

某炼化污水处理厂水中可溶有机物的转化规律研究

吴百春^{1,2}, 李玉果^{1,2}, 聂凡¹, 何晨², 史权²

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206;
2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

[摘要] 利用三维荧光和高分辨质谱等手段分析某炼油化工企业炼化废水处理厂不同来源污水(炼油废水、酸性废水、化工废水)可溶有机质(DOM)的分子组成。结果表明, 炼油废水 DOM 浓度低且极性化合物以含氧类化合物为主; 酸性废水、化工废水 DOM 浓度较高, 检测到高丰度的表面活性剂及其衍生物为主的聚合物类等多氧含硫类化合物。对不同来源废水在水解酸化、生化 and 臭氧催化氧化单元工艺中的 DOM 变化规律进行研究, 发现分子缩合度较低的化合物及多氧含硫类化合物在水解酸化工艺中能得到有效降解; 生化处理后 86% 的 DOM 得到降解, 其中分子缩合度低, 在荧光光谱中显示类酪氨酸类特征的化合物在生化单元中得到有效去除; 臭氧催化氧化工艺对类腐殖酸具有良好去除效果。此外研究发现, 废水经生化单元处理, 其 DOM 去除效率、荧光基团及极性化合物变化规律不受进水水质影响; 类色氨酸类和多氧含硫类化合物等难降解有机物, 是影响废水可生化性能及处理达标的关键因素。

[关键词] 炼化废水; 可溶有机质; 组成特征; 转化规律

[中图分类号] TE992.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0133-10

Study on the evolution of dissolved organic compounds in the water from a petrochemical wastewater treatment plant

WU Baichun^{1,2}, LI Yuguo^{1,2}, NIE Fan¹, HE Chen², SHI Quan²

(1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing 102206, China;

2. College of Science, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The molecular components of dissolved organic matter (DOM) in sewage source (refining, acid and chemical wastewater) from a wastewater treatment plant in a refining-chemical integration plant was characterized by three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. It was found that the refining wastewater had low content of dissolved organic carbon (DOC) and CHO compounds (containing carbon, hydrogen, and oxygen atoms in the molecules) were the major polar substances; while the chemical wastewater and acid wastewater had high DOC and showed high abundance of polymer-based oxygen-containing sulfur compounds (CHOS). The transformation of these compounds during the process of hydrolytic acidification, aerobic contact oxidation, and ozone catalytic oxidation were investigated. It was observed that the aliphatic and unsaturated phenolic CHOS compounds could be effectively degraded in the hydrolysis acidification process. After biochemical treatment, 86% of organic matter was reduced. Among them, the molecular condensation degree was low, and the compounds showing tyrosine-like characteristics in the fluorescence spectrum could be effectively removed in the biochemical unit. Ozone catalytic oxidation unit had a good performance on the reduction of humic-like compounds. Moreover, in the process of biochemical unit, the results showed that the removal efficiency of DOC, fluorophores, and polar compounds were little affected by the characteristic of the incoming water. The major factors that influence the biodegradability were the refractory organics mainly consisting of tryptophan-like, multiple-oxygen-atom CHOS compounds.

Key words: refinery wastewater; dissolved organic matter; composition characteristics; transformation

[基金项目] 中石油集团公司发展与科技基础工作决策支持研究项目直属院所基础科学研究和战略储备技术研究基金(2020D-5008); 水体污染控制与治理科技重大专项资助(2017ZX07402-002-02)

炼化一体化企业产品多元化,生产流程长,各单元排水水质差异大,使得进入污水处理厂的污水成分更为复杂,有机污染物种类多,除了石油烃类,还含有酚类、腈类、杂环类和聚合物等非烃类物质,污水处理难度和剂耗、能耗大大增加^[1-4]。同时,这类非烃类物质导致废水中可溶性有机质(DOM)种类和数量增多,单纯以石油类、COD、BOD₅等综合水质控制指标已难以有效指导处理工艺的设计及运行^[5],识别与分析污水中DOM构成,掌握其在污水处理各工艺单元的转化规律,对炼化一体化企业污水处理厂长周期稳定运行和污染物控制达标升级具有重要意义。

目前,对废水中的DOM研究有较多报导^[6-10]。相比于生活污水,炼化废水水质更加复杂多样,其中,炼化废水中DOM占总可溶有机碳(DOC)的82.6%~86.6%^[11],现有工艺难以完全去除,易造成废水水质波动大,冲击处理设备、增加处理负荷,大大增加了综合污水处理厂处理难度^[12],尤其在过滤、吸附和混凝过程,还易引起水的着色和异味、膜材料结垢,诱发致癌消毒副产物或其他污染物的形成,导致深度处理时氧化剂用量增加^[13-14]。但是常规水质分析难以提供DOM信息^[2,15],不利于来水水质的控制与处理工艺的优化。鉴于废水中DOM分子层面的分析需求,近年来,一些光谱类分析技术应用于污水中污染物的快速识别屡见报道,三维荧光(3D-EEM)技术可快速分析炼化污水污染物的组成类别^[16-17],但提供的信息难于精确到具体化合物。目前多采用质谱分析方法对废水中有机物进行精确性与定量,例如Yijun YU等^[18]将废水中的有机物进行提取浓缩后,采用气相色谱质谱联用(GC-MS)技术对污水中挥发性和半挥发性的烷烃、芳香烃、酚类、有机酸类以及含氮类化合物进行了鉴别和分析。但由于GC-MS气化温度上限、分辨率低等条件限制,难挥发大分子及极性杂原子化合物无法检测^[19-22],因此许多研究采用傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)手段,结合多种电离源,可对水体DOM进行分子层面的定性分析。例如Yongyong LI等^[23-24]利用FT-ICR MS对比研究了炼油污水处理过程中不同阶段水样中DOM分布及相对含量变化,发现通过常规的隔油-气浮-生化方法较难去除类腐殖质物质。

总的来看,实际生产中对炼化一体化污水的认识大部分停留在综合指标(如pH、COD、BOD₅)和单一污水的有机组成分析^[25],从分子层面跟踪不同处理过程对污染物降解的影响还缺乏较为系统的分析。本研究以某典型炼油化工一体化企业综合废水处理厂为研究对象,对处理厂3种不同来水、两条处理工艺主要处理单元进出水中DOM组成进行从常规参数到分子层面的分析。通过对比分析,确定各处理单元DOM的去除特征。

