

石油企业生产污水的 利用和处理

姚 夢 嬋編

石油工业出版社

解放以后我国石油工业有了高速度的发展，新建扩建了很多各种类型的炼油厂。过去我国对石油企业生产污水的利用、处理、排出、污染水体等方面缺乏深入系统的研究，以及缺乏可靠的文献资料。

党和政府为了保证人民的身体健康，几年来组织了大批人力，积极进行有关工业污水利用及处理技术的研究。为了多、快、好、省地解决石油企业生产污水的排出问题，因此有必要将我国近年来在石油企业生产污水利用及处理研究方面所获得的结果和国外在这方面采用较广、效果优良、经济简单而且适合我国现有条件的利用及处理的简单原理和方法作一系统介绍。

书中对生产污水的形成、污水的分类、成分、污水量的决定等进行了系统的说明，对生产污水的处理及其中有价值成份，如油、酚等的回收方法阐述较详，对处理构筑物的确定、计算、设计等也作了一般介绍。应该指出本书仅为一通读本，如欲对上述问题作深入的研究，还须参考一些专门的书籍。本书可供石油企业工程技术人员及排水工程人员选择石油污水利用及处理方法的参考。由于编者经验贫乏，学识疏浅，书中内容有不当之处，敬希读者指正，多提意见。

编者对在编写本书时给予大力协助并参加绘图及缮写的关宝祥及王俊芝等同志表示感谢。

姚 梦 嫖

1959年4月于北京

目 录

前言

第一章 概論	1
§ 1 石油企业生产污水处理的任务	1
§ 2 石油企业生产污水利用和处理事业的发展方向	1
第二章 污水的形成及成份	3
§ 1 石油矿場生产污水	4
§ 2 天然石油炼制厂生产污水	5
§ 3 人造石油厂生产污水	8
§ 4 各类污水的特征	11
第三章 水体的污染和自淨	14
§ 1 水体的污染	14
§ 2 水体的自淨	16
第四章 石油污水的处理方法	17
§ 1 石油污水处理方法的选择	17
§ 2 石油污水中 useful 物質的回收	22
1. 油品的回收	22
2. 酚类的回收和处理	42
3. 污水中硫化氢的脫除	57
第五章 石油污水的生物氧化处理	64
§ 1 生化处理在石油污水处理領域中的应用	64
§ 2 生化处理的方法	66
1. 灌溉田和过溝田	66
2. 生物滤池	69
3. 生物曝气池	74
4. 生物塘	84
参考資料	85

第一章 概 論

§1 石油企业生产污水处理的任务

在固体燃料和液体燃料的热加工过程、采油过程、冷却瓦斯、洗滌油品和成品精制等生产过程中，都会排出大量含有有机質及无机化合物等成分复杂的生产污水，其中夹杂有較多的油分、酚类、铵氮 ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$)、硫化氢、氰化物等。如果不經任何处理而排入水体，勢必將污染水体，危害人民身体健康，影响魚虾生存和农作物的生长，並且流失大量对国民經济有价值的化工原料，故在选择石油污水处理方法之前，首先应考虑利用污水中所有貴重物質的可能性，回收这些物質不但給我国国民經济带来收入，而且也使污水处理本身簡化。采用最完善的方法几乎可以完全除去污水中的杂质，但这并不是在任何場合都需要的，必須結合当地情况和地方条件，因地制宜，就地取財，灵活机動地按情况的不同采用較适合而經济的处理方法，以降低处理費用。

§2 石油企业生产污水利用和

处理事业的发展方向

随着石油工业的大发展，污水的排出量將大量增多，夹带复杂成分的污水中含有大量的有价值物質，例如年产焦油5万吨的煤低温干餾炼油厂每天約排出200吨生产污水，其中酚类含量为13—25克/升，平均18克/升；铵氮含量为2—4

