



文章栏目：工业园区水污染防治专题

DOI 10.12030/j.cjee.202405020 中图分类号 X52 文献标识码 A

化工园区事故污水应急处理技术筛选

王冠颖^{1,2,3}, 王成^{1,2}, 乔肖翠⁴, 刘晓玲^{1,2,✉}, 宋永会^{1,2,✉}

1. 中国环境科学研究院, 流域水环境污染综合治理研究中心, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院, 河口与海岸带环境重点实验室, 北京 100012; 3. 北京博奇电力科技有限公司, 北京 100012; 4. 生态环境部环境标准研究所, 北京 100012

摘要 化工园区事故污水污染成分复杂、生态毒性强、处理要求高。基于应急处理要求, 需要快速筛选适用技术。本研究在分析我国近 40 年化工园区突发水污染事件及事故污水水质特征基础上, 介绍了吸附法、高级氧化、化学沉淀、生物降解与组合技术等事故污水应急处理技术, 分析了不同技术的作用原理、特点及应用效果, 重点阐述了活性炭强化活性污泥技术, 系统总结了不同技术的主要工艺、适合处理的目标污染物、优点和不足, 以期化工园区事故污水应急处理技术筛选提供参考和借鉴。

关键词 化工园区; 事故污水; 处理技术; 活性炭; 活性污泥

随着经济社会的不断发展, 化工产品需求量和产量也随之增加。化工企业固有的环境风险性, 使化工产品在生产、运输、使用过程中易频繁发生突发水污染事件。据统计, 2006—2015 年我国突发性污染事故达 5 213 起, 平均每年发生超 500 起^[1]。其中, 化工园区和化工企业突发水污染事件占比较高, 产生的事故污水具有成分复杂、污染物浓度高、有机物毒性强、污染体量大等特点, 若未能及时采取措施妥善处理, 将对周围生态环境造成严重威胁。此外, 化工园区突发水污染事件具有多变、不确定等特点, 使得化工园区事故污水的应急处理成为最具挑战性的环境管理问题之一。

目前化工园区事故污水应急处理技术主要有吸附法、化学氧化、化学沉淀、生物降解等。吸附法利用多孔性固体吸附污水中某种或几种污染物来降低浓度。活性炭作为吸附法中常用的多孔性固体, 具有较大的比表面积和吸附位点, 对常见的有机物和金属离子都有较好的吸附效果^[2], 已应用于山西长治浊漳河苯胺事故等突发事件, 对污染物应急处理效果显著^[3]。但活性炭吸附能力有限, 吸附饱和后无法继续发挥作用, 需进行再生处理或重新投加。高级氧化是一种可高效快速处理高浓度有机污水的方法。如, 利用芬顿氧化工艺处理响水化工企业爆炸事故大坑污水, 反应 15 min 后可将 $389.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TOC 去除 34.2%^[4]。但高级氧化处理成本过高, 应用受到一定限制。化学沉淀法工艺简单、效果稳定, 是应对重金属突发事故的首选方法^[5]。如, 鹿鸣尾矿库泄漏导致钼浓度高达 $5.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过投加助凝剂聚丙烯酰胺促使胶体脱稳沉降, 再向上清液投加聚合硫酸铁, 钼的去除率可达 90% 以上^[6]。然而, 化学沉淀对除金属外的其他污染物作用不强。生物法去除彻底, 成本低、操作简单, 但存在对污染物的耐受问题, 处理效果具有一定局限性。因此, 筛选合适的化工园区事故污水应急处理技术成为妥善处置突发水污染事件的关键。

为此, 在分析近 40 年我国化工园区突发水污染事件及产生的事故污水水质特征基础上, 本研究介绍了

收稿日期: 2024-05-08 录用日期: 2024-10-27

基金项目: Fe_2O_3 /中央级公益性科研院所基本科研业务费专项项目资助 (2023YSKY-34); 长江生态环境保护修复联合研究 (第二期)“科技支撑深入打好长江保护修复攻坚战”课题项目资助 (2022-LHYJ-02-0404); 生态环境部业务专项项目资助 (入河排污口监督管理项目工业园区水污染整治科普宣传); 双试点背景下化工园区环境管理托管服务创新模式研究报告项目资助 (2022-地方科研-0700)

第一作者: 王冠颖 (1992—), 女, 博士, wanggy320@163.com

✉通信作者: 刘晓玲 (1977—), 女, 博士, 研究员, liuxl@craes.org.cn; 宋永会 (1967—), 男, 博士, 研究员, songyh@craes.org.cn

吸附法、高级氧化、化学沉淀、生物降解与组合技术等在事故污水应急处理方面的技术，比较了不同技术的原理、污染物去除效果及应用，重点阐述了活性炭强化活性污泥技术，给出了不同技术的主要工艺、适合处理的目标污染物、优点和不足，以期化工园区事故污水应急处理技术筛选提供参考和借鉴。

1 数据来源及分析

通过对生态环境部官网，百度、搜狐、谷歌等浏览器，以及中国知网和 Web of Science 数据库进行检索，设置中文检索式 $SU = (\text{突发水污染事件}) \text{ OR } (\text{突发水污染事故}) \text{ OR } (\text{水污染事故})$ ，以及英文检索 $TS = (\text{sudden OR accident OR emergenc}) \text{ AND } TS = (\text{wastewater OR "wastewater"}) \text{ AND } PY = (1986-2023)$ ，共检索出 888 篇，进一步筛选出“环境、水资源、化工”相关研究方向，以及发生于中国的突发水污染事件，剔除非化工行业引起的突发水污染事件及相同事故的重复文献，获得有效文献 136 篇，从中梳理分析出化工园区事故污水事件 87 起，用于后续分析。

