

炼油厂废水处理工艺及运行管理

刘念曾

(中国石化股份有限公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 本文对炼油废水的处理工艺做了一般的论述。阐述了生化处理工艺选择的原则。并根据活性污泥(AS)法的特点, 提出了用现场和试验室的监测控制方法较好地调整处理设施的性能, 强化运行管理, 保证出水达标排放。

关键词: 废水处理; 炼油厂; 运行管理; 参数

在污水综合排放标准日益严格的趋势下, 特别是实行总量控制后, 炼油厂和石油化工厂面临着较大的压力。在详细了解整个污水处理系统的性能的基础上, 加强运行管理, 以较小的投入改善和提高整个处理系统的性能, 满足越来越严格的排放标准。

1 预处理

石油化工企业的生产废水要得到满意的处理效果, 首先必须从源头抓起, 根据废水的性质和组成, 进行必要的系统划分、分级控制和预处理。预处理可以降低末端混合污水处理的难度, 减小污水处理场的规模。另外利用排水余压(如油水分离器除油)降低能耗。

例如原油的电脱盐废水和汽/柴油罐区的切水中石油类含量较高, 这些废水均需设置除油预处理装置, 如在油罐排污处增设二次切水器; 原油电脱盐废水和碱渣废水的预处理设施、含硫污水的除油及其脱硫脱氮的汽提装置等, 均应设在相应的装置区内。由于生产过程中表面活性物质的存在和使用, 部分乳化废水必须进行破乳预处理。这些设施应着重考虑装置化、密闭化, 以保护作业环境。

酸碱废水造成装置分级控制不达标, 并影响污水处理场等环保设施的正常运行, 此类废水需进行中和预处理。

2 处理流程

石油化工废水在进行了有针对性的预处理后, 还要集中进行综合处理, 实现达标排放。最为常见的集中处理流程是由隔油—浮选—生化三种工艺组成的所谓“老三套”处理流程。

处理流程的工艺选择要从处理目标、废水特点(如流量、污染物的类型、毒性或抑制性化合物的存在、浓度及营养物等)、处理方式(如集中综合处理还是分散单独处理等)、处理后废水回用的可能性、厂址环境、基建投资和运行费用等多方面综合考虑。废水稳定达标排放, 是废水资源化的前提条件, 因此必须考虑其在水质及水量方面的波动性, 留有一定的调节余地。

2.1 前处理

在“老三套”处理流程的前端根据实际情况设置格栅和沉砂池, 以去除粗大的悬浮杂物及部分泥沙等较大的固体沉降物; 利用调节与均质设施, 使水质和水量达到相对的均衡和平稳, 以保证后续处理设施稳定运行。

2.2 污水处理场

① 除油

石油化工生产废水中石油类物质是常见的污染物, 因此除油是最基本和重要的工艺单元。浮选

是隔油的后续工艺，应当给予足够的重视。首先选择投加的药剂，以及 pH 调节系统；其次是回流水的加压和空气饱和系统的确定（有人提出采用涡轮泵优于离心泵，气泡为 10 ~ 100 μm）；再次要根据废水的性质决定是一级还是两级。从而达到要求的脱油深度，保证生化处理的平稳运行。

处理设施和设备要尽量做到装置化和密闭化，收集废气，为恶臭等的治理创造条件，以防止对环境的污染。

② 生化处理

目前，企业生产废水在排放前均经过生化处理，以去除废水中溶解性的有机物。许多现有的生化工艺要处理生产装置扩建产生的过高的负荷，但更为严格的排放标准已经低于最终的排放浓度。因此，必须总结以往的运行数据，探索发生问题的原因，采取相应的措施，提高现有处理工艺的效果，或是增建二级生化处理设施，满足不同有机污染物的生物降解深度，寻求成本-效果较优的方案。

图 1 给出了一个炼油厂污水处理场的处理流程，处理效果见表 1。该流程中的生物处理部分采用了氧化沟，剩余活性污泥的产生量较少，污泥（包括隔油池底泥、浮渣和剩余污泥等）的处理，应做到减量化、资源化和无害化。

