



# Research Progress of Oil Refining Wastewater Treatment Technology at Home and Abroad

**Gao Chao**

China Kunlun Engineering Co., Ltd, Beijing, China

**Email address:**

[adrongaochao@163.com](mailto:adrongaochao@163.com)

**To cite this article:**

Gao Chao. Research Progress of Oil Refining Wastewater Treatment Technology at Home and Abroad. *Science Discovery*.

Vol. 7, No. 2, 2019, pp. 119-125. doi: 10.11648/j.sd.20190702.21

**Received:** April 8, 2019; **Accepted:** May 20, 2019; **Published:** May 23, 2019

**Abstract:** Refining wastewater is difficult to treat because of its high pollutants concentration, complex composition, poor biodegradability, and often contains toxic and harmful substances. This paper introduces the sources and characteristics of refinery wastewater and the main treatment status of refinery wastewater, which is the tertiary treatment method of refinery wastewater. In this paper, the latest research progress of refinery wastewater treatment technology in domestic and foreign research institutions in recent years is reviewed, especially the research progress of advanced oxidation membrane separation method and artificial wetland method. At the same time, the development prospect of refining wastewater treatment technology is prospected, and the research direction in this field is put forward.

**Keywords:** Oil Refining Wastewater, Treatment Technology, Current Situation of Treatment, Research Progress, Development Direction

---

## 国内外炼油废水处理技术的研究进展

**高超**

中国昆仑工程有限公司，北京，中国

**邮箱**

[adrongaochao@163.com](mailto:adrongaochao@163.com)

**摘要:** 炼油废水由于其污染物浓度高、成分复杂，并且经常含有有毒有害物质，可生化性差，成为难处理的工业废水之一。本文介绍了炼油废水的来源和特点，以及炼油废水的主要处理现状，即炼油废水的三级处理方法；并综述了近几年来国内外各研究机构对炼油废水处理技术取得的最新研究进展，尤其对高级氧化法、膜分离法、人工湿地法的研究进展进行综述；同时展望了炼油废水处理技术的发展前景，提出未来该领域可以关注的研究方向的，为进一步研究炼油废水的处理提供了理论指导。

**关键词:** 炼油废水，处理技术，处理现状，研究进展，发展方向

---

### 1. 引言

石油工业极大的推动着全球国家的工业化进程，迄今为止，石油依然是世界经济发展和人类生活水平提高的最

重要能源之一。2017年，全球石油需求量增加了170万桶/日，明显高于过去十年的平均水平（约110万桶/日）。2017年炼厂原油加工量为160万桶/日，是过去十年平均水平的两倍多[1]。其中约60%的石油需求增长量来自于亚洲，而中国则是石油需求增长的最大贡献者[2]。预计石油需求量

仍将持续增加，到2030年，石油能源将占世界能源供应的32%[3]。

在石油炼制与加工的过程中，特别是在蒸馏、加氢、脱盐、冷却单元需要消耗大量水资源。据统计，炼油厂加工一桶（158.98L/0.159m<sup>3</sup>）原油的平均耗水量约为246~341L。消耗新鲜水的同时，炼油过程还会产生大量废水，废水量约为原油加工总量的0.4~1.6倍[4]。随着环境保护的要求日益严格，当今炼油废水的处理具有深刻的意义。国内外各机构不断深入研究炼油废水的处理方法，旨在寻求更加经济有效的工艺以去除炼油废水中的污染物质。本

文主要对炼油废水的处理方法和未来发展方向进行了陈述和探讨。

2. 炼油废水的来源和特点

2.1. 炼油废水的来源

石油炼制工业是指通过常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、延迟焦化等生产工艺将原油转化为汽油、柴油、煤油、液化烃、润滑油、沥青等石油产品的生产工业[5]。炼油废水指的是原油在加工等过程产生的一类废水。典型炼油厂的主要废水来源及主要污染物见表1[4, 6]。

表1 典型炼油厂的主要废水来源。

工艺类型	主要装置单元	废水主要来源	主要污染物
蒸馏	常压蒸馏 减压蒸馏	脱盐废水	石油类、硫化物、悬浮物、氨、挥发酚、氯化物、硫醇
		蒸馏塔顶油水分离器排水	
		机泵冷却水	
裂化	催化裂化 加氢裂化	分馏塔顶油水分离器排水	石油类、硫化物、挥发酚、氰化物、氨、硫醇
		富气水洗车	
		汽油水洗车	
		液态烃切水	
		回流罐切水	
重整	催化重整 烷基化 异构化	回流罐切水	废碱液、石油类、硫化物、硫醇、氨、挥发酚
		装置总排水	
		分馏塔顶回流罐切水	
精制	加氢精制	低压分离器排水	氨，硫化物，挥发酚，石油类
		汽油水洗车	
		汽油碱洗水	
		机泵冷却水	

