

# 石油石化废水中环烷酸类特征污染物 去除技术研究进展

王庆宏<sup>1</sup>, 李媛馨<sup>1</sup>, 张璇<sup>2</sup>, 王雪<sup>1</sup>, 朱帅<sup>1</sup>, 李琢宇<sup>1</sup>, 陈春茂<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 油气污染防治北京市重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206)

**[摘要]** 我国石油与石油化工产业规模已稳居世界第二, 是最大的工业废水来源。环烷酸(通式  $C_nH_{2n+2}O_x$ ) 来自于原油中的酸性含氧化合物, 是石油石化废水特有的一类高毒性难降解化合物, 《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015) 对其最高排放浓度进行了专门限定。对环烷酸类污染物的高效去除一直是水污染控制领域重要的科研方向与工程热点。综述了近十年来国内外关于石油石化废水环烷酸去除方法及机理的研究进展, 对环烷酸在强化分离(混凝和吸附)以及强化化学转化(高级氧化和生物降解)过程中的作用机制进行了归纳总结, 并展望了强化环烷酸去除的技术发展方向, 以期对提升石油石化行业废水治理技术水平、降低其有毒有害特征污染物排放强度提供参考。

**[关键词]** 环烷酸; 石油石化废水; 分离; 转化; 机理

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0001-14

## Research progress of removal technologies of naphthenic acids in petroleum and petrochemical wastewaters

WANG Qinghong<sup>1</sup>, LI Yuanxin<sup>1</sup>, ZHANG Xuan<sup>2</sup>, WANG Xue<sup>1</sup>, ZHU Shuai<sup>1</sup>, LI Zhuoyu<sup>1</sup>, CHEN Chunmao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Beijing Key Laboratory of Oil and Gas Pollution Control, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

2. CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology, Beijing 102206, China)

**Abstract:** China's petroleum and petrochemical industry has ranked second in the world, which is the largest source of industrial wastewater. Naphthenic acid ( $C_nH_{2n+2}O_x$ ) comes from acidic oxygen-containing compounds in crude oil. It is a unique class of highly toxicity and refractory organic contaminants in petrochemical wastewater. The Discharge Standard for Pollutants in Petrochemical Industry (GB 31571—2015) limits its maximum discharge concentration. The efficient removal of naphthenic acids (NAs) has received much attention in engineering research and water pollution control. In this overview, a brief summary in the removal technologies and mechanism of NAs in recent decade was provided. A discussion of consolidate the isolation (coagulation and adsorption) and chemical conversion (advanced oxidation processes and biodegradation) of NAs was conducted. The way to strengthen removal of NAs was also proposed. It was hoped to provide reference for improving the wastewater treatment technology in petroleum and petrochemical industry wastewater and reducing the emission intensity of toxic and harmful characteristic pollutants.

**Key words:** naphthenic acids; petroleum and petrochemical wastewaters; separation; conversion; mechanism

中国石油和石化行业规模快速扩张, 其废水已成为最大的工业污染源之一<sup>[1]</sup>。环烷酸(Naph-

thenic acids, NAs) 是石油石化废水特有的一类高毒性难降解化合物。NAs来自于原油中的酸性化合

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2018YFC1801903-01); 国家自然科学基金面上项目(22278436, 22278434)

物,一般来说,原油越重,酸值越高,其 NAs 含量越高,进入伴生废水的 NAs 也就越多。重质原油中 NAs 的质量分数可高达 4%<sup>[2]</sup>,致使油砂尾矿水、重质油加工废水的 NAs 污染特征明显<sup>[3-5]</sup>,如加拿大油砂加工水 (Oil sands process-affected water, OSPW) 中的 NAs 质量浓度一般为 40~70 mg/L,最高可达 130~140 mg/L<sup>[6]</sup>。

NAs 是一类复杂的混合物,研究人员对其总量和组成的定义一直存在着不同的认知。梁文杰等<sup>[7]</sup>对石油酸中的环烷酸、脂肪酸和芳香酸进行了严格区分,其认为 NAs 的分子中一般含有一个—COOH,含有 1~5 个脂肪环,多半为稠合环系,—COOH 有的直接连接在环上,也有的与环之间以若干个—CH<sub>2</sub>—相连;邢其毅等<sup>[8-9]</sup>将羧酸分为脂肪酸和芳香酸,认为 NAs 属于脂肪酸;R. E. KIRK 等<sup>[10]</sup>将 NAs 定义为烷基取代的无环和脂环羧酸构成的复杂混合物,通式为 C<sub>n</sub>H<sub>2n+z</sub>O<sub>2</sub>,其中 z 表示因成环导致的 H 原子数的变化(z≤0);F. M. HOLOWENKO 等<sup>[11-14]</sup>认为 NAs 是单环和多环羧酸以及少量无环酸的混合物,包括无环酸、环酸、饱和酸以及芳香族羧酸等。废水中 NAs 的定量检测还没有国家标准,目前在石油化工领域通常采用傅里叶变换红外光谱法 (Fourier transform infrared, FTIR)<sup>[15-16]</sup>对其进行检测,该方法认为 NAs 是所有含—COOH 化合物的总和。此外,气相色谱法 (Gas chromatography, GC) 和高效液相色谱法 (High performance liquid chromatography, HPLC) 也被用于 NAs 的定量检测,2 类方法都是先将—COOH 衍生化为—COOR,然后通过内标法和酯类峰面积比对获得 NAs 总量信息<sup>[17-19]</sup>。由此可见,石油石化废水中的 NAs 总量实际上就是指石油酸的总量。随着质谱分析技术的进步,对废水中 NAs 组成的鉴别能力也有了较大提升。D. M. GREWER 等<sup>[20-22]</sup>基于傅里叶变换离子回旋共振质谱分析 (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, ESI-FT-ICR MS) 将 NAs 通式扩展至 C<sub>n</sub>H<sub>2n+z</sub>O<sub>x</sub>,其中 x=2~5。之后 Rongfu HUANG 等<sup>[23-24]</sup>基于超高效液相色谱结合离子迁移谱和飞行时间质谱分析 (Ultrahigh performance liquid chromatography-Ion mobility spectrometry-Time of flight mass spectrometry, UPLC-IMS-TOF MS) 发现了含有更多 O 原子的 NAs 化合物,将 NAs 通式扩展到了 C<sub>n</sub>H<sub>2n+z</sub>O<sub>x</sub>,包括了 O<sub>2</sub>-NAs (x=2)、O<sub>x</sub>-NAs (x≥3) 以及含有 N 和 S 杂原子的 NAs,其结构示意图见图 1。

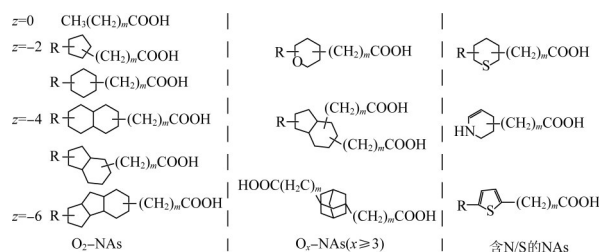


图 1 基于 C<sub>n</sub>H<sub>2n+z</sub>O<sub>x</sub> 通式的环烷酸分子结构

Fig. 1 NAs structures based on C<sub>n</sub>H<sub>2n+z</sub>O<sub>x</sub> formula

目前,NAs 的环境毒性、分离特性和转化行为已是当前石油石化污染控制领域的研究热点之一<sup>[4]</sup>。笔者对 NAs 毒性特征进行了概述,总结了国内外 NAs 去除技术及机理的研究进展,并对 NAs 强化分离 (混凝和吸附) 以及强化化学转化 (高级氧化和生物降解) 的作用机制进行归纳,展望了强化环烷酸去除的技术发展方向,以期对提升石油石化行业废水治理技术水平提供参考。

## 1 环烷酸的危害特性

NAs 对石油石化废水处理系统的影响最为直接。NAs 具有高表面活性,强化了废水体系的乳化稳定性,使得物化处理单元油水分离的难度大大增加;NAs 在大量曝气下会形成泡沫,影响生化处理单元的操作和运行;NAs 复杂的分子结构和组分使其生物降解相对困难,容易在生化处理单元出水中残留,不仅增加污水场外排水 COD,而且也有将毒性特性污染物排放至环境的风险;废水深度处理单元如果采用高级氧化技术 (Advanced oxidation processes, AOPs),则在 NAs 降解过程中有可能产生新的有毒副产物<sup>[25-26]</sup>;NAs 还具有高腐蚀性<sup>[27]</sup>,可加速金属管道和设备的折旧;NAs 是一种黏稠液体,且金属环烷酸盐沉淀物会促进结垢,因此容易造成管道堵塞和填料板结。这些都不利于石油石化废水处理设施的安全平稳运行。

