



活性炭预涂动态膜处理船舶含油废水过程中溶解性有机物的分子组成特征

周毅[✉], 黄武林, 谭冠新, 陈敏, 陈嘉, 林明富, 张晓霞

广州净海油污水工程有限公司, 广州 511436

摘要 动态膜技术以其高效、低成本等优点, 在船舶含油废水深度处理领域展现出重要的应用潜力。然而船舶含油废水中有机物组成极其复杂, 其在动态膜处理过程中的分子特征及变化尚需进一步研究。采用超高分辨质谱研究船舶含油废水中溶解性有机物 (DOM) 在动态膜过滤过程处理不同时间的分子组成特征。结果表明, 船舶含油废水经动态膜处理前有超过 2 200 种 DOM 分子式, 其主要由 CHOS、CHONP 等含杂原子类物质组成。动态膜处理过程中, 前 10 min 由于活性炭的较强的吸附能力, 对大部分有机物显示出良好的去除率, 废水的 COD 和 DOC 去除率均在 80% 以上, 此阶段对大分子质量、不饱和氧化性 DOM 去除效果较好。随后活性炭吸附能力下降, 动态膜对 COD 和 DOC 的去除率逐渐衰减, 60 min 时均下降至 50% 左右。60 min 后船舶含油废水中 DOM 的分子组成未观察到明显变化。本研究揭示了船舶含油废水在动态膜处理过程中 DOM 分子层面的组成和变化特征, 为动态膜技术高效处理难去除船舶含油废水提供一定的工艺参考。

关键词 动态膜; 船舶含油废水; 溶解性有机物; 超高分辨质谱

海上船舶运输业已成为全球化趋势下的主要运载方式。船舶, 特别是原油运输船在航运过程中会产生大量的含油废水, 包括舱底水、压载水以及机械清洗时产生的洗舱水等^[1]。此类含油废水成分复杂多样, 具有含盐量高、有机物浓度高、水质水量变化大等特点^[2]。船舶含油废水是一种典型的难去除废水, 传统的处理工艺均具有一定的局限性。如物理分离法无法完全分离含油污水中的乳化油^[3], 此类废水的可生化性较差导致生物法的适应性较差^[4], 电化学法则需要消耗大量的能量, 运行成本高^[3]。因此, 亟需开发便捷高效的船舶含油废水处理工艺。

动态膜技术是一种利用在过滤初期形成的相对致密的滤饼层对污染物截留的膜分离过程。其在高效去除污染物的同时, 又具有设备简单、清洗方便、能耗低等优点, 近年来在多种含油废水处理工艺中得到推广与应用^[5-7]。如利用动态膜过程处理炼油废水、油污海水或水包油乳液, 对浊度的去除率均可达 98% 以上^[7-9]。动态膜技术作为一项高效率、低成本的水处理工艺, 有望在船舶含油废水深度处理中发挥重要作用。活性炭是一种孔隙结构丰富、比表面积大的优良吸附剂, 已被广泛应用于水处理领域。活性炭预涂动态膜, 作为一种高效、低成本的动态膜具有一定的实际应用前景^[10-13]。

溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 作为船舶含油废水中的主要污染物组分, 其成分十分复杂, 且不同组分之间可能存在相互作用, 是影响工艺处理效率的一个重要原因。目前常采用溶解性有机碳 (DOC)、化学需氧量 (COD) 和特定波长 254 nm 处的吸光度 (UV₂₅₄) 等来表征 DOM 的组成^[14-15]。然而这些指标在提供 DOM 成分等方面的信息能力有限。近年来, 随着超高分辨质谱技术的发展, 静电场轨道阱质谱 (Orbitrap MS) 和傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS) 被广泛用来获得复杂组分中溶解性有机物的分子组成信息^[16-18], 有助于从更深的层面揭示 DOM 组成特征对处理工艺效率的影响。

基于此, 本研究对活性炭预涂动态膜过程对船舶含油废水不同组分的分离过程和机制进行剖析。在对含油废水总体成分评估的基础上, 采用超高分辨质谱 Orbitrap MS 深入分析活性炭预涂动态膜过程处理前后船舶含油废水中 DOM 的分子组成特征, 通过识别处理过程中去除部分、透过部分和截留部分 DOM 的分子组

收稿日期: 2023-10-17; 录用日期: 2023-12-22

第一作者: 周毅 (1970—), 男, 学士, 工程师, 13501542811@163.com; ✉通信作者

成差异,揭示不同操作时间时动态膜反应器处理船舶含油废水中 DOM 的去除规律,以期为船舶含油废水动态膜处理工艺的高效运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究中船舶含油废水样品采集自广州某油污水处理厂的经前端“隔油+气浮+生化池+生物膜反应器”处理后出水,其中各部分工艺出水水质如表 1 所示。

经前端处理后,出水再经如图 1 所示的活性炭预涂动态膜反应器进一步处理。该动态膜反应器主要由电脑和自控系统、膜组件、流量计、压力计、控制阀门等组成。其中,预涂材料为上海麦克林生化公司的颗粒活性炭(PAC)(300 g, 200 目),其干燥失重为 0~15%,容重为 $497 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,比表面积为 $595.462 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔隙半径为 $2.56\times 10^{-9} \text{ m}$,室温下在水中的平均 Zeta 电位为 $(-34.4\pm 0.6) \text{ mV}$,颗粒的平均尺寸为 $(4.31\pm 0.055)\sim(74.9\pm 0.481) \mu\text{m}$,标准偏差为 0.002 35~0.481。在本研究中,用 $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量预涂 90 s 形成厚度在 500~1 500 μm 范围内的动态膜,工作压力为 20~150 kPa。综合不同文献取样时间间隔及反应器运行情况^[11,19-20],我们在动态膜过滤过程中分别取 0、10、30、60、120 和 180 min 时出水水样,所有水样测试前通过 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤,随后保存在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内。

表 1 船舶含油废水前端处理工艺出水水质参数

Table 1 Effluent water quality parameters of the front-end treatment process of marine oily wastewater

出水参数	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	含油率	SS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
隔油沉淀分离池	$\leq 2\ 500$	$\leq 1\%$		
气浮一体化装置	$\leq 1\ 500$	$\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 50	≤ 30
生化池	≤ 500			
生物膜反应器	≤ 200			