2.2. 炼油废水的特点

炼油废水变化多端，其水质水量主要与原油种类和加工工艺有关。首先，由于不同产地、不同种类的石油有着不同的物质组成，炼油废水呈现出变化多样的水质特点。尤其值得关注的是，随着全球重油资源的开发利用，炼制重油的排放废水与常规炼油废水呈现出较明显的差异，废水存在劣质化的趋势[7-8]。其次，炼油厂的类型各不相同。我国通常根据主要的产品特性和加工深度，将炼油厂分为以下四类：燃料性炼厂（生产汽油、煤油、轻重柴油和锅炉燃料油）；燃料-润滑油型炼厂（除生产各种燃料油外，还可以是生产各种润滑油）；燃料-化工型炼厂（以生产燃料油和化工产品为主）；燃料-润滑油-化工型炼厂（既生产各种燃料、化工原料或产品同时又生产润滑油的综合性炼厂）。国外炼油厂通常依据其加工工艺复杂程度进行如下分类：直馏型炼厂（原油的分离过程）；加氢型炼厂；裂解型炼厂；焦化型炼厂；特种炼油厂（包括润滑油、沥青生产过程）；综合炼油厂（包含上述所有）[9]。故石油炼制过程中产生的废水受原料和加工工艺影响，成分非常复杂，水质水量波动频繁且幅度很大，是一类难处理废水[10]。总的来说，炼油废水的特点概括如下：

（1）废水排放量大，水量波动大。废水排放量与加工工艺类型和其先进性有着密切的关系。据统计，炼油厂排放废水量为原油加工总量的0.4~1.6倍[11]，国外炼油厂

排放量约在0.15m<sup>3</sup>/t，而我国原油加工产生废水平均为1.84m<sup>3</sup>/t[12]。

（2）废水成分复杂，处理难度大。炼油废水中含有大量污染物，除石油类、硫化物、氨氮酚类及其衍生物，还含有氰化物、金属盐类化合物及少量的多环芳烃化合物、芳香胺类化合物、杂环化合物等物质，其生物降解难度很大[13-14]。重油加工炼制废水较之常规炼油废水成分更复杂、污染物浓度更高、处理难度更大[15]。

（3）水质差异大。原油的品种和加工工艺直接决定了炼油废水中各种组分的含量和形态[16]，即便同一个炼油厂每天产生的炼油废水水质也会出现差异较大的情况，如遇到炼油生产过程生产装置开停工和检修的情况，水质波动很大[17]。

3. 炼油废水处理现状

目前对炼油废水的处理技术已经比较完善。国内外均普遍采用三级处理方法，，其中一、二级处理工艺即国内惯用的“老三套”工艺（“隔油+浮选+生化”），工艺技术成熟且稳定，但占地面积大、投资费用高，处理效率也有待进一步提高。炼油废水的深度处理与回用方面，国外起步较早，并且卓有成效；而我国则起步较晚，与国外发达国家相比差距较大[18]。

### 3.1. 一级处理

国内通常将炼油废水的一级处理称为预处理,在炼油废水处理技术中,该工艺技术发展最为成熟。预处理通常用于处理炼油废水中的固体悬浮物、浮油和分散油。常用方法包括:絮凝分离废水中粗粒悬浮物的格栅;去除废水中固体降解物的沉砂;调节不同水质冲击的均衡方法;用于调节pH的酸碱中和法;用于去除浮油、粗分散油的油水分离(API、CPI) [19];去除分散油及微细的悬浮物的气浮法或聚结法;用于去除 $H_2S$ ,  $CO_2$ 和 $NH_3$ 等的氨汽提法;用于去除不能沉降的悬浮粒子、胶体离子、细分散油的凝聚沉淀法、过滤或微絮凝过滤。其中气浮、聚结和油水分离对处理炼油废水尤为重要[6]。炼油废水经过一级处理后,废水中通常含有长链脂肪烃(最多达到 $C_{12}$ )以及芳香族化合物如乙苯、甲苯、苯等化合物(1-甲基乙基)、苯等难降解污染物。

