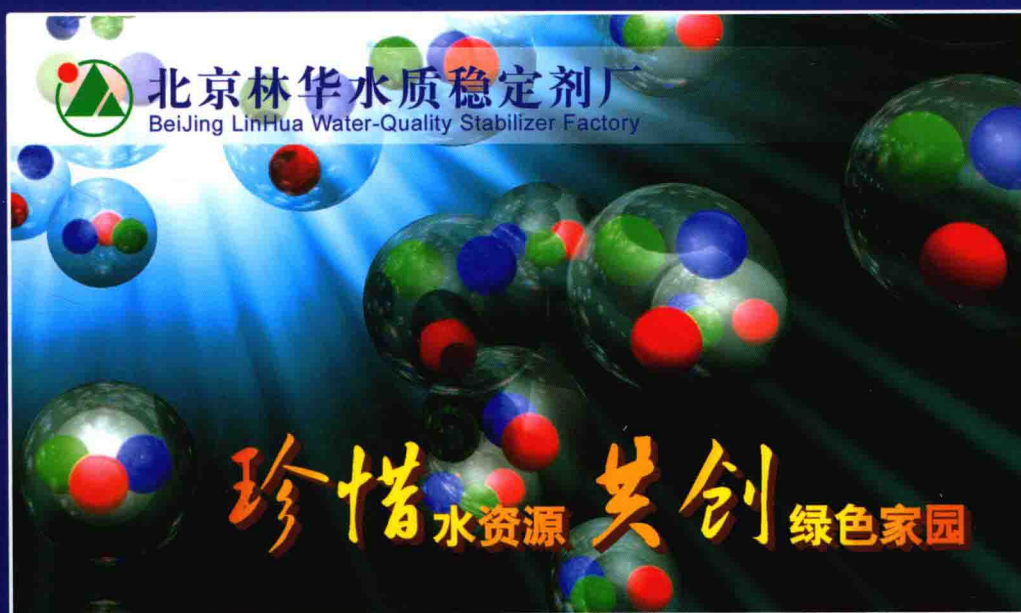


工业水处理技术

(第十六册)

李本高 王建军 傅晓萍 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

工业水处理技术

(第十六册)

李本高 王建军 傅晓萍 主编



中国石化出版社

内 容 提 要

本书为《工业水处理技术》第十六册，集中介绍水处理技术有关内容，是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结。主要包括：污水处理与回用技术，循环水处理技术，化学水处理技术，废渣废气处理技术，水处理药剂，分析检测等。

本书可供从事水处理工作的技术管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业水处理技术. 第16册 / 李本高, 王建军, 傅晓萍
主编. —北京: 中国石化出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-5114-4291-8

I. ①工… II. ①李… ②王… ③傅… III. ①工业用水-
水处理 IV. ①TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 222135 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式
或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24.25 印张 613 千字

2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

定价: 80.00 元

循环水含气态烃在线监测报警仪

炼油、化工企业生产装置经常出现换热器泄漏，其中有部分是气体介质换热器，该类型换热器一旦发生泄漏，会造成循环冷却水水质恶化，而且泄漏不易被发现。九江中科环保发展有限公司经过多年的实际工作经验总结，开发了ZKQT-1型气体介质换热器泄漏在线监测报警仪，对丙烷、丙烯、C₄、液化石油气等多种可燃类石油富气均能有效检测。

★在线监测报警仪主要技术指标

1. 型号规格：ZKQT-1
2. 气体检测类别：丙烷、丙烯、C₄、液化石油气、可燃性石油富气
3. 气体浓度检测范围：0~100LEL%
(单气体单位可选ppm)
4. 防爆等级：ExdIICT6
5. 检测频次：每小时自动检测一次
6. 输出信号：4~20mA
7. 工作电源：AC220V/50W(或DC24V/50W)



九江中科环保发展有限公司

电话：0792-8269633 8215123 13607927428 邮箱：jjzkhb@163.com

地址：九江市城东港区工业园

前 言

水是自然界分布很广的物质，是一切生命的源泉。水是基础性的自然资源 and 战略性的经济资源，水资源的可持续利用，是经济和社会可持续发展极为重要的保证。因此，世界各国都十分重视水的问题，都在强化水资源管理，积极倡导节约用水工作。

全球水总储量的 96.5% 为海水，淡水储量约占水总储量的 2.53%，其中 88% 为固态，其余 12% 大部分为地下水，实际上可供人类生活和生产取用的淡水储量仅为水总储量的 0.014%。随着世界人口快速增加、工业迅猛发展、水体污染日趋严重以及世界水资源在时空上分布不均等因素影响，近些年来世界不同地区频繁出现“水荒”、“水危机”、“水贫困”、“水难民”，甚至“水战争”。水资源短缺已经成为 21 世纪全球面临的最大挑战之一。

我国平均水资源总量约占全球的 5.8%，居世界第 6 位，但人均年水资源占有量仅为 2300m^3 ，居世界第 109 位，曾被联合国列为世界上 13 个贫水国之一。可见，我国的水资源并不丰富。事实上，近些年来水危机已经严重地制约了我国一些地区的经济发展。因此，必须坚持“开源与节流并重、节流优先、治污为本、科学开源和综合利用”的原则，做好城市供水、工业用水、节水和水污染防治工作。以此为主旨，自 2000 年以来，中国石油化工集团公司加大了对节水减排工作的支持和管理力度，开展了卓有成效的工作。

