

石化污水处理技术现状及研究进展

丁海燕, 李玉堂, 武燕, 任国领, 张虹, 黄永红 (大庆师范学院, 黑龙江大庆 163712)

摘要 水污染是一个全球性的问题, 随着工业的发展和工业化程度的提升而不断加深。通过对生物法、物理法、化学法、物理化学法在石油化工污水处理中研究进展的介绍, 说明了各种技术的优缺点和使用条件, 指出由于污水成分的多样性, 需要综合运用各种技术才能达到最佳的处理效果。总体而言, 今后的发展方向是研究开发投入少、见效大的污水处理技术。

关键词 石化污水处理; 化学法; 生物法; 物理化学法

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)16-05207-02

Status and Research Progress in the Treatment Technology of Petrochemical Wastewater

DING Hai-yan et al (Daqing Normal University, Daqing, Heilongjiang 163712)

Abstract Water pollution was a global problem, its severity, properties and the danger were being strengthened constantly with promotion of development and industrialized degree of the industry. The biological, physical, chemical, and physical chemical wastewater treatments in petrochemical research progress were introduced. The advantages and disadvantages of various technologies and utilization conditions were described. Great importance should be attached to the application of a broad range of chemical methods to increase research efforts. Overall, the future research and development is small investment, big effect of sewage treatment technology.

Key words Petrochemical wastewater treatment; Chemical method; Biological method; Physical chemistry method

水资源的再生、回收和利用越来越被人们关注和重视, 污水处理技术的发展应不仅仅是达标排放, 未来的发展方向是排供结合, 经过处理后的再生水作为自然资源进行循环利用, 让自然生态中的水构成一个良性循环系统。国外在污水处理及回收的开发方面已取得的一些成果值得借鉴。他们一方面倡导节约用水, 保护和科学开发水资源, 另一方面研究开发了一些污水处理的新技术, 例如日本绝缘材料公司已开发成功一种使用陶瓷膜过滤器的污水处理系统, 该系统适用于中小型污水处理厂^[1]。美国 AVANTA 公司研制开发了 SAF (淹没曝气滤池) 生物膜法污水处理新技术。相对 DAF (Dissolved Air Floatation) 工艺, SAF 是同等规模 DAF 法处理污水能力的 5 倍, 同时能减少建设成本 50%, 减少运行成本 90% 以上, 据计算处理 1 t 污水的费用不到 0.15 元人民币^[2]。目前, 我国石化水污染处理技术的研究和应用已经取得了进展。该研究就目前采用的技术, 如化学法、物理法、生物法等进行了综述。

1 生物法

目前, 生物法处理污水常用以下 4 种具体方法: 好氧生物处理法、厌氧生物处理法、组合工艺及膜生物反应器工艺。

1.1 好氧生物处理法 好氧生物处理是有氧存在下, 好氧微生物降解有机物, 使其无害化的一种处理手段。Scholz 等研究了膜生物反应器, 由生物反应器与超滤膜单元相联接, 油去除率可达 99.99%, COD (化学需氧量) 和 TOC (总有机碳) 去除率分别为 97%、98%^[3]。王德河等介绍了采用循序间歇反应器 (SBR) 法为主体的处理工艺, 运行结果表明, 化学需氧量 (COD)、生物需氧量 (BOD)、固体悬浮物 (SS) 的去除率分别达到了 95%、98% 和 95%, 并达到了排放标准^[4]。

1.2 厌氧生物处理法 在无氧的条件下, 通过微生物的

协同作用, 把有机物最终分解为 CO₂ 和甲烷。各种厌氧工艺成功应用于污水处理的案例屡见不鲜。王庆伟研究表明, 在厌氧升流式流化床反应器 (UBF) 中处理高浓度的垃圾渗滤液, 反应器添加阳离子和颗粒污泥, 能明显提高有机物去除效率^[5]。黄玉等探究在中温条件下, 内循环反应器 (IC) 具有高效处理 PTA (对苯二甲酸) 污水的可能^[6]。