### 3.2. 二级处理

炼油废水处理中应用最广泛的二级处理工艺是生物处理法,生物处理是利用微生物的代谢作用,将有机污染物降解和去除。利用生化法去除炼油废水,具有成本低,环境友好等优点[20]。其中以活性污泥法和生物膜法最为常见,后来在该两种工艺的基础上改良而成的许多生物法如SBR、MBR、MBBR等也都逐渐在炼油废水的处理中得到广泛应用。

### 3.3. 三级处理

随着环保要求的日益严格,炼油废水传统的两级处理已经无法满足废水的排放或者回用的要求。国内外各研究机构一直致力于对炼油废水三级处理(深度处理)的研究。目前主要分为物理法、化学法和生物法。对物理法包括过滤、沉淀、膜分离、吸附等。化学法包括絮凝、电渗析、离子交换、化学氧化等。生物法主要包括生物滤池、生物转盘、生物接触氧化及在此基础上发展的新型生物反应器[10]。

## 4. 炼油废水处理新技术的研究进展

### 4.1. 一级处理的研究进展

目前对预处理技术的研究进展主要集中在通过优化反应器形式或利用辅助技术强化预处理对石油类和悬浮物的去除效率上。

蔡红镇等[21]将环流的概念引入传统的空桶式柱气浮工艺,以克服空桶式浮选柱液体停留时间短、碰撞效率低的缺点,达到提高油水分离效果、深度净化水体的目的。实验证明,环流气浮法处理比相同工艺条件下的空桶式柱气浮法,除油效率提高了10%以上,且气浮速度更快,具有很高的工业应用价值。

磁分离技术是一项新型除油技术,其原理是将少量絮凝剂、磁性颗粒与含油废水相混合,以磁性颗粒作为载体,使油吸附在磁性颗粒上,再通过磁分离装置将磁性物质及其吸附的油从水中分离,从而达到油水分离的目的。杨瑞

洪等[22]采用气浮-磁分离工艺处理石化企业的含油废水,实验结果表明在最优工艺条件下,进水油质量浓度平均为29.5 mg/L,气浮单元除油率平均为71.1%;磁分离单元除油率平均为44.1%;总除油率平均为83.8%。

纳米微气泡强化气浮技术已经运用在炼油废水的处理上,该工艺对废水中COD、石油类的去除率均优于传统混凝-浮选。张志辉等[23]采用PAC混凝结合微气泡气浮处理含油废水,进水含油在114~233mg/L,投加50mg/L的PAC处理后的出水含油在8.5mg/L以下,除油效率可达82.2%。微纳米气泡主要由直径在10~50 $\mu m$ 的微米气泡和直径<200nm的纳米气泡组成,微纳米气泡具有以下特性:

(1)尺寸小,水中滞留时间长;(2)界面带电特性,有助于悬浮物的粘附除;(3)在破灭时产生超高压、超高温与羟基自由基,有一定的氧化作用[24]。因此,在污水处理过程中,可以去除有机污染物、悬浮物,实现水质净化,并且在微气泡存在的条件下能够明显减少混凝剂的投加量,微纳米气泡强化炼油废水预处理工艺具有广阔的前景。

### 4.2. 二级处理的研究进展

炼油废水具有水质不稳定且排放量大、可生化性差、污染物成分复杂、含有大量有毒有害物质等特点,导致生物处理系统容易遭到来水的负荷冲击,未来二级生物处理的发展方向为强化生物技术及研发更加高效节能的生物反应器。

生物强化技术是在现有的废水处理系统中加入具有特定降解能力的微生物菌种,从而增强废水处理系统的能力的技术。未来炼油废水的生物强化技术的开发应用是实现废水稳定达标排放的关键之一。黄亮等[25]从石油炼化污水中筛选到2株有机污染物高效降解菌,这两株菌能有效提高污水B/C比,且同时具备脱氮功能。通过实验证明在污水处理系统中投加5mg/L的有机营养物质,可明显提高菌株对废水的去除效率。且当活性污泥浓度一定时,随着上述两种菌投加量的增加,出水水质均得到显著改善。谭克峰等[26]对山东某炼油企业污水处理场进行研究,该企业生化系统受到硫化物及石油类冲击会导致二沉出水水质恶化。通过应用硝化菌种,生物解毒剂,生物促生剂,除油菌等生物强化产品,可以恢复受冲击的生化系统,效果非常明显。Seyed Ramin Pajoum Shariati等[27]开发了序批间歇反应器(MSBR),MSBR是序批式活性污泥法(SBR)和膜生物反应器(MBR)的结合,很好的解决了SBR工艺出水悬浮物含量较高的缺点。通过用MSBR对炼油废水进行处理,出水可直接送至反渗透装置进行污水回用。

