

含油废水处理技术浅谈

吴明建

宝钢工程技术集团有限公司 上海 201900

摘要：本文简要说明了含油废水的来源和分类，并对不同类型含油废水的处理方法做了简单论述。

关键词：含油废水 吸附法 气浮法 生物氧化法 超滤法

含油废水是一种常见的、能给人类社会带来较严重的危害的环境污染。含油废水在水中会在水面形成一层薄膜，阻止空气中的氧溶解于水中，使水中的溶解氧减少，致使水体中浮游生物等因缺氧而死亡，妨碍水生植物的光合作用，从而影响水体的自净作用。对于鱼、虾、贝类长期在含油污水中生活将导致其肉内含有油味，而变味不宜食用，严重时由于油膜蒙在鱼鳃上而影响呼吸作用，导致窒息而死亡，且在水体表面的聚结油还有可能燃烧而产生安全问题。在陆地上会造成细菌滋生，形成油层阻塞。因此，含油废水必须经过处理后才能排放。巴黎公约中规定的非陆地含油废水排放标准为 40mg/L，陆地排放标准为 5mg/L。

一、含油废水的来源和分类

1、含油废水的来源

(1) 石油化工业中石油和油品的加工、提炼、储存及运输中均会产生大量的含油废水。在全国，每年仅原油加工过程中的油田采出水大约有 5 亿吨，这些采出水一般都在经过处理后回注油层，既解决了注水水源问题又保护了环境。

(2) 运输工业中洗车、铁路机务段的洗油罐等排放的含油废水。这些含油废水的水量一般都不大，也比较容易处理，但国内机动车辆总量较大，并随着消费的提高，私人车辆也越来越多，因此这些废水的总量不容忽视。

(3) 机械制造加工过程中产生的含油废水。金属清洗液、冷却润滑液及金属切割液是该行业产生主要含油废水，这类废水成分比较复杂，主要为油脂、表面活性剂和悬浮杂质。一般废水量不大，但污染物较多，且处理困难。此类废水的特点是油处于乳化状态，油滴直径在 $1\mu\text{m}$ 以下，采用一般的方法难以得到理想的处理效果。

(4) 冶金行业的冷轧废水和热轧、连铸的冷却循环水。其中冷轧废水主要含矿物油、乳化剂，与金属清洗液相类似，常规的处理方法效果不好，且处理费用高。

(5) 餐饮、食品加工、纺织工业及其他制造业产生的含油废水。

2、含油废水的分类

(1) **浮油：**进入水体的油分通常大部分以浮油形式存在，油珠粒径较大，一般大于 $100\mu\text{m}$ ，静置后能较快上浮，以连续相的油膜浮在水面。

(2) **分散油：**粒径为 $10\text{-}100\mu\text{m}$ 的微小油珠悬浮分散在水相中，分散油不稳定，如有足够的时间静置，会聚集成较大的油珠而上浮到水面。

(3) **乳化油：**粒径为 $0.1\text{-}10\mu\text{m}$ 的油珠稳定地分散于水中，由于油滴极微小，大多为 $0.1\text{-}2\mu\text{m}$ 之间，因此单纯用静置法很难使油水分离。

(4) **溶解油：**以分子状态分散于水体中，油粒直径比乳化液还小，有时达到几纳米，油分和水形成均匀相体系，非常稳定，很难用一般方法去除。

二、含油废水的处理

1、浮油去除

由于水与油之间存在一定的密度差,对于浮油通常采用重力分离法和横向流除油器。

重力分离法是利用油比水轻的特性,将油分离于水面并撇除。重力分离法常用的设备是隔油池。隔油池的形式较多,主要有平流式隔油池(API)、平行板式隔油池(PPI)、波纹斜板隔油池(CPI)和压力差自动撇油装置等。

横向流除油器是针对普通重力分离除油存在的问题,研制出的一种除油装置。横向流除油器是在斜板除油器基础上发展起来的,让含油污水先通过其交叉聚结器,使小分散油珠聚结成大油珠,继而经横向流分离板区,从水中分离出来。该法停留时间短,可增大水力负荷,去除效率高,且不产生二次污染。

2、分散油去除

(1) 浮选法

气浮法是使大量微细气泡吸附在欲去除的颗粒(油珠)上,利用气体本身的浮力将污染物带出水面,从而达到分离目的的方法。这是因为空气微泡由非极性分子组成,能与疏水性的油结合在一起,带着油滴一起上升,上浮速度可提高近千倍,所以油水分离效率很高。气浮法按气泡产生方式的不同,可分为鼓气气浮、加压气浮和电解气浮等。鼓气气浮是利用鼓风机、空气压缩机等将空气注入水中,也可利用水泵吸水管、水射器将空气带入水中。电解气浮是用电解槽将水电解,利用电解形成的极微的氢气和氧气泡,将污染物带出水面。加压气浮是在加压条件下使空气溶于水中,然后再恢复到常压,利用释放的大量微气泡将污染物分离。