1.3 组合工艺 石油化工业产生的废水具有污染物种类多, 含有酚、硫化物等生物抑制物质及水质情况复杂等特点。厌氧和好氧有效结合的组合工艺要比采用单一的好氧或者厌氧处理工艺的效果好, 可达到排放要求并且应用广泛。陈美荣等研究缺氧-兼氧-好氧的二级生物法处理石油化工废水, 出水含油、COD、BOD、MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) 分别低于 10、100、30、70 mg/L^[7]。邹茂荣等研究水解酸化-好氧生物处理-曝气生物滤池联用的工艺处理石油化工废水, 结果表明出水水质好, 氨氮、COD 的去除率分别为 73.4%、92.8%, 酚类、油及硫化物的去除率均在 90% 以上^[8]。关卫省等研究表明, 采用上流式厌氧污泥床反应器 (UASB) 加曝气池的厌氧-好氧组合处理石油化工废水, 污染物去除率高^[9]。

1.4 膜生物反应器工艺 膜生物反应器 (MBR) 是一种由膜分离和生物处理两个单元相结合的一种水处理技术。目前在日本运行的膜生物反应器占全球的 66%。在膜分离生物反应器的应用中, 98% 以上是好氧膜生物反应器, 其中 55% 以上是一体式膜生物反应器。20 世纪 80 年代以来, 该技术愈来愈受到重视, 成为水处理技术研究的一个热点。

使用生物法处理废水, 二次污染少、处理效率高、具有能耗少、污泥沉降性能好、出水水质好等优点, 但对水质要求比较高、运行过程复杂、适用地区限制等缺点^[10]。

2 物理法

常用于污水处理中的物理方法包括重力分离法、过滤法、离心分离法等。一般来说, 物理法可作为其他方法的预处理或重要组合。

基金项目 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (12513004, 11553005)。
作者简介 丁海燕 (1973-), 女, 黑龙江大庆人, 讲师, 博士, 从事植物遗传学及生物技术研究。
收稿日期 2014-05-12

2.1 重力分离法 重力分离法是比较典型的初级处理方法,它是利用油和水在密度上的差异和不相溶解的性质实现水、油珠与悬浮物分离。这种方法可以去除污水中的部分分散油、重油、油-固体物等不与水溶解的有害物质,但不能除去污水中的乳化油和溶解油。

2.2 过滤法 过滤法是将污水通过颗粒介质构成的过滤层,依靠它的截留、筛分、惯性撞击等作用使废水中的悬浮物和油分等一些有害物质清除。过滤能去除 SS,对 COD、BOD 高的污水效果不大,而且过滤的动力消耗高,污水处理成本增加。相对于传统的深度处理工艺,采用转盘式过滤器处理工艺,由于滤布反冲洗时采用负压抽吸的方式,不需要反抽吸水池^[11]。因此对于一般污水处理厂二级处理出水,采用简单的工艺处理流程就可大幅提高出水水质。

2.3 离心分离法 在高速旋转的离心力场中,因固体颗粒、污水与油珠的密度大小不相同,承受的离心作用力也不同,从而达到从污水中去除油珠、固体颗粒。常用的分离器是水力旋流。旋流分离器在液固分离方面的应用始于 19 世纪 40 年代,现在比较成熟,但在油/水分离方面的探索要迟很多。虽然液液分离与液固分离的基本原理是相同的,但二者设备的几何结构差别却比较大。英国人首先发明了脱油型旋流分离器。20 世纪 60 年代,英国南安普顿大学 Martin Thew 教授领导的多相流与机械分离研究室开始了水中的除油研究。离心分离法的分离器体积小、除油很明显,高流速易使分散油剪碎,常用于分离分散油,对乳化油的去除效果不太好,而且成本不菲,所以一般情况下水量少、场合比较受限制的海上油船、采油平台会比较适用^[12]。