2 突发水污染事件分布及事故污水水质特征

2.1 突发水污染事件空间分布

统计分析国内 1986—2023 年 87 起突发水污染事件，发现多起化工产品导致的突发事故主要由火灾、化学爆炸、泄漏和违规排放引起^[7-8]，大多数事件导致人员伤亡惨重及经济损失巨大。如，2019 年响水化工园区爆炸导致 78 人死亡、566 人受伤，直接经济损失 1.99×10^9 元；2015 年天津港爆炸，导致 165 人死亡、8 人失踪、797 人受伤，直接经济损失高达 6.87×10^9 元^[9]。图 1 为 87 起突发水污染事件在各省（自治区、直辖市及特别行政区）的分布情况。与国内其他省（自治区、直辖市及特别行政区）相比较，江苏数量最多，为 14 起；其中，盐城为 4 起，淮安、无锡次之，均为 2 起。广东、山东，突发水污染事件为 6 起。1~5 起省份最多，甘肃、广西为 5 起；湖南、辽宁、山西、陕西、四川均为 4 起；其他大部分省份，突发水污染事件数量均不超过 3 起。突发水污染事件的数量分布与各省份化工园区数量相关，江苏、山东、广东作为化工大省，化工园区数量较多，突发水污染事件发生的频次也较多；未统计到事件发生的省份，化工园区数量较少甚至为零。

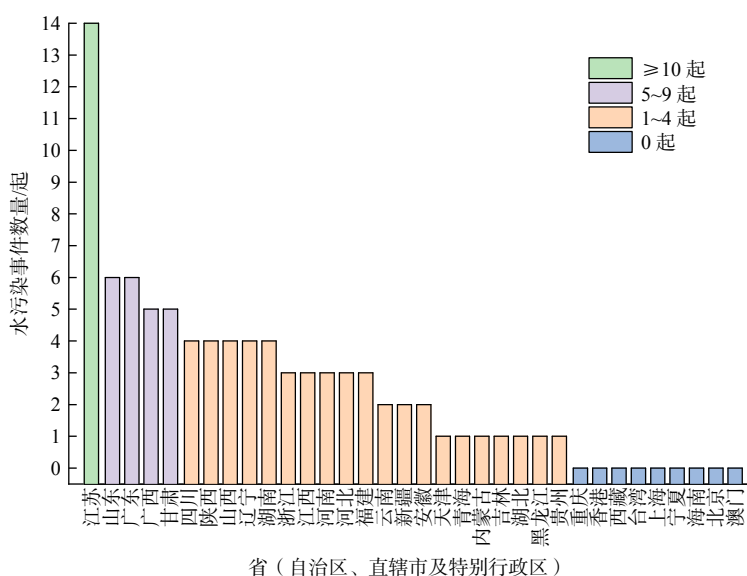


图 1 1986—2023 年国内突发水污染事件在我国的数量分布

Fig. 1 Distribution of sudden water pollution incidents in China from 1986 to 2023

2.2 事故污水水质特征

化工园区突发水污染事件除严重威胁人身安全、造成严重经济损失外，事故发生及其救援过程也会产生大量成分复杂、污染物含量高的事故污水，涉及多种有毒有害物质，如芳香族化合物、醇类、炔烃和重金属等^[5,8,10-11]。进一步分析 87 起突发水污染事件，发现芳香族化合物类事故污水产生数量最多，共 24 起，占比

达到 27.6%。其次是重金属类事故污水，涉及镉、汞、铜、铅、铬、锰等，共 18 起，比例占到 20.7%。

表 1 列举了 2005—2023 年产生芳香族化合物类事故污水的化工园区突发水污染事件。芳香族化合物类事故污水包含的主要污染物为苯、苯胺、甲苯、硝基苯等。这些污染物多数易挥发、易燃、有毒，且具有致癌性。苯、苯胺、硝基苯，已被列入世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单。其中，硝基苯和苯胺是典型的芳香族化合物，广泛用于爆炸、染料、除草剂和有机溶剂行业^[12-13]。苯胺属于高毒性物质，可以通过皮肤、消化道、呼吸道等途径损害人体健康，由于其致癌性，被多国列为重点监测污染物^[14]。硝基苯为剧毒化学品，性质稳定，较难降解，对水体和生态系统的影响比较持久，由于其致癌致畸致突变的特性，已被我国和美国列为优先控制污染物^[15]。经检索，在已报道的芳香族化合物类事故污水中，苯、苯胺、硝基苯等浓度均较高。如，2005 年 11 月盐城沿海化工园区突发事故，产生的事故污水中苯高达 1.48 mg·L⁻¹。2019 年 3 月响水化工园区爆炸，苯、苯胺、硝基苯在事故污水中最高浓度分别达到 613、80、3 mg·L⁻¹。

表 1 2005—2023 年产生芳香族化合物类事故污水的化工园区突发水污染事件概览

Table 1 Summary of sudden water pollution incidents in chemical industry parks which caused the production of high-aromatic compound accident wastewater from 2005 to 2023

序号	时间	地点	化工园区名称	事故简介	污染物	参考文献
1	2005.11.24	重庆垫江	盐城沿海化工园区内	英特化工公司发生爆炸事故引发苯系物泄露，事故现场下游1 500 m地表水中苯超标148倍（1.48 mg·L ⁻¹ ）	苯	[16]
2	2005.12.1	沈阳市东陵区	沈阳东陵区深井工业园区	天久化工厂发生液化罐爆炸事故，该厂实验室有机溶剂苯等发生泄漏	苯	[17]
3	2007.5.11	河北沧州	沧州临港化工园区	大化TDI有限责任公司TDI车间硝化装置发生爆炸事故，造成5人死亡，80人受伤	甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯	[18]
4	2012.12.31	山西长治浊漳河	天脊集团煤化工园区	六安天脊煤化工公司约38.7 t苯胺泄露，截留30 t，其余苯胺排入浊漳河	苯胺	[19]
5	2015.8.5	江苏常州	滨江化工园区	甲苯类储罐爆燃，爆炸未造成人员伤亡	甲苯	[20]
6	2017.7.2	江西九江	彭泽县矾山工业园区	之江化工一车间发生爆炸，3人死亡，3人受伤	对硝基苯胺	[21]
7	2017.12.9	江苏连云港	江苏连云港堆沟港镇化工园区	聚鑫生物科技有限公司发生爆炸事故，造成10人死亡、1人受伤	间二硝基苯	[22]
8	2019.3.21	江苏盐城	响水县陈家港镇化工园区	天嘉宜化工有限公司化学储罐发生爆炸事故，并波及周边16家企业，苯、苯胺、硝基苯最高浓度达到613.0、80.0、3.0 mg·L ⁻¹ 。	苯、苯胺、硝基苯等	[23-24]
9	2020.3.16	河南开封	河南开封市精细化工园区	兰博尔开封科技有限公司废料堆火灾，过火面积达200 m ²	氯代苯酚中间体	[25]