气浮法主要用于不含表面活性剂的分散油的分离,若加入絮凝剂,则加压溶气气浮法对油的分离效果更好。目前采用的主要是加压溶气气浮法。这种方法是电耗少、设备简单、效果良好,已被广泛应用于油田废水、石油化工废水、食品油生产废水等的处理,工艺较为成熟。

(2) 吸附法

吸附法是利用亲油性材料吸附水中的油。最常用的吸附材料是活性炭,它具有良好的吸油性能,可吸附废水中的分散油、乳化油和溶解油。但吸附容量有限(对油一般为30-80mg/g),且活性炭价格较贵,再生也比较困难,因此一般只用作低浓度含油废水处理或深度处理。

吸附树脂是近年来发展起来的一种新型有机吸附材料,吸附性能良好,易于再生重复使用,有可能取代活性炭。此外,煤炭、吸油毡、陶粒、石英砂、木屑、稻草等也具有吸油性能,可用作吸附材料。吸附材料吸油饱和后,有的可再生重复使用,有的可直接用作燃料。

(3) 粗粒化法

粗粒化方法用于分散油的处理研究较多,其技术关键是粗粒化材料。从材料的形状看,可分为纤维状和颗粒状;从材料性质看,可分为亲油疏水性和亲水性。粗粒化方法除油的效果,与表面活性剂的存在和多少有关,有微量表面活性剂的存在,能抑制粗粒化的效果,因而该法对含有表面活性剂的乳状含油废水的除油会失效。粗粒化法无需外加化学试剂,无二次污染。

粗粒化除油装置具有体积小、结构简单、不需加药、基建费用较低的有点。但出水含油量较高,容易堵塞,常需再进行深度处理。

(4) 膜分离技术率

膜分离法是处理含油废水常用的物理方法,运行中应用了反渗透超滤和渗析

技术。膜分离技术再处理粒径小于 $100\ \mu\text{m}$ 以下油分时，是一种行之有效的方法。目前处理含油污水的膜分为有机膜、无机膜和复合膜。

a. 有机膜分离技术和无机膜分离技术。有机膜的制备工艺简单，膜材料品种多，容易改性且价格便宜，但是有机膜的性能随使用时间增加而降低，会因溶胀而报废，且不耐高温，渗透率低，容易水解。针对有机膜存在的问题，有关学者进行了无机膜的性能研究。实践证明，无机膜具有耐高温、耐化学腐蚀且去除率高等特点。樊栓狮等人研制出的氧化铝陶瓷膜的除油率可达 96.5% 以上，通过油浓度低于 $0.005\text{kg}/\text{m}^3$ ，约是同类有机膜处理的-10 倍，经碱液清洗或重烧，无机膜性能可较好恢复。但是无机膜也存在制膜工艺复杂，成本高等缺点。

b. 复合膜分离技术。针对无机膜存在的缺点，目前趋于用复合膜处理废水。复合膜通透率高且去污力强，使膜过滤技术在含油废水除油和其他污染物方面具备了应用基础和可操作性。张裕卿等人研制出的聚砜— Al_2O_3 复合膜对油截留率可达 90% 以上。

3、乳化油去除

乳化油的粒径极其微小，在水中形成水—油乳化液，表面形成一层界膜带有点火，油珠外围形成双电层，使油珠相互排斥极难接近。因此，要使油水分离，首先要破坏油珠的界膜，使油珠相互接近并聚集成大滴油珠，从而浮于水面，这一过程叫破乳。通常破乳后的污水需要再利用浮油去除及分散油去除的方法对其进行后续处理。常用的破乳方法

(1) 高压电场法

该方法是利用电场力对乳液颗粒的吸引或排斥作用，使微细油粒在运动中互相碰撞，从而破坏其水化膜及双电层结构，使微细油粒聚结成较大的油粒浮升于水面，达到油水分层的目的。高压电可采用交流、直流或脉冲电源。

(2) 药剂破乳法

药剂破乳法是指向废水中投加破乳剂，破坏油珠的水化膜，压缩双电层，使油珠聚集变大与水分开。药剂破乳又分为盐析法、凝聚法、盐析—凝聚混合法和酸化法等。

a. 盐析法：盐析法是通过投加盐类电解质，破坏油珠的水化膜，压缩油粒与水界面处的双电层的厚度，使油粒脱稳。单纯盐析法投药量大，聚析速度慢，设备占地面积大，对有表面活性剂的乳状液处理效果不好。但由于操作简单、费用低，使用较多，常作为初级处理。常用的电解质有氯化钙、氯化镁、氯化钠、硫酸钙、硫酸镁等。

b. 凝聚法：凝聚法是指向废水中投加絮凝剂，利用絮凝物质的架桥作用，使微粒油珠结合成为聚合体。常用的絮凝剂有明矾、聚合氯化铝、活化硅酸、聚丙烯酰胺、硫酸亚铁、三氯化铁、镁矾土等。

c. 酸化法：酸化法是向废水中投加硫酸、盐酸、醋酸或环烷酸等，破坏乳化液油珠的界膜，使脂肪酸皂变为脂肪酸分离出来。采用这种方法因降低了废品率水的 pH 值，故在油水分离后需要用碱剂调节 pH 值，使之达到排放标准。

d. 盐析—凝聚混合法：盐析—凝聚混合法是指向废水中加入盐类电解质，使乳化液初步破乳，再加入凝聚剂使油粒凝聚分离。

(3) 离心法

该法是指借助离心机械所产生的离心力，将油水分离。离心机有卧式和立式两种。在离心力的作用下，水相从离心机的外层排出，油相从离心机的中部排出。离心机结构比较复杂，故这种方法国内采用得不普遍。

