·工业给排水·

# 炼油厂废水的再生技术与应用

陈洪斌　庞小东　高廷耀　何群彪　唐贤春

提要　通过小试与中试研究,开发了一种新的炼油废水再生工艺和技术,采用'悬浮载体生物深度处理、臭氧部分氧化及生物活性炭处理'等工序深度处理炼油废水,COD,BOD,$NH_3-N$,油,硫化物,SS,细菌等主要污染物被有效去除,总出水清澈,无色无味,可满足工业用新鲜水、生活与办公杂用、绿化等的水质要求,且处理费用低,运行稳定可靠。

关键词　炼油废水　生物深度处理　臭氧氧化　生物活性炭　回用

## 0　前言

炼油厂废水是原油炼制与加工过程中产生的一类废水,对环境的危害大。20 世纪 70 年代以来,国内炼油厂大多采用'老三套'工艺处理此类废水,外排水基本可以达标。国外炼油企业的吨油耗水量和产生的废水量均很少,废水一般采用三级处理,外排水的污染物浓度很低,废水的回用率高[1~2]。国内炼油厂废水回用的探索早在上世纪 70 年代就开始了,但由于种种原因,没能坚持下去。90 年代以后,我国的缺水矛盾突出,节水和废水回用成为人们的共识,废水回用的研究和应用也日益广泛。

炼油废水的再生常采用物理、化学和生物深度处理方法,其中膜分离、高级氧化技术和生物深度处理是当前研究的热点。膜分离技术主要用于炼油废水的脱油、去除悬浮物或者除盐[4~5];高级氧化技术中臭氧氧化在炼油废水回用中的应用较多,而电化学、光化学技术尚处于试验阶段[6];生物深度处理具有除污染效率高、运行可靠、费用低等优点,能够获得良好的再生水[7~9]。还有研究者将达标外排水直接回用于循环水系统,利用药剂来达到控制结垢、腐蚀和杀生的目的[10~12]。

从炼油厂废水回用的现状看,存在着一些缺陷,如污染物去除不彻底、除污染的种类单一、对循环水系统的影响大等,因此,开发简单适用、高效可靠的废水再生工艺或技术仍然十分必要和迫切。项目组经过一年多的研究,完成了相关工艺的小试和现场中试,生产性废水回用处理装置也已进入应用阶段,总出水回用到了循环冷却水、办公和生活杂用等领域。

## 1　炼油厂废水回用处理的试验研究

### 1.1　外排水的水质状况

中试在大港石化公司废水处理场进行,试验用水为该废水处理场的外排水。主要水质指标如下:COD 80 ~ 140 mg/L,BOD 4.36 ~ 48.7 mg/L,$NH_3-N$ 6.91~77.65 mg/L,油一般低于 10 mg/L,SS 52.3~92.9 mg/L,硫化物、酚低于 1 mg/L,外排水的颜色呈暗红色。

### 1.2　工艺流程及试验装置

#### 1.2.1　工艺流程

分别建小试和中试装置各 1 套。中试装置为研究的主体;小试装置作为补充试验用。中试的技术路线如下:外排水→悬浮载体生物氧化深度处理→絮凝沉淀→石英砂过滤→臭氧部分氧化→生物活性炭处理→消毒→清水回用。

#### 1.2.2　主要试验装置

(1)生物深度处理装置:共有 2 套,高为 1.8 m,有效体积分别为 5.95 $m^3$ 和 4.95 $m^3$,采用穿孔管曝气方式。放置悬浮载体,两个处理池可串联或并联使用。悬浮载体呈短圆柱状,直径为 5 cm,高 5 cm,由翼片和套环组成,密度与水接近,可自由浮动于池内不同位置,比表面积达 230 $m^2/m^3$。

(2)沉淀池:1 个。前段用钢板隔成絮凝反应区,絮凝剂采用无机高分子药剂聚双酸铝铁(PAFSC);中段为固液分离区,后段被隔成清水区,兼作提升泵的吸水井。

(3)砂滤柱:直径 0.71 m,高 3.15 m,放置石英砂,粒径为 0.9~2 mm,采用气水反冲洗方式。

(4)臭氧发生器的产量为 3~5 $gO_3/h$,臭氧与

废水的接触采用鼓泡混合方式。

(5)活性炭柱为钢结构,直径 0.82 m,高 2.65 m,放入不定形活性炭。活性炭属于煤质炭,碘值和亚甲蓝值都很高。

1.3 试验系统的处理效果

悬浮载体生物氧化工艺是一种新型水处理工艺,在固定填料生物接触氧化工艺的基础上发展而来,既有生物流化床的优点,也有活性污泥法的特点,管理和运行十分方便。处理装置投加填料后经过 4 周左右(水温 20 ℃上下)就可培养出良好的生物膜,进入正常的试验阶段。