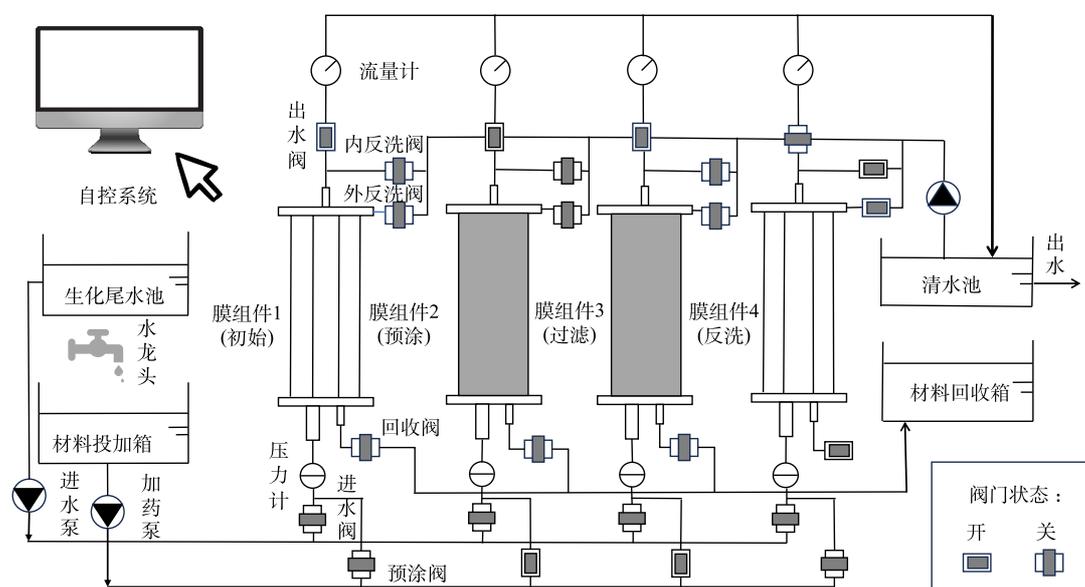


图 1 活性炭预涂动态膜反应器装置图

Fig. 1 Diagram of activated carbon pre-coated dynamic membrane reactor system

1.2 常规水质参数分析方法

船舶含油废水的 pH 采用美国奥豪斯 Stater3 100 pH 计测定;溶解性有机碳(DOC)采用日本岛津 TOC-LCPH 总有机碳测定仪测定;化学需氧量(COD)、硝态氮(NO_3^- -N)、亚硝态氮(NO_2^- -N)、氨氮(NH_3 -N)采用连华科技有限公司 5B-3A 型多水质参数快速测定仪测定;氯离子(Cl^-)和硫酸根离子(SO_4^{2-})质量浓度采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的离子色谱仪测定;UV₂₅₄ 以水样在 254 nm 处的吸收值表示,用上海美谱达 UV-1 800 型紫外可见分光光度计测定。

1.3 DOM 提取方法

利用萃取柱将预处理后过滤液中 DOM 提取至纯水中。首先将玻璃纤维膜预处理后的过滤液用盐酸 (32%, 分析纯) 调节至 pH 为 2, 以提高有机酸和酚类的萃取效率^[21]。萃取柱 (Bond Elut PPL 树脂, Agilent) 预先用不少于 6 mL 的甲醇活化。活化后, 利用真空泵将样品通过柱体并控制流速在 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下。随后依次利用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和氮气冲洗/吹扫萃取柱以去除盐分并干燥。再使用 1 个萃取柱体积的甲醇洗脱样品, 并用氮气浓缩直至完全干燥, 最终再使用 10 mL 超纯水重新溶解获得 DOM 测试样品。空白样品为超纯水通过萃取柱, 其他处理程序不变。

1.4 Orbitrap MS 分析方法

所有 DOM 样品均采用 Thermo Fisher Scientific Q Exactive Orbitrap 质谱仪进行分析, 样品以 $20 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率直接注入负离子模式的电喷雾电离源中, 喷雾电压为 -2.00 kV, 分辨率为 140 000, 全扫描范围为 100~1 500。样品中 DOM 分子式 (C_cH_hO_oN_nS_s) 由信噪比大于 5 的信号峰确定, 并结合 MATLAB 软件的复合识别算法匹配分子式, 且分子式限制在 $\text{C}_{1-50}\text{H}_{1-120}\text{O}_{1-50}\text{N}_{0-5}\text{S}_{0-3}\text{P}_{0-2}$ 的组合范围内。

获得含油废水浓缩液中 DOM 的分子式后, 可按照分子元素类型将其分为 CHO、CHON、CHOP、CHOS、CHONP、CHONS、CHOSP 类有机物; 根据样品中各分子式的相对强度来计算 DOM 化学性质的指标, 如氢碳比 (H/C)、氧碳比 (O/C)、等价双键当量 (double bond equivalent, DBE)、修正芳香指数 (modified aromaticity index, AI_{mod}) 和碳的名义氧化程度 (nominal oxidation state of carbon, NOSC), 计算公式如式 (1)~(8) 所示。

$$X/C_{\text{wa}} = \sum(X/C_i M_i); X = n_{\text{H}}, n_{\text{O}} \quad (1)$$

$$a = 1/2 \times (2n_{\text{C}} + n_{\text{N}} - n_{\text{H}} + 2) \quad (2)$$

$$a_{\text{wa}} = \sum(a_i M_i) \quad (3)$$

$$b = (1 + n_{\text{C}} - 0.5n_{\text{O}} - n_{\text{S}} - 0.5n_{\text{H}} - 0.5n_{\text{N}}) / (n_{\text{C}} - 0.5n_{\text{O}} - n_{\text{S}} - n_{\text{N}}) \quad (4)$$

$$b_{\text{wa}} = \sum(b_i M_i) \quad (5)$$

$$c = 4 - (4n_{\text{C}} + n_{\text{H}} - 3n_{\text{N}} - 2n_{\text{O}} + 5n_{\text{P}} - 2n_{\text{S}}) / n_{\text{C}} \quad (6)$$

$$c_{\text{wa}} = \sum(c_i M_i) \quad (7)$$

$$M_i = I_i / \sum I_i \quad (8)$$

式中: a 、 b 、 c 分别为等价双键当量 (DBE)、修正芳香指数 (AI_{mod})、碳的名义氧化程度 (NOSC) 的计算公式, a_{wa} 、 b_{wa} 、 c_{wa} 分别为 a 、 b 、 c 的加权计算公式; n_{C} 、 n_{H} 、 n_{O} 、 n_{N} 、 n_{S} 、 n_{P} 分别为每个分子式中碳、氢、氧、氮、硫、磷原子的化学计量数。相对幅度 (M_i) 的计算方法是将峰值幅度 (I_i) 除以总峰值每个样本的大小。