### 4.3. 三级处理的研究进展

随着环保要求的日趋严格,仅依靠一、二级处理已不能满足炼油废水的排放或回用的要求,对深度处理技术的研究成为处理炼油废水的热点。现国内外对炼油污水的深度处理主要采“生化+物化”的组合工艺,单一的深度处理通常只能去除一种污染物,只有依靠几种技术的耦合才能满足处理要求[28]。

张国珍等[29]利用Fenton 强化微电解工艺对西北某石化公司炼油废水二级处理出水展开处理研究,通过试验验证,微电解-Fenton耦合工艺处理可以稳定有效的对炼油废水二级出水中的COD进行去除,平均去除率达82.22%,并在如下条件下得到最佳COD去除率89.3%: pH=3, Fe/C=3/2, Fe投加量为150g/L, 海绵铁粒径为2~3mm, 曝气量为5 L/min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为0.3 mL/L, 反应时间为90 min。张敏等[30]人利用混凝-微纳米气浮装置对炼化企业污水处理厂二沉池出水进行深度处理,试验结果表明经过处理后废水中COD可由75~107mg/L将至60mg/L, 最佳工艺参数为: 混凝剂FeCl<sub>3</sub>投加量30 mg/L, 工作压力0.2 MPa, 回流比为20%, 水力停留时间为6 min。故微纳米气浮不仅可以用于炼油废水预处理,在深度处理中也可以得到有效的应用,进一步去除废水中的污染物,为后续炼油污水的达标排放或回用提供良好的条件。

#### 4.4. 高级氧化

高级氧化技术(AOPs)是利用各种光、声、磁和电等物化过程生成很多活性极强、氧化性也很强的自由基,在处理难降解工业废水时,实现了零废物排放零环境污染的目标。高级氧化技术包括臭氧氧化技术、电化学氧化技术、光化学氧化技术、超临界水氧化技术等,这些技术的主要差异表现在产生羟基自由基的方式不同[10,31]。近二十年来,AOPs得到了迅速的发展,反应时间段,处理效果好,无二次污染,其中臭氧氧化、臭氧催化氧化技术已经在炼油废水的处理工艺中得到广泛的应用,同时臭氧与其他工艺组合,加催化剂,双氧水,微气泡或紫外灯照射,均可以显著提高去除效率,同时还能节省臭氧投加量。其他几种主要高级氧化技术在炼油废水处理中的应用概述如下:

##### 4.4.1. 光催化氧化

光催化氧化是指在常温常压下利用光催化剂、光和空气将有机物降解,并最终转化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、无机盐等,其具有反应速度快、耗时短、反应条件温和、操作条件易控、无二次污染、安全经济等优点。

Wasi Z. Khan等[32]利用TiO<sub>2</sub>、ZnO和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分别对巴基斯坦卡拉奇国家炼油厂(NRL)预处理后的炼油废水(COD200 mg/L~240mg/L)进行光催化降解试验。试验结果表明,TiO<sub>2</sub>、ZnO和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均为光催化氧化法降解炼油废水的有效催化剂。其中以TiO<sub>2</sub>催化性能最佳,且在合适的条件下: 35°C, pH=4, 反应时间120min时,废水中COD去除率可达到40.68%。Rajani Bharati等[33]利用Palash叶子作为合成ZnO/SiO<sub>2</sub>纳米光催化剂的还原剂和稳定剂,以此对印度北部炼油厂的炼油废水进行光催化降解处理。试验结果表明,当催化剂用量1g/L,反应温度30°C,反应时间4h时,该绿色新型ZnO/SiO<sub>2</sub>纳米光催化剂对废水中有机物可实现有效去除,其中COD去除率可达75%。Munawar Iqbal等[34]分别利用UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、 $\gamma$ /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光催化氧化系统对炼油废水进行了降解试验。试验用炼油废水取自巴基斯坦的卡拉奇、科特阿图和拉瓦尔品第的炼油厂(COD 1300~2150mg/L, BOD580~620mg/L), 研究结果表明:

UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和光催化氧化对COD和BOD的去除率分别为78%和87%,  $\gamma$ /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光催化氧化系统对COD和BOD的去除率分别为77%和86%。

##### 4.4.2. 电化学氧化

电化学氧化技术可有效避免二次污染,且反应可控程度高,是典型的环境友好技术,对生物难降解物质具有较好的氧化效果。

电催化氧化法可以分为两类:一是直接氧化反应(即通过催化阳极反应来直接降解有机物),二是间接氧化反应(通过阳极反应产生羟基自由基、臭氧一类的氧化剂来降解有机物)。通过这两种反应彻底分解有机物,而且在这种方法不易产生有毒的中间产物。该过程中主要的反应试剂是电子,不需要加其他的化学试剂,而且设备体积较小,节省空间,便于实现自动化控制。

Yusuf Yavuz等[35]分别采用了五种电化学方法处理炼油废水,分别为BDD为阳电极的直接氧化和间接氧化法、以钌的金属氧化物(Ru- MMO)为电极的直接氧化法、以铁离子电极的电芬顿和电絮凝法。试验用水取自土耳其科贾埃利省炼油厂废水,废水苯酚、COD含量分别为192.9mg/L和590mg/L。研究结果表明:除了电絮凝之外的其他四种电化学法均为有效的炼油废水处理方法。其中最有效的方法为BDD为阳极的电化学氧化法,其次是电芬顿法。电芬顿工艺电解6min可去除苯酚98.74%,电解9min可去除COD75.51%。另外,在电流密度为5ma/cm<sup>2</sup>的直接电化学氧化(电解反应)作用下可以去除99.53%的苯酚和96.04%的COD。电解反应40min后初始苯酚浓度降至最终的0.91mg/L;电解反应60min和75min时,COD的浓度分别降至36.7mg/L以及23.3mg/L。

然而,传统的电化学方法由于其电流密度较低,应用在炼油废水的处理中通常效率较低。与二维电极相比,三维电极比表面积增大,电流效率提高,在炼油废水处理中。Long Yan等[36]在传统的二维电极中引入了铁粒子和空气反应堆,采用三维多相电极对炼油废水进行处理。结果表明,当pH 为6.5、电压12V的条件下,该工艺可将废水中的COD从1021mg/L降至70mg/L,去除率为2.8%。

微生物燃料电池是近年来发展迅速的一类同步污水处理与能量回收的新技术。微生物近十几年来在水处理研究领域逐渐兴起的生物电化学系统(Bioelectrochemical systems, 简称BESs)技术,能够借助生物电活性细菌将有机物氧化分解而输出电能产生有用物质。这项技术的产生给污水的资源化利用提供了新的途径。郭璇等[37]构建了双室填料型微生物燃料电池。通过研究表明,微生物燃料电池可有效利用炼油废水为碳源产电,同时还能去除废水中的有机污染物,该工艺对COD去除率(52±4)%,含油量去除率(81.8±3)%,在炼油废水处理领域的应用具有广泛的前景。Gunda Mohanakrishna等[38]构建一种单室生物电化学系统(BESs),研究该系统对卡塔尔炼油厂的炼油废水的处理效果。试验结果表:废水中的污染物去除率随电压增加而增加,当电压达到800mV时,炼油废水中的COD从2150mg/L降至645mg/L,去除率达到75%。

电化学氧化法应用在炼油废水处理在国内外炼油厂均未大规模工业化。从解决实际工程的角度出发,未来对

电化学氧化技术的研究应深入研究有机污染物电化学氧化机理, 夯实理论研究。同时, 电化学氧化法工业化的关键在于提高处理效果和降低运行成本, 研发新型的电极材料和电解反应器将是该领域的研究热点。

#### 4.5. 膜分离法

膜分离技术主要作用是通过选择透过性对炼油废水中某些尺寸悬浮颗粒、溶解油或乳化油进行截留。膜分离技术具有分离效率高、能耗低、装置简单等优点, 日益成为一种可行的炼油废水处理方法。传统的膜分离技术包括微滤(MF)、超滤(UF), 纳滤(NF)和反渗透(RO)已广泛应用于炼油废水的处理与回用领域。近几年发展的正向渗透(FO)工艺, 由于其较低的膜污染倾向和较高的水回收率也得到了广泛关注。现阶段膜分离技术较常用的膜材料有高分子材料和无机材料(陶瓷膜)[39]。