1 样品采集及实验方法

1.1 样品采集

废水样品采集于东北某石化公司综合污水处理厂,该污水处理厂对于炼油和化工单元来水采用两条处理工艺,分别为:(1)酸性废水和化工污水混合后的高浓度污水处理工艺;(2)炼油废水和生活污水混合后的低浓度污水处理工艺。处理流程见图1。本研究选择了高浓度污水处理工艺中的水解酸化、生化、臭氧催化氧化处理单元和低浓度污水处理工艺中的生化处理单元为主要研究对象。图1中三角形符号标识了本研究工艺废水的采样点。

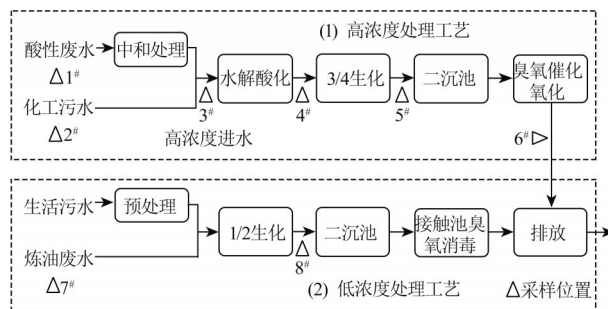


图1 某石化企业综合污水处理厂工艺流程图及采样点

Fig. 1 Process flow chart and sampling points of a comprehensive sewage treatment plant in a petrochemical enterprise

其中,1#酸性废水来自电石厂、染料厂等酸性废水;2#化工污水主要来自生产汽油、柴油、航空煤油、聚乙烯、ABS、丙烯腈、乙丙橡胶、丁苯橡胶、甲基丙烯酸甲酯等115种主要石油化工产品的60余套化工装置排放的化工污水;7#炼油污水主要来自上游炼油厂各炼油装置排水。所有废水样品使用无菌样品袋采集,装满排尽空气,样品经0.45 μm滤膜过滤后于4℃密封避光保存备用。

1.2 试剂及前处理方法

1.2.1 试剂及耗材

试剂:超纯水(LC-MS级,韩国德山),浓盐酸(ACS级,德国默克),重蒸甲醇,重蒸二氯甲烷。

耗材:Bond Elut PPL固相萃取柱(500 mg,6 mL,美国安捷伦),0.45 μm玻璃纤维滤膜(美国颇尔)。

1.2.2 样品预处理

DCM萃取:取300 mL经0.45 μm滤膜过滤后的废水样品,加入50 mL二氯甲烷(DCM)萃取,磁力搅拌5 min,充分混匀后转入分液漏斗进行DCM相(下层)和水相(上层)的分离。重复萃取3次,将3次萃取后的DCM相合并,旋蒸去除大部分的DCM,最后用DCM定容至10 mL,于-18℃黑暗处保存备用。

固相萃取:对于DCM萃余水相,先用20 mL重蒸甲醇和20 mL酸化至pH=2的酸化超纯水淋洗固相萃取柱,将萃取后的水相用高纯盐酸酸化至pH=2后,注入固相萃取柱过柱;水样过完后,再用20 mL酸化超纯水淋洗固相萃取柱,接着用氮吹方式将柱子内的水分完全去除;最后用10 mL重蒸甲醇洗脱固相萃取柱得到有机物,在-18℃黑暗处保存备用。

1.3 分析仪器及条件

COD、氨氮检测:采用美国哈希公司试剂管快速测定方法对原水水样进行了分析。

总有机碳(DOC)检测:采用总有机碳测定仪(DOC-500A,日本岛津)对原水水样进行可溶性有机碳含量测定。在对其进行检测之前,用超纯水将0.45 μm滤膜过滤后的原水水样稀释20倍后调节pH至2.0左右。

石油四组分:DCM相的饱和烃、芳烃、胶质、沥青质的分离分析依据石油天然气行业标准《岩石中可溶有机物及原油族组分分析标准》(SY/T 5119—2008)。

3D-EEM分析:采用Aqualog®三维荧光光谱仪(日本堀场)对原水、DCM相与水相进行分析,激发波长λ_{Ex}为220~800 nm,发射波长λ_{Em}为240~800 nm,狭缝宽度5 nm,CCD电压medium。水样过0.45 μm滤膜,测试分原水水样直接测试和DCM萃取测试两部分。若个别荧光峰浓度太强,稀释后测量。水样直接测试时,采样点1[#]、3[#]样品稀释10倍,4[#]、7[#]、8[#]、9[#]样品稀释5倍,其余样品直接测试;DCM萃取测试时,水样和有机溶剂体积比为1:1,取有机相进行三

维荧光分析。

傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)分析:本实验采用型号为Apex-Ultra 9.4 T FT-ICR MS(美国布鲁克)的高分辨质谱,ESI电离源为Apollo II ESI的负离子模式,进样流速为250 μL/h。电离源:雾化气流速为2.0 L/min,干燥气流速为3.0 L/min,干燥气温度为200℃,电离电压为3 500 V,毛细管出口电压为-320 V,反射板电压为-300 V。源六级杆:离子在源六级杆中的累积时间为0.001 s,碰撞累积时间为0.2 s,飞行时间为0.001 0 s。采集质量范围为200~800 U,采样点数选用2 M,谱图平均扫描次数为128次。

2 结果与讨论

2.1 原水中有机污染物的特征分析

本研究对炼油废水、酸性废水、化工污水中可溶有机质进行分析,表1列出了3种污水综合水质指标、3D-EEM与FT-ICR MS分析结果。

表1 不同废水水质特征及有机组成对比

Table 1 Comparison table of water quality characteristics and organic composition of different wastewaters

