

中图分类号: TE992.2

单位代码: 10425

学 号: G1206046



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

富湾油库污水 COD 去除技术可行性研究

Study on COD removal technology of FuWan oil depot sewage

工程领域: 石油与天然气工程

研究方向: 油气储运工程

作者姓名: 谭彩玲

校内导师: 吕宇玲 教授

现场导师: 姜灵娟 高级工程师

二〇一八年十一月

Study on COD removal technology of FuWan oil depot sewage

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Tan Cailing

Supervisor: Prof. Lv Yuling

College of Mechanical&Electronic Engineering
China University of Petroleum (East China)

摘 要

水资源，是人类生存、发展过程的重要物质。石油库作为油品储运的仓库单元，在生产、储运过程中对水的大量运用，随之产生大量含油污水，对环境、水体造成了污染。中石化广东石油分公司富湾油库库容 4.8 万立方米，属于二级油库。油库在生产中产生的含油污水，涵盖了清洗油罐废水、油罐底水、设备清洗及常见的自然降雨积水和油库区域生活用水等。这些污水有 COD 含量较高、成分复杂、水量时常骤变、处理难度较大、排放不连续以及变化规律性较差等诸多特点。针对油库的污水特点和管理现状，如何有效去除污水中 COD 含量，作为未来油库发展、乃至石油产业发展必须解决的重点难题。

在本次的研究中，主要针对富湾油库的污水处理装置的存在问题，探索最为有效的 COD 去除方法，提出油库污水处理工艺的改进构想，解决油库现时污水 COD 处理能力不足的问题，也是油库污水管理研究的重要课题。基于以上背景，本次课题针对富湾油库污水 COD 去除技术开展实验研究。首先介绍本次研究的理论背景、意义，分析油库的污水处理现状，有针对性的研究当前污水 COD 的处理方法及研究内容。深入分析常见污水 COD 去除技术的处理方式，包含物理吸附法、化学混凝沉降法、化学转化法等。开展超滤分离和电解法两项实验，并对两项实验去除油库污水中 COD 的效果进行对比。提出混凝-超滤组合工艺这种新型的去除 COD 方式，在对过滤膜、混凝剂开展深入研究的基础上，结合油库的污水管理现状，对混凝-超滤组合工艺这一新型 COD 去除方法的实验进行深入的分析。对本次针对富湾油库污水 COD 去除方法开展实验研究、总结，对各种方法的可行性作总结，并对未来研究方向进行前瞻性的展望，以供油库在生产经营过程当中加以参考、借鉴，进一步提升油库污水中 COD 去除的效率、提升污水净化水平，最大化去除水中的 COD，在达到国家排放标准的基础上，推动我国石油产业“绿色”、“环保”生产发展进一步深化的步伐。

关键词：油库，COD 去除，电解法，超滤分离，混凝—超滤组合工艺

Abstract

As one of the most important basic resources on the earth, water resources are necessary materials for human beings to survive and develop. however, with the rapid development of oil exploitation and processing industries, the extensive use of water resources and the pollution caused by the oil depot reservoir area are inevitable. Storage capacity of Fu Wan oil depot is 48 thousand cubic meters. The storage capacity of Fu Wan oil depot is 48 thousand cubic meters, which is a two grade oil depot. the sewage generated in the daily production of the oil depot reservoir area covers the cleaning of oil tank waste water, oil tank bottom water, washing tank bottom water, ballast bottom water, common natural rainfall water and domestic water in the oil depot area, etc. it has high cod content, very complicated composition, frequent sudden changes in water volume, difficult treatment, discontinuous discharge and changes. Based on the above background, this paper conducts an in-depth study on the oil depot wastewater cod removal technology.

In this study based on the problems of sewage treatment plants of Fu Wan oil depot. Explore the most effective method of COD removal. Improvement of oil depot sewage treatment technology is proposed. firstly, in the introduction part, it introduces the background and significance of this study, the research status of cod removal in domestic and foreign needle wastewater, and expounds the methods and research contents used in this study. in the second part, it analyzes the treatment methods of the modern oil depot wastewater cod removal technology in depth, including physical adsorption method, chemical coagulation sedimentation method, chemical conversion method, etc. in the third part, it carries out two experiments of ultrafiltration separation and electrolysis method, and compares the effects of the two experiments in removing cod from oil depot wastewater. in the fourth part, it proposes a new type of coagulation-ultrafiltration combination.

Key words:oil depot, Cod removal, Electrolysis, Ultrafiltration separation, Coagulation - ultrafiltration combination

目录

第一章绪论.....	1
1.1 本课题研究背景和目的.....	1
1.1.1 富湾油库生产管理概况.....	1
1.1.2 富湾油库污水处理现状分析.....	2
1.2 本课题的研究内容和意义.....	2
1.3 污水处理方法研究现状.....	3
1.3.1 国外处理方法的研究.....	3
1.3.2 国内研究方法现状.....	4
1.4 本课题研究方法及内容.....	5
1.4.1 研究方法.....	5
1.4.2 研究内容.....	5
第二章常用的污水 COD 处理方法研究.....	6
2.1 物理吸附法的研究.....	6
2.1.1 活性炭吸附.....	6
2.1.2 沸石吸附.....	7
2.1.3 活性氧化铝.....	7
2.1.4 粉煤灰吸附法.....	7
2.2 化学混凝沉降的研究.....	8
2.3 化学转化法的研究.....	8
2.3.1 超临界水氧化法.....	9
2.3.2 催化氧化.....	9
2.3.3 臭氧氧化法.....	9
2.4 生物法的研究.....	10
2.5 电化学法的研究.....	10
2.5.1 电解法.....	11
2.5.2 微电解法.....	12
2.6 超滤膜分离法的研究.....	13
2.7 油库 COD 去除方法的应用现状.....	15
2.7.1 COD 去除方式缺点概述.....	15
2.7.2 关于超滤膜分离法与电解法的问题研究.....	15
2.8 本章研究结论分析.....	15
第三章油库污水 COD 去除的对比实验.....	17

3.1 超滤分离法实验研究.....	17
3.1.1 超滤分离法原理.....	17
3.1.2 超滤膜分离法性能参数.....	18
3.1.3 超滤分离过程中的现象.....	19
3.1.4 油库污水水质分析.....	20
3.1.5 实验装置及内容.....	22
3.1.6 超滤分离法实验结论分析.....	28
3.2 电解法去除 COD 实验研究.....	29
3.2.1 电解法去除 COD 影响因素分析.....	29
3.2.2 实验装置.....	31
3.2.3 单因素实验结果分析.....	31
3.2.4 正交实验.....	35
3.2.5 试验结论分析.....	36
3.3 实验对比分析.....	36
3.4 本章研究结论.....	36
第四章混凝—超滤组合工艺污水 COD 去除的研究.....	38
4.1 富湾油库污水处理工艺分析.....	38
4.2 本课题的改进工艺构想.....	38
4.3 混凝—超滤组合工艺的污水 COD 去除实验研究.....	38
4.3.1 试验用超滤膜性能研究.....	38
4.3.2 试验用混凝剂性能研究.....	41
4.3.3 实验研究.....	43
4.4 混凝—超滤组合工艺经济分析与评价.....	44
4.4.1 经济分析理论.....	44
4.4.2 油库污水 COD 处理成本分析.....	47
4.4.3 国内外设备经济技术比较.....	48
4.4.4 经济性研究结论.....	48
4.5 本章研究结论.....	48
4.6 本章小结.....	49
第五章结论与展望.....	50
参考文献.....	52
致谢.....	55

第一章 绪论

1.1 本课题研究背景和目的

作为世界上生活、工业等各个领域不可缺少的能源，成品油、原油以及天然气等附属品，在生产、储存的过程中，都经常会给周边的环境造成难以解决的污染。其中最具有代表性的当属 COD、石油类、有机废水以及硫化物等等。这些能源生产产出的污染物，一般都是由能源生产阶段的每个环节产出的废水，转入石油储运系统所导致。例如石油炼制期间产生的污染，当石油产品进入炼油厂的油库，或者是进入油库时，在此期间，就会携带大量的污染物。随着成品油库存储规模不断扩大，储存的种类也在不断增加，业务运作量不断增大，油库在污水的产生量方面也不断的增加，污水中的污染物越发复杂。近几年，包括我国在内的世界几大石油开采国家，已经对环境保护法律不断的加强立法、深入改革。所以对于我国成品油库来讲，“绿色”、“环保”的发展战略，已经成为油库能否健康、长远发展，获取更大发展规模的重要指标，“绿色”、“环保”也必然成为油库生产、技术先进性的重要指标。

1.1.1 富湾油库生产管理概况

中石化广东石油分公司富湾油库位于广东省佛山市，是属于珠三角成品油输送管道工程的配套油库。油库占地75260 m²，库容48000 m³，属于二级油库。建有油罐12座：其中3000 m³油罐6座、5000 m³油罐6座，主要为佛山市、肇庆市、江门市等区域地市的油站供应成品油料。2017年油库吞吐量为150万吨，预计2018年吞吐量可突破180万吨。自建库以来，油库很重视环保管理工作，不断加大在生产污水、生活污水的治理方面的投入，建有污水处理装置、油气回收装置、事故池等环保设备设施。在日常的生产中，油库一直坚持污水达标排放，积极推进安全、绿色、清洁、环保的生产理念，改善周边地区的生态环境。

油库的含油污水主要产生渠道为：1、工艺污水，包括管线冲洗、管线顶水等；2、生产过程废水，包括油罐切水、油罐定期清洗废水、设备维修废水等；3、地面初期雨水，包括油台滴漏产生含油污水、储罐区和装卸设施的含油初期雨水。总结油库污水的特点，主要是：排放不连续、受检修周期、操作管理、受作业运作等影响较大；产生污水量变化幅度大，且没有规律，难以控制等。

1.1.2 富湾油库污水处理现状分析

富湾油库现有含油污水处理装置、生活污水处理装置各一套，该装置与油库同时建设、同时投入使用。装置采用物理吸附法，通过三级过滤池预处理+波纹板过滤+油水分离装置+活性炭吸附的方法，处理油库的含油污水。该装置工艺简单，操作简便，基本能达到油库污水处理的最初设计要求。但从长远、绿色、环保的角度来考虑，单靠物理吸附过滤方法，而且装置的处理能力为 $5\text{ m}^3/\text{h}$ ，污水处理能力有限。随着油库的发展，业务运作的不断增加，油库的污水量也相应出现了较大的变化，该装置已不能满足日益增长的发展需求，无法完成达标排放的处理任务，必然会对周边环境造成污染。且系统维修保养较为复杂，更换过滤的活性炭也属于危险废物，需要进一步的后续处理，给油库的环保管理带来了新的环保问题。

针对油库现有的污水处理现状，为满足油库长远的发展需求，油库计划对污水处理装置进行技术性改造。本次课题研究将从现时使用较多的污水处理方法中，开展实验、对比研究，研究不同的实验条件下，污水处理效率的变化情况，总结出各种方法的优缺点，结合油库的污水产生现状，研究出科学、合理的污水处理方法，为油库的污水装置改造提供科学、合理的依据。

1.2 本课题的研究内容和意义

COD（Chemical Oxygen Demand，化学需氧量）是以化学方法测量水样中需要被氧化的还原性物质的量。废水、废水处理厂出水和受污染的水中，能被强氧化剂氧化的物质的氧当量，是一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数。在油库产出的污水中，COD 的值越高，就表示污水中还原性物质含量越大。水体中还原性物质，在水体中会十分严重地将溶解氧的含量降低，进一步造成水生物因缺氧而出现大批量死亡。而水生物大量死亡的实体会严重引发水质腐败、发出对人体有害的恶臭，对环境造成污染，这些污水流入水域中，会对水域中的水生物和周边的社会人群实体造成直接性的伤害。正因为这些十分严重的污染问题，我国已经将 COD 作为水污染控制策略中的重要指标之一。

本次课题，专门围绕富湾油库污水中的 COD 去除技术开展深入研究，分析了大量的国内外针对污水 COD 研究理论，在分析物理吸附、化学混凝沉降等方法的基础上，分别进行了电解法去除实验和超滤分离实验，并客观地分析、对比两项实验的结果。同时深入研究了混凝—超滤组合方法对油库污水中 COD 去除的效果，对实验结果进行详细的分析、对比，选择出经济性、实效性都较好的方法，提升污水处理水平，使其达到

国家排放标准，降低对环境污染，同时实现油库企业“绿色”、“环保”的发展战略。站在理论意义的角度，不仅可以满足油库污水处理的需要，也将推动我国对污水处理开展的科研项目进展，进而推动我国能源产业“绿色”、“环保”发展战略的实现，对生态环境加以保护，降低水体污染，保护水中生物以及社会人群的身体健

1.3 污水处理方法研究现状

1.3.1 国外处理方法的研究

针对污水中 COD 去除的研究，U Mukundan, SS Ratnoji 在 2015 年提出，对污水中去除 COD 化学需氧量，可以利用磷酸自身具备的特性，将农业生产得出的稻壳，加工称为 RHAC 稻壳活性炭。随后，U Mukundan 对污水中的 pH 值进行了测定，并对初始 COD 的一系列特性、吸附剂的特性进行了研究。最后提出采用间歇法，在吸附剂不同投入量下，以及在污水不同 pH 值含量下，研究稻壳活性炭 RHAC 对污水中 COD 去除、吸附的原理，并经过连续性实验，确定最佳调节参数为 RHAC=5 gm, pH 值=6 的情况下，RHAC 稻壳活性炭能够将污水中的 COD 去除达到 92.37%。A Ebrahimi, DY Kebria, GN Darz^[6]对自然水域保护开展了深入的研究，提出了将油库污水中的 COD 清除与将海水中的盐分去除，是有效保证生态环境健康、提升淡水供应量的重要措施。随后在研究的过程中，以污泥作为去除 COD 的基质，在实验中采用经过处理后的污泥作为阴极电解液。经过实验，表明以污泥为基质的 COD 去除方式，COD 的去除率为 87.3%，同时 COD 去除的功率密度为 54.4 w/m³。此外，除了有效将污水中的 COD 去除的同时，还提出了污水处理后剩余的污泥，可以当作 DMC 中阳极电解液，用于对有机物的生物降解、除盐使用。除了 U Mukundan, SS Ratnoji、A Ebrahimi, DY Kebria 应用到自然生物原材料之外，美国的 N Aea、RA Elkhatab、MT El^[7]也提出了将椰枣壳废弃物制备成活性炭，对污水中的 COD 化学需氧量和 BOD 生物需氧量进行吸附，在研究中，分别分析了污水中的 pH 值。通过对比接触实践、搅拌速度以及温度等多项可能对吸附效果产生影响的因素，经过连续性实验，最后 N Aea、RA Elkhatab、MT El 得出，在污水 pH 值等于 6，采用以椰枣壳加工成的活性炭，对污水中的 COD 化学除氧量的去除效率达到了 95.4%。RB. Moura, C. E. D. SANTOS^[8]对间歇曝气结构床生物波反应器促进污水 COD 去除率开展深入研究，在反应器对污水进行间歇性曝气和流出物再循环期间，测试 HRT 水力停留时间、曝气期和非曝气期间的 4 类不同运行条件，得出结论为在 HRT 为 12 小时、10 小时的情况下，TN 和 COD 的去除率分别为 80%和 90%。当 HRT 为 8 小时的情况下，TN 的去除率会下降，但是 COD 的去除率会始终保持在 90%以上，充分证明

SBBRIA（间歇曝气结构床生物膜反应器）可以有效的去处污水中的 COD 值，并有效的除炭，脱氮。

1.3.2 国内研究方法现状

郝晓鹏，竺柏康，李翠翠^[4]对含油污水 COD 的处理方法做出了研究和探析。他们提出油库产出废水中的有机物、亚铁盐、硫化物等众多污染物，都属于还原型的物质。这些污染物溶解在水中之后，会将化学氧化阶段的需氧量大幅度提升，这是产生 COD 的主要原因。因此降低这些污染物、有机物的含量，可以将 COD 含量有效地加以控制。这些研究在分析 COD 产生原因的基础上，围绕活性炭吸附、沸石吸附研究了物理吸附法，围绕化学混凝沉降、化学氧化法研究了生物法、A/O 法、接触氧化法，对这些方法开展了深入分析，并在研究中提出物理吸附法虽然可以将油库污水中的 COD 值有效的降低，同时也具备着成本较低的优点，且不会再次形成二次污染。但是在制作吸附材料期间需要消耗较高的成本。化学氧化法虽然 COD 处理效果十分明显，并且投药量较少，但是开展化学氧化法，需要对污水投入高分子有机物或是无机离子，这些化学材料都会造成水体的二次污染现象。而采用生物法处理油库污水中的 COD 值，虽然成本低、可以使水质趋于稳定，但是异型性的投资太大，同时需要具备较高专业水平的人员进行维护与操作，同时设备体积也很大，会为油库企业带来很大的经济负担、人力资源负担和场地负担。在对各种处理方法进行研究的基础上，郝晓鹏，竺柏康，李翠翠联合提出了在进行污水排放阶段，需要加强 COD 的控制力度以及油含量的指标。同时应需要将研究方向瞄准如何将石油产业的水资源循环使用的研究中，进而从根本上解决污水治理的问题，并起到节约水资源的作用。