表 2 概览了我国现行各类标准中关于苯、苯胺类等芳香族化合物排放限值或浓度限值。不同标准各项污染物限值有所差异，污染物生态毒性越强浓度限值则越低。如，各标准中苯的浓度限值均最低，生活饮用水卫生标准（GB 5749—2006）及地表水环境质量标准（GB 3838—2020）均规定小于 0.01 mg·L⁻¹。与苯、苯胺类及甲苯相比较，硝基苯在排放标准或浓度限值中规定阈值较高，最高数值为 5.0 mg·L⁻¹；但因硝基苯生物毒性较高且难降解，GB 5749—2006 和 GB 3838—2020 均要求低于 0.017 mg·L⁻¹。从表 1 可见，已报道的芳香族化合物类事故污水含有的苯、苯胺、硝基苯浓度均远高于我国现行各类标准。如果事故污水不进行有效的应急处理，高浓度的苯胺等芳香族化合物将直接排入水环境中，对生态环境和生命安全造成显著威胁。

表 2 苯、苯胺、甲苯、硝基苯在我国现行标准中的浓度限值

Table 2 The concentration limits of benzene, aniline, toluene and nitrobenzene in the current various standards in China

序号	标准名称	浓度限值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			
		苯	苯胺	甲苯	硝基苯
1	污水综合排放标准 (GB 8978—1996) /一级标准	0.1	1.0	0.1	2.0
2	污水综合排放标准 (GB 8978—1996) /二级标准	0.2	2.0	0.2	3.0
3	污水综合排放标准 (GB 8978—1996) /三级标准	0.5	5.0	0.5	5.0
4	石油化工污染物排放标准 (GB 31571—2015)	0.1	0.5	0.1	2.0
5	城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918—2002)	0.1	0.5	0.1	—
6	地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)	0.01	0.1	0.7	0.017
7	生活饮用水卫生标准 (GB 5749—2022)	0.01	—	0.7	0.017
8	农田灌溉水质标准 (GB 5084—2021)	2.5	0.5	0.7	2.0
9	污水排入城镇下水道水质标准 (GB/T 31962—2015)	2.5	5.0	—	5.0

3 化工园区事故污水应急处理技术

3.1 吸附法

吸附法是最常使用的化工园区事故污水处理技术^[26]，利用活性炭等吸附剂吸附污水中某种或几种污染物实现污水净化。活性炭吸附机理见图 2 所示，有机物尤其是芳香族化合物被活性炭吸附至表面及其孔径内，可快速降低事故污水中污染物的浓度。活性炭具有较大的比表面积和吸附位点，对苯及其衍生物、农药、除草剂、环氧氯丙烷、六氯-1, 3-丁二烯、二仲辛基邻苯二甲酸酯、磺酸盐等常见的有机物和金属离子都有较好的吸附效果，成本低廉、操作简单^[2]。SHI 等报道在山西长治浊漳河苯胺事故中，通过设置活性炭滤池、活性炭吸附拦截坝，成功拦截了黄牛提水库中近 30.0 t 苯胺；同时，泄漏到浊漳河的苯胺也通过投加活性炭袋、建造焦炭吸附坝等方式进行了紧急处理，污染控制效果显著^[3]。2005 年松花江重大水污染事件，采用 $40.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 粉末活性炭应急处理饮用水，原水中硝基苯的去除率高达 97.3%~98.6%^[27]。利用活性炭等吸附剂进行事故污水处理见效快、操作简单。但由于活性炭吸附容量有限，达到吸附饱和后无法继续处理污水，甚至会将吸附的污染物重新释放到污水中，需要多次投加活性炭才能达到去除污染物的目的。同时，也存在吸附饱和和活性炭的后续处理及回收利用等问题，这些都影响了吸附法的大规模应用。

3.2 高级氧化

高级氧化通过强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等氧化水中污染物，作用机理如图 3 所示。在处理过程中，可添加特定的催化剂和强氧化剂加速反应，使污水中有机物氧化，最终降解为 CO_2 和 H_2O 等。常用的强氧化剂种类及其组合包括 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[28]、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[29]、 O_3/UV ^[30-31]、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[32-33]、 TiO_2/UV ^[34-35]、 H_2O_2 /催化剂等^[36]。高级氧化法可去除大多数有机污染物、处理周期短、污染物分解较为彻底。WEI 等^[37]利用芬顿氧化工艺预处理干纺腈纶生产污水，处理后污水的可生化性大大提高， BOD_5/COD 由 0.32 提升至 0.69。CHOI 等^[38]使用铁/铝固定催化剂进行电子污水的高级氧化处理，丙酮和异丙醇的去除率分别为 78.5% 和 99.9%。SCHULZE-HENNINGS 等^[39]利用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化工艺处理污水处理厂出水中微污染物，结果表明高级氧化对微污染物的减排非常有效，去除率高于 90.0%。在化工园区事故污水处理中，段丽杰等^[40]评估了芬顿高级氧化法预

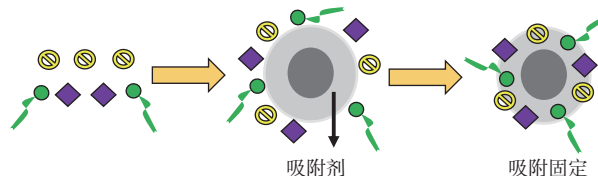


图 2 活性炭吸附机理示意

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption mechanism of activated carbon