分析方法与参数		7 [#] 炼油 废水	1 [#] 酸性 废水	2 [#] 化工 污水
原水 DOC/(mg·L ⁻¹)		45.2	256.1	27.6
原水 COD/(mg·L ⁻¹)		250	1 076	104
原水 氨氮/(mg·L ⁻¹)		17.5	6.9	2
DCM 相石油四组分 质量分数/%	饱和烃	45.22	9.95	37.04
	芳香烃	12.17	2.94	18.54
	胶质	33.04	80.32	34.86
	沥青质	5.22	2.26	5.56
3D-EEM 荧光基团*	DCM 相	B1、T2	B1、B2	B1、T2
	水相	B1、B2	T1、T2	B1、B2
水相 FT-ICR MS 极性化合物数量	O _x	1 619	67	912
	O _x S	1 119	178	1 086
	N _x O _x	828	24	281
	NOS	275	16	36
	总	3 841	285	2 315
丰度较高		O ₆ ~O ₇	O ₅ S ₁ ~O ₇ S ₁	O ₈ S ₁ ~O ₉ S ₁

注:* B1类酪氨酸、B2类酪氨酸、T1类色氨酸、T2类色氨酸。

由表1可知,酸性废水中DOC显著高于炼油废水和化工废水,与电石厂石油焦、染料废水中可溶有机质种类多且浓度高有关^[26-30];炼油废水的氨氮质量浓度高于酸性废水和化工废水,氨氮主要来自酸性水汽提后废水。根据石油四组分的质量分数得出炼油废水和化工废水以饱和烃、胶质为主,酸性废水DCM相中的胶质质量分数达80.32%,主要为非烃类

物质。

利用 3D-EEM 分别对 DCM 相和水相荧光基团进行分析,结果见图 2。

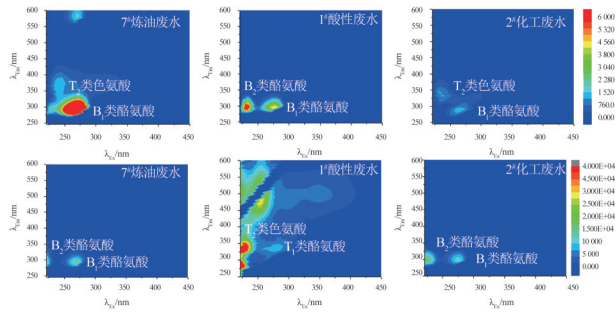


图 2 3 种废水 DCM 萃取有机相(上)及水相(下)可溶有机质的 3D-EEM

Fig. 2 3D-EEM of dissolved organic matter in organic phase and aqueous phase of three wastewaters

由图 2 可知,三类废水检测到的荧光基团均为 B 类酪氨酸、T 类色氨酸,炼油废水和化工废水的 DCM 相与水相检测到的荧光基团一致,而酸性废水 DCM 相与水相荧光基团不同,分别为 B 类酪氨酸、T 类色氨酸。其中 B 类酪氨酸荧光基团是炼化废水的特征荧光基团,3 种污水均有检出^[31]。

3 种废水水相鉴定化合物种类的相对丰度见图 3。

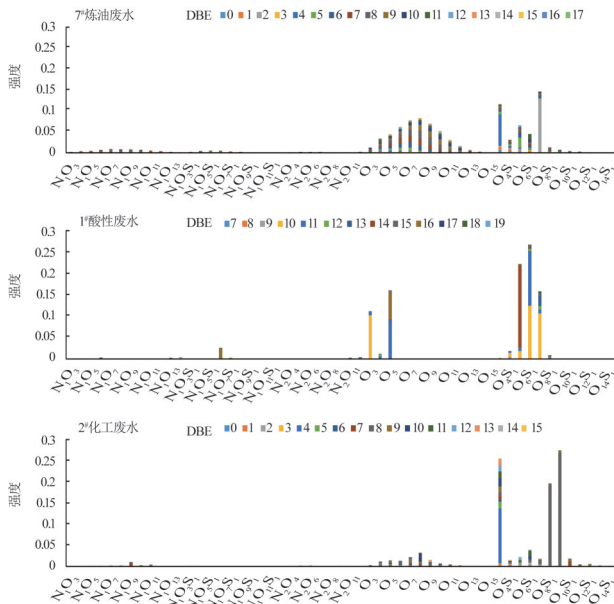


图 3 3 种废水水相鉴定化合物种类的相对丰度图

Fig. 3 Relative abundance of the identified compounds in the aqueous phase for the wastewaters

由表 1、图 3 可知,样品炼油废水的极性化合物

中含氧类化合物(CHO)峰数最多,酸性废水和化工废水中氧硫类化合物(CHOS)峰数最多。相比于化工废水,酸性废水检测到的极性化合物峰数最少,只有 285 个分子式。

2.2 有机污染物在高浓度污水处理工艺中的转化规律

2.2.1 DOC、COD、氨氮分析

高浓度污水处理工艺主要单元进出水水质分析结果见表 2。

表 2 高浓度污水处理工艺基础数据

Table 2 Bulk properties of high-concentration wastewater treatment process

样品	3 [#] 高浓度进水	4 [#] 水解酸化	5 [#] 3/4 生化出水	6 [#] 臭氧催化氧化
COD/(mg·L ⁻¹)	1 151	564	83	57
氨氮/(mg·L ⁻¹)	40.9	26.5	14.2	8
总 DOC/(mg·L ⁻¹)	174.2	178.2	25.3	17.3
DCM 相 DOC 占比/%	31.26	28.86	9.56	7.98
水相 DOC 占比/%	5.70	9.71	24.67	27.62
DOC 总收率/%	36.96	38.57	34.23	35.60

在整个处理流程中,DOC 主要在生化单元去除,去除率达 86%;DOC 在水解酸化单元略有上升,主要是部分难降解 DOM 被水解为小分子可生化 DOM^[32-33]。从 DCM 相与水相中 DOC 分析结果看,生化处理后,DCM 相中 DOC 占总 DOC 的比值从 31.26% 降低到了 9.56%,水相中 DOC 占总 DOC 的比值从 5.70% 增加到了 24.67%,说明 DCM 相中 DOC 更易生化降解,而原水中残余的 DOC 主要源自水相中难降解 DOM。本实验方法的 DOC 两相收率较低,这可能是由于样品中一些易挥发的化合物损失和部分无法萃取或易残留物质引起的^[34-37]。