纵观当前国内外对油库污水去除 COD 的研究，首先在实验方法上，仅针对单一的方向开展实验和探究，或是对一种方法下的多种实验条件结果展开分析，而并未整体的对实验方法之间去除 COD 效果开展有效的分析。这种片面性，仅针对一种方向的研究，将 COD 去除技术的考虑范围在一定程度上的禁锢，无法在多个 COD 去除方法中对比出最有效的方法。而本次开展的研究，则是分别开展了超滤分离实验和电解法去除实验，并对两种方法的分离效果进行了可观的对比。同时详细研究了超滤—组合混凝—超滤组合工艺对油库污水 COD 去除的效果。相比以往针对污水 COD 处理方式的研究，本次的研究能够进一步深入对比各种方法的可行性和优缺点，为下一步油库的污水处理改造提出可行性方案。

1.4 本课题研究方法及内容

1.4.1 研究方法

(1) 文献研究法

本次围绕油库污水 COD 去除技术开展的研究，基于学校图书馆、市图书馆与互联网、大数据背景下，收集大量国内外针油库污水 COD 去除技术的研究文献以及其他类型污水 COD 去除技术的相关文献、研究成果等，对文献开展深入研究、分析后，将国内学者针对 COD 研究出的理论和结论，作为本次研究污水 COD 去除的技术参考和理论支撑。

(2) 对比分析法

在开展本次针对油库污水 COD 去除技术的研究阶段，基于对目前油库常用污水 COD 去除技术研究的基础上，分别进行了超滤分离实验和电解法去除实验。对两个实验的结果进行深入的对比，进而找出对油库污水去除 COD 效率较高、可行性较好的方法。

(3) 实验法

本次针对油库污水 COD 去除技术的研究，在研究的过程中采取实验法的方式，运用实验的方法和策略，开展电解法去除 COD 小规模实验。深入分析电解法去除 COD 的效率，同时利用超滤法开展小规模实验，并对二者的实验结果加以对比。

1.4.2 研究内容

本次针对富湾油库污水 COD 去除技术开展的研究，首先介绍了本次研究选题的背景、研究意义，并深入分析、借鉴及国内外针对油库污水 COD 去除技术的研究成果、理论。随后详细的分析了当前针对油库污水 COD 的处理方法，分别分析了物理吸附处理方法、化学混凝沉降处理方法、化学转化处理方法、生物处理法、电化法以及当前较为先进、效率较高，也是本次重点研究的超滤膜分离法。随后分别对油库的污水开展了超滤分离实验和电解去除实验，对两种方式去除 COD 的效率进行对比。随后提出混凝—超滤组合工艺，并对这一方法去除 COD 的效果研究。同时在对混凝—超滤组合工艺和混凝剂开展研究的基础上，分析这一方法对 COD 去除的效果，并对本次的研究做出总结，找到合适的处理方法。

第二章 常用的污水 COD 处理方法研究

油库污水 COD 去除的方式有很多种,其中最具有代表性的,并分别在近几十年发展中各时期应用最广泛的方法,当属物理吸附法、化学混凝沉降法、化学转化法、生物法、电化学法以及超滤膜分离法。这些方法各有优点,在使用中也存在着一定的弊端。本章节主要对上述几种方法进行研究,并重点分析当下油库污水 COD 去除方法的应用现状。

2.1 物理吸附法的研究

物理吸附,属于一种具备低耗特点的,专门去除低浓度溶液中特定溶质的方法,十分适用于去除污水中的有害物质。目前,活性炭、沸石、活性氧化铝是十分常见的物理吸附材料:

2.1.1 活性炭吸附

活性炭吸附形式的主要特征是含有巨大比表面积和十分发达的孔结构,能够有效的吸附污水中酚类、油类产品等多种溶解有机物。对生物法或是其它方法无法有效去除的有机物,例如表面活性物质、异臭、色度或是合成染料等,都具备很好的去除效果。在我国各个产业生产过程中的应用,采用很多种类的活性炭。一般情况下都是将活性炭制作成粉末状或者是颗粒状。这种方式在制备上比较便捷,并且清洁成本较低,粉末状活性炭唯一不足是无法再对用过的活性炭重复使用,这就造成了经济利用价值的降低。颗粒活性炭虽然可以重复使用,操作管理相对便捷,但是具有价格较高的问题。目前,在少数使用活性炭吸附形式去除污水 COD 的少数产业中,更多的都是采用颗粒状的活性炭。近几年,活性炭在众多学者研究下,研发出了催化剂和吸附剂,有专家采用活性炭吸附对气田生产中产出的聚磺泥浆钻井废水进行 COD 处理,实践证明经过活性炭方式处理过后,气井聚磺泥浆钻井废水的 COD 值和其他相排放指标,都已经达到了 GB8978-1996 一级排放标准。在处理阶段,处理量为 200 mL,吸附 pH 值为 5,活性炭控制在 40 g,在常温条件下,经过活性炭吸附处理的聚磺泥浆钻井废水的 COD 值去除率超过 90%,出水变为无色水。同时也有废水处理专家成功的利用载铜活性炭,结合污水熔接氧气催化氧化的方式,有效的降解了石油污水中的 COD,即利用 7.5%(NO₃)Cu 溶液浸渍,在 260°C 条件下固化,制作成催化剂,随后与曝气后的石油污水在 25~30°C 条件下接触,可以将 COD 由 300 mg/L 减少到 100 mg/L 以下^[8]。最近几年,随着科技发展,业内专家发现活性炭不仅具备吸附的特性,同时还会在特定的环境下表现出催化的

特性。随后就有专家利用活性炭作为催化剂和吸附剂去处理造纸厂生产废水，在间歇反应器中加入了一定量的活性炭，随后通入空气，对反应温度、气量加以控制，反应结束后再进行污水 COD 检测，发现去除率超过了 85%。

2.1.2 沸石吸附

沸石属于天然非金属矿物，具备很大的比表面积。它体内含有大量的孔道、孔穴、在沸石内加上特殊的分子结构，可以形成巨大的静电引力，让沸石具备很强的应力场，可以作为吸附剂或是干燥剂、离子交换剂。目前经过我国学者的研究，已经可利用天然沸石、活化沸石进行污水 COD 净化处理，将活性炭和沸石以 1:1 的比例组合起来，可以在 pH=7、吸附时间 30 min 的条件下，对污水中 COD 去除率可以达到 53.82%。此后几年里，又有业内专家对天然沸石、活化沸石进行了研究。通过试验来分析天然沸石与活化沸石对污水中 BOD₅ 和 COD 净化的效果。在试验阶段，利用改变沸石用量以及沸石的粒径，对天然沸石与活化沸石来比较 BOD₅ 和 COD 去除能力。实验后的结果表明，天然沸石对 BOD₅ 的净化效果较好，但是对 COD 的净化率相比 BOD₅ 较差。同时在相同用量和粒径的情况下，活化沸石对污水的净化效果要好过天然沸石。

2.1.3 活性氧化铝

活性氧化铝来源于氢氧化铝加热脱水，具有独特的吸附性能，是一种耐高温、抗氧化的催化剂载体。活性氧化铝是利用氢氧化铝加热、脱水而来。在转化期间，水合物的形态、加热的气氛、快慢、杂质含量都会很大程度影响氧化铝的产生形态。活性氧化铝分子之间有层结构状，一旦加热温度超过了 600℃，氧化铝分子层间的水分就会被脱出，使其开始具备独特的吸附性能。自从人工合成的活性氧化铝载体技术诞生后，活性氧化铝吸附方法就在我国广泛的被作为石油炼制的催化剂、加氢以及加氢脱硫催化剂等多种载体。随着氧化铝科研进一步深入，对载体的性能有了进一步提高。经过学者的不断研究，目前已经具备了十分适宜的吸附、脱附工艺。在油库污水 COD 高达 30000 mg/L 阶段，使用 10 mL A1-1 氧化铝，对 100 mL 的废水进行 COD 去除，去除率能够达到 50%。

2.1.4 粉煤灰吸附法

粉煤灰，具体指的是热电厂生产期间，从锅炉排放出来的废弃物，主要化学成分包含了 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO。在这些物质中，存在着大量的硅、铝活性中心，这就使得粉煤灰具备了很强的吸附能力。前几年，粉煤灰在废水去除 COD 的应用上取得了很大的成效，并且发明了多种处理方式。如直接投加、同其他混凝剂联合使用，或是

从粉煤灰内回收磁珠，并对其进行改性处理，最后再投入等方式。曾经有学者深入纺织印染企业，对生产的废水进行处理，而处理的原料也是纺织印染厂生产期间排放的粉煤灰。在试验阶段，印染废水在吸附处停留 4 h，同时每隔 24 h 就需要更换一次粉煤灰。在使用粉煤灰吸附法处理纺织印染厂排放污水之后，经过对纺织印染厂 COD 污水测试，COD 值从 900 多降到了 100 以下，污水的色度从 60 多倍变成了完全无色清水，COD 去除率能够达到 80%以上。

2.2 化学混凝沉降的研究

化学混凝沉降法中的絮凝，指利用絮状凝集的形式，将溶液中不需要的成分进行去除，在去除过程中使用的助剂为絮凝剂，也可以称作混凝剂。目前市面上的混凝剂品种繁多，但是所有混凝剂都有着共同的特点，就是都可以通过聚集联结的形式，将溶液中的悬浮颗粒联结为粗大的絮状团粒，或者是团状。在絮凝剂分类方面，可划分为有机高分子絮凝剂、无机絮凝剂、微生物絮凝剂。污水中的 COD 含量，很大一部分取决于污水中杂质上附着的还原性物质。使用絮凝剂进行 COD 去除，其原理是利用絮凝剂的吸附脱稳、桥连、黏附以及絮凝作用，有效降低 COD 的含量。一般情况下，絮凝剂都会配合其他污水处理方法进行联合使用，其中最为有代表性的就是采用混凝—气浮的形式处理废水。在使用这种方法处理废水阶段，混凝剂的投放数量、pH 值、搅拌的强度以及絮凝时间，对废水的处理效果都有着一定程度的影响。有学者针对此方法开展实验，在实验条件方面，搅拌强度等于 500 r/min，pH 值范围固定在 7~9，絮凝时间固定在 4 min，污水 COD 去除率能够达到 94%，浊度去除率可达到 97%。然而，化学混凝法，主要是在沸水中加入高分子有机物或是无离子有机物，虽然对 COD 去除效率较好，但是化学物质的加入，其污水处理后的最终产物，会造成新的污染。所以如何减少化学混凝法最终产物对水质造成的二次污染，是目前科学界始终在研究的问题。

2.3 化学转化法的研究

作为可以将沸水中的污染物转化的有效方法，化学转化，可以将沸水中呈现溶解状态的无机物与有机物，将无毒物质或是微毒物质进行转化，或是将水中的杂物转化为与水分离的形态。化学转化法，包含了电解氧化法、化学催化氧化法以及化学氧化法。当前对废水处理方式包括为超临界水氧化法、臭氧化法、Fenton 试剂氧化、催化氧化法以及 TiO_2 电极氧化等等，其中最为常用的为超临界水氧化和催化氧化法。

2.3.1 超临界水氧化法

该方法的原理，是在处理污水期间，将超临界水作为处理介质，对有机物进行氧化分解。在这一过程中，因为超临界水是针对有机物、氧气都十分有效的溶剂，所以有机物在富氧会被氧化，同时反应不会受到相间转移的限制。此外，高的反应温度下，有机物在几秒内就会被破坏，反应速度会加快很多。有机碳会被转化为二氧化碳，氯会被转化为氯离子金属盐，氢会转化成水，硫会转化成硫酸盐，磷会转化成磷酸盐，氮会被转化为氮气或者是氧化二氮。随着超临界水氧化技术的科研，后续有学者采用超临界水氧化技术，对石家庄垃圾场高浓度垃圾渗漏也进行污水处理。通过该学者开展的超临界水氧化处理，在反应温度 400°C ，压力 26 MPa，氧化反应时间为 250 s 试验条件下，COD 去除率超过了 90%，垃圾渗漏液污水的各项指标都已经达到了排放指标。但是在处理过程中，发现使用该方法会排放出含有大量 NO_x 的污染气体，所以目前该方法始终没有被大规模广泛应用。

2.3.2 催化氧化

该方法是通过催化剂作用，将氧化剂分解速度提升，同时让其与水中的有机物快速产生反应，很短的时间内就可降解有机物，提升氧化剂的效率。当下，比较常用的催化氧化法包括二氧化氯实际催化氧化、Fenton 试剂催化氧化，复合催化氧化以及多相催化氧化法。都是利用催化氧化法处理废水 COD 值。经过实验证明，原来 COD 值为 23000 mg/L 的污水，处理后降到了 COD 值浓度为 1620 mg/L。再经过进一步的生化处理，便可以达到国家三级排放标准，十分适用于工业废水处理。在废水催化处理工艺发展的这段时间内，很多专家对不同种类的催化氧化法对废水催化氧化处理阶段的工艺影响因素做出研究，分别对 pH 值、氧化剂投入量、反应温度以及反应时间等多项因素开展深入分析，进而得出最佳的催化氧化处理方式，即使用高锰酸钾结合复合铁催化剂的效果最佳。随后，香港诸多学家，将目标瞄准催化氧化来处理印染废水，通过不断的正交试验，证明对印染废水，在 200°C 、氧分压 2.65 MPa，反应时间为 90 min 的试验条件下，COD 值可以从 1000 mg/L 下降到 100 mg/L 之内。

2.3.3 臭氧氧化法

臭氧，属于一种具备不稳定性，含有刺鼻气味的气体，在常温下呈现浅蓝色，具备很强的氧化能力，在水中的氧化还原电位达到 2.07 V，仅次于氟的 2.67 V。21 世纪初，很多国家都开始利用臭氧来净化自来水，将其作为自来水消毒净化剂。多年的实践经验证明臭氧可以有效的将废水中的硫化物、锰、油、酚、铁等物质有效去除，将废水的

BOD 和 COD 浊度明显降低。同时在利用臭氧处理废水期间，可以起到很好的去臭、杀菌、脱色效果，还能够有效抑制病毒滋生。臭氧氧化法，在处理废水期间，具备极强的氧化能力，反应速度很快，同时不存在二次污染的问题。臭氧的制造原料为空气和电，因此也不存在原料的运输问题和贮存问题。在处理废水期间，臭氧除了可以将污水中的 Fe^{2+} ， NH_3 ， CN^- ， Mn^{2+} ， H_2S 等一系列的无机物去除，还能够将水中难生物降解的有机物，例如芳烃化合物等去除。经过综合分析，臭氧氧化法的污水 COD 去除效率 40%。

2.4 生物法的研究

对废水处理采用生物法，其反应机理是通过微生物具备的生化作用，将废水、污水中存在的复杂有机物，分解为简单物质，将有毒物质向无毒物质进行转化，进而起到废水净化的效果。在采用生物法处理废水阶段，可分为好氧生物处理方式、厌氧生物处理方式，这种分类的依据是处理废水阶段是否需要氧气供应。好氧生物处理法，是在废水中存在充分溶解氧的基础上，运用好氧微生物的活动以及自身的性能，将废水中存在的有机物分解成水、二氧化碳、氨等物质。对废水采用厌氧生物处理，是在厌氧反应器当中保持足够数量的厌氧生物菌体，凭借其特性，将废水中的有机物降解称为甲烷、水、二氧化碳等物质。综合当下国内外，采用比较广泛的方式有接触氧化、曝气生物滤池以及 A/O、USAB 等方式进行有机污水的处理。在油库废水中，含油废水内含有很高的盐量，高盐量的特点会对微生物造成很强的抑制作用。很多油库对于污水的处理，利用对活性污泥的驯化，得出具备良好有机物降解性能的耐盐微生物来解油库污水含盐量高的问题，这种处理方法的难点在于如何有效的驯化、培养有效的活性菌种。经过技术的发展，基于生物法研究出了间歇性发酵工艺，即对高盐度的石油发硝污水开展生物驯化，此举经过实践后，证明污水中 COD 的去除率可以高达 80%~90%，同时，在油田采油过程中的废水，水内具有大量的难以利用生物法降解的多环芳烃高分子物质，因此通常都是将两种生物氧化法联合使用进行污水处理，即首先使用厌氧处理，将污水中的高分子有机物降解为低分子醇类和酸类，提高污水的好氧可生化性，随后再使用好氧生物处理法，该方法经过实验，厌氧处理可以将 COD 值为 360~370 mg/L 的油田污水，降解到 COD 值为 130~160 mg/L。随后再采用好氧处理，COD 浓度可下降到 100 mg/L 以下^[9]。

2.5 电化学法的研究

对废水采用电化学法进行处理，是近几年十分流行的废水处理方式。但是电化学在处理废水的过程中，具有耗能大、成本高、电流效率低的特点，并且还存在着析氧、析氢

的副反应，因此虽然应用广泛，却始终没有进一步得到突破性的发展。在电化学法中，应用最为广泛的当属电解法和微电解法。

2.5.1 电解法

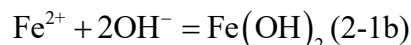
该方法也被称为电化学氧化，其本质是利用电解质溶液在电流的作用下，产生阳极反应，对难以降解的污染物进行氧化分解，或是利用阳极反应产生具备强氧化性的活性物质，对氧化污染物的间接氧化。这一过程中，当电流接通，电解槽阴阳两极之间出现电位差，阳离子朝着阴极移动，取得阴极的电子之后发生还原反应。与此同时，阴离子也朝着阳极的方向进行移动，与阳极的电子产生氧化反应，让废水中的污染物在阳极受到氧化，在阴极被还原，又或者是利用电极反应产物，将废水中的有害成分向无害成分转化，并被分离出去。下述为电解反应中电机效应分析：