1.3.1 主要污染物的去除

试验系统连续稳定运行 7 个月,总进水和总出水的主要污染物浓度变化见表 1。

由表 1 可见,主要污染物的去除效果良好。外排水深度处理后,COD < 40 mg/L,月均去除率为 44.6% ~ 80.7%;BOD 的去除率为 67.5% ~ 83.9%,出水 BOD < 6 mg/L,可满足多种回用领域对 BOD 的要求。$NH_3-N$ 的月均去除率为 28.7% ~79.2%,去除负荷率最高达到 0.1 kg/(m³·d),$NH_3-N$ 主要由悬浮载体生物氧化工序去除,去除效率受进水碱度的影响较大。油、硫化物、SS 和浊度等的去除也十分彻底,分析表明硫化物和酚在生物深度处理工序就几乎被完全去除。

试验装置对总有机碳(TOC)有很好的去除效果。进水 TOC 月平均为22.4 mg/L,总出水平均为 3.05 mg/L,总去除率达到 86.4% 外排水的色度主要通过生物深度处理、臭氧氧化和活性炭吸附去除,总出水色度仅有 10 ~ 20 度 外排水的总细菌数为 $10^4 \sim 10^5$ 个/mL,总出水为 $10^2 \sim 10^3$ 个/mL,低于工业用新鲜水的指标。试验表明,液氯和臭氧对回用水均有理想的杀菌作用,但前者的费用更低。

1.3.2 微量有机物的去除

炼油污水的微量有机物种类与数量均较多。GC-MS 分析表明,外排水分子量 100 以上的有机物共 147 种,总浓度为 1 409.63 μg/L,出水共有 74 种物质没有检测到,66 种物质的浓度显著减少,微量有机物的总浓度为 52.49 μg/L,降低了 96.3%。可见,微量有机物的去除十分彻底。

1.3.3 悬浮载体与活性炭的微生物状况

生物处理池稳定运行时,填料表面呈褐色至浅褐色,分布着一层致密、均匀的生物膜,生物量较高,每个填料的生物量为 0.118 5 ~ 0.177 3 gTS,挥发性成分占 50% 以上,表明填料上积泥少,膜的活性很高。生物膜上有数量众多的球状细菌、杆状细菌,此外,还有某种不知名的微小生物体。光学显微镜观察发现,附着在悬浮载体填料表面的动物主要是纤毛类原生动物,轮虫、环节动物等后生动物也时有出现。总之,填料表面的生物相非常丰富,十分有利于污染物的去除。

在活性炭的表面或巨孔微生物生长的区域,既有很小的菌落,也可以看到单个或几个连在一起的菌群,以球菌和杆状菌为主。这说明细菌主要生长于活性炭的表面或者巨孔内,水和污染物可以自由地流动而不会影响炭的吸附功能。被吸附的污染物除了大分子物质外还有臭氧氧化后的中间产物,它们可以作为微生物生长的良好基质,细菌除了将这部分易降解的物质代谢外,还可以利用共代谢分解

表 1 中试装置的主要污染物去除效果

| 项目 / 年月 | COD/mg/L | | BOD/mg/L | | $NH_3-N$/mg/L | | 油/mg/L | | SS/mg/L | | 硫化物/mg/L | | 浊度/NTU | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 | 进水 | 出水 |
| 200101 | 65.2 | 19.2 | 15.4 | 3.47 | 18.3 | 5.65 | 1.8 | 0.20 | 39.3 | 16.6 | 0.11 | 0.009 | 11.5 | 1.50 |
| 200102 | 61.4 | 11.9 | 15.3 | 4.50 | 8.49 | 1.77 | 2.3 | 0.56 | 57.9 | 14.2 | 0.067 | 0.007 | 8.3 | 1.20 |
| 200103 | 69.1 | 38.3 | 11.1 | 3.61 | 2.60 | 0.66 | 2.1 | 0.94 | 38.2 | 17.2 | 0.029 | 0.004 | 10.5 | 2.40 |
| 200104 | 109.3 | 28.4 | 11.8 | 3.49 | 9.0 | 6.42 | 3.3 | 0.66 | 51.3 | 11.4 | 0.044 | 0.008 | 13.2 | 1.91 |
| 200105 | 140.1 | 39.4 | 20.5 | 5.97 | 56.5 | 36.0 | 2.6 | 0.23 | 66.5 | 26.0 | 0.068 | 0.003 | 15.7 | 2.81 |
| 200106 | 122.9 | 28.5 | 17.4 | 3.65 | 23.8 | 10.7 | 5.0 | 0.63 | 61.6 | 13.3 | 0.10 | 0.004 | 14.9 | 2.47 |
| 200107 | 118.5 | 38.7 | 17.4 | 2.80 | 29.9 | 13.4 | 1.7 | 0.38 | 83.6 | 20.2 | 0.08 | 0.002 | 18.1 | 2.37 |