克/升，平均2.5克/升；焦油0.09—2.8克/升，平均約0.8克/升，則每年將有1,300吨酚、180吨氨、57吨焦油随污水流失，給国民經济带来相当大的損失，並將水体污染，使当地数十里地区的魚虾絕跡，使飲用水帶有浓厚的焦油及藥味，影响企业附近居民的卫生。因此应將石油企业生产污水看作工业原料，从中回收一切有价值的物質，如焦油、酚类、鉍、氮、硫化氢及其他稀有貴重金屬等，並解决企业附近居民的卫生和生物的生长問題。

解决污水排出的办法，根据大城市和小城市、大企业及中小型企业，南方及北方，石油厂所在地河流洩水量的大小等条件而不同，另外它也决定于当地的气候、土壤、企业的机械化程度、供电情况等。正确地回收和利用污水中的有价值成分，污水处理所需費用是完全可以自給自足的。在炼油厂的位置、气候、土壤等方面有利的条件下，污水經過不完全处理后，可以用于农田灌溉，以充分利用其中含有的氮肥和磷肥，少量酚类可以杀菌和消灭病虫害。在不适于灌溉的地区，可以采用較高級的生物氧化处理，处理厂的副产物发酵气体中含有70%甲烷，30%二氧化碳，这些气体可用作处理厂的动力燃料及制取干冰。另外在腐化污泥中尚含有較多的氮、磷、鉀、鎂等元素可作化肥，据苏联資料，利用这些元素作化肥，可以使馬鈴薯增产30%左右。在腐化污泥中还含有部分蛋白質，可作猪的飼料，污泥中脂肪含量約2%，油的含量5—10%，还可以从中发现和研究提取其他貴重物質，如維他命B₁₂及塑料等，以达到綜合利用的目的。

党和政府經常关心人民的身体健康和文化生活水平的不断提高，因此如何改善石油企业生产污水的处理效果，綜合

利用污水中有价值成份及处理场的副产品，以增加处理场的盈利，是目前石油企业工作人员的责任。

第二章 污水的形成及成分

石油工业是一个生产过程复杂的企业，石油分天然石油和人造石油两大类。天然石油的生产包括地质勘探、钻井、采油、原油炼制等过程；人造石油的生产包括固体燃料的热加工、瓦斯-蒸汽的冷却、油品精制、产品洗涤、及瓦斯系统中副产品(如氨、气体汽油、硫黄等)回收等过程。根据各地资源情况及对生产产品的要求不同，固体燃料热加工的方式也不同，一般可分成低温干馏和高温气化两种。低温干馏用的原料有油母页岩、烟煤、褐煤、泥煤等。由于所用原料不同，排出的污水性质也不同。高温气化主要是用煤气发生炉生产合成燃料，排出的污水性质与低温干馏排出的又不同。总之，石油企业随原料的性质、种类、工艺流程、设备、产品的不同，排出的生产污水性质亦各异。在石油企业内，一般按污水的来源不同，可将污水分成下列几种：

1. 生产污水：在钻井、采油、炼油、精制等工艺过程中使用过的及反应生成的水。

2. 生活污水：由食堂、浴池、卫生设备、清洗厂房、厕所排出的污水，因其在污染程度上与生产污水大不相同，故需单独排出。

3. 雨水：降落在生产车间及油罐区的雨水，将地面上的原油及石油产品冲走，故有时亦含有石油和石油产品，应与

相同性質的生产污水一併排走。

在石油企业中，工业用水主要用于冷却瓦斯和油品的冷却系統，約佔全厂总用水量50%以上。据調查，我国某人造石油联合企业每天約排出72,000吨生产污水，其中假定淨水（主要包括間接冷却水、压縮机冷却用水及污染程度較輕的生产污水）約佔全厂生产污水总排水量80%以上，需經处理方能排出厂外的生产污水，每天仅10,537吨，約佔全厂排水量15%。

工业污水排出的数量及成分，受許多因素的影响：

- (1) 原料的种类；
- (2) 炼油及精制的工艺流程；
- (3) 工业用水的性質和数量。

由于影响因素甚多，对于石油企业的污水，不可能提出某种典型的共同特性，必須在各个具体情况下，根据上述条件来确定它們。但为了对于整个石油企业生产污水数量及其特性获得初步了解，以便选择适当的处理方法，現將各类石油企业生产污水的成分及工艺流程敘述于下。