(1) 浮悬作用

在对污水进行的电解法处理期间，其阴极产生的 H_2 会在上升的过程中，对污水中的固体悬浮物起到有效的汽浮效果。经过实验测定，在对污水进行电解期间，所产生的氢气泡，相比传统加压容器产生的气泡在质量上要好很多。在相同气固比的基础上，通过电解法产生的氢气泡，不仅具有很大的表面积，并且上浮的速度很快，有很大的荷载量，质量也相对较轻。氢气泡作用可以让污水中的絮凝体电解之后脱稳固体悬浮物起到更好的悬浮效果。与此同时，当气固比固定的情况下，相比普通的气浮方法，电解法同一时间内处理的污水量更大。

(2) 絮凝作用

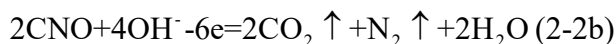
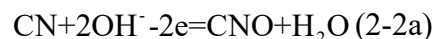
在对污水开展电解法处理期间，当极板的阳极采用了活泼的金属，例如铁等，在通电过后，阳极会溶解生成二价铁离子，就会造成 Fe^{2+} 和水中的 OH^- 形成活性絮状物。式 2-1 为絮凝作用电机反应表达式：



Fe^{2+} 阳离子是一种极好的絮凝破乳剂，能够让污水中的污染物表面的电位趋于 0，进而失去电荷稳定。例如污水中的油，在将油表面的电位趋于 0 之后，污水中的油就会失去电荷稳定，随后聚集结合成为较大的油珠上浮到水面。在采用电解法处理污水期间，电解所生成的活性凝聚体 $Fe(OH)_2$ ，能够将污水中的其他污染物质、悬浮杂质起到十分有效的凝聚作用。同时也能够对可溶性物质进行有效的吸附，确保污水得到良好的净化。

(3) 氧化还原

采用电解法处理污水，当电极板通电之后，污水中的有害物质，就会直接通过阳极氧化、阴极还原而生成无毒化合物或是沉淀物。这些物质可以使用一些物理方法很好的去除，例如污水中的氰化物，会在极板通电期间，与阳极发生氧化反应，生成 CO_2 或者是 N_2 。式 2-2 为氧化还原反应表达式：



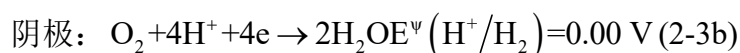
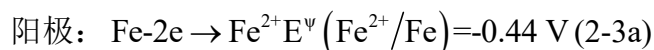
(4) 间接氧化

间接电氧化法，是将不融性钛极作为极板的阳极，专门针对水中含有一定量氯离子的污水进行电解处理。在开展电解处理期间，极板的阳极会释放出氯气和氧气。因为释放出的氧气和氯气，属于新生态，所以具备极强的氧化能力，可以让污水中的有机物发生十分强烈的氧化反应，进而最终被分解。电化学氧化的过程，除了可以有效分解污水中的有机物，还具备一定的温变作用和脱色去臭味作用，因此这一电解过程十分的复杂。

在试验方面，有学者利用电解法，对染料废水进行处理。经过对影响去除率主要因素的研究，最终确定了最佳反应条件，即 pH 值为 5~7，电压稳定在 6.5 V，电解时间为 40 min。经过多次实验，证明污水 COD 去除率能够达到 80% 以上。同时对色度的去除率也高达 69%，因此目前在当下污水去除领域的应用率较为广泛。

2.5.2 微电解法

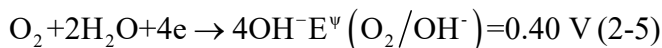
微电解法，主要运用金属腐蚀的原理，运用电解质溶液中铁屑晶体结构上的铁和炭局部微电池，对工业废水进行处理。该方法具备成本低廉、维护方便的特点，无需耗费大量电力资源，适用范围很广，实现了“以废治废”的理念，目前已经在我国十分广泛的被应用到燃料费水、油库污水、农药废水、原油废水等多种污水的处理当中。微电解法的作用机理为：铁屑主要由纯铁和碳化铁组成，铁屑内存在的极小颗粒，在铁屑浸在电解质溶液中时，利用 Fe_3C 比铁更加耐腐蚀的特点，二者之间会产生十分明显的氧化还原电势差，进而就会在 Fe_3C 和纯铁之间形成无数个细微原电池。这些电池阳极为纯铁，阴极为 Fe_3C 。同时铁屑与活性炭会形成较大的原电池，阳极为铸铁，阴极 Fe_3C 活性炭，就会让铸铁早收到微电池腐蚀期间，同时接受原电池的腐蚀。式 2-3 为电机反应表达式：



在溶液中含有溶解氧期间，酸性条件下的反应如式 2-4:



在溶液中含有溶解氧期间，碱性条件下的反应如式 2-5:



当前，铁碳微电解可以以电化学为主进行多种用途，例如可以利用电场的作用，让带电的胶体粒子脱稳聚集沉降。新生态[H]和 Fe^{2+} 可以和废水中的大量组分产生还原作用，将废水中的发色基团、助色基团有效破坏，继而起到废水脱色的效果。当处于一定程度的碱度环境下，Fe 可以被溶解氧氧化成为 Fe^{3+} 而产生絮凝作用，从而在废水处理的过程中以 Fe^{3+} 为中心形成絮凝体，可以有效的沉淀悬浮、网捕废水中的污染物。

基于以上原理，有科学家提出采用电解—内电解的复合处理法处理印染产生的废水。相比两种方法单独使用，联合使用能够大量的节省处理时间和处理阶段所消耗的电能，能够一定程度提升效率。Fe-C 电位差所形成的电极反应，可以利用凝聚、吸附、还原、电子传递的多种作用去除水中的有机物和无机物，将废水的可生化性提升，得到有效的净化。

2.6 超滤膜分离法的研究

超滤膜分离法在净化污水阶段，其截留的分子直径可以达到微米级别，可以将水中的污染物、杂质有效过滤，因此这种方法在处理油田污水领域中得到十分广泛的应用。相比传统的分离技术，超滤膜分离技术，能够很大程度提高净化、分离的效果。同时对处理设备和操作方法进行了简化，降低了耗能，十分符合当下能源产业的“绿色”、“环保”发展战略。超滤分离的原理，是利用膜分离过程的原理，受到外界推动力作用截留污水中的污染物，比如说一些分子量相对较高的物质、胶体颗粒等等，通过超滤膜表面的微孔筛选，截留分子量可以达到 $3 \times 10000 \sim 1 \times 10000$ 的物质。当外界的压力推动废水以一定的速度通过膜表面时，分子量小于 300~500 的溶质以及水分子会透过超滤膜，而那些大于膜孔的微粒就会被超滤膜截留，从而有效去除污水中的大量有机物和胶体硅。但是，因为在开展超滤分离处理污水期间，被截留的杂质会不断的积累在膜的表面，进而产生浓差极化现象。在膜面的溶质达到极限期间，就会产生凝胶层，透水量就会因凝胶层的阻挡急剧下降。所以在采用超滤分离处理污水期间，需要通过试验来确定最佳工艺和运行条件，将浓差极化的对处理效果的影响降到最低。相比传统的污水处理工艺，超滤膜分离法具备操作便捷、占地面积小，成本消耗小的优点，并具备如下处理特点：

(1) 超滤过程在常温下进行, 比较适用于对热敏感的物质, 如流入药物、酶等物质的分离、浓缩、分级。

(2) 采用超滤膜分离法出流污水, 处理过程不发生相变化, 不需要加热, 能耗较低并且无需添加化学试剂, 无二次污染, 属于环保分离技术。

(3) 分离效率高, 可以有效稀释溶液中的微量成分, 并且对低浓度的溶液也具备很好的过滤、浓缩效果。

(4) 采用超滤膜分离法处理污水, 仅适用压力膜作为膜分离的动力, 分离装置十分简单, 流程短, 速度快, 设备的操作和维护都相对简单。

在研究超滤膜分离技术阶段, 一些科学家使用该方法在最佳实验条件, 即单位体积溶液中包含 80 mg 聚合氯化铝、pH 值为 7~8 弱碱性溶液环境下, 将油库的污水, 以 2 m/s 的速度进行 70 min 的处理, 随后将处理后的油库污水进行检测, 污水中的 COD 几乎全部被清除, 油类、COD、悬浮物的去除率分别达到了 99%、98%、91%。在非最佳实验条件下, 一些油库利用超滤膜分离法对油库产生的污水进行, 处理后对污水进行测试, 污水 COD 值和悬浮物的含量, 分别降低了 80.3%和 99.8%。

表 2-1 经过以往的分析 and 试验, 国内外学者不断的研究总结, 结合上文分析的 COD 去除技术总结出的 COD 去除技术统计表:

表 2-1 COD 去除技术统计表

Table 2-1 Technical statistics of COD removal

COD 去除方法	详细处理方法	污水 COD 去除效率
物理吸附法	活性炭吸附	≥85%
	沸石吸附	≥53.82%
	活性氧化铝	≥50%
	粉煤灰吸附法	≥85%
化学混凝沉降		≥90%
化学转化法	超临界水氧化	≥90%
	催化氧化	达到三级排放标准
	臭氧氧化	≥40%
生物法		80%~90%
电化学	电解法	≥80%
	微电解法	≥85%
超滤膜分离法		≥80.3%

通过观察表 2-1 可以发现, 有多种方法对污水 COD 的去除率超过了 80%。结合各种 COD 去除技术的优点和缺点, 本次论文围绕电解法和超滤分离开展深入研究, 并分别对两种方法开展试验。

2.7 油库 COD 去除方法的应用现状

2.7.1 COD 去除方式缺点概述

经过分析和研究，在去除油库污水 COD 的各方法中，使用物理吸附法较多。因无需添加任何絮凝剂等化学试剂，具备较强的吸附能力，但是该方法的产品添加剂属于活性炭的无机部分乳粉汇等，很容易在处理污水 COD 后造成二次污染，并且只适合污染较轻的污水，目前各仅适合于用在污染较轻的污水中。化学混凝沉降，虽然可以有效的通过絮状凝集的方式去除污水中的 COD，但是因为在使用阶段需要加入化学物质，其化学絮凝过程中的中间产物和最终产物都会造成新的污染。化学转化法作为一种将水中的有毒物质或是微毒物质转化为无毒物质，但是同上述两种方法一样，使用后会造二次污染，需要消耗较高的二次污染处理成本。使用生物法的弊端在于虽然可以充分利用好氧、厌氧方法去除污水 COD，但是处理效果不是很稳定，会受到气温、光照等多种自然因素造成的影响，因此基于稳定性，目前很少用于油库污水处理。

2.7.2 关于超滤膜分离法与电解法的问题研究

当前应用最为广泛的油库污水 COD 去除方法，当属电化学法中的电解法以及超滤膜分离法。在采用电解法去除油库污水 COD 期间，能够有效的利用阴阳两极的反应产物，将废水中的有害成转换为无害成份，并将无害成份分离出去。但是其缺点在于耗能大、成本高、存在析氧析氢反应。虽然应用十分广泛，但是始终没有进一步的突破性研究进展。超滤膜分离法，同样也是当下油库污水 COD 去除的热门方法，在最佳试验条件下进行研究，已经将去除率提升到了 90%以上。作为两种油库污水 COD 去除最热门、应用最广泛的两种处理方法，在使用那种方法效果最好、具备经济效益的问题上，一直有所争论。因此本次研究，决定在下一章节，分别针对超滤分离法和电解法开展实验，并对实验结果进行对比，并充分考虑 COD 去除效果以及使用期间的经济性。

2.8 本章研究结论分析

通过本章节，对油库常见的污水 COD 处理方法的研究，明确当前油库污水处理的常用方法，包含物理吸附法、化学混凝沉降法、化学转化法、生物法、电化学法以及超滤膜分离法，总结各种方法对油库污水 COD 的去除效果：

(1) 物理吸附法包括活性炭吸附、沸石吸附等形式，其最大特点为应用成本较低。其中活性炭吸附 COD，在污水中去除率为 80%左右；沸石吸附对油库污水 COD 去除率

为 53.82%；活性氧化铝 COD 去除率在 50%左右。这些方法在我国处理油库污水中应用比例已经相对较低。

(2) 化学混凝沉降法，是在油库污水中掺入混凝剂产生沉降效果，此方法去除率可以达到 94%以上，但是其二次污染相对严重。超临界水氧化法虽然对去除油库污水 COD 效果较好，但是使用阶段会排出大量 NO_x 污染气体，因此应用相对较少。催化氧化法在油库污水处理效果不是很明显，目前多数应用于印染废水中。臭氧氧化法对油库污水 COD 去除率为 40%左右，相比当前先进的处理方法，效率较低，因此很少应用于油库污水处理。

(3) 生物法，是一种通过微生物，将污水中的复杂有机物分解称为简单有机物，将有毒物质转化为无毒物质，对油库污水 COD 去除率在 80%~90%之间。

(4) 电化学法目前是污水 COD 去除效果最好、应用最为广泛的方法，分为电解法和微电解法，电化学法 COD 去除率，微电解法在最佳处理条件下可以高达 85%以上，但是其缺点在于成本较高，会给生产带来较大的成本负担。

(5) 超滤膜分离法，能够截留微米级别的分子杂质，有效过滤污水中的杂质和污染物，相比其他方式更加符合绿色、环保的发展战略，对油库污水 COD 去除率最高可达到 80.3%。

(6) 总结以上情况，油库污水处理领域，存在造成二次污染、去除效率不稳定、处理效果无法达到要求、处理成本高等困难。为了达到 COD 去除效率，达到相对环保，节省成本的方式，在本次研究中，选择常用的 COD 去除方法开展对比试验，在充分考虑经济性、实用性的前提下，找到合适油库污水 COD 去除方法，并应用到油库实际生产中，提升油库的环保管理水平。

第三章 油库污水 COD 去除的对比实验

为了有效对比超滤分离和电解法对油库污水处理 COD 去除的效果，本章节分别开展超滤分离实验和电解法去除实验，并对两项实验的结果进行对比分析。

3.1 超滤分离法实验研究

3.1.1 超滤分离法原理

该方法的原理，是油库污水在受到外界压力的基础上，当待处理溶剂在超滤膜表面流经期间，溶解在溶剂中的无机离子和小分子溶质都能够在过滤膜通过，最终在低压侧排除。但是大分子、微生物以溶液中存在的不溶胶体，会在流经的过程中被拦截在高压侧，进而有效实现待过滤溶液浓缩、净化以及分离的处理目的。图 3-1 为超滤膜分离技术原理示意图：

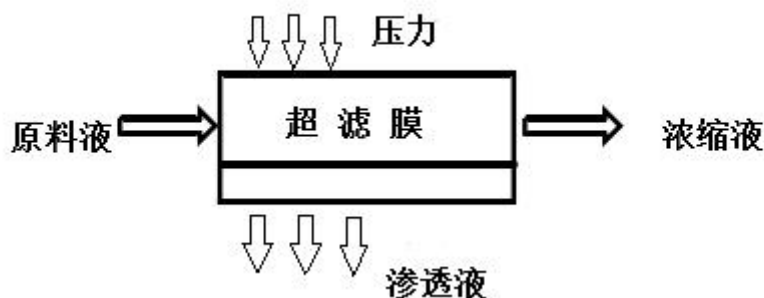


图 3-1 超滤膜分离技术原理示意图

Fig.3-1 Principle diagram of ultrafiltration membrane separation technology

随着国内外学术界对超滤膜这种新兴处理技术的进一步深入研究，对超滤膜分离技术的机理进行了详细的总结：

- (1) 在膜表面的微孔内的发生吸附作用；
- (2) 微孔内停留、固定的去处效果；
- (3) 机械化的滤膜表面截留作用。

当对油库污水采用超滤分离技术进行处理期间，除了拦截作用之外，聚合物膜本身还具备较好的亲油性。这种亲油性，会使得在过滤期间，污水中的乳状油滴会附着于超滤膜的表面，再加上外界对污水形成的推动力，就会让污水中油滴出现面积延展，相邻的油滴就会互相聚集成为更大的滴液。随后水相可以顺利的通过超滤规模连续滤除，将油和水有效分离，并且在分离的过程中，基于超滤膜和污水中杂质分子之间的范德华力、静电引力，还能够有效地将小于膜孔径的杂质截留。

3.1.2 超滤膜分离法性能参数

在使用超滤膜分离法期间，可以有多个参数来表示超滤膜的性能，而在处理污水期间，最常用到的参数为膜通量和截留率。

3.1.2.1 膜通量

在使用超滤分离处理污水期间，膜通量指的是单位面积滤膜上流经污水的体积，和流过时间二者的比值。不仅可以将膜性能充分反应，更决定着在一定单位时间内，膜装置所具备的处理能力，如表达式 3-1 所示：

$$J = \frac{V}{St} \quad (3-1)$$

在式 3-1 中，J 表示膜通量，单位为 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，S 代表滤膜有效面积，单位为 m^2 ，V 表示透过膜的液体的体积，单位为 m^3 ，t 表示过滤运行的时间，单位为 s。一般情况下，膜通量的大小由多个尺寸决定，例如超滤膜自身孔径/孔隙度/孔均匀性、压力、温度、需要过滤废水性质等等。一般来说，孔径越是均匀、孔隙度越大，也就代表着膜通量越高。同理，在过滤处理期间，能够通过膜孔的杂质越大，说明净化效果越差。处理温度决定着水的粘性以及滤过膜的孔隙度。在温度降低阶段，水粘度会增大，流动性下降，膜压力 TMP 会随之升高，膜通量会减小。当污水中污染负荷较多，分离阶段中的污染物会被超滤膜不断截留在高压侧，最终经过长时间的积累，在膜表面形成污染层。污水分离的阻力就会随着污染层提升，膜通量随着污染层下降。与此同时，如果膜和污染物长时间的接触，就会引发膜中毒现象。当膜处于恒定出水环境期间，过滤膜压力提升，会直接造成膜通量的衰退。此外，待处理污水的流速，对膜的不同清洁方式，对待处理污水的预处理效果，都会对超滤膜的性能带来不同程度的影响，即对膜通量造成直接的影响。总体来讲，超滤膜面的流速、驱动压力越高，就说明滤液流量越大。那么进水口污水的油类含量也就越高，透过膜的滤液流量也就随之越少^[1]。

