



抚顺石油研究所编

炼油厂污水的利用和处理

燃料化学工业出版社

炼油厂污水的利用和处理

抚顺石油研究所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书系炼油工业给排水基本知识读物。书中重点介绍了炼油厂污水的水源、特性和分类,并对各类污水的利用和治疗方法进行了较详细的叙述。对污水处理方法的基本原理、设备和技术经济作了相应的阐明。另外,根据国内外炼厂污水利用和处理的发展趋势对一些具有发展前途的新方法、新工艺、新材料和新流程也作了简要的介绍。对炼油厂和污水处理场产生的废渣的处理方法也进行了适当的讨论。

本书主要供从事有关环境保护和防止污染方面的工人、领导干部、工程技术人员阅读,也可供有关专业学校师生的参考。

炼油厂污水的利用和处理

抚顺石油研究所 编

*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$

印张 6 $\frac{1}{4}$

字数 138 千字

印数 1—5,900

1974年11月第1版

1974年11月第1次印刷

书号 15063·2106 (油-68) 定价 0.67 元

目 录

第一章 概述	1
第一节 大家动手和工业污水的危害作斗争	1
第二节 解决污水问题的主要原则	5
第三节 炼厂污水利用和处理的任务及发展方向	8
第二章 污水的来源及成分	11
第一节 炼厂的生产装置和排出的污水	11
第二节 炼厂污水的分类和性质	13
第三节 炼厂污水的特性指标	16
第三章 水体的污染、自净及其防护	20
第一节 水体的污染及自净	20
第二节 水体的防护	23
第四章 含油污水的利用和处理方法	27
第一节 隔油池	27
第二节 浮选	37
第三节 絮凝	44
第四节 过滤	54
第五章 含硫、氨、酚污水的利用和处理	60
第一节 水蒸汽汽提法	60
第二节 空气氧化法	64
第三节 含酚污水的利用和处理	70
第六章 生物氧化法	74
第一节 基本知识	74
第二节 生化处理构筑物	85

第七章 深度处理	120
第一节 活性炭吸附法	120
第二节 臭氧氧化法	136
第三节 反渗透法	139
第八章 酸渣、碱渣、污水处理场废渣的利用和处理	146
第一节 酸渣、碱渣	146
第二节 污水处理场废渣的利用和处理	150
第九章 炼厂污水处理流程的拟定	180
第一节 制定流程时的几点原则	180
第二节 国内外某些炼厂的污水处理流程	182

第一章 概 述

第一节 大家动手和工业污水的危害作斗争

从有人类以来，人的生活就离不开水，衣食住行都与它有关系。农作物要用水灌溉，食用的鱼虾在水里生长，衣服脏了要用水洗，淘米洗菜也离不开水。夏天，孩子们喜欢到海边或河里嬉戏，假如这些都是在脏水里进行，你会有什么感觉呢？你一定会觉得清洁卫生的水对人类的生活是十分需要的。

的确，水是人类生活与工农业生产所不可缺少的物质条件。

在成人身体内，所含的水分约占70%，人在一天中通过肾脏汗腺和呼吸道排出的水量约为4—5斤。与此同时，人又必须得到等量的水分补充，才能维持正常的生理机能。据估计：一个人如果绝食一个月或许不至死亡，但如果十二天不饮水，生命就不能延续。

水利是农业的命脉。“水”摆在农业八字宪法的首位，农作物的生长需要相当多的水去满足它。在一般情况下，水稻每茬每亩灌水600—1000米³，小麦每茬每亩灌水100—150米³，各种蔬菜每茬每亩灌水150—300米³。

工业生产亦需要水，据统计1970年美国全年用水量共8500亿吨，其中工业用水约占总用水量50%。有的国家比例更大，竟达80%左右。随着现代工业的迅速发展，工业用

水量激增。据估计，日本的工业用水量在 1971 年为 294 亿吨/年，而到 1985 年时将超过 1000 亿吨/年，几乎为 1971 年的四倍。

随着用水量迅速增加，产生了两个问题。第一个问题是：许多资本主义国家已经感到水源不足。第二个问题是：随着工业用水量激增，工业污水量也迅速增加。如不及时加以妥善处置，将使天然水体遭受严重污染，从而使水源将更显得不足了。