为进一步加强水处理技术信息交流，自 1995 年以来中国石油化工集团公司水处理技术服务中心先后组织编写，并由中国石化出版社出版发行了《石化工业水处理技术进展》《水处理药剂及材料实用手册》《水处理工艺与运行管理实用手册》《现代工业水处理技术与应用》《石油石化工业用水节水实用技术》《冷却水处理技术和管理问答》《工业用水与节水管理知识问答》等丛书和《工业水处理技术》(第一册到第十五册)等。

本书为《工业水处理技术》第十六册，系中国石化第十五届水处理技术研讨会论文集。本次研讨会共征集科技论文 70 篇，其征文范围及本论文集主要内容如下：

(1) 循环水处理技术：水处理长周期运行技术、污水回用技术、环保型配方、新型杀生剂、高效黏泥剥离清洗剂、在线监测和自动控制技术、泄漏物料检测及处理技术、水质分析方法与仪器等。

(2) 污水提标处理技术：清污分流技术、除油除浊技术、高效生化处理技术、高浓度污水处理技术、高含盐难生化污水处理技术、污泥减量及无害化技术、恶臭气体处理技术、污水脱盐技术等。

(3) 凝结水回收利用技术：回收技术与器具、除油除铁技术与设备、热能回收技术、提高凝结水回收利用率技术和经验等。

(4) 节水减排新工艺：热联合技术、串级利用技术、空气冷却技术与设备、海水冷却技术、提高工业水重复利用率技术和经验等。

(5) 节能降耗技术：循环水减量技术、水泵节能技术、风机节能技术等。

(6) 给水化学水处理；废渣废水处理；水处理设施。

(7) 工业水管理技术及分析测试。

本书论文内容丰富、信息广泛、技术新颖、实用性较强，这是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结，会对广大水处理工作者和管理人员具有较好的参考价值。在此，向本书积极投稿的论文作者们表示谢意！

本书由李永存主审。

限于水平和经验以及时间仓促，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

苏州科环环保科技有限公司为科环集团总部，于 2009 年 07 月 28 日成立，位于江苏省昆山市。公司集水处理系统设计、设备制造、安装调试及技术服务于一体，拥有行业内先进的标准化生产基地、水环境治理节能环保技术研究室。公司自主研发申请专利 34 项、软件著作权 2 项、商标 2 项。公司于 2012 年 10 月被认定为国家高新技术企业，并通过了 ISO9001: 2008 质量管理体系认证、ISO14001: 2004 环境管理体系认证、OHSAS18001: 2007 职业健康安全管理体系要求，获得“江苏省高新技术产品”称号，为中国石油、中国海油及中国化工网络供应商。

我们能为您提供的服务:

1. 全生化法处理高浓度污水、碱渣污水处理技术
2. 高含酚高含硫污水处理技术应用
3. 反渗透 (RO) 浓盐水处理技术应用
4. 苯酚丙酮废水达标处理技术应用
5. 己内酰胺废水达标处理技术应用

我们建议的处理路线:

1. 臭氧催化氧化技术
2. 内循环曝气生物滤池技术
3. COBR 污水提标技术
4. 高效净水剂 → 臭氧催化氧化技术
5. 高效净水剂 → COBR 污水提标技术

典型案例技术应用

1. 碱渣、高浓度预处理项目

中石油兰州石化乙烯废碱处理工程
中石化北海炼化炼油碱渣处理工程
中海油中捷石化高浓度预处理项目

2. 反渗透浓水达标处理技术

中石油长庆石化反渗透浓盐水处理达标工程
中石油锦州石化 RO 浓水达标处理项目

3. 炼油化工废水达标处理技术

利华益维远化工污水深度处理单元一/二期工程
上海赛科石化丙烯腈污水达标处理工程
中石化巴陵分公司己内酰胺废水深度处理达标工程
中海油惠州炼化污水提标工程
中石油吉林石化污水提标工程
中石化北海石化含油/含盐污水深度处理项目
中国化工中盐石化有限公司污水升级改造项目

我们现场的运行图片:



三大油企业专家参观长庆石化 RO 浓水项目



兰州石化 16m³/h 乙烯碱渣预处理项目

目 录

污水废水处理技术

美国炼油污水处理现状与发展趋势	赵 锐	李本高	高 嵩(1)
上海石化外排污水深度处理技术的应用		田 彬	(10)
难生物降解炼油污水达排处理技术研究	桑军强	高 峰	候 钰 李本高(16)
石化废水采用活性砂滤技术脱氮除磷应用研究		史丹妮	石蓉芸(22)
含酚废水处理技术的研究进展	黄太彪	李刘柱	高 嵩 李本高(29)
生化处理有机物去除率与动力学参数间关系		石顺存	王璐璐 沈 怡(35)
生物法处理含硫酸盐重金属废水的研究进展		曹晓磊	盛宇星(41)
齐鲁炼油污水处理场运行优化改造		李宗吉	邱增中(48)
上海石化混合污水厌氧处理适应性研究		邓 睿	(51)
丙烯腈废水的氨氮降解		戴洪钦	(63)
均质沉降罐在污水预处理中的应用		李 军	(67)
炼油污水场出水氨氮异常的分析与控制		李健光	(72)
齐鲁乙烯污水场微砂沉淀工艺试验研究		邱增中	李宗吉(78)
湿法脱硫废水应用于半干法脱硫可行性分析		黄培杨	(81)
炼化含盐污水深度处理工艺研究			
..... 凌二锁 肖立光 乐淑荣 潘洪南 贺明和 吴盼盼 黄常亮 陈 伟			(84)
压裂返排液超级氧化处理方法研究	路家辉	宫传奇	周 生 贾向红(91)
高桥石化化工区域废水混合处理可行性研究			吴云涛(96)

节水减排 污水回用

广州石化炼油循环水系统回用汽水状况及建议	吴志文	吴小兵	梁华亮(103)
“三法净水一体化”+双膜技术在污水回用工程中的应用		胡洪波	(113)
超滤、反渗透组合工艺在石化污水回用中的应用		刘 娟	(119)
化工污水深度处理回用工艺优化的研究		吕 慧	李 明(126)
石化污水回用双膜装置污染原因分析及处理		季淑娟	(133)
反渗透膜的运行管理		刘俊萍	欧焕晖(140)
高盐水“零排放”技术探讨	胡跃华	胡 璇	方凯乐 韩国涛(145)
超滤-反渗透技术在石化污水深度处理回用工程中的应用		方 雪	(156)
MBR 技术在含油污水回用中的应用		赵海云	(159)
精细化控温在循环水装置节水中的实践		高 翔	华 军(165)

浅谈循环水节水减排	司爱菊 王晶晶 魏 晓	(168)
浅谈循环水系统节水措施	王允超	(174)
北京万吨级循环冷却水采用新工艺技术节水、节药计算	高庆丰 黄文氢 赵丽华 管 宇	(177)

循环水处理技术

金陵分公司煤化工循环水系统成功应用极低磷水处理技术	宋爽英 李 胜	(180)
循环水场补水量的影响因素分析	王 明 窦传杰	(185)
2015 年安庆石化循环水标准补新水率完成情况及优化调整措施	王 贵	(191)
某高含硫净化厂第Ⅱ循循环水场总磷来源及控制分析	胡文明 王和琴 陈惟国 焦玉清 向育全	(196)
循环水加酸工艺处理	徐德燕	(200)
不停车清洗预膜在循冷却水系统中的应用	孙波涛	(204)
循环水处理存在的问题分析	赵雪扬	(208)
循环水水质异常原因分析及处理	赵雪扬	(211)
大数据在循环水系统应用的探析	陈晓峰	(215)
乙、丙烯泄漏对循环水水质的影响及处理办法	高 翔 华 军	(220)

给水 凝结水 化学水

黄河水供应中断应急供水措施浅析	魏忠风 王晶晶 魏 晓	(224)
浅谈给水管网腐蚀原因及防护	杨传芳 魏 晓 潘剑舞	(229)
乙烯装置生活水管网漏损分析及对策	王振宝 张 昕 司爱菊	(234)
苯乙烯工艺冷凝液回用于循环水的应用	于冬梅 廉恩星	(240)
浅谈长岭分公司凝结水回收工艺	路明星	(244)
化学水装置采用三室三层浮动床工艺适应黄河水的技术改造	张辉俊	(247)
化学水处理离子交换器运行规律的探讨	仲积军	(255)

水处理药剂

哈尔滨石化循环水场应用低磷配方的探讨	张尔东 闻 富	(266)
高桥炼油循环水药剂低磷或无磷化课题论证	徐 炜	(273)
含磷中水回用阻垢缓蚀技术探讨	何思列	(278)
天然多功能水稳剂(Gao-663)性能评定及机理研究	高庆丰 黄文氢 张 伟 魏 刚 樊宝民	(282)
氧化性杀菌剂 SS131LS 在八循工业应用	王秀敏	(285)
低磷缓蚀阻垢剂在高磷高氨氮高铁循环水系统中的应用	王和琴 胡文明 何 伟 余治国 陈 虎	(288)
二氧化氯在循环水杀菌中的应用情况	张海东	(293)
新型清洗预膜剂的应用	冯 泳 江 灿	(298)
天然阻垢剂(Gao-664)性能评定	高庆丰 黄文氢 王艳丽	(303)

改性 HEDP 有机膦羧酸 Gao-668 的性能评定

..... 高庆丰 黄文氢 王艳丽 张 伟(305)

改性 HPAA 有机膦羧酸 Gao-669 的性能评定

..... 高庆丰 黄文氢 王艳丽 张 伟(308)

废渣废气处理

油泥浮渣脱水干化处理技术研究及应用效果 张旭龙 戴 敏 颜平平(311)

炼油碱渣氧化系统的运行与优化 徐 斌(318)

催化燃烧技术在含油污水处理装置废气治理中的应用 梁 坡(323)

石化碱渣硫化物处理技术进展 李刘柱 黄太彪 高 嵩 李本高(330)