3.1.2.2 截留率

在对污水进行超滤分离处理阶段，截留率是直接反应膜对溶液中杂质的分离效率，即处理的污水流经超滤膜后，浓度下降的情况。公式 3-2 为截留率计算公式：

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\% = \left(1 - \frac{C_P}{C_F} \right) \times 100\% \quad (3-2)$$

在式 3-2 中，R 表示截留率值， C_P 表示透过液的浓度， C_F 代表进料液的浓度，虽然 C_F 、 C_P 可以用不同的形式对浓液浓度进行标识，但是二者的单位需要始终保持一致。

3.1.3 超滤分离过程中的现象

3.1.3.1 吸附现象

在对油库污水开展超滤分离试验的过程中，溶质分子会在超滤吸附的作用下，附着在超滤膜的微孔内和表面，这一现象会使超滤膜的膜孔缩小，膜通量受到影响而下降。清水中不含有杂质离子，与超滤膜不会出现吸附现象。随着驱动压力的增大，超滤膜渗透通量会随着压力的提升不断增长，二者呈现出直线关系。当存在吸附现象，这种现象关系就会发生转变。滤液的浓度越大，说明超滤膜与待处理滤液之间会产生越强的吸附效应，从而膜通量的下降速度也就越快。图 3-2 为驱动压力与渗透通量关系曲线图：

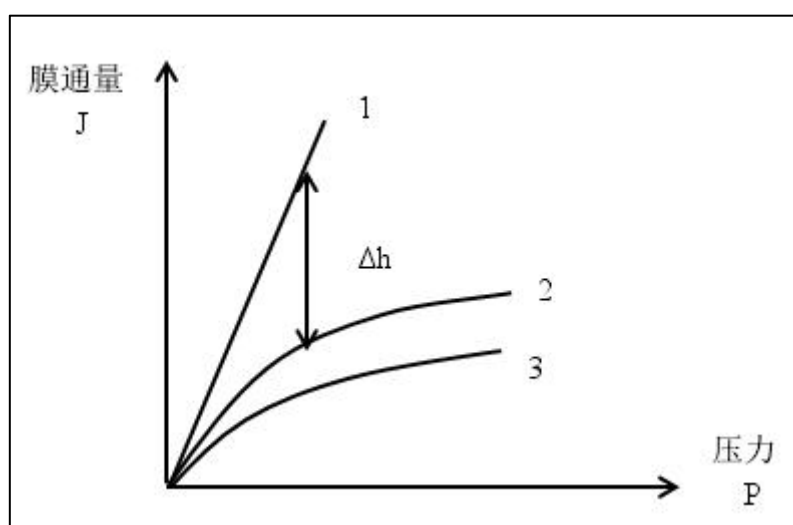


图 3-2 驱动压力与膜通量关系曲线图

Fig.3-2 Diagram of relation between driving pressure and membrane flux

如上图 3-2，图中 1 号曲线，表示膜通量在清水环境下的曲线，2 号和 3 号分别不同浓度污水的膜通量。当压力出现变化时，图表的曲线也随着变化。其中 3 号曲线溶液的浓度高于 2 号曲线溶液。如果驱动的压力完全相同，那么溶液介质、清水介质在膜通量上的差值，就可以直观的反映出溶液和膜之间吸附效应的强弱，如图中 Δh 所示。超滤膜表面发生吸附的过程中有可能产生多种反应，如溶质同溶剂的吸附、滤膜各组分和溶剂、溶液在吸附效应上的竞争现象。在相似相溶的理论分析下，如果采用极性材料进行超滤膜的制作，就可以对溶剂中的极性溶质起到更好的吸附作用。反之，非极性材料制作的超滤膜，则是对非极性的溶质起到更好的吸附作用。这一现象充分证明，膜的极性和吸附溶质之间有莫大的关联。因此若是对油库污水采用超滤分离的处理方式，需要慎重选择膜材料性质，如果膜的极性和溶液、溶质的极性呈相反的关系，那么就必然无法取得良好的污水处理效果，处理后的油库污水，杂质含量仍然会很高。

在对污水进行超滤分离的过程中,出于离子吸附作用和氢键作用,滤膜会带有一定量的电荷。同时因为电荷之间会存在相互作用,带电离子就会在溶液中定向移动,电性相同的离子就会向溶液中的方向运动,远离超滤膜的表面。而离子的电性在相反的情况下,就会快速向膜表面移动。滤膜表面附近离子会分离,带电离子也会不停出现热运动现象,电性逐渐变得均匀。这两种作用力,会让膜表面形成一个双分子层。因此,当溶液电性、超滤膜电性相同,吸附污染就会随之减小。相反,如果电性不同,那么吸附污染就会加重。此外,有很多因素都可能造成吸附污染的现象,如溶液、溶质的性质,接触膜时间、带电量等等。通过分析,表面粗糙的滤膜较容易受到污染,而表面光滑的滤膜则抗污染能力更强。

3.1.3.2 浓差极化现象

在对油库污水开展超滤分离试验阶段,出现的浓差极化现象,指的是小分子溶质与大量的溶剂分子在通过滤膜之后,滤膜附近溶液的浓度就会随之升高,表面方向上就会产生浓度梯度,进而在滤膜的表面形成一个边界层,油库污水流经滤膜期间的阻力就会随之增加,并增加局部渗透的压力,造成膜通量减低现象。其表达式如式 3-3:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp(J/k)}{R_i + (1-R_i)\exp(J/k)} \quad (3-3)$$

在上述表达式当中, c_m/c_b 为浓差极化模数, J 表示膜通量, k 是传质系数,使用 R_i 表示截留率。在溶质被超滤膜完全截流的情况下, $R_i=1$, 通过对表达式 3-3 的简化,可以得到式 3-4:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp(J/k) \quad (3-4)$$

可见, J 和 k 系数,是决定浓差极化现象的主要因素。另外,随着污水内成分的复杂程度升高,若继续采用传统三段式的污水处理,就无法将污水中复杂的杂质有效的剔除,出水口处理后的水,效果仍不理想,达不到国家污水排放标准。但是使用超滤法对污水进行处理,将压力差作为推动力,把溶液中分子量不同的组分进行分离、分级、浓缩,整个过程不仅具备很高的分离效果,并且不会产生任何二次污染。

3.1.4 油库污水水质分析

3.1.4.1 COD 值测量

在开展超滤分离实验之前,先取富湾油库的含油污水样。水样呈浅黑色,气味恶臭刺鼻。经过沉降后,颜色转变为浅黄色,恶臭减弱但是仍然存在。随后进行 COD 值测

定。在油库污水中，产生 COD 的基本因素是还原型物质，污水中的还原型物质数量越大，污水 COD 值也就越高，即水体遭受的污染就越严重。

本次试验，采取用分光光度法对油库的污水进行 COD 值进行测定。首先，均匀取样 3.00 ml 污水在 COD 检测液当中，将密闭盖拧紧后进行摇晃，随后放入分光光度加热仪中加热，待温度加热到 173℃ 之后，保持 2 h 恒温，进行冷却，当液体同室温相同后，对撞分光光度仪分析孔标记带，将检测时光插入红外分析仪，按下开始按钮进行测量。图 3-3 为红外分析仪，图 3-4 为分光光度加热仪。



图 3-3 红外分析仪示意图

Fig.3-3 Schematic diagram of infrared analyzer



图 3-4 分光光度加热仪示意图

Fig.3-4 Schematic diagram of spectroscopic dividing heater

表 3-1 为取样油库污水 COD 值含量测试数据

表 3-1 油库含油污水

Table 3-1 Oily sewage from oil depot

序列	首次测量(mg/L)	二次测量(mg/L)	平均 COD 值(mg/L)
1	965	973	969
2	1085	1093	1089

通过表 3-1 的 COD 值测量数值可以发现, 取样的油库污水中 COD 值很高, 不满足直接排放标准^[12]。

3.1.4.2 污水 pH 值测定

本次试验中采样的污水, 在水解期间, pH 值会因金属盐离子释放的氢离子而发生改变, 液体酸性会有所提升, 对处理设备的管线腐蚀作用随之增加, 在碱性水溶液当中, 随着离子产生结垢的不断增加和长时间积累, 就会给管道带来过流面积减小的问题, 进而使得费用增加, 因此只有将溶液的 pH 值均衡, 才能够避开结垢、腐蚀情况。表 3-2 为本次取样油库污水 pH 值测定数据

表 3-2 油库污水 pH 值测定数据

Table 3-2 PH value of oil depot sewage

序列	首次测量	二次测量	pH 平均值
1	6.82	6.82	6.82
2	7.03	7.03	7.03

通过表 3-2 可以发现, 取样污水的 pH 值相对稳定, 始终保持在 6.8~7.1 范围内。若是使用 pH 值对超滤分离处理效果进行评价, 测量结果的准确性必然对评价的结果造成重要影响, 并且测量中难免存在偶然性的误差, 所以本次实验不使用 pH 值变化评价超滤膜对污水处理的效果。

3.1.5 实验装置及内容

3.1.5.1 实验装置

本次开展试验期间, 主要装置包括水箱、过滤器、纳米改性超滤膜、压力表、超滤进水泵、超滤反洗泵以及多个阀门。图 3-5 为本次装置示意图: 图 3-6 为超滤进水泵与压力表, 图 3-7 为超滤反洗泵、图 3-8 为纳米超滤膜, 图 3-9 为实验用恒温水箱:

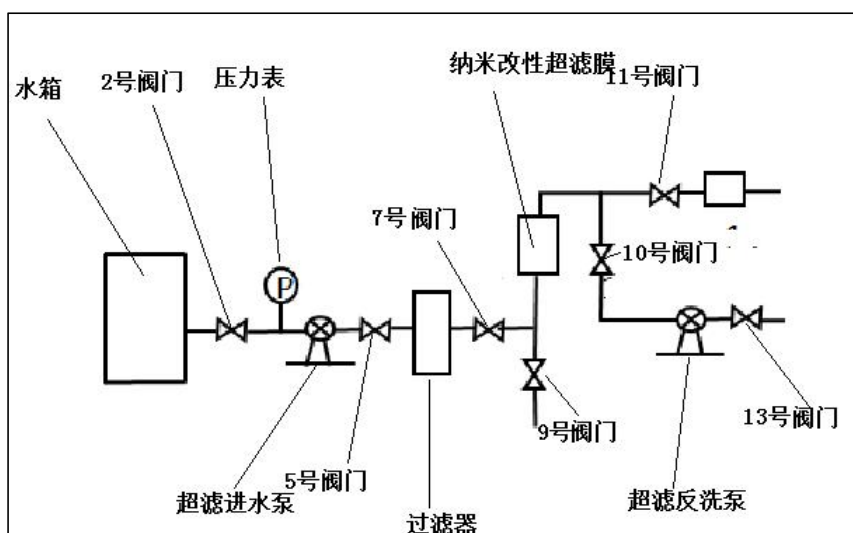


图 3-5 超滤分离实验装置示意图

Fig.3-5 Schematic diagram of ultrafiltration separation experiment device



图 3-6 超滤进水泵与压力表

Fig.3-6 Ultrafiltration pump and pressure gauge



图 3-7 超滤反洗泵

Fig.3-7 Ultrafiltration backwash pump

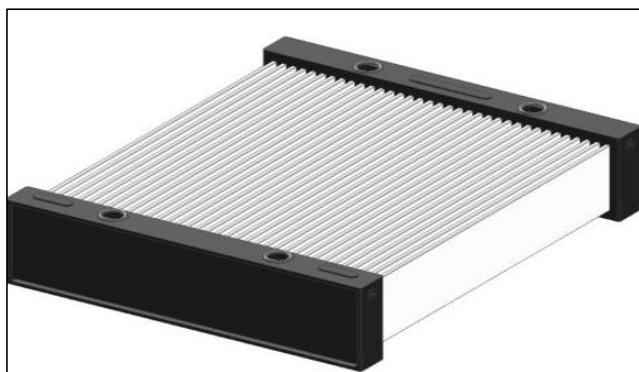


图 3-8 纳米超滤膜

Fig.3-8 Nanometer ultrafiltration membrane



图 3-9 实验用恒温水箱

Fig.3-9 Constant temperature water tank for experiment

3.1.5.2 超滤分离实验操作流程

(1) 试验操作流程

将油库污水取样加入到水箱当中，将 2 号、5 号、7 号、和 11 号阀门相继开启，关闭 9 号、10 号、13 号阀门，向右侧启动超滤进水泵。在此期间适当调节 2 号阀门的开启度，确保试验过程中的压力具备稳定性，随后污水经过处理，从 11 号阀门流出。

(2) 清洗程序

采用正压清水冲洗，在清水水箱接入 13 号阀门，同时开启 9 号阀门、10 号阀门和 13 号阀门，将 7 号阀门、11 号阀门关闭，启动超滤反清洗泵使其向左侧运行，再此过程中适当调节 10 号阀门，确保清洗阶段压力的稳定性，后续操作同上述完全相同。

3.1.5.3 超滤分离实验内容

本次开展的超滤分离实验，针对油库含油废水的性质特点，充分考虑不同的操作压力、不同温度、不同过滤时间以及浓缩的倍数，对超滤膜分离处理油库污水过程中，对膜通量的影响，并分析不同条件下超滤法对油库污水 COD 处理的效率，即在实验过程中，分别分析不同操作压力、温度、过滤时间、浓缩倍数分别对膜通量所造成的影响。

(1) 分析操作压力对膜通量造成的影响

在实际对污水开展超滤分离处理阶段，操作压力的变化，会让边界层的性质有所不同，进而对膜通量造成直接的影响。在对油库污水进行超滤分离处理期间，应该确保膜通量始终处于临界膜通量附近，利用驱动压力来克服污水流经超滤膜期间压力的损失和膜自身对污水造成的阻力。在低压驱动力的条件下，膜通量也会维持在较低的水平。随着膜表面的液体流速加快，超滤膜受到的冲刷作用增加，大分子被膜表面拦截的概率降低，有效的将膜通量提升。但是高压条件，会使膜表面浓差极化的现象加剧，使得膜阻力增加，膜通量降低。如果二者造成影响的效果相同，那么膜通量就不会发生变化，始终处于稳定的状态。因此不同量并不会因为运行压力的提升而提高。在本次试验中，对超滤膜处于清水介质、油库污水两种条件下不同压力对膜通量造成的影响进行分析。

在试验过程中，将2号阀门的开度分别设置在0.04 MPa/0.08 MPa/0.12 MPa/0.16 MPa/0.2 MPa，图3-10为不同压力下膜通量的变化示意图：

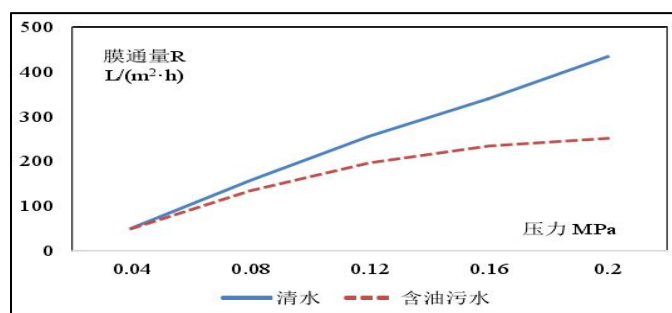


图 3-10 不同压力下膜通量的变化示意图

Fig.3-10 Diagram of membrane flux change under different pressure

表 3-3 为清水、污水介质下不同压力膜通量的下降程度：

表 3-3 清水、污水介质下不同压力膜通量的下降程度

Table 3-3 The decreasing degree of membrane flux under water and wastewater

压力值	0.04 MPa	0.08 MPa	0.12 MPa	0.16 MPa	0.2 MPa
清水	50	157	256	340	434
含油污水	49	134	196	234	251
下降率(%)	2	14.6	23.4	31.2	40
下降值	1	23	60	106	183

观察表 3-3 不难发现，在清水、油库污水两种介质下^[13]，膜通量会随着运行压力的增加逐渐提升，但是两者升高的情况存在一定的差异。清水介质测量期间，膜通量、压力二者呈线性增长。但是在油库污水下测量，发现当外加压力均匀增大期间，膜通量会发生不同程度的增加，但是压力越大，膜通量上升的程度就越小，最后稳定到某一值下，说明在超滤分离处理的期间，有临界操作压力的存在。当压力小于临界压力，那么随着压力的增加，膜通量就会得到有效的提升。但是随着压力的提升，膜通量就会出现减弱