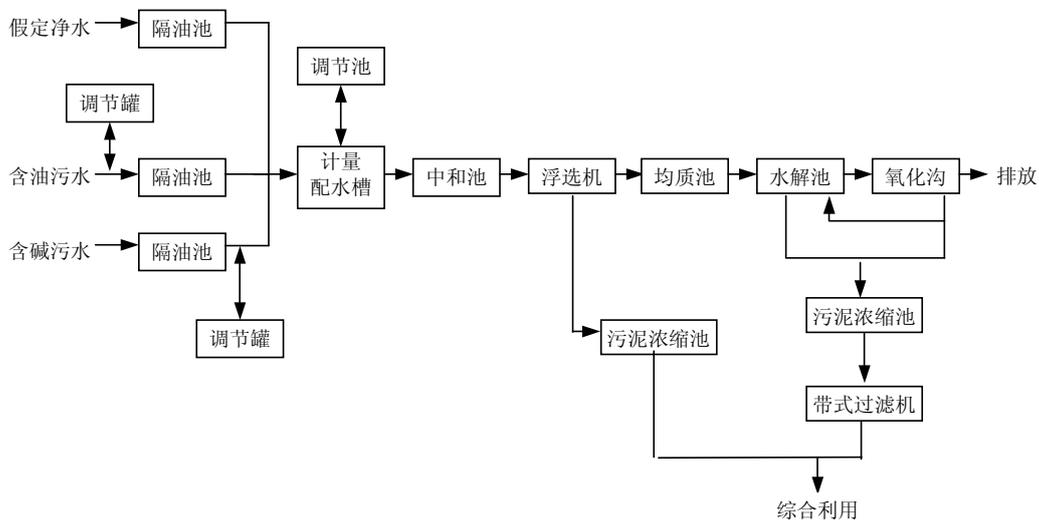


图 1 炼油厂典型污水处理流程示意图

表 1 炼油污水处理厂的处理效果 单位：mg/L（除 pH 外）

水样名称	石油类	硫化物	挥发酚	COD	氨氮	pH
含油污水来水	1500	4.5	51.0	1000	80.0	7.8
含碱污水来水	1100	25.0	129.0	1500	25.0	8.2
含油隔油出口	240	—	—	720	—	—
含碱隔油出口	180	—	—	1300	—	—
计量槽出口	160	5.0	35.0	480	27.0	8.3
中和池出口	70	—	—	460	—	8.0
浮选池出口	25	—	—	405	—	7.8
均质池出口	25	4.5	33.5	370	26.0	7.8
水解池出口	9.3	2.9	31.5	330	24.0	—
氧化沟出口	2.6	0.04	0.03	76	4.0	7.1

- 注：1. 氧化沟出口即污水处理场总排口。
 2. 数据为年平均值。
 3. 从计量配水槽开始为第二污水处理场，计量配水槽出口为含油污水、含碱污水和假定净水的混合水。

2.3 生化处理的分类和工艺选择

生化处理技术的发展,使可供选择的工艺较多,应当按照污染物的特点,从电子受体的性质(好氧、缺氧、厌氧)、生物状态(悬浮生长或固定生长)、水力状态(推流或完全混合)以及相关的技术经济条件等来选用适宜的工艺。

废水中有机污染物的生物降解性能可以用 BOD/COD 进行评价。一般认为当比值为 0.4~0.8 时,最适于用生物法处理。有的研究者指出,可生物降解污染物的分子量要小于 10 000^[1]。因为微生物的酶不能扩散到大分子化合物的内部,作用于其中最敏感的化学键,所以生物降解性能较差。

尽管生物处理技术出现了很多新的工艺,但对于大多数企业,采用活性污泥法去除有机物仍为优先考虑的方案。其理由是:① 该技术已通过广泛和长期的试验和应用;② 处理设施已在很多企业里建成;③ 已被公认为是最好的污染控制技术;④ 与物理-化学法,如反渗透(RO)、活性炭(AC)、化学氧化等工艺相比,操作费用低。炼油企业七十年代多采用加速曝气池,八十年代之后传统曝气池、A/O、氧化沟、BAF 等工艺逐步被推广应用。

固定床反应器比分散生长系统更耐受冲击负荷,其主要缺点是操作弹性差,难以达到较高的去除率。对寒冷的气候条件敏感。因此经常用作分散生长系统的前处理。

对于氨氮浓度较高的废水应考虑硝化脱氮,如采用延时曝气(如氧化沟)、A/O、SBR、BAF 等工艺及其衍生形式均是可行的。

含有难降解或对微生物有抑制作用物质的废水,可以用生物与物理吸附相结合的方法处理。近十年来,粉末活性炭+活性污泥法(即 PACT 系统)其性能已远远优于传统的系统^[2]。