图 3 高级氧化机理示意

Fig. 3 Schematic diagram of advanced oxidation mechanism

处理苯胺污染河水的效果,经分析,事故应急处理期间累计削减 COD、氨氮和苯胺类物质达到 64.0、1.9 和 7.1 t,事故污水应急处理效果显著。但高级氧化法需投加包含硫酸在内的多种药剂,除存在一定安全风险外,还对污水处理场地提出了较高要求。此外,高级氧化成本过高导致难以广泛应用,与其他技术联用、降低技术成本潜力巨大。

3.3 化学沉淀

化学沉淀是指通过投加药剂与污水中的离子反应产生沉淀去除污染物的过程,去除机理示意图 4 所示。常用沉淀剂有硫化物、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、草酸盐等。该方法适用于处理含重金属的事故污水,重金属阳离子与投加的氢氧化钠、硫化物和螯合物等药剂反应生成氢氧化物或碳酸盐,再与铝盐、铁盐等絮凝或沉淀达到去除金属的目的^[41]。2007 年都柳江砷污染事件,采用预氯化法将砷氧化后,再投加铁盐混凝络合吸附,有效降低了水体中砷的浓度^[42]。在化学沉淀方法中,氢氧化钠是提升 pH 的最佳碱性药剂。2012 年广西龙江突发镉污染事件,投加氢氧化钠调节 pH 至 8.0~8.5,辅以聚氯化铝混凝沉淀,处理后污水镉浓度可降至规定值以下^[43]。该方法工艺简单、效果稳定,成为应对重金属突发事故的首选方法^[5]。

3.4 生物降解

在污水处理中,生物降解是指微生物通过分解污染物中的有机物生长繁殖,实现污染物去除的生化过程,以活性污泥为典型代表。活性污泥包含的微生物逐级降解污水中的有机物,最终生成 CO_2 和 H_2O ;而微生物生长、繁殖必需的营养物质由有机物降解过程产生的中间产物提供,降解机理见图 5 所示。活性污泥工艺主要包括 SBR、周期循环活性污泥、膜生物反应器等。SBR 工艺流程分为进水、曝气、沉淀、滗水、闲置 5 个阶段,工艺主体设备只有序批式间歇反应器,无二沉池、污泥回流系统,占地面积小、操作简单、造价低廉。但 SBR 工艺简单,对自动化控制要求较高,后续可能需要增加消毒设备且污泥稳定性较差。SBR 衍生出的周期循环活性污泥工艺具有成本低廉、污泥产量低、抗冲击强、性质稳定等优点,但存在构造较为复杂,温度较低时运行效果无法保证等不足。MBR 作为活性污泥改进工艺,由膜分离单元和生物处理单元相结合,可实现污染物高效分离,出水水质稳定达标。如 SHI 等^[44]利用上流式厌氧污泥床反应器处理制药废水,COD 的去除率达到 41.3%,再分别经 MBR 和 SBR 深度处理后可达到 94.7% 和 91.8%。TALVITIE 等^[45]探究了污水处理厂 MBR 工艺对微塑料的去除效果,发现去除率可达到 99.0%。但是,MBR 工艺也存在膜污染问题严重、能耗高,运行维护成本较高等缺点。

3.5 组合技术

在处理复杂成分污水时,也可考虑多种技术联用。LI 等^[46]利用芬顿与好氧/水解酸化/好氧组合工艺对具有剧毒、高浓度的工业涂料污水进行预处理,COD 的去除率达到了 97.3%。水解酸化- A^2O 组合技术也常用于有机物含量较高的制药污水、化工污水处理^[47-48]。水解酸化可将难降解有机物进行开环或断链,使其转化为易生物降解的小分子物质^[46],提高污水可生化性^[49],降低进水水质负荷对后续处理工艺的冲击,缩短处理周期、提高处理效率^[48]。李媛^[47]采用水解酸化/ A^2O /臭氧高级氧化/活性炭吸附/生物滤池技术处理生产污水,COD 和氨氮的去除率分别达到了 94.9% 和 90.1%。王浩等^[48]采用活性污泥吸附、混凝沉淀/水解酸化- A^2O 组合技术处理高盐工业污水,显著提高了可生化性和处理效果,出水实现了稳定达标。

活性污泥对污染物的处理具有一定范围的耐受浓度,选用合适的材料或菌剂对活性污泥进行强化处理可以降低污水中有机物毒性,减少对微生物的冲击,提高处理效率。活性污泥的强化工艺主要有生物铁强化^[50]、生物菌剂或生物酶强化^[51]、吸附剂强化等。而常用的吸附剂有活性炭、硅藻土、沸石、聚丙烯纤维球、硅胶、氧化铝、分子筛、天然黏土等^[52-55]。其中,活性炭因吸附性能稳定、成本低廉被广泛应用于生物强化

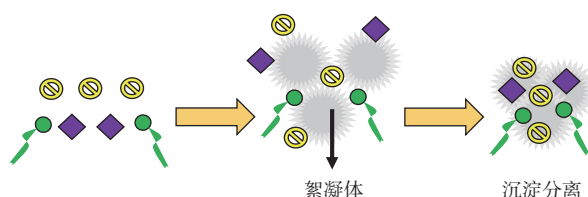


图 4 化学沉淀机理示意

Fig. 4 Schematic diagram of chemical precipitation mechanism

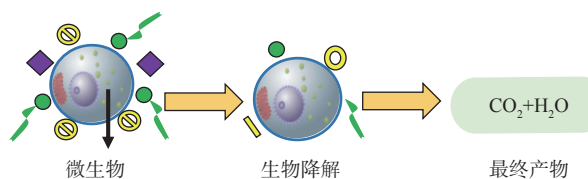


图 5 生物降解机理示意

Fig. 5 Schematic diagram of biodegradation mechanism

处理中。如,孙凌等^[56]在考察耐冷菌对硝基苯的降解效果时采用了活性炭固定的方式来提高降解率,1 h 内硝基苯去除率达到 80%。

4 活性炭强化活性污泥

通过以上分析,以活性污泥为代表的生物降解具有成本低廉、环境友好、操作简单、适用范围广等特点,在多种事故污水处理方法中具有显著优势。对有机污染物而言,活性污泥处理技术一直是比较适用的方法,具有较好的化工园区事故污水处理前景。然而,污水中有毒有害成分对生化系统中的微生物冲击较大,严重影响微生物生长繁殖及活性^[57],采用强化处理手段可在一定程度上予以缓解。

