOC去除率分别达73.84%、70.62%,能显著降低紫外吸光度,彻底去除各类荧光组分。DOM组分层面解析显示,原水中共检出DOM分子13595种,以CHON、CHONS为优势亚类;经UV-US-Fenton处理后,累计去除DOM分子数量最多达7189种,出水DOM的修正芳香性指数(AI_{mod})、双键当量(DBE)分别降至0.217、5.911,氧碳比(O/C)、碳氧化态(NOSC)、氢碳比(H/C)分别升至0.50、0.156、1.358,体系的芳香性与不饱和度显著降低。氧加成反应是UV-US-Fenton工艺的主导反应,且该工艺可显著强化含氮官能团转化。

关键词:高盐有机废水;芬顿工艺;溶解有机物(DOM);傅里叶变换离子回旋共振质谱;分子转化
中图分类号:TU703.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(XXXX)XX-0001-12

Performance and mechanism of UV-US-Fenton advanced oxidation for high-salinity organic wastewater

WANG Xingqi¹, RAHAMAN Md. Hasibur², ZHAI Jun^{1,2}

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Institute for Smart City of Chongqing University in Liyang, Liyang 213300, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: To address the problems of high reagent consumption, poor reaction selectivity and high-salinity inhibition in conventional treatment of high-salinity organic wastewater, this study constructed a pilot-scale ultraviolet-ultrasound/Fenton (UV-US-Fenton) advanced oxidation system. Using conventional Fenton, ultrasound-Fenton (US-Fenton), and ultraviolet-Fenton (UV-Fenton) as control processes, the treatment performance, spectral variations, and molecular transformation mechanisms of dissolved organic matter (DOM) in high-salinity wastewater were explored via spectroscopy and Fourier transform ion cyclotron resonance mass

收稿日期:2026-03-05

基金项目:江苏省科技项目其他社会发展领域(BE2023697)

作者简介:王兴琦(2001-),男,主要从事水污染控制研究,E-mail:wangxingqi@163.com。

翟俊(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:zhaijun@cqu.edu.cn。

Received: 2026-03-05

Foundation item: Jiangsu Science and Technology Project Other Social Development Sectors(No. BE2023697)

Author brief: WANG Xingqi (2001-), main research interest: water pollution control, E-mail: wangxingqi@163.com.

ZHAI Jun (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhaijun@cqu.edu.cn.

spectrometry (FT-ICR MS). Results showed that the UV-US-Fenton process exhibited the optimal degradation performance, with COD and TOC removal rates reaching 73.84% and 70.62% under optimal operating conditions, respectively. It significantly reduced the ultraviolet absorbance and completely removed various fluorescent components. The DOM component analysis revealed that 13,595 DOM molecules were detected in the raw water, with CHON and CHONS as the dominant subtypes. After UV-US-Fenton treatment, up to 7,189 DOM molecules were removed in total. The modified aromatic index (AI_{mod}) and double bond equivalent (DBE) of the effluent DOM decreased to 0.217 and 5.911, respectively, while the oxygen-to-carbon ratio (O/C), nominal oxidation state of carbon (NOSC), and hydrogen-to-carbon ratio (H/C) increased to 0.50, 0.156, and 1.358, respectively. The aromaticity and unsaturation degree of the system were significantly reduced. Oxygen addition reaction was the dominant reaction in the UV-US-Fenton process, which could significantly enhance the transformation of nitrogen-containing functional groups.

Keywords: high-salinity organic wastewater; fenton process; dissolved organic matter (DOM); Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS); molecular transformation

高盐有机废水广泛产生于印染、皮革加工、石油精炼及天然气开采等行业^[1-2]。因难降解有机物与高盐度的协同作用,此类废水不仅易引发河湖水体富营养化,造成长期生态损害^[3-4],高盐基质还会通过渗透压抑制微生物活性,降低后续生物处理效果。当前对高盐有机废水的处理技术主要有蒸发、絮凝沉淀、离子交换及膜分离^[5-8],尽管这些方法能去除部分污染物,但普遍存在高能耗、二次污染及反应选择性差等问题,严重限制了其大规模工程应用^[9]。为应对上述挑战,高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOPs)凭借活性氧物种(reactive oxygen species, ROS)的强氧化性,在高盐有机废水处理中获得广泛关注。其中,芬顿氧化法因操作简便、氧化效率高而成为主流技术^[10],但该工艺在高盐环境中存在显著缺陷,大量 Fe^{2+} 的投加会进一步增加水体盐分并产生铁污泥; Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环速率缓慢导致羟基自由基($\cdot OH$)利用率低、矿化不彻底;高盐基质中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子还会通过捕获 $\cdot OH$ 或与铁离子络合,进一步抑制反应进程^[11],制约了其实际应用效果。

为克服单芬顿体系的局限性,研究人员将紫外线(UV)、超声波(US)等辅助技术与芬顿体系整合构建复合型高级氧化系统,其中UV可通过光解 $Fe(OH)^{2+}$ 加速铁循环,同时破坏有机污染物的芳香环^[12];US则通过空化效应强化传质、热解污染物,二者单因素强化均能显著提升芬顿处理效能^[13]。但UV-US-Fenton复合体系处理高盐有机废水的研究仍存在关键空白,尤其体现在分子水平表征技术的整合应用方面^[14]。首先,现有研究对溶解性有机物(DOM)的转化机制解析不足,相关研究多依赖COD、TOC等宏观指标,UV-Vis、3D-EEM等技术也仅能表征DOM宏观结构,无法精准识别分子组

成与转化路径^[15];傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)凭借超高分辨率,能实现DOM分子的精准识别与分子特征参数如(修正芳香性指数(AI_{mod})、双键当量(DBE)、碳氧化态(NOSC)、氧碳比(O/C)和氢碳比(H/C))的计算,是解析DOM分子转化的核心技术^[16],但目前尚未有将其与光谱法联用,以揭示该复合体系矿化机制的研究。其次,不同强化芬顿工艺的分子水平对比缺失。现有研究多聚焦于单一协同Fenton体系的效能,缺乏Fenton、US-Fenton、UV-Fenton和UV-US-Fenton工艺在DOM分子组成、转化路径及抗盐抑制能力方面的系统性对比,难以明确UV与US协同增效的分子机制。此外,中试规模下的分子水平稳定性验证不足,现有研究尚未通过FT-ICR MS等技术证实UV/US/Fenton体系在复杂高盐基质中长期运行的分子转化稳定性,限制了其工程应用推广。

笔者聚焦中试规模UV-US-Fenton复合高级氧化工艺,整合UV-Vis、3D-EEM光谱与FT-ICR MS高分辨率质谱技术开展研究,以系统对比四种芬顿工艺的矿化效能,验证UV-US-Fenton的协同优势,从宏观结构与DOM组分双层面揭示DOM转化路径,阐明UV与US协同缓解高盐抑制的作用机制,为工业高盐有机废水处理工艺的选择与优化提供DOM组分层面的理论依据与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验用水与试剂

高盐有机废水采集自江苏省溧阳市某工业园区污水处理厂调节池,pH值为7.5~7.9,COD为160~200 mg/L,TOC为20~23 mg/L, Cl^- 为3 200~3 700 mg/L, SO_4^{2-} 为830~880 mg/L,TDS为10.3~10.7 g/L。使用前,样品通过石英砂过滤

器过滤以去除悬浮固体。除用于萃取的二氯甲烷(CH_2Cl_2 , 色谱级)外,所有化学试剂均为分析纯(AR)等级,包括:过氧化氢(H_2O_2 , 30%)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、氢氧化钠(NaOH)及硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。所有试剂均购自上海麦克林生化有限公司。