3 化学法

化学处理法是经由化学反应去除废水中呈溶解、胶体状态的污染物或将其转化为无害物质的废水处理法。以投加药剂产生化学反应为基础的处理单元有氧化还原、混凝、中和等;以传质作用为基础的有萃取、吸附、吹脱、汽提、离子交换以及反渗透和电渗吸等。和生物处理方法比较而言,高效率、快速,可以除去比较多的污染物。另外,还具有容易实现自动检测、设备容易操作和控制、便于回收利用等优点。化学处理法能有效地去除废水中多种有毒的污染物。

3.1 污水臭氧化处理法 该法在环境保护和化工等方面应用广泛,是用臭氧作氧化剂,使用的是含低浓度臭氧的空气或氧气对废水进行净化和消毒处理的方法。这种方法主要用于水的脱色,水中铁、锰等金属离子的去除;水的消毒;去除水中酚、异味、臭味、氰等污染物质。具有反应迅速、流程简单、无二次污染的优点。

3.2 污水电解处理法 应用电解的基本原理,使废水中有害物质通过电解转化成为无害物质以实现净化的方法。

3.3 污水化学沉淀处理法 这是一种传统的水处理方法,广泛用于水质处理中的软化过程、工业废水处理等,以去除重金属和氰化物。向废水中投加可溶性化学药剂,使之与其中呈离子状态的无机污染物起化学反应,生成不溶于水或难溶于水的化合物沉淀析出,从而达到净化废水的目的。

3.4 污水混凝处理法 向废水中投加混凝剂,其中的胶体物质发生凝聚和絮凝而分离出来,使废水净化的一种方法。混凝是凝聚作用与絮凝作用的合称。凝聚作用是指投加电解质,胶粒电动电势降低或消除,以致胶体颗粒失去稳定性,脱稳胶粒相互聚结;絮凝作用是指高分子物质吸附搭桥,胶体颗粒相互聚结。水温、pH、浊度、硬度及混凝剂的投放量等常影响混凝效果^[13-14]。

3.5 污水氧化处理法 氧化处理法几乎可处理一切工业废水,尤其是处理废水中难以被生物降解的有机物。利用强氧化剂氧化分解废水中污染物,如酚、氰化物、绝大部分农药、杀虫剂以及引起色度、臭味的物质等。强氧化剂能将废水中的这些污染物逐步降解成为简单的无机物,也能把溶解于水中的污染物氧化为不溶于水而易于从水中分离出来的物质。

3.6 污水中和处理法 基本原理是使酸性废水中的 H^+ 与外加 OH^- ,或使碱性废水中的 OH^- 与外加的 H^+ 相互作用,生成弱解离的水分子,同时生成可溶解或难溶解的其他盐类,从而消除它们的有害作用。

4 物理化学方法

应用于石油污水处理的物理化学方法目前主要有膜分离方法和吸附法。

4.1 膜分离方法 美国肯塔基大学研究出低压合成膜反渗透技术,这种膜由非纤维素薄膜材料制成,分离压力为 1.0~2.0 MPa, pH 为 2~12,对多环芳烃等去除率为 88%~98%^[15]。该技术去除高分子有机物效率高,但运行费用和投资比传统处理设备高。

4.2 吸附法 纤维活性炭(ACF)于 20 世纪 70 年代初问世,目前在美、英、日已经形成了一定的研究规模^[16]。在我国暂时还处于研究阶段^[17],中山大学最早用 ACF 成功处理了酚醛车间的废水。对 COD_{Cr} (采用重铬酸钾作为氧化剂测定出的化学耗氧量表示为 COD_{Cr})、挥发酚、浊度、硫化物、石油类等有良好的去除效果。ACF 作为一种新型吸附材料,具有吸附量大、速度快、解吸速度快等特点。此外,ACF 可以长时间使用,可替代粒状碳,工艺流程相对简单,成本比较低,节约水资源^[18]。