直燃式焚烧炉在污水废气处理中的应用 姚 力(337)

节水节能降耗

循环水系统局部节能和整体优化措施对比分析 司占帅(344)

大型循环水系统节水节能优化设计探讨 胡跃华 胡 璇 蒙晓非 韩国涛(351)

综合管理结合专项治理是循环水系统节水的有效途径 马庆峰(355)

浅谈可调速水轮机在冷却塔节能降耗中的应用 钟福宝(359)

分析检测

微波消解法快速测定炼化污水中的化学需氧量 牛进龙 张志红 丁雪红(364)

便携式超声波流量计在武汉分公司水冷器管理中的应用及两种型号使用对比

..... 罗先桃 曾凡亮 秦汉强(368)

水中油在线监测仪研究与应用 欧阳垂科 李全国(371)

厂家简介

北京林华水质稳定剂厂 (377)

编后记 (379)

美国炼油污水处理现状与发展趋势

赵 锐 李本高 高 嵩

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 本文分别从政策和技术角度对美国炼油污水处理现状进行论述, 分析了中美炼油污水排放法规和标准间的区别; 并依据美国炼厂的污水处理工艺和运行状况, 探讨了美国炼油污水处理的特点。最后, 根据美国现有政策和技术导向, 指出炼厂自排污水低成本回用技术成为美国炼油污水处理的发展方向。

石油炼制过程产生的污水成分复杂, 有机物特别是烃类及其衍生物含量高, 可生化性较差; 受乳化作用的影响, 油类污染严重; 受碱渣废水和酸洗水的影响, 污水的 pH 变化较大, 需要根据原料情况经常性调整用水操作, 造成水质水量波动频繁且幅度很大, 是一类难处理污水。近年来, 我国许多炼厂的炼油规模已经扩大到千万吨级, 在国家环保政策日益严格的现状下, 如何处理大量炼油污水成为炼油行业发展的一个主要议题。

纵观全球, 美国是石油炼制能力最强的国家, 全球 22 家年加工能力 2000 万吨以上的特大型炼厂中 5 家位于美国。据美国能源情报署的统计数据, 截至 2014 年, 美国境内在运行炼厂共有 139 家, 一次加工能力为 1773 万桶/天, 约占世界原油一次加工能力的 20%。目前, 美国石油炼制工业加工吨原油污水排放量为 $0.48 \sim 0.95 \text{ m}^3$, 2011 年排放毒性污染物质量仅次于有机化工和造纸行业, 位居第三位, 是美国的主要水污染源。近年来, 受原油质量下降、深加工要求严格等世界炼油行业大环境的影响, 增建了许多催化重整和脱硫装置, 使污水中硫化物的排放量较 2009 年减少了 54%, 但是毒性污染物排放总量增加了一倍, 其中二恶英类和汞类毒性污染物排放量分别增加 38% 和 4 倍, 污水的处理难度不断加大, 这与中国炼油行业面临的现状相类似。因此, 了解美国这一石油炼制巨头的污水处理现状和发展趋势对我国炼油行业的可持续发展具有重要的参考和借鉴意义。

1 美国炼油污水排放法规和标准

美国在 1970 年以前对炼油污水的排放并不重视, 只有少数向敏感水体中排放污水的炼厂才采用氧化塘和曝气池对污水进行简单处理。从 1972 年实施《清洁水法》(Clean Water Act, CWA) 之后, 情况才得到好转。同时, 为控制污水排放点源, 建立了国家污染物排放削减制度 (NPDES)。这两者与美国环保署 (EPA)、各州政府共同构成了美国炼油污水治理的监管体系。

美国炼油污水排放的衡量标准与我国有所不同。我国将 COD (Chemical Oxygen Demand,

化学需氧量)和氨氮等指标视为主要水质参数,而美国将 BOD₅(Biochemical Oxygen Demand, 5 日生化需氧量)、TSS(Total Suspended Solid, 总悬浮物)、油含量和 pH 值作为最重要的常规污染物标准,而且细化了毒性污染物的排放控制,在 CWA 中详细列出 126 种毒性污染物作为“优先污染物”(priority pollutant)严格控制。以现有污染防治技术为基础,EPA 制定了炼油污水排放限制指标(40 CFR 419),分别基于最佳可行控制技术(BPT)、最佳常规对常规污染物控制技术(BCT)和最佳经济可行技术(BAT)制定指标,对于新污染源还制定了更高的要求(NSPS, 新源绩效标准),指标的制定兼顾了企业的经济承受能力和技术可行性。以基于 BPT 的污水排放限制指标为例(表 1),美国根据生产工艺过程将炼厂分为直馏型炼厂(原油分离过程,包括脱盐和常减压蒸馏)、裂解型炼厂(包括直馏型炼厂工艺和裂化过程)、石油化工型炼厂(包括裂解型炼厂工艺和二次加工的石化生产过程)、润滑油型炼厂(包括裂解型炼厂工艺和润滑油生产过程)和综合性炼厂(包括上述所有过程),对不同类型的炼厂采取不同的排放要求,限定值由每日最大值和连续 30 天平均值共同约束。与我国的炼油污水的排放标准(GB 31570—2015)相比,美国对炼厂的排放限定要求较我国标准(COD≤60mg/L, BOD≤20mg/L, 氨氮≤8mg/L, 石油类≤5mg/L)更加宽松。