§1 石油矿场生产污水

石油矿排出的生产污水主要是和石油一起出来的地层水，在冲洗油井、鉆井过程和冷却动力設備时都会有污水形成，其中地层水的成份极其复杂，除含石油外还含有各种溶解盐类、溴、碘、硼及其他物質。地层水中盐类成分由于产油层高低位置不同而变化，盐类含量一般随管井在地层中的深度逐渐加深而減少，盐的主要成分是氯化鈉和碱土金屬的氯化物，从地层水的化学成分可以說明油田的特点，其中溴和碘

佔据主要地位，在个别油矿的地层水中碘含量在25—65毫克/升之間，溴含量在100—150毫克/升之間。碘、溴、硼等皆是价值昂貴的工业原料，应設置相应的企业进行回收。表1中所列数据系地层水的化学成分。

从上列数据可以看出在地层水中含有大量的机械杂质、无机盐类及相当量的石油。

§ 2 天然石油煉制厂生产污水

天然石油煉制厂精煉的原油中含有約10—20%的水和大量的机械杂质如砂、泥土等，沉降于儲油罐底的污水通过閘門放入排水管道。

儲油罐中的污水量决定于一系列因素，主要有原油的比重、沉降時間、溫度及加工原油量。加工的原油含有相当量的地层水，这些地层水内的各种盐类如果沉积于热交換器及加热爐壁，就給加工带来很大的困难和使裝置設備腐蝕，因此加工前首先应將原油进行脫盐脫水。脫盐脫水的方法有多种，目前应用最广的是电脫盐。經脫水脫盐后的原油送去加工，脫水器中分离出的水从排水渠道放出。

原油加工厂是一个复杂的生产企业，从加工厂能生产出各种各样的石油商品。生产污水主要在沉降分离、脫盐脫水、和冷凝、冷却等裝置中以及在清洗石油产品的过程中形成。根据煉油厂生产污水中主要杂质的含量可將其分成下列几类：

1. 假定淨水：冷却冷凝器排出的污水与冷却器表面接触的間接冷却水，除非冷却及凝縮裝置不严密而漏入石油及石油产品外，一般都未被石油及石油产品污染。

地层水的性質及化学成份

表1

分析項目	变化范围	
	极大值	极小值
气味	石油及硫化氢味	
透明度	4.5	1.0
pH值	8.40	6.50
碱度	143.2	6.7
乙醚抽出物, 毫克/升	1127	63
化学耗氧量, 毫克O ₂ /升	872	110
氨盐, 毫克/升	91.8	6.8
有机氮, 毫克/升	10.2	1.7
环烷酸, 毫克/升	789	17
有机碳, 毫克/升	655	12
悬浮物, 毫克/升	4172	192
灼烧残渣, 毫克/升	3742	152
石油, 毫升/升	13.0	1.0
硫化氢	30%的水样中都含有硫化氢	
20°C时的比重	1.0900	1.0092
运动粘度, 厘米 ² /秒	0.0111	0.0091
Ca, 克/100克水样	0.4936	0.0012
Mg, 克/100克水样	0.1900	0.0014
HCO ₃ ⁻ , 克/100克水样	0.5490	0.0093
CO ₃ ⁻ , 克/100克水样	0.1296	0.0018
經3小时沉淀后水中的乳化油, 毫克/升	174.0	3.2
經3小时沉淀后水中的机械杂质, 克/升		
无机物	11.3140	0.0133
有机物	3.0460	0.0018

