

辽河流域石化废水处理技术 及工程实例

魏 健 田智勇 宋永会 徐晓晨 编著

Petrochemical Wastewater Treatment Technology and
Engineering Examples in Liao River Basin





辽河流域水污染综合治理系列丛书

辽河流域 石化废水处理技术及工程实例

Petrochemical Wastewater Treatment Technology and
Engineering Examples in Liao River Basin

魏 健 田智勇 宋永会 徐晓晨 编著



中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

辽河流域石化废水处理技术及工程实例/魏健等编著.
—北京: 中国环境出版集团, 2017.12
ISBN 978-7-5111-3415-8

I. ①辽… II. ①魏… III. ①辽河流域—石油化
工废水—工业废水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 293079 号

出 版 人 武德凯
责任编辑 葛 莉 郑中海
责任校对 任 丽
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67113412 (第二分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 2 月第 1 版
印 次 2018 年 2 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 12.25
字 数 270 千字
定 价 48.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

序

辽河是我国七大江河之一，经济社会快速发展造成严重的水污染，流域水环境形势严峻，长期以来综合污染指数居全国七大流域前列，自国家“九五”计划起被列为重点治理的“三河三湖”之一。辽河流域集中体现了我国重化工业密集的老工业基地结构性、区域性污染特征，反映了我国北方水资源匮乏地区复合型、压缩型流域水环境污染问题，具有污染源类型多、河流高度受控、河流跨省和省内独立水系等典型性和代表性特点。

“十一五”开始，国家水体污染控制与治理科技重大专项（简称“水专项”）在辽河流域针对石化行业废水开展了大量技术攻关，并取得了显著的技术突破和成效。《辽河流域石化废水处理技术及工程实例》一书，在分析流域石化行业废水污染现状及治理技术需求的基础上，针对流域石化行业废水污染特征、排放现状及趋势，从物化处理技术、生化处理技术、组合处理工艺技术和工程应用等方面阐述了水专项“十一五”以来辽河流域石化废水处理技术的最新研究成果。该成果是作者多年在辽河流域进行水污染防治技术研发和工程示范基础上完成的，内容具有很强的科学性、创新性、针对性和实用性，技术成果的应用和推广将有力支撑辽河流域石化工业废水污染治理和水环境质量改善。

辽河流域石化废水处理技术的研发及工程应用，提升了流域石化行业废水污染治理技术水平，同时也为流域其它行业废水污染治理起到借鉴作用，将促进水污染治理技术进步和成果转化，完善我国流域水污染治理技

术体系。这不仅可以使辽河流域摆脱目前水污染治理技术相对落后的局面，促进流域水污染治理问题的解决和水环境质量的改善，而且还可为国内其他流域水污染治理提供重要技术参考，推动我国流域水污染治理技术水平的整体提升。

中国工程院院士



前 言

石油化工是国民经济发展的支柱产业之一，石化企业规模大、耗水量多、污水排放量大。根据废水来源，石化废水大致可分为炼油废水、乙烯废水、有机合成废水等，污染物主要有石油类、酚类、氨氮、硫化物、烧碱、多环芳烃和无机盐等。由于石化生产工艺流程长、生产装置多，导致产生的废水种类多、污染物成分复杂且水质水量波动较大。此外，部分石化废水还含有难降解有毒有害污染物，处理难度极大，该类废水的处理一直是当前的研究热点。

