

组合工艺处理含油废水研究综述

陈艺敏^{1,2}

(1.漳州职业技术学院 食品工程学院,福建 漳州 363000;
2.福建省高职院校精细化工应用技术协同中心,福建 漳州 363000)

摘 要:含油废水具有高化学需氧量、高色度、难降解等特点,对周围环境和人类健康有不利影响。基于近年来含油废水处理的研究,总结了多种单一处理方法和组合工艺对含油废水的处理效率。今后,为满足日益严格的废水排放标准,应结合每种处理技术的优点,实现组合工艺的整体功能最大化。

关键词:含油废水;处理技术;组合工艺

中图分类号:X703.1 文献标志码:A

含油废水主要来自钢铁、机械、石油化工、纺织、食品加工、餐饮等行业。随着我国经济的飞速发展,含油废水的排放量逐年增加,如果不经过处理直接排放会对周围环境产生多方面的影响。比如,含油废水中的碳氢化合物随着油的蒸发进入大气而导致大气污染;含油废水中的污染物渗入土壤会污染地下水;含油废水直接排入自然水体中,其表层的油膜会阻碍氧气溶入水中,导致水中生物缺氧死亡,油膜同时也阻碍了水生植物的光合作用,影响水体的自净能力^[1]。工业含油废水则具有高化学需氧量、高色度、高浊度、难降解等特点^[2]。目前,含油废水的处理方法主要有气浮法、絮凝沉淀法、电化学法、吸附法、氧化法、生物法、膜分离法等。工业生产产生的含油废水可生化性能差、处理难度大,仅用传统的生化法处理,其出水水质无法满足国家日益严格的排放标准。因此,针对含油废水的成分,采用多种工艺组合,合理高效地降低废水的含油量和有机物含量是当前含油废水处理的发展方向。本文主要探索了现有的不同工艺处理含油废水的效率,以期含油废水处理技术的发展提供有益的参考。

1 单一工艺处理含油废水研究进展

1.1 传统工艺

气浮法、混凝法、电化学法、吸附法、氧化法和生物法是近年来常用于含油废水处理的主要传统技术方法,通过改进处理方法或优化处理条件可以提高

单一工艺处理含油废水的效率。

(1)气浮法。该法具有分离效率高、投药量少、占地省等优点^[3],通过控制气浮药剂的用量和工艺条件,该法对工业含油废水的除油效率最高可达 90.48%^[4]。

(2)混凝法。该法因去除率高、操作简单、占地面积小、投资成本低、运行费用省等特点而被广泛运用^[5]。罗宇佳等^[6]改性了聚酰胺-胺,将其作为絮凝剂,在适宜条件下此混凝法对含油废水中 COD 的去除率达到 75%,除油率达到 80%。C. Li 等^[7]研究表明,控制混凝操作条件:粒度 1~3 mm,水温 35 °C,上流速度 8 m/h,该条件下最大除油效率可达 93%。

(3)电化学法。该处理方法是较先进的方法,包括电凝聚、电气浮和电氧化法。其中,电凝聚法具有高去除率、无化学药品添加、污泥产生量少、节能安全等优点。F. Ozyonar^[8]发现,电凝聚法在最优处理条件下,可去除含油废水中 94.5% 的 COD。

(4)吸附法。该法因操作方便在废水处理中得以广泛运用,利用物理或化学方法对吸附剂改性后,其对含油废水有较好的去除效果。利用热活化镁砂吸附含油废水,其对 COD 的去除率达 92.79%,满足废水一级排放标准^[9]。刘佳丽等^[10]利用改性粉煤灰吸附含油废水,其除油率为 80%。

(5)氧化法。该方法对于处理难降解的废水有较大的优势。芬顿氧化法由于反应条件温和、设备简单等优点逐渐在废水处理中得以广泛应用,利用其对

收稿日期:2019-02-21

基金项目:福建省中青年教师教育科研基金资助项目(JZ180816);福建省科技计划项目(2018N2002)

