

浅述工业废水除油方法

张三林

(中广核工程有限公司, 广东深圳 518124)

摘要:介绍了工业含油废水的来源、性质及危害,对比分析了常用的废水除油方法,提出了今后废水除油技术的发展方向,认为要重视源头控制、采用多种方法联合处理及开发新型高效的废水除油处理系统。

关键词:除油;物理法;化学法;物理化学法;生物法

中图分类号:X701 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2010)06-0013-04

PROGRESS ON OIL REMOVAL TECHNOLOGIES FOR INDUSTRIAL WASTEWATER

ZHANG San-lin

(China Nuclear Power Engineering Company, Ltd. Shenzhen 518124, China)

Abstract: Considering the sources, characteristics and pollution of industrial oily wastewater, the most popular treatment technologies are introduced such as physical technologies, chemical technologies, physical-chemical technologies and biochemical technologies, etc. Prospects and some proposals to the development of oil removal technologies are also presented. Adopting several kinds of treatment methods, researching & developing new & high efficient treatment system and clean production are recommended.

Keywords: oil removal technology; physical treatment, chemical treatment; physical-chemical treatment; biochemical treatment.

0 引言

工业含油废水来源广泛,其中主要有石油工业的炼油厂含油废水、铁路机务段的洗油罐含油废水、轧钢废水和金属清洗液、拆船厂的油货轮含油废水、油轮压舱水、洗舱水、机械切削加工的乳化油废水、以及餐饮业、食品加工业、洗车业排放的含油废水等^[1]。油污在废水水体表面形成一层油污薄膜,使水体缺氧,造成水生生物死亡,破坏水体自净功能,水体表面的聚结油还存在可能燃烧的安全风险。

根据工业含油废水来源和油类在水中的存在形式不同,可分为浮油、分散油、乳化油和溶解油

四类^[2]:

(1)浮油:以连续相漂浮于水面,形成油膜或油层。这种油的油滴粒径较大,一般大于100 μm,是油类在废水中的主要存在形式。

(2)分散油:以微小油滴悬浮于水中,不稳定,经静置一定时间后往往变成浮油,其油滴粒径一般介于10~100 μm之间。

(3)乳化油:水中含有表面活性剂使油成为稳定的乳化液分散于水中,油滴粒径极微小,一般小于10 μm,大部分在0.1~2 μm之间。

(4)溶解油:一种以化学方式溶解的微粒分散油,油粒直径一般小于0.1 μm,有时可小到几纳米。由于油在水中的溶解度很小(约为5~51 mg/L),故该部分比例一般在0.5%以下^[3]。

1 方法

国内外常用的废水除油方法主要有物理法、化学法、物理化学法和生物化学法四大类。

1.1 物理法

1.1.1 重力分离法

重力法是利用相似相溶原理及油水密度差,在静止或流动状态下实现油珠、悬浮物与水分离。分散在水中的油珠在浮力作用下缓慢上浮、分层,油珠上浮速度取决于油珠颗粒的大小、油水密度差、流动状态及流体的黏度。该法适用于去除水中的浮油,但处理出水往往达不到排放标准。在稳定的流速和油含量的特定条件下,可作为二级处理的预处理。重力分离法最常用的设备是隔油池,包括平流隔油池(API)、斜板隔油池(PPI)、波纹斜板隔油池(CPI)等。

1.1.2 粗粒化法

粗粒化法(聚集过滤法)是使含油废水通过填有粗粒化滤料的装置,微细油珠在滤料表面不断聚集形成油膜,达到一定厚度后,浮力和水流剪力的共同作用大于粘附力,颗粒较大的油滴最终浮升到水面,达到油水分离的目的。粗粒化法技术关键是粗粒化材料,许多研究者认为材质表面的亲油疏水性能是影响油水分离的关键因素,且亲油性材料与油的接触角小于 70° 为好^[4]。常用的亲油性材料有蜡状球、聚烯系或聚苯乙烯系球体或发泡体、聚氨酯发泡体等。

粗粒化除油装置具有体积小、效率高、结构简单、不需加药、投资省等优点,缺点是填料容易堵塞,因而降低除油效率,需再进行深度处理。

1.1.3 离心分离法

离心分离法是使装有含油废水的容器高速旋转,借助其所产生的离心力形成离心力场,油水两相因密度不同受到的离心力也不同,油集中在中心部位,废水则集中在靠外侧的器壁上,最终达到油水分离的目的。常用的设备是水力旋流分离器。该法常用来分离分散油,对乳化油的去除效果不太好。离心分离法设备体积小、除油效率高,但高流速产生的紊流容易将部分分散油剪碎,而且运行费用高,因此常用于处理水量少、占地受限制的场所如海上采油平台、油船等^[3]。