辽河流域是我国最早的石化产业基地之一，规模以上石化企业较多，且多数石化企业和工业园区集中在辽河主要支流沿岸，大量石化生产废水的排放给辽河流域水环境和水生态带来了很大压力。近年来，国家水体污染控制与治理科技重大专项（简称水专项）在辽河流域针对石化行业废水开展了大量的技术攻关和研发，并取得了显著的成效和技术突破。本书主要取材于国家水专项“浑河中游工业水污染控制与典型支流治理技术及示范研究（2008ZX07208-003）”课题和“辽河流域有毒有害物污染控制技术与应用示范研究（2012ZX07202-002）”课题的研究报告、设计文件和论文，课题主要承担和参加单位包括中国环境科学研究院、大连理工大学、辽宁石油化工大学和中石油抚顺石化公司等。在本书的编著过程中得到了大连理工大学杨凤林、张捍民、徐晓晨、安鹏和辽宁石油化工大学李法云、李长波等老师的无私帮助和大力支持。中国环境科学研究院的田智勇、魏健、涂响、代云容、李斌、辛旺等同志在现场试验和设备运行调试过程中发挥了重要作用，王冠颖（第1~2章）、赵春晓（第4章）、任越中（第3章）、何锦焱（第5章）、王健（第2

章)、王培良等同志在本书的文字编辑、插图处理、版式编排等方面做了大量工作,在此对以上同志表示衷心的感谢!

同时向矢志不渝奋战在石化废水处理一线的工作者和科研人员表达崇高的敬意!

限于本人水平和时间,书中难免会有疏漏和不足之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

2017年6月

目 录

第 1 章 石化废水处理技术概述	1
1.1 石化废水的来源与特征	1
1.2 石化废水处理技术概况	6
第 2 章 辽河流域石化行业废水污染治理现状	13
2.1 辽河流域概况	13
2.2 辽河流域石化行业废水污染治理进展	17
第 3 章 石化废水物化处理关键技术研发	20
3.1 多技术协同催化臭氧氧化处理腈纶废水技术研究	20
3.2 腈纶聚合废水电-Fenton 氧化预处理实验研究	33
3.3 臭氧催化氧化深度处理丙烯腈-腈纶尾水技术	49
3.4 “微孔分子筛吸附—光催化降解”联合处理丙烯腈生产废水	52
3.5 乙烯厂下水“絮凝沉淀-多介质过滤-双膜法”回用技术	75
第 4 章 石化废水生化处理关键技术研发	80
4.1 多格室脱氮型膜生物反应器处理干法腈纶废水实验研究	80
4.2 厌氧氨氧化生物滤池处理高氨氮石化废水实验研究	93
4.3 多级缺氧-好氧移动床生物膜工艺	109
第 5 章 石化废水组合处理工艺技术研发	115
5.1 干法腈纶废水“Fenton-SBMBR”组合工艺处理技术	115
5.2 反渗透浓水“亚硝化/厌氧氨氧化-非均相电催化”处理技术	152
5.3 腈纶废水“多格室脱氮型 MBR-臭氧高级氧化”处理技术	154

第 6 章 石化废水处理技术工程应用	180
6.1 抚顺石化乙烯废水处理及回用工程.....	180
6.2 辽河油田石油污染控制与资源化工程.....	184
6.3 辽阳石化化纤废水处理工程.....	186

第 1 章 石化废水处理技术概述

1.1 石化废水的来源与特征

1.1.1 我国石化行业发展概况

石油化学工业简称“石油化工”，是基础性产业，为农业、能源、交通、机械、电子、纺织、轻工、建筑、建材等工农业和人民日常生活提供配套和服务，在国民经济中占有举足轻重的地位。

在世界能源构成中，石油和天然气占据了很大的比重。据统计，20 世纪 60 年代，石油和天然气分别占能源总量的 34.7%和 13.7%；70 年代，这一比例分别上升至 44.7%和 18.7%；80 年代，达到了约 44.7%和 19.2%。90 年代，石油、天然气占比为 34%、15.1%。到 2000 年，化石能源仍是世界的主要能源，石油占能源总量的 34.9%、天然气占 21.1%。2012 年，石油、天然气占比分别为 34.9%、31.6%。随着石油和天然气需求量的不断增长，如何有效控制和治理石油和天然气在炼制过程中造成的环境污染已成为世界各国面临的重要的问题^[1]。