2.2.2 荧光光谱分析

高浓度污水处理工艺中各水样萃取后的水相和 DCM 相的 3D-EEM 光谱图见图 4~图 5。

高浓度进水为酸性废水和化工废水混合水,水相中只检测到 T1、T2 类色氨酸类荧光基团,推测是由于极性物质中的芳香结构共轭程度增加,发生红移而转化为 T1、T2 类色氨酸类荧光基团^[38],且在整个处理过程中未发生变化,说明 T 类色氨酸类荧光基团性质稳定,难以去除^[39]。DCM 相中主要检测到 3 组荧光基团,分别为 B1 类酪氨酸、介于类富里酸和类色氨酸荧光基团、C 类腐殖酸。水解酸化出水荧

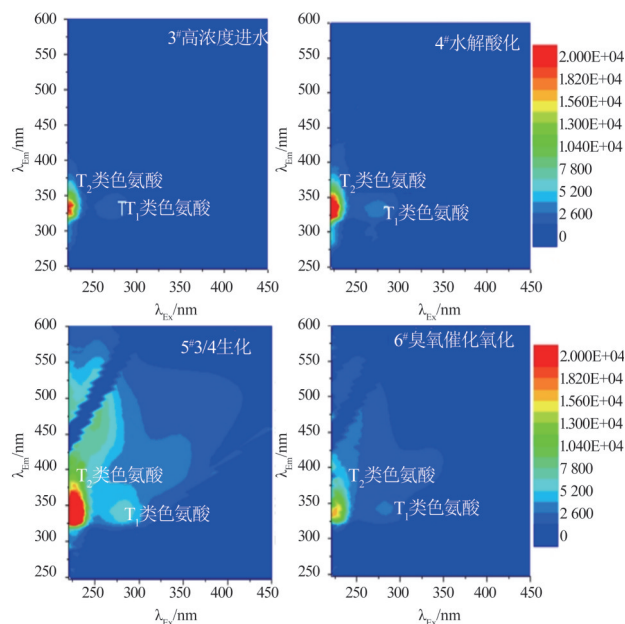


图4 高浓度处理工艺水相可溶有机质的3D-EEM

Fig. 4 3D-EEM spectra of aqueous phase DOM from the high-concentration wastewater treatment process

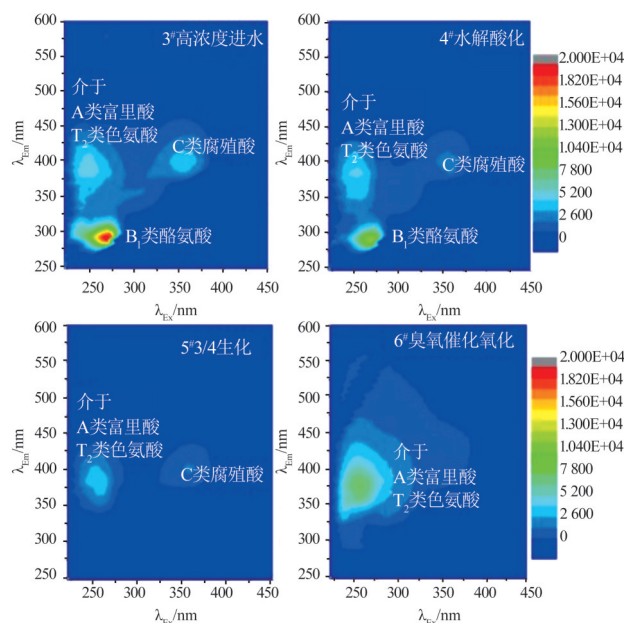


图5 高浓度处理工艺DCM相可溶有机质的3D-EEM

Fig. 5 3D-EEM spectra of organic phase DOM from the high-concentration wastewater treatment process

光基团没有变化,3/4生化单元出水中B1类酪氨酸荧光基团消失,相关有机物被有效去除;经过臭氧催化氧化处理后C类腐殖质荧光基团消失,说明臭氧催化氧化对腐殖酸具有良好的去除效果^[2]。与表2测得的DOC占比结果类似,相对于水相,现有处理

工艺更易降解DCM相的DOC。

2.2.3 极性化合物分子组成分析

炼化废水极性化合物含量较高,采用FT-ICR MS对高浓度污水处理工艺进出水萃取后的水相DOM进行了分析,测得的各节点水样水相中DOM化合物的杂原子相对丰度见图6。

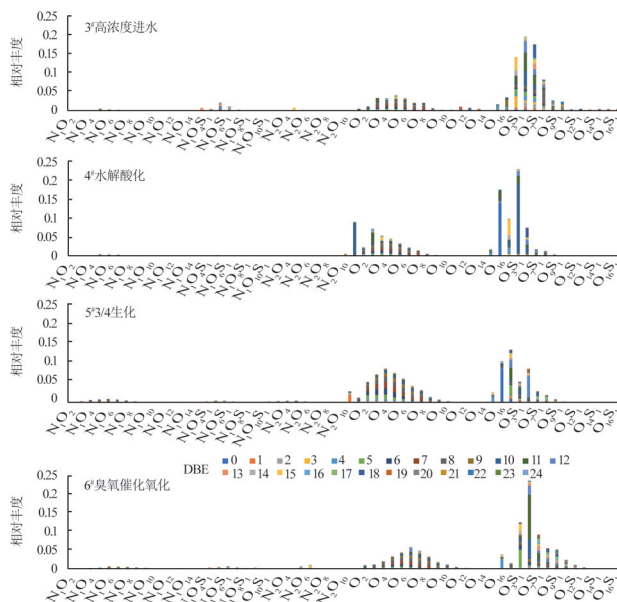


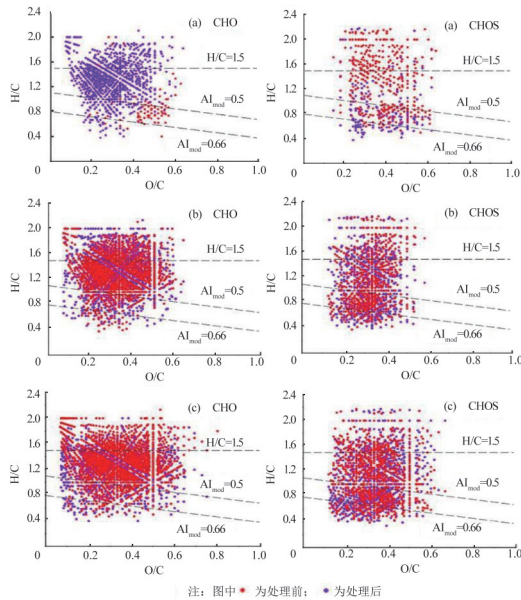
图6 高浓度处理工艺水相DOM中所鉴定化合物的杂原子相对丰度

Fig. 6 Relative abundance of identified compounds in aqueous phase of the wastewaters from the high-concentration wastewater treatment process