1.2 中试设备与实验方法

核心装置为自主设计的UV/US/芬顿中试规模挡板反应器(处理能力 $2\text{ m}^3/\text{h}$, 见图1),主要由自动化学品投加系统、进料泵、循环泵、折流式反应器(含混合区与反应区)、液体流量计及pH传感器组成。其中,混合区设置挡板以保障药剂与废水充分混合;反应区划分为6个隔间,1、3、5号隔间均匀布置8支150 W 低压汞灯,各隔间两侧壁均安装超声波振动板;采用精密计量泵投加 H_2O_2 、 Fe^{2+} 及酸碱试剂,通过在线pH监测仪实现进水pH值的自动调控。

系统运行时,先启动进水泵并调节流量计维持稳定流量,待反应器注满水后,启动循环泵及自动加药系统,按预设条件精准投加药剂,最后根据工

艺配置启停紫外或超声波模块。采样时,先启动系统并设定进水pH目标值,待水力条件稳定(流量 $2\text{ m}^3/\text{h}$,连续运行超过3个水力停留时间HRT)后,采集反应器入口水样测定COD、TOC作为初始浓度(C_0);特定工况下系统稳定运行2个HRT后,每30 min采集1次样品,连续采集3次并混合为复合样品以保证代表性,对比实验中各工况组独立采样,避免交叉干扰。采集后的样品均立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淬灭,避光保存备用(48 h内完成分析),样品分析前需经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

1.3 分析方法

1.3.1 常规水质指标与光谱分析

常规水质指标测定采用重铬酸钾法测定 COD_{Cr} ,通过岛津(日本)TOC-L CPH分析仪测定TOC,去除率按式(1)计算。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为去除率,%; C_0 为初始浓度, mg/L ; C_t 为处理后浓度, mg/L 。UV-Vis光谱与3D-EEM荧光光谱分析前,水样均经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,UV-Vis光谱分析采用岛津(日本)UV-2550紫外-可见分光光度计,在 $200\sim 800\text{ nm}$ 波段以 0.5 nm 间隔扫描,用式(2)计算 SUVA_{254} 等表征DOM共轭体系与发色团的关键指标。

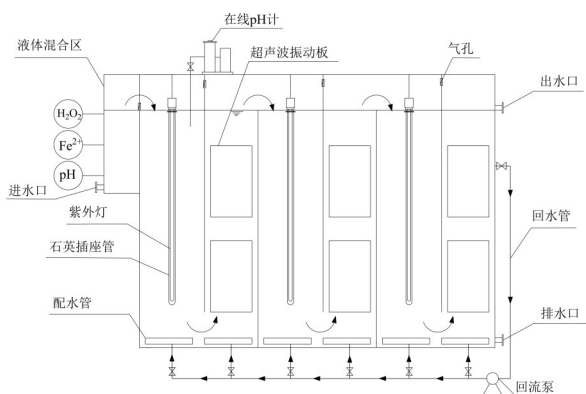
$$\text{SUVA}_{254} (\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})) = A_{254} / \text{DOC} \times 100 \quad (2)$$

3D-EEM荧光光谱分析采用日立(日本)F-7000三维荧光光谱仪,来表征DOM成分,水样过滤后需十倍稀释再检测。

1.3.2 FT-ICR MS分子水平分析

样品预处理采用固相萃取(SPE)法,取 200 mL 过滤水样,用盐酸调pH值至 2.0 ,经预活化C18小柱(流速 $2.0\text{ mL}/\text{min}$)富集DOM, 30 mL 酸性去离子水淋洗除盐后, 1.0 mL 色谱纯甲醇洗脱,洗脱液经 N_2 吹干复溶, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存待分析;仪器采用Bruker Solarix型FT-ICR MS(7.0 T 超导磁体,ESI源),负电离模式检测,关键参数为发射电压 4.0 kV ,质量范围 $m/z\ 150\sim 1000\text{ Da}$,离子累积时间 1.0 s ,飞行时间 0.65 ms ,数据大小设置为 4.0×10^6 ,采用内标法校准质量精度(误差 $\leq 0.5 \times 10^{-6}$),再通过MATLAB R2022a软件归属分子formula,元素组成限制为 C_{1-50} 、 H_{1-100} 、 O_{1-30} 、 N_{0-5} 、 S_{0-3} 、 P_{0-2} 。

数据处理通过R软件4.2.0将DOM分子分为去除型、抗性型、生成型;计算分子水平参数:修正芳香性指数($\text{AI}_{\text{m,d}}$)、双键当量(DBE)、碳氧化态(NOSC)、氧碳原子比(O/C)、氢碳原子比(H/C),其中H/C与O/C分别表征分子饱和程度及亲水氧化特性, $\text{AI}_{\text{m,d}}$ 与DBE用于定量DOM芳香性与不



(a) 中试规模实验装置示意图



(b) 中试规模实验装置实物图

图1 中试规模实验装置示意与实物图

Fig. 1 Schematic and physical diagram of the pilot-scale experimental apparatus

饱和度, NOSC 反映有机物氧化还原状态; 结合 Van Krevelen 图将 DOM 划分为 7 类物质; 通过质量差分析匹配氧化相关反应, 构建前体-产物对, 揭示 DOM 转化路径。

2 结果与讨论

2.1 不同芬顿体系的宏观效能及 DOM 光谱特征分析

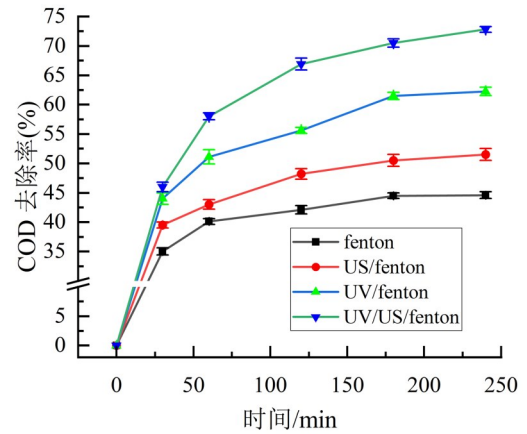
2.1.1 不同芬顿体系的矿化效能及成本分析

图 2 对比了 4 种芬顿工艺在最优工况 (H_2O_2 浓度为 12.47 mmol/L、 Fe^{2+} 浓度为 1.08 mmol/L、pH 值为 3.0、HRT 为 240 min) 下的 COD 和 TOC 去除效果。结果显示, UV-US-Fenton 协同体系矿化效能最优, COD、TOC 去除率分别达 $(73.84 \pm 0.3)\%$ 、 $(70.62 \pm 0.2)\%$, 显著优于 UV-Fenton (COD: $(62.25 \pm 0.5)\%$; TOC: $(58.70 \pm 0.3)\%$)、US-Fenton (COD: $(51.50 \pm 0.4)\%$; TOC: $(46.68 \pm 0.4)\%$) 及普通 Fenton 体系 (COD: $(44.63 \pm 0.3)\%$; TOC: $(39.90 \pm 0.5)\%$)。该协同优势源于 UV 与 US 对传统芬顿的协同强化作用^[17], 有效弥补了单一芬顿工艺的不足, 显著提升了体系对 DOM 的矿化能力, 此结果与后续光谱学表征及分子水平分析结论相互印证。结合附录 A 的能耗与成本核算数据, 4 种工艺单位运行成本排序为: UV-US-Fenton ($26.88 \text{ 元}/\text{m}^3$) < UV-Fenton ($28.88 \text{ 元}/\text{m}^3$) < 普通 Fenton ($29.91 \text{ 元}/\text{m}^3$) < US-Fenton ($30.17 \text{ 元}/\text{m}^3$)。UV-US-Fenton 虽单位能耗 ($10.40 \text{ kWh}/\text{m}^3$) 较高, 但可通过加速铁循环减少铁离子投加量, 进而显著降低药剂成本 ($18.1 \text{ 元}/\text{m}^3$), 兼顾矿化效率与经济性, 具备良好的工程推广潜力。