目前，作为全球炼油能力排名第二的国家，我国石化行业面临着以下四个比较突出的问题^[2]：

（1）行业产能过剩形势严峻，产品同质化现象不断蔓延。目前，我国部分化工产品产能过剩，企业盈利能力较差、经营困难，主要有烧碱、电石、PVC、纯碱等行业。除了传统产品外，部分属于战略性新兴产业的产品也出现了产能过剩的趋势，如聚甲醛等。产能过剩还体现在产品的同质化方面，而产品同质化主要来自技术的同质化。这主要是由于我国化工产品原创技术少，多数技术来自引进。而世界先进技术对我国转让较少，因此世界二流技术成为我国引进的热点。技术一旦可得后，就造成生产厂商蜂拥而上的局面。

（2）对外依存度屡创新高，资源瓶颈逐渐加紧。近几年，我国的原油对外依存度呈

逐年增加趋势。我国原油对外依存度 2009 年首次突破 50%，2012 年达到 56.9%（当年原油产量为 2.07 亿 t，进口量为 2.71 亿 t，出口量为 0.02 亿 t，表观消费量为 4.76 亿 t）。

（3）安全环保意识提高，本质安全引人关注。近些年，厦门对二甲苯（PX）项目、大连 PX 项目、镇海炼化一体化项目、天津中沙聚碳酸酯项目、重庆 MDI 项目等几个事件引发社会对石油化工项目中环保问题的极大关注，因此提高本质安全显得尤为重要，即从工艺、原料、装置、技术等方面保证石油化工项目安全地生产运行。

（4）化工行业节能减排任务艰巨，耗能产品风采难旧。2011 年，我国石油化学工业单位增加值能耗虽然持续下降，但随着经济规模的快速扩大，总能耗增长 8.9%，为近年来最大增幅，占全国规模以上工业总能耗的 19.9%。其中，化学工业增长 11.1%，占全国能耗比重的 11.9%。

石化工业的快速发展，给企业周边区域的生态环境带来了巨大的压力，节能减排已成为当前石化企业面临的重要任务之一。国外加工 1 t 原油平均排放废水量为 0.5 t，技术较为先进的可减少到 0.1 t，而我国行业平均排放废水量在 2 t 以上，石化废水的处理处置越来越受到关注^[1]。开发高效石化废水处理装备及技术、加大工艺用水循环回用、减少水污染成为石化污染治理的当务之急。

1.1.2 石化废水的来源

石油化工废水简称“石化废水”，主要包括石油炼制和以石油为原料化学合成加工过程中产生的废水，主要类型有炼油废水、乙烯废水、丙烯腈废水、合成塑料废水、合成橡胶废水、合成纤维废水等。其中，丙烯腈、腈纶、己内酰胺、环氧氯丙烷、环氧丙烷、间甲酚、二丁基羟基甲苯（BHT）、对苯二甲酸（PTA）、萘系列和催化剂生产等石化装置的废水属于难降解石化废水，乙烯废碱液、丙烯腈、腈纶等废水属于石化行业难降解废水中最为典型的有毒有害、难降解有机废水，具体水质及处理过程中存在的问题如下。

乙烯废碱液：是一种强碱性、高含盐的高浓度有机废水，其主要的特征污染物约有 23 种，其中甲苯和苯酚的含量最高，直接排放会对污水处理厂的生物处理过程产生冲击。目前，湿式催化氧化工艺是常用的较为成熟的预处理工艺之一，但因其其在有机物氧化降解过程中，有机含氮化合物中的氨基在湿式氧化中被脱掉，会大幅增加氨氮排放量。在工艺运行过程中，温度过高会引起沉降罐的超应力腐蚀，温度过低会引起碱结晶。同时湿式氧化反应需要密闭环境，对设备要求高。废水碱性较高，对设备的腐蚀较为严重，如果处理不当会产生含有大量硫化物的气体，具有恶臭，影响周围环境。乙烯装置工艺流程及排水节点见图 1-1。