现象，并且一旦高出临界操作压力，膜通量就不会随着压力增大而改变。通过对表 3-4 的观察也可以发现，当分离介质为油库污水，膜通量衰减速度很快，随着操作压力不断提升，动力消耗、流动速率都会不断增加，增加对超滤膜的冲刷损耗，所以在操作阶段，必须找到最佳的操作压力。经过本次实验，发现最佳操作压力为 0.12 MPa。

(2) 分析温度对膜通量造成的影响

待处理的油库污水，在不同温度下，其化学形式和物理形式都有所差异，并且生物稳定性也会受到一定程度的影响，在低温环境下，污水的流动性较差，物质交换不够充分，会消耗较高的能量，一般在超滤分离处理污水的过程中，若温度保持在物质允许的较高温度条件下，能够有效降低液体的粘性，提升物质传递的效率。式 3-5 为任意温度下液体温度、扩散系数和粘度之间的定量关系表达式：

$$\frac{\mu D}{T} = C \quad (3-5)$$

在式 3-5 中， μ 表示所处理的油库污水的粘度， D 代表污水的扩散系数， T 表示污水的热力学温度， C 为常数，通过式 3-5 可以发现，随着温度升高，溶质扩散系数会变大，将浓差极化作用减小，提升膜通量。在本次实验中，将 2 号阀门保持在 0.12 MPa 压力下，对纳米超滤光膜在 12°C、15°C、21°C、24°C 以及 27°C 环境温度下含有污水期间的膜通量进行测量，表 3-4 为不同温度下膜通量变化表：

表 3-4 不同温度下膜通量变化表

Table 3-4 The running parameters of pipeline in different seasons

温度	12°C	15°C	18°C	21°C	24°C	27°C
膜通量 (L/(m ² ·h))	235	246	253	261	266	270
下降率(%)		4.68	2.85	3.16	1.92	1.50
下降量		11	7	8	5	4

通过对表 3-4 的观察可以发现，膜通量的提升率不是很高，只在低温条件下，膜通量会随着温度的提升有较大的提高^[14]，比如从 12°C 提升到 15°C，膜通量能够提升 4.68%，但是在 24°C 提升到 27°C 的温度条件下，膜通量仅仅提高了 1.5%，而将含油的污水进行加热，会提升污水处理的成本，并且很多油库所在的地区低温概率较小，因此本次实验不考虑对油库含油污水在处理阶段进行加热，超滤分离实验处在平常的室温环境下开展。

(3) 分析不同过滤时间对膜通量的影响

在操作压力=1.2 MPa，温度为室温环境下，对超滤处理装置进行连续的运行，记录超滤装置在不同运行时间下膜通量变化的数值，测量时间设定为每 3 min 测量一次。表 3-5 为不同过滤时间下膜通量变化表

表 3-5 不同过滤时间下膜通量变化表

Table 3-5 Change of membrane flux under different filter time

时间长度	0 min	3 min	6 min	9 min	12 min	15 min	18 min	21 min
膜通量 (L/(m ² ·h))	314	289	275	267	262	258	256	255
下降率(%)		25	14	8	5	4	2	1
下降量		8.00	8.48	2.91	1.87	1.53	0.78	0.39

观察表 3-5 可以发现，膜通量会随着时间的减少逐渐下降，最终逐渐趋于稳定，在超滤分离处理开始阶段，膜的表面不会发生浓差极化的现象，凝胶层没有形成。随着分离时间的累积，膜表面会附着在膜的表面，随着累积逐渐形成了凝胶层，凝胶层直接造成了渗透阻力，膜通量在凝胶层作用下快速衰减。同时，当凝胶层逐渐处于稳定趋势之后，小分子合力和溶剂的阻力也随之逐渐平稳，不再有增长的趋势，膜通量也会逐渐的稳定。本次开展的试验中，在压力达到 12 MPa 时，膜通量基本趋于稳定，数值停留在 250 L/(m²·h)上下。

(4) 分析浓缩倍数对膜通量造成的影响

对油库污水进行超滤分离处理，其原理就从污水中逐渐提取溶剂和小分子颗粒的一个浓缩过程。所以在处理期间，要充分考虑到不同浓缩倍数下，膜通量所发生的变化。本次开展的实验，基于 0.12 MPa 操作压力和室温环境下，开展 0/2/4/6/8/10 倍浓缩倍数实验并记录膜通量数值的变化，表 3-6 为不同浓缩倍数膜通量的变化表：

表 3-6 不同浓缩倍数膜通量的变化表

Table 3-6 Variation of flux for different concentration multiple films

倍数	0	2 倍	4 倍	6 倍	8 倍	10 倍
膜通量 (L/(m ² ·h))	265	234	210	201	194	190
下降率(%)		11.67	10.26	4.29	3.49	2.06
下降量		31	24	9	7	

观察表 3-6 可以发现，膜通量的下降，随着浓缩倍数的增大而逐步的减小，造成这一现象的主要原因，是因为低浓度期间，污水具备较好的流动性，超滤膜表面的浓差极

化造成的影响不是十分明显,但是很容易对超滤膜造成污染,造成膜通量快速下降。随着浓缩倍数的逐渐增加,大量大分子颗粒被截流在膜表面,形成保护层,将膜和杂质的直接接触减少,让超滤膜遭到的污染进一步减少,膜通量逐渐趋于稳定^[15]。

3.1.5.4 超滤分离实验对油库含油 COD 去除效果分析

本次实验温度条件为室温环境,分别在操作压力为 0.08 MPa、0.12 MPa、0.1 MPa 三种操作压力下对油库污水进行三次超滤分离 COD 去除实验,并对进水口、出水口分别进行污水取样,检测样品中 COD 值的含量。表 3-7 为本次超滤分离去除污水 COD 效果分析:

表 3-7 超滤分离去除污水 COD 效果数据

Table 3-7 Ultrafiltration separation and removal of COD effect data

压力(MPa)	进水口取样 COD 值(mg/L)	出水口取样 COD 值(mg/L)	去除率(%)
0.08	517	87	83.17
	465	78	83.23
	621	92	85.19
	493	94	82.56
0.12	627	95	85.08
	562	91	83.63
	552	91	83.51
	620	89	85.65
0.16	508	83	83.67

通过对比表 3-7 实验数据的观察,可以发现超滤分离法,对于去除油库污水 COD 有十分明显的效果。虽然进水口的 COD 值有较大的浮动,但是根据对出水口 COD 的检验可以得出,其水质始终保持稳定,这一现象充分说明虽然 0.12 MPa 为最佳运行条件。但是运行条件的变化,对出水口水质的影响作用很小,在对油库污水进行超滤分离处理之后,COD 的去除率始终保持在 80%以上,出水口的 COD 含量稳定在 80~95 mg/L 之间,经过计算得出平均含量为 88 mg/L,还原性物质去除的平均效率达到了 83.96%。

3.1.6 超滤分离法实验结论分析

本次针对油库污水采用的超滤分离处理实验得出三个结论。

(1) 在对油库污水采用超滤膜处理方式期间,存在一个临界的操作压力,若操作压力高于临界压力,膜通量不会有明显的变化,当压力低于临界压力期间,膜通量会随着运行压力的提升逐渐增大。经过实验对比、分析,压力为 0.12 MPa 为最适宜操作压力。

(2) 污水的温度,不会对膜通量造成过多的影响。同时在综合考虑地域温度的基础上,本次实验在室温环境中完成。

(3) 在开展超滤膜分离处理油库污水阶段，膜通量与处理效果、浓缩倍数有着密切关系，随着处理时间增加，浓缩倍数增加，超滤膜会受到污染，膜通量会呈现出快速下降的趋势，降低油库污水 COD 去除效果，随后超滤膜的污染情况会逐渐趋于稳定。污水与膜通量也有密切关系，水温较低的情况下，油库污水流动性差，物质交换不充分，超滤分离效果会降低，而随着温度提升，溶质扩散系数会增加，膜通量提升，处理效果也会随之提升。

3.2 电解法去除 COD 实验研究

电解法是一种利用电极周围间接或是直接的氧化作用，降解污水中的污染物。同时利用电气浮电解水产生氧、氢微小气泡，将污水中的胶体颗粒携带上浮，进而达到对净化、分离的作用。为了有效对电解法和超滤分离法对油库污水 COD 去除的效果，找到合适的可行性方法，本次研究中开展利用电解法去除油库污水 COD 实验。

3.2.1 电解法去除 COD 影响因素分析

对电解法去除 COD 效率造成影响的因素，包括电极材料选择、温度、污水的导电率、污水的 pH 值等等。但是过多的因素分析、描绘会造成实验复杂性较高，并且数据的精确性也难以保证，因此本章节主要分析电极材料对电解效果的影响、污水电导率对电解效果的影响、搅拌与静置对电解效果的影响，并在分析的基础上选择最有利于本次实验的参数。

3.2.1.1 电极材料对电解效果的影响分析

对油库污水采用电解法进行处理，因为电化学反应，是发生电极、溶液界面的一种异相反应，所以电极材料具备的电催化作用，对于电解法阶段电化学反应的过程以及电能的消耗都有很大程度的影响。电极主要分为阴极与阳极，对污水 COD 进行电解处理，其主要原理是通过阳极的催化氧化作用和阴极的还原作用，其中阳极尤为重要，阴极其次。本次实验中，阴极材料采用容易获取、价格低廉并且具备较好导电性不锈钢极板，阳极材料在考虑导电性、选择性、密度、加工性能以及经济性等多种因素的基础上，分别尝试了采用石墨、碳等等。因为石墨、碳都具备很好的导电导热性能，并且耐腐蚀，加工便捷。但经过测试，发现因为阳极的析氧现象，会造成碳释放二氧化碳现象，并且使用碳、石墨地材料作为阳极材料具有析氯反应，这些问题会进一步造成电流效率的降低，还会引发电极间距不稳定，电解过程会出现间接性的波动，并且石墨材料本身具备着很大的电阻，所以采用石墨作为电解法的阳极材料，能耗也会十分巨大。本次实验

采样的油库污水，含有较高氯离子，DSA 材料在氯化物介质中具备较高的电催化活性，会让析氯过电位降低，进而提升电流的密度，也就等于提升生产强度。因此本次实验采用 DSA 阳极材料，以钛板为基础，在表面涂刷氧化物涂层，如钌、铱等材料，该材料不仅具备很低的析氯点位、很高的析氧点位，在对油库污水进行电解期间，还能够产生具备氧化作用的次氯酸，确保电极始终能够在很高的电流密度下进行。此外，DSA 电极具备很好的导热性能、导电性能、耐腐蚀且耐高温，能够有效克服对污水采取电解过程中温度升高对电极作用带来的影响。

3.2.1.2 污水电导率对电解效果的影响分析

电导率能够直观的反应出电解质溶液所具备的导电性能，可以在溶液中增加离子的浓度，进一步提升溶液的电导率。电导率越高，电荷传递的速度就越快，反应速率也就越快，有机物的去除效果就会得到十分明显的提高。同时电导率的增加，会让污水的电阻降低，进而降低电解处理期间的能耗。本次对油库污水开展的电解处理，其实验用水的电导率为 14.5 ms/cm。在阳极上，Cl⁻会被氧化为具备极强氧化性的 Cl₂ 和 ClO⁻等物质，已经可以确保水中的溶解度氧化物发生氧化，进而被分解，因此实验过程中不再添加电解质，直接对油库污水进行电解处理。

3.2.1.3 搅拌与静置对电解效果的影响分析

在对油库污水开展电解处理阶段，电极反应的速率，除了会受到自身的影响，还会受到反应组分从电极表面向溶液本体传递^[16]，以及溶液本体向电极表面传递造成的影响，因此物质的传递对于化学反应有很大的影响。搅拌，能够在电解过程中加快电解槽中油库污水的湍流速度，将传质的阻力降低，确保有机分子与电解产生的氧化剂进行充分的混合，将电流效率拉升，提高有机物的去除效率。但是在通过实验发现，磁力搅拌器对油库废水搅拌 COD 的去除效果，与不搅拌的效果基本一致。经过分析，得出这一现象的原因是反应材料体积较小，在较小的范围内，才能将有机分子向两极迁移的速度加快，因此本次实验不考虑搅拌。

静置，对去除油库污水 COD 也有一定程度的影响，在对油库污水进行电解处理期间，污水始终处于波动的状态，污水中原有的杂质、电极反应产物悬浮在溶液中。在取样之后，将污水静置，静置时间越长，沉降就越是充分，上清液中 COD 的值就越低。同时固体悬浮物也就越少，所以本次在进行电解处理实验后，将处理后的废水进行静置，在各组平行实验中对废水静置相同的时间^[17]，确保每组数据之间具备可比性。

3.2.2 实验装置

本次对油库污水开展的电解法处理实验，采用长方形电解槽，材质选用有机玻璃，尺寸为 144*64*112 mm，有机玻璃厚度 8 mm，阴极采用不锈钢板，阳极材料为涂抹钎、铌材料的钛板，为了有效增加阳极的接触面积，本次实验采用 5 个极板，阳极*2、阴极*3，采用单极式电连接（每个电极都与电源一段连接，电极两个面均为同一极性）。图 3-11、3-12 为本次电解法实验装置示意图：



图 3-11 电解槽示意图

Fig.3-11 Electrolytic cell schematic diagram

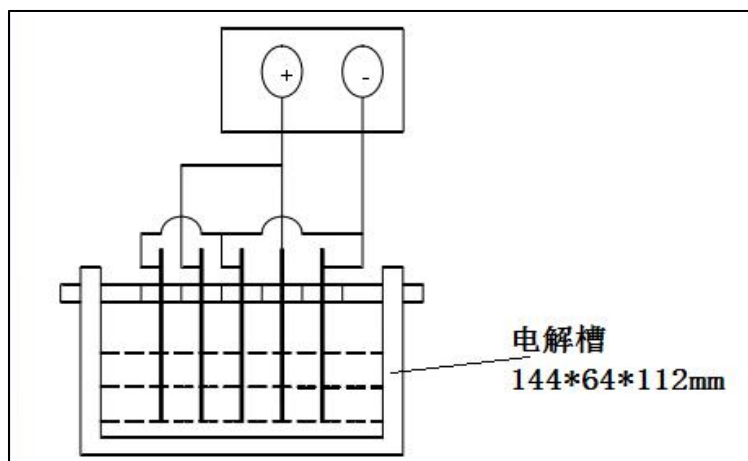


图 3-12 电解法实验装置示意图

Fig.3-12 Schematic diagram of the electrolytic experimental device

3.2.3 单因素实验结果分析

所谓单因素实验结果分析，即在规定不变的实验调节基础上，改变其中一种因素开展水平实验，进而找出实验规律，确定该因素对实验结果造成的影响。本次实验选定的单因素包括 pH 值、极水比、电解时间、电流密度，依次对 4 项单因素进行和分析^[18]，最终确定本次电解实验的最佳反应条件。本次围绕电解实验所采样的油库污水，其特点

为 COD 含量较高,实验的主要目的就是测试电解法对油库污水 COD 值去除的效果,进而与上文开展的超滤分离实验进行 COD 去除效果对比,研究出对油库污水 COD 去除更加有效方式。

3.2.3.1 pH 值调整

在实验中,取 800 mL 油库污水,使用两个极板进行电解实验,阳极板采用 DSA 极板,阴极板采用不锈钢板,每个极板间距为 2 cm,设置电路密度为 40 mA/cm^2 ,水样的原 pH 值为 6.1,本次实验分别取 3、4、5、6.1、7pH 值,分别在 60 min, 80 min, 100 min 进行取样。将污水静置 1 个小时后,测定经受电解处理后的污水 COD 值。图 3-13 为 pH 值对油库污水 COD 去除效率影响的曲线图,表 3-8 为本次实验的数据^[19]。原有未处理油库污水 COD 值为 37000 mg/L ,

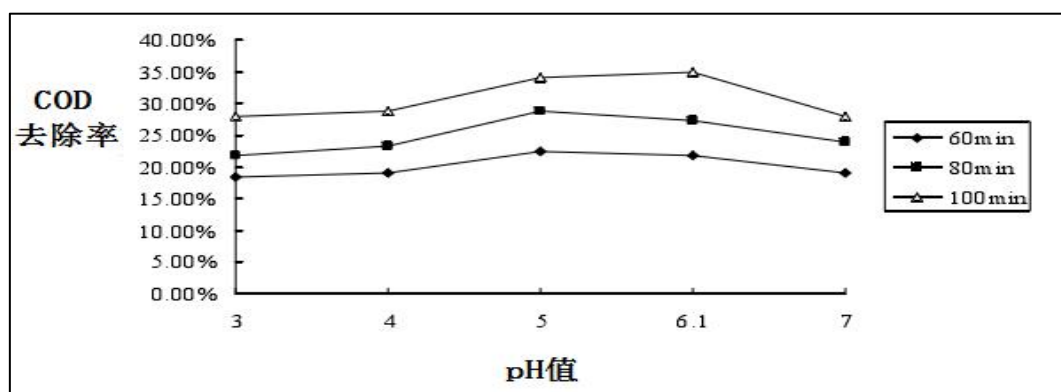


图 3-13 pH 值对油库污水 COD 去除效率影响的曲线图

Fig.3-13 The influence of pH value on COD removal efficiency of oil depot

表 3-8 调整 pH 值对 COD 去除造成的影响

Table 3-8 Effect of adjusting pH value on COD removal

取样时间(min)	水样 pH 值	电解 COD 去除率(%)	水样 COD 值
60	3	18.40	28560
	4	19.09	28320
	5	22.51	27120
	6.1	21.83	27360
	7	19.09	28320
80	3	21.83	28320
	4	23.20	27360
	5	28.69	26880
	6.1	27.31	24960
	7	23.89	25440
100	3	28.00	26640
	4	28.69	25220
	5	34.17	24960
	6.1	36.86	23040
	7	28.00	22800

