

石油炼化废水处理技术研究进展

田淑洁¹ 刘佳^{1*} 焦强强¹ 林育芳² 卢复正³

1 天津大学环境科学与工程学院 2 福建创盛建设有限公司 3 福建天蒙建设有限公司

DOI:10.12238/etd.v6i2.12940

[摘要] 石油炼化废水由于成分复杂、可生化性差,已成为制约石化行业绿色转型与“双碳”目标实现的重大瓶颈问题。现有的传统处理技术普遍面临预处理效率低、生化系统抗冲击负荷弱、深度处理能耗高等挑战,亟待开发多元协同的高效、集成工艺体系。基于国内外研究进展,本文系统阐述了炼化废水的物理、化学和生物处理技术的研究现状。最后,探讨了石油炼化废水处理技术面临的挑战及未来发展趋势,为相关研究和工程实践提供参考。

[关键词] 石油炼化废水; 物理处理; 化学处理; 生物处理; 高级氧化; 膜分离

中图分类号: G633.8 **文献标识码:** A

Research Progress of Petroleum Refining Wastewater Treatment Technology

Shujie Tian¹ Jia Liu^{1*} Qiangqiang Jiao¹ Yufang Lin² Fuzheng Lu³

1 School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University

2 Fujian Chuangsheng Construction Co., Ltd.

3 Fujian Tianmeng Construction Co., Ltd.

[Abstract] Petroleum refining wastewater has become a major bottleneck restricting the green transformation of the petrochemical industry and the realisation of the ‘double-carbon’ goal due to its complex composition and poor biochemistry. Existing traditional treatment technologies are generally faced with the challenges of low pretreatment efficiency, weak shock load resistance of biochemical system, high energy consumption of deep treatment, etc., and it is urgent to develop an efficient and integrated process system with multiple synergies. Based on the research progress at home and abroad, this paper systematically describes the current research status of physical, chemical and biological treatment technologies for petroleum refinery wastewater. Finally, the challenges and future development trends of petroleum refining wastewater treatment technologies are discussed to provide reference for related research and engineering practice.

[Key words] petroleum refining wastewater; physical treatment; chemical treatment; biological treatment; advanced oxidation; membrane separation

引言

石油炼化工业是国民经济的重要支柱产业,但其生产过程中产生的大量废水对环境 and 人类健康构成严重威胁。石油炼化废水成分复杂,含有大量难降解有机物、重金属和有毒物质,处理难度大。随着环保法规的日益严格和公众环保意识的提高,石油炼化废水处理技术的研究和应用受到广泛关注。近年来,国内外学者在石油炼化废水处理领域开展了大量研究,取得了显著进展。

石油炼化废水主要产生于原油加工、产品精制及辅助生产等环节,具体包括原油脱盐脱水废水、催化裂化废水、加氢处理废水以及重整废水等。此类废水具有显著的水量波动性、水质复杂性以及高浓度有机污染物的特点,且所含有有机物大多具有

强毒性和难降解性,如石油类化合物、酚类、硫化物、氰化物、含氮有机物、重金属及悬浮物等。尤其是多环芳烃类物质,因其在水中难以降解且具有持久性,可能通过生态系统的富集作用进入土壤,对人类健康和生态环境造成严重危害。此外,炼化废水不仅会对河流、海洋等地表水体造成污染,还可能通过渗漏进一步污染地下水。因此,开发高效、快速的石油炼化废水处理技术已成为当前亟待解决的重要课题。

本文旨在系统梳理石油炼化废水处理技术的最新研究成果,分析各种技术的优缺点,探讨未来发展方向,为相关研究和工程实践提供参考。

1 不同处理技术研究进展

随着人们环保意识的加强和水资源的日益紧张,石油炼化

废水的处理技术逐渐成为环境领域关注的焦点问题之一。目前处理技术主要有物理法、化学法、生物法以及组合法。

1.1 物理法

1.1.1 气浮法: 气浮法是利用设备运行过程中产生的具有粘附性的微细气泡负载在废水中固体悬浮物以及油珠表面, 使其浮力大于重力和上浮阻力, 将污染物慢慢浮至水面, 通过刮除的方式进行分离。空气中的微细气泡由非极性分子组成, 与废水中的疏水油结合后, 上浮速度大幅度提高, 油水分离效率很高。但气浮法设备不稳定以及污染物的堵塞一定程度上降低了处理效果, 限制了气浮法的发展。

1.1.2 吸附法: 吸附法是利用多孔吸附剂对废水中的溶解油的吸附作用来实现油水分离的目的。在石油废水处理领域, 常用的吸附材料主要为亲油性物质。目前, 活性炭、聚乙烯、膨润土、粉煤灰以及高吸油树脂等吸附剂已广泛应用于含油废水处理技术中。其中, 活性炭因其处理效果稳定且出水水质优良, 成为使用最广泛的吸附材料。基于石油炼化废水成分复杂, 积极探索成本更低的吸附材料、寻找简便效率更高的改性方法仍旧是吸附技术亟待解决的难题。