2. 大气冷凝器排出的污水，該水曾与石油蒸汽及瓦斯直接接触而被硫化氢及石油产品所污染。

3. 含酸污水：硫酸生产車間及用酸精制石油产品車間排出的污水。

4. 含碱污水：用碱洗滌石油馏份及瓦斯以脫除其中的硫化物而产生的污水。

5. 含盐含油污水：从原油儲罐、脫盐脫水裝置排出的污水，其中含有大量的原油及盐类。

6. 从泵房及清洗厂房、裝置所排出的污水，含有石油产品及悬浮物。

7. 含鉛污水：汽油加鉛站被四乙鉛污染的污水。

生产污水排出量主要决定于精制的深度、加工工艺流程、供水情况及企业大小等。

一般加工一吨原油，水的消耗量为 30米^3 ，对深度加工的企业，一吨原油需消耗 $70—75\text{米}^3$ 水。

近年来由于炼油厂給排水系統逐渐趋于完善，充分利用循环系統的水，故耗水量大大降低，加工一吨原油仅需 $1.6—2.0$ 吨水，深度加工需用 $2—3$ 吨水。

原油加工厂生产污水主要含有大量的石油及石油产品，另外还含有硫酸、硫酸盐、硫化鈉、硫化氢、瀝青、溶解气体及环烷酸等。对原油炼制企业的生产污水成分，由于影响因素甚多，故不可能提出某种典型的共同特性，为了知道其梗概，列表于下。

原油加工厂生产污水水质

表 2

分 析 项 目	浓度, 毫克/升		
	极大值	极小值	平均值
色	黄 色		
味	石油产品味		
温度, °C	37°	25°	30°
pH值	8.1	7.0	7.7
比重, 20°C/4°C	1.005	0.998	1.001
粘度, BY度	1.42	1.10	1.25
化学耗氧量	200.0	75	180.0
总硫量, SO ₄ ²⁻	199.1	105.3	138.1
硫酸盐, SO ₄ ²⁻	192.5	81.0	127.1
硫化氢, SO ₄ ²⁻	8.0	痕迹	—
机械杂质	260	59	150
干燥残渣	1532	688	900
石油	41.500	814	10.000

§ 3 人造石油厂生产污水

在人造石油企业生产过程中, 冷却由固体燃料热加工所形成的蒸气-气体混合物时, 得到了含有各种有机及无机化合物的生产污水, 其中含有大量对农作物及鱼虾有害的杂成分, 兹将几种不同加工方式、不同原料固体热加工企业生产污水的性质列表于下:

不同炉型及原料的油母頁岩加工企业生产污水性質

表 3

分 析 項 目	撫 順 式 干 餾 爐		棒 甸 汽 燃 式 方 型 爐		棒 甸 成 堆 干 餾 爐	
	极大值	极小值	极大值	极小值	极大值	极小值
范围						
水温, °C	67.5	63	—	—	—	—
色	褐	紅棕	黃	黃	黃棕	黃棕
pH值	8.4	7.47	9.43	7.80	9.01	6.96
挥发性酚, 毫克/升	259	212.1	139.8	51.8	209.9	25.1
油, 毫克/升	1429.1	210.3	2488.0	179.1	464.2	96.1
硫化物, 毫克/升	505.9	448.8	208.0	89.7	198.0	8.5
化学耗氧量, 毫克/升	6977.2	5717.8	9549.1	6677.7	3773.0	661.9
氨氮, 毫克/升	1838.0	1783.6	1649.2	1155.2	871.0	38.0
悬浮物, 毫克/升	1488.4	58.0	2313.8	813.8	845.2	50.1
灼烧残渣, 毫克/升	115.6	1.6	43.9	13.8	143.4	8.1
氰化物, 毫克/升	0.67	0.19	2.48	0.62	1.23	0.62
碱度, HCl毫克当量/升	13.5	5.5	117.2	72.0	55.1	5.1
酸度, KOH毫克当量/升	48.0	7.1	—	—	—	—
油珠直径, μ			18.0	0.9	14.4	1.5

不同原料煤低温干餾生产污水性質

表 4

分 析 項 目	松 木	泥 炭	褐 煤
挥发性酚, 克/升	16.06	5.50	4.87
不挥发性酚, 克/升	15.56	1.47	0.25
氨, 克/升	—	6.56	0.60
挥发性酸, 克/升	51.01	15.12	0.47
酚	147.0	25.44	7.51