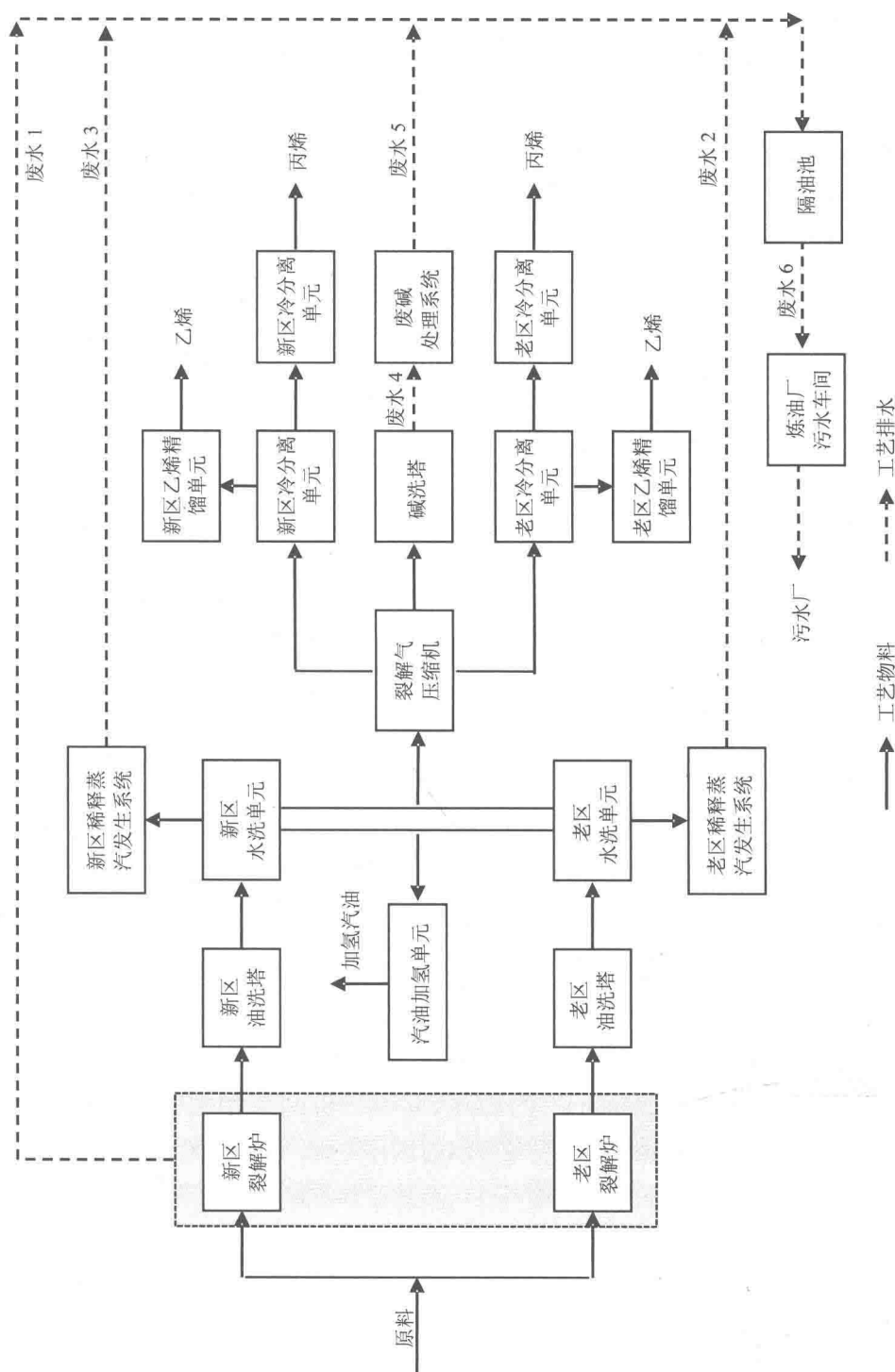


图 1-1 乙烯装置工艺流程及排水节点

丙烯腈废水：丙烯腈是一种重要的有机化工原料，广泛应用于合成纤维等领域，目前主要生产工艺是丙烯氨氧化法。该工艺在生产过程中会产生大量含有高浓度氰化物、有机腈等有毒物质的废水，对人、畜危害极大。常见丙烯腈生产废水中 COD 质量浓度为 1 500~3 000 mg/L， NH_4^+-N 质量浓度为 80~240 mg/L，氰化物质量浓度为 190~200 mg/L，丙烯腈质量浓度为 20~300 mg/L。其中氰化物、丙烯腈等有毒有机物质量浓度含量高，毒性极大，处理难度很大。因此，目前国内外主要采用焚烧法进行处理，但焚烧过程中消耗大量燃料油，处理成本很高，焚烧尾气需要进一步处理，否则将造成大气污染。丙烯腈废水有机物排放装置见图 1-2。

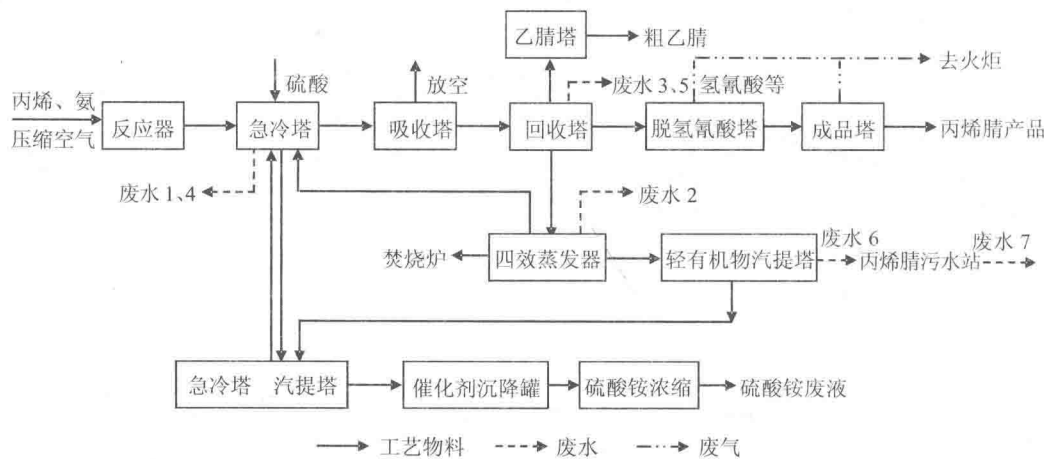


图 1-2 丙烯腈装置工艺流程及排水节点

腈纶废水：干法腈纶废水中污染物主要有硫酸盐、丙烯腈（AN）、二甲基甲酰胺（DMF）、乙二胺四乙酸（EDTA）、丙腈磺酸钠、有机胺、油剂和聚丙烯腈低聚物等，虽然废水外观无色、透明，但低聚物含量高，成分复杂，可生物降解性差，且存在生物抑制性成分，水量水质波动大且难以处理，对环境的危害较大，是目前石化废水处理领域的一大难题。废水中含有 100~150 mg/L 的 EDTA 和 50~70 mg/L 的壬基酚聚氧乙烯醚，这两种物质难以生物降解，直接影响了腈纶废水的达标排放。湿法腈纶混合废水中主要含有腈类、酚类、烷烃类、酰胺类、表面活性剂及其他芳香族化合物等有机物，毒性较大的含氮有机物较多， CN^- 浓度高；含有一定量的低聚物，难以被生物降解；废水中的丙烯腈、乙腈、硫氰酸钠等组分在生化过程中都被转化为氨氮，造成处理出水中氨氮浓度大幅度提高。干法腈纶生产工艺见图 1-3。

