

炼油厂污水处理实践

抚顺石油研究所

长岭炼油厂等编



石油化学工业出版社

炼油厂污水处理实践

抚顺石油研究所
长岭炼油厂 等编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书汇编了炼油厂污水净化处理研究成果十篇（包括一篇尾气处理）。它们分别从不同的方面，对隔油、浮选、曝气和吸附等工艺流程，及其有关构筑物的技术改造、混凝剂的应用和廉价材料的代用所进行的探索和实践，作了介绍。

本书供炼油厂、化工厂从事环境保护和防止污染方面的工人、领导干部和工程技术人员参考。

炼油厂污水处理实践

抚顺石油研究所 等编
长 岭 炼 油 厂

*

石油化学工业出版社出版

《北京和平里七区十六号楼》

北京市印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $2\frac{1}{2}$ 插页 字数53千 印数1—8250

1978年8月北京第1版 1978年8月北京第1次印刷

书号15063·油170 定价0.22元

限国内发行

目 录

活化煤吸附净化炼油污水.....	抚顺石油研究所 长岭炼油厂	(1)
波纹斜板隔油池处理含油污水		
.....	石油二厂、抚顺石油研究所、石化部第 一石油化工建设公司炼油设计研究院	(14)
硫酸亚铁-苛性钠法间隙处理含铬污水.....	兰州炼油厂	(27)
循环水水质稳定措施.....	东方红炼油厂	(31)
焦炭塔吹汽放空流程的技术改造.....	长岭炼油厂 抚顺石油研究所	(48)
炼油污水絮凝剂的回收利用试验		
.....	石油化学工业部炼油设计院	(54)
延迟焦化工艺工程中冷焦水和除焦水		
循环使用中的净化问题.....	长岭炼油厂 抚顺石油研究所	(58)
无搅拌鼓风曝气.....	山东胜利石油化工总厂炼油厂	(63)
喷射浮选和风吹刮沫.....	山东胜利石油化工总厂炼油厂	(68)
石蜡氧化装置氧化尾气处理.....	兰州炼油厂	(72)

活化煤吸附净化炼油污水

抚顺石油研究所

长岭炼油厂

为了保护环境，造福人民，巩固工农联盟，加强无产阶级专政，我们进行了活性炭吸附深度净化炼油污水的研究，取得了较好的效果。但是活性炭的价格一般较高，为了使这种深度净化的方法更易在生产上普遍推广，需要廉价而高效水处理用的吸附剂，为此我们开展了活化煤的试制和利用活化煤吸附深度净化炼油污水的研究。活化煤是把无烟煤破碎到所要求的粒度（一般为1~3毫米），直接进行活化而成。由于省去了活性炭制造过程中的粉碎，加焦油混捏、成型和炭化等工序，制造成本较活性炭要低得多。

我们和东方红炼油厂协作，用太原新华化工厂试生产的活化煤，净化生化曝气池出水，处理后的主要水质指标，均能达到地面水标准。废活化煤用外热式回转炉再生，活性可以得到恢复，经10次再生后性能虽稍有变化，但不影响重复使用。根据东方红炼油厂小型试验的结果，在长岭炼油厂进行中型试验，进一步考察太原新华化工厂产的活化煤的吸附和再生效果，基本上重复了东炼试验的结果。初步的经济核算表明，采用活化煤作吸附剂，费用明显低于活性炭，可以用作炼厂污水深度净化的廉价易得和高效的吸附剂。

