

石化废水高级氧化与生化协同处理工艺优化研究

代磊磊

珠海汇华生态环境有限公司 广东珠海 519090

摘要: 石化废水因成分复杂、可生化性差、含大量难降解有机污染物,是工业废水治理重点难点。传统单一生化法处理高毒性难降解污染物效率有限,单独用高级氧化技术(AOPs)则运行成本高、能耗大,故高级氧化与生化处理的协同工艺成为近年研究热点。本文梳理石化废水特性与污染物组成,分析臭氧氧化、Fenton反应等常见高级氧化工艺及生化技术的机理与适用性,重点探讨两者协同的优化路径(含预处理强化、反应器耦合设计、运行参数优化、中试—工程应用实践)。研究表明,合理工艺耦合与运行控制可显著提升废水可生化性,降低能耗成本,实现污染物深度去除与资源化利用,对石化废水治理理论深化与工程实践具参考价值。

关键词: 石化废水;高级氧化;生化协同;工艺优化;可生化性

引言

石油化工产业在国民经济发展中占有重要地位,但其废水排放量大、污染物种类复杂。石化废水主要包含芳香族化合物、多环烃、酚类、烷烃、氮硫化合物以及高浓度的化学需氧量(COD)和石油类污染物。这些污染物不仅难以通过传统生化法降解,而且部分具有强毒性和持久性,严重威胁水环境安全。随着环保标准日益严格,如何实现石化废水的深度净化与稳定达标排放,成为亟需解决的技术问题。近年来,高级氧化技术因其具有产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的能力,能够高效破坏难降解有机物的分子结构,被广泛用于石化废水预处理与深度处理。然而,单纯依赖高级氧化存在能耗高、试剂费用大及副产物积累等不足。另一方面,生化法虽然经济高效,但受废水可生化性与毒性限制,处理效果有限。因此,将高级氧化与生化法有机结合,充分发挥两者优势,成为石化废水处理工艺优化的关键方向。

一、高级氧化技术原理与适用性

1. 高级氧化技术的理论基础

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)的核心在于通过物理、化学或电化学途径产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等高反应活性物种。这些自由基具有极高的氧化还原电位($E^0=2.80\text{ V}$),能够在极短时间内无选择性地攻击绝大多数有机化合物分子键,尤其是石化废水中的芳香环、多环烃及杂环结构。其反应途径不仅包括电子转移与氢原子抽提,还涵盖加成反应和链

式断裂,从而实现对难降解有机物的分子破坏与深度矿化。与传统氧化剂相比, $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数高达 $10^8\text{--}10^{10}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,这使其能够有效应对石化废水中复杂而稳定的污染物体系。在石化废水处理中,高级氧化工艺往往被定位为“关键性过渡环节”。其作用不在于单纯去除所有污染物,而在于将难降解的大分子化合物转化为可被微生物进一步利用的小分子有机酸、醛类与酮类,从而提升废水的可生化性(BOD_5/COD)。这一“结构断裂—生化可降解性提升—后续矿化”的链条构成了AOPs与生化工艺协同作用的理论基础。

2. 典型工艺及其反应特征

臭氧氧化: 应用广泛,臭氧自身具强氧化性,碱性条件下易分解产 $\cdot\text{OH}$ 增强降解能力;处理石化废水时通过亲电加成和自由基链式反应破坏芳香族化合物 π 键,将苯系物、多环芳烃转化为低分子有机酸,可使COD降约40%、 BOD_5/COD 从0.15升至0.35以上。但运行成本高,溴离子浓度高的水体中易生成溴酸盐副产物,需优化工艺。

Fenton体系: 以 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应为核心,酸性条件下快速产大量 $\cdot\text{OH}$,自由基反应效率高,常用于石化废水预处理,反应条件简单、设备投资低,能短时间降废水毒性。但最佳pH为2.5–3.5,需额外调酸碱;且会产大量含铁污泥,处理不当易致二次污染。

光催化氧化: 依赖 TiO_2 等半导体材料光照下激发电子-空穴对,生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等活性物种,反应条件温和,可深度矿化甚至完全分解污染物。但低量子效率、

催化剂回收难制约工程化应用,复合光催化剂、可见光响应材料及电化学辅助光催化技术为突破瓶颈提供可能。

电化学氧化:依赖高性能电极材料电场下产强氧化性物质,如硼掺杂金刚石(BDD)阳极表面形成吸附型·OH直接矿化有机污染物,间接法则通过产次氯酸、过硫酸根等降解。该方法可控性强、无需额外化学药剂,但高能耗与电极材料成本成制约因素。