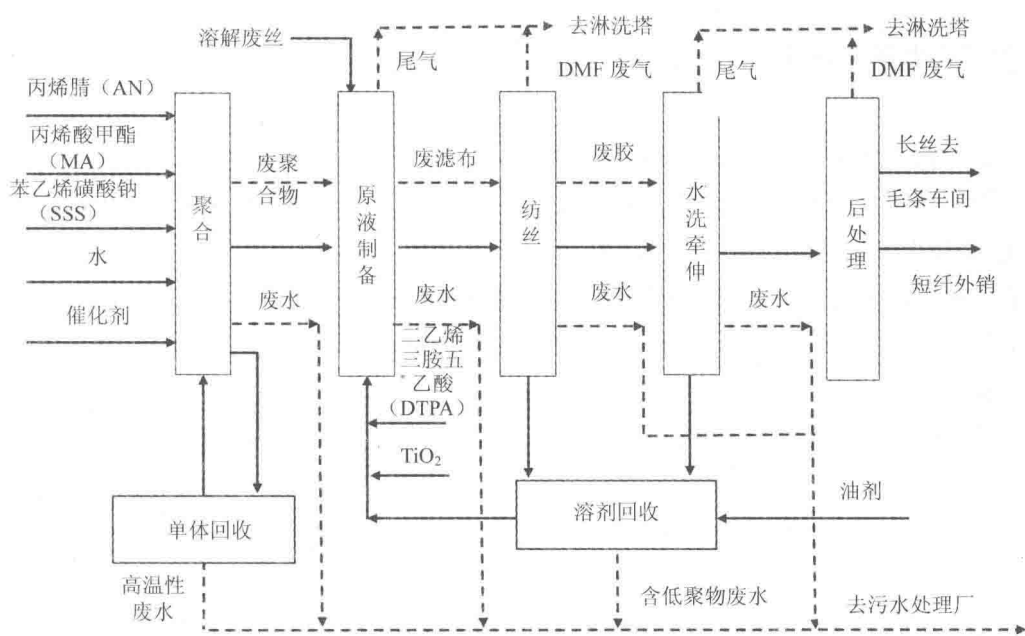


图 1-3 干法腈纶生产工艺流程及排水节点

1.1.3 石化废水的特征

石化工业是耗水量较大的行业之一，企业生产规模大，污水排放量大。石化废水可分为乙烯废水、炼油废水、有机合成废水等。主要污染物包括石油类、氨氮、挥发酚、硫化物等。石化废水具有污染物浓度高、毒性大、成分复杂、水质水量波动大、受碱渣废水和酸洗水的影响 pH 变化较大等特点；石化生产工艺流程长，生产装置较多，在不同生产过程中排放的污水大都含有机物，很多具有生物难降解性和毒性，后续处理有一定难度。此外，石化废水中的油、氰、酚、氮等对设备具有一定的腐蚀性；油脂悬浮在水面，形成油膜，隔绝空气，影响微生物生命活动，且油脂黏性强，容易聚集在管道中，阻塞过滤器和滤膜；高浓度硫化物具有较强腐蚀性，挥发强烈刺激性气味，影响环境卫生；硫化物和盐类会抑制微生物活性，无法高效降解废水中的污染物，进而影响出水水质；另外，废水中的有机物还会增加水量、水温及水质的波动范围，对废水处理设备造成冲击，使其无法平稳地运行。

1.2 石化废水处理技术概况

石油化工废水产生量大,成分较为复杂,含有多种难降解有机物(如多环芳烃化合物、芳香胺类化合物等),有毒有害物质(如硫化物、挥发酚等)及重金属。石化废水 COD 质量浓度一般在 2 000 mg/L 以上,不合理处置与排放会对周边水环境安全产生巨大威胁。随着石油化工行业的发展造成的水污染问题日益加剧,石化废水处理技术成为研究的热点问题之一。石化废水处理技术主要分为物理、化学、生物方法三大类,在此基础上寻求更为高效率、低能耗、低成本的组合工艺。

1.2.1 物理处理方法

物理处理方法主要是借助物理作用分离,回收废水中呈悬浮状态或漂浮状态的污染物而不改变污染物化学性质的一种处理方法。其可作为后续生化处理的预处理方法以减少废水中悬浮物和降低废水中生物抑制性物质,或作为深度处理以实现处理出水达标排放,或实现废水中 useful 物质的回收。目前,常用的难降解有机废水预处理的物理处理方法主要有吸附法、膜分离法、气浮法等。