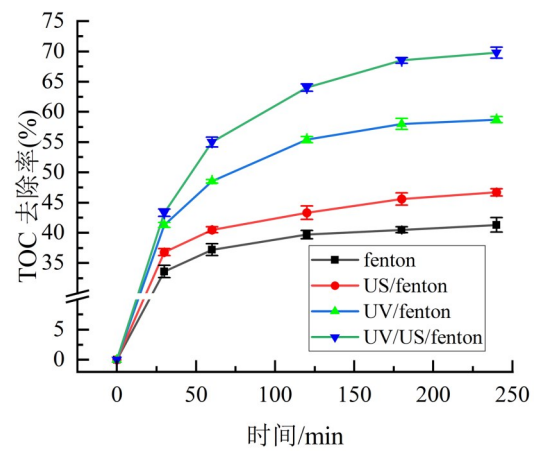
2.1.2 不同芬顿体系的光谱学特征分析

UV-Vis 与 3D-EEM 荧光光谱分析进一步验证了各工艺的效能差异。UV-Vis 光谱显示 (附录 B、附录 C), UV-US-Fenton 体系出水在 200~400 nm 紫外区吸光度衰减最显著, SUVA_{254} 值从原水 $1.513 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$ 降至 $0.643 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$, 表征芳构化与疏水性的 E_{254} 和 E_{280} 也从 0.224、0.153 a. u. 降至 0.024、0.014 a. u., 表明芳香性 DOM 被优先降解为小分子脂肪族化合物, 亲水性显著提升^[18]。此外, 与 DOM 腐殖化、分子量及缩合程度相关的 E_{240}/E_{420} 、 E_{250}/E_{360} 及 E_{300}/E_{400} 显著升高, 表明芳香环结构被大量破坏, 腐殖化程度降低, 分子结构趋于简化, 进一步印证了 UV-US-Fenton 体系的高效矿化能力^[19]。

3D-EEM 荧光光谱 (见图 3) 显示, 原水 DOM 在酪氨酸类蛋白质、芳香族蛋白质、类腐殖酸等区域均有显著荧光峰, 表明 DOM 中兼具可生物降解与



(a) COD 去除率



(b) TOC 去除率

图 2 不同芬顿工艺的 COD 和 TOC 去除率对比

Fig. 2 Comparison of COD and TOC removal efficiencies of different Fenton processes

难降解组分。普通 Fenton、US-Fenton、UV-Fenton 处理后均有不同程度的荧光信号残留, 且均无法彻底去除类腐殖酸类物质^[12]。而 UV-US-Fenton 体系各类荧光峰近乎完全消失、基线趋平, 可有效去除所有荧光组分, 实现 DOM 深度矿化, 该结果与 COD、TOC 及 UV-Vis 光谱指标变化相吻合, 进一步证实 UV 与 US 的协同增效作用。

2.2 不同芬顿体系对 DOM 的分子水平转化影响

为从分子层面揭示不同芬顿工艺的降解机制, 采用 ESI FT-ICR MS 结合 Van Krevelen (VK) 图、分子特征参数及反应路径分析, 系统探究 DOM 的分子组成、去除/保留/新生特征、饱和度与氧化态变化及关键转化路径。

2.2.1 DOM 分子组成与亚类分布

采用 ESI FT-ICR MS 结合 VK 图对原水及 4 种芬顿工艺出水 DOM 的分子组成进行可视化分析 (图 4), 获得全维度 DOM 分子特征数据。鉴于样品中含磷 DOM 分子 (CHOP、CHONP、CHOSP、