2 结果与讨论

2.1 动态膜对船舶含油废水中有机物的处理效果

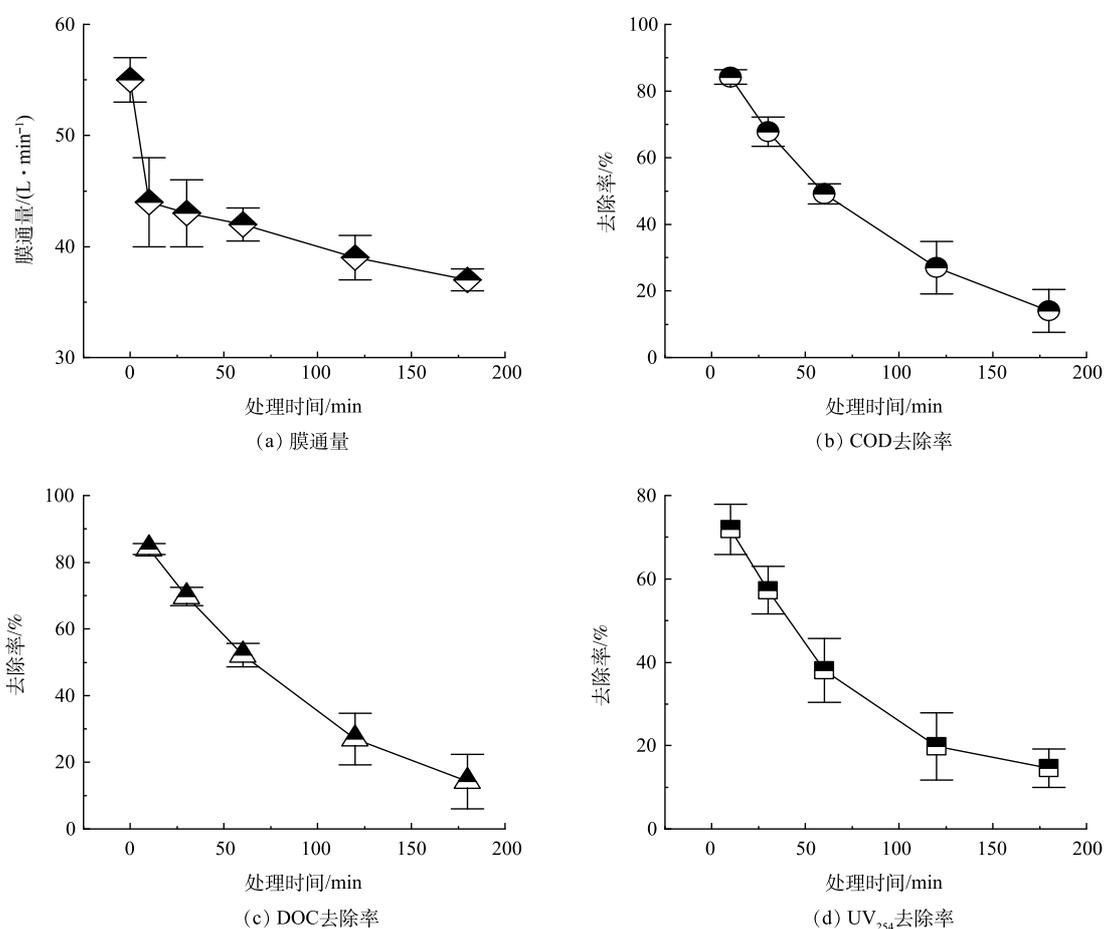
首先, 通过常规水质指标 (表 2) 可以获取经前端处理后船舶含油废水中有机物的相关信息。其中, COD 和 DOC 通常被用来代表有机物的质量浓度^[17]; UV_{254} 表示在 254 nm 下的吸光度, 可以反应船舶含油废水中含有碳碳双键和碳氧双键的芳香性有机物及水中存在的腐殖质类大分子质量有机物的相对含量^[22-23]。从 COD、DOC 及 UV_{254} 的值可以看出, 船舶含油废水在经动态膜反应器处理之前, 具有相对较高的有机物质量浓度和相对含量较高的芳香性有机物。对船舶含油废水经动态膜反应器过滤过程处理不同时间后 COD、DOC 和 UV_{254} 的去除率进行分析, 可以评估动态膜对船舶含油废水中有机物的处理效果。

如图 2 所示, 动态膜反应器的通量逐渐衰减, 且初期衰减现象较为显著, 30 min 后通量变化逐渐平缓。主要是由于初期活性炭预涂膜对水样中污染物的吸附和截留效果明显, 导致污染物去除率较高。随处理时间延长, 污染物逐渐在膜表面堆积, 会显著增加膜的阻力致使运行通量下降。同时由于活性炭吸附逐渐趋于饱

表 2 船舶含油废水水质参数

Table 2 Characteristics of marine oily wastewater

处理时间/min	pH	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ⁻ / (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	DOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄
0	(8.29±0.03)	(3 314.25±211.05)	(0.37±0.02)	(8.19±0.17)	(1 053.09±21.19)	(1.95±0.10)	(165.41±8.59)	(207.72±3.13)	(1.92±0.16)
10	(8.32±0.05)	(2 869.75±125.58)	(0.02±0.02)	(7.84±0.08)	(1 281.96±128.13)	(0.41±0.02)	(26.14±2.34)	(33.27±3.00)	(0.54±0.08)
30	(8.27±0.08)	(2 140.74±103.97)	(0.05±0.00)	(7.34±0.29)	(1 191.74±96.03)	(0.86±0.03)	(53.24±4.80)	(62.81±4.80)	(0.82±0.05)
60	(8.34±0.04)	(3 242.96±129.67)	(0.17±0.01)	(8.02±0.52)	(1 232.17±28.56)	(1.34±0.11)	(84.13±0.96)	(99.34±8.88)	(1.19±0.06)
120	(8.38±0.06)	(3 056.25±269.38)	(0.29±0.01)	(7.69±0.36)	(1 024.42±2.38)	(1.59±0.05)	(120.79±7.34)	(151.63±14.07)	(1.54±0.04)
180	(8.28±0.07)	(2 970.43±215.59)	(0.34±0.02)	(8.23±0.12)	(1 209.35±88.12)	(1.78±0.08)	(142.28±3.80)	(178.17±14.70)	(1.64±0.04)

图 2 活性炭预涂动态膜反应器过滤过程膜通量随时间的变化及对船舶含油废水 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 的去除效率Fig. 2 Changes in flux with time and the removal efficiencies of COD, DOC, and UV₂₅₄ of marine oily wastewater during the filtration processes of activated carbon pre-coated dynamic membrane

和, 对污染物的吸附能力下降, 污染物的去除率逐渐降低。在处理 10 min 时, 动态膜对船舶含油废水的 COD、DOC 和 UV₂₅₄ 去除率最高, 分别达 84.20%、83.98% 和 71.88%。说明活性炭预涂动态膜反应器处理初期, 对废水样品中的有机物尤其是大分子有机物和芳香性有机物具有较好的去除效果, 主要是由于具有多孔结构和巨大的比表面积活性炭能有效吸附与截留水体中各种天然/合成的有机物及芳香族类化合物等^[11,23-24]。然而随着处理时间的增加, 动态膜对有机物的去除效率逐渐下降, 其中在 0~60 min 时, 下降速率最快, 60~180 min 时, 下降速率有所减缓, 到 180 min 时, COD、DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别仅为 3.98%、

14.22% 和 14.58%。在这个过程中，活性炭优先吸附大分子芳香性有机物，填充在内部孔道，滤饼变得更加紧密的同时，活性炭逐渐吸附饱和，膜的物理截留作用逐渐变弱，部分大分子有机物穿过滤饼层堵塞膜孔，导致跨膜压差增大直到稳定^[19]，膜通量持续降低直到稳定，有机物沉积附着到滤饼层的作用力与滤饼层对有机物的阻力逐渐相等，滤饼层上不再有有机物附着^[25]，所以有机物去除效果先下降较快后缓慢下降。