表 1 美国炼厂污水排放限制指标(基于 BPT)

水质参数	直馏型炼厂		裂解型炼厂		石油化工型炼厂		润滑油型炼厂		综合性炼厂	
	最大日值/ (mg/L)	连续 30 天 日均限值/ (mg/L)	最大日值/ (mg/L)	连续 30 天 日均限值/ (mg/L)	最大日值/ (mg/L)	连续 30 天 日均限值/ (mg/L)	最大日值/ (mg/L)	连续 30 天 日均限值/ (mg/L)	最大日值/ (mg/L)	连续 30 天 日均限值/ (mg/L)
BOD ₅	22.7	12.0	28.2	15.6	34.6	18.4	50.6	25.8	54.4	28.9
TSS	15.8	10.1	19.5	12.6	23.4	14.8	35.6	22.7	37.3	23.7
石油类	6.9	3.7	8.4	4.5	11.1	5.9	16.2	8.5	17.1	9.1
pH	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9
COD	117.0	60.3	210.0	109	210.0	109.0	360.0	187.0	388.0	198.0
酚类	0.168	0.076	0.21	0.10	0.25	0.120	0.38	0.184	0.40	0.192
氨氮	2.81	1.27	18.8	8.5	23.4	10.6	23.4	10.6	23.4	10.6
硫化物	0.149	0.068	0.18	0.082	0.22	0.099	0.33	0.150	0.35	0.158
总铬	0.345	0.20	0.43	0.25	0.52	0.30	0.77	0.45	0.82	0.48
六价铬	0.028	0.012	0.035	0.016	0.046	0.020	0.068	0.030	0.068	0.032

美国虽然对总体排放要求并不严格,但具体到各个炼厂,由于 NPDES 对具体污染源的要求不同,排放标准也存在较大差异。《清洁水法》规定,各个炼厂的所有污水排放点必须持有 EPA 或地方授权机构颁发的 NPDES 许可证(NPDES Permit),许可证将按照企业的类型、排放性质和受纳水体水质情况,参照技术控制和水质控制(当技术控制不能满足水体保护要求时,实施水质控制)分别制定废水排放限制,比较后执行最严格的指标,作为最终的排放要求。根据 Phillips 66 公司地处不同地区 6 家炼厂的 NPDES 许可证统计(表 2),可见实际执行的排放限值差别较大,即使地处同一个州,根据所处水域不同,标准也不同。而且,各个州对水质污染评定的限定依据也不同,例如,华盛顿州、加利福尼亚州和蒙大拿州是以排污总量控制,而伊利诺伊州执行排污浓度控制。

表 2 Phillips 66 公司下属炼厂主要排水口排放限值

水质 参数	Ferndale 炼厂		San Francisco 炼厂		Santa Maria 炼厂		Billings 炼厂		St. Clair 炼厂		Wood River 炼厂	
	华盛顿州		加州旧金山湾		加州中部海岸		蒙大拿州		伊利诺伊州		伊利诺伊州	
	日最 大值/ (kg/d) *	月平 均值/ (kg/d) *	日最 大值/ (kg/d) *	月平 均值/ (kg/d) *	日最 大值/ (kg/d) *	月平 均值/ (kg/d) *	日最 大值/ (kg/d) *	月平 均值/ (kg/d) *	最大 日值/ (mg/L)	连续 30 天日均 限值/ (mg/L)	最大 日值/ (mg/L)	连续 30 天日均 限值/ (mg/L)
BOD ₅	332	184.6	725.7	412.8	166.5	92.5	220	122.5	20	10	40	20
TSS	229.5	147.4	499	331.1	116.1	73.9	153.3	97.5	24	12	50	25
石油类	99.8	54.9	226.8	117.9	50.3	26.9	67.1	35.4	30	15	30	15
COD	2459.8	1272.3	5443.1	2857.6	1247.4	648.6	1017.4	568.4	未限定	未限定	未限定	未限定
酚类	2.4	1.1	5.4	2.7	1.2	0.5	1	0.5	0.1	—	0.6	0.3
氨氮	246.3	112.5	499	226.8	131.5	99.8	142.4	64.9	未限定	未限定	未限定	未限定

* 单位由磅/天换算。

2 美国炼油污水处理现状

2.1 美国炼油污水源头和水质分析

炼油污水来自于炼油过程的各个环节，根据来源不同，污染程度和污染物种类有所差异。在美国炼厂中，污水主要来自于生产工艺、循环冷却和化学水制备三个过程，全厂污水分为工艺污水、冷却水排污、原水处理过程排污、蒸汽凝结水、实验室污水和生活办公、检修等其他用途产生的污水。表 3 列出了美国典型炼厂主要生产工艺排水中的污染物种类和排放量，可见工艺污水中蒸馏和催化裂化过程产生的污水分别占炼厂总污水量的 44% 和 26%，是最主要的污染源^[2,3]。