高冰等[40]采用新型陶瓷平板膜MBR工艺对炼油厂气浮单元出水进行处理, 试验结果表明, 该技术对炼油废水处理效果较好, 可将废水中COD从308.2 mg/L~680mg/L降至50mg/L以下, 石油类从21.9~107.9mg/L降至8mg/L以下。同时研究了陶瓷平板膜的膜污染特性, 试验结果表明陶瓷平板膜对炼油废水中的石油类物质具有较强的抗污染性能。Abdolhamid Salahi等[41]利用矩形平板再生聚丙烯腈膜(PAN)处理德黑兰炼油厂的脱盐废水, 该废水中污染物含量: COD456mg/L, TSS250mg/L, TDS8200mg/L, 石油类196mg/L, BOD321mg/L, 浊度260NTU。实验结果表明该工艺可有效去除炼油废水中的污染物, 对TSS、TDS、石油类、COD、BOD的去除率分别为100%、44.4%、99.9%、80.3%、76.9%。Seyed Mohammad Reza Razavi等[42]利用中空纤维膜生物反应器(HF-MBR)处理炼油废水并对其性能进行研究。试验用水来自Arak Petroleum Refining Co., Iran. 炼油厂的炼油废水, 水质条件为 COD580mg/L、BOD203mg/L、TSS580mg/L、TDS2100mg/L、pH7.6实验结果表明。本次研究的。实验结果表明该工艺对炼油废水中COD、BOD5、TSS、VSS、浊度的去除率分别为82%、89%、98%、99%和98%。Abdolhamid Salahi[43]使用实际孔径为10nm的纳米多孔膜处理炼油厂废水, 结果显示, 纳米多孔膜对含油污水处理极为有效, 总悬浮物、总溶解固体、油含量和化学需氧量生化需氧量去除率分别增加到100%、44.4%、99.9%、80.3%、76.9%, 经该膜处理后的水的质量满足工业用水排放要求, 并且可重用为灌溉用水。

采用膜技术处理炼油废水的主要问题之一仍是膜污染问题, 发展有效的前处理技术、研究新型抗污染膜材料, 是未来膜分离技术发展的趋势。

#### 4.6. 人工湿地

人工湿地作为一项污水处理技术, 自1974年在德国正式应用以来, 已经有40多年的应用时间, 其净化机理十分复杂, 综合了物理、化学和生物的三种作用, 通过由植物根系释放的氧分及填料表面生物膜的生物降解作用、填料内含物质的化学沉降作用或植物对营养物质的吸收作用而实现对水体的净化。随着湿地处理技术的日趋成熟, 其

具有低成本、高效率的优势, 应用领域也逐渐从过去主要针对市政污水的二级或深度处理扩展到对各类工业废水的净化处理[44]。

Hassana Ibrahim Mustapha等[45]利用人工湿地技术对尼日利亚卡杜纳炼油厂二级出水进行处理。试验结果表明, 在稳定运行期间, 分别种植旱伞草(*Cyperus alternifolius*)和狗牙根(*Cynodon dactylon*)的垂直流人工湿地系统对炼油废水的TDS、浊度、BOD、COD、氨氮、硝态氮和磷酸盐的去除率分别54%、85%、68%、65%、68%、58%、43%及50%、82%、70%、63%、49%、54%、42%。Muhammad Masud Aslam等[46]对两种垂直流人工湿地系统对巴基斯坦炼油厂炼油废水的处理性能进行了为期一年的试验研究。试验原水水质: COD256mg/L, BOD135mg/L, TSS215mg/L。试验结果表明, 人工湿地技术可有效去除炼油废水中的污染物, 利用堆肥湿地床和砂砾湿地床两种形式的人工湿地, 对TSS、COD、BOD的去除率分别为51~73%和39~56%, 45~78%和33~61%, 35~83%和35~69%。

虽然人工湿地技术在工业废水中取得了一些成效[47], 但由于其占地面积大, 水力负荷较小在炼油废水处理领域中尚未得到广泛应用, 建议未来研究方向应着眼于炼油废水污染物特性, 筛选有针对性的湿地植物和填料基质, 应加强对人工湿地的优化设计, 以便更好的应用在炼油废水处理领域。