目前,活性污泥强化工艺中,活性炭强化活性污泥法应用较为广泛。常用的活性炭分为粉末活性炭和颗粒活性炭,强化方式包括活性污泥降解后加入活性炭强化吸附、活性炭吸附后进入活性污泥处理以及在活性污泥中直接投加活性炭协同处理^[58]。前 2 种强化机制较为简单,活性污泥中投加活性炭协同处理过程中,污染物、活性炭、活性污泥之间的相互作用过程较为复杂,协同处理过程会对吸附和降解过程产生一定的影响,耦合工艺对污染物的处理效果可实现叠加^[59]。活性炭的粗糙表面可为微生物提供稳定、友好的生长环境,对抗污染物的毒性^[60-61];活性炭可降低污染物的抑制作用,增强活性污泥的生物活性^[58,62-63]。

活性炭强化活性污泥组合技术研究可追溯至 1977 年^[64]。DEWALLE 和 CHIAN 研究了不同污泥龄的活性污泥中粉末活性炭的平衡浓度,并考察了 COD 的去除效果。随后,该工艺得到较多的关注。如, SPECCHIA 和 GIANETTO^[65]向印染污水处理厂好氧池活性污泥中加入粉末活性炭,发现 COD 和 BOD₅ 的去除率分别提高了 19.8% 和 20.5%,硝化反硝化能力也得以提升。同时发现添加活性炭降低了活性污泥生长速度,提高了生物处理效率。AGHAMOHAMMADI 等^[66]对比了是否添加活性炭对垃圾渗滤液的去除效果,结果表明,添加活性炭明显提升了对 COD、色度和氨氮的去除,同时提高了污泥的硝化能力,使得亚硝态氮和亚硝态氮浓度较高。吴伟等^[67]采用粉末活性炭技术 (powder activated carbon technology, PACT) 处理印染园区污水,该工艺对污染物的去除效果最好,相比单一活性炭吸附和活性污泥法, COD 去除率分别提高了 18.0% 和 10.0%。

在活性炭与 MBR 反应器组合使用过程中发现,活性炭的存在显著改善了 MBR 反应器的膜污染,滤膜清洗后运行时间提高为原来的 2.5 倍。如 FANG 等^[68]将活性炭投加到 MBR 反应器活性污泥中探究对去除膜污染的促进作用发现,添加活性炭使膜阻降低了 22.0%。LIN 等^[69]发现投加粉末活性炭后浸没膜生物反应器去除了 63.0% 的 TOC, 95.0% 的氨氮和 98.0% 的浊度,同时提高了膜过滤性能。微生物活动会产生大量可溶性微生物产物和胞外聚合物, ZHANG 等^[70]研究了不同浓度粉末活性炭 (0、1、2、4 g·L⁻¹) 对可溶性微生物产物的影响。结果表明,添加活性炭使可溶性微生物产物释放量降低了 50.0~70.0%。这是由于粉末活性炭减少了滤饼层的堆积和孔隙堵塞,降低了膜污染速率、延长了过滤周期。余良正等^[71]通过投加粉末和颗粒活性炭将膜运行周期分别提高为原来的 2.6 和 1.7 倍。

WANG 等^[4]探究了活性炭吸附、芬顿氧化、水解酸化-A²O、活性炭强化活性污泥法对响水化工园区事故污水的处理,结果表明,活性炭强化活性污泥法具有更高的去除率和更短的去周期,对 TOC 去除率为 96.5%, 分别比其他 3 种工艺提高了 77.7%、62.3% 和 11.4%;对氨氮的去除率为 65.0%, 分别提高了 51.4%、64.8% 和 3.9%。COD、DOC 和苯胺同样达到 90% 的去除率,活性炭强化活性污泥法比活性污泥法的处理周期分别缩短了 30、38 和 58 h。这一研究对该方法应用于其他化工园区事故污水提供了一定借鉴。

目前,关于活性炭强化活性污泥法较为前沿的研究大多集中于药物或微污染物的处理^[72-75]。例如, ALVARINO 等^[76]将粉末活性炭添加到 SBR 中,发现卡马西平和安定的去除率均高达 99.0%,添加粉末活性炭显著促进生物降解。活性炭强化活性污泥法工艺在去除有毒和难降解污染物方面具有显著优势^[77-78],然而,活性炭强化活性污泥法应用于处理高浓度 COD、DOC、氨氮和有毒化合物事故污水的相关报道较少,应急处理机理研究的也不多。

在活性炭强化活性污泥工艺运行前期,活性炭吸附污水中的有机物,有效降低活性污泥中微生物的毒性负荷,为微生物提供良好稳定的生长环境,促进污染物的降解。同时,活性炭固定的污染物被解吸出来,缓慢释放到污水中,被微生物重新降解 (图 6)^[4]。而随着反应器运行到中后期,活性炭作为微生物的附着载体,表面逐渐形成了生物膜,降低了活性炭的吸附缓释作用。此时,活性污泥中的微生物同时存在游离、固定两种形态,可进一步强化微生物的降解作用。