作者简介:陈艺敏(1979—),女,讲师,硕士,主要从事环境污染治理、污水处理的教学与研究(43150922@qq.com)。

含油废水中 COD 的去除率可达 80.23%^[11]。

(6)生物法。该法利用微生物可对废水中的石油烃类进行降解。林莹莹等^[12]发现利用优化培养的生物膜可以高效率去除含油废水中的油类物质,除油率超过 91%。

1.2 传统工艺的改进

传统的含油废水处理技术面临着巨大的挑战,因为这些方法仅适用于油滴尺寸大于 150 μm 的游离油或油滴尺寸在 20~150 μm 的不稳定的油水混合乳液^[13]。近年来,国内外学者进行了大量利用膜过滤技术处理含油废水的研究,旨在研发一种既能提高除油效率又能减少膜污染的新型膜。其中,陶瓷膜的除油率达到 92.9%^[14],新型氧化铝涂层黏土-硅藻土复合膜对含油废水的除油率可高达 99.9%^[15]。

为了分离稳定的油水混合乳液中的小油滴,先进的功能性纳米材料和碳基膜被用于处理含油废水^[16]。为了有效分离含油废水,必须考虑废水的 4 种表面润湿性质,即疏水和亲油、亲水和疏油、超亲水和超疏油,以及可切换的润湿性,以便选择合适的纳米材料。有研究利用纳米材料处理不同表面润湿性质的含油废水,其除油率可以达到 99% 及以上^[17-18]。碳基纳米材料由于成本低、化学稳定性和机械稳定性好、操作集成度高等优点受到膜研究专家的注意。其中,碳纳米管和石墨烯由于具有特殊的一维结构、大的比表面积、亲油性和疏水性而在除油研究中引起了广泛的兴趣。J. Liu 等^[19]研究发现,采用功能化多壁碳纳米管作为破乳剂,其除油率为 99.8%;X. Hu 等^[20]利用氧化石墨烯改性的陶瓷膜,在进行油水分离时,水渗透通量提高了 27.8%,除油率达到 98.7%;Z. Shi 等^[21]研发了一种孔径只有 30 nm 的碳纳米管网状膜,用其处理含油废水,除油效率超过 99.95%^[22]。碳基纳米技术为改革传统的废油处理工艺提供了飞跃发展的机会,但由于其价格昂贵,无法量化生产。

未来,通过进一步改善膜的除油性能、抗污染能力和提高成本效益,新型膜将会被广泛运用于工业含油废水的处理中^[20]。

2 组合技术处理含油废水研究进展

尽管单一的处理工艺能有效降低含油废水中的含油量和 COD 值,但是越来越多的学者认为,将单一的废水处理工艺结合起来,以实现处理效果的最优化,这种组合工艺才是科学有效处理含油废水的最佳选择。组合工艺处理含油废水的处理效率见表 1^[23-32]。常见的废水处理的组合工艺一般为一级处理+二级处理+深度处理:一级处理以物理法和化学法为主,二级处理以生物法为主,深度处理(或称三级处理)是指对二级处理的出水继续进行物理、化学或生物处理,以达到一定的回用水标准。

2.1 物化法的组合

不使用生物法,仅利用物理化学的方式处理含油废水的组合方式具有占地小、出水水质好的优点,但由于存在日常运营管理费用较高和二次污染的问题,因此其在废水处理中运用不普遍。

含油废水处理中常见的物化法包括隔油、气浮、絮凝沉淀、氧化、吸附法等。工业废水中的油常以浮油、分散油、乳化油、溶解油的形式存在,在废水处理中可首先利用斜板隔油池,通过自动式刮油机去除浮在顶部的浮油;分散油和乳化油可以采用气浮的方式去除,同时通过投加碱、硫酸铝及助凝剂等破乳剂,提高气浮的效率;而后,废水经过机械过滤器和活性炭吸附器,除油率可达 99%,COD 去除率达 81%^[23]。也有研究采用电解的方式来提高絮凝和气浮的效率,电解法处理效果虽然较好,但消耗能源大,不能广泛使用。含油废水经电解气浮后,再经过陶瓷膜过滤,除油率可近 90%^[26];或采用曝气、强化絮凝和微滤的方式,含油量和 COD 的去除率可达