5 小结

研究高效、节能、环保的污水处理技术,系统开发不同工艺的有效组合,是石油化工废水处理技术研究的主要内容和发展方向^[19]。其核心是水资源的循环利用、实施生产清洁化,在源头和生产过程中抑制和减少污染物质的产生;进行有效的末端治理,实现达标排放。

参考文献

- [1] 赵立祥.日本的循环型经济与社会[M].北京:社会科学出版社,2007:142-203.
- [2] 沈哲,黄劼,刘平养,等.治理农村生活污水的国际经验借鉴——基于美国、欧盟和日本模式的比较[J].价格理论与实践,2013(2):10-12.
- [3] SCHOLZ W, FUCHS W. Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor[J]. Water Research, 2000, 34(14): 3621-3629.
- [4] 王德和,曲本亮. SBR 工艺在苹果汁加工废水处理中的应用[J]. 科技信息, 2008(5): 29.

此,倡导生态和谐的教育理念,保护环境与爱护家园意识的教育要深入牧民的心,特别是要从学校教育抓起,教材中也应反映出来,恢复传统文化中对人类赖以生存的环境的神圣与敬畏之心,宣传保护环境的法文化。

2.4 法制教育危机 针对当前青藏高原腹地及三江源地区由于虫草热兴起的人为破坏生态现象,国家与地方政府尽快出台并完善保护青藏高原生态环境的相关法律法规,严禁乱采滥挖现象。一方面加大环境保护的法律法规及保护政策宣传力度,另一方面加大对破坏生态环境的打击惩治力度。与此同时,建立农牧民诚信体系,对农牧户的道德诚信、遵纪守法等记录备案,并与社会福利保障等挂钩。通过建立健全牧区的道德诚信体系、社会福利与保障体系,从法律法规的高度为生态保护保驾护航。

3 农牧业经济的理性预期及“两步走”的人力资源开发策略

根据农牧业经济的理性预期可以进行有效的资源配置,但前提是农牧民必须完全掌握信息的基础上才能有预期资源配置的效果存在。农牧区经济由于农牧民的利益与素质的博弈困境在非理性预期的轨道上运行^[3-4]。因此,农牧区人力资源开发是解决目前这种困境的捷径。依现有条件农牧区人力资源开发分两步实施构想。

3.1 捷径与突出重点并举,发挥人力资本功能效应,诱发人力资本的进一步积累和投入

3.1.1 依托教育开发战略。依托教育开发战略,是让农牧区人力资源开发搭乘外部教育资源优势的快车道,尤其是依托外部教育资源优势办基础教育和职业教育。依托教育开发达到了降低开发成本而具有开发成本优势。按成本收益分析,初等教育最为有利,因为成本最低,而学生完成了初等教育就不再是“睁眼瞎”,他们能够读书看报等,这就大大降低了普及农牧业技术、推广农牧业信息的成本。教育部计划今后将开发农村人力资源的重点放在抓农村的初等教育也是基于这个实际来拟定的。

3.1.2 女性人力资源优先开发战略。由于历史等的原因,我国女性特别是少数民族女性在社会及家庭中的地位是比较低,然而与其地位极不相称的是女性在人力资源开发中却占据着特殊的地位,扮演着重要的角色,有着不可替代的作用。女性人力资源优先开发战略是要改变这种地位和责任

不对等的现实,通过开发女性人力资本,不仅开发女性自己,更主要的是通过女性人力资源的开发,产生带动一家人甚至是几代人的多重效应。开发女性人力资源是一个具有非常重大现实意义的、符合我国国情与民情的一种积极大胆的尝试和探索,从某种意义上讲,这也是我国人力资源开发的一场革命,这种革命不仅给几千年传统文化与价值观下的女性带来发展的希望,也给几千年思维定势下的男性产生巨大的压力和挑战,从而全面推进农牧区人力资源的开发。