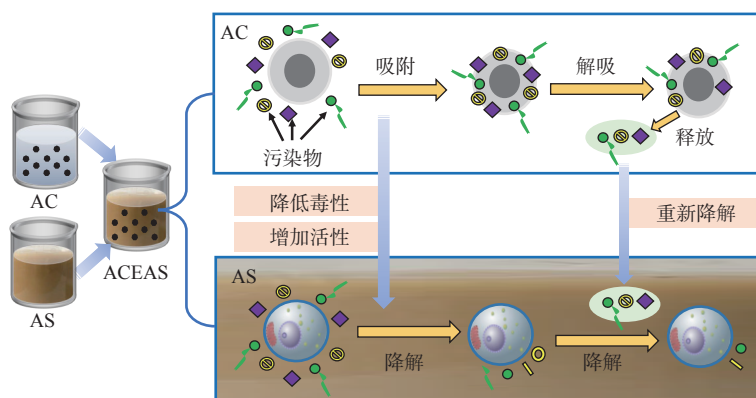


图6 活性炭强化活性污泥机理示意

Fig. 6 Schematic diagram of activated carbon enhanced activated sludge mechanism

5 事故污水应急处理主要技术

化工园区事故污水污染成分复杂，生态毒性强，处理要求高。为此，需要采取高效、快速、经济适用的技术对事故污水进行应急处理。图7总结了可适用于化工园区事故污水应急处理的主要技术。因作用原理不同，每种技术可处理的目标污染物也有所不同，技术特点也有较明显的差异。化学沉淀适用于重金属污染事故污水的处理，其他几种技术均适用于大多数有机污染事故污水。每种技术也有各自不足之处。吸附剂废弃物的回收处理增加了经济成本；高级氧化成本较高，可能生成毒副产物；生物降解法对高毒性污水的去除作用有限。相较而言，组合技术处理化工园区事故污水具有更好的应用前景。根据目标污染物特性可选择不同工艺进行组合，应急处理更灵活，普适性更强。但是，多工艺组合也增加了操作的复杂性。总而言之，应根据应急处理要求及目标污染物，因地制宜选择合适的应急处理技术。

6 结论

1) 化工园区事故发生频率高，污水成分复杂、处理难度高。应急处理前，应先迅速进行水质检测，识别污水主要成分并制定相应的应急处理方案。

2) 化工园区事故污水应急处理技术较多，以活性炭强化活性污泥法为代表的组合技术具有较好的应用前景，适用于大多数有机化工事故污水的应急处理。

3) 活性炭强化活性污泥法处理化工园区事故污水具有较高的去除效率和较短的处理周期，通过强化机理研究可进一步提升去除效果，提高工艺的普适性。

吸附	主要工艺	筑吸附坝、投加吸附剂
	目标污染物	芳香族、脂肪族化合物，农药等
	优势	成本较低、操作简单、高效快速、普适性强
	不足	吸附饱和和限制，极性污染物较难去除
高级氧化	主要工艺	芬顿、臭氧、高锰酸钾氧化等
	目标污染物	难生物降解污染物及酚等芳香族化合物
	优势	高效、彻底，有较好的适用性
	不足	成本高，可能产生有毒有害副产物
混凝沉淀	主要工艺	混凝沉淀、氧化还原沉淀等
	目标污染物	金属和类金属
	优势	工艺简单、效果稳定
	不足	特异性，适用于金属及类金属处理
活性污泥	主要工艺	好氧污泥、厌氧污泥等
	目标污染物	可生物降解有机物
	优势	去除彻底，成本低、操作简单
	不足	微生物对污染物的耐受有限，去除较慢
组合工艺	主要工艺	活性炭强化活性污泥、水解酸化-A ² O等
	目标污染物	绝大多数污水
	优势	可根据污染物选择对应适用工艺
	不足	工艺流程较多，操作条件复杂

图7 化工园区事故污水应急处理技术推荐

Fig. 7 Recommended technologies for emergency treatment of accident wastewater in chemical industrial parks

参考文献

- [1] CAO G, YANG L, LIU L, et al. Environmental incidents in China: Lessons from 2006 to 2015 [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1165-1172.
- [2] 廖伟, 陆少鸣. 给水曝气生物滤池内置粉末活性炭复合净水效果的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5: 2013-2017.