注:以上数据为各月的平均结果,水温为 15 ~ 33 ℃;2001 年 4 月后臭氧的投加正常,浓度为 6 ~ 10 mg/L;主要工况条件为:生化深度处理的 HRT 为 5 ~ 10 h,池内 DO 控制在 3 ~ 5 mg/L,絮凝剂的投加量为 15 mg/L。

大分子物质，甚至某些细菌通过诱导效应产生和分泌特定的酶，直接氧化或分解大分子物质，实现活性炭的微生物再生。

从活性炭的静态吸附和培养微生物后连续运行的试验也可反映出，微生物生长后，活性炭的吸附能力提高了一倍以上，即从 257.49 mgCOD/gAC 提高到了 536.37 mgCOD/gAC。

## 2 炼油废水再生工艺的工业化应用

大港石化公司所在地区的水资源非常短缺，从 2000 年开始新鲜水的价格就超过了 3 元/$m^3$，公司每年需支付巨额水费，严重制约着企业的长期发展。公司年排放废水量近 300 万 $m^3$，这部分水如果回用，既可以减少环境污染，节约大笔购水费用，还为公司的长远发展提供了足够的水源保障。2001 年 8 月，公司根据小试和中试的研究成果，将原有处理规模为 180 $m^3/h$ 的废弃装置进行技术改造，建设了废水回用工程，设计处理水量为 300 $m^3/h$。

### 2.1 废水回用工程的技术路线

废水回用工程将充分利用原装置，根据现场情况，工艺路线略做调整：沉淀工序由原有气浮池替代，臭氧氧化工序暂用增氧处理代替，预留臭氧发生装置和气水混合设施的位置。新建砂滤池、炭滤池（含增氧池）等构筑物。废水回用工程的工艺流程见图 1。

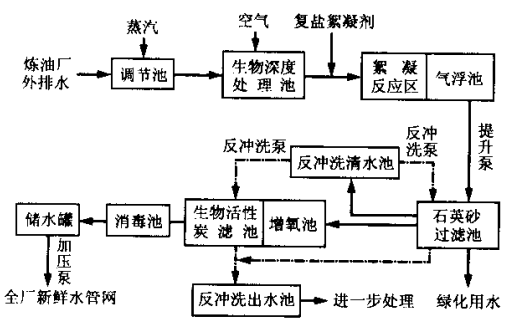


图 1 废水回用工程的工艺流程示意

### 2.2 主要处理构筑物

(1)调节池。由原隔油池改造而成，总体积为 1 200 $m^3$，内置空气管线。功能为调节水质和沉降部分悬浮物。冬季水温过低时通过蒸汽可对外排水适当升温。

(2)生物深度处理池。共 4 个，由原一级气浮池、调节池和均质池改造而成，水力停留时间为 10 h，主要用于去除外排水的溶解性污染物质。每个池内布设若干组穿孔管曝气单元，各曝气单元的气量可调。池内放置悬浮载体填料，填料的投配率为 30%～50%。生物处理池进口安装流量计、温度计，堰流出水。

(3)絮凝气浮池。由原后浮选池改造而成，池的前端被改造成絮凝反应区。絮凝药剂聚双酸铝铁投加到生化处理的出水管处，经管道混合后进入反应区，该区设置机械搅拌桨。气浮出水有 10%～20% 回流。

(4)石英砂过滤池。新建构筑物，共 4 格，用于去除残余的微小悬浮物。石英砂粒径为 0.6～1.1 mm，下向流过滤，池底采用穿孔管集水；4 格并联运行，可单独反冲洗。反冲方式为气水联合反冲洗。滤出水分为 3 路：一部分进入绿化水罐供全厂绿化、景观用水；一部分流入清水池用作砂滤池和炭滤池的反冲洗用水；其余大部分水进入后续深度处理装置。

(5)增氧生物活性炭滤池。增氧池与活性炭滤池合建。增氧池水力停留时间约为 0.58 h，设置曝气系统充氧，以提高砂滤池出水的 DO，为后续活性炭表面的微生物提供代谢所需的氧。生物活性炭滤池主要用于吸附水中的大分子有机物和去除色度。池内放置无定形炭，碘值达 1 000 mg/g 左右。炭的表面或巨孔内所培养的好氧微生物可利用氧降解所吸附的有机物。滤池分为 4 格，并联运行，池底布置穿孔集水管和穿孔布气管。反冲洗时先空气冲洗，然后水力冲洗。冲洗的频率可根据水头损失的状况而调整，一般可 7～10 d 冲洗 1 次。

(6)消毒池与储水罐。消毒池由原表曝池改造而成，采用氯气消毒的方式。液氯气化后经加氯机送入进池水管，杀灭细菌和藻类后总出水由泵打入储水罐、最后进入供水管线满足全厂生产和办公杂用。