此外,NAs 对鱼类、两栖动物、浮游植物、哺乳动物等多种生物均表现出急性和慢性毒性,其毒性是各种化合物形成的混合效应,且对人体具有致癌、致畸和致突变的“三致”效应,以及内分泌干扰效应。J. S. CLEMENTE 等<sup>[19,28]</sup>的研究表明,质量浓度超过 2.5~5 mg/L, NAs 就会对水生生物产生毒性;哥伦比亚某炼油废水中的 NAs 质量浓度为 (90±26) mg/L,对费氏弧菌的半最大效应浓度 (EC<sub>50</sub>) 为 4%<sup>[29]</sup>;加拿大西部某矿井池废水中 NAs 质量浓度为 (21.7±1.9)

mg/L,对费氏弧菌的20%抑制浓度( $IC_{20}$ )为 $(32.6 \pm 0.3)\%$ <sup>[30]</sup>。NAs的毒性与其组成、分子量和分子结构都有密切关系,其环结构还与内分泌干扰效应具有相关性<sup>[31]</sup>。M. N. A. MESHREF等<sup>[32]</sup>发现石油石化废水的毒性与 $O_2$ -NAs组分含量呈正相关,且带有三环和双环结构的 $O_2$ -NAs具有较高的毒性,分子质量越大的 $O_2$ -NAs毒性也越高;Chao LI等<sup>[31]</sup>的研究表明, $O_x$ -NAs( $x \geq 3$ )结构中的-COOH数量较 $O_2$ -NAs中更多,其疏水性更低,毒性较小;J. R. MARENTETTE等<sup>[33-34]</sup>同样发现,NAs中-COOH含量的增加会降低NAs的疏水性,进而减少NAs在生物细胞内的积累,降低其生物毒性。因此通过降低NAs的烷基碳数,增加-COOH数量,可有效降低NAs生物毒性。另有研究表明,NAs毒性与废水的总有机碳(Total organic carbon, TOC)呈明显的正相关性,如石油石化废水中的毒性化合物以NAs为主,则可以用TOC表征NAs相对含量的变化<sup>[5,35-36]</sup>。哥伦比亚巴兰卡贝梅哈3个炼油厂废水TOC分别为39.59、22.65、127.50 mg/L,相同条件下对废水进行液液萃取后其生物毒性分别对应4.1、3.0、1 000毒性单位(TU)<sup>[5]</sup>,即生物毒性随着废水TOC增加而增加。

针对NAs的生物毒害性,我国颁布的《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)中已对NAs的最高排放质量浓度进行了限定( $<10$  mg/L),但是要等到NAs测定的国家标准颁布后予以实施。目前石油石化企业没有针对废水中NAs的处理设施,因此NAs一般会随着外排水进入环境水体<sup>[5,37]</sup>。由于NAs的高毒性和难降解特性,对其进行针对性的强化分离与转化处理对于石油石化行业提升污染防控水平至关重要。

## 2 环烷酸的分离去除技术

### 2.1 混凝处理

混凝是去除石油石化废水中悬浮态和胶体态污染物常用的处理技术。近年来,混凝在去除溶解态有机污染物方面的性能也已被逐渐发现。如图2所示,NAs在混凝过程中一般通过吸附电中和及吸附架桥作用与混凝剂的阳离子水解产物结合后被去除,其去除效果与废水pH、NAs亲/疏水性、NAs电性、混凝剂类型及投加量密切相关。P. POURREZAEI等<sup>[38]</sup>向OSPW中投加250 mg/L的硫酸铝进行混凝处理,废水中 $O_2$ -NAs和 $O_x$ -NAs( $x \geq 3$ )的去除率分别为37%、86%,剩余质量浓

度分别为14.9、4.3 mg/L;机理研究表明, $O_x$ -NAs的含氧基团较多,电离后的电负性强,相较于 $O_2$ -NAs更易与阳离子水解产物通过电性中和作用相结合而被网捕分离;碳数对 $O_x$ -NAs混凝去除效果的影响不大,高环数的 $O_x$ -NAs由于疏水性强,易被絮体吸附而从水中去除。类似规律也在使用硫酸铝混凝预处理原油电脱盐废水的过程中被发现,如Huangfan YE等<sup>[39]</sup>使用500 mg/L硫酸铝对重质油电脱盐废水进行混凝预处理,废水中溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)的去除率达到38.7%,阳离子的电性中和及絮体吸附作用共同促进了 $O_2$ -NAs和 $O_4$ -NAs组分的高效去除,处理后废水急性生物毒性下降,可生化性明显改善。Jing WAN等<sup>[40]</sup>以仙人掌粘液作为生物混凝剂混凝处理油砂加工行业的尾矿库水(TPW),结果表明,仙人掌粘液在去除DOC方面同硫酸铝和氯化铁效果相当,但是所形成的絮体具有较大的密度和体积,可以加速对NAs的分离进程。Chengjin WANG等<sup>[41]</sup>利用少量聚合氯化铝混凝处理OSPW,结果表明,在初始pH(8.4)下,聚合氯化铝对低碳数(9~20)和分子质量在150~350 u的NAs没有去除效果,究其原因,一是聚合氯化铝投加量较低时,絮凝体表面呈电负性,而在碱性条件下,NAs也因为去质子化而呈电负性,两者之间的静电斥力不利于对NAs的吸附去除,二是因为NAs分子较小,亲水性更强,也不利于絮凝体对其的物理吸附去除。

### 2.2 吸附处理

吸附工艺操作简单,易实现对NAs的分离去除,具有较大的工程应用潜力<sup>[42]</sup>。吸附分离的效果与吸附剂种类及其结构特征、废水pH、NAs分子结构及其浓度等因素相关。

#### 2.2.1 环烷酸吸附剂

石油焦及活性石油焦(Activated petroleum coke, APC)<sup>[42-43]</sup>、活性炭<sup>[44]</sup>、生物炭<sup>[45-47]</sup>、改性生物聚合物<sup>[27]</sup>、改性金属复合材料等都对废水中的NAs表现出较好的分离去除性能<sup>[48]</sup>。

石油焦是原油延迟焦化过程副产的一类大宗碳基材料,石油焦形状规整,表面具有明显的纹理,比表面积为 $5 \sim 12$  m<sup>2</sup>/g<sup>[49]</sup>,孔体积几乎为零,对NAs的吸附容量介于0.1~0.46 mg/g之间<sup>[43]</sup>。M. GAMAL EL-DIN等<sup>[50]</sup>采用石油焦处理OSPW,其能够去除84%的NAs组分,处理后废水对费氏弧菌和虹鳟鱼的急性生物毒性消失。W. ZUBOT等<sup>[43]</sup>采用大剂量

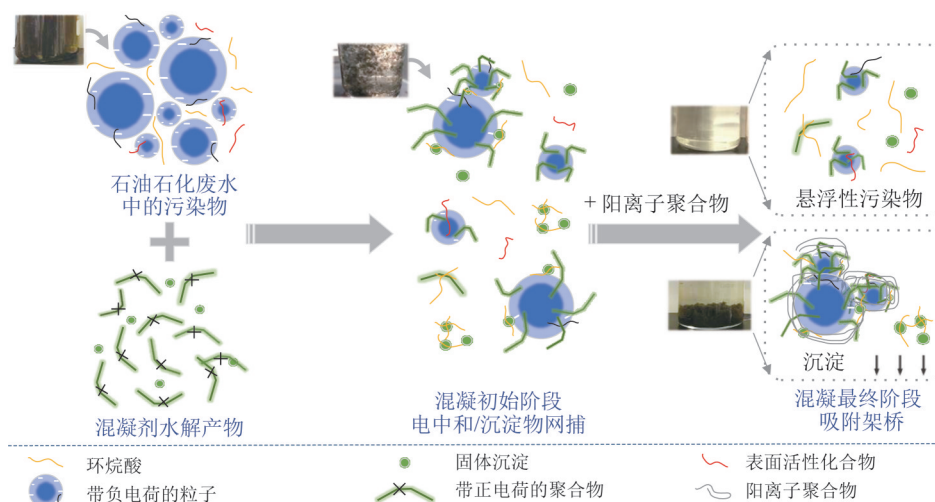


图2 NAs混凝机制

Fig. 2 Coagulation mechanisms of NAs

石油焦对 NAs 初始质量浓度 60 mg/L 的 OSPW 吸附处理后, NAs 的去除率可以达到 96%。

活性石油焦可通过对石油焦的热活化和碱活化进行制备, 相对于石油焦来讲, 其表面积和孔体积更高, 对 NAs 的吸附去除效果显著提升<sup>[43, 49]</sup>。H. S. NIASAR 等<sup>[42]</sup>通过 KOH 活化石油焦制备活性石油焦, 活性石油焦表面积和孔体积分别高达 1.726 m<sup>2</sup>/g 和 0.85 cm<sup>3</sup>/g, 相较于相同投加量下的活性炭, 其对 2-萘甲酸溶液的处理能力提高了 4 倍以上; 机理研究表明, 活性石油焦具有特殊的层状结构, 可通过多层吸附作用有效降低吸附质分子之间的空间位阻效应, 因此 NAs 在孔内的扩散速度更快, 并且吸附后的材料更易再生。由于真实 OSPW 的有机组成复杂, 含有很多的小分子化合物, 受这些小分子化合物竞争吸附影响, 活性石油焦对 OSPW 中 NAs 的吸附性能会有所降低。因此, 提升对 NAs 的吸附选择性也是石油焦材料改进的一个重要方向。吸附剂表面含氮官能团可以通过偶极-偶极相互作用、氢键和共价键提高对极性化合物的选择吸附性能, 因此, 通过氨化法或硝化法引入芳香胺、亚胺等含氮官能团, 可以进一步改善活性石油焦对特定 NAs 的吸附选择性<sup>[49]</sup>。

生物炭作为碳质原料热裂解的产物, 具有孔结构好、易进行表面改性、化学性质可控、稳定性强的优点, 可对 NAs 表现出较高的吸附性能。研究表明, 其主要通过表面脂肪族、芳香族结构与 NAs 之间的非极性相互作用(范德华力和  $\pi$ - $\pi$  堆积), 以及表面极性官能团(羰基、醇羟基、酚羟基等)与 NAs 间强化

