

石油化工废水处理工艺优化与深度处理研究

林润溪

新地能源工程技术有限公司石家庄能源化工技术分公司, 河北 石家庄 050000

[摘要]石油化工废水组分复杂, 普遍含有难降解有机物、乳化油、重金属及高盐分, 呈现多相复合污染特征, 常规处理工艺难以实现有效净化。文中系统梳理石油化工废水的水质特性与工程处理现状, 从预处理、生化处理、高级氧化及组合工艺四个层面, 探究废水处理工艺优化路径, 重点分析膜分离、吸附处理、深度脱氮除磷等深度处理技术的工程应用策略。研究表明, 构建精准分质分流的预处理体系、强化生化处理单元的抗冲击能力、耦合高级氧化与膜分离技术的深度处理工艺, 可有效解决石化废水难降解、高波动、高盐污染难题, 是实现废水高效净化与资源化利用的有效途径。

[关键词]石油化工废水; 工艺优化; 深度处理

DOI: 10.33142/ec.v9i7.20054

中图分类号: X783.5

文献标识码: A

Research on Optimization and Advanced Treatment of Petrochemical Wastewater Treatment Process

LIN Runxi

Shijiazhuang Energy Chemical Technology Branch of Xindi Energy Engineering Technology Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract: The components of petrochemical wastewater are complex, generally containing recalcitrant organic matter, emulsified oil, heavy metals, and high salt content, exhibiting multiphase composite pollution characteristics. Conventional treatment processes are difficult to achieve effective purification. The article systematically reviews the water quality characteristics and engineering treatment status of petrochemical wastewater, exploring the optimization path of wastewater treatment processes from four levels: pretreatment, biochemical treatment, advanced oxidation, and combined processes. The focus is on analyzing the engineering application strategies of deep treatment technologies such as membrane separation, adsorption treatment, and deep nitrogen and phosphorus removal. Research has shown that constructing a precise pre-treatment system for quality separation, enhancing the shock resistance of biochemical treatment units, and coupling advanced oxidation and membrane separation technologies for deep treatment processes can effectively solve the problems of difficult degradation, high volatility, and high salt pollution in petrochemical wastewater, which is an effective way to achieve efficient purification and resource utilization of wastewater.

Keywords: petrochemical wastewater; process optimization; deep processing

引言

石油化工产业在创造显著经济效益的同时, 产生了大量成分复杂、难降解的工业废水。单一生物处理技术难以适配石化废水的复杂污染特性, 处理效果稳定性较差。目前, 石化园区综合污水处理厂已成为我国石化废水终端处理的主流模式, 其稳定高效运行对改善区域水体水质、防控水环境风险具有重要意义。随着《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 的全面实施, 行业废水排放要求不断提高, 传统以单纯达标排放为目标的处理模式, 已无法适配绿色低碳发展需求。通过工艺迭代优化与深度处理技术升级, 实现石化废水的高效净化与资源化回用,

已成为行业发展的必然趋势。

1 石油化工废水处理技术概述

当前石油化工废水处理技术主要分为物理法、化学法、生物法以及多技术耦合组合工艺四大类。其中, 物理法以隔油、气浮、吸附工艺为主, 主要去除废水中悬浮油、浮油及固体悬浮物; 化学法包含混凝、氧化等处理单元, 重点降解水体中溶解性污染物; 生物法以活性污泥法、生物膜法为主, 承担有机物的主体降解任务^[1]。高级氧化法利用非选择性的自由基链式反应来实现对有机污染物的深度降解, 可以用于难降解有机物的处理; 电絮凝依靠电解产生的金属絮体的吸附、络合、气浮作用, 在油和胶体去

除方面效果较好；膜分离技术具有纳米级的筛分能力，适合深度净化和资源回收，但是膜污染严重、运行成本高；生物法成本低、环境友好，但是高盐、高毒环境中微生物活性容易受到抑制。由于单一技术不能应对复杂的废水多维污染的特性，多技术耦合成了技术发展的主要方向。