3.2 通过城市化、信息化之路,克服农牧区地缘劣势,加快人力资源开发进程

3.2.1 城市化之路。人口城市化是实施人口迁移工程、提高人口素质、开发人力资源的一条重要途径,城市也是区域人力资源培训中心,具有乡村教育不可替代的作用。新形势下,可将不适宜人类生存与居住的农牧业人口由政府牵头实施农牧区人口迁移工程。

3.2.2 信息化之路。农牧区人力资源开发利用程度低于其他地区,特别是人口的智力资源开发利用明显滞后。大力改造更新信息基础设施,促进信息资源的开发利用,将极大地促进人的智力资源的开发。信息化将推动农牧区的自然资源开发导向型经济发展向人力资源开发导向型经济发展转变,加大自然资源的有效配置。信息化与网络经济的发展有利于农牧区克服区位上的劣势,打破经济技术梯度推移理论的束缚,发挥后发优势,以比较高的起点发展新型产业,寻求“蛙跳式”的跨越式发展。

4 结语

我国“三农”问题的核心是农民的素质问题,西部虫草经济背后的实质问题是农牧区的人力资源开发问题。依托教育战略不仅具有开发成本优势,通过国家及地方政府对农牧区教育数量达标向质量达标的强有力推进和农牧区职业教育的发展,农牧区经济有望从短期的资源经济跨入可持续发展之路,从根本上解决西部欠发达地区的“三农”问题。

参考文献

- [1] 邹恒甫. 高级宏观经济学[M]. 武汉:武汉大学出版社,2000:251.
- [2] 张保法. 经济计量学[M]. 北京:经济科学出版社,1999:176.
- [3] 莫志宏. 人力资本的经济学分析[M]. 北京:经济管理出版社,2004:11-25.
- [4] 李善同. 西部大开发与地区协调发展[M]. 北京:商务印书馆,2003:117.

(上接第5208页)

- [5] 王庆伟. UBF 用于垃圾渗滤液处理的研究[J]. 河南科学,2008,27(8):1003-1005.
- [6] 黄玉,周兴求,牛晓君. 内循环厌氧反应器处理 PTA 废水的试验研究[J]. 工业用水与废水,2009,40(1):80-83.
- [7] 陈美荣,高崇峻,金美娟,等. 石油化工工业废水处理工艺研究[J]. 环境保护科学,2000,26(1):16-18.
- [8] 邹茂荣,彭永臻,荣宏伟. HOBAP 工艺处理石化废水生产性实验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报,2004,20(2):195-198.
- [9] 关卫省,刘珊,张志杰. 厌氧-好氧法处理石化废水的研究[J]. 中国沼气,1999,17(1):17-19.
- [10] 蒋国民. 生物法在废水处理中的应用及发展动向[J]. 内陆水产,2005(4):16-18.
- [11] 韩晶,张小燕,余中. 我国水处理剂的研究与应用现状展望[J]. 精石化工,2001(3):38.
- [12] 尹先清,陈武,揭芳芳,等. 海上油田含油污水离心分离方法研究[J].

石油天然气学报,2005,27(6):793-795.

- [13] 赵景霞,回军,王有华,等. ZB4109 有机絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理,1999,19(1):3.
- [14] 陈国喜. SBR 生化系统的应用及其进展[J]. 环境科学进展,1998,6(2):35.
- [15] 王炳强,崔树宝. 反渗透膜法处理城市污水技术的探析[J]. 天津化工,2003,17(6):45-47.
- [16] 陈玲,赵建夫,陈岳松. 活性炭湿式氧化再生效率的评价方法[J]. 环境科学,2001,2(1):32.
- [17] 宋立伟. 试论工业废水处理中的活性炭吸附法应用[J]. 科技视界,2013(18):126.
- [18] 丛金华,赵海霞. 物理化学法处理高浓度有机污水[J]. 化工环保,1997,17(2):19-21.
- [19] 潘福,黄勇,沈耀良,等. 厌氧折流板反应器处理有机农药废水的实验研究[J]. 环境污染与防治,2006,28(7):504-507.