工业污水是怎样产生的呢？我们知道，在工业生产中大量使用新鲜水，而在生产过程中被消耗掉的水只占很少部分，绝大部分都将排回天然水体。由于在生产过程中，水和原料、半成品和成品直接或间接的不断接触，致使水中或多或少地会含有这些物质及其衍生物，而使水受到不同程度的污染，产生了工业污水。

由于工业污水排量很大，虽然其中有害物质含量并不太高，但其总排出量是很惊人的。如以一个每天排出污水量为 50000 米³ 的石油炼厂为例，若排出污水中油品的含量为 50 毫克/升，则这个炼厂一年就向天然水体倾泻了近 1000 吨油污。

从上例就可以看出，工业污水对人类环境的影响是十分严重的，应该引起足够的警惕。

目前，在资本主义国家，工业产生的大量污水，有毒气体及废渣严重地污染了大气、江河和海洋，给农业、渔业、人体健康带来很大危害。如美国，五十二条主要河流目前都已遭到不同程度的污染。美国报刊形容被污染的河流是“你要什么颜色就有什么颜色”。流贯美国大陆的密西西比河，现在已成为排污纳毒的水道，已脏得几乎不能在其中游泳

或捕鱼了。苏联的贝加尔湖是世界上最大的淡水湖之一，由于每年要排入 6000 万吨污水，使排放口附近的水生生物减少了 1/3 至 1/2。在日本出现了“水俣病”、“骨痛病”、“卡兴培克氏病”等种种“公害”病，严重威胁着人民的生命和健康，特别是石油污染造成水养事业的损失特别显著。例如 1967 年 1 月 27 日爱知县知多半岛两岸发生石油污染事件，一夜之间使海带、海苔养殖场损失达两亿日元。

石油污水为什么对天然水体产生如此强烈的污染呢？其原因是：

1. 污水的排放量大

一个生产装置比较完全的炼油厂，其用水量为加工原油的 30—50 倍。目前水的重复利用和循环使用指数不高，所以排水量是很大的。美国 1972 年初建成投产的樱桃角炼油厂，原油加工能力为 500 万吨/年，每天平均排污量为 14000 米³，即加工 1 吨原油约排出 0.9 吨污水。日本水道协会曾对日本国内各炼油厂进行过调查，发现只有 50% 的炼油厂达到每加工 1 吨原油排出少于 1 吨污水的水平。

2. 污染程度高

在石油污水中含有较多的有机物质，有时还伴随排出一些无机盐类、酸或碱，以及作催化剂用的重金属盐类。这些污水如不经妥善处置而任意排放，污水中的有毒物质如油、酚、氰化物、硫化物等就能毒害水体中的动植物，威胁人体健康。而另外一些有机物质如有机酸、醛、醇等会大量消耗水中溶存的氧气，破坏水体的自净过程，引起水体腐臭发黑，从而导至水生生物窒息死亡。有时，虽不会引起水生生物的急性中毒死亡，但也可能破坏鱼类的回游规律，或使在该水域生活的鱼类和藻类产生异味，而不能食用。

工业污水污染河流后，可以随着水的流向和地下水的渗透，把污染物扩散到一个很大的范围。

总之石油炼厂污水由于排出量大、有害物质种类较多、污染程度较高，造成对水体的危害十分严重，成为目前“产业公害”中最主要的污染源之一。

面临着“公害”的严重威胁和人民的强烈不满，资本主义国家对这些有害物质的回收和净化也不得不做一些工作，有的已在工业上采用。但由于社会制度的限制，消除“公害”的成效不大。这样便又产生一种“公害难免”的思潮，他们把产业“公害”称之为“前进中的阴影”，忧心忡忡地宣称：工业越发展，“公害”越严重。似乎工业的发展反带来了“人类灾难”，这个结论是非常荒唐可笑的。