(7)清水池和反冲洗出水池。分别由后曝气池和隔油池的一部分改造而成，两池的有效容积均为 270 $m^3$，功能分别为提供反冲洗用水和接受反冲洗后的出水。清水池的水量可满足砂滤池和炭滤池的两格反冲洗水量。反冲洗出水被送入排水车间的不

合格水罐进一步处理。

目前,废水回用工程已竣工投产,装置试运行后出水正常,至今处理水量已超过了 30 万 $m^3$。总出水无色无味,多种污染物浓度都很低,总细菌数小于 $10^3$ 个/L,完全达到了工业循环水、生活与办公杂用的水质条件,已回用到了多个需水领域。

## 3 技术经济分析

### 3.1 经济效益分析

废水回用装置正常运行后,按处理水量 300 $m^3/h$ 计算,每年可再生废水 262.8 万 $m^3$,每深度处理 1 $m^3$ 水的费用主要由以下几部分组成:能耗费用 0.47 元,药剂、活性炭等易耗材料费共 0.51 元,人工费用为 0.15 元,设备折旧费按 10 年折旧为 0.46 元。则每深度处理 1 $m^3$ 的废水:不计折旧的处理费用为 1.13 元,计设备折旧则为 1.59 元。

工业新鲜水的价格按 3 元/$m^3$ 计,排污费按 0.1 元/$m^3$ 计,则回用的净收益为(按 10 年折旧计算):1.51 元/$m^3$。每年产生的经济效益十分显著,运行 3 年多即可收回全部成本。

### 3.2 社会与环境效益

工程的运行不仅可为公司找到一条稳定的"第二水源",解决了企业的"水饥渴"矛盾,而且每年可节约大量的新鲜水,缓解了地区的缺水危机,因此项目的社会效益十分突出。

此外,每年可削减外排 COD 的总量 236 t 左右,对于地区的水环境保护和生态恢复都有重要的意义。

## 4 小结

(1)采用悬浮载体生物氧化、砂滤和臭氧生物活性炭等工艺深度处理炼油厂外排水,去除污染物的种类多、效率高,总出水的水质良好,可作为工业新鲜水、生活、办公杂用水、景观水等。

(2)臭氧部分氧化结合生物活性炭深度处理,臭氧的投加剂量低,活性炭的使用寿命长,对微量有机物和色度的去除效率高;整个工艺主要利用生物方法氧化和分解污染物,副产物少,后处理简单,无需大量的后处理费用。

(3)根据中试研究的成果而建立的废水回用工程,出水的水质好,装置运行稳定,水的处理费用低。

## 参考文献


1 M D Knoblock, P M Sutton. Membrane biological reactor system for treatment of oily wastewater. Wat Environ Res, 66(2):122~139

2 I Töws, G Albers, etc. Identification of trace organnics in a treatment lubrication oily refinery wastewater. Wat Sci Technol, 1994, 29(9): 187~194

3 方战强,朱又春. 工业废水处理水回用技术的研究进展. 环境保护,1999,(7):16~17

4 Elmaleh S, Ghaffor N. Cross-flow UF of hydrocarbon and biological solid mixed suspension. J of Membrane Sci, 1996, 118(1): 111~120

5 韩春来,王春芝. 膜法炼油污水回收利用工艺及设备. 专利申请号:99112689.0,分类号:C02F1/52. 1999,10

6 齐军,顾温国,等. 水中难降解有机物氧化处理技术的研究现状和发展趋势. 环境保护,2000,(3):17~19

7 陈洪斌,庞小东,高廷耀,等. 炼油厂污水回用处理研究. 环境科学学报,2002,22(5):570~575

8 曾科. 石化污水深度净化回用的可行性. 工业水处理,1999,19(4):14~18

9 陈洪斌,李建忠,周光霞,等. 悬浮载体生物氧化工艺深度处理炼油厂废水. 中国给水排水,2002 年,18(9):42~44

10 张文星,李本高. 炼油厂污水回用于循环冷却水系统的前景探讨. 石化工业水处理技术,1998,4(3):32~35

11 刘士永. 石化污水回用于循环冷却水技术. 石化工业水处理技术,1997,3(1):33~39

12 张青. 锦州石化公司炼油厂污水回用于循环水的探索. 石化工业水处理技术,1998,4(2):34~36



⊗作者通讯处:200092 上海同济大学
城市污染控制国家工程研究中心
电话:(021)65983868(O)
E-mail:bhctxc@263.net
庞小东 300280 天津中国石油大港石化公司


修回日期:2002-12-5



·广告·

**专治水锤噪声**

我中心专业治理停泵水锤及管道噪声,不达标(GB3096-93)不收费。产品终身保修,二年内免费。

**北京京西天航机电技术开发中心**

电话:(010)68762445 13910989649
13520519143