表 3 美国典型炼厂主要生产工艺的污水排放量和污染物种类

用水工艺单元	污水类型和主要污染物	污水排放量/ (m ³ /t 原油) *	占总污水量 比例
原油脱盐	脱盐污水(盐、金属、酚、浮油、氨氮、硫化物和悬浮物)	0.03~0.1	4%
原油蒸馏	酸性水(氨氮、硫化物、酚类、氯化物、硫醇)	1.08	44%
热裂化	酸性水(硫化氢、氨氮、酚类、悬浮物)	0.05	3%
催化裂化	酸性水(氨氮、硫化物、酚类、油、氰化物、悬浮物)	0.36	26%
加氢裂化	酸性水(高浓度硫化物、氨氮、悬浮物)	0.05	3%
焦化	酸性水(硫化氢、氨氮、悬浮物)	0.02	2%
烷基化	碱渣废水(碱渣、氢氟酸)	0.06	4%
异构化	酸性水(硫化物、氨氮)和碱洗废水(少量酚类和氯化物)	0.02	2%
催化重整	酸性水(硫化物、氨氮、悬浮物、硫醇、油)	0.14	10%
加氢处理	酸性水(硫化氢、氨氮、酚类)	0.02	2%
醚化	预处理洗水(氮污染物)	<0.02	
Merox 脱硫醇		几乎无污水	
Claus 脱硫	酸性水(硫化物和氨氮)	<0.02	
润滑油	汽提污水(油和 COD)和溶剂回收废水(油和丙烷)	<0.02	

* 单位由加仑/桶加工原油换算。

2.2 美国炼油污水处理技术应用现状

目前美国 80% 以上的炼厂具备炼油污水达标处理能力, 其余炼厂将污水简单处理或者直接送至市政等污水处理场处理^[2]。典型的污水达标处理工艺如图 1 所示, 基本流程采用“油水分离(一级处理)+生化(二级处理)”工艺, 如出水水质不达标或接纳水体环境脆弱, 还需要使用三级处理。

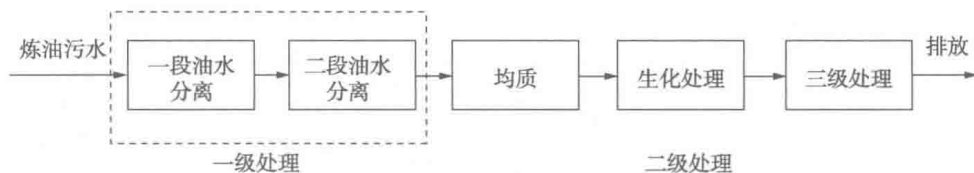


图 1 美国炼厂典型的污水处理工艺

2.2.1 一级处理

炼油污水一级处理的作用是降低污水的油含量和悬浮物含量, 为后续生化处理单元的平稳运行提供保障。通常, 一级处理系统分为两段, 在第一段中进行油水分离, 第二段中进行油水深度分离。

隔油池(Oil-water separator)是美国炼厂一段油水分离最常用的技术, 利用油水之间的密度差异, 油上浮到水面, 由集油管或刮油机收集。重油和其他杂质沉降, 集聚到池底污泥斗中, 通过排泥管排出。根据运行方式分为平流式(API)、倾斜板式(CPI)和平行板式(PPI), 其中平流式最为常见。依据运行经验, 无论来水水质如何, 经过平流式隔油池处理后出水的油含量和悬浮物含量应为 50~200mg/L。该技术在美国已经形成成熟的技术文件为设计和运行提供指导^[4,5]。

二段油水深度分离采用的主要技术是气浮法, 利用在水中形成高度分散的微小气泡来黏附废水中疏水基的悬浮物或液体, 形成比重小于水的絮体而上浮到水面, 从而实现固液或者液液分离。美国炼厂目前主要使用的气浮形式为溶气气浮(DAF)和引气气浮(IAF, 国内也称之为涡凹气浮)。根据运行经验, 运行良好的溶气气浮可以去除水中 95% 以上的油和悬浮物; 引气气浮主要用于除油(除油率 90%~95%), 对悬浮物的去除效果较差(一般要求进水低于 100mg/L), 所以很多作为第二级气浮与溶气气浮联用^[5]。该工艺设备紧凑、运行费用较低, 在美国推广使用较好, 在我国推广较晚。

2.2.2 二级处理

二级处理技术主要指生化处理, 利用微生物生存、生长和繁殖需要以有机物为食的特性, 用以去除溶解性有机物, 是美国炼油污水处理的核心。根据微生物在污水处理过程中的状态, 分为活性污泥法和生物膜法两种。

(1) 活性污泥法

活性污泥法是一种在污水中将微生物和有机污染物全混合的方法, 微生物形成絮体在水中始终呈悬浮状态, 以有机物为生长和繁殖所需, 将其转化成细胞组织、水和二氧化碳, 可有效去除悬浮胶体、溶解性有机物和无机物, 是目前应用最广、最有效且技术最成熟的生化处理方法, 适合于污水处理规模较大的炼厂, 美国目前千万吨级炼厂几乎均采用该方法处理污水。EPA 曾对美国十几家炼厂进行调查统计, 该方法可以去除 80%~90% 的 BOD, 50%~95% 的 COD, 60%~85% 的悬浮物, 80%~99% 的油, 95%~99% 的酚, 33%~99% 的氨氮和