3.不同工艺的比较与适用性

从工程实践角度看,不同AOPs各有优势与局限。臭氧氧化适用于含芳香烃和酚类浓度较高的废水,能够快速降低毒性并改善可生化性;Fenton反应适合中等COD浓度废水的预处理,尤其在需要短时间内显著提高BOD₅/COD的场景中效果突出;光催化和电化学工艺则更适合在深度处理环节发挥作用,以保证出水达到更严格的排放或回用标准。石化废水的复杂性决定了单一工艺难以实现高效稳定的处理效果。因此,AOPs的适用性应结合废水性质、运行经济性和排放目标进行综合评估。例如,在COD高于3000 mg/L且含有大量酚类化合物的废水中,采用臭氧预处理能有效分解有毒有害物质;在需要提升生化可降解性的处理中,Fenton法常常更具优势;而在出水回用或近零排放的高要求情境下,则可结合光催化与电化学手段,进一步实现对残余有机物的彻底去除。

二、生化处理技术与局限性

1.生化处理技术的应用现状

在石化废水治理中,生化处理是核心且普及的技术路径,具运行经济、能耗低、工艺体系成熟的优势,虽废水含大量难降解污染物,但部分可降解组分可通过微生物代谢去除,故多数工艺设计中生化单元为主体环节。

常见生化技术类型及特点如下:

活性污泥法:借曝气与悬浮生物絮体作用,低毒性有机物环境下降解效率高,但高浓度芳香烃或酚类存在时,易出现污泥膨胀、沉降性能下降,处理效果波动。

接触氧化法:依托固定或悬浮填料形成的生物膜,微生物附着生长提升系统稳定性与抗冲击性,适用于进水水质波动大的石化废水。

厌氧-好氧组合工艺:厌氧阶段水解酸化将大分子有机物转化为小分子有机酸,好氧阶段进一步降解,适配高浓度废水,但厌氧阶段对温度、启动条件要求高,运行管理复杂。

随着工艺发展,移动床生物膜反应器(MBBR)、集

成固定膜活性污泥系统(IFAS)等耦合型工艺受关注,它们在传统活性污泥系统中引入生物膜载体,兼顾悬浮与附着生长优势,既增微生物量,又缓解毒性冲击风险,体现出生化处理正从单一模式向复合型、高效型演进,以适配石化废水复杂水质。

2.局限性与发展困境

尽管生化技术在石化废水处理中发挥着重要作用,但其局限性同样明显,且随着排放标准的提高而愈加凸显。首要的问题在于废水可生化性普遍偏低。石化废水中BOD₅/COD比值通常不足0.3,这意味着大部分有机物难以被微生物直接利用,导致生化系统的降解速率受限。在这种情况下,即便延长水力停留时间或提高污泥龄,出水水质仍难以达到深度处理的要求。另一个关键制约因素是毒性影响。石化废水中常见的酚类、氰化物及硫化物对微生物代谢过程具有显著抑制作用。它们能够破坏细胞膜通透性,抑制关键酶的活性,甚至导致菌群大规模死亡。这种毒性冲击不仅影响系统稳定性,还可能引发活性污泥失活、出水恶化等严重后果。即便采用耐受性较强的菌群或通过逐步驯化的方式改善适应性,其处理效果仍存在不确定性。石化废水中常缺乏维持微生物平衡所需的营养元素,如氮和磷。营养盐不足会使得菌群生长受阻,代谢功能下降,系统运行进入亚健康状态。在实际工程中,通常需要额外投加氮、磷等外源物质,但这不仅增加了运行成本,也可能带来二次污染风险。环境条件的不稳定性亦构成困扰,例如温度和溶解氧浓度的波动往往会引发菌群结构变化,使得处理效率受到影响。

综合来看,生化技术在石化废水治理中已难以单独支撑深度净化的目标。随着环保政策对石化行业提出更为严格的排放标准,传统生化系统面临的挑战愈发突出。这种局限性使得单一生化法逐渐失去竞争力,而与高级氧化等强化工艺的耦合成为必然选择。通过协同作用,可以有效削弱废水毒性、提升可生化性,从而为生化系统创造更适宜的运行环境。这种多工艺协同模式不仅是对传统工艺的补充,更是石化废水治理体系未来发展的战略方向。