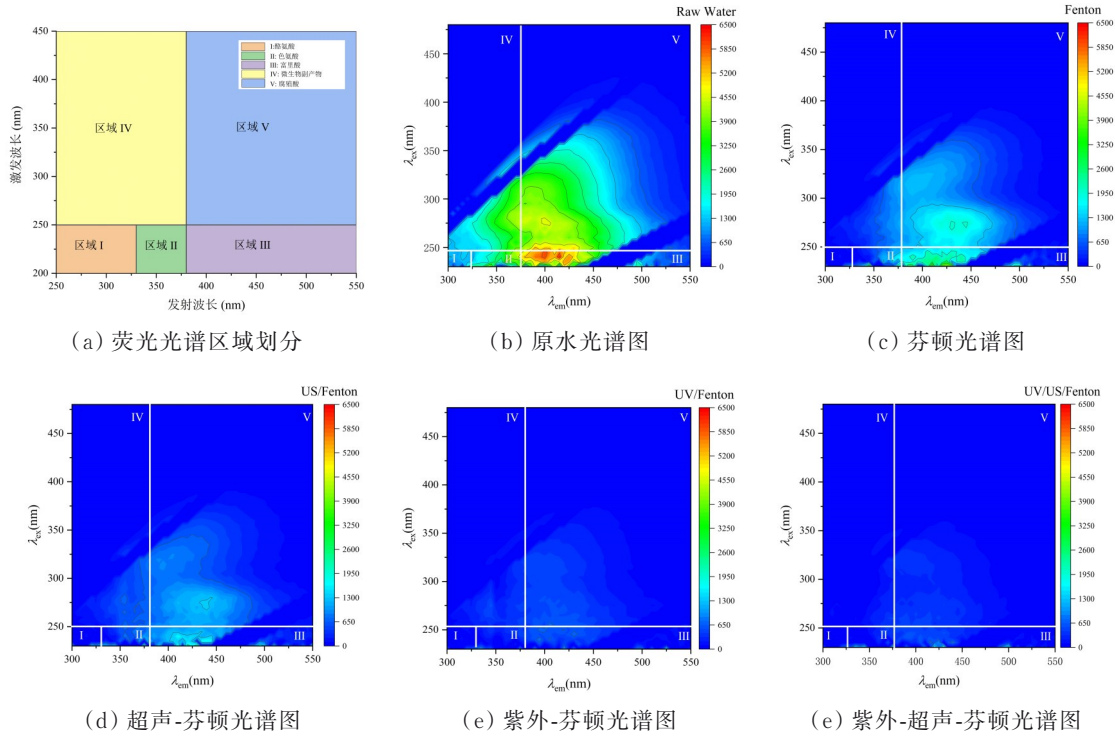


图3 原水及不同芬顿工艺的3D-EEM荧光光谱图

Fig. 3 3D-EEM Fluorescence Spectra of Raw Water and Different Fenton Processes

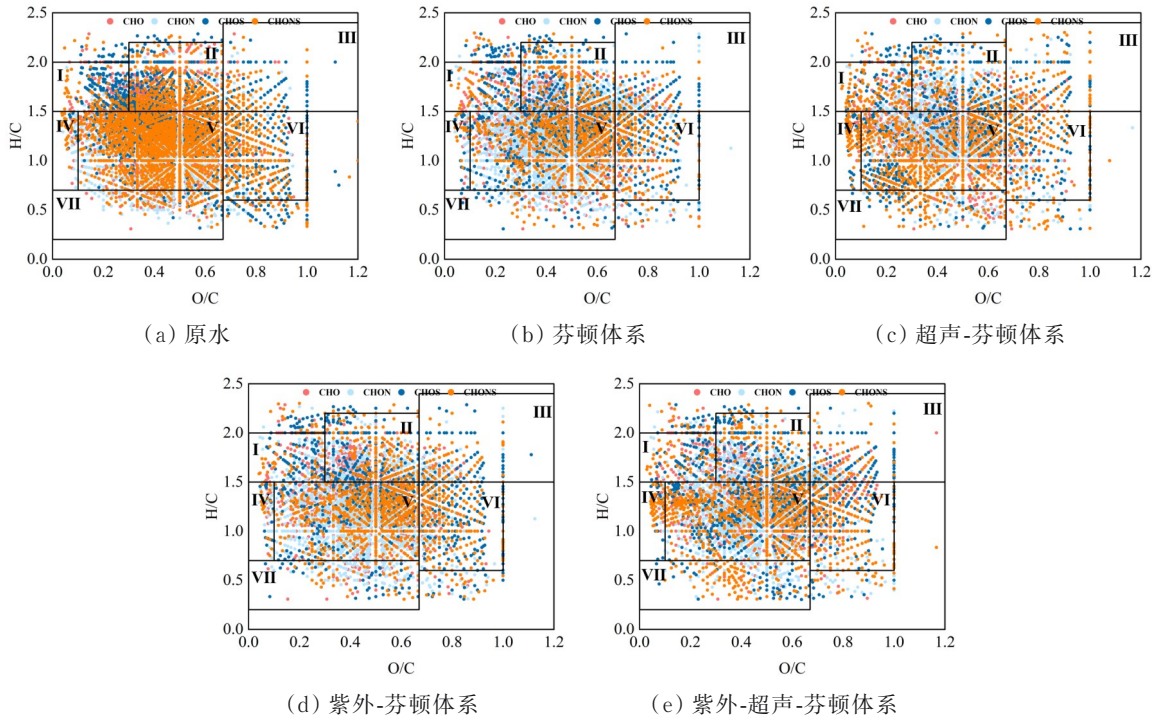


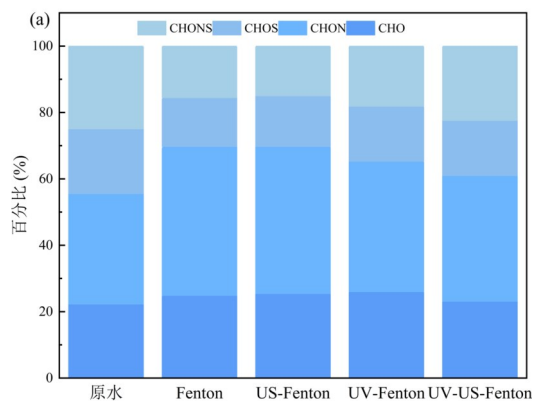
图4 原水及4种芬顿工艺出水 DOM 中 CHO、CHON、CHOS、CHONS亚类的 Van Krevelen(VK)图

Fig. 4 Van Krevelen (VK) diagrams of CHO, CHON, CHOS and CHONS subclasses of DOM in raw water and effluents treated by four Fenton processes

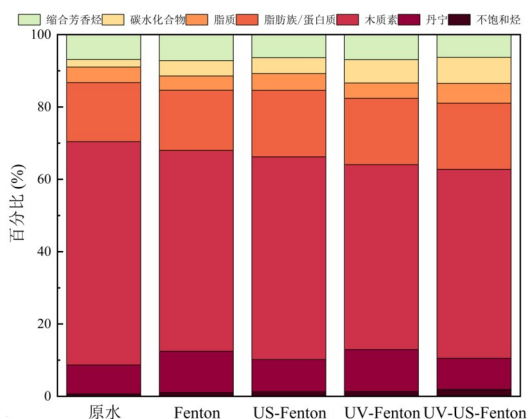
CHONSP)相对丰度较低,将其归为 OTHERS 类别,据此按元素组成将 DOM 分子划分为 CHO、CHON、CHOS、CHONS 及 OTHERS 五个亚类。同时依据附录 D 的 O/C 与 H/C 阈值^[20],将 DOM 分子划分脂类 (I)、蛋白质/肽类 (II)、碳水化合物类

(III)、不饱和烃类(IV)、木质素类(V)、单宁类(VI)及缩合芳香烃类(VII)7个特征区域。原水中共检测到 13 595 种不同的 DOM 分子(附录 E),其中 CHON(33.3%)和 CHONS(25.1%)为优势分子亚类,表明原水 DOM 中富含 N、S 杂原子;组分则以木

质素类(61.9%)、蛋白质(16.3%)、单宁类(8.0%)及缩合芳香烃类(7.1%)为主(图5(b)),该特征与已有高盐废水DOM的研究报道相符^[21]。4种工艺处理后,DOM分子数量分别减少4985、5543、6316和7189种,以UV-US-Fenton去除效果最优。普通Fenton工艺处理后,CHO、CHON类分子显著减少,归因于 $\cdot\text{OH}$ 对DOM的无选择性氧化作用^[22]。引入UV的芬顿工艺会提升CHONS类分子相对丰度(图5(a)),这一现象归因于UV改变了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的反应选择性,使其对含N官能团的氧化优先级高于含S官能团,与Yang等^[23]的研究结论一致。UV-US-Fenton工艺处理后,高H/C的蛋白质(19.3%)、碳水化合物类(7.1%)分子相对丰度显著提升,木质素类分子相对丰度降至51.7%。这是由于木质素类DOM为高盐废水中典型的低H/C难降解组分,富含苯环共轭结构,易被 $\cdot\text{OH}$ 攻击;在UV-US-Fenton体系中, $\cdot\text{OH}$ 通过亲电加成使苯环开环,再经氢加成,将芳香性DOM转化为高饱和度、低芳香性的脂肪族衍生物^[24]。



(a) DOM 亚类相对丰度图



(b) DOM 物质组分相对丰度图

图5 DOM 亚类与物质组分相对丰度分布

Fig. 5 Relative abundance distribution of DOM subclasses and substance components

2.2.2 DOM分子去除、保留与新生特征

为深入探究废水处理过程中DOM的分子转化规律,通过区分去除、保留和生成的分子,结合VK图(图6)解析不同芬顿工艺下DOM的分子演变特征^[25]。普通Fenton体系中,6367个分子被去除、6129个分子被保留、2670个分子生成(附录F),去除组分主要分散于低H/C区域($H/C < 1.5$),新生产物聚集于高H/C区域($H/C > 1.0$),这归因于 $\cdot\text{OH}$ 对不饱和化合物C=C键的亲电加成攻击,促使其向饱和结构转化,使DOM的H/C从1.29升至1.30、DBE从8.19降至7.66(附录G)。US-Fenton体系中,6792个分子被去除、5704个分子被保留、2452个分子生成,新生成分子富集于高H/C、低O/C的脂质区域。UV-Fenton体系中,7733个分子被去除、4764个分子被保留、2946个分子生成,新生成分子向高O/C碳水化合物区域聚集。UV-US-Fenton体系表现最优,共去除8424个分子、保留4072个分子、新生2880个分子,新生产物分布于高H/C低O/C、高O/C及中间过渡区域,体现全方位转化特征。其优势源于UV可加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环,显著提升 $\cdot\text{OH}$ 生成速率^[26];超声空化破碎大分子DOM并强化传质,二者协同不仅提高了 $O/C < 0.5$ 还原态分子的去除效率,还促进了 $O/C > 0.5$ 氧化态产物的生成,使DOM的O/C值从0.45升至0.51^[27-28]。而 $O/C > 0.5$ 的分子因含有更多可与金属水解产物络合的官能团,更易通过后续混凝工艺去除^[29],表明UV-US-Fenton工艺可为后续深度处理创造有利条件。