97%~99%的硫化物，在运行良好的情况下，可以将 COD 降至 100mg/L 以下^[6]。其中，Lake Charles 炼厂最具代表性，该厂是一座炼油能力为 1200 万吨/年的大型炼厂，炼油污水处理量高达 675m³/h。采用基于活性污泥法的二级处理技术，流程简单有效：污水经过油水分离后，经均质进入活性污泥池中进行好氧生化处理，生化处理后的污水经过溶气气浮三级处理后直接外排入 Sabine 河，出水水质如表 4 所示^[7]。

表 4 Lake Charles 炼厂生化系统的处理能力

水质参数	生化单元进水	外排水
COD/(mg/L)	735. 7	85. 9
TSS/(mg/L)	85. 7	12. 2
氨氮/(mg/L)	19. 7	1. 4
酚类/(mg/L)	13. 7	0. 4
硫化物/(mg/L)	1. 2	0. 03
pH	10. 2	7. 3

粉末活性炭活性污泥法(PACT)是活性污泥法的一种强化技术，结合了活性炭吸附简单高效的特点，延长了污染物在生化反应池中的停留时间，强化了水中污染物的去除，适用于出水要求较高或可生化性较差的污水处理，在美国炼厂中应用较广。如某年炼油能力 25 万吨的炼厂，其污水的 B/C 为 0.3，可生化性较差。使用 PACT 技术作为二级处理单元后，将 COD 平均值由 300mg/L 降低至 140mg/L，油含量平均值由 54mg/L 降低至 5mg/L 以下，BOD₅ 平均值由 90mg/L 降低至 1.6mg/L。PACT 出水经两级反渗透处理后可将 80%的污水回用于循环水和锅炉水系统^[8]。

(2) 生物膜法

生物膜法是一种利用附着生长在填料表面的微生物膜处理废水的方法。较活性污泥法的生物负荷高出 5~20 倍。这种污水处理方法曾因水量负荷和 BOD 负荷较低等原因被活性污泥法取代，近年来，随着新型有机合成填料的问世以及移动床生物膜反应器(MBBR)等为代表的新型生物膜反应器的出现，又使其恢复生机^[9]。目前，美国炼厂中常用的生物膜法污水处理技术为生物滤池和生物流化床。

生物滤池是污水生化处理中认识最早的一类工艺，污水由旋转式布水器连续喷淋到填料上，从填料的缝隙间流下后送至后续的沉淀池中分离脱落的生物膜。经过若干年的改进，生物滤池至今仍在美国的炼厂中使用，其中 Santa Maria 炼厂最具代表性，如图 2 所示。该厂以炼制高含硫加州重油为主，炼油能力为 220 万吨/年，污水处理能力为 90m³/h，排水进入太平洋。具体污水处理流程如下：首先，该厂将含油污水和工艺污水分开预处理，含油污水经平流式隔油池除油；工艺污水在汽提塔中净化。将两股处理后的污水汇集到均质罐中均质，随后进入溶气气浮装置进行深度除油，完成一级处理。二级处理使用了生物滤池和 Orbal 氧化沟组合工艺，出水经二沉池澄清后排入太平洋^[10]。该处理工艺目前运行稳定，2007 年 10 月至 2011 年 10 月间的出水水质如表 5 所示，排水水质远高于排放要求。

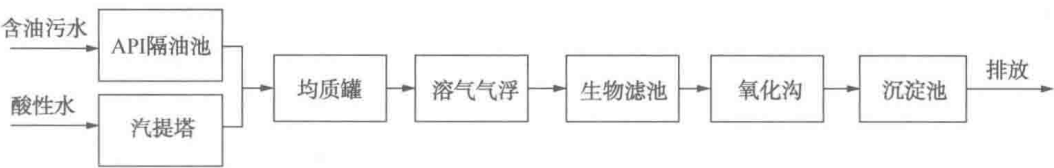


图 2 Santa Maria 炼厂污水处理工艺流程图

表 5 Santa Maria 炼厂的排水水质情况

水质参数	最高日排放值/(kg/d)	日排放限值/(kg/d)
COD	826	1247
BOD ₅	39	166
TSS	87	116
石油类	39	50
酚类	0.09	1.2
氨氮	11.7	131
硫化物	0.16	1.09
六价铬	0.005	0.1

生物流化床是一种强化生物膜处理技术，使用密度相对较小的填料，在运行过程中可以随着水流或者气流在污水中运动，形成流化状态，这在保证了生物膜与污染物充分接触的同时，载体间的相互摩擦也使生物膜的活性提高并强化污染物由污水向微生物膜内的传质。根据运行状态，分为两相流化床和三相流化床。近年来，使用聚合物填料的移动床生物膜反应器(MBBR)颇受工业界的重视^[11,12]，这是一种水/气/载体三相流化床，可承受较高的有机负荷，且反应池形式与活性污泥池相似，在美国于 20 世纪 90 年代末开始应用于中小规模的炼厂或改造已有超负荷运转的活性污泥系统。Borger 炼厂是使用该技术的先驱者之一，该厂的炼油规模为 800 万吨/年，之前采用活性污泥工艺进行生化处理，为了强化氨氮去除能力，提高出水水质，于 1998 年将一个二沉池改造成设计处理能力为 820m³/h 的 MBBR 反应池，降低了下游活性污泥处理工艺的负荷。建成后，污水处理系统出水的 COD 和氨氮值分别降低 31%和 74%。2005 年，由于炼制的加拿大重质油比例增加，使污水中毒性物质含量增加，该厂将活性污泥池改造成 PACT 工艺，但 MBBR 的处理能力却几乎未受影响。根据 2009 年威立雅公司对该系统长时间运行能力的调查结果，证明 MBBR 稳定有效处理炼油污水的运行寿命至少达 10 年^[13,14]。