观察表 3-8 可以发现,在油库污水 pH 值小于 5 的条件下, COD 去除率会随着 pH 值的上升逐步的跟随升高。但是当 pH 值上升到 5 以上的条件下,随着 pH 值的增加,

COD 的去除率会逐渐的下降。在不对 pH 值进行调节的情况下是，COD 去除率和 pH 值为 5 的条件下差距不大。但是若是要对 pH 值进行调节，就需要消耗一定的酸。所以在不调节 pH 值的情况下对污水进行电解处理^[20]，最具备经济性。将污水的 pH 值降低，一定程度有利于电解反应的发生，COD 的去除效果较好。在酸性条件下，阴极在电解期间产生的大量氢气泡能有起到气浮作用，将油库污水中的有机物和杂质吸附，随着时间逐渐延长，气泡会逐渐的汇集为由黑变白的泡沫，这种现象充分说明了 H₂ 对去除油库污水 COD 起到很好的降低作用。与此同时，阳极会在酸性条件下产生具备极强氧化性的 Cl₂ 和 ClO 等物质，能够让污水中溶解的氧化物发生氧化，进而受到分解，进一步提高 COD 去除的效率^[21]。

3.2.3.2 极水比调整

作为表征单位极板面积处理水量的指标，极水比面积，是指同阴极相对应的阳极板进入污水中的面积。本次针对油库污水开展的电解处理实验，通过改变极板的数量和极板的连接形式，固定污水体积来实现。每一次实验污水采样为 800 mL，极板在水中高度每次调节 10 cm，进入面积计算方式为极板宽度*高度=5*10=50 cm²，同时保持极板和电解槽底部始终有 6 mm 的距离，进而保证水中的有机物和污染物在极板的底部始终处于传质流动运动。本次实验极水比取 1:4，DSA 阳极板*2，间隔放在 3 块阴极不锈钢板中间；1:8，DSA 阳极板*1，放在两块阴极不锈钢板中间；1:16，DSA 阳极板*1、阴极不锈钢板*1；每组阳极板的间距均设置为 2 cm，电流的密度普遍设定为 25 mA/cm²，分别在 60 min、80 min、100 min 时间取样。取样后将污水静置一小时，测定水中 COD 值^[22]。表 3-9 为调整极水比对 COD 去除率造成的影响：

表 3-9 调整极水比对 COD 去除率造成的影响

Table 3-9 Effect of adjusted pole water ratio on COD removal rate

取样时间(min)	极水比调整	COD 去除率(%)	污水中 COD 值
60	1:4	35.57	23840
	1:8	30.59	25680
	1:16	20.86	29280
80	1:4	39.89	22240
	1:8	33.19	24720
	1:16	24.76	27840
100	1:4	52.43	17600
	1:8	37.73	23040
	1:16	29.95	25920

通过观察表 3-9 可以发现，随着极水比的逐渐增加，COD 去除率也在逐渐提高，随着作用时间的增加，去除率的提高越发明显，造成这一现象的原因是因为电极板数量越

多, 阳极板的工作面积也就越大, 单位面积极板处理的水量就会减少, 在统一电流密度下, 电解效率就会增加, 油库污水中的有机分子物质就会得到充分的反应, COD 值大幅度降低。随着反应进行时间推延, 增加电极板数据的优势就会更加明显的体现出来, 因为电解处理的时间越长, 反应就越是充分、彻底。但是, 考虑到在实际应用当中, 大量增加电极板的数量会造成成本的增加。同时为了保证电流密度相同, 还会大幅度增加电能消耗。因此在综合考虑的基础上, 本次电解法实验, 采用 1:4 极水比, 即使用二个 DSA 阳极板穿插的放置在三个阴极不锈钢板中间^[23]。

3.2.3.3 电解时间调整

站在理论角度上, 随着电解时间逐渐增加, 污水受到的电解反应会越来越充分。但是若一味的增加电解时间, 会消耗大量电能, 所以要选择合适的反应时间。本次实验取 800 mL 油库污水, 极水比设置为 1:4, 电流密度设置为 40 mA/cm^2 , 分别在极板间距 2 cm, 间距 2.5cm 条件下进行反应, 并在电解时间为 20 min、40 min、60 min、80 min、100 min、120 min 下进行污水取样, 将污水静置 1 h 进行 COD 值测试。表 3-10 为调整电解时间对 COD 值去除率造成的影响:

表 3-10 调整电解时间对 COD 值去除率造成的影响

Table 3-10 The effect of adjusting electrolysis time on COD removal rate

极板间距(cm)	电解处理时间(min)	COD 去除率(%)	污水 COD 值(mg/L)
2	20	29.31	26160
	40	43.35	20960
	60	60.22	14720
	80	71.63	10496
	100	83.40	6144
	120	89.28	3968
2.5	20	26.05	27360
	40	44.65	20480
	60	62.64	13824
	80	76.91	8544
	100	89.10	4032
	120	89.95	3812

观察表 3-10 可以发现, 电解处理时间的长短很大程度影响着污水 COD 去除效率, COD 去除率随之着电解时间的增加逐渐上升。在电解时间为 100 min 的情况下, 已经接近了 90%, 但是到了 120 min, 电解处理上升的趋势就不是很明显。这说明电解处理时间超过 100 min 后, COD 去除效率的提升就会逐渐平稳。若继续增加电解时间, 则温度也会逐渐升高, COD 去除会逐渐缓慢, 而考虑到电解时间的增加意味着电能的消耗, 因此 100 min 为最佳的电解处理时间^[24]。

3.2.3.4 电流密度调整

电流密度，是流经单位电极面积的电流，能够反映出电流有效使用率。在对油库污水进行 COD 去除阶段^[25]，电流密度越大，电解槽重物质的反应激烈程度越大，同时也意味着电能消耗会随之增加。因此需要选择最为合适的电流密度，确保电解反应具备可行性。本次实验，取 800 mL 油库污水，极水比设置为 1:4，极板间距设置为 2 cm，对电源的电流开关加以控制，分别设定 25、30、35、40、45 mA/cm²，随后在 60 min、80 min、100 min 时间取样，静置 1 h 之后进行污水 COD 测试。表 3-11 为调整电流密度对 COD 去除率造成的影响：

表 3-11 调整电流密度对 COD 去除率造成的影响

Table 3-11 The effect of adjusting current density on COD removal rate

取样时间(min)	电流密度调整	COD 去除率(%)	污水 COD 值(mg/L)
60	25	35.57	23840
	30	40.75	20910
	35	47.68	19360
	40	60.22	14720
	45	67.83	11905
80	25	39.89	22240
	30	49.41	18720
	35	56.31	16160
	40	71.63	10498
	45	79.76	7588
100	25	52.43	17700
	30	58.49	15360
	35	68.52	11645
	40	83	6411
	45	89.45	3700

通过对表 3-11 的分析可以发现，COD 去除率随着电流密度的增加，会逐步的升高，但是增加的幅度会逐渐的减少^[26]。这一现象的原因是电流密度增加的同时，反应槽电压也会随之增大。其原因是在对污水进行电解处理期间，会产生难以分解的中间产物，一味增加电流密度，会提升电解反应的剧烈程度，释放大量的热量，过高的温度会造成电流紊乱、电解液搅动，进而降低电解的效率。在综合考虑后，本次实验选择最为适宜的 40 mA/cm²d 最佳电流密度。

3.2.4 正交实验

利用上文的单因素方法进行分析，确认了在使用电解法处理油库污水的最佳操作范围，为了综合确定每种因素对电解效果造成的综合影响，对电流密度、电解时间两项单项因素开展正交实验。使用自制的电解槽，阳极板采用 DSA 钛板，阴极板采用不锈钢板，极水比设置为 1:4，污水原有 pH 值为 6.1，在室温条件下取样 800 mL 油库污水进

行电解处理实验，即除电解时间、电流密度外，所有实验条件均设置为上述单因素分析出的最佳实验条件^[27]。表 3-12 为正交实验结果数据：

表 3-12 正交实验结果数据

Table 3-12 Orthogonal experimental results data

序列	电解时间(min)	电流密度(mA/cm ²)	COD 去除率(%)	污水 COD 值
1	80	20	25.19	27620
2	100	20	39.46	22400
3	120	20	48.97	18880
4	80	30	52.65	17520
5	100	30	56.38	16410
6	120	30	67.95	11860
7	80	40	71.63	10496
8	100	40	73.77	9706
9	120	40	89.10	4032

通过观察表 3-12 可以发现，在不调节 pH 值的（污水初始 pH 值为 6.1）一切电解处理单因素都处于最佳状态的基础上，电流密度 40 mA/cm²，电解时间为 120 min 的基础上，对油库污水 COD 的去除率达到了 89.1%^[28]。

3.2.5 试验结论分析

电极材料，和电解效果有着密切的关联，主要集中在阳极材料上。因为阳极材料具备析氯反应，石墨本身电阻过高，会产生过多的能耗。因此实验阶段电解处理的阳极材料应以钛板为基础，涂刷氧化物土层、例如钎、铌等，保证耐腐蚀性、导电性、导热性。在污水静置方面，静置时间越长，越能够充分发挥沉降作用，经过多次正交试验，证明电解处理油库污水，在 COD 去除率方面最高可达到 89.1%。

3.3 实验对比分析

在本次研究中，分别在前文的 3.1 和 3.2 针对油库污水开展了超滤分离实验和电解法实验。可以得出对油库污水采用超滤分离法，对污水 COD 值的去除率在最佳操作压力 0.12 MPa 的情况下，COD 值去除率最高可以达到 85.08%，各种操作压力下平均 COD 去除率能够达到 83.96%。使用电解法处理油库污水，在最佳单因素条件下，COD 值去除率高达 89.1%。

3.4 本章研究结论

经过本章节分别对油库污水开展了超滤分离试验和电解法试验，对比实验结果，可以得出以下结论：

(1) 从 COD 去除效果上来讲，电解法的去除效果最高可达到 90%左右，超滤分离法的去除率在 83%左右，即电解法要优于超滤分离法。

(2) 在实际的生产过程中，除了要考虑 COD 去除率外，还需要考虑污水处理装置的建设成本问题。站在经济角度来对比，电解法的成本明显高出超滤分离法，而 83%的 COD 去除率已经达到国家要求的排放标准，因此站在实际生产角度，超滤分离法优于电解法。

第四章 混凝—超滤组合工艺污水 COD 去除的研究

4.1 富湾油库污水处理工艺分析

富湾油库现有含油污水处理系统一套，装置采用物理吸附法，通过三级过滤池预处理+波纹板过滤+油水分离装置+活性炭吸附，主要靠活性炭的吸附作用，对污水中的 COD 进行粗略的处理，处理油库的含油污水达标排放。富湾油库月吞吐量为13万吨，月污水产生量约为1200 m³，该装置的处理能力为5 m³/h，从长远来看，难以与日益增加的污水量和增长的业务运作量相适应，不能满足油库的环保生产需求。

下图为富湾油库现有的污水处理装置：



图 4-1 富湾油库现有的污水处理装置

Fig. 4-1 Existing sewage treatment facilities at fuwan oil depot

4.2 本课题的改进工艺构想

针对该油库污水产生、处理现状，提出污水处理的改进工艺构想，计划采用的混凝—超滤组合工艺。

其原理是在污水中加入混凝剂，利用混凝剂在污水中形成的絮体来聚集，吸附污水中的大颗粒杂质，再经过沉降实现水、杂质分离，剩余没有被絮体吸附的小颗粒杂质，再利用超滤膜进行分离、去除。本次研究以油库的实验室为基础，以油库的污水样，开展实验研究。

4.3 混凝—超滤组合工艺的污水 COD 去除实验研究

4.3.1 试验用超滤膜性能研究

4.3.1.1 超滤膜种类

对油库污水进行 COD 去除，最重要、关键的材料就是超滤膜。超滤膜一般情况下都是范围对称膜，通常都有一层厚度仅为 0.1~1μm，具备一定孔径的表皮层+厚度为 125μm 的、指状或是海绵状的多孔层组合而成。前者在超滤分离过程中主要起到筛分的

作用，后者在分离过程中主要起支撑的作用。目前，市面上的超滤膜依据制造材料的不同，可以将其划分为两类，即有机膜和无机膜。其中有机膜的材料一般采用聚合材料，常用的产品材料包括聚偏二氟乙烯、聚砜—聚醚砜、纤维素等等。无机膜按表层的结构，还可以细化分为多孔膜、致密膜。对二者的对比，无机膜的机械强度较大、具有化学稳定性好、耐高温、分离效率高的优点。虽然有机膜不如无机膜的分离效果好，但是其优势在于成本低、制造工艺方面，相比无机膜制造工艺更加成熟。

4.3.1.2 超滤膜性能分析

超滤膜基本性能包括孔结构、表面特性、孔隙率、化学稳定性以及机械强度等等，在这些性能当中，孔结构与表面特性，直接影响着对污水开展超滤分离过程中的膜渗透流率、膜污染以及分离性能。超滤膜的性能参数有三个，即纯水渗透流率、截留分子量和截留率。纯水渗透流率指在一定温度和压力(0.1~0.13 MPa)下，单位时间内，单位膜面积可以通过的水量。截留率是针对一定分子量的物质，在分离过程中可以截留的程度。截留分子量则是指以截留分子量曲线作为依据求出的截留率，大于 90%分子量，这一指标是通过对具有相似化学性质、不同分子量的化合物截留率加以测定而得来的。

4.3.1.3 超滤膜选择

在针对油库污水 COD 去除研究中，对超滤膜选择主要考虑两方面的因素，一方面是截留分子量，另一方面是膜材质。所以在选择的过程中必须根据具体的情况，选择不但可以达到污水分离要求的膜，还要选择具有最大透水通量的膜。在考虑截留分子量和膜孔径期间，主要是以相对分子量指标、溶液浓度指标作为依据。所以在测定膜截留分子量期间所采用的参照物，有可能是球型，也有可能是线型，造成的影响也相对复杂，难以确定。在购买超滤膜期间厂家所提供的截留分子量，仅仅能将其作为选择膜的相对指标。在分子量相同的情况下，线型柔链分子的截留率，是球型、环形分子的 10%~50%。此外，超滤膜的材质也是十分关键的参考因素，所以在选择超滤膜中，必须注意膜材料的表面性质，因为膜表面的极性以及溶液的 pH 值等，对超滤分离效果都会造成很大的影响。在超滤膜孔径完全相同的情况下，材质是决定超滤膜截留率的重要因素。综合以上因素，对超滤膜的选择要求如下：第一，材料具备良好的成膜性、热稳定性和化学稳定性；第二，膜材料必须耐酸、耐碱、耐微生物的侵蚀并具备耐氧化的性能。此外，一般情况下，很多净水厂都会选择亲水性较好的膜。因为亲水性好就意味着水通量和抗污染能力会有所提高。但是亲水性的超滤膜比较容易溶解，并且会很快失去机械强度。所以，在选择超滤膜期间需要巧妙的对膜的疏水性和亲水性价值作平衡。

4.3.1.4 过滤膜选型试验数据分析

为了深入了解究竟使用哪种过滤膜才可以更好的去除油库污水 COD，本次研究阶段依据超滤膜的分类，分别采用聚醚酰亚胺有机亲水膜和陶瓷无机膜。在相同的工艺条件下开展试验，随后对二者试验数据进行对比分析，进一步确定本次开展研究采用的过滤膜类型。表 4-1 是本次提取富湾油库含油污水的检测数据：

表 4-1 试验油库污水取样测定数据

Table 4-1 Test data of waste water sampling in oil depot

序列	固体悬浮物测定(mg/L)	水中 pH 值测定	COD 含量测定(mg/L)	含油量测定(mg/L)
1	72.9	6.82	969	84.37
2	74.7	7.03	1089	92.47

完成油库含油污水取样测定后，分别采用不同的超滤膜在不同压力下超滤分离测试，表 4-2、4-3 为不同过滤膜超滤研究数据：

表 4-2 聚醚酰亚胺有机亲水膜超滤试验数据

Table 4-2 Experimental data of organic hydrophilic membrane ultrafiltration

压力(MPa)	进水口(mg/L)		出水口(mg/L)		去除率(%)	
	COD	含油量	COD	含油量	COD	含油量
0.08	968	78.5	121	8.2	87.85	89.85
	975	85.3	111	8.53	88.56	89.99
0.12	1024	80.12	102	7.9	89.99	90.13
	1011	78.56	77	5.84	92.32	94.25
0.16	985	89.98	47	4.51	95.15	94.27
	969	80.15	46	3.91	95.18	95.12

表 4-3 陶瓷无机膜超滤试验数据

Table 4-3 Ultrafiltration test data of ceramic inorganic membrane

压力(MPa)	进水口(mg/L)		出水口(mg/L)		去除率(%)	
	COD	含油量	COD	含油量	COD	含油量
0.08	967	78.7	117	9.41	87.85	87.85
	985	82.4	112	8.43	88.56	89.80
0.12	1028	83.23	102	8.21	88.99	90.13
	995	79.46	113	6.96	90.32	91.24
0.16	996	86.98	88	7.65	91.15	91.20
	984	83.25	93	7.98	90.18	90.12