2 石油化工废水特征及处理现状分析

2.1 石油化工废水水质特征分析

石油化工废水污染物种类繁多、组成复杂，治理难度大。石化含油废水一般都含有难降解有机物、乳化油、重金属和高盐成分，属于多相污染。主要特点为有机物浓度波动范围大，COD 可从几百到几万 mg/L 变化，可生化性差别大，部分废水 BOD_5/COD 比小于 0.2，属难降解废水，废水中常含有大量的难降解芳香族化合物、杂环化合物和重金属离子，含盐量高，电导率可达几千 $\mu S/cm$ ，氮磷营养元素比例失衡，加大了生物处理的难度。石化园区综合污水处理厂进水组成复杂，有些园区可以检出上百种特征有机物，水质水量差别大。

2.2 现有废水处理工艺存在的问题

现有的处理工艺存在着一些共性的难题。污水毒性高，特征污染物及毒性减排未知，预处理技术不稳定、效率低，生物处理工艺容易受到冲击，传统工艺流程不能满足越来越严格的国家排放标准，深度处理和回用技术成本高，容易产生二次污染^[2]。预处理单元对于乳化油和难降解的大分子的去除能力较低，造成后面生化负荷过高；生化处理阶段，在高盐、高毒的环境中微生物活性很容易受到抑制，急需开发耐盐菌群和改进生化工艺；深度处理环节，膜污染问题造成运行成本上升，吸附剂再生困难加大固废处置压力。石化园区综合污水处理厂由于进水水质的波动而造成出水不稳定的情况时有发生。

3 石油化工废水处理工艺优化研究

3.1 预处理工艺优化

预处理工艺优化的关键就是精准分质分流和毒性削减。实行精准的分质分流是开展资源化处理的前提。高浓度有机母液一般先用萃取、精馏等物化方法回收有用的溶剂，从源头上减少污染物的浓度。化学预处理与生化相结合，即在生物处理之前，先用化学方法将难降解的污染物转化为易生化的物质，有较好的应用效果。铁碳微电解技术依靠原电池效应产生大量的新生态氢和亚铁离子，可以有效地破坏芳香环和杂环类大分子有机物的结构，使其分解成短链小分子，大大提高了废水的 B/C 比。光催化氧化法、芬顿氧化法、湿式氧化法、臭氧氧化法是目前国内石化废水预处理中常用的四种工艺，由于各个工艺降解有

机物的能力存在较大差别，因此需要根据废水特性（有机物浓度、毒性、水温、压力等）来选择合适的预处理工艺。

3.2 生化处理工艺优化

生化处理的优化重点就是提高微生物群落的抗冲击能力以及降解效率。活性污泥法是处理石油化工废水的一种方法，微生物群落降解污染物的过程中起着重要的作用。厌氧-好氧-缺氧（AO/A）组合工艺用交替的厌氧、好氧、缺氧环境来实现有机物降解和脱氮除磷^[3]。移动床生物膜反应器依靠巨大的生物附着比表面积和复杂的多层级微生态系统，富集世代时间长的硝化细菌和反硝化菌，在低污泥负荷下完成深度脱氮除磷。对于石化废水厌氧生物处理效率低的问题，温度、pH 值、碱度、氧化还原电位以及有机负荷率都会对厌氧生物处理效率和产气量产生明显的影响。工艺优化实践中，应着重调控进水温度（宜保持中温 35~38℃）、pH(6.8~7.4)及碱度(2000~3000mg/L $CaCO_3$)，确保厌氧段稳定运行。好氧段可以采用序批式活性污泥法（SBR）工艺，用改变曝气和静置的时间来提高抗冲击负荷的能力。