2.2.3 DOM饱和度及氧化态转化特征

采用(双键当量-氧原子数)/碳原子数 $[(\text{DBE}-\text{O})/\text{C}]$ 与标准化平均氧化态(NOSC)参数对,系统分析DOM化学性质(不饱和度与氧化还原状态)的演变特征。其中, $(\text{DBE}-\text{O})/\text{C}$ 值越高,表明DOM分子不饱和度越高;NOSC值越高,代表DOM分子氧化状态越高。根据二者正负值及数值差异,将DOM分子划分为4个特征区域^[25]:不饱和且高氧化态(区域I)、不饱和且还原态(区域II)、饱和且还原态(区域III)及饱和且高氧化态(区域IV)。综合二者分析结果(见图7),不同芬顿工艺下DOM分子的转化特征存在显著差异,普通Fenton体系中,被去除的DOM分子主要来源于高不饱和度、还原态区域(区域II),新生成的分子则倾向于富集于高氧化态区域(区域I、IV);同时,该体系中抗性分子数量显著多于其他芬顿体系,且主要分布于还原态区域(区域II、III),这一现象归因于高盐废水中 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,生成 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 等活性氯物种,降低了体

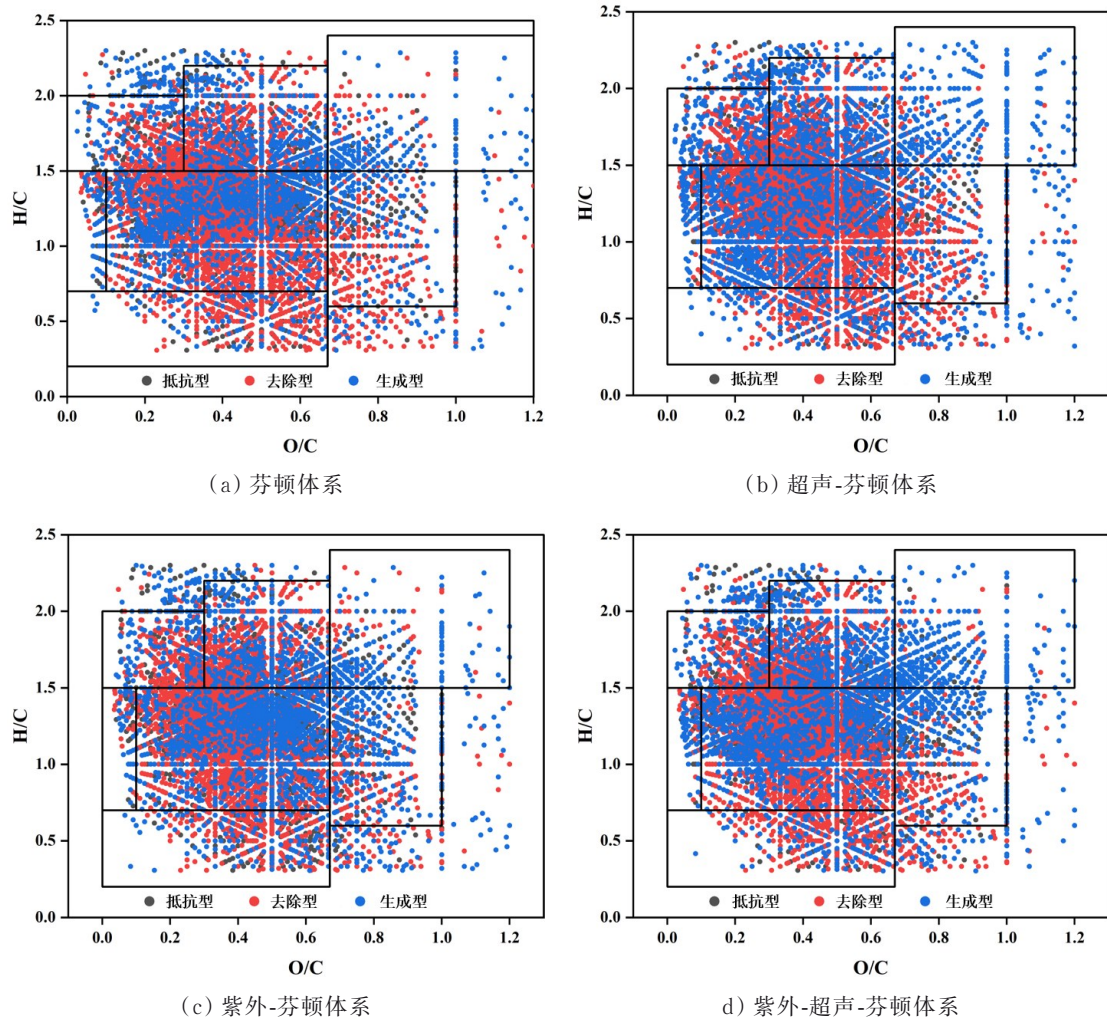


图 6 不同芬顿工艺下去除、抗性、生成型 DOM 的 Van Krevelen (VK) 图

Fig. 6 Van Krevelen (VK) diagrams of removed, resistant, and generated DOM molecules in different Fenton processes

系整体氧化活性,导致 DOM 氧化反应不完全,大量还原态难降解分子残留^[30]。US-Fenton 体系中,新生成的 DOM 分子主要集中于饱和区域(区域 III、IV),这归因于超声通过空化效应分散 DOM 分子聚集体,促进·OH 与不饱和结构的接触反应,强化传质能力^[31]。UV-Fenton 体系(图 7(c))中,新生成的分子主要聚集于还原态区域(区域 II、III),这归因于 UV 光解对芬顿氧化的强化作用,可将大分子 DOM 广泛分解为小分子还原态产物;从热力学角度分析,NO₃⁻值较高的物质因电子损失较少,氧化所需能量更低^[32],更易被芬顿体系中的活性物种攻击,进而转化为还原态小分子化合物。UV-US-Fenton 体系(图 7(d))中,新生成 DOM 分子在 4 个特征区域分布更为均匀,表明超声与紫外的协同作用实现了最全面的分子转化,有效缓解了高盐的抑制作用。值得注意的是,所有体系中抗性分子始终分布于中等不饱和度与氧化态区域,这类分子难以被芬顿体系中的活性物种攻击,构成了芬顿工艺处理高盐有机废水的固有局限。

2.2.4 DOM 关键转化路径与前体-产物对分析

反应路径图(见图 8)直观揭示了高盐有机废水在不同芬顿工艺下 DOM 的分子转化类型与强度差异。Fenton、US-Fenton、UV-Fenton 及 UV-US-Fenton 体系中分别鉴定出 9670、11 309、11 290 和 11 960 个转化反应(附录 H),反应数量的递增规律与各体系 DOM 矿化效能的提升趋势一致。其中氧加成反应是所有芬顿体系的主导反应类型,占比达 25.4%~31.4%(附录 I),这一规律与经典高级氧化机理一致,·OH 介导的氢提取与电子转移引发的氧加成过程,是 AOPs 体系中有有机物最核心的转化路径^[33-34]。普通 Fenton 体系的反应路径分布较为分散,无显著特征峰值,氧化反应(25.5%)、脱烷基反应(18.8%)与脱羧反应(15.3%)为主要转化方式,该结果与 Tang 等^[35]报道的传统芬顿降解 DOM 的反应规律相符。US-Fenton 体系的反应特征高度集中,在 +2O(双氧加成)和 +3O(三氧加成)位点形成显著特征峰,此类转化是·OH 与 DOM 分子发生多羟基化反应的典型标志^[36],体现出超声对·OH 氧