的极性相互作用(氢键、离子-偶极和偶极-偶极)对废水中的有机酸类化合物进行吸附<sup>[45]</sup>。采用较高的热解温度、酸处理和表面改性等手段, 能够提高所得生物炭的比表面积和孔体积, 使之具备更好的孔道结构以及更加丰富的表面官能团, 从而提升生物炭对 NAs 的吸附容量和吸附速率, 同时也能获得更好的吸附选择性<sup>[45-46]</sup>。S. IRANMANESH 等<sup>[46]</sup>考察了不同热解温度下制备的麦秸生物炭对水中苯甲酸的吸附性能, 结果表明, 相对于 300 °C 热解, 700 °C 条件下热解制备的麦秸生物炭能将对苯甲酸的吸附容量提升 13%。R. SINGH 等<sup>[45]</sup>采用盐酸对稻草生物炭进行处理, 处理后生物炭表面的含氧官能团含量大大增加, BET 表面积由 18.45 m<sup>2</sup>/g 增加至 49.01 m<sup>2</sup>/g, 对苯甲酸的吸附容量从 0.66 mg/g 增至 8.661 7 mg/g。M. ARSHAD 等<sup>[27]</sup>采用多面体低聚倍半硅氧烷和针铁矿对羽毛角蛋白进行表面化学改性, 降低了羽毛角蛋白表面由于—S—S—存在导致的交联性, 减小了蛋白质-蛋白质之间相互作用, 释放了内部存在的官能团, 提高了表面反应活性; 改性后的羽毛角蛋白对 NAs 的吸附性能显著提升, 可以将 OSPW 中质量浓度为 101.8 mg/L 的 NAs 完全去除。

## 2.2.2 废水 pH 对吸附的影响

废水 pH 对 NAs 的存在状态和吸附剂表面电性等影响较大, 因此对吸附性能具有决定性的作用。一般来说, NAs 类化合物的电离常数( $pK_a$ )约为 5, 在低 pH 下, NAs 呈现质子化或以分子态存在, 在高 pH 下, NAs 以去质子化状态为主。当废水 pH 小于吸附剂等电点

pH( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )时,吸附剂表面带正电荷,当废水 pH 大于吸附剂  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  时,吸附剂表面带负电荷<sup>[42]</sup>。质子化的 NAs 容易与表面带负电荷的吸附剂相结合,去质子化的 NAs 更容易与表面带正电荷的吸附剂相结合。

活性炭和活性石油焦对 NAs 的吸附均表现出对废水 pH 的高度依赖。H. S. NIASAR 等<sup>[49]</sup>研究了经表面胺化改性的工业用活性炭和活性石油焦对 NAs 的处理效果,结果表明:在 pH=4 时,改性活性石油焦对 3 种模型 NAs(2-萘甲酸、2,2-二苯基乙酸和 1,4-环己烷二甲酸)的最大吸附容量范围在 200~776 mg/g,当 pH=8 时,最大吸附容量范围降至 45~360 mg/g;调节 OSPW 的 pH=3.5 时,改性活性炭对 OSPW 中 TOC 的去除率高达 99%,而在 pH=8 时,TOC 去除率降低了 50%;OSPW 的 pH 由 4 升至 8 时,改性活性石油焦和改性活性炭对 NAs 的最大吸附容量分别降低 62% 和 68%。OSPW 原水一般呈弱碱性,大部分的 NAs 呈现出去质子化,通过胺化改性可提升活性石油焦和活性炭的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ,使废水 pH 小于吸附剂  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ,增强对 NAs 的吸附性能<sup>[42,49]</sup>。R. SINGH 等<sup>[45]</sup>采用 HCl 对生物炭进行处理用于吸附去除 NAs 模型污染物苯甲酸,酸处理后的活性炭  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  低至 2.4,远低于 NAs 废水的 pH,在 pH=2 时,NAs 质子化,生物炭对苯甲酸的最大吸附容量达到 8.7 mg/g,而当 pH=8 时,NAs 去质子化,对苯甲酸的最大吸附容量降至 4.5 mg/g。

当废水中 NAs 以分子状态存在时,会表现出较强的疏水性。因此在低 pH 下,疏水性吸附剂更容易吸附分子态的 NAs,而在高 pH 下,NAs 主要以可溶性酸根离子状态存在,表现出亲水性,不利于疏水性吸附剂对其的吸附<sup>[48-49,51]</sup>。L. T. HENDGES 等<sup>[51]</sup>采用商业化疏水性吸附剂 L493(500 mg/L)和 MN202(500 mg/L)对水中初始质量浓度 500 mg/L 的环己甲酸进行去除,在 pH=4 时去除率可分别高达 80% 和 85%,而 pH=8 时的去除率分别降至 24% 和 32%。

### 2.2.3 NAs 分子结构对吸附的影响

NAs 的碳数、环数、分子质量、O 含量以及芳香结构等决定着其与吸附剂之间的各种作用,进而影响吸附去除效果。高碳数、高环数的 NAs 具有更高的疏水性,更容易被石油焦吸附。M. GAMAL EL-DIN 等<sup>[43,50]</sup>发现:相同条件下石油焦对真实 OSPW 中  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_x$  的去除率为 57.2%,而对  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_x$  的去除率则高达 95%<sup>[43]</sup>;对于相同碳数的 NAs,环数由 1 增至 4,吸附去除率增

加 34%;对于相同环数的 NAs,碳数由 11 增至 15,去除率增加 138%。高分子质量的  $\text{O}_x\text{-NAs}$  含有更多的一OH、双键和芳香环等吸电子基团,能够提高  $\text{O}_x\text{-NAs}$  的  $\text{pK}_a$  ( $\text{O}_2\text{-NAs} < \text{O}_3\text{-NAs} < \text{O}_4\text{-NAs}$ ),从而扩大吸附处理的适用 pH 范围<sup>[52]</sup>。NAs 的芳香环结构与吸附剂表面含氧、含氮官能团之间有  $\pi\text{-}\pi$  相互作用,相对于多环结构的 NAs,含稠环结构的 NAs 与含氧含氮官能团的  $\pi\text{-}\pi$  作用更强;活性炭和活性石油焦表面的  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}-$  等含氧含氮官能团较为丰富,对 1,4-环己烷二甲酸、2,2-二苯基乙酸和 2-萘甲酸的吸附性能依次提升<sup>[49]</sup>,但是,如果吸附剂的表面积和孔体积较小,大分子质量的 NAs 容易在孔道内堵塞,致使其对 NAs 的吸附能力随着 NAs 分子质量的增加而降低<sup>[46]</sup>。

## 3 环烷酸的转化去除技术

### 3.1 化学转化

化学转化可以作为污水处理系统的前处理技术,将 NAs 转化为低分子质量、低毒性、易生物降解的小分子有机物,再由生化处理单元完成矿化,也可以作为污水处理系统的深度处理技术,对 NAs 进行比较彻底的矿化,保障 NAs 外排浓度达到标准<sup>[53]</sup>。适用于石油石化废水中 NAs 的化学转化技术主要有臭氧氧化<sup>[32,50,54-55]</sup>、Fenton/类 Fenton 氧化<sup>[56-57]</sup>、电化学氧化以及光催化氧化等<sup>[6,58-63]</sup>。

#### 3.1.1 臭氧氧化

臭氧氧化技术在石油石化废水处理中的应用较广,其既可以直接矿化难降解有机污染物,也可以通过分子结构调控改善水体的可生化性<sup>[64-66]</sup>,常与生化处理、吸附等技术相结合用以提高对 NAs 的总去除率<sup>[67-69]</sup>。如图 3 所示,臭氧氧化对 NAs 的降解一般有赖于臭氧分子直接氧化和  $\cdot\text{OH}$  氧化的共同作用,因此具有一定选择性。在对 OSPW 的臭氧氧化处理中, $\text{O}_2\text{-NAs}$  类,高碳数、高环数、高不饱和度和含杂原子的 NAs 更容易被降解<sup>[32,50]</sup>,而  $\text{O}_x\text{-NAs}$  ( $x \geq 3$ ) 结构中包含的一OH 会抵抗  $\cdot\text{OH}$  等活性基团的攻击,因此降解效率不高,Yanyan ZHANG 等<sup>[48]</sup>的研究表明,臭氧氧化对  $\text{O}_2\text{-NAs}$  的降解率可以达到对  $\text{O}_x\text{-NAs}$  ( $x \geq 3$ ) 降解率的 4 倍,相对于低碳数、低环数的 NAs,臭氧氧化能将  $z=-16\sim-18$  的高碳数、高环数的 NAs 全部转化,NAs 的降解率随着碳数的增加而增加。

在臭氧氧化体系中,臭氧分子和活性基团优先

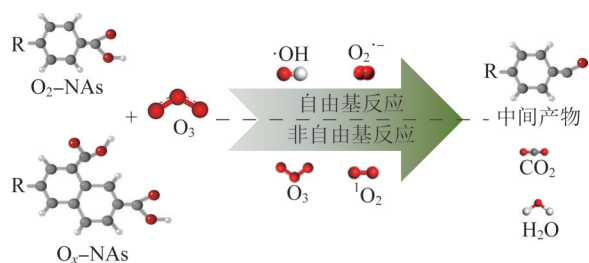


图3 O<sub>3</sub>氧化降解NAs的机理

Fig. 3 Mechanism of NAs degradation by O<sub>3</sub> oxidation

与高碳数、高不饱和度的NAs反应,形成具有较低环化程度和不饱和度的易降解NAs。因此,在生化处理前增设臭氧氧化预处理,可以协同提升对NAs的整体去除效果。如在两级生物滤池之间增加臭氧氧化单元后,能将O<sub>2</sub>-NAs和O<sub>x</sub>-NAs( $x \geq 3$ )的降解率分别由22.1%、2.0%提升至89.3%和34.0%<sup>[54]</sup>。类似规律也在很多“臭氧氧化-生物反应器”组合处理工艺体系中被报道<sup>[70]</sup>。在臭氧氧化-膜生物反应器(Membrane bioreactor, MBR)联合处理工艺中,臭氧氧化的主要作用是降解OSPW中含杂原子的NAs和高不饱和度、高碳数的O<sub>2</sub>-NAs,降低其急性生物毒性,残留的O<sub>x</sub>-NAs( $x \geq 3$ )和低不饱和度O<sub>2</sub>-NAs会在MBR中被去除<sup>[55]</sup>。