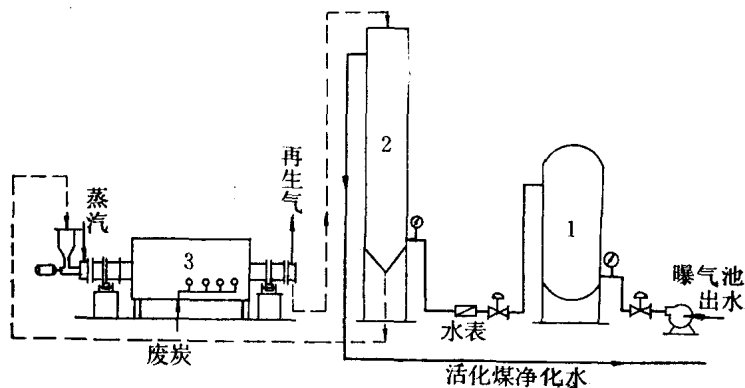
试 验 部 分

一、试验流程及设备

试验在长岭炼油厂1975年建成的中型试验装置上进行。

1. 试验流程

以经过隔油、浮选及生化处理后的炼油污水为原水，用泵提升经石英砂压力过滤罐去除悬浮物后，由下而上地通过吸附塔，从塔的上部导出净化水。活化煤由吸附塔顶的加料斗加入吸附塔，在吸附过程中，随着从塔底定期卸出一部分废炭，塔内的吸附剂间歇地自上而下地移动，和水流呈逆向接触。废活化煤经外热式回转炉再生后，重复使用（见下图）。



活化煤吸附-再生装置流程示意图

·1—砂滤罐；2—吸附塔；3—再生炉

2. 主要设备

吸附塔——直径1.2米，高9.2米，吸附剂的有效床层高度为5.0米，塔内活化煤的装入量为3.5~4.0吨。为了使污

水与炭层充分接触，塔内安装有布水及布料设施。

再生炉——外热式回转炉，用燃料气加热，炉筒用合金钢（1Cr18Ni9Ti）制作，直径200毫米，长5.5米，转速11.4转/分。炉筒的高温段用三支热电偶测温，温度波动范围可控制在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内。用螺旋进料器控制进料量。

二、吸附试验

试验所用的吸附剂为太原新华化工厂产的活化无烟煤（1*净化炭），主要的分析数据为：

堆积比重	0.56克/毫升	糖值	42
碘值*	494毫克/克	灰分	26%
筛 分 分 析		出 厂 规 格	
大于30目(0.84毫米)86%		大于5毫米	<8%
20~30目(0.59~0.84毫米)8%		1~5毫米	92%
小于30目(0.59毫米)6%		小于1毫米	<3%

* 碘值测定时扣去空白值，与未扣空白值相比较，约低100。

试验用活化煤粒度不符合出厂指标，这是由于冬季生产时原料煤的水分不易干燥，破碎的炭粒含水较高，难以筛除粉末炭。此外，活化时收率达50%以上收率偏高，活化程度较低，因此碘值不高。

吸附塔内活化煤装入量约3.9吨，有效床层高度5.0米，通过吸附塔的污水量为11.3米³/时（相当于空塔线速10米/时）。

1. 活化煤吸附对生化曝气池出水的净化效果

将隔油—浮选—生化曝气处理的炼油污水，用石英砂过滤脱除悬浮物后，通过吸附塔，待出水中化学耗氧量的脱除

表 1 活化煤吸附对生化曝气池

日期	通水量	pH 值			挥发酚, 毫克/升				化学耗氧量, 毫克/升			
月日	米 ³	生化进	生化出	吸附出	生化进	生化出	砂滤出	吸附出	生化进	生化出	砂滤出	吸附出
6.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	487	7.5	7.0	7.5	—	—	—	—	—	33.3	21.3	4.0
29	724	7.5	7.0	7.5	—	—	—	—	—	64.8	13.8	10.7
30	975	8.5	7.0	7.0	2.28	0.025	0.021	0.008	176	22.0	8.0	4.0
7.1	1162	8.5	7.0	7.0	32.8	0.060	0.010	未检出	268	20.0	—	9.6
2	1363	8.5	7.0	7.0	25.2	0.020	0.005	未检出	201	27.6	11.8	4.7
3	1623	7.0	7.0	7.0	25.0	0.014	—	未检出	182	21.6	—	2.1
5	2116	7.5	6.5	7.0	28.0	0.023	0.018	未检出	217	27.7	20.6	7.9
6	2346	8.5	7.2	7.0	16.4	0.006	—	0.004	200	26.9	16.1	9.2
7	2584	8.0	7.0	6.5	31.6	—	0.013	未检出	255	23.5	11.8	4.7
8	2803	8.0	7.0	7.0	25.0	0.143	0.003	0.004	168	26.7	10.7	9.1
9	3017	7.0	6.8	6.9	13.6	0.041	—	0.004	208	50.0	—	12.0
10	3261	8.5	6.0	6.0	8.0	0.034	0.008	0.004	256	46.0	17.6	15.02
12	3742	9.5	8.0	7.5	15.0	0.117	0.009	未检出	347	58.5	25.4	12.3
13	3951	8.0	7.0	7.5	12.0	0.009	—	未检出	252	32.0	18.4	—
14	4163	9.5	8.0	7.5	5.5	0.053	0.082	未检出	244	39.4	39.4	16.5
15	4382	8.5	7.0	7.0	18.5	0.071	0.082	—	398	53.9	31.7	13.7
平均		8.21	7.04	7.06	18.5	0.052	0.025	0.002	236	35.9	18.1	9.01