伟大的革命导师列宁指出：“在现象和自在之物之间决没有而且也不可能有任何原则的差别。差别只存在于已经认识的东西和尚未认识的东西之间”。我们承认在消除产业“公害”这场斗争中，还有许多尚未认识的东西。但是，妥善而又彻底的处置产业“公害”的办法总是存在的。我国是一个伟大的社会主义国家，党和毛主席对防治环境污染工作历来十分重视。解放以来，在综合利用、治理公害、保护环境方面取得了不少成绩，积累了一些行之有效的方法和有益的经验。

当然我们的经验还是不足的，有些方法也有待进一步提高和完善。工业生产的发展给我们提出许多新的问题，需要我们继续加以解决，我们必须认真贯彻执行“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”这一防治环境污染的工作方针，一切从人民的利益出发，继续作战。

第二节 解决污水问题的主要原则

污水中含有各种有害物质，如不加以适当处置而任意排放，会形成严重的社会“公害”。但必须指出，这些物质大多数是工农业所需的原料和肥料，随水排放而流失，也是一种浪费。按照唯物辩证法的观点来看，世界上没有什么绝对的废物，只是它的利用途径暂时尚未被人们所发现，而一经认识之后，有害之物就能转化为有用之物。就是根据这个观点，我们把工厂排水称之为“污水”，而不称之为“废水”。作为污水处理的重要任务就是去揭示这些有害物质如何转化为有用物质。由于认识水平和客观条件的限制，这些有害物质在现阶段尚不能实现这种转化时，适当地加以处理，使有害物质无害化，便是污水处理的另一个重要任务。

概括起来，解决污水处理问题必须注意下述几个主要原则：

一、统筹安排，压缩排污量

压缩污水排放量是污水处理中最积极的措施之一。这样做不但减轻了污水处理设备的压力，而且节约用水，有利于水源的保护。

具体作法有：

1. 改革生产工艺。尽量采用不产生或少产生工业污水的工艺。在以水作为原料参加反应的情况下就尽可能用污水代替新鲜水。例如采用加氢裂化装置来代替催化裂化装置就有利于防止环境污染。因为在加氢裂化过程中，硫化氢和氨很易于作为副产品回收。又如为了防止铅对空气的污染而建成的烷基化、催化重整、异构化装置越来越多。在加工含硫原油的炼厂还发展了烷基化—硫酸联合装置，把石油产品加

氢脱硫精制时排出的硫化氢回收以后，加工成硫酸，作为烷基化装置的催化剂使用。这样既消除了硫化氢对空气的污染而变废为利，达到综合利用的目的。

2. 清浊分流、区别对待。一般来说受到严重污染的工业污水只占全厂排水的5—10%。清浊分流后有利于不同质的矛盾采用不同质的方法去解决，也便于选择回收利用和处理方法区别对待，对症下药。例如碱渣中硫化物大多以硫化钠的状态存在，可以采用通入烟道气的方法分别回收碳酸钠和硫磺。而塔顶酸性凝缩水中硫化物大多以硫化铵的状态存在，可以用蒸汽汽提法回收硫和氨。

清浊分流也可使回收的物质不致由于稀释而浓度过分降低，可以提高回收过程的经济效果。

3. 提高水的利用率，降低用水量，并作到一水多用（即重复使用）或回收利用（即循环使用）。加拿大1971年底投产的魁北克炼厂，年加工原油500万吨，而全厂污水排出量却少于130米³/时（相当于加工1吨原油排出污水0.23吨）。该厂的一个主要措施是采用空气冷却器来代替油-水热交换器，全厂90%冷却负荷由空冷器承担，水冷却器只占10%。有的炼厂采用表面冷凝器来代替大气冷凝器，或采用真空泵代替大气冷凝器和表面冷凝器，以消除这部分含油污水的产生。

重复使用可以减少新鲜水用量和污水排量。用于冷却低沸点油品的水可再次用来冷却高沸点油品。酸性凝缩水在回收其中硫化氢和氨后可用于原油脱水，焦炭塔冷却，或在烯烃裂解炉上用作低压蒸汽等。