(4) 超滤法

超滤法是一种物理破乳法，它是使乳化油废水通过超滤膜过滤器，利用超滤膜孔径比油珠孔径小的特点，只允许水通过，而将比膜孔径大的油粒阻拦，从而达到乳化油水分离的目的。

以上破乳方法，以药剂法最为常见，国内采用较普遍。高压电场法处于试验阶段，超滤法国内已有使用。

4、溶解油去除

(1) 膜过滤法

膜过滤法除油是利用微孔膜拦截油粒，它主要用于去除乳化油和溶解油。滤膜可分为超滤膜、反渗透膜和混合滤膜。超滤膜的孔径一般为 0.005- 0.01 μm ，比乳化油粒要小的多。反渗透膜的孔径比超滤膜的还要小。因此，在受压情况下含油废水中的油粒无法通过滤膜而被截留下来。这两种膜常被制成空心纤维管过滤器，以增大膜的过滤面积。混合过滤膜的孔径在 1 μm 以上，是由亲水膜和亲油膜组成的。亲水膜是一种经化学处理的尼龙超细无纺布，它只允许水通过。亲油膜为聚丙烯超细无纺布，它只能让油粒通过。因此，利用混合膜过滤器便可达到水油分离的目的。

膜过滤法工艺流程简单，处理效果好，出水一般不带有油，但处理量较小，不太适于大规模废水处理，而且过滤器容易堵塞。

(2) 电磁吸附法

将磁性颗粒与含油废水混合，油珠被磁性粒子吸附，然后用磁分离装置将含油磁粒分离，污水便可得到净化，含油磁粒再作进一步处理，此即为电磁吸附法，这种方法应用得比较少。

(3) 生物氧化法

油类是一种烃类有机物，可以利用微生物将其分解氧化成为二氧化碳和水。含油污水生化处理有活性污泥法和生物过滤法两种。前者是在曝气池内利用流动状态的絮凝体(活性污泥)作为净化微生物的载体，通过吸附、浓缩在絮凝体表面上微生物来分解有机物。后者系在生物滤池内，使微生物附着在固定的载体(滤料)上，污水从上而下散布，在流经滤料表面过程中，污水中的有机物质便被微生物吸附和分解。目前常用的生物处理方法包括曝气塔、深井曝气、纯氧曝气以及序批式生物处理等。

5、含油废水的后续处理

凤眼莲(俗称“水葫芦”)具有发达的根系悬浮于上层水中，与污水接触面积较大，能大量吸附水体中悬浮固体，并能吸收、分解、降解和转化污水中的有机物。凤眼莲是一种“浮萍科”草本植物，它对人类最大的贡献就是净化污水，可称得上是天然的污水净化器。但凤眼莲对废水中的含油量有一定的要求，一般对含油小于 5mg/L 的废水处理效率最佳。因此可以将其作为废水的后续处理，进一步净化排放污水。

三、结论

1、对各个行业内产生的含油废水进行调查，并根据油在水中存在的形式将行业内不同工艺段或设备产生的废水根据其性质进行分类，为经后的类似废水处理提供更好的参考和污水处理工艺选择。也对生产工艺的改进提供帮助。

2、根据油在水中存在的形式浮油、分散油、乳化油和溶解油选择合适的水处理工艺，使得其更有针对性和节约处理成本。

3、在含油废水处理工艺选择上应该从绿色循环经济角度选择那些运行费用

低、投资省及二次污染少的工艺或设备。在条件许可的情况下，应充分利用自然或生物的自净能力。

参考文献

- [1]杨云龙,汪艳霞.含油废水处理技术进展[J].科技情报开发与经济,2002,12(5):100-101.
- [2]王承智,石荣.含油废水处理方法综述[J].辽宁师专学报,2002,4(1):104-108.
- [3]候士兵,玄雪梅等.含油废水处理技术的研究与应用现状[J].环境保护,2003,11-14.
- [4]梁丹,李春旺等.含油废水的处理[J].工艺与工艺装备,2003(8)39-40.
- [5]任桂芬,刘凤权等.含油含油工业废水的净化与利用[J].油气田环境保护,2004,11(1):22-23.
- [6]梁学军,等.含油废水处理过程中优势菌群的筛选[J].城乡环境科技, 2000,20 (5):35-36.
- [7]孙口圣等.油废水处理的新工艺[J].工业水处理, 1996,16(2):38-39.
- [8]王振红.于加强省城洗车业环境管理之我见[J].山西科技,2000,(6):42-43.