1.1.3 膜分离法: 膜分离是利用膜对混合物中各组分的选择渗透作用性能的差异, 以外界能量或化学位差为推动力, 有效去除废水中污染物。膜分离法处理可使水质得到较大的改善, 完全自动化操作的装置占空间小且运行稳定。但缺点是膜的成本较高导致前期的投资成本高, 处理水量小且膜极易污染。

1.1.4 重力沉降法: 重力沉降机理基于不同物质之间的密度差异, 在重力作用下实现颗粒与流体的自然分离。其处理效果主要受水力设计合理性及污水停留时间的影响。由于该方法工艺原理简单且设备易于操作, 对粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上的浮油颗粒可实现有效去除, 同时具有较强的抗含油量波动的能力, 因此在废水处理领域得到了广泛应用。不足之处是这种方法适宜用于处理水量小、储罐体积有限, 并且自动化程度较低、流程相对较复杂。

1.2 化学法

1.2.1 絮凝法: 絮凝法通过向废水中投加一种或多种絮凝剂, 使废水中难以沉降和过滤的胶体悬浮物或乳浊状物质在物理—化学作用下聚集成较大的颗粒。这些颗粒因密度增大而能够通过重力沉降或浮选作用从废水中分离出来。由于絮凝法主要针对微小颗粒的聚集, 其分离效果依赖于后续的固液分离过程, 因此该方法常与沉淀法或气浮法联合使用, 以实现更高效的废水处理。

1.2.2 高级氧化法(AOP): AOP是通过产生羟基自由基($\cdot\text{HO}$)降解水中污染物的方法。与 KMnO_4 或 H_2O_2 相比, $\cdot\text{HO}$ 的氧化速度更快。产生的 $\cdot\text{HO}$ 可以通过自由基加成、氢萃取或电子传递等不同方式清除有机化学物质。图1概述了石油炼化废水处理中的AOP工艺。

① $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 工艺: 过氧化氢(H_2O_2)是其他氧化剂中的一种强

氧化剂, 可用于减少废水中存在的少量污染物。然而, 由于废水中化合物种类多, 专门利用 H_2O_2 处理会导致反应速率较低, 去除效果不佳。当 H_2O_2 与其他成分或能量源如紫外光结合使用时, 这些成分或能量源能够分离 H_2O_2 产生 $\cdot\text{HO}$, 从而起到氧化作用, 极大提高去除效率。

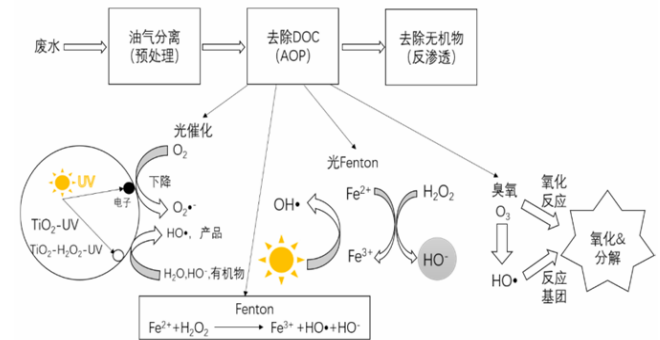


图1 AOP在石油炼化废水处理中的应用

②臭氧氧化法: 臭氧是一种选择性氧化剂, 能与富含电子的有机化合物发生反应。当臭氧与水结合时, 会通过一系列复杂的反应产生自由基, 例如超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和 $\cdot\text{HO}$ 。在pH值较高的情况下, 臭氧在水中的降解率会提高 $\cdot\text{HO}$ 与分子臭氧的反应整合产生了有机化合物的氧化。在反应过程中, 少量简单有机物可直接被氧化为二氧化碳和水等无害小分子物质, 而大部分复杂有机物则通过开环断链转化为结构简单的有机物。臭氧过程也可以通过分解臭氧并通过紫外线辐射直接吸收来改善, 从而产生 H_2O_2 作为过渡性, 然后分解为 $\cdot\text{HO}$ 自由基。不过, 这种方法成本高、能耗大。

③芬顿工艺: 芬顿工艺利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 在酸性条件下生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 能够有效降解废水中的难降解有机物。光芬顿则在芬顿基础上引入紫外光, 通过光催化作用加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率, 进一步增强氧化能力。两种工艺对难降解有机物去除效果显著, 反应速度快, 操作相对简单。光芬顿工艺由于引入紫外光, 氧化效率更高, 适用范围更广。但芬顿工艺需在酸性条件下进行, 且 Fe^{2+} 消耗量大, 可能产生铁泥二次污染; 光芬顿工艺则设备成本较高, 能耗较大, 且对水质透明度要求较高。

1.3 生物法

生物处理技术是石油炼化废水处理的核心, 包括活性污泥法、生物膜法和厌氧生物处理等。近年来, 生物强化技术受到广泛关注。通过投加高效降解菌剂或构建生物强化系统, 可显著提高难降解有机物的去除效率。