总的来看,极性有机物主要包含CHO、CHOS、CHON、CHONS共4类化合物,其中CHO、CHOS类化合物相对丰度较高。按照“水解酸化—生化处理—臭氧催化氧化”的现有工艺流程,CHO类化合物丰度由低氧数O₅向高氧数O₈移动,说明低氧数化合物在过程中得到部分降解,但现有工艺对以腐殖质为代表的含高氧数的CHO类化合物降解效果较差^[40]。CHOS类化合物中O₅S₁~O₇S₁化合物相对丰度较高,推测为表面活性剂及其衍生物为主的聚合物类含氧硫类化合物^[40-42]。

为了进一步对比CHO、CHOS类化合物在水解酸化(3#)、3/4生化(4#)、臭氧催化氧化(6#)处理过程中化合物发生的变化,对FT-ICR MS检出物质按原子比(H/C、O/C)进行了划分,结果见图7。图中红色代表在该处理单元去除的化合物的分子式,紫色代

表该处理单元新生成的化合物的分子式。由芳香指数(AI)和元素比(H/C、O/C)对化合物进行分类^[43-44]:饱和化合物($H/C>2$),脂肪族化合物($2.0\geq H/C>1.5$)^[45],高度不饱和及酚类化合物($AI<0.50$, $H/C<1.5$),类多酚类化合物($0.66\geq AI\geq 0.50$)和多环芳烃类化合物($AI\geq 0.66$)^[46]。



(a)水解酸化;(b)生化;(c)臭氧催化氧化处理前后

图7 高浓度处理工艺流程CHO和CHOS类化合物的VK图

Fig. 7 van Krevelen diagrams of removed and newly formed CHO and CHOS formulas in the aqueous phase of high-concentration wastewater treatment process

各处理单元进出水中萃取后水相中极性化合物种类和相对含量变化见表3。

表3 高浓度处理工艺极性化合物在水处理过程中种类和数量的变化

Table 3 Variations in the types and quantities of polar compounds in high-concentration treatment processes

种类	高浓度进水	水解酸化出水	3/4生化出水	臭氧催化氧化出水
O _x	647	1 498	1 987	1 320
N _x O _x	63	208	707	419
O _x S ₁	857	691	987	1 217
NOS	98	50	176	166
总计	1 665	2 447	3 857	3 122

由图7、表3可知,高浓度废水萃取后水相中含有大量的水溶性氧硫类化合物,主要为饱和化合物、脂肪族化合物、高度不饱和酚类化合物及多酚类化合物。经水解酸化后,生成了大量的CHO类可

溶性有机物,且相对含量增加,主要分布在 $O/C<0.5$ 、 $H/C>0.6$ 的区域,包括饱和化合物、脂肪族化合物、高度不饱和及酚类化合物、多酚类化合物,同时CHOS中生成了一些 $O/C>0.2$ 、 $0.6<H/C<1.0$ 多酚类化合物,说明该处理单元对H/C较高的脂肪族及不饱和的酚类CHOS类化合物具有明显降解效果。对于生化及臭氧催化氧化单元,处理前后水相中的CHOS类化合物、CHO类化合物类型和分布变化不大,其中CHOS类化合物分布范围集中在 $0.1\leq O/C\leq 0.5$ 、 $0.4\leq H/C\leq 2.2$ 和 $0.1\leq O/C\leq 0.6$ 、 $0.4\leq H/C\leq 2.2$;CHO类化合物分布范围集中在 $0.1\leq O/C\leq 0.6$ 、 $0.4\leq H/C\leq 2.0$ 和 $0.1\leq O/C\leq 0.7$ 、 $0.4\leq H/C\leq 2.0$ 。经过生化处理后,脂肪族等的CHO、CHOS类化合物的相对丰度有所降低,但检测到的化合物种类数量有所增加。臭氧催化氧化过程主要去除了部分的水溶性CHO类化合物,但CHOS类化合物的种类和相对丰度略有增加。由检测到的化合物总峰数变化可以说明,水解酸化和生化增加了水溶性分子多样性,而臭氧催化氧化使分子多样性降低,可能是部分化合物转化成CO₂造成的^[33,47-48]。

2.3 高、低浓度污水处理工艺中生化单元作用效果对比

污水中有机污染物主要依靠生化单元降解去除,本研究对该污水厂两条处理工艺中生化单元作用效果进行了对比分析。低浓度污水处理工艺1/2生化单元进出水中DOC、COD、氨氮的变化见表4。

表4 低浓度污水处理工艺生化处理前后DOC、COD、氨氮质量浓度变化

Table 4 Changes of DOC, COD and NH₃-N before and after biochemical treatment of low-concentration sewage treatment process

水样来源	DOC/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)
1/2生化前	55.3	236	37
1/2生化后	9.6	37	1.7

由表4可知,COD与氨氮质量浓度在生化处理后明显降低,生化单元有机质去除率达83%,与表2高浓度污水处理工艺生化单元有机质去除率86%接近,均是有机污染物去除的主要单元。