臭氧氧化预处理对NAs的分子结构调控效果显著,促进了MBR反硝化效果的提升并能延缓膜污染,但是臭氧氧化作为含NAs废水的深度处理手段还存在以下明显的不足:(1)臭氧对NAs的氧化降解更多的是使其分子结构改变,如将O<sub>2</sub>-NAs转变为易降解O<sub>x</sub>-NAs( $x \geq 3$ ),但是废水中的溶解性COD和TOC并没有明显降低;(2)臭氧用量大、反应速率慢、需要较长的停留时间和较大的反应器。究其原因,臭氧氧化体系以臭氧分子直接氧化机制为主,产生的高活性基团数量及其氧化强度不足,因此对NAs的降解速率和整体矿化效率都比较低。对此,通过在臭氧氧化体系引入催化剂,可以促进更高活性基团的产生,进一步显著提升NAs的降解速率和矿化效率。A. MESSELE S等<sup>[71]</sup>采用碳基材料催化臭氧氧化体系降解水中的1,3-金刚烷二甲酸,其降解反应速率常数是采用单独臭氧氧化体系的2.4倍,相同臭氧投加量和反应时间下,1,3-金刚烷二甲酸的去除率较采用单独臭氧氧化体系时增加了3倍。A. K. H. AL JIBOURI等<sup>[72]</sup>采用活性炭催化臭氧氧化体系处理OSPW中的NAs,OSPW的急性生物毒性降低

率和COD去除率均达到单独臭氧氧化处理时的4倍以上,可生化性是单独臭氧处理后的5倍;机理研究表明,活性炭使·OH浓度较单独臭氧体系增加了31%,臭氧消耗量减少了26.4%,·OH的氧化能力高于臭氧分子,提高了对NAs的矿化效果。

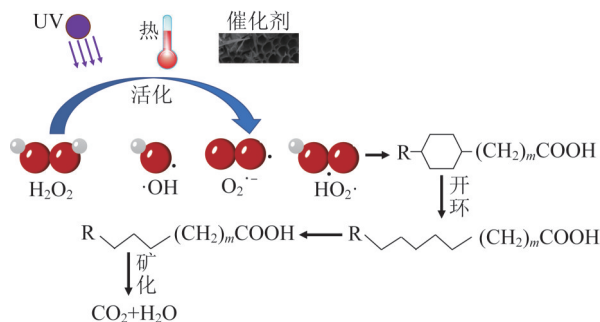
### 3.1.2 Fenton 氧化

在Fenton氧化体系(Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)中,通常认为由Fe<sup>2+</sup>催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生的·OH是主要的活性氧基团,其可将难降解有机污染物转化为小分子羧酸或矿化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,同时体系中Fe<sup>2+</sup>被氧化成Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup>的混凝作用可去除部分有机物;反应过程中,Fe<sup>3+</sup>可以被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>还原,实现Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的循环,而H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>被氧化为具有强氧化能力的O<sub>2</sub><sup>·-</sup>,同·OH一起参与到对水中有机污染物的降解和矿化中;此外,也有研究表明这一体系伴随着强氧化性高价铁(Fe(IV)和Fe(V))的产生。

为保障Fe<sup>3+</sup>还原为Fe<sup>2+</sup>的速率,从而提升H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的利用率和高活性物种的产率,Fenton氧化一般在低pH(约3~5)下进行。通常来说,在完成氧化处理后,需要将水体调整回中性,此操作投加药剂量大、成本高且会生成大量的赤泥副产物。对此,可通过引入Fe螯合剂降低pH对Fenton氧化体系应用的限制,如在Fenton氧化体系中添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸或氮川三乙酸作为螯合剂,可将中性条件下(pH=8)环己甲酸的降解率由5%分别提升至84%和92.59%<sup>[57]</sup>。

为获得更高的NAs去除率,如图4所示,研究人员利用紫外(Ultraviolet, UV)、热以及催化剂等手段,通过活化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>构成类Fenton氧化体系生成了更多和更丰富的高氧化活性物质<sup>[29,73]</sup>。Chengjin WANG等<sup>[56]</sup>在UV强度为950 mJ/cm<sup>2</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为2.0 mmol/L条件下,利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系去除了OSPW中42.4%难降解的O<sub>2</sub>-NAs,并将OSPW的急性生物毒性降低了30%。A. PINZÓN-ESPINOSA等<sup>[29]</sup>考察了四酰氨基大环铁配体/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对NAs的去除效果,结果表明,采用半间歇式工艺,在四酰氨基大环铁配体、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加质量浓度分别为100、40 mg/L时,体系对初始质量浓度均为50 mg/L的NAs模型污染物4-甲基环己烷甲酸和4-(4-叔丁基苯基)丁酸的去除率均高达90%~95%;采用该体系对哥伦比亚炼油厂炼油废水中的NAs进行处理,在取得较高去除率的同时,

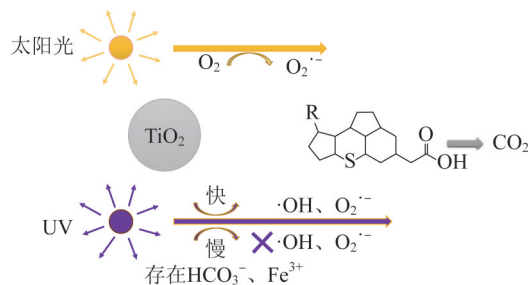
得到去除相关规律,即体系优先氧化  $O_2$ -NAs 和高环数 NAs,降解过程中  $O_2$ -NAs 向  $O_x$ -NAs ( $x \geq 3$ ) 的转化效率高,降解后 NAs 的环化程度降低,废水的急性生物毒性大幅降低。活性炭和生物炭等碳基材料表面具有丰富的官能团和金属氧化物,可以提供高密度和多样性的催化活性位点。P. DEVI 等<sup>[73]</sup>在 pH=7、 $H_2O_2$  投加浓度 7.5 mmol/L、生物炭投加质量浓度 1 g/L 条件下,利用麦秸生物炭/ $H_2O_2$  体系对初始质量浓度 100 mg/L 的 1-甲基-1-环己烷羧酸进行处理,反应 4 h 后 1-甲基-1-环己烷羧酸矿化率高达 99%,机理研究表明,在生物炭表面 Fe、Cu、Mn、Ni、Mo 和  $-OH$ 、 $-COOH$  等活性位点催化作用下,产生自由基  $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 、 $HO_2^{\cdot}$ ,协同完成了对 NAs 的氧化及矿化过程。

图 4 活化  $H_2O_2$  降解 NAsFig. 4 Degradation of NAs by activated  $H_2O_2$ 

### 3.1.3 光催化氧化

光催化技术能够直接利用太阳能产生  $h^+$ 、 $O_2^{\cdot -}$  和  $\cdot OH$  等高活性物种,条件温和,氧化性强,物耗与能耗低,碳足迹少,是碳中和时代极具竞争力的废水处理技术,已在酚类、环烷酸等石油石化废水特征污染物的降解(矿化)以及毒性削减等方面展示出应用潜力<sup>[74-75]</sup>。光催化过程既包括催化剂表面的多相催化反应,又涉及到对光的吸收以及光生电子-空穴的分离与传输等复杂过程,因此催化剂至关重要。污染物在催化剂表面被氧化要经过扩散、吸附、表面反应以及脱附等步骤,光催化剂对污染物的吸附直接影响其处理效率。 $TiO_2$  来源丰富,具有良好的抗光腐蚀性、化学稳定性和吸附性能,同时吸收紫外光性能强,禁带和导带之间的能隙大,光生电子的还原性和空穴的氧化性强,具有较高的光催化活性,因而被广泛应用于光催化体系,其在太阳光和 UV 照射下降解 NAs 的过程如图 5 所示。E. LSHTUK 等<sup>[59]</sup>评

估了  $TiO_2$ -太阳光体系去除 OSPW 中 AEO 的潜力,结果表明,在较低  $TiO_2$  质量浓度 (0.5 g/L) 和日照 14 h 条件下,OSPW 中初始质量浓度为 43.4 mg/L 的 NAs 被完全降解,急性生物毒性完全消失,TOC 去除率达到 45%; $O_2^{\cdot -}$  是这一体系的主要活性物种,其优先攻击多环或高不饱和度 NAs 直至其最终矿化。T. LESHUK 等<sup>[60]</sup>采用  $TiO_2$ -UV 体系去除 OSPW 中的 AEO,在紫外照射 5 h 条件下 NAs 的降解率已达到 90%。

图 5  $TiO_2$  在太阳光和紫外光照射条件下自由基生成和 NAs 降解示意图Fig. 5 Free radical generation and naphthenic acids degradation of  $TiO_2$  under sunlight and UV irradiation

紫外光在太阳光中占比仅 3%~5%,因此对于可见光催化体系的研究意义更为重大。 $TiO_2$  由于其带隙相对较宽,只对紫外光有响应,并不能充分利用太阳能,其应用受到一定限制。新型高效可见光催化剂的设计与开发是光催化领域重要的研究方向,如  $Bi_2WO_6$ -太阳光体系 4 h 内可将初始质量浓度 25 mg/L 的环己甲酸完全降解<sup>[76]</sup>,氧化石墨烯与  $Bi_2WO_6$  的复合产物能将  $Bi_2WO_6$  对罗丹明 B 的太阳光催化降解性能提升 1 倍<sup>[77]</sup>。