3.3 高级氧化处理工艺优化

高级氧化工艺是用羟基自由基（OH）非选择性氧化有机污染物的主要方法。芬顿氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法等高级氧化工艺有各自的使用范围。芬顿氧化法对于 COD 的去除效率较高，但是存在铁泥产量大、药剂成本高的缺点；臭氧氧化法氧化能力强且不会带来二次污染，但是对高浓度有机废水的处理效率较低，臭氧在过渡金属催化剂的作用下，可以激发产生氧化电位更高的羟基自由基，将持久性有机污染物彻底矿化为二氧化碳和水。光催化氧化法反应条件温和，但是催化剂的回收困难以及光能利用率低都限制了它的工程化应用。湿式氧化法适合于高浓度、高毒性废水，但是对设备材质和安全要求较高。

工艺优化主要从催化剂筛选、反应条件调节和氧化剂投加量的改善三个方面着手。芬顿氧化过程中 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的摩尔比是影响氧化效率的主要因素，研究表明当摩尔比为 3~6、初始 pH 为 2.5~3.5 时 COD 去除率最高；使用非均相负载型催化剂（Fe/活性炭、Fe/沸石）可以大大降低铁泥的产生量，并且可以延长活性组分的使用寿命。臭氧催化氧化中负载型 MnO_x/Al_2O_3 、 CeO_2 等过渡金属催化剂可以提高臭氧的利用率，使羟基自由基的生成速率增加 30%~50%。核心策略有多个臭氧投加，以提高臭氧利用率；耦合紫外光或者电化学场，使自由基的产生量增多；使用 O_3/H_2O_2 复合氧化体系，利用两者之间的协

同作用产生更多的羟基自由基,在处理高浓度石化废水中具有明显的优势。

3.4 组合处理工艺优化

组合工艺是利用各个处理单元的技术优势来达到协同作用的目的。常见的优化组合路径有物化和生化紧密衔接的耦合体系,很好地避免了传统工艺中出现的污泥膨胀问题,出水 COD、氨氮、总磷指标均能稳定达到工业循环冷却水补水标准^[4]。微氧水解酸化-A/O-微絮凝砂滤-臭氧催化氧化的集成工艺在吉化污水处理厂得到了成功的应用,工程改造后运行稳定,出水水质达到新标准直接排放特别限值的要求,每吨水处理运行成本降低到2.70元。高级氧化-生化耦合工艺中,氧化预处理把大分子难降解有机物转化成小分子易降解物质,给后面生物处理提供优质的碳源;生化出水再经过臭氧催化氧化或者膜分离来达到深度净化的目的,形成预处理、生化、深度处理三级阶梯式的处理结构。

4 石油化工废水深度处理技术应用研究

4.1 膜分离技术应用

膜分离技术由于具有很高的物理筛分效率,在石油化工废水深度处理中占有很重要的位置。膜分离技术有纳米级的筛分作用,可以做深度净化以及资源回收。超滤、微滤膜能有效截留悬浮物、胶体、大分子有机物,作为反渗透系统的前置保护单元;反渗透膜可以去除溶解性盐分和微量有机物,产水水质好,可以直接回用到循环冷却水系统。对于浓盐水的处理,用碟管式反渗透或者高效逆渗透为代表的特种膜分离技术,利用高压克服高渗透压,把清水进一步提取出来,并把盐分浓缩到12%以上高沸点的状态。超滤反渗透双膜法在石化废水回用处理中已经成了主流工艺路线,系统回收率一般控制在70%~85%,产水COD可以降到10mg/L以下,电导率小于50 μ S/cm,完全符合工业循环冷却水补水水质要求。对于高盐浓水,碟管式反渗透由于流道宽、耐高压,在6~12MPa的操作压力下可以将浓水TDS浓缩到80000~120000mg/L,大大降低了后续蒸发结晶的处理负荷。