2.2 动态膜处理船舶含油废水中 DOM 的分子组成特征及变化

为进一步研究船舶含油废水中 DOM(简称“含油废水 DOM”)在动态膜反应器过滤过程处理不同时间下的分子组成特征及变化，采用 Orbitrap MS 获取其处理前后的分子信息，从分子强度加权平均值参数、分子数量及结构组成以及去除、透过和截留部分 DOM 等方面进行分析。

图 3 反映了含油废水 DOM 在动态膜反应器处理不同时间后 DOM 分子整体性质的变化情况。含油废水 DOM 初始时具有相对较高的质荷比 (m/z_{wa} , 300.89)、氢碳比 (H/C_{wa} , 1.55) 与较低的氧碳比 (O/C_{wa} , 0.42)，这表明含油废水 DOM 在初始时由较多的大分子质量、饱和且更少的含氧化合物组成^[18,26]。在经过动态膜反应器处理 10 min 后，含油废水 DOM 的 m/z_{wa} 达到最小值，随后逐渐增大，处理 120 min 和 180 min 时，其 m/z_{wa} 大于初始值。动态膜反应器处理初期，活性炭对大分子质量的含油废水 DOM(如高分子质量的 5~6 环多环芳烃、腐殖类物质和蛋白质等^[10,23,27]) 吸附效果显著。随着处理时间的增加，膜吸附能力下降，更多的大分子质量 DOM 可透过膜，使得渗透液中 m/z_{wa} 增加。

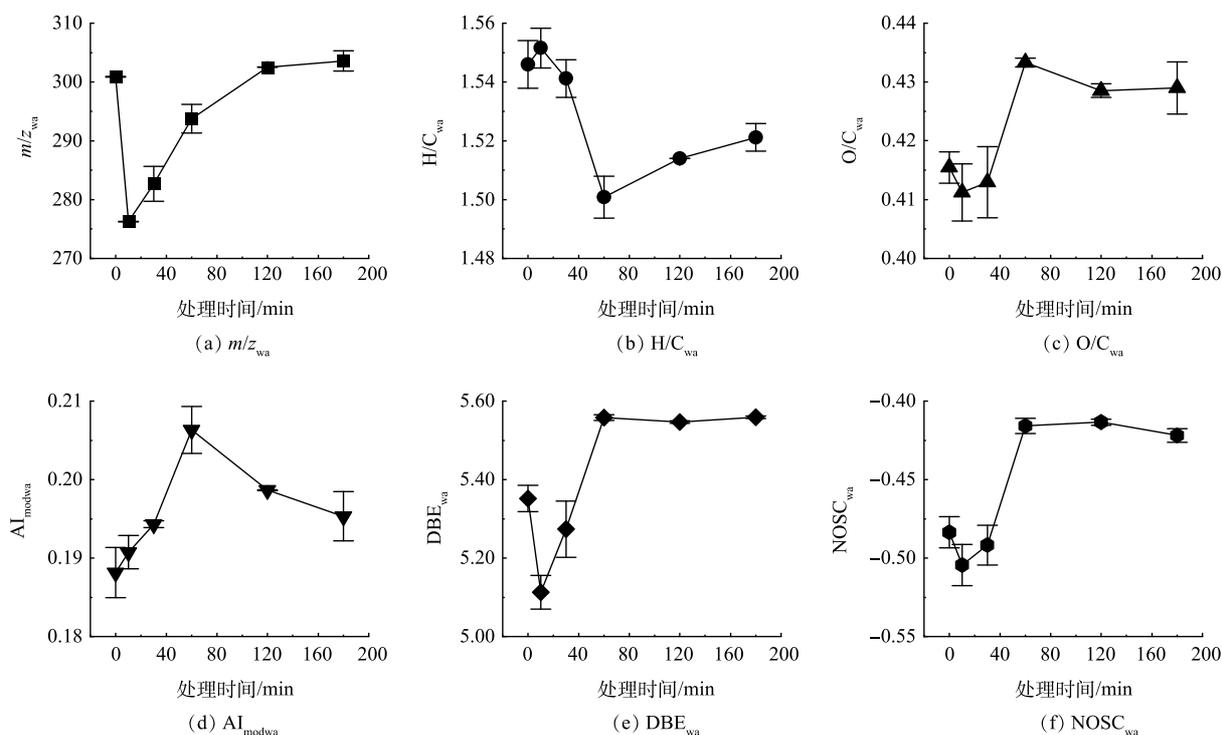


图 3 含油废水 DOM 分子性质变化

Fig. 3 The changes in molecular properties of marine oily wastewater

此外，含油废水 DOM 的修正芳香性指数 (AI_{modwa})、等价双键当量 (DBE_{wa}) 和碳的标准氧态 ($NOSC_{wa}$) 在动态膜反应器处理过程中均表现出相似的变化趋势。在动态膜处理 10 min 时达到了最小值，随后增加，在处理 60 min 时达到最大值，并基本保持稳定，这表明在动态膜反应器处理 0~10 min 时，活性炭的吸附作用能较好地去除高芳香度、不饱和度和氧化程度的化合物。随后，在 10~60 min 时随着时间的增加，逐渐截留饱和、脂肪族和还原性高的化合物。处理 60 min 后，动态膜则主要去除高芳香度、饱和度的还原性化合物^[28-29]。

动态膜处理前后废水中物质的剖析对理解动态膜的截留机制有重要作用。如图 4(a) 所示，含油废水 DOM 在未经动态膜反应器过滤过程处理前，有 2 221 种分子式。经动态膜反应器处理 10~60 min 时，分子