高、低浓度污水处理路线生化出水DCM相与水相的荧光基团对比见图8。

由图8可知,与高浓度污水处理生化单元相比,低浓度污水中萃取DCM相中未检测出腐殖酸;萃取

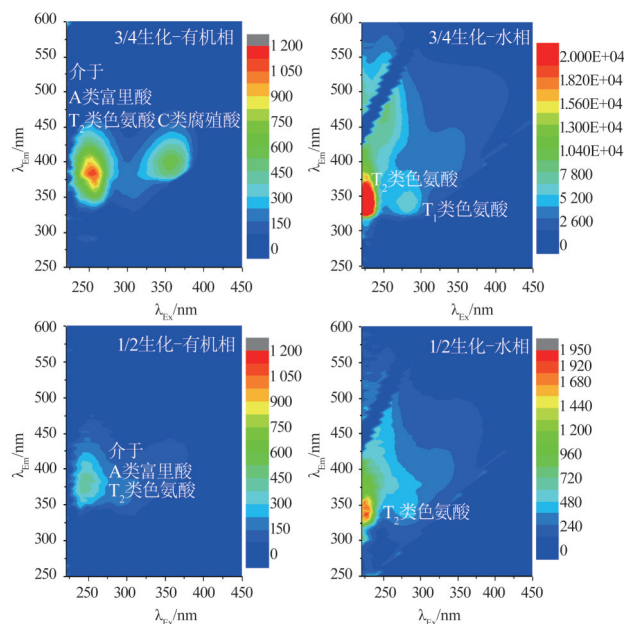


图8 高、低浓度污水处理工艺生化单元出水可溶有机质的3D-EEM图

Fig. 8 3D-EEM of dissolved organic matter in effluent of biochemical unit of high and low concentration wastewater treatment process

水相中出水荧光峰强度要低一个数量级,但荧光基团均为T类色氨酸类荧光基团,荧光变化一致,说明生化单元处理这两类污水对荧光基团物质的作用效果一致。

利用FT-ICR MS对高、低浓度污水处理工艺生化单元出水可溶有机质进行了分析,生化处理后水相中CHO、CHOS类化合物分布见图9。

由图9可知,高、低浓度废水生化处理后化合物种类一致,主要为CHO、CHOS、CHON、CHONS四类杂原子化合物,其中CHO、CHOS类化合物中O₆、O₇类高氧数化合物丰度较高。图10为两条处理工艺中CHO及CHOS类化合物在生化处理前后化合物变化的VK图。对于CHO类化合物,由于生化处理的废水不同,两个生化单元在VK图中反映出的O/C、H/C的分布有所不同,但两者在去除CHO类化合物的同时,均伴有大量CHO类化合物的生成,分子多样性也有所增加。对于CHOS类化合物,低浓度污水在生化单元水溶性化合物的O/C分布范围较高浓度污水生化广,为0.1≤O/C≤0.8。由此可知,通过FT-ICR MS分析,对于两类不同性质组成的污水,生化单元对可溶有机质的作用效果基本一致。

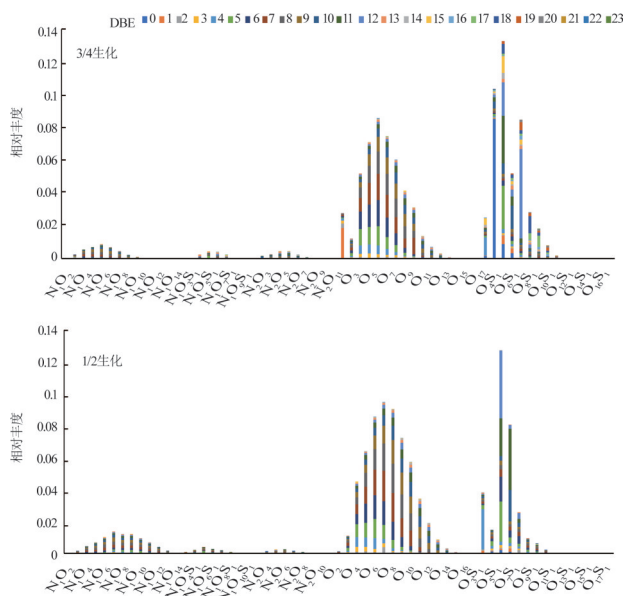
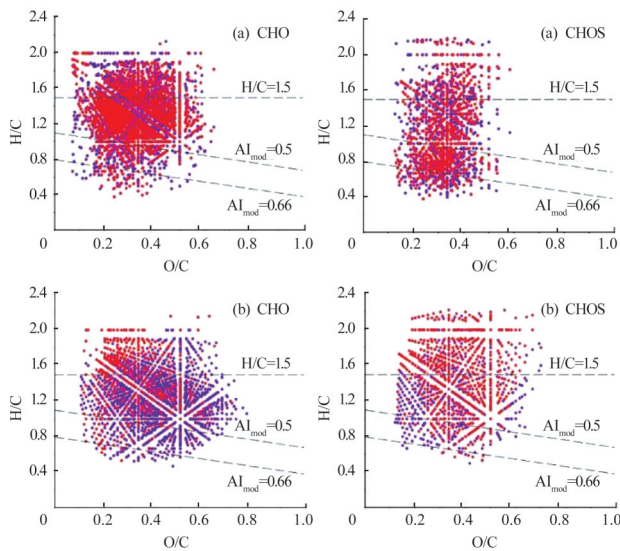


图9 高、低浓度处理工艺生化出水可溶有机质的杂原子丰度图

Fig. 9 Relative abundance of assigned compound classes in the aqueous phase DOM from biochemical treatment processes



注: 图中●为处理前;●为处理后

(a)高浓度处理工艺3/4生化;(b)低浓度处理工艺1/2生化

图10 高、低浓度污水处理工艺生化处理过程CHO、CHOS类的生成和去除的VK图

Fig. 10 van Krevelen diagrams of removed and newly formed CHO and CHOS formulas in the biochemical treatment process of high and low concentration wastewater treatment routes