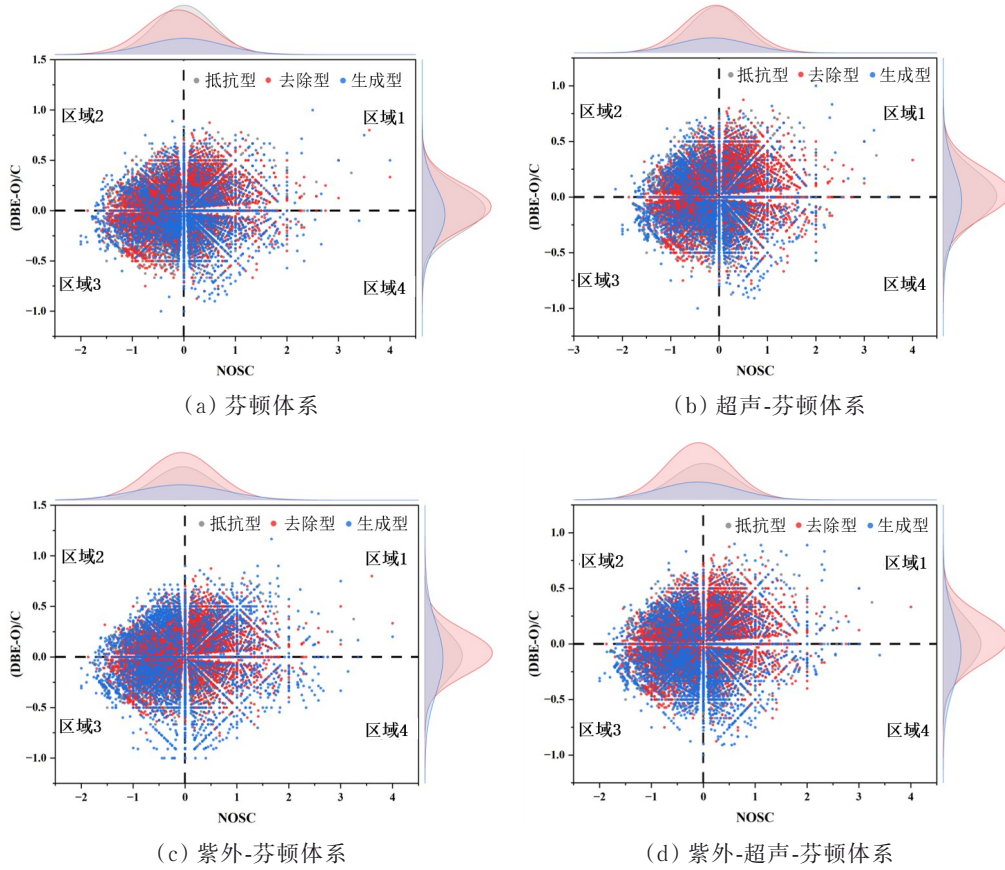


图7 不同芬顿工艺下DOM分子的 (DBE-O)/C与NOSC二维分布图

Fig. 7 Two-dimensional diagrams of (DBE-O)/C and NOSC of DOM molecules in different Fenton processes

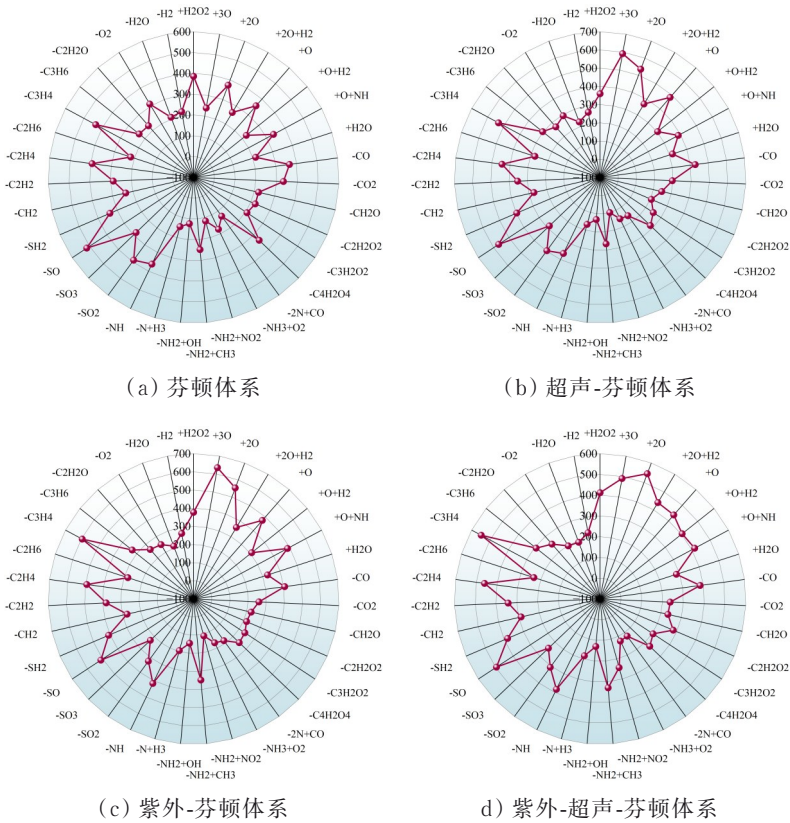


图8 不同芬顿工艺下DOM分子的反应路径图

Fig. 8 Reaction pathway diagrams of DOM molecules in different Fenton processes

化过程的强化作用,与该体系新生分子富集于高H/C区域的特征一致。UV-Fenton体系中脱烷基化反应(21.2%)占比显著提升,-C₃H₆、-C₂H₄等脱烷基路径均出现明显特征峰,表明紫外光解在长链DOM分子的断裂过程中发挥关键作用,可生成大量低分子化合物,该结论与图7中UV-Fenton出水DOM向低分子量、高饱和区域迁移的规律相互印证。UV-US-Fenton体系的反应路径同时继承并强化了US-Fenton与UV-Fenton的特征,反应总数在4类工艺中最高。氧加成反应占比提升至31.4%,其中二羟基化(+H₂O₂)、三氧加成(+3O)、双氧加成(+2O)、双氧加成加氢(+2O+H₂)、羟基化(+O)、单氧加成加氢(+O+H₂)及单氧加成亚氨基引入(+O+NH)的反应数量均超过400,直接推动产物分子向高O/C方向转化。值得注意的是,UV-US-Fenton体系中含氮官能团转化反应出现显著特征峰,包括脱氨基反应(-NH)、氨基硝基化取代(-NH₂+NO₂)及氨基甲基化反应(-NH₂+CH₃),脱氨反应占比达15.6%,显著高于其他芬顿体系,这一结果与前文DOM亚类相对丰度比例图(图5(a))中UV-US-Fenton体系CHON、CHONS亚类的演变规律高度对应,进一步证实UV与US的协同作用可强化含氮DOM的转化。

3 结论

1)4种工艺矿化效能排序为UV-US-Fenton>UV-Fenton>US-Fenton>普通Fenton;其中UV-US-Fenton最优工况下,COD、TOC去除率分别达(73.84±0.3)%和(70.62±0.2)%,可缓解高盐抑制,具备工程应用潜力。

2)光谱学表征证实,UV-US-Fenton体系对DOM的处理效果最优,可使SUVA₂₅₄值降至0.643L/(mg·m),显著降低了DOM腐殖化程度,推动DOM向小分子、高亲水性方向转化,且能几乎完全去除各类荧光组分,实现DOM深度矿化。

3)分子水平分析表明,原水DOM含13595种分子,CHON、CHONS为优势亚类,主要富集于木质素类、单宁类等难降解区域。UV-US-Fenton体系分子去除数量最多(7189种),处理后DOM的AI_{mod}、DBE分别从0.239、8.189降至0.217、5.911,O/C比、NOSC、H/C比分别从0.45、-0.392、1.287升至0.51、0.156、1.358,可显著降低DOM芳香性与不饱和度,抗性DOM主要为低AI_{mod}、高H/C的CHO类脂肪族化合物,需后续深度处理。

4)分子水平转化路径分析显示,4种工艺差异显著,普通Fenton反应路径分散,US-Fenton强化多

羟基化反应,UV-Fenton强化长链分子脱烷基反应,UV-US-Fenton体系继承并强化二者优势,总反应数达11960个,氧加成反应占比提升至31.4%,含氮官能团转化反应占比15.6%亦显著高于其他体系,证实UV与US的协同作用可实现高盐废水中DOM的高效分子转化。