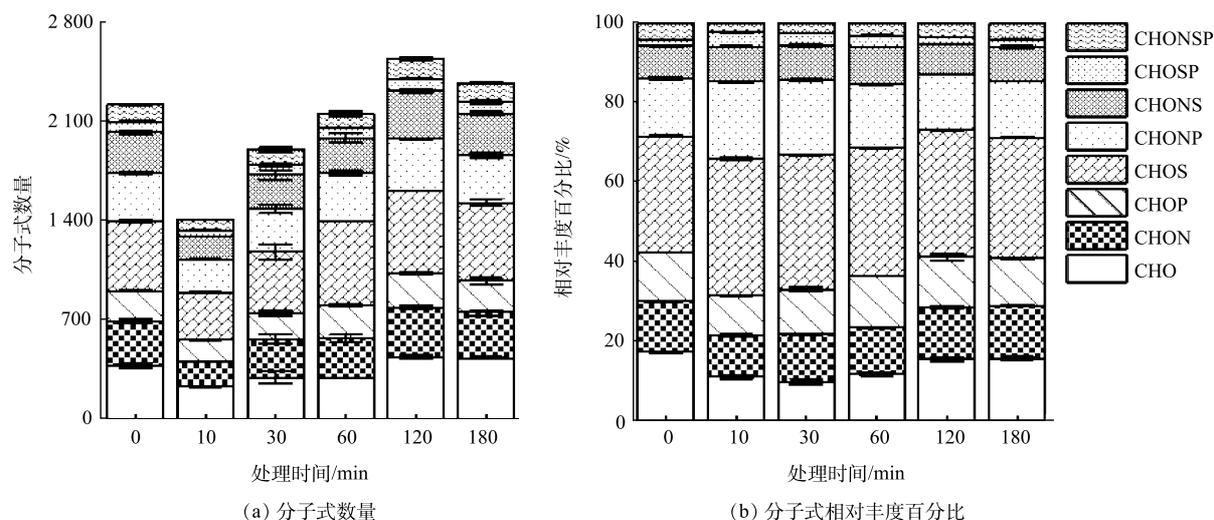


图 4 含油废水 DOM 分子式数量及相对丰度百分比

Fig. 4 The molecular formulas number and the relative abundance percentages of marine oily wastewater DOM

式数量有所减少,但其减少速率随着反应时间的增加而降低。60 min 后随着反应时间的增加,分子式数量小幅度增加,这主要是由于在动态膜反应器处理 10 min 时,活性炭对废水中的污染物吸附效果显著,此时对废水中 COD 和 DOC 的去除率均在 80% 以上(图 2(b)~(c)),可能使得部分分子被完全吸附。10 min 之后,随着活性炭吸附能力的下降,动态膜反应器对废水中 COD 和 DOC 的去除率也缓慢下降,最终导致其对有机物种类的去除效果下降。由图 4(b) 可见,含油废水 DOM 主要由含杂原子化合物(含 N、S、P 元素)构成,其相对丰度高达 80% 以上,而天然有机物主要由 CHO 类化合物组成(占比多于 70%),这表明含油废水 DOM 组成更为复杂^[30]。CHOS 类有机物是含油废水 DOM 的主要成分,其相对丰度达 29% 以上,而 CHOSP 和 CHONSP 类有机物较少,其相对丰度的为 1.65%~4.20%。船舶含油废水中 DOM 丰富的 CHOS 类有机物可能来自于船舶含油废水中的硫化氢、硫醇和二硫化物等硫化物^[31-32]。经过动态膜反应器过滤处理不同时间后,含油废水 DOM 中 CHO 类有机物的数量则整体呈减少趋势,其相对丰度先从开始的 17.18% 最多减少到 30 min 时的 9.78%,而 CHOS 和 CHONP 类有机物的数量整体呈增加趋势,相对丰度分别从 29.27% 和 14.40% 最多增加至 10 min 时的 34.45% 和 19.24%,而其余类型的 DOM 有机物则没有明显的变化趋势。

Van Krevelen 图 (VK 图) 被广泛应用于描述不同样品中 DOM 的分子组成,我们根据此前 YUAN 等^[30]的方法,根据 DOM 的 H/C 和 O/C 比,将 DOM 分为了脂质有机物 ($1.5 \leq H/C \leq 2.0$, $0 \leq O/C \leq 0.3$)、脂肪族/蛋白质类有机物 ($1.5 \leq H/C \leq 2.2$, $0.3 \leq O/C \leq 0.67$)、碳水化合物 ($1.5 \leq H/C \leq 2.4$, $0.67 \leq O/C \leq 1.2$)、不饱和烃化合物 ($0.7 \leq H/C \leq 1.5$, $0 \leq O/C \leq 0.1$)、类木质素 ($0.7 \leq H/C \leq 1.5$, $0.1 \leq O/C \leq 0.67$)、芳香结构有机物 ($0.2 \leq H/C \leq 0.7$, $0 \leq O/C \leq 0.67$) 类单宁有机物 ($0.6 \leq H/C \leq 1.5$, $0.67 \leq O/C \leq 1.0$) 和其他有机物。如图 5 所示,含油废水 DOM 中的主要组分是类木质素有机物和脂肪族/蛋白质类有机物,其分别占总成分的 35.29%、15.85% 以上。通常来说,木质素是由 C、H、O 元素组成的难去除植物源芳烃^[16],不存在于海水 DOM^[16,33]。然而, VK 图是根据 DOM 的 H/C 和 O/C 划分区域,不能准确代表 DOM 的来源,含油废水 DOM 中的“类木质素”成分可能来自非木质素源材料、其他合成化学品或者与木质素结构相似的物质(如由醚键连接的含有可还原基团的芳香族烷基或羟基取

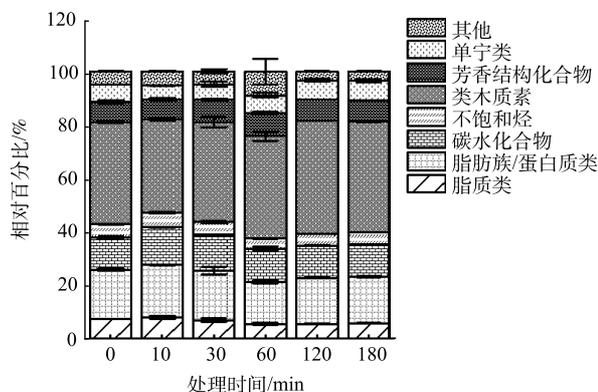


图 5 含油废水 DOM 在 VK 图中的分子组成相对百分比

Fig. 5 The relative abundance of DOM components in marine oily wastewater based on the compound classes in VK diagram

代物)^[30,34-35]。此外,近年来有学者收集了不同陆源水体及海水中的 DOM 并进行组分分析,结果表明不同水体中 DOM 分子结构具有相似性,有约 75%~90% 的相同碎片离子,且由于人为活动的影响,不少海水 DOM 中检测出了类木质素成分^[36-38]。经动态膜反应器处理不同时间后,含油废水 DOM 组成结构没有发生明显变化,但类木质素有机物的占比基本上随着处理时间的推移而逐渐增加,在 120 min 时达到 42.50% 的最大值,而脂肪族/蛋白质类有机物的相对丰度相比初始时略有下降。脂肪族/蛋白质类有机物具有较高的 H/C 比和较低的 O/C 比,虽然其在含油废水 DOM 中的占比相对较高,但该类有机物的减少并没有导致含油废水 DOM 分子整体性质发生相应的变化,有可能是具有较高芳香性的芳香结构有机物和类单宁有机物同样相应增加共同作用导致的^[39]。