出水的净化效果 (第二周期)

油含量, 毫克/升			氟化物, 毫克/升			硫化物 S ²⁻ , 毫克/升		
生化出	砂滤出	吸附出	生化进	生化出	吸附出	生化进	生化出	吸附出
—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.02	0.68	0.059	—	—	—	1.96	0.056	0.036
0.92	0.70	0.041	—	—	—	0.65	0.033	—
1.21	0.69	0.226	—	—	—	7.18	0.019	0.042
1.19	0.69	0.109	—	—	—	17.3	0.048	0.016
0.95	0.47	0.021	—	—	—	25.1	0.026	0.018
0.94	0.81	0.017	—	—	—	25.5	0.028	0.040
0.70	0.54	0.107	—	—	—	78.8	0.046	0.030
0.69	0.42	0.147	—	—	—	34.0	0.045	0.014
—	—	—	—	—	—	5.7	0.031	0.026
—	—	—	—	—	—	22.9	0.012	0.014
1.04	0.84	0.016	0.421	0.051	0.020	16.3	—	0.013
1.06	0.63	0.050	—	—	—	13.9	0.053	0.013
1.05	1.00	0.022	—	—	—	25.9	0.125	0.075
2.03	1.05	0.228	—	—	—	41.6	0.032	0.016
1.63	1.19	0.029	—	—	—	39.6	0.068	0.025
1.64	1.30	0.030	—	—	—	25.1	0.078	0.018
1.15	0.79	0.086	0.421	0.051	0.020	23.8	0.048	0.026

率降至50%时,即认为达到穿透点。此时从塔底卸出300公斤左右的废炭,再从塔顶补充300公斤的新活化煤。待出水再达到穿透点时,再一次卸炭并补充新活化煤。两次卸炭的间隔时间作为一个操作周期。考察吸附塔处于相对的吸附平衡状态下,活化煤的净化效果,得出单位重量活化煤的吸附量(比吸附量)及处理的水量(通水比)。

二个周期的试验得出(表1为第2周期试验结果),经活化煤吸附深度净化后,污水中挥发酚含量平均可由0.013~0.025降至0.002毫克/升;油含量平均由0.5~1.0毫克/升降至0.1~0.2毫克/升;氰化物平均由0.05~0.13降至0.03毫克/升;化学耗氧量平均由20~40毫克/升降至10毫克/升。主要的水质指标都达到了地面水标准。当进水有溶解氧时, S^{2-} 也有所降低,其他污染物如挥发酚的净化效果也有所提高。推测其原因可能是长期运转后,吸附剂床层内滋长了微生物,当进水中含有溶解氧时,有一定的生物氧化作用。

第一周期中,原水中化学耗氧量的平均浓度39.4毫克/升,相应的通水比为12.3米³/公斤,比吸附量为265毫克/克。第二周期中,原水中化学耗氧量的平均浓度为18.9毫克/升,相应的通水比为14.6米³/公斤,比吸附量为145毫克/克。表明当进水浓度高时,通水比稍有下降,比吸附量则明显增高。