厌氧工艺主要是用于高浓度有机废水的前处理,其能耗低,经济性较好。缺点是对环境条件(pH、温度、毒物冲击)相当敏感,启动时间较长,不能有效地达到较高的处理水平。

对于比较复杂或含有难降解污染物的废水,要进行必要的验证性试验和探索性试验,确定适宜的设计参数和运行条件。

2.4 活性污泥法

AS 工艺是一种较简单的方法,废水和大量的有机体在控制的环境里相接触,并提供充足的氧气,微生物吸附并降解有机物,去除生产废水中 BOD₅、COD 和其它有机污染物,如氨、硝态氮和硫化物等,并将其转化为无毒或毒性较小的物质。

AS 处理系统的控制和优化操作与其它工艺装置不同。作为原料的进水,其体积和特性变化很大,而来水又不能不接受。全部废水必须送至 AS 系统处理,利用微生物去除水中的 COD。由于微生物对污染物浓度的变化极为敏感,因此,操作人员必须采取很好的管理方法,以保证产生优质的出水。

以下讨论的问题可以用于生化处理工艺的运行管理中。

2.5 监测控制

近几年,石化企业在深化改革中,管理运行机构的设置有了变化,污水处理场的监测分析并入了监测站,而监测站只负责最终排放的废水监测。这样各处理工艺的水质等运行参数的监测被忽略,尤其是生化处理。为了更好地评价 AS 系统的运行状况,能在排放发生问题之前提供报警,建议应由训练有素的、有经验的操作人员在现场和试验室进行,以提高其技能;或是设置可靠的在线的自动监测仪表。后者由于投资较高,目前还难以实施。控制分为现场监测和实验室测试。

① 现场测试

这些测试是最简单的试验。它们包括几种表现观察,提供整个系统是否正常的关键信息。虽然

这些测试是直观的，却对发现系统的初始问题有较大的帮助。通过监测澄清池污泥层的高度，操作人员能观察和注意到污泥面的变化。污泥面高度的增加或降低将预示或是澄清池自身的问题，或是微生物处于不利的状态下。假如污泥层的高度超过了正常的范围，进一步的测试就可能发现失常的原因，并指导校正操作。日常的污泥观察，如污泥颜色的变化，絮凝能力的降低，沉降性能的降低和臭味等均应重视。表 2 列出了典型的现场监测测试要求。

② 实验室测试

现场测试提供了肤浅的信息。为了获得对系统条件的充分的观测，必须从不同的工艺位置采样。监测分析项目见表 3。

表 2 现场监测测试

测试项目	位置	推荐频率
污泥层高度	澄清池	1 次/班
混合液的表现	曝气池	1 次/班
直观的絮凝和沉淀	澄清池及其中心管	1 次/班

表 3 分析一览表

采样点	分析项目	频率
均质池出水	COD、NH ₃ 、TSS、油、硫化物、酚、TKN、BOD ₅	1 次/日，3 次/周
pH 调节槽出水	COD、NH ₃ 、pH、硫化物、酚、温度	4 次/日
曝气池	OUR、DO、污泥沉降比、温度、TSS、VSS	2 次/日，1 次/日
澄清池出水	COD、NH ₃ 、PO ₄ ³⁻ 、TSS、TKN、BOD ₅	1 次/日，3 次/周
絮凝出水	COD、NH ₃ 、PO ₄ ³⁻ 、浊度、温度	1 次/日
回流污泥	TSS	1 次/日

操作人员应当在控制室里进行一些简单的测试。第一，这些结果可以立即用于评价。若在主要装置或工厂实验室做这些分析，操作人员在 12~24 小时也看不到分析数据，因此不能有效地进行操作变更。第二，操作人员通过分析工作获得了较多的知识，对 AS 工艺增加了解。使他们能有效地排除故障，做必要的操作变更，优化系统性能。

工艺装置的排水应经常测定 COD、油、NH₃、硫化物、酚和 pH。测试过程中可能会发现高浓度废水。假如流量较小时，高浓度并无危害。操作人员必须判断所收集的信息和数据，了解工艺装置排水中可以接收的组份，决定是处理还是将其分流，经计量后再排至污水处理场。

油/水分离后的废水应监测油、COD 和其它参数，排至均质池，与其它废水混合。分析油的数据可以用于调整撇油的操作及浮选池的药剂投加量。

监测曝气池的混合液提供了两种信息：运行状况和系统的干扰。例如氧吸收率（OUR）和 DO 的监测，可以立即得到微生物总体状况的评价。OUR 或 DO 的突然增减常常指示系统受到了冲击。其它的参数，如 TSS 和 VSS 变化缓慢，用来监测运行的变化需数日和数周，而非几个小时。