表 1 组合工艺处理含油废水的效率

序号	组合技术	去除效果	参考文献
1	隔油+气浮+过滤+吸附	除油率 99%,COD 去除率 81%	23
2	酸化+电絮凝+生物制沼	COD 去除率 99%	24
3	电絮凝+电气浮+MBR	COD 去除率约 99%	25
4	电解气浮+陶瓷膜过滤	除油率约 90%	26
5	混凝+气浮+接触氧化+膜过滤	除油率 97.8%,COD 去除率 92%	27
6	水解+接触氧化+BAF+臭氧+吸附	除油率 95.1%,COD 去除率 89.8%	28
7	曝气+强化混凝+陶瓷膜微滤	除油率和 COD 去除率 91%~94%	29
8	气浮+接触氧化+臭氧氧化	除油率 99%,COD 去除率>95%	30
9	陶瓷膜+MBR+臭氧催化氧化	除油率 94.1%,COD 去除率 94.5%	31
10	气浮+UASB+芬顿+A/O	COD 去除率>95.1%	32

注:MBR 指膜生物反应器法,BAF 指曝气生物滤池法,UASB 指升流式厌氧污泥床法,A/O 指厌氧/好氧处理法。

91%~94%^[29]。

2.2 物化+生物法的组合

生物法以处理效率高、成本低、操作简便、无二次污染等优点而备受人们青睐,主要分为活性污泥法和生物膜法两大类。与悬浮生长生物系统的活性污泥法(厌氧/好氧处理法、氧化沟等)相比,附着生长生物系统的生物膜法(生物滤池等)的污泥产量少、结构简单,但其出水水质不稳定且有臭味^[33]。由于含油废水的有机物浓度大且难以降解,直接采用生物法的处理效果不好,因此可先采用物理化学方法作为一级处理,例如利用气浮、絮凝、电化学法去除部分油滴,或利用强氧化剂(H_2O_2 、高锰酸钾、芬顿试剂等)氧化分解难降解的有机物,以减轻后续处理的负担,提高处理效率。

常用的生物法包括膜生物反应器(MBR)法^[25,31]、接触氧化法^[27-28]、曝气生物滤池(BAF)法^[28]、升流式厌氧污泥床(UASB)+厌氧/好氧处理(A/O)法^[32]等。膜生物反应器(MBR)法通过保持较高的活性污泥浓度和较长的污泥龄来提高生物处理效率,并利用膜过滤代替传统的二沉池,以提高过滤效果。接触氧化法兼有活性污泥法和生物膜法的特点,其污泥产量低且无需回流,出水水质好并稳定。曝气生物滤池(BAF)法是集生物降解和截留悬浮固体为一体的工艺,与普通活性污泥法相比,具有投资省、占地小、负荷高、出水水质好等特点。升流式厌氧污泥床(UASB)法通过厌氧发酵分解有机物,产生沼气,大幅度减少了进入好氧处理阶段的有机污染物,因此降低了好氧处理阶段的曝气能耗和剩余污泥产量,减少了废水处理的费用。厌氧/好氧处理(A/O)法在降低有机物浓度的同时,还具有一定的脱氮除磷功能。

物化+生物法的组合工艺可以有效降低废水的含油量和COD值,也是目前国内外含油废水处理中主要采用的组合方式。国内外生物法处理将向着节能、高效、高自动化控制的方向发展。