2. 活化煤对浮选出水的净化效果

浮选池出水(未混入含硫污水)经石英砂过滤后化学耗氧量一般约为50毫克/升,挥发酚大部分情况下低于1.0毫克/升。曾对这部分污水考察了活化煤的净化效果。由试验结果得出(见表2)。经活化煤吸附后,污水中的挥发酚含量平均由0.86降至0.005毫克/升;化学耗氧量平均由38.5降至14.9毫克/升;有相当好的净化效果。油和氰化物测定数据

表2 活化煤吸附对浮选出水的净化效果

日期 月 日	通水量 米 ³	pH 值		挥发酚,毫克/升		化学耗氧量 毫克/升		含油量 毫克/升		氟化物 毫克/升		硫化物,毫克/升	
		砂滤出	吸附出	砂滤出	吸附出	砂滤出	吸附出	砂滤出	吸附出	砂滤出	吸附出	砂滤出	吸附出
8.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	185	6.0	6.0	0.057	0.003	28.3	4.36	4.8	0.04	—	—	0.044	0.065
13	388	6.0	6.5	0.872	0.008	35.3	15.7	5.1	0.08	—	—	0.090	0.254
14	733	6.0	6.0	3.24	0.004	56.5	18.0	—	—	0.13	0.017	0.041	0.121
16	1145	7.5	7.0	0.772	0.004	63.4	13.0	—	—	—	—	0.046	0.338
17	1263	6.0	6.0	0.624	0.006	34.3	12.1	—	—	—	—	0.062	0.770
18	1472	6.0	6.0	0.648	0.008	34.0	13.2	—	—	—	—	0.052	0.820
19	1690	6.0	6.0	0.516	0.007	34.2	11.7	—	—	—	—	0.060	—
20	1911	6.0	6.0	0.992	0.006	36.2	14.3	—	—	—	—	0.061	0.203
21	2140	6.0	6.0	0.052	0.002	30.3	13.5	—	—	—	—	—	—
23	2565	6.0	6.0	—	—	38.0	14.9	—	—	—	—	0.107	0.246
24	2751	6.0	6.0	—	—	34.1	15.0	—	—	—	—	0.076	0.129
25	2959	6.0	6.0	—	—	37.4	33.1	—	—	—	—	—	—
平均		6.46	6.46	0.86	0.005	38.5	14.9	4.95	0.06	0.13	0.017	0.063	0.305

不多，初步看来也有较好净化效果，油含量可由5.0降至0.1毫克/升，氰化物可由0.13降至0.02毫克/升。存在问题主要是吸附塔出水呈乳白色，有较浓的硫磺气味， S^{2-} 的浓度反而较进水高好几倍，其原因推测是由于水中缺氧，致使厌氧菌繁殖，使硫酸根还原为元素硫及硫化氢。

对试验结果进行整理得出，对于长岭炼油厂浮选池出水再经砂滤的含油污水，通水比为 $9.9\text{米}^3/\text{公斤}$ ，相应的比吸附量为240毫克/克（对化学耗氧量）。

三、再生试验

活化煤吸附净化炼油污水，当对于水中的有机污染物（通常以化学耗氧量表示）达到吸附平衡或一定吸附深度后，就需要将废活化煤从吸附塔卸出进行再生，待吸附活性恢复后，再送回吸附塔重复使用。

再生方法采用高温热再生法，一般可分为两个阶段，第一阶段为干馏、炭化阶段，由于干馏和热裂解作用，有相当一部分吸附的有机物，从活化煤的表面除去。但由于积炭和有些有机物未能干馏出来，使活化煤的吸附活性未能完全恢复。第二阶段为活化阶段。在高温下通入水蒸汽进行水煤气反应，利用水分子中的化合氧来氧化有机物和碳。在 700°C 以下水煤气反应很微弱， 750°C 时已较为明显， 800°C 以上则水煤气反应进行得较为激烈。