5)实验为中试规模,工况贴近工业实际,经参数优化后,UV-US-Fenton工艺运行稳定,高盐基质中连续72h处理效果波动≤±0.5%,虽单位能耗偏高,但通过加速铁循环大幅降低了药剂与污泥处置成本,使单位运行成本低至26.88元/m³,兼具效率与经济性。同时,该工艺可将难降解DOM定向转化为易混凝去除的高氧化态小分子产物,与后续处理单元兼容性良好。

参考文献

- [1] Li X, Wang Y J, Yuan S, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2014, 63: 81-93.
- [2] Zhang S Y, Gitungo S, Axe L, et al. A pilot plant study using conventional and advanced water treatment processes: evaluating removal efficiency of indicator compounds representative of pharmaceuticals and personal care products[J]. *Water Research*, 2016, 105: 85-96.
- [3] Deng S H, Jothinathan L, Cai Q Q, et al. FeOx@GAC catalyzed microbubble ozonation coupled with biological process for industrial phenolic wastewater treatment: catalytic performance, biological process screening and microbial characteristics[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116687.
- [4] Yin Z L, Wen T C, Li Y, et al. Pre-ozonation for the mitigation of reverse osmosis (RO) membrane fouling by biopolymer: the roles of Ca²⁺ and Mg²⁺ [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115437.
- [5] Jia Z L, Li F Z, Zhang X, et al. Effects of cation exchange membrane properties on the separation of salt from high-salt organic wastewater by electrodialysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146287.
- [6] Liu J, Wang J Q. Experimental study on the mechanism and efficiency of a closed-cycle low-temperature evaporation system for treating high salt and high organic matter wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58: 104926.
- [7] Wang K X, Wei T T, Li Y N, et al. Flocculation-to-adsorption transition of novel salt-responsive polyelectrolyte for recycling of highly polluted saline textile effluents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127410.
- [8] Zhou W Z, Chen J, Dai R B, et al. Selective removal of organic matters from high-salinity chemical industrial

- wastewater: ultrafiltration or nanofiltration? [J]. *Water Research*, 2025, 282: 123762.
- [9] Shi Y J, Huang C K, Rocha K C, et al. Treatment of oil sands process-affected water using moving bed biofilm reactors: with and without ozone pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 219-227.
- [10] Zhang Y X, Zhao E Z, Cui X X, et al. Removal of organic compounds from shale gas fracturing flowback water by an integrated electrocoagulation and electroperoxone process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118496.
- [11] Ye J, Dai J D, Yang D Y, et al. Interfacial engineering of vacancy-rich nitrogen-doped $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{MoS}_2$ co-catalytic carbonaceous beads mediated non-radicals for fast catalytic oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126715.
- [12] Ao X W, Zhang X, Sun W J, et al. What is the role of nitrate/nitrite in trace organic contaminants degradation and transformation during UV-based advanced oxidation processes?[J]. *Water Research*, 2024, 253: 121259.
- [13] Zhan J H, Li Z X, Yu G, et al. Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 208: 12-18.
- [14] Zheng Y S, He J G, Qiu S, et al. Boosting hydrogen peroxide accumulation by a novel air-breathing gas diffusion electrode in electro-Fenton system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121617.
- [15] Wang Z G, Cao J, Meng F G. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching[J]. *Water Research*, 2015, 68: 404-413.
- [16] Yang C Q, Sun R X, Cui J S, et al. Analysis of dissolved organic matter characteristics in pharmaceutical wastewater via spectroscopy combined with Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 479: 135706.
- [17] Zhang Q, Dong Z Y, Zhao S N, et al. Ultrasound-assisted gas-liquid mass transfer process in microreactors: The influence of surfactant, channel size and ultrasound frequency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126720.
- [18] Kim C, Chin Y P, Son H, et al. Activation of persulfate by humic substances: stoichiometry and changes in the optical properties of the humic substances[J]. *Water Research*, 2022, 212: 118107.
- [19] Guan Z J, Guo Y P, Mo Z H, et al. High-efficiency treatment of electroless nickel plating effluent using core-shell $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-C}@/\text{Al}_2\text{O}_3$ combined with ozonation: performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433: 128768.
- [20] Kim S, Kramer R W, Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(20): 5336-5344.
- [21] Hu W J, Qu Y, Xiong J, et al. Wastewater from natural gas Cansolv desulfurization process: comprehensive characterization and effective removal of organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 911: 168681.
- [22] Weller C, Herrmann H. Kinetics of nitrosamine and amine reactions with NO_3 radical and ozone related to aqueous particle and cloud droplet chemistry[J]. *Atmospheric Research*, 2015, 151: 64-71.
- [23] Yang X F, Yang Z Y, Liu Z, et al. Enhanced mineralization of hypersaline wastewater with $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ catalyzed UV-Fenton process: process optimization and catalytic mechanism[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 78(5): 1219-1227.
- [24] McDonough L K, Andersen M S, Behnke M I, et al. A new conceptual framework for the transformation of groundwater dissolved organic matter[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2153.
- [25] Zhao P P, Du Z L, Fu Q L, et al. Molecular composition and chemodiversity of dissolved organic matter in wastewater sludge via Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: effects of extraction methods and electrospray ionization modes[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119687.
- [26] Lan S Y, Xiong Y, Tian S H, et al. Enhanced self-catalytic degradation of CuEDTA in the presence of H_2O_2 /UV: evidence and importance of Cu-peroxide as a photoactive intermediate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 371-376.
- [27] Zhang B L, Wang X N, Fang Z Y, et al. Unravelling molecular transformation of dissolved effluent organic matter in UV/ H_2O_2 , UV/persulfate, and UV/chlorine processes based on FT-ICR-MS analysis[J]. *Water Research*, 2021, 199: 117158.
- [28] Xiang Y Y, Gonsior M, Schmitt-Kopplin P, et al. Influence of the UV/ H_2O_2 advanced oxidation process on dissolved organic matter and the connection between elemental composition and disinfection byproduct formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 14964-14973.
- [29] Ma G F, Xu H, Yang X F, et al. Molecular investigation on changing behaviors of natural organic matter by coagulation with non-targeting screen using high-resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127408.

- [30] Chen X L, Zhao G N, Yang Z W, et al. Molecular comparison of organic matter removal from shale gas flow-back wastewater: ozonation versus Fenton process[J]. Science of the Total Environment, 2023, 905: 167147.
- [31] Yang Y, Wang X, Wu S H, et al. Insight into the application of micro-nano bubbles combined with heat-activated persulfate oxidation for removing dissolved organic matter from printing and dyeing wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 56: 104463.
- [32] Ji X Y, Tiraferri A, Zhang X F, et al. Dissolved organic matter in complex shale gas wastewater analyzed with ESI FT-ICR MS: typical characteristics and potential of biological treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447: 130823.
- [33] Schollée J E, Bourgin M, von Gunten U, et al. Non-target screening to trace ozonation transformation products in a wastewater treatment train including different post-treatments[J]. Water Research, 2018, 142: 267-278.
- [34] Zhang B L, Shan C, Wang S, et al. Unveiling the transformation of dissolved organic matter during ozonation of municipal secondary effluent based on FT-ICR-MS and spectral analysis[J]. Water Research, 2021, 188: 116484.
- [35] Tang M, Gu Y, Wei D B, et al. Enhanced hydrolysis of fermentative antibiotics in production wastewater: hydrolysis potential prediction and engineering application[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123626.
- [36] Yang Z Y, Wu S M, Sun H Y, et al. Efficient degradation of organic compounds in landfill leachate via developing bio-electro-Fenton process[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 319: 115719.