3 总结与展望

通过对某炼油化工一体化企业废水处理厂水样

分析,发现:(1)炼油废水、酸性废水和化工废水水质差别较大,但检测到的荧光基团均以类蛋白质为主,其中炼油废水 DOC 质量浓度低、氨氮浓度高,极性化合物以含氧类化合物为主;酸性废水 DOC 质量浓度高,酸性废水及化工废水中极性化合物以表面活性剂类及其衍生物为主的聚合物类含氧硫类化合物丰度较高,主要为高氧数的多氧含硫类化合物。(2)炼化废水处理工艺中,水解酸化能有效降解 H/C 较高的脂肪族及不饱和的酚类 CHOS 类化合物,同时生成大量小分子含氧类化合物;生化处理后 86% 的可溶有机质得到降低,其中类酪氨酸、脂肪族等 CHO 类化合物在生化单元中得到有效去除;臭氧催化氧化工艺有效去除 C 类腐殖酸物质。T1、T2 类色氨酸荧光基团较为稳定,和高氧数多氧含硫类化合物均难以去除,是出水中难降解有机物的主要贡献者。(3)对比不同性质污水生化单元处理效果,处理前后 DOC 去除效率、荧光基团及极性化合物的种类及其变化规律基本一致,说明炼化废水经生化处理后,水质差异性较小。

参考文献

- [1] YAN Long, WANG Yufei, LI Jian, et al. Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment[J]. Desalination, 2014, 341: 87-93.
- [2] TRAN N H, NGO H H, URASE T, et al. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes[J]. Bioresour. Technology, 2015, 193: 523-533.
- [3] STEPNOWSKI P, SIEDLECKA E M, BEHREND P, et al. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater[J]. Water Research, 2002, 36: 2167-2172.
- [4] LIAN Lushi, YAN Shuwen, ZHOU Huaxi, et al. Overview of the phototransformation of wastewater effluents by high-resolution mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(3): 1816-1826.
- [5] ABDELWAHAB O, AMIN N K, EL-ASHTOUKHY E S. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater[J]. Journal of Hazardous Material, 2009, 163(2/3): 711-716.
- [6] 张凯松,周启星,孙铁珩. 城镇生活污水处理技术研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(5): 5-10.
ZHANG Kaisong, ZHOU Qixing, SUN Tieheng. Advances in treatment technology of urban domestic wastewater[J]. World Sci-Tech R and D, 2003, 25(5): 5-10.
- [7] 马亮. 炼油废水的处理方法及工艺特征[J]. 科技与企业, 2011, 15: 193.
MA Liang. Treatment methods and process characteristics of refinery wastewater[J]. Technology & Business, 2011, 15: 193.
- [8] 范金勇. 高效生物强化技术在炼油碱渣废水处理中的应用[J]. 石化技术, 2020, 27(1): 292-293.
FAN Jinyong. Application of high efficiency biofortification technology in the treatment of refinery alkali slag wastewater[J]. Petrochemical Technology, 2020, 27(1): 292-293.
- [9] 孟家兴,陈伯俭,王海松,等. 水解酸化脱毒预处理工业废水研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(2): 7-8.
MENG Jiaxing, CHEN Bojian, WANG Haisong, et al. Research progress in pretreatment of industrial wastewater by hydrolysis acidification and detoxification[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(2): 7-8.
- [10] 吴斯文,高雪,黄志华,等. 不同排放标准下污水厂提标改造工艺设计对比[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(2): 45-48.
WU Siwen, GAO Xue, HUANG Zhihua, et al. Comparison of upgrading and reconstruction processes for sewage treatment plant under different discharge standards[J]. Industrial Water & Wastewater, 2020, 51(2): 45-48.
- [11] WANG Shutao, MA Jun, LIU Baicang, et al. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1): 109-114.
- [12] MICHAEL - KORDATOU I, MICHAEL C, DUAN X, et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications[J]. Water Research, 2015, 77: 213-248.
- [13] CHON K, CHO J. Fouling behavior of dissolved organic matter in nanofiltration membranes from a pilot-scale drinking water treatment plant: An autopsy study[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 268-277.
- [14] WANG Meng, CHEN Yingguang. Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes[J]. Chemosphere, 2018, 201: 96-109.
- [15] RAHMAN M M, AL-MALACK M H. Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater[J]. Desalination, 2006, 191(1/2/3): 16-26.
- [16] KOMATSU K, ONODERA T, KOHZU A, et al. Characterization of dissolved organic matter in wastewater during aerobic, anaerobic, and anoxic treatment processes by molecular size and fluorescence analyses[J]. Water Research, 2020, 171: 115459.
- [17] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review[J]. Water Research, 2009, 43(4): 863-881.
- [18] YU Yijun, ZHONG Sheng, SU Guanyong, et al. Trace analysis of phenolic compounds in water by in situ acetylation coupled with purge and trap-GC/MS[J]. Analytical Methods, 2012, 4(7): 2156-2161.
- [19] KALSCHUR K N, PENSKAR R R, DALEY A D, et al. Effects of anthropogenic inputs on the organic quality of urbanized streams[J].