2.2.3 三级处理

氧化塘是美国炼厂外排水三级处理最常用的技术，如 Chevron 公司的 El Segundo 炼厂、Phillips 66 公司的 Wood River 炼厂等。这种技术将处理后的污水汇集到自然或者人工的池塘中进一步净化后排放到环境中，便于监控外排水的水质，一旦发现水质不达标可及时将氧化塘中的水重新引回污水处理系统处理，处理量大，运行效果可靠。

二级处理的排水中含有大量的悬浮物，大部分美国炼厂采用气浮或过滤技术作为下游处理。在过滤技术中，砂滤器的应用最广，根据西门子公司实际运行数据统计，使用砂滤器可以将悬浮物含量从 30mg/L 降低到 5~10mg/L，过滤精度足以满足外排需求。如果有更高

的污水回用需求,膜过滤技术则是更好的选择,使用微滤膜可将水的 TSS 降低至 1mg/L 以下,浊度小于 0.2 NTU ^[15]。

3 美国炼油污水处理的特点和发展趋势

通过对美国炼厂污水处理的现状进行分析,可知与我国相比,美国炼厂对炼油污水的处理具有以下特点:

(1) 总体排放要求低,但对各炼厂的实际要求差异较大

美国以现行技术的角度制定的排放标准很大程度上顾及了企业的经济承受能力,制定的指标较低。但根据炼厂所在的位置和受纳水体情况,又有着明确的要求,执行 NPDES 限值。经过比较,排海的炼厂标准要求往往较低,排至内陆河的要求相对较高,如地处伊利诺伊州的炼厂,水外排至密西西比河流域,排放标准与我国要求相当。

(2) 污水处理工艺流程简单,总体流程设计更加合理

美国炼厂的污水处理流程基本遵循“老三套”工艺,但不同于我国较长的二级和三级处理流程,总体流程较短,而单元处理技术并不先进。根据调研,美国炼厂对新型污水处理技术的使用率并不高,如 MBR 技术目前只有极少数小规模工业应用,如 Marathon 炼厂使用的一体化 MBR 处理规模仅为 $8\text{m}^3/\text{h}$,排水送至 Ashland 市政污水处理厂^[16]。近年来,考虑到污染物对土壤和地下水的渗透污染,美国开始限制自然氧化塘和湿地的使用,但是多数炼厂只是修筑埋入式封闭池体,并未使用新的三级处理技术。这一方面是由于对外排水的水质要求较低,企业从经济的角度考虑更为有利。另一方面,美国炼厂对总体流程的设计更加合理。首先,美国早在上世纪 70 年代便根据炼厂各装置出水的污染情况对污水进行分类,实施不同难度和深度的污水处理技术和流程,减少了不必要的处理,如上文介绍的 Santa Maria 炼厂。年加工能力 1600 万吨的 El Segundo 炼厂更具有代表性,该厂将循环水和锅炉排水、雨水等易于处理的污水单独使用简单的“隔油+气浮”工艺处理,减轻了主要污水处理流程的运行压力^[17]。其次,美国炼厂对均质过程十分重视,均质环节数量较多且间隔较短,许多炼厂在总流程中除在一级处理中设置均质设备,还在生化处理入口处额外设置均质罐,出水处的氧化塘等设施也起着对排放水进行均质的作用,这增强了系统的抗水质水量冲击能力,保证了排水水质持续稳定达标。最后,美国炼厂的占地面积较为宽裕,污水处理设施具有充足的处理时间,处理效果更好更稳定。

(3) 具有完善的污水处理产业链

相比于我国,美国炼厂的用水和污水处理环节更加灵活,已在整个社会形成了产业链。在美国,炼厂和当地市政污水厂长期以来便存在着合作关系,至今仍有 27 家炼厂与市政污水处理厂共同处理污水^[1]。另外,第三方水处理公司的介入也降低了炼厂的污水处理和回用负担,如 CH2M HILL 公司在加州成立污水处理厂,专门将污水处理后供给周围两个大型炼厂的生产用水。

虽然美国炼厂目前的污水处理水平能够满足基本排放需求,但美国近一半的炼厂位于西南部水资源匮乏的德克萨斯州、加利福尼亚州、新墨西哥州和路易斯安那州,其他炼厂也多数位于水体环境脆弱的地区^[18]。近年来,为保护水资源和水环境,联邦及各州政府开始立法限制炼油工业用水和排水,鼓励污水回用,同时提高炼厂的取水和排污成本。例如,在加