1.2.1.1 吸附法

吸附法主要利用多孔性的固体物质,使废水中一种或多种污染物被吸附在固体表面而去除或回收污染物,从而达到净化水质的目的。根据固体表面吸附力的不同,吸附可分为物理吸附和化学吸附;影响吸附效果的主要因素包括吸附剂性质、吸附质性质、废水 pH、共存物质、温度及接触时间等。活性炭是最常用的吸附剂,张小璇^[3]等采用粉末活性炭开展了吸附焦化废水生物处理尾水中总有机碳(TOC)成分研究。实验结果显示,活性炭可有效去除尾水中残留的长链烃、卤代物、多环芳烃等难降解有机物,含有较少酚羟基、羟基等极性基团或非极性有机吸附剂的废物适用于该技术。但活性炭法处理成本较高,且活性炭处理不当容易产生二次污染,一般只作为其他工艺的辅助方法。

1.2.1.2 膜分离法

膜分离法利用一种特殊的半透膜将溶液隔开,使一侧溶液中的某种溶质透过膜或者溶剂(水)渗透出来,以达到分离和净化废水的目的。主要包括微滤、超滤、纳滤、反渗透等。由于膜分离法在分离污染物的过程中既不添加任何药剂,也不会发生任何相变,可以有效去除废水中的微生物、有机物和无机离子,出水水质较为稳定,因此其在废水

预处理方面具有良好的应用前景。采用纳滤膜对木浆漂白液进行处理,氯代木质素基本被完全去除及高色度物质去除率高达 90%以上^[4]。该处理方法具有高效、操作简单等优点,但由于滤膜具有一定的使用期限,运行成本较高,不适于大规模石化废水的处理。

1.2.1.3 气浮法

气浮法利用高度分散的微小气泡黏附废水中疏水基的固体悬浮物质,形成密度小于水的絮状物,上浮到水面形成浮渣层被刮除,从而实现污染物的分离。影响气浮效果的因素主要为容器压力、停留时间、气泡尺寸、气水比、絮凝剂性质及投加量。①容器压力控制在 0.3~0.4 MPa 既可满足气浮需要又能降低能耗,节约成本。②最佳停留时间即能保证絮凝剂去除率达到最大时的最短时间。③不同尺寸的气泡受到的浮力不同,一般 40 μm 左右的气泡较为稳定。④增加污水中的溶气量可有效提高气浮效率。⑤投加疏水性和黏附性强的絮凝剂,可大大提高气泡黏附悬浮颗粒的能力,提高处理效率。气浮法运行成本低、处理效率高,不产生二次污染,被广泛应用于石化废水的预处理过程。陈卫玮^[5]将涡凹气浮(CAF)系统置于隔油池后处理石化含油废水,进水含油约为 200 mg/L,出水含油低于 10 mg/L,去除率达 95%。朱东辉^[6]采用旋切气浮(MAF)处理炼油废水,油的平均去除率为 81.4%,悬浮颗粒物(SS)的平均去除率为 69.2%。

1.2.2 化学处理方法

化学处理方法作为传统的废水预处理方法,它具有反应迅速、见效快等特点。化学处理方法主要通过化学反应的作用,改变废水中污染物的分子结构或聚集状态,主要包括絮凝沉淀法及高级氧化法。