膜污染控制是膜分离技术应用的瓶颈之一,优化措施有改善预处理工艺减少膜污染负荷、使用错流过滤法减缓

污染物沉积、在线化学清洗恢复膜通量。膜污染分为有机污染、无机结垢、生物污染三类,其中胞外聚合物、腐殖质类有机物是超滤膜的主要污染物质,CaCO₃、CaSO₄、SiO₂等难溶盐类容易在反渗透膜表面形成垢层。根据不同的污染类型来制定不同的清洗方案,有机污染用碱性清洗剂(NaOH+NaClO)和表面活性剂一起使用来去除,无机结垢用酸性清洗剂(柠檬酸或者HCl)溶解清除。建立以跨膜压差、产水通量动态变化为依据的在线监测系统,根据膜比通量衰减速率智能调节化学清洗周期(一般30~60天一次在线清洗),既能保证产水水质又可延长膜更换周期到3~5年,大大降低系统的运行成本。

4.2 吸附深度处理技术应用

吸附法利用多孔材料吸附去除废水中溶解性有机物和微量污染物。活性炭是常用吸附剂,对石油类、挥发酚和部分难降解有机物有较好的吸附性。但是活性炭吸附存在饱和和再生难、运行成本高等问题。打破常规单一处理的壁垒,创建起多技术耦合的阶梯式处理架构,既可彻底冲破难降解有机物和高盐分给出水质带来的束缚,又可以达成水资源的闭环回用以及高值化盐类的提取。新型吸附材料如碳纳米管、金属有机骨架材料、分子印迹聚合物等具有较高的吸附选择性和再生性,给吸附深度处理提供新的技术途径。吸附工艺运行优化就是通过多级串联吸附来提高吸附容量利用率,根据出水水质动态调节吸附剂更换周期,寻找吸附再生一体化连续运行方式。

4.3 深度脱氮除磷技术应用

深度脱氮除磷技术是达到废水高标准排放和回用的重要部分。针对石油化工废水总氮、总磷不能稳定达标的问题,优化的技术路径有增设后置反硝化滤池,用外加碳源达到总氮深度去除的目的,采用化学除磷和生物除磷相结合的方式保证总磷达标。流化状态的移动床生物膜反应器依靠巨大的生物附着比表面积和复杂的多层微生物生态系统的形成,使世代时间长的硝化细菌和反硝化菌得到了很好的富集。曝气生物滤池将生物降解和过滤截留结合在一起,能有效地去除出水中的有机物和氨氮,而且可以明显降低出水的悬浮物含量。工艺运行过程中主要控制碳源投加量、溶解氧浓度、反冲洗周期等几个方面。

表1 典型组合处理工艺运行效果对比

工艺组合	适用范围	COD去除率(%)	出水水质	运行成本(元/吨水)
微氧水解酸化-A/O-微絮凝砂滤-臭氧催化氧化	石化综合污水	≥92	满足直接排放特别限值	2.70
臭氧催化氧化-移动床生物膜反应器	低浓度难降解废水	≥85	达到工业回用补水标准	3.50
铁碳微电解-芬顿-A/O-膜分离	高浓度有机废水	≥95	高标准排放或回用	5.20
隔油-气浮-A/O-混凝沉淀	中低浓度含油废水	≥80	满足间接排放标准	1.80

4.4 深度处理系统运行优化措施

深度处理系统稳定高效运转依靠的是系统的优化调度和智能控制。关键的优化措施有创建多参数在线监测体系,实时掌控 COD,氨氮,总磷, pH 这些重要指标的变化走向,依照进水水质波动情况来调节药剂的投放量和运行参数,依靠智能控制算法的全流程工艺改良办法,凭借数据引领达成处理系统自适应调节。推进工艺低碳化、智能化是未来发展趋势,创建资源回收和污染削减并重的闭

环体系有着十分重要的意义。反冲洗频率、化学清洗方案的优化可以大大延长膜系统的寿命,在吸附系统中建立吸附穿透曲线模型可以准确地预测再生的时间,深度脱氮系统中根据碳氮比来调节外加碳源投加量,既可以保证脱氮的效果又可以降低运行成本。石油化工废水从预处理到最终排放回用的全部工艺链如图 1 所示,各处理单元一个接一个地组成分级净化技术体系。