在外热式回转炉中进行活化煤的再生，试验中对达到吸附平衡以及一定吸附深度的活化煤的再生条件和活性恢复情况进行了考察。

1. 吸附平衡活化煤的再生性能考察

将达到吸附平衡的活化煤卸出，风干后，送入外热式回转炉进行再生，考察吸附活性恢复情况（表3）。

表3 吸附平衡时活化煤的再生条件考察

编 号	1	2	3	4	5	6	7
一、再生条件							
1.再生温度, °C	750	740	765	780	800	800	830
2.高温段时间, 分	17	20	22	40	20	40	30
3.水/煤	0.2	0.3	0.45	1.0	1.0	1.0	1.0
二、吸附剂性能测定							
1.碘值 废活化煤	349	331	344	354	348	369	364
再生活化煤	358	356	353	388	426	445	455
2.糖值 废活化煤	38.2	34.0	38.1	—	—	39.7	42.7
再生活化煤	37.8	34.0	40.4	—	—	45.6	47.0
3.水分 废活化煤	15.3	10.5	11.2	14.2	14.0	15.0	19.0
再生活化煤	0.90	2.00	1.02	0.02	0.05	0.22	2.10
4.灰分 废活化煤	38.9	33.1	28.2	21.9	22.9	20.9	26.8
再生活化煤	34.8	30.2	28.8	22.2	23.8	21.2	26.7
三、再生效果分析 (新活化煤碘值平均为494)							
1.再生前碘值下降值	145	163	150	140	146	125	130
2.再生后碘值恢复值	9	26	9	34	78	76	91
3.碘值恢复率, %	72.5	72.0	71.5	78.6	85.3	90.2	92.3

试验得出: 达到吸附平衡的活化煤的碘值为340~370毫克/克, 较新活化煤下降了125~150毫克/克。在再生温度740~760°C停留时间约20分钟, 水煤比小于0.5条件下进行再生, 活化煤的吸附活性恢复得不理想; 再生炭的碘值较废炭只升高10~25毫克/克。碘值的恢复率对新活化煤来说, 只有70%。适当提高再生温度, 增大水煤比, 继续试验得出: 当再生温度达到800~830°C时, 再生后活化煤的碘值较废活化煤可提高70~95毫克/克, 碘值的恢复率对于新活化煤来说可达90%以上。

总的来说,对于吸附平衡的活化煤,由于吸附深度较高,再生温度应不低于 800°C ,高温段的停留时间不少于30分,在这样的条件下进行再生,活化煤的吸附活性可以基本恢复。

2. 不同吸附深度活化煤的再生性能

活化煤吸附深度高时,单位重量活化煤的处理水量大,但再生温度需要高些。长岭炼油厂的再生设备,外热式回转炉的炉筒采用 1Cr18Ni9Ti 合金钢制作,再生温度由于材质限制不宜过高,再生温度希望不高于 750°C ,这样就需要通过试验来选择合适的吸附深度。

试验在小型吸附罐内进行,罐内装入50公斤的活化煤,按不同的通水比通过经砂滤后的生化曝气池出水。卸出不同吸附深度的活化煤,在中型外热式回转炉中再生。再生温度采用 750°C ,随着吸附深度的提高,再生活化煤的碘值恢复率下降。当通水比为 6~7 时吸附后活化煤的碘值下降75毫克/克,再生后活化煤的碘值恢复率可在95%以上。

从通水比和再生效果两方面综合考察,利用活化煤吸附净化砂滤后的生化曝气池出水,如再生温度采用 750°C ,通水比采用 6~7 较合适(表4)。

3. 活化煤和活性炭的再生效果比较

为了比较活化煤和8*活性炭的再生性能,接通水比为 6 米³/公斤,将砂滤后的生化曝气池出水通过吸附塔,将卸出废活化煤和废活性炭,在中型的回转炉内再生,比较其再生效果。

试验得出:在 750°C 下再生,活化煤和8*活性炭的碘值恢复率均可在95%以上。活化煤的磨损量为4.4~5.9%活性炭为1.8%,活化煤的磨损量约为活性炭的三倍。活化煤的