1.2 化学法

1.2.1 絮凝法

通过向含油废水中加入适当比例的絮凝剂,使水中水解后带正电荷的胶团与带负电荷的乳化油产生电中和,破坏小油滴和固体悬浮物的稳定状态,形成直径较大的油滴和絮状物质,后通过沉降或气浮实现油水分离。由于适应性强、可去除乳化油和溶解油以及部分难以生化降解的复杂高分子有机物,絮凝技术被广泛应用于含油废水的处理^[5]。常用的絮凝剂主要有无机絮凝剂、有机絮凝剂和复合絮凝剂三大类^[6]。近年来无机高分子絮凝剂和复合絮凝剂是新型絮凝剂的开发与应用主要方向。曾德芳等^[7]研究了不同无机-有机高分子絮凝剂复配使用处理炼钢厂连铸含油废水的除油效果,结果表明,用聚合氯化铝(PAC)+聚合硫酸铁(PFS)+聚丙烯酰胺(PAM)三种絮凝剂复配使用除油效果最佳,除油率可达到88.2%以上。吕名云通过实验比较表明,LEF复合型絮凝剂具有良好的除油效果,油的去除率可达80%左右,浊度去除率可达95%,COD的去除率达70%以上^[8]。

1.2.2 化学氧化法

化学氧化是通过使用化学氧化剂如臭氧、Fenton等或使用光催化产生氧化性极强的羟基自由基,将水体中有机污染物氧化分解为 CO_2 、 H_2O 等无害的小分子化合物,从而降低水的污染性能,实现对水质的有效净化。化学氧化法的典型技术有超临界水氧化技术和光催化氧化技术^[9]。王亮等^[10]对含油废水的超临界水氧化试验研究表明,超临界水氧化法是一种高效、快速的有机废弃物处理技术,随反应时间增加、温度升高,废水COD去除率显著增大。张海燕等制备了纳米级 TiO_2 半导体光催化材料研究了光催化处理含油废水的处理效果,结果表明,纳米级 TiO_2 具较高的光催化降解油的活性^[11,12]。

1.2.3 电化学法

电化学法包括电解法、电火花法、电磁吸附分离法、电泳法等。电解法包括电凝聚和电气浮,电絮凝法是常用的电化学法。电絮凝法使用可溶性阳极如金属铝或铁作牺牲电极,通过化学反应产生气浮分离所需要的气泡及使悬浮物絮凝的絮凝剂,通过吸附电荷中和反应和去除聚结物反应去除污染物。电絮凝法具有处理效果好、占地面积小、操作简单、浮渣量相对较少等优点,但同时也存在阳极金属消耗量大、阳极钝化、需要大量盐类作辅助药剂、耗电量大、运行费用较高等缺点。刘

海军等^[13]通过电絮凝法处理含油废水的试验研究表明,电流密度为 0.04 A/cm^2 、电解时间为 15 min 时,浊度、COD_{Cr}、油的平均去除率分别为 52.7% 、 48.6% 、 46.2% ,电絮凝效果优于药剂絮凝剂,电絮凝水处理工艺具有抗冲击负荷能力强、运行简单、出水水质稳定等优点。张莹等^[14]采用电絮凝技术处理油田采出水,结果表明,电流密度控制在 4 A/dm^2 时,电絮凝工艺对含油乳化废水破乳效果明显,除油率一般在 90% 以上,且对浊度也有一定的处理效果(处理 5 min 即可使浊度降到 10 NTU 以下)。

1.3 物理化学法

1.3.1 气浮法

气浮法是利用水中通入的空气或其它气体产生的微气泡作为载体,粘附废水中的细小悬浮油珠或其它悬浮物,使其密度小于水而上浮到水面形成浮渣,以实现固液分离。气浮法主要用来处理含油废水中靠重力分离难以去除的分散油、乳化油和细小的悬浮固体物(需投加无机或有机的絮凝剂)。根据气泡产生方式不同,气浮法大致可分为加压溶气浮选法、散气气浮(包括叶轮气浮、空穴气浮和喷嘴气浮)和电解气浮等。