澄清池出水的水质表明了整个系统的性能。TSS 和浊度的缓慢升高预示着较大的操作问题。澄清池的出水通常是直接排入环境的，不需再进一步处理。采取定期监测可能会发生超标，因此应尽量进行在线连续监测。

③ 操作限值

做完监测分析和数据处理后，全部工艺参数的操作限值就可以确定了。操作人员可按这些限值

直接操作。当参数偏离了确定的范围时，应进行适当的校正。AS 工艺操作的关键参数如下。

F/M: 以 BOD_5 为基础是 $0.08 \sim 0.25$ ^[3]。它是 AS 系统最重要的操作参数之一。其值为流入曝气池的 BOD 的量（微生物的食物）与曝气池中以 VSS 测定的微生物的量之比。若 F/M 过低，微生物增长速率下降，泥龄增大，当有机物的峰值负荷时，系统易出现故障。相反， $F/M > 0.25$ 时，促进了微生物的繁殖，微生物的活性高，易于去除有机物，但在澄清池中沉淀困难。因此，启动时的 F/M 值以 0.1 为宜。在实际操作中，由于企业经常监测的项目是 COD ，上述数值应予以校正。

进水 pH: 一般为 $7.5 \sim 9.0$ 。在曝气池中生物活动会使 pH 降低 $1.0 \sim 2.0$ 标准单位。在中性条件下微生物的活性最佳。在决定曝气池的进水 pH 时，应使排放水的 pH 为 $6.0 \sim 9.0$ 。

氮和磷: 生命力旺盛的微生物需要营养物。没有充足的氮和磷，丝状菌就会占优势，污泥难于沉淀。在炼油废水中，氮是十分丰富的，而磷必须予以补充（控制投加量）。澄清池出水中极微量的氮和磷预示着对微生物的繁殖有足够的营养。因此，磷应 $\leq 1.0 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ ，氮应 $\leq 15 \sim 50 \text{ mg/L}$ 。

曝气池的 VSS : 曝气池中的 VSS 为 $1200 \sim 4000 \text{ mg/L}$ 。它是由进水的 BOD_5 负荷和澄清池回流比确定的，回流的目的是保持曝气池所需的 VSS 浓度。一旦进水的 BOD_5 负荷确定后，应调整曝气池的 VSS ，保持 F/M 在一定的范围内。当有机负荷和水力负荷低于正常值时，可以维持较低 VSS 。通常，污泥回流量为曝气池处理量的 $15\% \sim 60\%$ 。回流比过大，污泥在澄清池中难于沉淀。回流污泥浓度 $8000 \sim 12000 \text{ mg/L}$ 是适宜的。

澄清池的污泥层高度: 污泥层的高度一般为 $0.3 \sim 1.5 \text{ m}$ 。澄清池污泥面能及时预报污泥的状况。污泥面上升预示常见的沉降问题，或是微生物繁殖速率增加。污泥面下降可能预示回流速率过小，或是微生物繁殖速率减小。也可以用此参数调整回流比，维持正常的波动。

溶解氧 (DO): 充氧设施应具有足够的充氧能力，在最大的污染负荷时维持最佳的 DO ，而在低负荷时能降低充氧速率，以便节约能耗，避免溶解的有机物被气提，污染环境。对于工业废水一般的统计标准为 $9.1 \text{ kg 空气/kgCOD}^{[4]}$ 。在硝化脱氮系统更应控制好 DO 。

尽管上述限值对每个系统是有差异的，但其趋势还是一致的。因此，操作人员应定期监测，在系统条件变化时及时调整运行参数。

污水处理系统的日常维护是为了预测潜在干扰，保证运行稳定。积累的运行数据是基础，整理分析数据，对运行状况进行或长期、或短期的调整。提高有机物和其它污染物的去除率，防止超标事件的发生。采用适当的手段确定操作限值，提高现有操作系统的性能，确保废水的稳定达标排放。

参考文献

- [1] Hong-ying Hu, *et al.* Concepts and Methodologies to Minimize Pollutant Discharge for Zero-Emission Production, *Water Sci.Tech.*, 1999, Vol 39, No. 10-11: 9
- [2] *Environmental Progress*, Vol3, No1.
- [3] Grutsch,j. F., *et al.* Optimize the Effluent System-part1: ASP. H.P. 105-112 (976.5).