1.3.1 厌氧生物处理: 厌氧生物处理法的原理是厌氧或兼性微生物在无氧条件下, 将复杂有机物降解为 CH_4 、 CO_2 等小分子物质的过程。厌氧消化过程共分为四个阶段, 水解、酸化、产氢产乙酸、产甲烷。在实际应用中, 为充分利用厌氧消化的各阶段作用, 通常需要将反应过程完整地进行至产甲烷阶段, 以实现有机物的彻底降解。

1.3.2好氧生物处理: 好氧生物处理是通过好氧微生物的代谢活动, 将废水中的有机物分解为 CO_2 等简单无机物, 从而实现污染物去除。目前好氧生物处理方法有活性污泥法和A/O工艺等。

1.3.3生物膜法: 生物膜法将特定载体置于处理单元内, 在充氧条件下, 微生物附着于载体表面并形成生物膜当生物膜形成后, 其表面能够有效吸附和截留流经污水中的污染物, 并通过膜内微生物的代谢活动将吸附的有机物分解和吸收, 从而降低污水中有机物的浓度。生物膜法因其高效的污染物去除能力、较强的抗冲击负荷性能以及较低的污泥产量, 在污水处理领域得到了广泛应用。

1.4组合工艺

由于石油废水成分复杂, 单一处理工艺难以实现污染物的高效去除, 处理后的出水往往无法满足严格的排放标准。因此, 石油炼化企业通常采用多级组合工艺进行处理, 其典型模式为: 物化法作为预处理单元, 用于去除部分悬浮物和难降解有机物; 厌氧/好氧生化法作为二级处理核心工艺, 承担主要污染物的降解任务; 深度处理工艺作为后续单元, 旨在满足更高排放标准或废水回用需求。Lebron等人研究了混合超滤-渗透膜生物反应器处理含油炼油废水的性能。溶解有机碳的去除率约为99%, 而普通传统MBR系统的去除率仅为66%。

2 石油炼化废水处理技术面临的挑战与发展趋势

尽管石油炼化废水处理技术取得了显著进展, 但仍面临诸多挑战。首先, 废水成分复杂多变, 单一处理技术难以满足日益严格的排放标准。其次, 部分高效处理技术(如AOPs、膜分离)运行成本较高, 限制了其大规模应用。此外, 废水处理过程中产生的污泥和浓缩液的安全处置也是亟待解决的问题。

未来石油炼化废水处理技术的发展趋势主要体现在以下几个方面: (1) 开发高效、低成本的预处理技术, 提高废水可生化性; (2) 优化组合工艺, 实现多种技术的协同增效; (3) 加强新型功能材料的研发, 如高效催化剂、抗污染膜材料等; (4) 发展智能化控制系统, 提高处理过程的稳定性和经济性。 (5) 发展智能化控制系统, 提高处理过程的稳定性和经济性。

3 结束语

石油炼化废水处理是环境保护领域的重要课题。本文综述了近年来石油炼化废水处理技术的研究进展, 包括物理、化学和生物处理技术。尽管取得了显著成果, 但仍面临诸多挑战。未来应着重开发高效、低成本的组合工艺, 加强新型功能材料研发, 推进废水深度处理与回用技术研究, 发展智能化控制系统, 以实现石油炼化废水的高效处理和资源化利用。

[参考文献]

[1]VARJANI S,JOSHI R,SRIVASTAVA V K, et al. Treatment of wastewater from petroleum industry:current practices and perspectives[J].Environ Sci Pollut R,2020,27(22):27172-80.

[2]刘晓彤.催化湿式过氧化氢氧化处理石油炼化废水[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2022.

[3]王猛.石油炼化废水厌氧氨氧化脱氮技术研究[D].北京:北京工业大学,2016.

[4]ELMOBARAKWF, HAMEED B H, ALMOMANI F, et al. A Review on the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater Using Advanced Oxidation Processes[J].Catalysts,2021,11(7).

[5]KHATRI I,SINGH S,GARG A.Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon[J].J Environ Chem Eng,2018,6(6):7368-76.

[6]杨轶珣,蒋翼,王媛媛.含油废水处理技术的研究进展[J].化学工业与工程技术,2007,(05):29-32.

[7]郭萌瑾,梁家豪,张思敏.A/O复合生物膜工艺处理石油炼化废水的实验研究[J].工业水处理,2019,39(10):93-6+103.

[8]刘志林,于莹,完石光.A/O工艺进一步处理难生化降解炼油废水[J].石油化工安全环保技术,2010,26(05):45-7+19.

[9]EL-NAASMH,SURKATTI R,AL-ZUHAIR S.Petroleum refinery wastewater treatment: A pilot scale study[J]. J Water Process Eng,2016,14:71-6.

[10]张梅,王艳.MBR工艺处理石油炼化废水试验探究[J].化工管理,2020,(17):43-4.

作者简介:

田淑洁(2001--),女,汉族,山东日照人,研究生,硕士,研究方向为工业废水处理。