4.3.1.5 过滤膜选拔研究结论

通过对上述陶瓷无机膜和聚醚酰亚胺有机亲水膜开展的油库污水超滤分离试验数据分析可以发现：

- (1) 随着操作压力的逐渐增大, 两种过滤膜对 COD 和含油量的去除率都有所上升。
- (2) 在压力为 0.16 MPa 的实验条件下, 聚醚酰亚胺有机亲水膜对 COD 去除率最高可以达到 95.18%, 对含油率去除最高可以达到 95.12%。陶瓷无机膜在 0.165 MPa 压力下, 对 COD 去除率最高可以达到 91.15%, 含油去除率最高可以达到 91.24%。
- (3) 从实验对比中, 可以得出有机膜的去除率要高于无机膜。因此本次试验采用亲水有机膜开展油库污水的超滤试验。

4.3.2 试验用混凝剂性能研究

4.3.2.1 絮凝剂的性能分析

采用混凝—超滤组合工艺, 利用混凝剂对油库污水的预处理, 对整个混凝—超滤组合对污水处理的效率有很大的影响。当前对油库污水进行预处理的混凝剂, 主要可以划分为无机金属盐类混凝剂和高分子聚合物混凝剂两大类。

无机高分子絮凝剂最具有代表性的当属 PAC, 即聚合氯化铝。早在 20 世纪 60 年代后期, 聚合氯化铝就被应用在工业生产当中。随着科技不断进步, 聚合氯化铝被不断的改进、完善。截止到今日, 已经成为了无机高分子絮凝剂中效果最佳、最具代表性、应用范围最广泛的产品。在几十年发展时间里, 已经获得了国内外大量学者的研究和各个领域的应用。在将 PAC 作为混凝剂进行除浊阶段, 其具备着优秀的脱色能力、除浊效率高, 对液体的温度、pH 值要求很低, 只要使用很少的药量便可以获得有效的除浊效果, 在水中的残留余量很小。

在有机高分子絮凝剂当中, 最具有代表性的为 PAM, 即聚丙烯酰胺。聚丙烯酰胺由很多种简单的小分子物质聚合而成, 一般情况下呈现网状结构或者是线状结构。在这些小分子物质当中, 高分子量的聚合物, 是性能十分优越的絮凝剂, 将其应用到对油库污水的处理中, 可以十分有效的吸附污水中的溶解杂质。在使用过程中, 聚丙烯酰胺可以在水中以任意的比例进行溶解, 进而形成高粘度的溶液, 能够与污水中的溶剂型有机物进行互溶, 并且在处理污水的过程中, 不会受到酸类、盐类等一系列共存物质带来的影响。阳离子聚丙烯酰胺, 能够满足同其他无机高分子絮凝剂进行相互搭配使用, 十分显著的提高了污水的处理效果。目前, 此方法已经被广泛的应用在我国的工业用水、废水、城市污水治理当中。

4.3.2.2 对混凝效果产生影响的因素

在进行混凝—超滤污水处理阶段, 若采用性能足够优良的混凝剂, 只需要投入很少的添加量, 就能够获得很好的油污水预处理效果。除了混凝剂自身对处理效果会造成影

响,对油库污水进行混凝预处理的水温、水溶液中的酸碱度以及水中杂质的性质以及在采取混凝预处理阶段混凝剂的投加方式,都会对混凝的效果产生一定程度的影响。

(1) 水温影响

在开展混凝—超滤组合工艺处理油库污水,利用混凝剂预处理含油污水阶段,处理效果会受到水温十分明显的影响。在水温较低的情况下,混凝剂水解的速率会减小,并且溶解在污水中的混凝剂热运动较为平和,很大程度降低了污水中杂质颗粒碰撞的概率,十分不利于将小颗粒杂质聚集为大颗粒,因此无法获得理想的预处理效果。同时低水温会增加水的粘度,降低流动性,大颗粒杂质的流动阻力会随之增加,将沉淀分离的速度降低。于此同时,在水温降低期间,油库污水中的杂质颗粒物的水化作用会增强,絮凝体的与杂质之间的黏附效果会被削弱。所以在利用混凝剂进行油库污水预处理期间,必须控制处理温度。

(2) 水溶液酸碱度影响

混凝剂隶属于化学药品,每一种混凝剂的最适宜溶液酸碱值都有所差异,不同品种的混凝剂,会对酸碱度提出不同的要求。金属盐类混凝剂,在处理油库污水阶段,会受到很大的 pH 值影响,高分子混凝剂则只会受到很小的 pH 值影响。油库污水中,通常情况下都会含有一定量的碱度,对水解产生的 pH 值具有一定程度的缓冲作用。在含量不足的情况下,需要工作人员向污水中投入碱性物质,增加污水的碱度。但是,并非碱性物质越多越好,若碱性物质太高,就会造成混凝溶解效果下降的问题,所以在投加碱性物质期间,必须要经过科学、严谨的实验确定投放量。同时要充分的考虑油库污水中原有的碱度。

(3) 水中杂质性质影响

在使用混凝剂预处理油库污水阶段,污水中悬浮的颗粒直径越大,则混凝处理期间的沉降效果就会越好。当油库污水的浑浊度处于比较低的状态下,絮体和杂质分子团的碰撞几率就会降低,进而造成沉降效果不够理想的问题。但是可以通过向待处理污水中投放金属盐类进行改善,进而提高混凝的效果,在处理污水浑浊度较高的情况下,就需要增加混凝剂加药的剂量,获取稳定的净化效果。

(4) 混凝剂投加方式的影响

在使用混凝剂预处理油库污水阶段,每一次的水质都会有不同的变化,因此必须针对不同的水质,选择最佳的混凝剂及投加方式。例如在油库污水中先加入少量的助凝剂,

再将混凝剂以分批的形式进行投加。或者是借助其他的方式对低浊水进行改进，逐步的改善混凝处理的效果。

4.3.3 实验研究

为了证明混凝—超滤组合工艺对油库污水 COD 值去除的效率，本次研究选用富湾油库的污水作为实验水样开展实验。

4.3.3.1 试验方法

本次实验条件方面，水质 pH 值为 6.89~7.5，水温在 23℃~29℃，富湾油库污水 COD 值经过测试为 750 mg/L~1000 mg/L。实验操作过程基本同超滤分离相同，但是在超滤装置的基础上，增加了混凝装置，将 PAM 作为本次试验的絮凝剂加入到混凝装置中。取 800 mL 油库污水，利用混凝-超滤工艺对污水进行处理，实验过程中，分别在混凝进水口、混凝出水口、超滤出水口进行水质采样。在此期间混凝-超滤处理装置始终处于运行状态，先进行 2 次抽样，测试水中 COD 值含量，进而评定混凝-超滤工艺对油库含油污水 COD 去除的效果。

4.3.3.2 试验结果与讨论

表 4-4 混凝—超滤工艺对油库污水 COD 去除效果

Table 4-4 Coagulation-ultrafiltration process can remove COD in oil depot

		混凝进水口 COD 值	混凝出水口 COD 值	超滤出水口 COD 值	COD 总去 除率
富湾油库污水 第一次取样	COD 值	968 mg/L	627 mg/L	94 mg/L	90.3%
	COD 去除率	/	35.2%	85.0%	
	去除量	/	341 mg/L	553 mg/L	
富湾油库污水 第二次取样	COD 值	793 mg/L	562 mg/L	92 mg/L	88.4%
	COD 去除率		231 mg/L	470 mg/L	
	去除量		29.1%	83.6%	

通过观察表 4-4 可以发现，混凝—超滤组合工艺处理油库污水 COD 阶段，COD 的总去除率基本稳定保持在 90%左右，混凝阶段的 COD 去除效率在 30%。同时通过两次取样实验可以发现，污水中的 COD 值越高，混凝—超滤组合工艺对污水中 COD 去除越好。当水质发生变化，混凝对含油污水的净化效果出现波动，但是超滤分离的净化效果相对稳定。

为了验证混凝—超滤组合工艺对油库污水 COD 去除的稳定程度，再次开展试验。试验阶段混凝—超滤工艺设备始终处于运行状态，每隔 10 min 对水体进行一次抽样 COD 检测，依据检测结果绘制 COD 去除率曲线图。图 4-2 为随对油库污水采取混凝—超滤组合工艺处理阶段，随着运行时间推迟，出水口污水中 COD 的变化曲线：

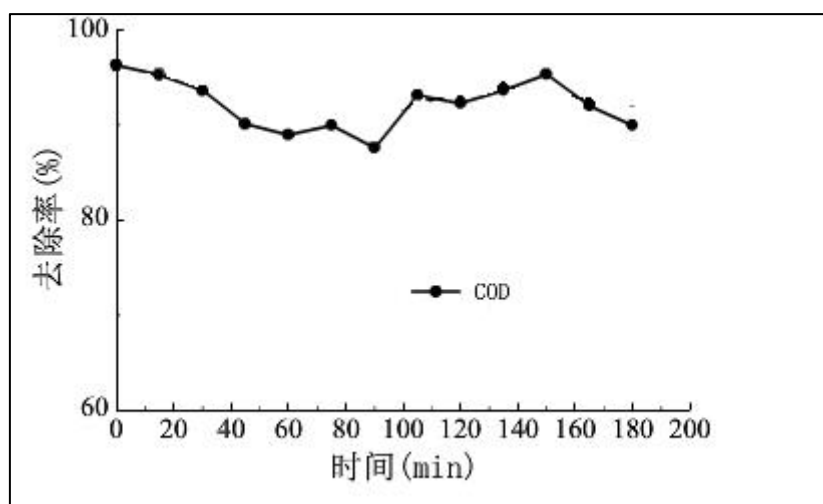


图 4-2 混凝—超滤组合处理油库污水 COD 变化曲线

Fig. 4-2 COD change curve of oil depot sewage treated by coagulation and ultrafiltration

通过观察图 4-2 可以说明, 混凝-超滤组合工艺对油库污水 COD 去除的功效在于, 在污水先经过混凝装置处理后, 有机生物生成了微絮体, 有效的改善了油库污水的分离性能, 让水中有机物可以得到最大限度的去除。同时随着超滤时间逐步延续, 油库污水中 COD 去除率始终可以保持在 90% 左右, 稳定性满足油库对污水处理的要求。

4.3.3.3 试验结论分析

(1) 在试验中, 混凝预处理可以去除 30% 左右的 COD, 随后在混凝的基础上再开展超滤膜分离法, COD 的去除率可以稳定达到 90%。污水在预先经过混凝预处理之后, 有机生物会生成微絮体, 进一步增强油库污水分离性能。

(2) 通过试验研究, 超滤—混凝组合工艺, 能够十分有效的解决富湾油库污水中的 COD 去除问题。这种混凝—超滤工艺, 可以解决油库产生的大量、无规律的油污水处理问题, 缓解现有装置处理能力不足的问题, 十分有效地推动油库向“绿色”、“环保”发展, 节约资源, 满足环保生产需求, 具有很高的可行性。

4.4 混凝—超滤组合工艺经济分析与评价

4.4.1 经济分析理论

为进一步研究混凝—超滤组合工艺在富湾油库的中可行性方案, 除了进行上面的实验与研究以外, 将从成本的角度, 对此组合工艺进行成本的分析, 多方认证方法的可行性。

装置的主要成本包括两部分, 即运行成本、投资成本。上文介绍了混凝—超滤组合工艺, 并通过实验证明该处理方法对油库污水 COD 的去除率可以达到 90% 以上。该段

对混凝—超滤组合工艺进行经济性上的分析研究，证明混凝—超滤组合工艺具备的优秀经济性。

(1) 投资成本

对油库污水采用混凝—超滤组合工艺处理，主要投资成本包括非膜成本、膜组件成本。其中，膜组件成本，由污水处理设计系统的规模、单价来决定，如式 4-1：

$$C_m = C_{mod} n_{moc} \quad (4-1)$$

在式 4-1 中， C_m 为单个膜组件所小号的成本， n_{moc} 表示混凝—超滤污水处理系统膜组件的数量。非膜成本，主要指一系列混凝—超滤系统的配套设备，例如设备内的管道、水泵、阀门等等。计算非膜成本，主要是依据混凝-超滤系统设定的规模，先确定设备重量，再基于设备的单价来计算非膜成本。同时对于非膜成本的计算，还可以依据膜处理工程费用计算结果的表达式来计算污水提升泵、仪表、混凝剂、构筑物等设备的费用，进而有效估算出混凝-超滤系统的成本。式 4-2 为生产能力同膜组件数量之间的关系表达式：

$$n_{mod} = 2.0176 + 0.22135Q \quad (4-2)$$

随后在基于最小二乘法来计算出非膜成本、膜组数量而二者的关系，如表达式 4-3：

$$\log(c_p) = 5.0762 + 0.7438 \log(n_{mod}) \quad (4-3)$$

利用式 4-3 的计算方式，不同的学家得出的结论有所不同，但是基本都浮动在 0.65~0.75 范围内。但式 4-3 的计算模拟是以国外的油库污水处理为例，因此在准确性上有待确认。针对国内油库污水处理混凝—超滤系统的处理工艺，总投资成本，应该以单位体积处理水量成本来标识，利用静态分析的方式，使用年投资成本去除以年产量，可以有效标识单位体积水处理成本，如式 4-4：

$$cc = \frac{c_m + c_p}{Q_n} \quad (4-4)$$

同时，要考虑当前我国设备折旧费制度，依据直线法折旧确定，如式 4-5：

$$d = \frac{V_0 - V_s}{nV_0} \times 100\% \quad (4-5)$$

在式 4-5 中， d 标识投资年限折旧率， V_0 为投资原值， V_s 表示投资残值得， n 表示处理设备的使用年限。

(2) 运行成本

对混凝—超滤组合工艺运行成本的分析,首先要对能耗费用进行分析,即单位体积产水量的总能耗费用,就算方式为电费单价和总能耗之和的乘积,如式 4-6:

$$c_e = c_{KW} (E_1 + E_2 + E_3) \quad (4-6)$$

上式中, c_{KW} 表示每千瓦时电费的消耗量, 示进水泵消耗能量= E_1 、循环泵消耗能量= E_2 、反洗泵消耗能量= E_3 。 E_1 进水泵消耗能量的计算方式如下:

$$E_1 = \frac{P_{in} (Q_f / Q_{reqd})}{\eta_1} \quad (4-7)$$

在上式中, P_{in} 表示进水的压力, η_1 表示进水泵效率, Q_f 进水流量, Q_{reqd} 为设计产水量, 浓缩液循环泵能量的消耗, 正比与压力损失以及循环流量, 用 E_2 进行计算。下式为 E_2 循环泵的消耗能量计算方式如下:

$$E_2 = \frac{\Delta P (Q_r / Q_{reqd})}{\eta_2} \quad (4-8)$$

在上式中, 压力损失 ΔP 的计算方式为 $P_{in} - P_{out}$, P_{out} 表示浓缩的压力, Q_r 循环流量, η_2 则表示浓缩液循环泵的效率。 E_3 反洗泵的消耗能量计算方式如下:

$$E_3 = \frac{P_{bf} (Q_{bf} / Q_{reqd})}{\eta_3} \quad (4-9)$$

在式 4-9 中, P_{bf} 表示反洗的压力, Q_{bf} 代表反洗对策流量, η_3 则表示反洗泵的效率。

(3) 药剂成本

混凝—超滤组合工艺的药剂成本, 即处理油库污水期间使用的预处理混凝剂投药费用以及超滤膜清理费用两部分。

混凝预处理使用的混凝剂成本计算方式如下:

$$C_{c1} = \frac{Q_f m_{c1} c_{b1}}{Q_{reqd}} \quad (4-10)$$

在式 4-10 中, m_{c1} 表示单位体积进水的混凝剂投入量, c_{b1} 表示单位质量药剂的成本。在进行滤膜清洗剂成本计算期间, 需要考虑清洗的间隔时间, 如式 4-11:

$$C_{c2} = \frac{m_{c2} c_{b2}}{Q_{reqd} t} \quad (4-11)$$

在式 4-11 中, m_{c2} 表示化学清洗剂的投入量, c_{b2} 表示单位质量清洗剂的价格, t 则表示两次滤膜化学清洗的间隔时间, 混凝—超滤组合系统的中药剂成本计算方式为:

$$c_c = c_{c1} + c_{c2} \quad (4-12)$$

在分析混凝—超滤组合系统成本期间，膜通量是决定膜组件成本的重要参数。膜通量的下降会造成成本的增加，并且渗透通量降低，就会造成每年更换膜组件的次数频繁，成本相继增加。膜寿命也是成本影响因素之一。一般情况下，商业膜的寿命为 3 年~5 年之间。

4.4.2 油库污水 COD 处理成本分析

(1) 估算成本

本次研究中的混凝—超滤试验采用的是内压超滤膜，这种膜的截流分子量为 80000 Dalton。经过计算，本次研究试验中采用的膜，对油库污水处理能力为 20 m³/h。表 4-5 为计算后的成本估算表，表中的药剂价格，采用当下国内市场的均衡价格，电费价格则采用工业用电统一标准。为了能够明确的体现出混凝—超滤组合工艺能够以更低的成本对油库污水进行处理，特用上文提到过的在成本方面低于电解法的直接超滤处理方式数据进行对比：