煤低温干馏及高温气化生产污水性質

表 5

分析項目	魯奇式低温干餾爐			迪地尔式水煤气发生爐		
范围	极大值	极小值	平均值	极大值	极小值	平均值
比重, 20°C	1.050	1.010	1.019	1.015	0.995	1.005
色		紅棕			灰白	
透光度	34.0	6.0	20.3	93.0	83.0	87.4
pH值	11.90	9.21	9.95	7.95	5.56	7.01
揮发酚, 毫克/升	8533.8	6343.8	7896.0	69.3	0	19.9
油, 毫克/升	2814.5	87.8	725.7	19.3	0.4	6.5
硫化物, 毫克/升	7077.8	685.3	1845.5	12.4	2.1	6.5
化学耗氧量, 毫克/升	64531.6	33187.6	50575.7	2206.9	87.6	618.1
氨, 毫克/升	3749.6	1806.5	2425.6	52.0	7.8	29.9
悬浮物, 毫克/升	3445.5	101.4	1050.7	1238.8	133.3	413.6
灼烧残渣, 毫克/升	89.3	1.1	29.1	193.4	70.0	125.5
酸度, NaOH毫克当量/升	—	—	—	1.8	0.2	0.6
碱度, HCl毫克当量/升	429.0	49.1	218.1	4.8	3.1	3.9
硫化氢, 毫克/升	131.6	62.1	87.8	—	—	—
脂肪酸, 毫克/升	1211.2	408.8	717.9	—	—	—
钨化物, 毫克/升	6.00	1.24	4.59	—	—	—

根据上列数据及污水中主要污染物質的含量, 可將人造石油企业生产污水划分成下列几类:

1. 含石油及石油产品較多的污水——簡称含油污水, 主要排出裝置是焦油分离池及乳化油池。

2. 含酚化物較多的污水——簡称含酚污水, 主要由高温

炼焦和低温干餾焦油分离池以及油品在热加工时，由裂化和連續釜蒸餾等車間排出。

3.含硫化氫較多的污水——簡称含硫污水，大部分产生于高溫处理油品裝置，如裂化工段、单独釜蒸餾工段。

4.含碱污水——用碱洗除瓦斯及油品中的硫化物而排出的含碱污水。

5.含酸污水——用酸精制油品、石蜡而排出的含酸污水。

6.假定淨水——污染程度較輕，大多数系間接冷却水，这部份污水可以循环使用于生产上，或直接排入水体。

由上列資料可以概括得知，在石油企业中由于加工原料、工艺流程、技术操作及地方条件的不同，生产污水的性质有很大差别，其中以煤低温干餾焦油下水污染最严重，故本書主要闡明人造石油企业生产污水的利用和处理。

§ 4 各类污水的特征

1.含油污水的特征。

該类污水大部份系从油水分離池及热加工固体燃料工艺裝置焦油分离池排出，水温較高，具有石油及石油产品臭味，呈混油状，污水粘度数大，並含有大量机械杂质如泥、砂、頁岩灰、煤灰及重質瀝青，石油在其中成三种不均匀系状态分布。

(1) 浮油易于从水中分离，漂浮于污水表面，約佔污水中总含油量60—70%，分离出的油品与原油相似。

(2) 乳化油在固体热加工、洗滌油品或者在其他的炼制过程中，都能或多或少地产生部份乳化，乳化油基本上以

两种类型存在，“水包油”或“油包水”^①，当乳化液中水分佔45%以上时形成“水包油”型的乳化油，含水量少于25%时則經常都形成“油包水”型乳化油，故在含油污水中乳化油皆成“水包油”型。为了考察含油污水中乳化油顆粒直径大小，以便了解这些乳化油从污水中分离所需靜置的时间，以显微鏡照相的方法，測出在人造石油企业生产污水經两小时靜置后污水中残余油粒直径一般为6—7 μ ，最大18 μ ，最小0.5 μ 。据文献記載欲使油粒直径为1 μ 的油粒从水中分离出来，所需靜置时间是不堪設想的，因而想用一般简单的隔油池使乳化油从污水中分离出来是很难办到的，乳化油的乳化稳定性取决于污水的性質及油粒在水中的分散度，分散度愈大，則愈不易从水中分离出来。