## 5. 结论及展望

炼油废水的排放呈现复杂性和波动性。随着对着环保要求的不断提高, 常规处理工艺已经越来越难以适应新形势下炼油废水的达标排放和回用的需求, 采用更高效、更经济的方法势在必行。本文通过对炼油废水处理技术的综述, 认为未来该领域的研究方向可以关注以下几点:

(1) 深入研究炼油废水的降解机理, 为提高炼油废水的处理效率, 降低处理成本提供了坚实的理论基础。

(2) 炼油废水处理技术种类非常多, 但每一种技术都存在其局限性, 可以研究开发新的组合工艺, 最大限度地发挥各种技术的优点。

(3) 对现有应用广泛的成熟工艺, 应关注对其强化处理效率的措施的研究, 以应对老厂改造的需求。如利用微纳米气泡强化气浮、筛选特定生物菌种强化生物处理等。

(4) 高级氧化技术氧化能力强, 在炼油废水处理工艺中具有良好的应用前景, 高级氧化技术大规模工业化的研究将会成为未来炼油废水处理领域的热点。未来对高级氧化技术的发展方向将围绕对反应器优化和模拟试验以提高其处理效率并降低成本。此外, 各种高级氧化技术之间的优化组合以及高级氧化作为生化处理、膜分离的预处理技术处理炼油废水, 以实现处理效果和成本的最优化, 也将是未来炼油废水处理的一个研究热点。

## 参考文献

[1] BP Statistical Review of World Energy [R]. BP p.l.c, 2018.

- [2] Global Energy&CO<sub>2</sub> Status Report 2017 [R]. International Energy Agency, 2018.
- [3] World energy balances 2018 overview [R]. International Energy Agency, 2018.
- [4] Pal S, Banat F, Almansoori A, et al. Review of technologies for biotreatment of refinery wastewaters: progress, challenges and future Opportunities [J]. Environmental Technology Reviews, 2016, 5 (1): 12-38.
- [5] Zarooni M A, Elshorbagy W. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, A136:398-405.
- [6] 王玉飞, 闫龙, 陈碧. 炼油废水处理现状及可行性研究 [J]. 榆林学院学报, 2012, 22 (4): 29-33.
- [7] 郭晓艳. 稠油废水成分及对环境的危害[J].石化技术, 2017, 21(10): 265.
- [8] Chunmao Chen, Lingyong Wei, Xuan Guo, et al. Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon -supported manganese oxides [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 124: 165-173
- [9] Kaiser J M. A review of refinery complexity applications [J]. Petroleum Science, 2017, 01:167-194.
- [10] Diya'uddeen H B, Wan Mohd Ashri Wan Daud, A.R. Abdul Aziz. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2011, 89: 95-105.
- [11] Carlos E. Santos, Andr Fonseca, Eva Kumar, et al. Performance evaluation of the main units of a refinery wastewater treatment plant-A case study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3: 2095-2103.
- [12] 丁洁. 悬浮体系TiO<sub>2</sub>光催化处理两种炼化废水影响因素与效果的试验研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- [13] A. M Mansouri, F. Shahrezaei, A. A. L. Zinatizadeh. Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO<sub>2</sub>) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45: 2501-2510.
- [14] Surajbhan Sevda, Ibrahim M. Abu-Reesh, Heyang Yuan, et al. Bioelectricity generation from treatment of petroleum refinery wastewater with simultaneous seawater desalination in microbial desalination cells [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 141: 101-107.
- [15] Lingyong Wei, Shaohui Guo, Guangxu Yan. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 8615-8620.
- [16] Rasheed Q J. Effect of additive agents on sono-degradation petroleum refinery wastewater [J]. Rasheed Hydrol Current Res, 2011, 2(1).
- [17] 王晓云, 车向然. 炼油废水水质特性及其治理技术[J]. 水科学与工程, 2008, (6): 53-55.
- [18] 郭磊, 闫红民, 刘晓玲. 石化二级出水深度处理及回用技术研究进展[J]. 环境保护科学, 2017, 43 (6): 58-65.
- [19] Edson Baltazar Estrada-Arriaga, Juanita Adilene Zepeda-Aviles, Liliana García-Sánchez. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 508-516.
- [20] Ebrahimi M, Kazemi H, Mirbagheri S A, et al. An optimized biological approach for treatment of petroleum refinery wastewater An optimized biological approach for treatment of petroleum refinery wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 9: 3401-3408.
- [21] 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): 606-611.
- [22] 杨瑞洪, 钱琛, 赵云龙, 等. 气浮-磁分离工艺处理含油废水[J]. 化工环保, 2011, 31 (4): 342-345.
- [23] 张志辉, 鄞婧轩, 郑天龙, 等. 混凝-微气泡气浮法预处理油田采出废液[J]. 水处理技术, 2014, 40 (5): 103 -107.
- [24] Agarwal A, Jern Ng W, Liu Yu. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. Chemosphere, 2011, 84 (9): 1175-1180.
- [25] 黄亮, 姜晓艳, 徐全数, 等. 有机物高效降解菌的筛选及其在石油炼化污水中的应用[J]. 化学与生物工程, 2018, 35 (10)。
- [26] 谭克峰, 肖鹏, 王伟光. 生物强化技术及产品应用于石油炼化废水处理[J]. 山东化工, 2018, 35 (10): 173-175.
- [27] Seyed Ramin Pajoum Shariati, Babak Bonakdarpour, Nasim Zare, et al. The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 7692-7699.
- [28] Muftah H. El-Naas, Manal Abu Alhaija, Sulaiman Al-Zuhair. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2: 56-62.
- [29] 张国珍, 孙加辉, 武福平. 微电解- Fenton氧化法处理炼化企业二级出水研究 [J]. 环境科学与技术 2017, 40 (9): 148-152.
- [30] 张敏, 宋昭峥, 孙珊珊, 等. 微纳米气浮技术用于炼化污水的深度处理[J]. 环境工程学报, 2016, 10 (2): 599-603.
- [31] Li Yu, Mei Han, Fang He. A review of treating oily wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S1913-S1922.
- [32] Khan W Z., Najeib I, Tuiyebayeva M, et al. Refinery wastewater degradation with titaniumdioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photo catalytic reactor [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 94: 479-486.
- [33] Bharati R, Suresh S. Biosynthesis of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocatalyst with palash leaves' powder for treatment of petroleum refinery effluent [J]. Resource-Efficient Technologies, 2017, 3: 528-541.