表 4-5 混凝—超滤系统成本估算表

Table 4-5 Cost estimation table of coagulation-ultrafiltration system

系统参数	超滤膜分离法	混凝—超滤组合工艺
设计产水量	20 m ³ /h	20 m ³ /h
设计膜组面积	800 m ²	500 m ²
设计年限	10 年	10 年
超滤膜寿命	3 年	3 年
进水泵压力	0.06 MPa	0.06 MPa
出水压力	0.035 MPa	0.035 MPa
膜反洗周期	8 h	36 h
耗电量	4.44 KWh/h	3.08 KWh/h
整套设备费用	14 万元	16 万元
设备折旧费用	0.23 万/m ³	0.167 万/m ³
设备运行电费	0.117 万元	0.081 万元
药剂费用	0.008 万元	0.154 万元
污水处理人工费用	0.347 万元	0.116 万元
膜组建更换费	0.231 万元	0.102 万元
膜组件费用	19.2 万元	12 万元
总成本	0.933 万元/m ³	0.620 万元/m ³

通过对表 4-5 的观察可以发现，相比直接超滤膜分离法，混凝—超滤工艺虽然在药剂方面多出了混凝剂预处理的药剂费用，但整体上的成本相比超滤膜分离法更具备经济性。特别是在人工费用上和膜组件更换费用，膜组件购买费用上，加上增加混凝预处理工序，其 COD 去除率要高于单独的超滤光膜分离法，即能保持很好的 COD 去除效果，又确保了经济性。

4.4.3 国内外设备经济技术比较

根据本次研究前,对大量参考文献、相关资料的阅读和整理,当前国内很多油库都采取用进口设备进行油库污水 COD 去除净化。据调查,我国北部某油库引进的超滤膜处理设备,总投资达到 173 万美元,当前处理能力为 $12 \text{ m}^3/\text{h}$,假设折旧期限为 10 年,那么每吨废水的处理成本在 13.82 元/ m^3 。同样经过调查,另一处油库也是采用国外进口的超滤膜过滤设备,处理能力浮动在 $12 \text{ m}^3/\text{h} \sim 15 \text{ m}^3/\text{h}$,设备进口成本为 200 万美元,相当于人民币 1600 多万元,同样以 10 年为折旧期,对油库污水的处理成本为 12.8 元/ m^3 。而现有国产有机膜设备价格,价格基本都在 300 万元人民币以下,所以采用国产设备会很大程度节省成本。表 4-6 为国内外过滤膜处理设备成本对比表:

表 4-6 国内外超滤膜设备成本对比表

Table 4-6 Cost comparison table of uf equipment at home and abroad

成本项目	进口设备	国产设备
相关设备费用	13.66 元/ m^3	0.230 元/ m^3
处理人工费用	0.347 元/ m^3	0.347 元/ m^3
混凝剂等药剂费用	4.0 元/ m^3	0.008 元/ m^3
处理能耗费用	16.33 元/ m^3	0.14 元/ m^3
总成本	34.337 元/ m^3	0.722 元/ m^3

通过观察表 4-6 可以发现,使用国产的超滤膜处理设备,其成本远远低于进口设备。

4.4.4 经济性研究结论

(1) 对混凝、超滤组合工艺从运行成本、投资成本两方面开展研究,通过静态分析的方式,使用年投资成本除以年产量,可获取有效的表示单位体积水处理成本方面,通过计算电费单价以及总能耗等,随后将混凝—超滤工艺同传统超滤膜分离法成本进行估算结果对比。经过估算,混凝—超滤组合针对富湾油库取样污水 COD 去除的设备的成本为 0.62 万元/ m^3 ,传统超滤膜分离法处理成本为 0.933 万元/ m^3 。

(2) 对国内外的超滤膜设备进行了成本上的对比。经过估算,在污水 COD 去除率从成本方面,结合设备、人工、混凝剂等处理方式,国产设备的油库污水处理成本为 0.722 元/ m^3 ,而国外进口设备污水 COD 去除成本为 34.337 元/ m^3 。因此建议在使用混凝—超滤的基础上,选择国产设备,在提升油库污水 COD 去除效率的基础上,进一步提升污水处理的经济性。

4.5 本章研究结论

本章节对混凝—超滤组合工艺对油库污水 COD 去除效果做出深入的研究,得出如下结论:

(1) 针对油库污水 COD 去除率，电解法要明显好于超滤膜分离法，但是站在油库长远发展的角度和实际操作成本对策角度，电解法不仅会产生析氧、析氢的问题，在处理期间还要耗费大量的电能，会给油库造成较大的经济压力。因此基于节省成本、处理速度更快的超滤膜分离法，本章节提出了混凝—超滤分离组合工艺。随后在分析工艺原理的基础上开展了混凝—超滤组合工艺试验。最后试验结果证明其对油库污水 COD 去除率可以高达 90%。并且经过多次试验，证明对 COD 的去除率相对稳定，几乎可以始终保持在 90%以上

(2) 通过对混凝—超滤组合工艺经济性的研究，混凝—超滤组合工艺，在设备成本上要低于传统的超滤膜分离法，混凝—超滤组合设备成本为 0.62 万/m³，传统超滤膜分离设备为 0.933 万/m³。同时在污水处理成本上，进口设备成本为 34.337 元/m³，国产设备处理成本为 0.722 元/m³，因此推荐采用国产设备，进一步降低处理成本。

4.6 本章小结

(1) 本章节针基于电解法的处理成本相对较高，会为企业带来较重的经济负担，因此本章节提出混凝—超滤组合工艺。

(2) 在介绍混凝剂、混凝效果影响因素以及开展混凝—超滤组合工艺试验并对试验结果进行分析的基础上，对这种方式的经济性做出分析与评价，以确保是在提升油库污水 COD 去除效果的同时，进一步提升设备、污水处理的经济性。

第五章 结论与展望

本次研究针对油库污水 COD 去除技术,开展深入的研究,在分析国内外大量对污水 COD 去除理论的基础上,分别分析了物理吸附法、化学混凝沉降法、化学转化法、生物法、电化学法以及超滤膜分离法等油库 COD 去除方法。基于分析的基础上,分别针对油库的污水开展超滤分离实验和电解法实验。通过分析、对比后,提出一种全新的混凝—超滤组合工艺对油库污水进行净化。经过研究和分析,得出如下结论:

(1) 在对油库污水采用超滤分离实验后,证明在多种操作压力的条件下利用超滤分离处理油库污水, COD 值去除率最高可以达到 85.08%, 平均 COD 去除率能够达到 83.96%;

(2) 在采用电解法对油库污水进行处理实验后,证明在最佳电解时间、最佳电流密度、pH 值为 6.1, 处于室温环境的实验条件下, COD 去除率能够达到 89.1%;

(3) 虽然电解法对油库污水 COD 去除率 89.1%要优于超滤分离法的 83.96%,但是这一数值仅仅是站在实验的角度上。站在油库实际生产角度上来看,若是采用电解法进行油库污水处理,不仅需要耗费大量的处理时间,还需要消耗大量的电能,处于经济性的考虑,不利于油库未来的发展。虽然超滤分离方式的 COD 去除效果弱于电解法,但是处理时间短,消耗成本低。所以在油库实际生产中,长远的发展角度,超滤分离法对电解法更具有可行性。

(4) 为了油库既能够达到电解法对 COD 的去除率,又能保证一定的经济性和处理速度,并且有效节省油库污水处理的成本,本次研究提出混凝—超滤组合工艺来处理油库污水 COD。这是一种在对油库污水进行超滤分离处理期间,先使用混凝剂来预处理油库污水。在提出这一方法后,对中石化富湾油库污水进行 2 次 800 mL 采样开展混凝—超滤工艺实验,实验研究详细结论为:

① 油库污水从入水口先进入混凝装置,经过混凝预处理后,可以降低 30%的 COD 值。混凝处理阶段生成的微絮体提升了污水的分离性能,随后再进行超滤处理,整个工艺流程下来,油库污水的 COD 去除率可以达到 90%左右。同时随着对油库污水 COD 去除时间的延续,通过 COD 去除率曲线可以发现该方法对于污水中 COD 去除率能够始终稳定在 90%以上,基本和电解法去除 COD 效率持平。

② 混凝—超滤组合工艺的优点在于不仅可以有效去除油库污水中的 COD,而且不需要耗费大量的成本和能耗,适用于各种污水 COD 去除。COD 值越高,处理效果越好,

去除效果越稳定，能够有效推动油库“绿色”、“环保”生产发展战略。在节约资源的同时，大幅度缓解用水紧张局面，将污水排放问题束缚油库发展的瓶颈打破，有利于自然生态环境的保护^[40-43]。

③ 通过对混凝—超滤组合工艺投资成本、运行成本和药剂成本的分析，充分证明混凝—超滤组合工艺，在处理油库污水期间具有很好的经济性。同时经过对国内外超滤膜设备成本从设备、人工、运行以及药剂等方面的对比，证明使用国内生产的超滤膜设备，其经济性远远高于进口设备的经济性。

参考文献

- [1] Ebrahimi A, Kebria D Y, Darzi G N. Improving bioelectricity generation and COD removal of sewage sludge in microbial desalination cell[J]. Environmental Technology, 2017, 39(9): 1-28.
- [2] Aea N, Elkhatab R A, El M T, et al. Adsorption studies on the removal of COD and BOD from treated sewage using activated carbon prepared from date palm waste[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2017, 24(28): 22284.
- [3] Moura R B , C. E. D. SANTOS, D. Y. OKADA, et al. Effective removal of carbon and nitrogen from sewage in a single structured-bed reactor subjected to intermittent aeration[C]. IWA Nutrient Removal and Recovery: moving innovation into practice. 2015.
- [4] 郝晓鹏, 竺柏康, 李翠翠. 含有污水 COD 的处理方法探讨[J]. 中国水运月刊, 2016, 16(9): 163-165.
- [5] 王宇航, 黄秋阳, 卫治安,等. 关于太阳能耦合电絮凝处理沿海油库污水的研究[J]. 中国水运(下半月), 2017, 17(8): 173-174.
- [6] 刘小明. 浅析成品油库污水处理工艺现状及设计优化[J]. 化学工程与装备, 2017(6): 303-304.
- [7] 刘世福. 浅谈成品油库污水的处理[J]. 化学工程与装备, 2017(9): 347-349.
- [8] 郭强, 陈宏平, 杨云龙. 蒸发-催化热解法去除 COD 实验研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(35): 132-136.
- [9] 李明涛. 油田油水井污水 COD 去除橇装化方案研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 36(7): 39-41.
- [10] 刘振宁. 混凝法去除超油田超稠油高温污水中的 COD 研究[J]. 石化技术, 2017, 24(3): 24-24.
- [11] 贺亮, 王涛, 高欣. 铁碳微电解法去除石油废水中化学需氧量实验研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(2): 77-80.
- [12] 王春明, 郭政, 张海芳. 改进工艺控制,减少甲乙酮装置高 COD 污水的排放[J]. 化工管理, 2015(18): 208-208.
- [13] 王继鹏, 任永芳. 基于重铬酸钾快速检测法的废水中 COD 测定探究[J]. 化工管理, 2017(24): 140-141.

- [14] 蒋彬, 王新刚, 张超,等. 生态塘深度处理石化废水尾水的效果及影响因素[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(11): 108-112.
- [15] 杨兴兴, 汤洁, 舒小铭,等. 气浮-水解酸化-MBR 工艺处理石油化工废水的研究[J]. 工程技术:全文版, 2016(11): 00225-00225.
- [16] 盛杰, 何晨燕, 穆晓燕. 厌氧滤池(AF)在 MTO 废水处理中的应用[J]. 石油化工安全环保技术, 2015(4): 53-55.
- [17] 王淑莉, 田磊. 树脂在能源化工零排放及资源化中去除 COD 的应用研究[J]. 吉林化工学院学报, 2016, 33(9): 1-3.
- [18] 邸胜卫. 重铬酸钾法测定废水中 COD 的方法[J]. 科技资讯, 2017, 15(6): 113-114.
- [19] 桑军强, 高峰, 侯钰,等. 难生物降解炼油污水的“催化氧化+曝气生物滤池”处理技术研究[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(1): 76-80.
- [20] 周慧芳, 陈文, 李德豪,等. 利用 ORP 和 pH 控制双侧沟式一体化 OCO 工艺污水处理过程[J]. 现代化工, 2015(6): 160-163.
- [21] 李绍启, 陈良军. 催化裂化烟气脱硫废水 COD 处理探讨[J]. 石油和化工设备, 2017, 20(7): 114-116.
- [22] 龚朝兵, 陈伟, 侯章贵,等. 曝气生物滤池-臭氧组合工艺深度处理含盐污水的效果分析[J]. 石油化工技术与经济, 2015, 31(6): 23-26.
- [23] 王猛, 张树德, 杨雪莹,等. 石油炼化废水对 ANAMMOX 的脱氮性能影响研究[J]. 中国给水排水, 2017(3): 73-77.
- [24] 王超, 王昊, 陈军. MBR 专用消泡剂在石油炼化污水中的应用研究[J]. 水处理信息报导, 2016(2): 18-20.
- [25] 张志远, 唐晓丽, 张宏哲,等. 二氧化氯催化氧化处理油库污水实验研究[J]. 水处理技术, 2017(3): 47-49.
- [26] 江岩, 程浩, 马健维,等. 粉末活性炭-活性污泥法工艺处理电脱盐污水影响因素分析[J]. 石化技术与应用, 2016, 34(5): 418-420.
- [27] 冯雪婷, 杨盛, 文晨, 等. $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{PVDF}/\text{氧化石墨烯}$ 超滤膜及其分离性能[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2169-2176.
- [28] 林智华. Fenton 法处理膜提取渗滤液 MBR-NF 截留液中腐植酸产生的超滤透过液[J]. 能源与环境, 2016(3): 79-80.
- [29] 郭晓顺. 电化学技术处理油田污水的研究进展[J]. 能源化工, 2016, 37(4): 78-82.

- [30] 雷岗星. 电解法处理海上平台生活污水的应用研究[J]. 资源节约与环保, 2018(1): 112-112.
- [31] 张健, 靖波, 李庆,等. 电化学法深度处理油田污水 COD 研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016, v.39(s1): 150-154.
- [32] 林文鹏. 电化学法处理工业有机废水新技术研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(11): 2638-2641.
- [33] 关正昊, 刘嘉康, 马锐,等. 探究铁碳微电解法处理油田钻井废水[J]. 当代化工研究, 2017(2): 60-61.
- [34] 张攀, 尤朝阳, 陈纪赛,等. 生物法降解工业废水中石油烃研究进展[J]. 现代化工, 2016(6): 15-18.
- [35] 彭芬. 生物法在石油化工污水厂恶臭治理的应用[J]. 再生资源与循环经济, 2017, 10(11): 39-41.
- [36] 段新耿, 王慧娟, 段新禄. 高效生物氧化法预处理高浓度炼油污水[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(5): 67-69.
- [37] Li S, Company S G. Impact and treatment of MDEA in refinery sewage treatment[J]. Green Petroleum & Petrochemicals, 2017.
- [38] Fazullin D D, Mavrin G V, Shaikhiev I G, et al. Separation of oil products from aqueous emulsion sewage using a modified nylon-polyaniline membrane[J]. Petroleum Chemistry, 2016, 56(5): 454-458.
- [39] Tian Z X, Zhang X Y, University N P. Measurement of Zeta potential of suspended particles in sewage[J]. Yunnan Chemical Technology, 2017.
- [40] Li D, Lv Y, Cao M, et al. Optimized hydraulic retention time for phosphorus and COD removal from synthetic domestic sewage with granules in a continuous-flow reactor[J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 1083-1087.
- [41] A.K. Chopra, Arun Kumar Sharma. Effect of electrochemical treatment on the COD removal from biologically treated municipal wastewater[J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 53(1): 41-47.
- [42] Kang A, Wang L, Zhang B. The sewage treatment effect of a plant constructed rapid infiltration system[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2016.
- [43] Kang Z. Environmental monitoring and evaluation of oil refinery sewage outlet and its adjacent waters in Qinzhou Harbor[J]. 2017, 04(2): 43-5.

致谢

时光荏苒，岁月如梭。转眼之间，读研究生的日子一下子就过去了，在读的时光，回忆起来，犹如昨日。我衷心感谢学院的老师与同学们，是老师们的指导与同学们的陪伴，帮我解决了学习上的各种问题，让我度过了这珍贵的时光。我将铭记于心，并在此向他们表示衷心的感谢。

本人的学位论文是在我的导师的亲切关怀和悉心指导下完成的。她严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，深深地感染和激励着我。从课题的选择到项目的最终完成，老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。在此谨向老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

首先，我要感谢的我论文指导吕宇玲老师。在我的论文写作过程中，不论遇到什么问题，她总会为我指点迷津，帮我解开谜团，使得我不断解决论文写作中的各种困难与疑惑，通过不断地调整研究思路确定论文的方向，并最终得以完成，在此表示由衷的感谢。

其次，我要感谢所有的任课老师，是他们为我的研究生学习带来了丰富的知识与专业的理论，使得我的学习理念得以提升，专业知识不断巩固。同时，他们为我带来的不仅是知识，还有拼搏的学习态度与尽责的工作精神，使得我明白的人生向前迈进了一大步。

当然，我也要感谢我的同学们，在这个温暖的大家庭里，是他们的共同陪伴与扶持，帮助我坚持到底。

最后，我要感谢我的家人，是他们对我一直的鼓励与帮助，使得我得以坚持到最后，并且有时间完成论文。

本文汲取和引用了学术界诸多老师的研究成果，在此我向参考文献中所罗列出的专家学者表示诚挚的谢意。

在论文即将完成之际，我的心情无法平静，从开始进入课题到论文的顺利完成，有多少可敬的师长、同学、朋友给了我无言的帮助，在这里请接受我诚挚的谢意，千言万语也无法表达我对你们的感激！谢谢你们！