气浮法的研究主要集中于气浮装置的优化及溶气系统的改进,李福勤^[15]采用新型(管式反应、高效溶气)溶气气浮装置进行了试验研究,在流量 $0.50\text{ m}^3/\text{h}$ 、PAC投加量 60 mg/L 、回流比 20% 、溶气压力 0.60 MPa 、絮凝速率 0.80 m/s 条件下,该装置对含油废水中油和SS的去除率分别达到了 96% 和 85% ;汪群慧等^[16]采用新型微气泡气浮法和普通加压溶气气浮法预处理餐厅含油废水,结果表明新型微气泡气浮法在除油效能、去除有机物效能、处理过程中药耗、动力费等方面均优于普通溶气气浮工艺。

1.3.2 吸附法

吸附法是利用固体吸附剂的多孔性和大比表面积,对含油废水中的溶解油及其它溶解性有机物进行表面吸附,从而进行油水分离。随着新型、高效吸附剂的开发与应用,吸附法在含油废水中的应用越来越广泛。

吸附剂一般分为炭质吸附剂、无机吸附剂和有机吸附剂,最常用的吸附材料是活性炭,它可吸附废水中的分散油、乳化油和溶解油,吸附能力强,但吸附容量有限(其对油的吸附容量为 $30\sim 80\text{ mg/}$

g),且再生困难,价格较贵,限制了其应用^[17]。

开发高效、经济的吸油剂是目前研究的重点。李凯琦等^[18]对改性粉煤灰在含油废水处理中的应用进行了研究,选用廉价的复合型改性剂对普通粉煤灰进行直接改性并直接处理含油废水,能显著降低废水COD。李瑜等^[19]通过对膨润土进行有机改性后负载壳聚糖,制备了一种新型的吸附剂—有机改性膨润土负载壳聚糖复合吸附剂,研究表明,采用十八烷基二甲基苄基氯化铵改性的有机膨润土亲油性最佳。

1.3.3 膜分离法

膜分离法是利用特殊制造的多孔材料作为分离介质,以物理截留的方式去除水中一定颗粒大小的污染物。用于油水分离的膜通常有微滤膜、超滤膜和反渗透膜,可截留乳化油和溶解油。乳化油基于油滴尺寸被膜阻止,而溶解油的被阻止则是基于膜和溶质的分子间的相互作用,膜的亲水性越强,阻止游离油透过的能力越强,水通量越高。膜分离技术的关键是膜和组件的选择。膜材料可分为高分子膜和无机膜,常用的高分子膜有醋酸纤维膜、聚砜膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜等,常用的无机膜材料有氧化铝、氧化锆、氧化钛等。

膜分离法可根据废水中油粒子的大小合理地确定膜截留分子量,且处理过程中一般无相变化,直接实现油水分离;不需投加药剂,所以二次污染小;后处理费用低,分离过程耗能少;分离出水含油量低,处理效果好。但也存在膜污染严重、不易清洗、运行费用高等缺点。膜分离技术的发展趋势是将各种膜处理方法结合或是与其它方法相结合使用、研制新型膜材料。马立艳等^[20]采用混凝—超滤组合工艺处理含油废水,结果表明随着超滤时间的延长,COD和油的去除率较高,均可保持在 $90\%\sim 95\%$ 的较高水平。

1.4 生化法

生化法是利用微生物的代谢作用,使水中呈溶解、胶体状态的有机污染物转化为稳定的无害物质^[21,22]。生化法常用于去除含油质量浓度在 $30\sim 50\text{ mg/L}$ 以下、含有其它可生物降解的有毒、有害物质的废水,特别适用于溶解油的去除^[23]。常用的生化法有活性污泥法、生物滤池法、生物膜法等。活性污泥法是在曝气池内利用流动状态活性污泥作为净化微生物的载体,通过吸附、浓缩在活性污泥表面上的微生物来分解有机物。生物滤池

法是使微生物附着在生物滤池内的滤料上,废水从上而下流经滤料表面的过程中,有机污染物被微生物吸附和分解破坏。生物膜法是利用微生物群落附着在固体填料表面而形成的生物膜来降解处理含油废中的污染物质。

肖文胜等^[24]采用上流式曝气生物滤池(UBAF)处理炼油厂含油废水,运行结果表明,COD_{Cr}、NH₃-N、SS等主要污染物的去除率都超过80%。朱文芳等^[25]研究了内循环A/O-MBR对含油废水的处理效果,研究结果表明,设置内循环装置的中空纤维超滤膜(孔径为0.45 μm)生物反应器对NH₃-N、油、COD_{Cr}和TOC的去除具有较为明显的改善,对油的去除效率最高可达99%。刘以珍等^[25]通过固定化解脂耶氏酵母间歇式处理油脂废水研究表明,固定化解脂耶氏酵母菌在气升式反应器中适于处理高COD含油脂的污水,其对油脂的降解均在85%以上。