三、高级氧化与生化协同机理

1.协同作用的内在逻辑

石化废水治理之所以强调高级氧化与生化技术的结合,根本原因在于两类工艺的作用机理具有高度互补性。高级氧化依靠羟基自由基等高反应活性物种的强烈作用,

使大分子芳香烃、烷基取代物及含氮硫杂环等污染物的化学结构被破坏，部分复杂分子被转化为有机酸、醛酮等相对简单的化合物。这种分子水平的断裂不仅降低了污染物的稳定性，也减弱了其微生物群落的抑制效应。由此产生的结果是废水的可生化性显著改善， BOD_5/COD 比值从不足0.2提升至0.35–0.45的现象在多个研究中均有报道，这一变化直接决定了后续生物系统能否有效发挥作用。在进入生化环节之后，微生物群落得以利用氧化阶段生成的小分子中间产物，将其进一步降解为二氧化碳、水和少量无机盐。这一过程不仅补充了氧化阶段未能完全去除的有机物，还在群落代谢中消耗了部分可能残留的过氧化物、副产物，使系统维持相对稳定的代谢环境。值得注意的是，一些氧化反应残留物在微生物代谢中还能表现出“促进效应”。例如，低浓度的过氧化氢可作为电子受体参与代谢链，加速有机酸的分解；部分低价铁离子则可能在厌氧系统中介导电子传递，对甲烷菌的活性具有正面影响。这些微观作用机制共同构成了所谓“化学-生物”协同效应，使得复合工艺的整体表现超越了单一工艺的线性叠加。

从系统视角看，协同机制并非简单的串联关系，而是体现为不同反应单元间的功能互补。化学过程提供了生化降解的“前置条件”，而生化单元则完成最终的矿化与稳定化，两者在连续流动的水力条件下形成动态耦合。这种逻辑解释了为何协同工艺在处理高毒性、难降解废水时表现出更高的稳定性和效率。

2. 协同效应的评价与模型化描述

协同机理的科学性不仅需要定性解释，还必须通过定量指标加以验证。研究者通常采用可生化性提升系数 (β) 作为核心参数：

$$\beta = \frac{(BOD_5/COD)_{\text{处理后}}}{(BOD_5/COD)_{\text{原水}}}$$

当 β 大于2时，可认定废水的可生化性实现了显著增强。如某石化园区原水 BOD_5/COD 仅为0.18，经臭氧-Fenton联合氧化后提升至0.42， β 值达到2.33，表明该水体已适合进入常规活性污泥系统。除了可生化性指标之外，综合去除效率 (η) 同样常被引用：

$$\eta = \frac{COD_{in} - COD_{out}}{COD_{in}} \times 100\%$$

相关工程实践表明，单一生化系统的 COD 去除率通

常在60%–70%，而通过协同工艺处理后可提升至85%–90%，且出水水质波动明显减小。在理论建模方面，传统 Monod 动力学方程难以完全描述协同体系的速率优势。为此，有学者提出在比生长速率项中引入可生化性提升因子与毒性削减系数：

$$r = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \cdot f(\beta, \theta)$$

其中， S 为基质浓度， μ 为最大比生长速率， K_s 为饱和常数， $f(\beta, \theta)$ 作为修正函数反映了可生化性提升 (β) 与毒性降低 (θ) 对反应速率的耦合作用。通过该模型能够较好地解释协同工艺中反应速率加快和处理效率提升的现象，为工程设计提供了理论基础。模型的有效性依赖于实验数据的支撑。若氧化阶段反应强度过高，不仅增加运行成本，还可能生成稳定性强、难降解的副产物，对后续生化环节造成额外负担；若反应不足，则无法显著提升可生化性，使协同效果大打折扣。因此，如何通过动力学模型结合实验结果实现氧化强度与生化负荷之间的精确匹配，是当前工艺优化研究的重点。

结束语

石化废水因其复杂性和难降解性，一直是工业废水治理领域的突出难题。高级氧化与生化协同工艺不仅为石化废水治理提供了新的技术路径，更在工业废水处理理念上体现了“多元融合、优势互补”的发展思路。随着相关理论与技术的不断成熟，该类工艺有望在未来的工程实践中实现更广泛的应用，并为我国乃至全球的石化行业绿色转型与可持续发展提供有力支撑。

参考文献

- [1] 陈燕斌. 石化废水生化处理工艺优化及提标改造[J]. 化工环保, 2020, 40(03): 342–346. DOI: 10.3969/j.issn.1006–1878.2020.03.019.
- [2] 秦志凯, 付丽亚, 李敏, 等. 焙烧再生废旧臭氧催化剂处理石化废水生化出水[J]. 环境科学研究, 2023, 36(04): 724–733. DOI: 10.13198/j.issn.1001–6929.2022.11.13.
- [3] 肖谷清, 孟秋冬, 文瑞明, 等. 不同孔径树脂去除石化废水生化尾水中COD的效果[J]. 中国给水排水, 2022, 38(07): 97–102. DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000–4602.2022.07.015.