4. 杜绝跑、冒、滴、漏，加强物料回收，降低污水中有害物质含量。

1) 泵体检修时，泵体内物料要进行收集并回收，不要任

意排到地面或冲入地沟。

2)各生产装置的取样口及阀门,泵体盘根有渗漏时应设置回收管线,将回收物料及时返回生产系统。

3)工厂内各试验室、化验室操作人员,不应将有害物质倒入污水系统,应设置回收容器分类回收,送回生产装置。不能返回生产装置的有害物质,应定期进行销毁。

4)每班定时检查冷却设施排水,发现污染及时进行检修。

5. 加强生产管理,节约生产用水。

1)按生产岗位实行定额用水,规定操作水温,加强控制,避免盲目增加用水,浪费资源。

2)在各车间给、排水管线及排放口安装水量自动记录仪,将生产用水列入原料消耗纳入经济核算。

3)加强新鲜水的合理利用,凡是能用循环水的就尽量不用新鲜水。

4)生产岗位在停运机泵时必须同时停水。

二、大搞综合利用,回收有用物质

经压缩排污量后,还是会排出一定量的污水,对这些污水应首先考虑回收利用其中有用物质。如碱渣可以考虑制备硫化钠、碳酸氢钠、环烷酸钠。酸渣可以考虑制取磷肥、硫酸亚铁等。催化裂化、焦化等二次加工与油品直接接触的凝缩水,其中含有相当量的酚类化合物,可以考虑用轻油萃取回收酚。

经处理后的污水,作为水源和肥源用来灌溉农作物,已有较成熟的使用经验。污水中悬浮物和油分经过较彻底的去除后,可以重新用于生产而少排放。

三、彻底处理,保护环境

工业污水经回收利用后,水中还残存一定量的未能回收

的物质，或因浓度过小尚不能有效地回收，或价值过小而不值得回收。对这些污水必须持严肃认真的态度，要有全局观点，进行彻底处理，使其不污染环境。

从目前的水平看，各种处理方法都远不是完美无缺的。每一种方法都有一定的适用范围和应用条件，单独一种处理方法很难完成污水处理的全部任务。因此必须依靠各种方法的相互配合、联合处理、发挥每一方法的特长，以达到基建投资低、运转费用少、处理效果好的目的。

在选择污水处理流程时，一定要反对贪大求洋。应该因地制宜，本着少花钱多办事的原则，充分考虑本厂污水的特点和当地对排水水质的要求，制订出各自的污水处理方案。

第三节 炼厂污水利用和处理的任務及发展方向

随着工业的迅速发展，工业用水水量不断增加，为了解决水源不足和防止水体被污染，应大力加强水的回收使用，使净化后的水返回生产。据报导美国钢铁工业用水1964年循环使用量达42%即208.3亿吨。1965年美国主要工业用水再循环使用比率（即每吨水重复使用的次数）为：

工业类别	汽车	机械	石油	造纸	钢铁	采煤	纺织
循环使用比率	2.62	5.5	7.62	3.02	1.60	14.91	1.3

日本工业用水回收使用量也逐步迅速增加。1966年回收使用量为2110万吨/日，占用水量的39.7%，1971年达到8044万吨/日。1966年日本主要工业用水回收使用百分率为：