2.3 深度处理

为进一步提高废水出水水质,可对二级处理后的出水进行深度处理。深度处理技术包括吸附、过滤、絮凝沉淀法等。吸附法指利用多孔性物质吸附污水中一种或几种污染物质,对其进行脱色,并进一步去除水中的有机物和重金属等^[28]。过滤法指用多孔性介质截留水中的悬浮固体,达到固液分离的目的。其中,膜过滤技术以处理简易、出水水质好等优点在污水处理中得到了广泛的运用,但膜污染以及运营管理复杂等问题已成为制约其发展的瓶颈^[29]。臭氧催化氧化技术可将臭氧的氧化能力和催化剂的催

化、吸附能力结合起来,能够有效处理污水中降解不完全的有机污染物,从而提高出水水质^[30-31]。含油废水经过三级组合工艺处理后,水中超过90%的油类物质和90%左右的COD均能够被去除,出水达到国家规定的排放标准。

3 展望

含油废水因出水量大、水质复杂等特点,对其的处理是一项难度很大的工程。目前,国内主要采用物化法和生物法的组合工艺进行处理,如物理隔油+絮凝气浮+生物降解^[34]。实际处理过程中应根据废水水质、水量情况,并考虑场地、处理成本、出水水质等要求来选择合适的组合工艺。随着我国污水排放标准的提高,传统的处理方法已经不能满足当前的环保要求,学者们在研发新的处理技术的同时,需要不断优化多种处理技术的组合方法,通过结合每种处理技术的优点,避开缺点,以实现废水处理整体功能的最大化。

参考文献:

- [1] JAMALY S, GIWA A, HASAN S W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 37(1): 15-30.
- [2] 陈文韬,李春.工业含油废水处理工艺研究进展[J]. *广东化工*, 2017, 44(4): 68-69.
- [3] 杨茁,张玉林,彭光华,等.气浮法处理煤矿井下排水试验研究[J]. *宁夏工程技术*, 2003, 2(2): 127-129.
- [4] 蔡宏镇,沈忱,任满年,等.环流气浮法处理含油水体工艺[J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 605-611.
- [5] 朱好华,王伟波,杜彪,等.聚硅硫酸铝的合成及在含油废水中的应用[J]. *宁夏工程技术*, 2009, 8(3): 269-270.
- [6] 罗宇佳,于萍,罗运柏.改性聚酰胺-胺在含油有机废水处理中的应用研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(5): 63-65.
- [7] LI C, LI M, ZHANG X. Research on the treatment of oily wastewater by coalescence technology[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(9): 1588-1593.
- [8] OZYONAR F. Treatment of train industry oily wastewater by electrocoagulation with hybrid electrode pairs and different electrode connection modes[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11(2): 1456-1471.
- [9] 林鑫,胡筱敏.热活化镁砂的表征、吸附性能及其对含油废水的处理效果研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(5): 30-33.
- [10] 刘佳丽,王庆平,阎凡飞,等.粉煤灰改性及其吸附含油废水的研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(1): 243-245.
- [11] 郭小熙,张进岭,谢岩,等.Fenton氧化法处理石化含油废水生化出水[J]. *化工环保*, 2017, 37(2): 207-211.
- [12] 林莹莹,聂麦茜,王琰,等.生物膜处理高含油废水及膜