此外,我们还分析了含油废水 DOM 的 DBE 值与 O/C 比相关的碳原子数以分析动态膜反应器处理过程中 DOM 的饱和(不饱和)程度、氧化(还原)特性与分子质量的变化,结果如图 6 所示。碳原子数和 DBE 值越低,意味着化合物的分子质量越小,C=C 或 C=O 基团中双键越少^[16,40]。动态膜处理初期,含油 DOM 中碳原子数为 0~15 和 DBE 为 0~12 的橙色和黄色斑点((0.60<O/C<1.15))的数量较多,而碳原子数为 17~30 和 DBE 值为 0~18 的蓝色和绿色斑点(0.05<O/C<0.03)较少。此时氧化度较高的低分子质量和低不饱和度的物质占含油废水 DOM 主导地位。随着动态膜反应器处理时间的延长,在 10 min 时可以观察到 17~30 个碳原子数和 DBE 值为 0~18 的橙色和黄色斑点明显减少,而蓝色和绿色斑点明显增多,说明在 10 min 时大量氧化度较高的高分子质量 DOM 被去除,高饱和度和低氧化度的高分子质量成分易于透过膜。而 10~60 min 期间,可以观察到碳原子数为 17~25 和 DBE 为 0~14 这个区域的蓝色和绿色斑点减少,橙色和黄色斑点逐渐增多,说明在这个处理期间,高不饱和度和低氧化度的化合物逐渐被去除,而氧化度较高的高分子质量的化合物透过膜导致其数量有所增加。120~180 min 期间可以观察到高碳原子数区域橙色和黄色斑点少量增多,说明在这期间逐渐透过了少量高分子质量的低氧化度化合物。

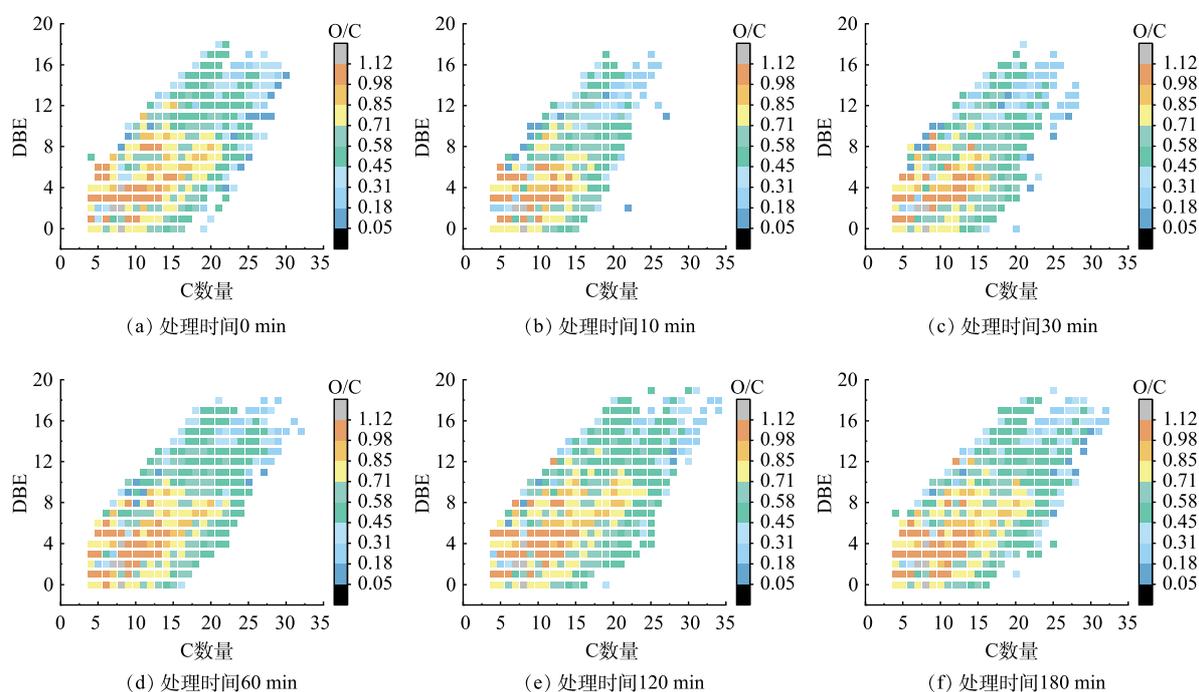


图 6 含油废水 DOM 的 DBE 值与 O/C 比相关的碳原子数

Fig. 6 DBEs of marine oily wastewater DOM and the number of carbon atoms related with the O/C ratios

为了进一步了解在动态膜反应器处理过程中含油废水 DOM 分子组成的变化^[16,40],对不同处理时间下去除的 DOM 在 VK 图中的分布和数量进行了比较。如图 7 所示,处理 0~10 min 时,被去除的 DOM 分子数量(997 种)远多于其他处理时间段,且其较为均匀地分布在 VK 图中。这表明在这个过程中,动态膜反应器中的活性炭能大量吸附截留含油废水中的 DOM,且这个过程不具有选择性。动态膜反应器处理 10~30 min

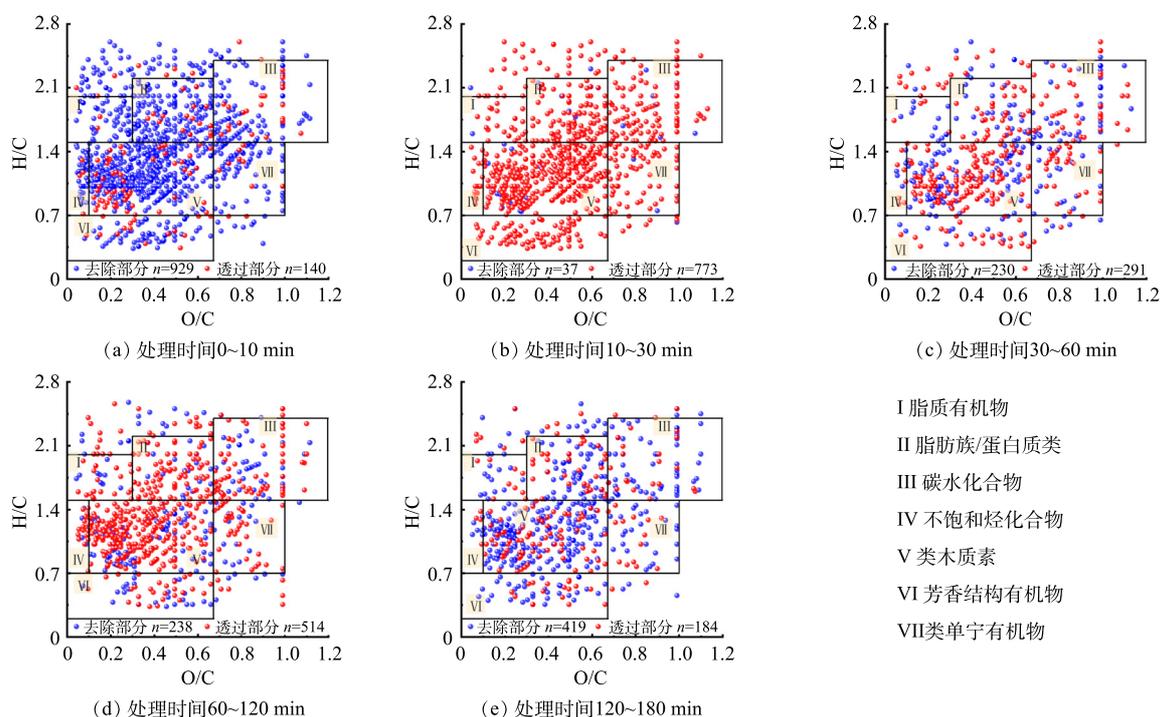


图 7 去除和透过部分 DOM 分子组成变化

Fig. 7 Changes in molecular composition of the removed and permeated DOM

时,对 DOM 分子数量的去除效果最小,而透过的 DOM 分子数量最多。此时由于经过初期的高效吸附过程,活性炭的吸附能力逐渐减弱,一些分子可能由于在活性炭中吸附饱和而进入透过液中,最终表现为渗透液中出现较多的透过 DOM 分子数。