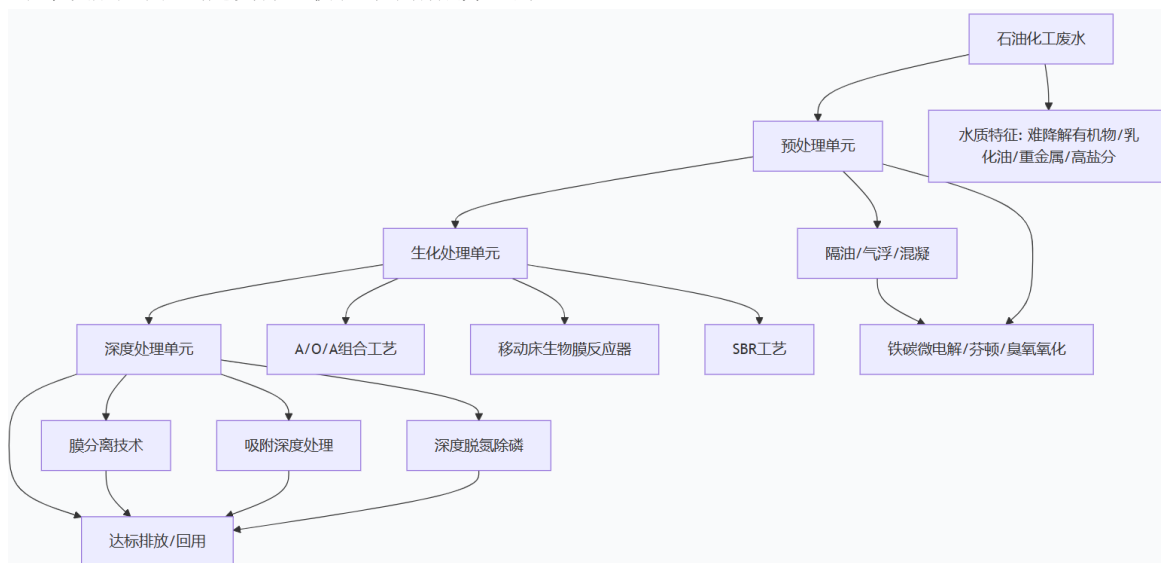


图1 石油化工废水处理分级工艺流程

5 结语

石油化工废水处理已经由原来的单一污染物去除,发展到现在的多技术耦合、资源化回收、智能化控制的综合解决方案。经由预处理精确分质分流,生化处理加强抗冲击能力,高级氧化改良自由基产率,组合工艺协同发力等综合手段加以改进之后,能够明显提高处理效果。膜分离、吸附、深度脱氮除磷等深度处理技术合理搭配、科学运行,是保证废水达到高标准排放和资源化利用的重要保证。新型抗污染膜材料、高效非均相催化剂研发和基于数字孪生的智能管控系统会成为石油化工废水处理工艺持续改善的技术支撑。

[参考文献]

[1]全永帅,陈义龙.石化含油废水处理技术的应用研究进

展[J].中国科技论文,2025,20(10):799-812.

[2]周斌.石化难降解废水的高级氧化预处理技术[J].齐鲁石油化工,2024,52(4):338-342.

[3]李智,石增峰.基于膜分离技术的污水处理工艺优化与实践[J].中国资源综合利用,2025,43(1):277-280.

[4]宋金朝,杨向可,肖文惠香,等.石油化工废水处理技术研究进展[J].石油化工技术与经济,2025,41(3):59-62.

作者简介:林润溪(2000—),女,汉族,河北石家庄人,助理工程师,武汉工程大学毕业,现就职于新地能源工程技术有限公司石家庄能源化工技术分公司,从事化工工艺设计工作。