1.2.2.1 混凝沉淀法

混凝预处理方法主要在于向废水中投加一些化学药剂,通过吸附、中和微粒间电荷、压缩双电层、网捕卷扫等作用,使水中难以沉淀的胶体微粒脱稳而相互聚合,然后通过重力沉降胶体得以去除,从而达到降低废水浊度和色度的目的。混凝沉淀预处理方法不仅能有效降低废水污染物浓度,而且可以有效地改善废水的可生化性。影响混凝沉淀的主要因素有废水性质(胶体杂质浓度、pH、水温、共存杂质的种类和浓度)、混凝剂等。目前,通过混凝沉淀法去除难降解废水中有机物常用混凝剂有无机混凝剂、有机絮凝剂、微生物絮凝剂及近年来发展起来的复合混凝剂。程治良^[7]采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 絮凝沉淀预处理垃圾渗滤液生化出水,有效地去除了出水中的大分子有机物及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,同时也去除了较大比例的 COD。杜冰^[8]采用三种不同的混凝剂考察了碱性矿垃圾渗滤液预处理

研究,并通过毒性试验研究了处理前后渗滤液对黑麦草种子萌发及小球藻增殖的影响;毒性检测结果显示,经过混凝预处理后出水对黑麦草萌发及蛋白核小球藻增殖影响最小,生态安全性高。还可在絮凝沉淀时采用相应的中和剂来调节含酸或含碱废水的 pH,使其呈中性。采用铁刨花曝气还原与中和絮凝沉淀耦合工艺处理某有机有毒酸性工业混合废水,经过预处理后废水色度去除率在 85%以上, COD 去除率达 50%,混合废水的可生化性得以改善,减轻了后续生物处理工艺的有机负荷^[9]。

1.2.2.2 高级氧化法

高级氧化法利用各种光、声、磁和电等物化过程生成活性和氧化性极强的自由基,其氧化还原电位高达+2.8 V,氧化能力仅次于氟。利用高级氧化法产生的具有强氧化能力的自由基来降解废水中的有机物,最终将废水中的有机物氧化为 H_2O 和 CO_2 ,从而达到分解难降解有机污染物和提高废水可生化性 (BOD_5/COD) 的目的。高级氧化法目前主要有 Fenton 法、电催化氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法和湿式氧化法等。

(1) Fenton 法: Fenton 法是指 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下生成具有极强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$),羟基自由基紧接着进攻大分子有机物夺氢,将大分子有机物分解成小分子有机物或者实现完全矿化的方法。魏健等^[10]采用 Fenton 法处理二甲基乙酰胺 (DMAC) 湿法腈纶生产废水,在 Fe^{2+} 投加量为 15 mmol/L、 H_2O_2 投加量为 90 mmol/L、初始 pH=3.0、反应时间为 2.0 h 的条件下, COD 的去除率达到 56.8%;氧化和混凝作用对应的去除率分别为 43.3%、13.5%; BOD_5/COD 由 0.24 升高至 0.43,废水中丙烯腈等多数有机污染物可有效去除。Fenton 法在处理难降解工业废水方面具有传统化学氧化法所不具有的优点, Fenton 法作为预处理技术已在多种难降解工业废水中得到广泛应用。但是, Fenton 法在使用过程中需要大量试剂,运行成本高,而且产泥量大, Fe^{2+} 的添加还会影响出水的色度。

(2) 电催化氧化法:电催化氧化法主要通过电极表面的氧化作用或者在电场作用下产生的自由基促使有机物氧化分解。因此,从催化阳极的作用方式来看电催化氧化法可分为两类:①通过催化阳极反应来降解有机物,即直接氧化;②通过阳极反应产生羟基自由基一类的氧化剂来降解有机物,即间接氧化。采用电化学氧化法(又称电催化氧化法)对石化废水处理发现, H_2O_2 和 Fe^{2+} 都存在时,酸性条件下电化学氧化效率可提高 5 倍以上,可快速分解废水中的苯酚。采用电催化氧化法预处理焦化废水,考察不同电流密度及初始 pH 条件下对废水进行预处理,并研究预处理后出水的生物降解速率并进行效能评价;试验结果表明,电流密度为 $2.03 \times 10^{-2} A/cm^2$ 、pH<7 为最佳工况,有利于后续生化处理的进行。电催化氧化过程不需要添加其他化学试剂,电子作为反应试剂,且设备体积小,节省空间,便于实现自动化控制^[11]。