- Water Research, 2012, 46(8): 2515–2524.
- [20] CHON K, PARK J, CHO J. Humification of effluent organic matters through a surface-flow constructed wetland[J]. Water Science Technology, 2013, 68(8): 1785–1794.
- [21] SIRIVEDHIN T, GRAY K A. Part I. Identifying anthropogenic markers in surface waters influenced by treated effluents: A tool in potable water reuse[J]. Water Research, 2005, 39(6): 1154–1164.
- [22] LEE D J, CHO J, CHON K, et al. Role of a constructed wetland to humify effluent organic matter from a wastewater treatment plant[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 52(31/32/33): 5840–5847.
- [23] LI Yongyong, FANG Zhi, HE Chen, et al. Molecular characterization and transformation of dissolved organic matter in refinery wastewater from water treatment processes: Characterization by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(11): 6956–6963.
- [24] LI Yongyong, XU Chunming, CHUNG K H, et al. Molecular characterization of dissolved organic matter and its subfractions in refinery process water by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(5): 2923–2930.
- [25] SHON H K, VIGNESWARAN S, SNYDER S A. Effluent organic matter(Efom) in wastewater: Constituents, effects, and treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(4): 327–374.
- [26] 张明, 张金峰, 张思聪. 中试 MBR+RO 组合工艺深度处理化工废水研究[J]. 河北工业科技, 2019, 36(2): 65–71.
- ZHANG Ming, ZHANG Jinfeng, ZHANG Sicong. Reuse of chemical wastewater by advanced treatment of pilot combined MBR+RO process[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2019, 36(2): 65–71.
- [27] 夏季春, 夏天. 海港污水处理厂石化废水调试运营[J]. 给水排水, 2019, 45(S1): 220–224.
- XIA Jichun, XIA Tian. Commissioning and operation of petrochemical wastewater from seaport sewage treatment plant[J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(S1): 220–224.
- [28] CHEN Chunmao, CHEN Hongshkuo, GUO Xuan, et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2782–2791.
- [29] BAHRI M, MAHDAVI A, MIRZAEI A, et al. Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 125: 183–196.
- [30] CHEN Chunmao, WEI Lingyong, GUO Xuan, et al. Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon-supported manganese oxides[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 124: 165–173.
- [31] BAKER A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(5): 948–953.
- [32] 沈耀良, 王宝贞. 水解酸化工艺及其应用研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 6: 35–38.
- SHEN Yaoliang, WANG Baozhen. Hydrolysis acidogenesis process and its application and study[J]. Journal of Harbin University of C. E. & Architecture, 1999, 6: 35–38.
- [33] 叶杰旭, 遇光禄, 何志桥, 等. 臭氧-水解酸化-厌氧-两级 A/O 工艺处理化工废水[J]. 中国给水排水, 2014, 16: 113–116.
- YE Jiexu, YU Guanglu, HE Zhiqiao, et al. Treatment of chemical wastewater by ozone oxidation-hydrolysis acidification-anaerobic-two-stage A/O process[J]. China Water & Wastewater, 2014, 16: 113–116.
- [34] DITTMAR T, KOCH B, HERTKORN N, et al. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter(SPE-DOM) from seawater[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008, 6: 230–235.
- [35] LEWIS A T, TEKAVEC T N, JARVIS J M, et al. Evaluation of the extraction method and characterization of water-soluble organics from produced water by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4): 1846–1855.
- [36] FANG Zhi, HE Chen, LI Yongyong, et al. Fractionation and characterization of dissolved organic matter(DOM) in refinery wastewater by revised phase retention and ion-exchange adsorption solid phase extraction followed by ESI FT-ICR MS[J]. Talanta, 2017, 162: 466–473.
- [37] MCKEE G A, HATCHER P G. A new approach for molecular characterisation of sediments with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Extraction optimisation[J]. Organic Geochemistry, 2015, 85: 22–31.
- [38] CHEN Jie, LEBOEUF E J, DAI Sheng, et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions[J]. Chemosphere, 2003, 50: 639–647.
- [39] HUDSON N, BAKER A, WARD D, et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand(BOD) test in water quality assessment? An example from South West England[J]. Science of the Total Environment, 2008, 391(1): 149–158.
- [40] FANG Zhi, LI Lijie, JIANG Bin, et al. Molecular composition and transformation of dissolved organic matter(DOM) in coal gasification wastewater[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(4): 3003–3011.
- [41] GONSIOR M, ZWARTJES M, COOPER W J, et al. Molecular characterization of effluent organic matter identified by ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2943–2953.
- [42] GENG Chunxiang, CAO Na, XU Wei, et al. Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21):

- 12642-12648.
- [43] DITTMAR T, KOCH B P. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102 (3/4): 208-217.
- [44] KELLERMAN A M, DITTMAR T, KOTHAWALA D N, et al. Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology[J]. *Nature Communications*, 2014, 5:3804.
- [45] LI Xiaoming, SUN Guoxin, CHEN Songkan, et al. Molecular chemodiversity of dissolved organic matter in paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3):963-971.
- [46] LIU Peng, SHI Quan, CHUNG K H, et al. Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24 (9): 5089-5096.
- [47] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(4):1010-1014.
- ZHU Qiushi, CHEN Jinfu, JIANG Haiyang, et al. A review of catalytic ozonation: Mechanisms and efficiency [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(4):1010-1014.
- [48] 邵子兴, 杨文玲. 臭氧催化氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(12):2455-2458.
- GAO Zixing, YANG Wenling. Research progress of ozone catalytic oxidation technology in wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(12):2455-2458.
-
- [作者简介] 吴百春(1975—), 博士。电话:010-80169560, E-mail: wubaichun@cnpc.com.cn。通讯作者: 聂凡, 工学博士, 工程师。电话:010-80169649, E-mail: niefan0123@126.com。
- [收稿日期] 2021-11-14(修改稿)
-
- (上接第132页)
- [27] CHENG Shuiping, GROSSE W, KARRENBROCK F, et al. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals[J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18(3):317-325.
- [28] 黄娟, 王世和, 雒维国, 等. 芦苇潜流人工湿地氮转移规律的定量分析[J]. *安全与环境工程*, 2008, 15(3):41-44.
- HUANG Juan, WANG Shuihe, LUO Weiguo, et al. Quantitative analysis of nitrogen transferring rule in subsurface flow constructed wetlands with reeds [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2008, 15(3):41-44.
- [29] 叶阳, 田亮, 常园, 等. “无试剂”地浸采铀浸出液吸附树脂及淋洗剂选择试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(11):55-58.
- YE Yang, TIAN Liang, CHANG Yuan, et al. Selection of adsorbent resin and eluant for “reagent free” leaching uranium leachate [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(11):55-58.
- [30] 李奕, 宋墩福, 赖九江. 垂直流人工湿地去除废水中重金属性能研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2019, 35(3): 301-305.
- LI Yi, SONG Dunfu, LAI Jiujiang. Study on heavy metals removal from wastewater by vertical flow constructed wetland [J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2019, 35(3):301-305.
- [31] 商侃侃, 张国威, 宋凝宁. 不同砍伐强度对花灌木重金属提取效率的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2020, 48(5):50-54.
- SHANG Kankan, ZHANG Guowei, SONG Ningning. Effects of different cutting intensities on phytoremediation of heavy metal for flowering shrubs [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2020, 48(5):50-54.
-
- [作者简介] 丁德馨(1958—), 博士, 教授。电话:13974753170, E-mail: dingdxzz@163.com。通讯作者: 胡南, 博士, 高级实验师。电话:13017165600, E-mail: hul12352000@163.com。
- [收稿日期] 2021-11-20(修改稿)