附录 A: 四种芬顿工艺能耗及运行成本汇总表

表 A.1 四种芬顿工艺能耗及运行成本汇总表

Table A.1 Summary table of energy consumption and operating costs of four fenton processes

工艺类型	能耗/(kWh/m ³)	能耗成本/(元/m ³)	药剂投加量/(kg/m ³)	药剂成本/(元/m ³)	污泥处置成本/(元/m ³)	总运行成本/(元/m ³)
普通 Fenton	1.1	0.88	H ₂ O ₂ :3, Fe ²⁺ :0.49	26.5	2.53	29.91
US-Fenton	5.9	4.72	H ₂ O ₂ :2.7, Fe ²⁺ :0.34	23.7	1.75	30.17
UV-Fenton	5.6	4.48	H ₂ O ₂ :2.5, Fe ²⁺ :0.25	23.1	1.3	28.88
UV-US-Fenton	10.4	8.32	H ₂ O ₂ :2.1, Fe ²⁺ :0.09	18.1	0.46	26.88

注:1. 中试装置处理量 2 m³/h, 仅配置进水泵、回流泵各 1 台(总功率 2.2 kW), 无搅拌装置; 超声总功率 9.6 kW (192 个振子 × 50 W), 紫外总功率 9.0 kW (60 根灯管 × 150 W)。2. 价格参数: 电价 0.8 元/kWh, H₂O₂ 8 元/kg, FeSO₄·7H₂O 2.5 元/kg, 污泥处置费 900 元/t, 产泥系数按照 3 倍理论值。3. 单位总运行成本=能耗成本+药剂成本+污泥处置成本, 数据均基于各工艺最优工况计算, 无额外隐性成本。

附录 B: 不同工艺的紫外-可见 (UV-Vis) 全扫描光谱图

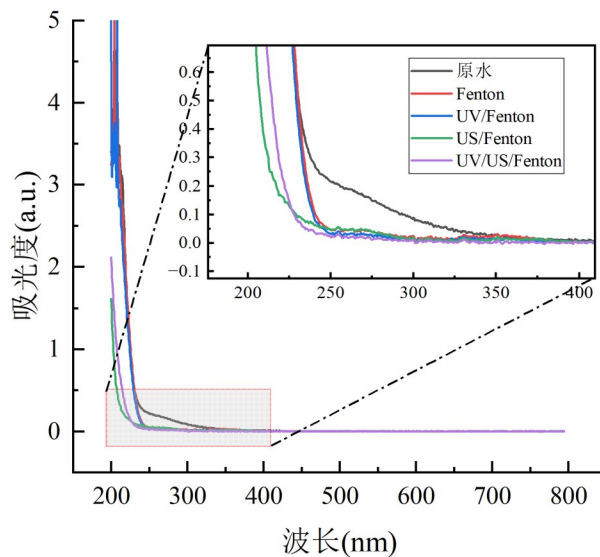


图 B.1 不同工艺的紫外-可见 (UV-Vis) 全扫描光谱图

Fig B.1 UV-Vis full-scan spectra of different processes

附录 C: 进出水中有机污染物的 UV-Vis 参数去除效果

表 C.1 进出水中有机污染物的 UV-Vis 参数去除效果

Table C.1 Removal effect of UV-Vis parameters of organic pollutants in incoming and outgoing water

UV-Vis	E ₂₅₄	E ₂₈₀	E ₂₄₀ /E ₄₂₀	E ₂₅₀ /E ₃₆₀	E ₃₀₀ /E ₄₀₀	CN (a. u.)	SUVA ₂₅₄ /(L/(mg·m))
原水	0.224	0.153	38.521	2.653	7.667	0.005	1.513
Fenton	0.05	0.041	53.054	3.684	8.5	0.002	1.301
US/Fenton	0.048	0.041	42.177	5.6	8.5	0.001	1.107
UV/Fenton	0.036	0.028	93.333	10.478	9.355	0	0.913
UV/US/Fenton	0.024	0.014	114.5	33.2	16.667	0	0.643

附录 D: 范·克雷弗伦图的区域划分

表 D.1 范·克雷弗伦图的区域划分

Table D.1 Region division of the Van Krevelen diagram

O/C	H/C	区域	组分
0~0.3	1.5~2.0	I	脂类
0.3~0.67	1.5~2.2	II	蛋白质/肽类
0.67~1.2	1.5~2.4	III	碳水化合物类
0~0.1	0.7~1.5	IV	不饱和烃类
0.1~0.67	0.7~1.5	V	木质素类
0.67~1.0	0.6~1.5	VI	单宁类
0~0.67	0.2~0.7	VII	缩合芳香烃类

附录 E: 基于 ESI FT-ICR-MS 分析的不同类型溶解有机质 (DOM) 数量

表 E.1 基于 ESI FT-ICR-MS 分析的不同类型溶解有机质 (DOM) 数量

Table E.1 Quantities of different types of dissolved organic matter (DOM) based on ESI FT-ICR-MS analysis

样品	CHO	CHON	CHOS	CHONS	总计
原水	3026	4523	2653	3393	13595
Fenton	2143	3863	1266	1338	8610
US-Fenton	2050	3567	1231	1204	8052
UV-Fenton	1894	2859	1204	1322	7279
UV-US-Fenton	1480	2425	1065	1436	6406

附录 F: 不同芬顿体系基于 ESI FT-ICR-MS 的生成、去除与抗性分子数量

表 F.1 不同芬顿体系基于 ESI FT-ICR-MS 的生成、去除与抗性分子数量

Table F.1 Numbers of formed, removed and resistant molecules in different fenton systems by ESI FT-ICR-MS

样品	去除型	抵抗型	生成型	总计
Fenton	6367	6129	2670	15166
US-Fenton	6792	5704	2452	14948
UV-Fenton	7733	4764	2946	15443
UV-US-Fenton	8424	4072	2880	15376

附录 G: 质谱参数计算结果

表 G.1 质谱参数计算结果

Table G.1 Calculation results of mass spectrometry parameters

样品	MV _{wa}	O/C _{wa}	H/C _{wa}	DBE _{wa}	NO _{SC} _{wa}	AI _{mod wa}
原水	397.442	0.450	1.287	8.189	-0.392	0.239
Fenton	386.194	0.455	1.303	7.660	0.182	0.224
US-Fenton	379.869	0.481	1.310	7.185	-0.105	0.220
UV-Fenton	361.701	0.492	1.315	6.412	-0.272	0.219
UV-US-Fenton	345.975	0.511	1.358	5.911	0.156	0.217

附录 H: ESI FT ICR-MS 中不同反应类型数量

表 H.1 ESI FT ICR-MS 中不同反应类型数量

Table H.1 Number of different reaction types in ESI FT ICR-MS

样品	氧化	脱烷基化	羧酸反应	胺反应	脱硫	其他	总计
Fenton	2460	1820	1480	1320	1640	950	9670
US-Fenton	3339	2170	1720	1380	1660	1040	11309
UV-Fenton	3405	2395	1555	1565	1430	940	11290
UV-US-Fenton	3760	2262	1660	1862	1502	914	11960

附录 I: ESI FT ICR-MS 中不同反应类型占比

表 I.1 ESI FT ICR-MS 中不同反应类型占比

Table I.1 Percentage of Different Reaction Types in ESI FT ICR-MS

样品	氧化	脱烷基化	羧酸反应	胺反应	脱硫	其他	%
Fenton	25.4	18.8	15.3	13.6	16.9	9.8	
US-Fenton	29.5	19.1	15.2	12.2	14.7	9.2	
UV-Fenton	30.1	21.2	13.7	13.8	12.7	8.3	
UV-US-Fenton	31.4	18.9	13.8	15.6	12.6	7.6	

(编辑 XXX)