此外,通过对  $TiO_2$  进行改性、构建异质结、与半导体或新材料进行复合等设计,可以构建丰富的吸附和催化活性位点,获得更高的光吸收效率并促进光生电子-空穴的高效分离。如以碳点 (Carbon dots, CDs) 修饰  $TiO_2$  后  $TiO_2$ -太阳光体系的  $\cdot OH$  和  $O_2^{\cdot -}$  产率均显著提高,可将二甲苯氧庚酸的降解速率提升 2.3 倍<sup>[78]</sup>;  $TiO_2$ -UV 体系以  $O_2^{\cdot -}$  为主要活性物种,对单环低不饱和度 NAs 的降解效率较差,将石墨烯与  $TiO_2$  复合,不仅强化了体系对 NAs 的吸附,而且在 UV 照射下产生了更多的  $\cdot OH$  和  $h^+$ ,使得对单环低不饱和度 NAs 降解率高达 98%<sup>[6]</sup>;  $Ag_6Si_2O_7$  和  $TiO_2$  可形成 n-n 型异质结,在  $TiO_2/Ag_6Si_2O_7/CDs$ -可见光体系中,CDs 强化了  $Ag_6Si_2O_7$  与  $TiO_2$  形成的 n-n 型异质结对可见光的吸收能力,产生了更多的电子-空

穴对,明显促进了 $h^+$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 等活性物种的产生,从而显著提高了其光催化性能<sup>[79]</sup>;  $SiO_2$ 分子筛的 $Si-O$ 键与NAs中的一 $COOH$ 可通过氢键强化吸附作用,因此在 $SiO_2$ 分子筛- $TiO_2$ 复合材料体系中,NAs的降解和矿化也得到加强<sup>[80]</sup>。

另外,真实废水中存在的自由基促进剂和抑制剂对光催化过程也会造成正面或负面的影响,如OSPW中的 $NO_3^-$ 可以作为光敏剂在UV照射下产生 $\cdot OH$ 以及活性氮物种( $NO\cdot$ 、 $NO_2\cdot$ )促进NAs光解<sup>[81]</sup>,而 $Fe^{3+}$ 和 $HCO_3^-$ 是 $\cdot OH$ 的清除剂,会降低UV/ $TiO_2$ 体系对OSPW中NAs的降解效率<sup>[60,82]</sup>。

#### 3.1.4 过硫酸盐氧化

过硫酸盐,主要是过二硫酸盐(Persulfate, PS),可以被热、UV和催化剂等活化,产生 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 $HO_2\cdot$ 和 $^1O_2$ 等活性物种,提升对污染物的降解效率<sup>[83-84]</sup>。 $SO_4^{\cdot-}$ 是过硫酸盐氧化体系中的主要活性物种,其氧化性强,易溶于水溶液中,便于与水中的污染物接触并发生氧化,使污染物快速分解;此外, $SO_4^{\cdot-}$ 性质稳定,可适应的pH范围较广(pH=2~10),废水处理范围广;同时,过硫酸盐氧化体系中的 $SO_4^{\cdot-}$ 产量高,且不会因为挥发而导致浓度降低,半衰期达4 s左右,可以在较长的时间内降解有机污染物。活化过硫酸盐氧化体系对NAs的降解通常有多种高活性物种参与,且活性物种优先与高碳数、高环数、高不饱和度以及 $O_2$ -NAs类的NAs进行反应,如Zhi FANG等<sup>[25,85]</sup>采用UV/PS体系处理OSPW, $O_2$ -NAs的降解率约为 $O_3$ -NAs和 $O_4$ -NAs的2倍,且随着PS剂量的增加, $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 产率加大,对低碳数 $O_2$ -NAs的降解率被进一步提升,此外与UV/ $H_2O_2$ 和UV/氯体系相比,UV/PS体系对NAs的去除效果显著提高。

采用热活化或 $Fe^0$ 活化可以提升PS分解速率,在一定时间内产生更多的 $SO_4^{\cdot-}$ 来提高污染物降解率,P. DRZEWICZ等<sup>[86]</sup>的研究表明,单独PS体系在80℃下经2 h可以将OSPW中的NAs全部降解,而 $Fe^0$ 的投加能显著提高室温附近PS体系对OSPW中NAs的去除效率。

各种催化剂可在不同的活化机制下提升PS体系对NAs的降解率。Kangmeng ZHU等<sup>[87]</sup>将表面活性位点丰富的生物炭引入PS体系,可活化PS产生更多的 $SO_4^{\cdot-}$ ,在生物炭投加质量浓度0.5 g/L、PS浓度10

mmol/L条件下,反应60 min后体系对0.1 mmol/L的对氯苯氧异丁酸的降解率较单独PS体系提升近10倍,矿化率提升近6倍;Jingchun YAN等<sup>[88]</sup>利用磁铁矿中 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 的电子转移增强了PS的活化效应和 $Fe^{2+}$ 的再生反应,使磁铁矿/PS体系产生大量的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ ,在1.2 mmol/L PS和2.4 mmol/L磁铁矿下反应15 min就可将水中0.06 mmol/L的磺胺甲氧嘧啶全部降解;V. MATTHAIIOU等<sup>[89]</sup>利用赤泥/PS体系通过赤泥中溶出的 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 之间的氧化还原循环对PS进行活化产生 $SO_4^{\cdot-}$ ,在PS质量浓度为2 g/L条件下反应2 h后废水中0.8 mg/L的羟基苯甲酸酯被完全降解。

多种活化方式的耦合/组合也是提升PS体系降解性能的重要手段。采用热/PS/ $Fe^0$ 复合体系处理极难降解的单环NAs环己甲酸(50 mg/L),在温度80℃,PS和 $Fe^0$ 质量浓度分别为0.5、200 g/L条件下,反应2 h后环己甲酸的降解率即可达到90%,较PS/ $Fe^0$ 体系在温度20℃、反应时间6 d时对环己甲酸的降解率(45%)大幅提升<sup>[86]</sup>;UV/臭氧/PS复合体系能显著促进 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 的产生,在UV强度为4.3 mW/cm<sup>2</sup>, $O_3$ 流速为2.4 mg/min,PS浓度为0.4 mmol/L条件下,相对于UV/臭氧和UV/PS体系,对氯苯氧异丁酸(50 μmol/L)的降解速率可分别提高65.9%和86.0%<sup>[90]</sup>;将电化学氧化体系与PS相结合降解对氯苯氧异丁酸,体系氧化机制为 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 共同作用,相同条件下电化学/PS体系较单独电化学体系的对氯苯氧异丁酸降解率从66.2%提升至72.3%,再引入Fe-Cu催化剂,氯苯氧异丁酸的降解率可大幅提升至99.7%<sup>[91]</sup>。

#### 3.1.5 电化学氧化

电化学氧化过程无需添加化学试剂,可以避免引入新污染物,且随着电力成本的下降,其应用前景越来越好。电化学氧化包含阳极的直接氧化和间接氧化2个过程,阳极直接氧化是污染物和阳极之间直接进行电子转移,污染物失去电子,最终被氧化形成小分子化合物的反应,阳极间接氧化是水以及水中部分离子在阳极失电子或被氧化产生 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 $O_3$ 等强氧化性物质再去氧化降解污染物的反应过程<sup>[63,92]</sup>。在对污染物的电化学氧化过程中,直接氧化和间接氧化2个过程一般同时存在,且以间接氧化为主导反应<sup>[93]</sup>。基于阳极表面与所生成 $\cdot OH$ 之间相互作用的不同,阳极材料分为活性材料和非活

性材料2类。Pt、RuO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>和石墨等活性阳极材料的析氧电位低,产生的·OH化学吸附在阳极表面,无法在阳极表面以外区域进行反应,同时·OH可以在阳极表面反应生成价态更高的氧化物或者过氧化物,具有一定的选择性;硼掺杂金刚石和PbO<sub>2</sub>等非活性阳极材料的析氧电位高,产生的·OH主要物理吸附在阳极表面,·OH可以在阳极附近区域对污染物进行降解和矿化<sup>[94-95]</sup>。

石墨电极电化学氧化具有选择性,在对OSPW中的NAs进行处理时,会优先对高碳数、高支链化以及单环类的NAs进行降解,因此可明显改善OSPW的可生化性<sup>[62-63]</sup>。A. S. ABDALRHMAN等<sup>[96]</sup>在考察电氧化对真实油砂工艺水中有机物的降解效果时,发现石墨阳极电化学体系对OSPW中66.5 mg/L的NAs的降解率为56.3%,明显低于对24.4 mg/L的O<sub>2</sub>-NAs的降解率(74.6%),这是因为环数的增加会阻碍石墨电极以碳为中心的中间基团的形成,降低高环数NAs的反应活性<sup>[92]</sup>;该研究同时还对比了石墨和RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>2种阳极的性能,结果表明,相同条件下RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>钛涂层阳极体系对NAs的去除效果较石墨阳极体系更优,这是因为RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>钛涂层阳极在较高电流密度下稳定性好,产生的强氧化性物质更加丰富。

活性阳极材料虽然对NAs降解效果好,但对其矿化程度低,采用非活性阳极可使污染物在阳极附近区域降解矿化,显著提高污染物矿化程度。硼掺杂金刚石是高效的非活性阳极材料,N. DIBAN等<sup>[97]</sup>采用硼掺杂金刚石电化学氧化体系对模拟OSPW中初始质量浓度120 mg/L的NAs混合物进行处理,处理后其矿化度可达85%,废水急性生物毒性降低90%;机理研究表明,体系中·OH与NAs在电极表面和附近区域进行快速反应,同时溶液中的Cl<sup>-</sup>在间接氧化过程中生成活性氯物种加速NAs氧化。

在电化学阳极氧化过程中,溶液中的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可以和O<sub>2</sub>通过电化学作用产生活性氯物种、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等强氧化性物质,从而增强电化学氧化效果,其中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>通过阴极还原反应生成,其他强氧化性物质通过阳极氧化生成。活性氯物种是废水处理过程中主要的氧化性物质,Cl<sup>-</sup>在阳极上被直接氧化生成Cl<sub>2</sub>,Cl<sub>2</sub>从阳极扩散至水溶液中进一步反应生成HClO。HClO(1.49 eV)和Cl<sub>2</sub>(1.36 eV)比ClO<sup>-</sup>(0.89 eV)的氧化还原电位高,因此