- [3] SHI B, JIANG J, LIU R, et al. Engineering risk assessment for emergency disposal projects of sudden water pollution incidents[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(17): 14819-14833.
- [4] WANG G, QIU G, WEI J, et al. Activated carbon enhanced traditional activated sludge process for chemical explosion accident wastewater treatment[J]. *Environmental Research*, 2023, 225: 115595.
- [5] ZHANG X, CHEN C, LIN P, et al. Emergency drinking water treatment during source water pollution accidents in china: Origin analysis, framework and technologies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 45(1): 161-167.
- [6] 罗清月, 魏健, 李明月, 等. 鹿鸣矿业尾矿库泄漏事件环境应急过程解析与总结[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12: 1963-1971.
- [7] MIAO X, TANG Y, WONG C W, et al. The latent causal chain of industrial water pollution in China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 473-477.
- [8] 胡馨升, 多英全, 张圣柱, 等. 2011—2015 年全国危险化学品事故分析[J]. *中国安全生产科学技术*, 2018, 12(2): 180-185.
- [9] FU G, WANG J, YAN M. Anatomy of Tianjin port fire and explosion: Process and causes[J]. *Process Safety Progress*, 2016, 35(3): 216-220.
- [10] WANG J, FU G, YAN M. Comparative analysis of two catastrophic hazardous chemical accidents in China[J]. *Process Safety Progress*, 2020, 39(1): 12137.
- [11] DONG C, CHEN G, WEI W, et al. Study on sudden cadmium pollution emergency treatment tests of drinking water source of cities[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 779: 1490-1493.
- [12] WANG H, ZHANG L, TIAN Y, et al. Performance of nitrobenzene and its intermediate aniline removal by constructed wetlands coupled with the micro-electric field[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128456.
- [13] WEN Y J, YANG Y S, REN H J, et al. Chemical-biological hybrid reactive zones and their impact on biodiversity of remediation of the nitrobenzene and aniline contaminated groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 233-240.
- [14] 胡习邦, 曾东, 王俊能, 等. 应用物种敏感性分布评估苯胺的水生生态风险[J]. *生态环境学报*, 2016, 25: 471-476.
- [15] 李章良, 崔芳芳, 杨茜麟. 含硝基苯废水处理技术的研究进展[J]. *环境工程*, 2015, 33: 4-8.
- [16] 顾瑞珍: 重庆垫江一化工厂爆炸引发苯系物泄漏[N]. *新华每日电讯*, 2005-11-28.
- [17] 佚名. 辽宁一化工厂爆炸 3 人死亡[J]. *化工安全与环境*, 2005, 48: 10.
- [18] 张国顺, 郑斌. 沧州大化 TDI 分厂“5·11”爆炸事故原因分析[J]. *消防科学与技术*, 2008, 27: 615-617.
- [19] 林楠. 国内跨界水体污染事件协调机制及损害评估体系研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [20] 吴超, 韩佳. 化工园区危险源分析及事故处置对策探讨——以常州市滨江开发区化工园为例[J]. *中国应急救援*, 2017: 41-45.
- [21] 麻丽媛. 辽宁省庄河市安全生产应急管理研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2019.
- [22] 刘红玲. 镇江新区新材料产业园组织开展新一轮安全大检查[J]. *化工安全与环境*, 2018, 31: 11.
- [23] 王冠颖, 魏健, 郭壮, 等. 响水化工园区爆炸事故爆坑污水应急处理技术研发与工程实践[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12: 1956-1962.
- [24] 王冠颖, 刘晓玲, 魏健, 等. 响水化工园区爆炸事故污水应急预处理工艺筛选[J]. *环境科学学报*, 2020, 40: 4318-4324.
- [25] 康小华. 化工园区危险废物暂存场所标准化建设的建议[J]. *化工管理*, 2021, 16: 183-184.
- [26] 李俊, 何长明, 刘晓晶. 活性炭炭粉对水处理设备污染防治的工程实践[J]. *中国给水排水*, 2018, 34: 43-46.
- [27] ZHANG X, CHEN C. Emergency drinking water treatment in source water pollution incident—technology and practice in China[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 2009, 3(3): 364-368.
- [28] WANG J, ZHUAN R, CHU L. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1385-1397.
- [29] USLU M O, RAHMAN M F, JASIM S Y, et al. Evaluation of the reactivity of organic pollutants during O_3/H_2O_2 process[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2012, 223(6): 3173-3180.
- [30] CHIN A, BERUBE P R. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2005, 39(10): 2136-2144.
- [31] QIN W, SONG Y, DAI Y, et al. Treatment of berberine hydrochloride pharmaceutical wastewater by $O_3/UV/H_2O_2$ advanced oxidation process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9): 4939-4946.
- [32] DEL MORO G, MANCINI A, MASCOLO G, et al. Comparison of UV/H_2O_2 based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 133-137.
- [33] LIU Y, ZHANG J, SHENG C. Kinetic model of NO removal from SO_2 -containing simulated flue gas by wet UV/H_2O_2 advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 183-189.
- [34] GRAY H E, POWELL T, CHOI S, et al. Organic phosphorus removal using an integrated advanced oxidation-ultrafiltration process[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115968.
- [35] SCHRANK S G, JOSE H J, MOREIRA R, et al. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(5): 411-423.
- [36] WANG H, JIA X, LIU D, et al. Emergency treatment measures for sudden pollution incidents in source water with some contaminants: A review[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2606(781-784): 1950-1953.
- [37] WEI J, SONG Y, TU X, et al. Pretreatment of dry-spun acrylic fiber manufacturing wastewater by Fenton process: Optimization, kinetics and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 319-326.
- [38] CHOI J, JEONG J-H, CHUNG J. Degradation of acetone and isopropylalcohol in electronic wastewater using Fe- and Al-immobilized catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 260-266.
- [39] SCHULZE-HENNINGS U, PINNEKAMP J. Response surface method for the optimisation of micropollutant removal in municipal wastewater treatment plant effluent with the UV/H_2O_2 advanced oxidation process[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(9): 2075-2082.
- [40] 段丽杰, 王健, 魏健, 等. 响水爆炸事故污水应急处理决策与实施效果分析[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12: 1947-1955.
- [41] SINGH S, KAPOOR D, KHASNABIS S, et al. Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2351-2381.
- [42] 张晓健, 陈超, 李勇. 贵州省都柳江污染事件的应急供水技术与实施要点[J]. *给水排水*, 2008(6): 14-18.