生化法较物理或化学法具有成本低、投资少、效率高、无二次污染等优点,但其占地面积大、运行费用高,因而在应用上受到一定限制。

2 发展方向

传统的废水除油方法虽然较多,但各种方法都存在一定的局限性,如果只使用单一的除油方法,难以达到最佳效果。随着生态环境要求的不断提高,除了重视清洁生产、从源头减少含油废水排放外,采用多种除油方法联合处理工艺、开发新型高效的除油方法及系统将是今后废水除油技术的发展方向。

参考文献

- [1] 王学彬. 含油废水及其处理技术的研究进展 [J]. 化工时刊, 2008,22(11):63~66.
- [2] 中国化工防治污染技术学会. 化工废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 桑义敏, 李发生, 何绪文, 谷庆宝. 含油废水性质及其处理技术[J]. 化工环保, 2004,24:94~97.
- [4] 龙川, 柯水洲, 洪俊明, 黄文章. 含油废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2007,27(8):4~7.
- [5] Ahmad A L, Sumathi S, Hameed B H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC[J]. Chemical Engineering Journal, 2006,118(1-2):99~105.
- [6] Zeng Defang, Wu Juanjuan, Kennedy John F. Application of a chitosan flocculant to water treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2008,71(1):135~139.
- [7] 曾德芳, 徐保林, 张森. 无机-有机高分子复合絮凝剂处理含油废水[J]. 山西化工, 2007,27(6):12~13.
- [8] 吕名云. LEF复合型絮凝剂处理含油废水的研究[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2009,23(3):54~55.
- [9] 王亮, 王树众, 张钦明, 沈林华, 段百齐. 含油废水的超临界水氧化反应机理及动力学特性[J]. 西安交通大学学报, 2006,40(1):115~118.
- [10] 王亮, 王树众, 张钦明, 赵威, 林宗虎. 超临界水氧化处理含油废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2005,27(7):546~549.
- [11] 张海燕, 王宝辉. 光催化氧化处理含油废水的研究[J]. 化工进展, 2003,22(1):67~70.
- [12] 赵艳红, 李亚峰. TiO₂光催化氧化技术在废水处理中的应用[J]. 辽宁化工, 2006,35(8):475~478.
- [13] 刘海军, 王龙, 尹倩倩, 赵建莉. 电絮凝处理含油废水试验研究[J]. 水科学与工程技术, 2008,1:30~32.
- [14] 张莹, 龚泰石. 直流电絮凝法处理油田采出水试验研究[J]. 中国给水排水, 2008,24(5):61~64.
- [15] 李福勤, 常建闯, 齐国瑞, 田婵婵. 新型溶气气浮装置工作性能与试验研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2009,26(2):39~41.
- [16] 汪群慧, 张健, 翟学东, 李俊, 菊池隆重. 微气泡气浮与溶气气浮预处理餐饮含油废水的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008,25(6):79~801.
- [17] 陈国华. 环境污染治理方法原理与工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:113~133.
- [18] 谏世英, 李凯琦. 粉煤灰改性在含油废水处理中的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2008,2:50~52.
- [19] 李瑜, 李为民, 姚超, 陈志刚, 张跃, 王文娟. 季铵盐改性凹凸棒土及处理含油废水. 非金属矿, 2010,33(1):58~63.
- [20] 马立艳, 关卫省, 王新刚. 混凝-超滤处理含油废水的试验研究[J]. 水处理技术, 2006,32(1):74~76.
- [21] Kriipsalu Mait, Marques Marcia, Nammari Diauddin R, et al. Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,148(3):616~622.
- [22] Sirianuntapiboon Suntud, Ungkprasatcha Ongorn. Removal of Pb²⁺ and Ni²⁺ by bio-sludge in sequencing batch reactor(SBR) and granular activated carbon-SBR (GAC-SBR) systems [J]. Bioresource Technology, 2007,98(14):2749~2757.
- [23] 杨轶驹, 蒋翼, 王媛媛, 段军. 含油废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2007,28(5):29~32.
- [24] 肖文胜, 徐文国, 杨桔才. UBAF处理炼油厂含油废水. 工业水处理, 2005,25(3):66~68.
- [25] 朱文芳, 王小华. 内循环A/O-MBR处理含油废水的研究[J]. 给水排水, 2010,36(3):140~143.
- [26] 刘以珍, 葛刚, 吴兰. 固定化解脂耶氏酵母间歇式处理油脂废水研究[J]. 环境工程学报, 2010,4(3):616~620.