在酸性条件中其氧化性能更优<sup>[98]</sup>。除活性氯物种以外,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup>和C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>均仅在非活性阳极材料上生成,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>则可在酸性和中性条件下利用阴极还原体系中的O<sub>2</sub>生成。

电化学氧化效率在很大程度上取决于污染物从水溶液到阳极表面的扩散速率或活性物质到污染物的传质速率,并且还存在阳极析氧、阴极析氢等副反应。针对传统二维电极的不足,三维电极可以增大电解槽面体比,提高传质速率和反应速率,提高电流效率,已逐渐成为电化学氧化处理NAs的研究热点之一。电化学氧化也可以与其他技术组合联用,利用协同效应提高对NAs的降解或矿化速率,降低处理成本<sup>[94-95]</sup>。

### 3.2 生物转化

生化法处理石油石化废水中NAs具有效率高、成本低、对环境影响小的特点,同时也能够较大限度地降低废水毒性<sup>[69,99-100]</sup>。生化处理可以实现NAs的最终降解,而不仅仅是对NAs的吸附分离<sup>[101-102]</sup>。移动床生物膜反应器(Moving-bed biofilm reactor, MBBR)<sup>[103]</sup>、生物滤池<sup>[57,104]</sup>、膜生物反应器(MBR)和序批式活性污泥法(Sequencing batch reactor, SBR)等对石油石化废水中NAs的去除均有效果<sup>[69,105]</sup>。Siqing YUE等<sup>[106]</sup>发现OSPW处理厂初始质量浓度为49.0 mg/L的NAs经SBR工艺处理后去除率达40%,废水急性生物毒性降低了73%。

生物处理优先降解等效双键(Double bond equivalents, DBE)值较低的NAs,而臭氧优先与DBE和碳数较高的NAs发生反应以降低其DBE和碳数,从而提高NAs的生物降解性,因此臭氧-MBR、臭氧-生物过滤、生物过滤-臭氧氧化-生物过滤等组合工艺都能明显提高对OSPW中O<sub>2</sub>-NAs和O<sub>x</sub>-NAs(x≥3)的去除效果<sup>[54,107-109]</sup>。Yijing SHI等<sup>[103]</sup>使用MBBR对OSPW进行处理,OSPW中酸萃取有机物和NAs的去除率分别为18.3%和34.8%,臭氧预处理后再用MBBR处理,对酸萃取有机物和NAs的去除率可提升至41%和78.8%,生化处理和臭氧氧化在降解NAs方面的互补优势明显。

活性污泥法对脂环族NAs和芳香族NAs的降解率高,对多环NAs和带较多支链NAs的降解率较差<sup>[110]</sup>;相对于夏季,活性污泥法在冬季运行对总NAs的去除率要下降约20%<sup>[111]</sup>。考虑到NAs组成的复杂性和生化处理的局限性,采用物化处理预先去除结构更复杂、分子质量更高的难降解NAs,再结

合生化去除易降解的NAs,预期对石油石化废水NAs的总体去除效果会更好。Beili WANG等<sup>[11]</sup>在调查河北某炼油污水处理厂时发现,物化处理对总NAs和芳香族NAs去除率分别达到 $(15\pm 16)\%$ 和 $(7.5\pm 24)\%$ ,结合后续活性污泥处理可将这两者的去除率提高至 $(65\pm 11)\%$ 和 $(86\pm 5)\%$ 。

#### 4 结论及展望

(1) 环烷酸(NAs)是石油石化行业伴生废水的典型特征污染物。NAs化学通式为 $C_nH_{2n+2}O_x$ ,包含 $O_2$ -NAs( $x=2$ )、 $O_x$ -NAs( $x\geq 3$ )以及含有N/S杂原子的NAs。NAs具有高毒性和难降解的特性, $O_2$ -NAs组分的毒性更强, $O_x$ -NAs( $x\geq 3$ )组分的毒性相对较低。NAs易残留在外排水体,对环境质量与人类健康潜在危害大,其强化分离与转化对于石油石化行业提升水污染防治水平非常重要。

(2) 混凝和吸附处理是分离NAs的有效手段。混凝效果与混凝剂类型、废水pH、NAs亲/疏水性以及电性等密切相关。混凝对废水中的 $O_2$ -NAs和 $O_x$ -NAs( $x\geq 3$ )都能有效去除,能显著降低废水急性生物毒性。在混凝剂水解产物和高浓度带电絮体的电性中和以及吸附作用下,电负性、疏水性较强的高环数 $O_x$ -NAs更易被去除,而低碳数、低分子质量和亲水性 $O_2$ -NAs的去除率相对较低。吸附处理效果与吸附剂结构特征以及表面电性、废水pH、NAs分子结构以及电离常数等密切相关。通过调节废水pH,以及对吸附剂表面、孔道结构、表面官能团以及吸附位点等进行改性以选择性提高吸附剂对特定NAs组分的去除性能,是吸附技术去除NAs的重要发展方向。

(3) 臭氧氧化、Fenton/类Fenton氧化、电化学氧化以及光催化氧化等AOPs转化去除NAs的效率已被充分验证。AOPs倾向于与 $O_2$ -NAs组分和高环数/高不饱和度NAs组分反应,将其降解成环化程度和不饱和度较低的低毒易降解NAs。通过活化/催化AOPs体系可产生更多高活性物种强化NAs的矿化,因此,利用多活化方式耦合/组合提高AOPs处理能力是化学转化去除NAs的主要研究方向。生化处理对NAs的去除率很难超过40%,利用混凝或AOPs前处理去除和调控高毒性NAs,可明显改善生化处理对NAs的去除效果。NAs的组分特征、分子结构以及降解特征决定了单项技术的局限性,采用混凝、AOPs、生化以及吸附等多种技术组合,按照NAs组分

和降解特征对其进行依次去除应是合理的处理方式。

(4) NAs是石油石化废水中数千类污染物中的一类,对于石油石化企业而言,仅针对NAs去除而设计或新建一套处理设施显然是不经济的,升级现有污水处理工艺加强NAs去除更具有工程可行性。如可在物化处理工段的气浮单元改进混凝剂投加,有效降低NAs浓度和急性生物毒性,保障生化处理工段曝气池或A/O池单元对NAs的整体去除效果;末端保障工段先在氧化单元对生化后残留NAs进行分子结构调控,再利用曝气生物滤池单元对其进行降解或矿化,最后利用吸附操作来保障NAs最终达标。此外,开发新型高效催化剂以增强AOPs对复杂水质背景成分的抵抗能力并选择性提高对特定NAs组分的去除性能,开发氧化-生化耦合工艺促进NAs降解矿化也是NAs去除技术的重点发展方向。

#### 参考文献

- [1] 张庆民. 石油和化学工业环保废水的处理工艺[J]. 化工管理, 2020(36): 149-150.  
ZHANG Qingmin. Treatment technology of environmental protection wastewater from petroleum and chemical industries[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(36): 149-150.
- [2] WU Chongchong, DE VISSCHER A, GATES I D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water[J]. Fuel, 2019, 253: 1229-1246.
- [3] YE Huangfan, LIU Baodong, WANG Qinghong, et al. Comprehensive chemical analysis and characterization of heavy oil electric desalting wastewaters in petroleum refineries[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138117.
- [4] SAMANIPOUR S, REID M J, RUNDBERGET J T, et al. Concentration and distribution of naphthenic acids in the produced water from offshore Norwegian north sea oilfields[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(5): 2707-2714.
- [5] PINZÓN-ESPINOSA A, KANDA R. Naphthenic acids are key contributors to toxicity of heavy oil refining effluents[J]. Science of the Total Environment, 2020, 729: 138119.
- [6] LIU Juncheng, WANG Lin, TANG Jingchun, et al. Photocatalytic degradation of commercially sourced naphthenic acids by  $TiO_2$ -graphene composite nanomaterial[J]. Chemosphere, 2016, 149: 328-335.
- [7] 梁文杰, 阙国和, 刘晨光. 石油化学[M]. 2版. 东营: 中国石油大学出版社, 2009: 48-53.  
LIANG Wenjie, QUE Guohe, LIU Chenguang. Petroleum Chemistry[M]. 2nd ed. Dongying: China University of Petroleum Press, 2009: 48-53.
- [8] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 519-520.  
XING Qiyi, PEI Weiwei, XU Ruiqiu, et al. Basic Organic Chemistry[M]. 4th ed. Beijing: Peking University Press, 2017: 519-520.
- [9] 张文勤, 郑艳, 马宁, 等. 有机化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出