(3) 溶解油——石油及石油产品在水中的溶解度甚低，据資料介紹約在5—15毫克/升之間。

2. 含酚污水的特征。

此种污水随酚类含量大小及酚类的組成而呈現不同顏色，与空气接触易被氧化而变色，有浓厚的藥味，对容器的腐蝕性很大。根据加工原料、工艺流程、操作条件的不同，污水中酚含量可由50—25,000毫克/升，一般在煤炼油厂采用間接冷却瓦斯-蒸汽以回收焦油，在焦油池中分离出的焦油下水酚含量可高达25克/升，平均18克/升左右，在采用直接冷却方式的土法生产煤炼油厂中，生产污水酚含量仅1—6克/升，如欲用空气氧化酚时，1毫克酚約消耗5毫克的氧，

① “水包油”系水呈介質，油系分散相，油粒分散在水中成“水包油”型；反之油呈介質，水系分散相，則成“油包水”型。

故在含酚污水中几乎无溶解氧存在。含酚污水具杀菌及消毒作用，但如浓度太高，可使流过之处草木不生，鱼虾绝迹。

3. 含硫污水的特征。

此种污水具强烈的恶臭，且对设备及装置的腐蚀性很大，与空气接触易被氧化而成单体硫，其在水中的溶解度与水温有很大关系，如图1所示，由图中曲线显然可以看出，如果增高水的温度，则几乎可以赶出全部硫化氢。

4. 含酸污水的特征。

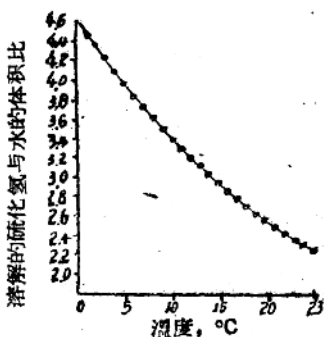


图1 硫化氢在水中的溶解曲线(体积比)

在用硫酸精制各类油品如汽油、柴油、石蜡、润滑油时，排出含有相当量游离酸的污水，pH值一般在1.0—3.0之间，对钢材及金属有强烈的腐蚀性能。

5. 含碱污水的特征。

该类污水含有大量的硫化钠及游离碱，在排出时经常夹带大量的石油产品，其pH值为11.0—13.5，可利用它中和含酸污水，并回收其中的中性油。

6. 假定净水的特性。

该水一般系从冷却装置排出，故水温较高，在35°—45°之间。水色清澈，不具浓厚的石油及硫化气味，pH值在6.0—9.0之间，污染程度极微。这种水降温后可以重新利用于工业生产或不加任何处理而直接排出厂外。

第三章 水体的污染和自净

§1 水体的污染

由以上所述，概括知道生产污水中一般都或多或少地含有对生物有毒的物质，其中特别严重的是人造石油企业排出的生产污水，这些污水如果未经任何处理而直接排入水体，会对水体造成不良的影响，损坏水体的卫生条件，危害鱼虾及其饲料的生存，有时甚至影响水体直接应用于农田灌溉。

由于污水中含有大量石油产品，排入水体后往往在水面上形成一层石油膜，从水面上常常可以看到带有鲜明颜色的光彩，另外重质石油、沥青及油泥等则沉淀于河流底部，而危害河底生物的生长，更由于水面形成大量油膜，使水中溶解氧不能及时的得到补充，而招致水体中溶解氧量的不断降低，在缺氧的情况下鱼类不能生存。

石油企业生产污水中还含有大量的有机物质，当其排出时水温较高，故污水中溶解氧含量极微。又由于有机物质的逐步氧化、分解，使水中溶解的二氧化碳含量渐渐增加，因此降低了污水的pH值。游离的二氧化碳对处理构筑物具有腐蚀作用，另外污水中还含有硫化氢、酚及氰化物等杂质，对牲畜和鱼类都具有极大的毒害作用。据文献〔1〕所载，当水中酚含量达15毫克/升以上时，鱼类不能生存；在酚含量为5毫克/升水中生长的鱼类，带有药味。在饮料水中，酚含量达五亿分之一时，就会在用氯气消毒过程中生成氯酚，而产生不愉快的嗅味。兹将几种对鱼类有害物质的最大允许