- [43] 张晓健, 陈超, 林鹏飞. 应对水源突发污染的城市供水应急处理技术研究与应用[J]. 中国应急管理, 2013(10): 11-17.
- [44] SHI X, LEFEBVRE O, NG K K, et al. Sequential anaerobic-aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 153: 79-86.
- [45] TALVITIE J, MIKOLA A, KOISTINEN A, et al. Solutions to microplastic pollution-removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies[J]. *Water Research*, 2017, 123: 401-407.
- [46] 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.
- [47] 李媛. 水解酸化/A²O/臭氧氧化/活性炭工艺处理精细化工废水[J]. 中国给水排水, 2018, 34: 51-54.
- [48] 王浩, 刘东方, 张丽, 等. 物化-水解酸化-A²O 组合工艺处理高盐工业废水[J]. 工业水处理, 2016, 36: 71-75.
- [49] BAI J, XU H, ZHANG Y, et al. Combined industrial and domestic wastewater treatment by periodic allocating water hybrid hydrolysis acidification reactor followed by SBR[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 70: 115-119.
- [50] 麻微微, 施雪卿, 孔巧平, 等. 微电解耦合同步硝化反硝化工艺强化煤化工废水脱氮效能及微生物群落结构研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42: 130-142.
- [51] 许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 等. 包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析[J]. 环境科学, 2017, 38: 2052-2060.
- [52] 李茜, 赵雄, 康虹, 等. 生物炭对污泥特征及污水脱氮除磷的影响探究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44: 140-144.
- [53] 魏俊富, 陈玉蝶, 金戈, 等. 吸附与生物降解耦合工艺对双酚 A 的强化去除效果[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40: 35-46.
- [54] 张莹, 王昌稳, 李军, 等. 投加微粉强化低浓度生活污水活性污泥好氧颗粒化[J]. 中国给水排水, 2018, 34: 12-17.
- [55] 魏传银, 吴敏, 朱睿. 腐殖土强化 SBR 工艺除磷效果及污泥性能[J]. 工业水处理, 2018, 38: 62-67.
- [56] 孙凌, 李轶, 胡洪营. 活性炭固定耐冷菌对硝基苯的降解特性[J]. 中国环境科学, 2009, 29: 941-945.
- [57] 沈颖, 叶志隆, 叶欣, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中氮磷时产物的组分与性质研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33: 92-97.
- [58] GUTIERREZ L, LOMBARDO E A. Steam resistant CoLa-mordenite catalysts for the SCR of NO_x with CH₄[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(2): 107-119.
- [59] QIAN J, RIEDE P, ABBT-BRAUN G, et al. Removal of organic micropollutants from municipal wastewater by powdered activated carbon - activated sludge treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103246.
- [60] TAMMARO M, SALLUZZO A, PERFETTO R, et al. A comparative evaluation of biological activated carbon and activated sludge processes for the treatment of tannery wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3): 1445-1455.
- [61] FERRO OROZCO A M, CONTRERAS E M, ZARITZKY N E. Dynamic response of combined activated sludge-powdered activated carbon batch systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(2-3): 331-338.
- [62] PEYRAVI M, JAHANSHAH M, ALIMORADI M, et al. Old landfill leachate treatment through multistage process: membrane adsorption bioreactor and nanofiltration[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2016, 39(12): 1803-1816.
- [63] YUSOFF N, ONG S-A, HO L-N, et al. Evaluation of biodegradation process: Comparative study between suspended and hybrid microorganism growth system in sequencing batch reactor (SBR) for removal of phenol[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 115: 14-22.
- [64] DEWALLE F B, CHIAN E S K. Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated-sludge units[J]. *Water Research*, 1977, 11(5): 439-446.
- [65] SPECCHIA V, GIANETTO A. Powdered activated carbon in an activated sludge treatment plant[J]. *Water Research*, 1984, 18: 133-137.
- [66] AGHAMOHAMMADI N, AZIZ H B, ISA M H, et al. Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(18): 3570-3578.
- [67] 吴伟, 张龙, 刘伟京, 等. PAC 工艺系统中的吸附和生物降解性能研究[J]. 环境科学研究, 2010, 23: 1062-1067.
- [68] FANG H H P, SHI X L, ZHANG T. Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration[J]. *Desalination*, 2006, 189(1-3): 193-199.
- [69] LIN H, WANG F, DING L, et al. Enhanced performance of a submerged membrane bioreactor with powdered activated carbon addition for municipal secondary effluent treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1509-1514.
- [70] ZHANG S, ZUO X, XIONG J, et al. Effect of powdered activated carbon dosage on sludge properties and membrane bioreactor performance in a hybrid MBR-PAC system[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(9): 1156-1165.
- [71] 余良正, 杨彬, 雷乐成. 活性炭减缓膜生物反应器膜污染的研究[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34: 267-274.
- [72] DELGADO N, MARINO D, CAPPARELLI A, et al. Pharmaceutical compound removal using down-flow fixed bed filters with powder activated carbon: A novel configuration[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107706.
- [73] ECHEVARRIA C, VALDERRAMA C, CORTINA J L, et al. Techno-economic evaluation and comparison of PAC-MBR and ozonation-UV revamping for organic micro-pollutants removal from urban reclaimed wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 288-298.
- [74] EVERS M, LANGE R-L, HEINZ E, et al. Simultaneous powdered activated carbon dosage for micropollutant removal on a municipal wastewater treatment plant compared to the efficiency of a post treatment stage[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102755.
- [75] MAILLER R, GASPERI J, COQUET Y, et al. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 983-996.
- [76] ALVARINO T, KOMESLI O, SUAREZ S, et al. The potential of the innovative SeMPAC process for enhancing the removal of recalcitrant organic micropollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 29-36.
- [77] GARCIA L, CARLOS LEYVA-DIAZ J, DIAZ E, et al. A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: Removal efficiencies, physicochemical analysis, and economic evaluation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146554.
- [78] HU Q, LI M, WANG C, et al. Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 1-8.

(责任编辑: 陶雪)

Screening of emergency treatment technologies for accident wastewater from chemical industry parks

WANG Guanying^{1,2,3}, WANG Cheng^{1,2}, QIAO Xiaocui⁴, LIU Xiaoling^{1,2,*}, SONG Yonghui^{1,2,*}

1. Research Center for Comprehensive Treatment of Water Environmental Pollution in River Basin, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Estuarine and Coastal Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Beijing Boqi Electric Power Science and Technology Co., Ltd, Beijing 100012, China; 4. Environmental Standard Institute, MEE, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: liuxl@craes.org.cn; songyh@craes.org.cn

Abstract Accident wastewater from chemical industry parks (CIPs) has complex pollution components, high ecological toxicity and high treatment requirements. It is necessary to quickly screen the applicable technologies for responding the emergency requirement. Distribution of sudden water pollution accident and the characteristics of accident wastewater from CIPs were analyzed over the past 40 years of China. Then, emergency treatment technologies including adsorption, advanced oxidation, chemical precipitation, biodegradation and combination technology were mainly summarized; and their functional mechanism, characteristics and application effects were also emphasis introduced. Moreover, the main processes, target pollutants, advantages and disadvantages of different technologies were presented. These results could provide the reference for screening suitable emergency treatment technologies for accident wastewater from CIPs.

Keywords chemical industry park; accident wastewater; treatment technology; activated carbon; activated sludge