- 版社, 2014: 415-416.
- ZHANG Wenqin, ZHENG Yan, MA Ning, et al. Organic Chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2014: 415-416.
- [10] KIRK R E, OTHMER D F, GRAYSON M, et al. Encyclopedia of chemical technology[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1980: 1017-1029.
- [11] HOLOWENKO F M, MACKINNON M D, FEDORAK P M. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Water Research, 2002, 36(11): 2843-2855.
- [12] BROWN L D, ULRICH A C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment [J]. Chemosphere, 2015, 127: 276-290.
- [13] ZAFAR F, PARK J, KIM C H, et al. Contributions of acidic-basic sites on hybridized FER@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for liquid-phase decarboxylation of naphthenic acids[J]. Fuel, 2021, 296: 120679.
- [14] 肖梓军, 郝日诗, 亓瑞倩, 等. 环烷酸降解技术研究进展[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2010, 33(2): 94-98.
- XIAO Zijun, HAO Rishi, QI Ruiqian, et al. Progresses of the degradation technology of naphthenic acids[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2010, 33(2): 94-98.
- [15] MESHREF M N A, IBRAHIM M D, HUANG Rongfu, et al. Fourier transform infrared spectroscopy as a surrogate tool for the quantification of naphthenic acids in oil sands process water and groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2020, 734: 139191.
- [16] KLEMZ A C, DAMAS M S P, GONZÁLEZ S Y G, et al. The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117123.
- [17] SCOTT A C, YOUNG R F, FEDORAK P M. Comparison of GC-MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples[J]. Chemosphere, 2008, 73(8): 1258-1264.
- [18] GUTIERREZ-VILLAGOMEZ J M, VÁZQUEZ-MARTÍNEZ J, RAMÍREZ-CHÁVEZ E, et al. Profiling low molecular weight organic compounds from naphthenic acids, acid extractable organic mixtures, and oil sands process-affected water by SPME-GC-EIMS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122186.
- [19] CLEMENTE J S, FEDORAK P M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids [J]. Chemosphere, 2005, 60(5): 585-600.
- [20] GREWER D M, YOUNG R F, WHITTAL R M, et al. Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured? [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(23): 5997-6010.
- [21] HUANG Rongfu, CHEN Yuan, MESHREF M N A, et al. Characterization and determination of naphthenic acids species in oil sands process-affected water and groundwater from oil sands development area of Alberta, Canada[J]. Water Research, 2018, 128: 129-137.
- [22] WANG Chengjin, HUANG Rongfu, KLAMERTH N, et al. Positive and negative electrospray ionization analyses of the organic fractions in raw and oxidized oil sands process-affected water[J]. Chemosphere, 2016, 165: 239-247.
- [23] HUANG Rongfu, MCPHEDRAN K N, GAMAL EL-DIN M. Ultra performance liquid chromatography ion mobility time-of-flight mass spectrometry characterization of naphthenic acids species from oil sands process-affected water [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11737-11745.
- [24] HUGHES S A, HUANG Rongfu, MAHAFFEY A, et al. Comparison of methods for determination of total oil sands-derived naphthenic acids in water samples[J]. Chemosphere, 2017, 187: 376-384.
- [25] FANG Zhi, HUANG Rongfu, CHELME-AYALA P, et al. Comparison of UV/Persulfate and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the removal of naphthenic acids and acute toxicity towards *Vibrio fischeri* from petroleum production process water[J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133686.
- [26] 杨敬一, 何萧, 蔡海军, 等. 凤城稠油中石油酸组成结构分析[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(2): 106-112.
- YANG Jingyi, HE Xiao, CAI Haijun, et al. Compositions and structures of petroleum acids in Fengcheng heavy crude [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2017, 48(2): 106-112.
- [27] ARSHAD M, KHOSA M A, SIDDIQUE T, et al. Modified biopolymers as sorbents for the removal of naphthenic acids from oil sands process affected water (OSPW) [J]. Chemosphere, 2016, 163: 334-341.
- [28] REICHERT M, BLUNT B, GABRUCH T, et al. Sensory and behavioral responses of a model fish to oil sands process-affected water with and without treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(12): 7128-7137.
- [29] PINZÓN-ESPINOSA A, COLLINS T J, KANDA R. Detoxification of oil refining effluents by oxidation of naphthenic acids using TAML catalysts[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147148.
- [30] WANG Nan, CHELME-AYALA P, PEREZ-ESTRADA L, et al. Impact of ozonation on naphthenic acids speciation and toxicity of oil sands process-affected water to *Vibrio fischeri* and mammalian immune system[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6518-6526.
- [31] LI Chao, FU Li, STAFFORD J, et al. The toxicity of oil sands process-affected water (OSPW): A critical review[J]. Science of the Total Environment, 2017, 601: 1785-1802.
- [32] MESHREF M N A, CHELME-AYALA P, GAMAL EL-DIN M. Fate and abundance of classical and heteroatomic naphthenic acid species after advanced oxidation processes: Insights and indicators of transformation and degradation[J]. Water Research, 2017, 125: 62-71.
- [33] MARENTETTE J R, FRANK R A, BARTLETT A J, et al. Toxicity of naphthenic acid fraction components extracted from fresh and aged oil sands process-affected waters, and commercial naphthenic acid mixtures, to fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos[J]. Aquatic Toxicology, 2015, 164: 108-117.
- [34] BARTLETT A J, FRANK R A, GILLIS P L, et al. Toxicity of naphthenic acids to invertebrates: Extracts from oil sands process-affected water versus commercial mixtures[J]. Environmental Pollution, 2017, 227: 271-279.
- [35] SAMANIPOUR S, HOOSHYARI M, BAZ-LOMBA J A, et al. The effect of extraction methodology on the recovery and distribution of naphthenic acids of oilfield produced water[J]. Science of the To-

- tal Environment, 2019, 652: 1416–1423.
- [36] HUANG Rongfu, MCPHEDRAN K N, SUN Nian, et al. Investigation of the impact of organic solvent type and solution pH on the extraction efficiency of naphthenic acids from oil sands process-affected water[J]. Chemosphere, 2016, 146: 472–477.
- [37] QIN Rui, LILLICO D, HOW Z T, et al. Separation of oil sands process water organics and inorganics and examination of their acute toxicity using standard in-vitro bioassays[J]. Science of the Total Environment, 2019, 695: 133532.
- [38] POURREZAEI P, DRZEWICZ P, WANG Yingnan, et al. The impact of metallic coagulants on the removal of organic compounds from oil sands process-affected water[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8452–8459.
- [39] YE Huangfan, CHEN Lin, KOU Yue, et al. Influences of coagulation pretreatment on the characteristics of crude oil electric desalting wastewaters[J]. Chemosphere, 2021, 264: 128531.
- [40] WAN Jing, CHAKRABORTY T, XU Chunbao, et al. Treatment train for tailings pond water using *Opuntia ficus-indica* as coagulant[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 448–455.
- [41] WANG Chengjin, ALPATOVA A, MCPHEDRAN K N, et al. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 160: 254–262.
- [42] NIASAR H S, DAS S, XU C, et al. Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water(OSPW) using carbon-based adsorbents[J]. Chemosphere, 2019, 214: 511–518.
- [43] ZUBOT W, MACKINNON M D, CHELME-AYALA P, et al. Petroleum coke adsorption as a water management option for oil sands process-affected water[J]. Science of the Total Environment, 2012, 427: 364–372.
- [44] IRANMANESH S, HARDING T, ABEDI J, et al. Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2014, 49(8): 913–922.
- [45] SINGH R, NAIK D V, DUTTA R K, et al. Biochars for the removal of naphthenic acids from water: A prospective approach towards remediation of petroleum refinery wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121986.
- [46] WU Lin, LI Binghua, LIU Mingzhu. Influence of aromatic structure and substitution of carboxyl groups of aromatic acids on their sorption to biochars[J]. Chemosphere, 2018, 210: 239–246.
- [47] BHUIYAN T I, TAK J K, SESSAREGO S, et al. Adsorption of acid-extractable organics from oil sands process-affected water onto biomass-based biochar: Metal content matters[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1337–1344.
- [48] AZAD F S, ABEDI J, IRANMANESH S. Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2013, 48(13): 1649–1654.
- [49] NIASAR H S, LI Hanning, KASANNENI T V R, et al. Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW)[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 293: 189–199.
- [50] GAMAL EL-DIN M, FU Hongjing, WANG Nan, et al. Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(23): 5119–5125.
- [51] HENDGES L T, COSTA T C, TEMOCHKO B, et al. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 145: 262–272.
- [52] HUANG Rongfu, SUN Nian, CHELME-AYALA P, et al. Fractionation of oil sands process-affected water using pH-dependent extractions: A study of dissociation constants for naphthenic acids species[J]. Chemosphere, 2015, 127: 291–296.
- [53] 张凯, 刘君成, 唐景春, 等. 高级氧化技术降解环烷酸的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(5): 429–433.
- ZHANG Kai, LIU Juncheng, TANG Jingchun, et al. Research progresses in degradation of naphthenic acids by advanced oxidation technology[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(5): 429–433.
- [54] ZHANG Lei, ZHANG Yanyan, GAMAL EL-DIN M. Integrated mild ozonation with biofiltration can effectively enhance the removal of naphthenic acids from hydrocarbon-contaminated water[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 678: 197–206.
- [55] ZHANG Yanyan, XUE Jinkai, LIU Yang, et al. Treatment of oil sands process-affected water using membrane bioreactor coupled with ozonation: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 485–497.
- [56] ZHANG Ying, KLAMERTH N, MESSELE S A, et al. Kinetics study on the degradation of a model naphthenic acid by ethylenediamine-*N, N'*-disuccinic acid-modified Fenton process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 371–378.
- [57] ZHANG Ying, KLAMERTH N, GAMAL EL-DIN M. Degradation of a model naphthenic acid by nitrilotriacetic acid-modified Fenton process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 292: 340–347.
- [58] WANG Chengjin, KLAMERTH N, MESSELE S A, et al. Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water(OSPW)[J]. Water Research, 2016, 100: 476–485.
- [59] LESHUK T, WONG T, LINLEY S, et al. Solar photocatalytic degradation of naphthenic acids in oil sands process-affected water[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1854–1861.
- [60] LESHUK T, DE OLIVEIRA LIVERA D, PERU K M, et al. Photocatalytic degradation kinetics of naphthenic acids in oil sands process-affected water: Multifactorial determination of significant factors[J]. Chemosphere, 2016, 165: 10–17.
- [61] SHU Zengquan, LI Chao, BELOSEVIC M, et al. Application of a solar UV/chlorine advanced oxidation process to oil sands process-affected water remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 9692–9701.