- 表面微生物群落特性研究[J].中国环境科学,2016,39(9):2800–2806.
- [13] ZHU Y, WANG D, JIANG L, et al. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation[J]. NPG Asia Mater, 2014,6:101.
- [14] EOM J H, YEOM H J, KIM Y W, et al. Ceramic membranes prepared from a silicate and clay–mineral mixture for treatment of oily wastewater [J]. Clays and Clay Minerals, 2015,63(3):222–234.
- [15] YEOM H J, KIM S C, KIM Y W, et al. Processing of alumina–coated clay–diatomite composite membranes for oily wastewater treatment[J].Ceram Int,2016,42(4):5024–5035.
- [16] KOTA A K, KWON G, CHOI W, et al. Hygro–responsive membranes for effective oil–water separation [J].Nat Commun,2012,3(8):1025–1032.
- [17] PAUL U, FRAGOULI D, BAYER I, et al. Functionalized cellulose networks for efficient oil removal from oil–water emulsions[J]. Polymers,2016,8(2):52–63.
- [18] THINES R K, MUBARAK N M, NIZAMUDDIN S, et al. Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review[J]. J Taiwan Inst Chem Eng,2017,72:116–133.
- [19] LIU J, LI X, JIA W, et al. Separation of emulsified oil from oily wastewater by functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2016,37(9):1294–1302.
- [20] HU X, YU Y, ZHOU J, et al. The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al_2O_3 microfiltration membrane[J]. J Membr Sci,2015,476:200–204.
- [21] SHI Z, ZHANG W, ZHANG F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free–standing single–walled carbon nanotube network films[J]. Adv Mater,2013,25:2422–2427.
- [22] BADER S A, ONG C S. Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment[J]. RSC Adv,2017,7(34):20981–20994.
- [23] 罗松柏,罗友元,吴玉华.隔油+气浮+过滤+吸附工艺处理机械工业含油废水[J].工业水处理,2009,29(11):88–90.
- [24] SILES J A, GUTIÉRREZ M C, MARTÍN M A, et al. Physical–chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing [J]. Bioresour Technol,2011,102(10):6348–6351.
- [25] YANG Y, WANG H, LI J X, et al. Novel functionalized nano– TiO_2 loading electrocatalytic membrane for oily wastewater treatment [J]. Environ Sci Technol, 2012,46(12):6815–6821.
- [26] 张吉库,张馨,关亮.电解气浮/陶瓷平板膜过滤组合工艺处理含油废水的实验[J].水处理技术,2015,41(6):100–103.
- [27] 师培俭.冷轧含油和乳化液废水深度处理回用工艺研究[J].工业水处理,2015,35(8):46–48.
- [28] 刘欣,张鸿涛,吴春旭,等.水解/接触氧化/BAF/ O_3 /BAC工艺处理采油废水[J].中国给水排水,2015,31(1):1–4.
- [29] 张吉库,张馨.曝气–强化混凝–陶瓷膜微滤组合工艺处理含油废水[J].水处理技术,2016,42(7):114–117.
- [30] 石驰.气浮–生物接触氧化–臭氧氧化组合工艺处理冷轧碱性含油废水[J].工业用水与废水,2017,48(3):74–76.
- [31] 荆王松,梅荣武,王泉源.气浮/UASB/芬顿/AO工艺处理含油废水[J].中国给水排水,2018,34(8):103–105.
- [32] 罗华庆,苏云,陆彩霞,等.物化组合工艺处理成品油库含油废水[J].净水技术,2018,37(7):75–78.
- [33] 李艳,霍学军,任晓亮,等.宁夏小城镇污水处理对比研究[J].宁夏工程技术,2016,15(3):281–284.
- [34] 杨瑞,张翻.含油废水处理技术进展[J].当代化工,2018,47(8):1695–1697.

Review of Treatment of Oily Wastewater by Combined Process

CHEN Yimin^{1,2}

(1. Institute of Food Engineering, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou 363000, China; 2. Fine Chemical Application Technology Cooperation Center in Higher Vocational College in Fujian, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: The oily wastewater has the characteristics of high chemical oxygen demand (COD), high chroma, difficulty of degrade and so on, which influences the environment and human health adversely. Based on the current researches on oily wastewater treatment, the treatment efficiencies of oily wastewater by single treatment method and combined process are summarized. In order to meet the increasingly strict sewage discharge standards, combining the advantages of each treatment technology to maximize the overall function is the development direction of oily wastewater treatment.

Key words: oily wastewater; treatment technology; combined process

(责任编辑、校对 李 琼)