- [34] Iqbal M, Nisar J, Adil M, et al. Mutagenicity and cytotoxicity evaluation of photo-catalytically treated petroleum refinery wastewater using an array of bioassays [J]. Chemosphere, 2017,168: 590-598.
- [35] Yavuz Y, Savas A, Koparal et al. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods[J]. Desalination, 2010, 258: 201-205.
- [36] Yan L, Ma H Z, Wang B, Wang Y F, et al. Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode [J]. Desalination, 2011, 276: 397-402.
- [37] 郭璇、詹亚力、郭绍辉, 等. 炼油废水微生物燃料电池启动及影响因素[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2100-2104.
- [38] Gunda Mohanakrishna, Ibrahim M. Abu-Reesh, Riyadh I. Al-Raoush. Biological anodic oxidation and cathodic reduction reactions for improved bioelectrochemical treatment of petroleum refinery wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 190: 44-52.
- [39] Munirasu S, Haija M A, Banat F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment-A review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 100: 183-202.
- [40] 高冰, 刘宏菊, 郭颢, 等. 新型陶瓷平板膜MBR工艺在炼油废水处理中的应用[J]. 环境工程, 2016, 34 (7) : 29-32.
- [41] Abdolhamid Salahi, Iman Noshadi, Ramin Badrnezhad Baishali Kanjilal, et al. Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013,1: 218-225.
- [42] Seyed Mohammad Reza Razavi, Taghi Miri. A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fibermembrane bioreactor (HF-MBR) [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015,8: 136-141.
- [43] Abdolhamid Salahi, Iman Noshadi, Ramin Badrnezhad, et al. Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1: 218-225.
- [44] 赖长邈, 孟庆杰. 人工湿地处理工业废水研究进展综述[J]. 环境科学导刊, 2018, 37 (5) : 75-83.
- [45] Hassana Ibrahim Mustapha, J. J. A. van Bruggen, P. N. L. Lens, Vertical subsurface flow constructed wetlands for polishing secondary Kaduna refinery wastewater in Nigeria [J]. Ecological Engineering, 2015, 84: 588-595.
- [46] Muhammad Masud Aslama, Murtaza Malikb, M.A. Baiga, et al. Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan [J]. ecological engineering, 2007, 30: 34-42.
- [47] Shubiao Wu, Scott Wallace, Hans Brix. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance [J]. Environmental Pollution, 2015, 201: 107-120.