在 DOM 分子分布上,去除部分 DOM 和透过部分 DOM 也有较为明显的区别。去除部分 DOM 在处理 10~30 min 这个阶段,较为均匀地分布在高 H/C($1.5 \leq H/C \leq 2.5$) 和低 O/C($0 \leq O/C \leq 0.5$) 的区域,这些区域主要对应于脂质化合物;在 30~60 min 时,被去除的 DOM 分子集中分布在类木质素有机物和低饱和、高氧化的脂肪族/蛋白质类有机物区域;在 60~180 min 时,被去除的 DOM 分子在 VK 图中分布较为均匀(除了在不饱和烃化合物区域中分布较少)。这表明动态膜反应器在处理 10~60 min 时对于含油废水 DOM 的去除具有一定的选择性,在较短的处理时间(10~30 min)内,动态膜反应器对高饱和度和低氧化度的化合物的去除率较高,30 min 之后则选择性去除较低饱和度和低氧化度的化合物,而在较长的处理时间(60~180 min)内,由于动态膜反应器的处理效率已基本达到最低值,不会选择性去除 DOM。

透过液中 DOM 的成分是动态膜反应器无法过滤的部分,对其进行分子结构剖析将有助于理解动态膜反应器分离过程和性能优化。本实验的废水中约有 1164 种分子在动态膜反应器过滤过程中始终没有被去除,其数量始终多于去除部分 DOM。从分子组成来看,其主要由 CHOS、CHO、CHONP 和 CHON 类有机物组成,如图 8 所示。这 4 类有机物展现出特定的分布规律,其中 CHO 类有机物主要分布芳香结构化合物以及氧化度较高的类木质素区域,而含杂原子的分子式则主要分布在具有高 H/C($1.5 < H/C < 2.5$) 的脂质类、脂肪族/蛋白质和碳水化合物区域及具有较低氧化度的类木质素区域,与 CHO 类有机物的分布特点相反。这些结果

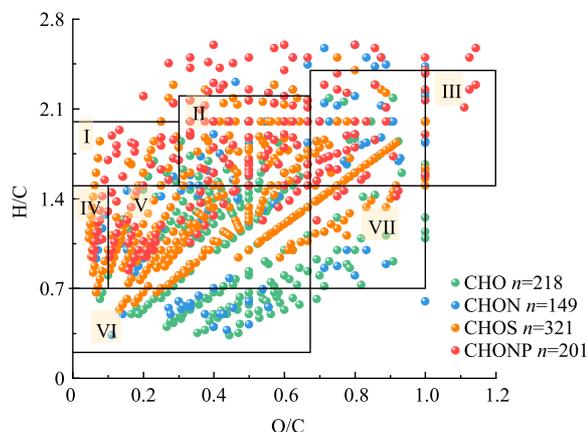


图 8 截留部分 DOM 分子组成特征

Fig. 8 Characteristics of the intercepted DOM molecular composition

间接反映了整体上活性炭预涂动态膜反应器较易去除具有高饱和度的 CHO 以及分布在芳香结构化合物区域的杂原子分子式。

综合分析动态膜过滤过程, 前 10 min 时由于活性炭的吸附作用, 对废水中污染物显示出良好的去除能力。此时对大分子质量、不饱和氧化性 DOM 去除效果较好。随运行时间延长, 活性炭的吸附能力逐渐下降, 动态膜反应器对废水中污染物的去除能力逐渐衰减, 至 60 min 时 COD 和 DOC 去除率下降至 50% 左右, 且去除选择性逐渐丧失, 此时可适当进行反洗以使动态膜的去除能力得到再生。

3 结论

本研究利用超高分辨质谱 Orbitrap MS 对活性炭预涂动态膜反应器过滤前后船舶含油废水中 DOM 进行深入分析, 获得不同处理阶段对废水中不同成分的选择性处理效果。结论如下。

1) 处理初期, 由于活性炭显著的吸附作用, 对 COD、DOC 和 UV_{254} 的去除效率均可达 80% 以上。随着处理时间的延长, 活性炭吸附能力减弱, 膜吸附截留效率逐渐降低, 到 60 min 时基本达到稳定, 且 COD、DOC 去除率均降至 50% 左右, 建议此时进行动态膜的反洗操作以恢复动态膜的过滤效果。

2) 对 DOM 结构进行分析, 动态膜反应器处理初期对大分子质量、不饱和氧化性 DOM 去除效果较好, 到 60 min 左右相对稳定运行时, 对不同有机物的去除没有显著选择性, 对透过液的 DOM 分析表明, 透过液中主要为类木质素区域的具有特定分布特征的 CHO、CHOS、CHON 和 CHONP 类化合物物质, 这可能与此类物质在废水中所占比例较大, 且膜动态反应器的非选择性去除有关。