- [62] ABDALRHMAN A S, ZHANG Yanyan, ARSLAN M, et al. Low-current electro-oxidation enhanced the biodegradation of the recalcitrant naphthenic acids in oil sands process water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122807.
- [63] ABDALRHMAN A S, GANIYU S O, GAMAL EL-DIN M. Degradation kinetics and structure-reactivity relation of naphthenic acids during anodic oxidation on graphite electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 997-1007.
- [64] YU Guangfei, WANG Yuxian, CAO Hongbin, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 5931-5946.
- [65] HUANG Rongfu, QIN Rui, CHELME-AYALA P, et al. Assessment of ozonation reactivity of aromatic and oxidized naphthenic acids species separated using a silver-ion solid phase extraction method[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 313-320.
- [66] 孔涛, 任诺, 陈春茂, 等. 多金属氧化物催化臭氧氧化有机污染物的研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 1-18.
- KONG Tao, REN Nuo, CHEN Chunmao, et al. Research progress of catalytic ozonation of organic contaminants by poly-metallic oxides[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(7): 1-18.
- [67] ZHANG Lei, ZHANG Yanyan, GAMAL EL-DIN M. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process[J]. *Water Research*, 2018, 133: 310-318.
- [68] HUANG Chunkai, SHI Yijing, GAMAL EL-DIN M, et al. Optimization of ozonation combined with integrated fixed-film activated sludge (IFAS) in the treatment of oil sands process-affected water(OSPW)[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 112: 31-41.
- [69] ZHANG Yanyan, XUE Jinkai, LIU Yang, et al. The role of ozone pretreatment on optimization of membrane bioreactor for treatment of oil sands process-affected water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 470-477.
- [70] DONG Tao, ZHANG Yanyan, ISLAM M S, et al. The impact of various ozone pretreatment doses on the performance of endogenous microbial communities for the remediation of oil sands process-affected water[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 100: 17-28.
- [71] MESSELE S A, CHELME-AYALA P, GAMAL EL-DIN M. Catalytic ozonation of naphthenic acids in the presence of carbon-based metal-free catalysts: Performance and kinetic study[J]. *Catalysis Today*, 2021, 361: 102-108.
- [72] AL JIBOURI A K H, WU Jiangning, UPRETI S R. Heterogeneous catalytic ozonation of naphthenic acids in water[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 97(1): 67-73.
- [73] DEVI P, DALAI A K, CHAURASIA S P. Activity and stability of biochar in hydrogen peroxide based oxidation system for degradation of naphthenic acid[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125007.
- [74] QIU Lu, LI Hanliang, DAI Fangwei, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of benzene compounds on acidic F-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125698.
- [75] CHEN Ruimin, LI Jieyuan, SHENG Jianping, et al. Unveiling the unconventional roles of methyl number on the ring-opening barrier in photocatalytic decomposition of benzene, toluene and *o*-xylene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119318.
- [76] MENG Lingjun, HOW Z T, GANIYU S O, et al. Solar photocatalytic treatment of model and real oil sands process water naphthenic acids by bismuth tungstate: Effect of catalyst morphology and cations on the degradation kinetics and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125396.
- [77] DONG Shuying, DING Xuhui, GUO Teng, et al. Self-assembled hollow sphere shaped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/rGO composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 778-789.
- [78] CHEN Ping, WANG Fengliang, CHEN Zhifeng, et al. Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO<sub>2</sub>/carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 250-259.
- [79] FEIZPOOR S, HABIBI-YANGJEH A, SEIFZADEH D, et al. Combining carbon dots and Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles with TiO<sub>2</sub>: Visible-light-driven photocatalysts with efficient performance for removal of pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 116928.
- [80] KALEBAILA K, FAIRBRIDGE C. UV photocatalytic degradation of commercial naphthenic acid using TiO<sub>2</sub>-zeolite composites[J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2014, 6(12): 1198-1206.
- [81] QIN Rui, HOW Z T, GAMAL EL-DIN M. Photodegradation of naphthenic acids induced by natural photosensitizer in oil sands process water[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114913.
- [82] MISHRA S, MEDA V, DALAI A K, et al. Photocatalysis of naphthenic acids in water[J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2010, 2(7): 644-650.
- [83] 王磊, 成先雄, 连军锋, 等. 表面改性控制碳活化过硫酸盐研究进展[J]. *石油化工*, 2020, 49(7): 722-728.
- WANG Lei, CHENG Xianxiong, LIAN Junfeng, et al. Progress in research on surface modification control of carbon activated persulfate[J]. *Petrochemical Technology*, 2020, 49(7): 722-728.
- [84] 张昊楠, 唐海, 沙俊鹏, 等. 热辅助 CuO/ZSM-5 活化过硫酸盐降解苯酚废水研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 186-189.
- ZHANG Haonan, TANG Hai, SHA Junpeng, et al. Research on degradation of phenol wastewater used CuO/ZSM-5 activated persulfate assisted by thermo process[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(3): 186-189.
- [85] FANG Zhi, HUANG Rongfu, HOW Z T, et al. Molecular transformation of dissolved organic matter in process water from oil and gas operation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/chlorine, and UV/persulfate processes[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 730: 139072.
- [86] DRZEWICZ P, PEREZ-ESTRADA L, ALPATOVA A, et al. Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8984-8991.
- [87] ZHU Kangmeng, WANG Xisong, GENG Mengzi, et al. Catalytic oxidation of clofibric acid by peroxydisulfate activated with wood-based

- biochar: Effect of biochar pyrolysis temperature, performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 1253-1263.
- [88] YAN Jingchun, LEI Min, ZHU Lihua, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1398-1404.
- [89] MATTHAIU V, FRONTISTIS Z, PETALA A, et al. Utilization of raw red mud as a source of iron activating the persulfate oxidation of paraben[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 119: 311-319.
- [90] QIN Wenlei, LIN Zhuang, DONG Huiyu, et al. Kinetic and mechanistic insights into the abatement of clofibric acid by integrated UV/ozone/peroxydisulfate process: A modeling and theoretical study[J]. Water Research, 2020, 186: 116336.
- [91] LIN Heng, ZHONG Xin, CIOTONEA C, et al. Efficient degradation of clofibric acid by electro-enhanced peroxydisulfate activation with Fe-Cu/SBA-15 catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 1-10.
- [92] ABDALRHMAN A S, ZHANG Yanyan, GAMAL EL-DIN M. Electro-oxidation by graphite anode for naphthenic acids degradation, biodegradability enhancement and toxicity reduction[J]. Science of the Total Environment, 2019, 671: 270-279.
- [93] 杨鹤云, 郑兴. 高级氧化法降解有机污染物的应用及研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(12): 13-18.
- YANG Heyun, ZHENG Xing. Application and research progress of advanced oxidation process for degradation of organic pollutants[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(12): 13-18.
- [94] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 217-261.
- [95] 刘浩, 陈勇, 刘晓东, 等. 电化学氧化法处理工业废水现状研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(5): 100-102.
- LIU Hao, CHEN Yong, LIU Xiaodong, et al. Advances in the treatment of industrial wastewater by electrochemical oxidation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(5): 100-102.
- [96] ABDALRHMAN A S, GAMAL EL-DIN M. Degradation of organics in real oil sands process water by electro-oxidation using graphite and dimensionally stable anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124406.
- [97] DIBAN N, URTIAGA A. Electrochemical mineralization and detoxification of naphthenic acids on boron-doped diamond anodes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(35): 34922-34929.
- [98] LI Chenxuan, CHEN Changbin, WANG Yunjie, et al. Insights on the pH-dependent roles of peroxymonosulfate and chlorine ions in phenol oxidative transformation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 570-575.
- [99] PAULSEN J M, GIEG L M. Biodegradation of 1-adamantanecarboxylic acid by algal-bacterial microbial communities derived from oil sands tailings ponds[J]. Algal Research, 2019, 41: 101528.
- [100] SCOTT A C, ZUBOT W, DAVIS C W, et al. Bioaccumulation potential of naphthenic acids and other ionizable dissolved organics in oil sands process water (OSPW): A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 712: 134558.
- [101] AHER A, PAPP J, COLBURN A, et al. Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 573-583.
- [102] 刘庆龙, 唐景春. 环烷酸的生物降解技术[J]. 中国科技论文, 2013, 8(12): 1197-1203.
- LIU Qinglong, TANG Jingchun. Biodegradation technology of naphthenic acids[J]. China Sciencepaper, 2013, 8(12): 1197-1203.
- [103] SHI Yijing, HUANG Chunkai, 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.
- [104] ZHANG Lei, ZHANG Yanyan, PATTERSON J, et al. Biofiltration of oil sands process water in fixed-bed biofilm reactors shapes microbial community structure for enhanced degradation of naphthenic acids[J]. Science of the Total Environment, 2020, 718: 137028.
- [105] XUE Jinkai, ZHANG Yanyan, LIU Yang, et al. Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using a membrane bioreactor with a submerged flat-sheet ceramic microfiltration membrane[J]. Water Research, 2016, 88: 1-11.
- [106] YUE Siqing, RAMSAY B A, WANG Jiaxi, et al. Biodegradation and detoxification of naphthenic acids in oil sands process affected waters[J]. Science of the Total Environment, 2016, 572: 273-279.
- [107] QUINLAN P J, TAM K C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 696-714.
- [108] ZHANG Yanyan, MCPHEDRAN K N, GAMAL EL-DIN M. Pseudomonads biodegradation of aromatic compounds in oil sands process-affected water[J]. Science of the Total Environment, 2015, 521: 59-67.
- [109] HUANG Chunkai, SHI Yijing, XUE Jinkai, et al. Comparison of biomass from integrated fixed-film activated sludge (IFAS), moving bed biofilm reactor (MBBR) and membrane bioreactor (MBR) treating recalcitrant organics: Importance of attached biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326: 120-129.
- [110] HAN Xiumei, SCOTT A C, FEDORAK P M, et al. Influence of molecular structure on the biodegradability of naphthenic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 1290-1295.
- [111] WANG Beili, WAN Yi, GAO Yingxin, et al. Occurrences and behaviors of naphthenic acids in a petroleum refinery wastewater treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9): 5796-5804.
- [作者简介] 王庆宏(1984—), 博士, 副教授. E-mail: wangqhqh@163.com. 通讯作者: 李琢宇, 博士后. E-mail: Lizyhit@163.com.
- [收稿日期] 2023-02-18(修改稿)