表 4 不同吸附深度活化煤的再生性能考察

试 验 编 号	1	2	3
通水比, 米 ³ /公斤	4.6	6.8	9.8
一、再生条件			
1. 再生温度, °C	750	750	750
2. 高温段时间, 分	60	60	60
3. 水/煤	1.0	1.0	1.0
二、吸附剂性能测定			
1. 碘值 废活化煤	455	420	390
再生活化煤	503	476	427
2. 糖值 废活化煤	52.5	—	49.3
再生活化煤	50.2	—	50.0
3. 水分 废活化煤	13.9	17.5	—
再生活化煤	1.3	0.2	—
4. 灰分 废活化煤	24.1	26.7	—
再生活化煤	22.3	27.6	26.5
三、再生效果分析 (新活化煤碘值平均为494毫克/克)			
1. 再生前 碘值下降值	39	74	104
2. 再生后 碘值恢复值	48	56	37
3. 碘值恢复率, %	102	96.0	86.4

烧失量为4.6~9.6%, 8*活性炭的烧失量为6.0%, 活化煤的烧失量稍高于8*活性炭。再生过程中活化煤的再生总损失量为9.0~14.1%, 8*活性炭的再生总损失量为7.8%。

对活化煤和8*活性炭进行了初步的技术经济对比(表5)。采用8*活性炭作炼油污水深度净化的吸附剂, 补充新炭的费用约为活化煤的2倍至3倍。由此得出采用活化煤作炼油污水深度净化的吸附剂, 吸附剂费用明显地低于8*活性炭。

表5 活化煤和8#活性炭的吸附剂补充量及费用对比

项 目	活 化 煤		8#活性炭
1. 通水比, 米 ³ /公斤	6.0	6.0	6.0
2. 吸附剂用量, 公斤/米 ³	0.167	0.167	0.167
3. 再生温度, °C	750	800	750
4. 高温段时间, 分	30	30	60
5. 碘值恢复率, %	97.8	109.0	96.0
6. 再生损失, %	9.0	14.1	7.8
7. 吸附剂补充量, 公斤/米 ³	0.0150	0.0224	0.0130
8. 吸附剂价格, 元/公斤	0.7	0.7	2.5
9. 补充吸附剂费用, 元/米 ³	0.0105	0.0157	0.0335

试 验 结 果

综合以上试验可得出。

1. 活化煤对炼油污水中的有机污染物有较好的吸附效果, 用以处理经砂滤的长岭炼油厂生化曝气池出水, 净化后水中油、酚、氰等主要指标都能达到地面水标准, 化学耗氧量(铬法) 平均低于 15 毫克/升。达到吸附平衡时每公斤活化煤可处理 12 米³污水。

2. 活化煤吸附对于长岭炼油厂浮选池出水(未混入含硫污水) 也有较好的净化效果。油、酚、氰等主要指标都能达到地面水标准。净化后水中化学耗氧量(铬法) 也可降至 15 毫克/升左右。每公斤活化煤达到吸附平衡时可处理近 10 米³污水。经吸附处理的浮选池出水呈乳白色, 有明显的硫磺气味, 出水中硫化氢往往高于进水, 其原因推测是由于水中缺氧, 致使厌氧菌繁殖, 使硫酸根还原为元素硫及硫化氢。

3. 吸附平衡的活化煤在再生温度 800°C 高温段停留时间30分的条件下再生, 碘值的恢复率, 对新活化煤可达90%以上。低吸附深度的活化煤(如通水比为 $6.0\text{米}^3/\text{公斤}$), 卸出的活化煤在 750°C 再生、吸附活性就可以基本恢复。

4. 将活化煤和8*活性炭相比较。活化煤的再生损失约为8*活性炭的1.3~1.8倍, 但8*活性炭的价格为活化煤的3.56倍。综合起来, 采用8*活性炭作炼油污水深度净化吸附剂, 补充吸附剂的费用为活化煤的2~3倍。由此得出活化煤可用作炼油污水深度净化用的廉价、易得和高效的吸附剂。