参考文献

- [1] 尹晓峰, 马艳玲, 金玉涛. 船舶废水处理技术综述[J]. 舰船科学技术, 2010, 32(12): 30-33.
- [2] 边婷婷, 李阳, 王储, 等. 船舶含油废水电化学氧化预处理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 103-106.
- [3] 代洪亮, 古李娜, 赵芷晴, 等. 船舶油污水处理技术研究与应用进展[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2022, 36(3): 99-108.
- [4] 龚帆, 刘霞, 顾人吉. 一种组合工艺的船舶油污水处理技术[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2019, 42(3): 80-84.
- [5] YANG T, MA Z F, YANG Q Y. Formation and performance of Kaolin/MnO₂ bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions[J]. Desalination, 2011, 270(1): 50-56.
- [6] ZHAO Y, TAN Y, WONG F S, et al. Formation of dynamic membranes for oily water separation by crossflow filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 44(3): 212-220.
- [7] YANG T, QIAO B, LI G C, et al. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions[J]. Desalination, 2015, 363: 134-143.
- [8] SHAO S, LIU Y, SHI D, et al. Control of organic and surfactant fouling using dynamic membranes in the separation of oil-in-water emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 787-794.
- [9] ZHANG Y, ZHAO H. Formation of phosphorylated Zr₆Si1_{-x}O₂/Al₂O₃ self-assembled membrane for cleaning oily seawater[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 536: 28-36.
- [10] 王文华, 赵瑾, 马宇辉, 等. 预涂动态膜强化超滤去除海水中有机物及其对膜污染的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1349-1357.
- [11] 赵瑾, 王文华, 曹军瑞, 等. 预涂动态膜对超滤膜处理海水中有机物的影响[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 67-70.
- [12] WU S E, HWANG K J, CHENG T W, et al. Dynamic membranes of powder-activated carbon for removing microbes and organic matter from seawater[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 189-197.
- [13] ANANTHARAMAN A, CHUN Y, HUA T, et al. Pre-deposited dynamic membrane filtration – A review[J]. Water Research, 2020, 173: 115558.
- [14] ZHANG B, SHAN C, HAO Z, et al. Transformation of dissolved organic matter during full-scale treatment of integrated chemical wastewater: Molecular composition correlated with spectral indexes and acute toxicity[J]. Water Research, 2019, 157: 472-482.
- [15] MENG F, HUANG G, YANG X, et al. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers[J]. Water Research, 2013, 47(14): 5027-5039.
- [16] WANG Y, LI N, FU Q, et al. Conversion and impact of dissolved organic matters in a heterogeneous catalytic peroxymonosulfate system for pollutant degradation[J]. Water Research, 2023, 241: 120166.
- [17] 陈伟鸣, 辜哲培, 何晨, 等. 垃圾渗滤液浓缩液中溶解性有机物在热活化过硫酸盐体系的转化特性[J]. 环境科学学报, 2023, 43(8): 122-130.
- [18] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, et al. Molecular characterization of low molecular weight dissolved organic matter in water reclamation processes using Orbitrap mass spectrometry[J]. Water Research, 2016, 100: 526-536.
- [19] 胡权. 动态膜中试系统的集成及其成膜材料的制备与特性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [20] 戴丽. 活性炭预涂动态膜处理船舶生活污水[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [21] 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.
- [22] YANG Y, WANG P, SHI S, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 238-245.
- [23] 魏朝成, 于彩虹, 徐磊. 粉末活性炭预沉积强化超滤膜处理微污染水的效应研究[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(4): 458-466.
- [24] 李健. 活性炭投加对厌氧动态膜生物反应器的性能强化和机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [25] 王琳, 王宝贞, 王欣泽, 等. 活性炭与超滤组合工艺深度处理饮用水[J]. 中国给水排水, 2002(2): 1-4.
- [26] WANG H, CHENG Z, SUN Z, et al. Molecular insight into variations of dissolved organic matters in leachates along China's largest A/O-MBR-NF process

- to improve the removal efficiency[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125354.
- [27] 田蕴, 郑天凌, 王新红. 厦门西港表层海水中多环芳烃(PAHs)的含量、组成及来源[J]. *环境科学学报*, 2004(1): 50-55.
- [28] GU Z, BAO M, HE C, et al. Transformation of dissolved organic matter in landfill leachate during a membrane bioreactor treatment[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 856: 159066.
- [29] XIANG Y, WANG H, SU L, et al. Molecular transformation and composition flow of dissolved organic matter in four typical concentrated leachates from the multi-stage membrane system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 310: 114759.
- [30] YUAN Z, HE C, SHI Q, et al. Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8110-8118.
- [31] AL ZAROONI M, ELSHORBAGY W. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 398-405.
- [32] LIN J, LIAO Q, HU Y, et al. Effects of process parameters on sulfur migration and H₂S generation during supercritical water gasification of sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123678.
- [33] 郭送军, 韦进毅, 王晨路, 等. 基于 FT-ICR MS 的蒸汽爆破预处理强化污泥厌氧消化的有机物分子解析[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(4): 1337-1345.
- [34] BAHUREKSA W, TFAILY M M, BOITEAU R M, et al. Soil organic matter characterization by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR MS): A critical review of sample preparation, analysis, and data interpretation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9637-9656.
- [35] WU S, YOU F, BOUGHTON B, et al. Chemodiversity of dissolved organic matter and its molecular changes driven by rhizosphere activities in Fe ore tailings undergoing eco-engineered pedogenesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(19): 13045-13060.
- [36] 李利杰. 天然水体可溶有机质分子组成与分子结构分析方法与应用[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
- [37] CORTÉS-FRANCISCO N, CAIXACH J. Fragmentation studies for the structural characterization of marine dissolved organic matter[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(9): 2455-2462.
- [38] LIU Z F, SLEIGHTER R L, ZHONG J Y, et al. The chemical changes of DOM from black waters to coastal marine waters by HPLC combined with ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2011, 92(2): 205-216.
- [39] SHAKERI YEKTA S, GONSIOR M, SCHMITT-KOPPLIN P, et al. Characterization of dissolved organic matter in full scale continuous stirred tank biogas reactors using ultrahigh resolution mass spectrometry: A qualitative overview[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12711-12719.
- [40] VARANASI L, COSCARELLI E, KHAKSARI M, et al. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-based advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2018, 135: 22-30.

(责任编辑: 曲娜)

Molecular composition characteristics of dissolved organic compounds in the process of treatment of marine oily wastewater by activated carbon precoated dynamic membrane

ZHOU Yi*, HUANG Wulin, TAN Guanxin, CHEN Min, CHEN Jia, LIN Mingfu, ZHANG Xiaoxia

Guangzhou Jinghai oily water Treatment Co., Ltd. Guangzhou 511436, China

*Corresponding author, E-mail: 13501542811@163.com

Abstract Dynamic membrane technology has the advantages of high efficiency and low cost in the field of advanced treatment of marine oily wastewater. However, the composition of organic matter in marine oily wastewater is extremely complex, and further study is necessary for the molecular characteristics and changes in the dynamic membrane treatment process. In this study, ultra-high-resolution mass spectrometry was used to investigate the changes in the molecular composition characteristics of dissolved organic matter (DOM) in marine oily wastewater during dynamic membrane filtration treatment. The results showed that there were more than 2 200 DOM molecular formulas in raw marine oily wastewater, which were mainly composed of heteroatomic-containing substances such as CHOS and CHONP. Due to the significant adsorption capacity of activated carbon, an excellent removal rate occurred for most organic matter in the first 10 minutes of the dynamic membrane treatment process. The removal rates of COD and DOC in wastewater were both greater than 80%, and high molecular weight and unsaturated oxidizing DOM was effectively removed at this stage. Subsequently, the adsorption capacity of activated carbon decreased, and the removal rates of COD and DOC by the dynamic membrane gradually declined, both dropping to around 50% after 60 minutes, moreover no significant changes occurred in the molecular composition of DOM in the marine oily wastewater. This study revealed the molecular composition and variation characteristics of DOM in the process of dynamic membrane treatment of marine oily wastewater, and could provide a certain process reference for the efficient treatment of refractory marine oily wastewater by dynamic membrane technology.

Keywords dynamic membrane; marine oily wastewater; dissolved organic matter; ultra-high resolution mass spectrometry