工业类别	机械	石油采煤	造纸	钢铁	纤维	化学
回收使用率	33.4	40.0	25.3	63.2	4.0	53.5

由此可见大力加强工业污水的回收使用量，是防止环境污染和扩大水源的主要措施之一。

为了达到净化后的水回用于生产和不污染环境，必须大力加强和发展污水处理技术的研究。目前炼厂净化流程中各种净化设备如隔油、浮选、过滤和生化处理等构筑物都在不同程度上存在占地面积大、净化效率低和药剂用量大的缺点。因此今后水处理设备的发展趋势是向高效、低耗和占地面积小的方向发展。对隔油池来讲在相同的除油效果下停留时间越短越好。为了满足尽量少占农田面积和避免与农业争地的情况，近年来人们都致力于设计出占地面积小的隔油设备。根据沉淀理论分析开始有人设计双层、三层沉淀池，这样随着分层数目的不断增加，沉淀效率就会得到不断改善。这种思路发展到近年来就陆续出现了斜板分离技术（斜板、波纹板等型式的隔油池），使隔油时间由 1.5 小时缩短到 20 分钟。能隔除的石油颗粒大小由大于 150 微米增至能隔除大于 60 微米的油粒，从而大大的减少了隔油池的占地面积。在生化处理构筑物方面出现了高达 8—16 米的塔式生物滤池和高达 20 米的塔式活性污泥法曝气塔。由于水层的加深就大大地延长了空气、微生物与污水的接触时间，从而提高了氧的利用效率，减少了设备的占地面积，强化了生化过程。在絮凝剂方面由过去常用的硫酸铝、硫酸亚铁等发展到高分子有机絮凝剂和无机聚合物如聚氯化铝等高效、低耗絮凝剂。在吸附材质方面由过去的煤、木炭发展到活性炭。近年来更有采用炼厂产品制作捕油吸附剂以达到捕油效率高、使用寿命长、再生容易和成本低廉的特点。据报导采用此种捕油剂可将水中含油量降低到 1 毫克/升。因此如何研究和试制净化效率高、材料耗损和低廉价易得的水处理用新型絮凝剂、新

型吸附剂是当前水处理的重要任务之一。随着处理构筑物向高效率、高速度方向发展的同时，也应大力充实和加强各种检测仪表和自动控制装置。因为只有同时实现检测仪表和控制操作的高度自动化，这种新型设备才能真正的起到高效率和高速度的效果，才能在处理污水方面充分发挥它们的特点。

随着现代工业技术的高度发展，水处理方面的较新技术也发展很快。自五十年代以来，离子交换树脂法、电渗析法及反渗透等水处理技术得到相继发展。其中反渗透法是在近几年内才发展起来的一种膜法分离新技术。它主要通过一种半透性膜来起作用，其效能主要决定于膜的性能，例如1971年研制出一种芳香聚酰胺空心纤维素膜，它的出水量比尼龙空心纤维素膜高14倍，体积约为尼龙膜的1/20，操作压力由40公斤/厘米²降至28公斤/厘米²。随着反渗透膜的制备工艺不断更新，一些具有特殊用途的新型反渗透膜的研制成功，反渗透技术的应用范围也将逐渐扩大。现在已开始研究将反渗透技术应用于石油化工污水中有用物质的回收和油品的分离以及出水的回用。由于水处理新技术的迅速发展，将来就有可能大大的简化水处理流程，用较少的净化设备就可以达到多种净化目的。

解放后我国十分重视工业污水、有害气体和废渣对人类环境的污染问题。中央曾经作了一系列重要指示，为我们指出了明确的前进方向。因此如何因地制宜，就地取材，机动灵活地按情况的不同采用经济上合理、技术上可靠、行之有效的处理方法，以保护炼厂周围环境不受污染，是目前石油企业给排水工作人员的责任。

第二章 污水的来源及成分

第一节 炼厂的生产装置和排出的污水

目前炼厂的装置主要属于燃料型和燃料—润滑油型两种。其主要生产装置有常减压、催化裂化、延迟焦化、加氢精制、铂重整、分子筛脱蜡、再蒸馏、电精制、电脱盐、丙烷脱沥青、酮苯脱蜡、叠合等。主要产品有汽油、煤油、柴油、甲苯、二甲苯及石油焦、润滑油、沥青等。其污水的来源主要产生于沉降分离、脱盐脱水、冷凝、冷却等装置以及在洗涤石油产品过程中形成。其水质水量随原料的性质、炼制过程、设备情况和操作条件的不同，排出的生产污水性质亦各异，其主要影响因素有：

一、原油的性质

原油性质不同产生的污水水质相差极大，如加工高硫原油与加工低含硫原油所排出的污水其中油、硫、酚的含量约相差1—10倍以上。以燃料油几个装置的水质分析结果为例，大庆油（含硫0.1%）一次加工成品汽油，油水分离器排水含油量<30毫克/升，含硫量<20毫克/升，挥发酚<5毫克/升。加工含硫原油（含硫0.6%）成品汽油油水分离器排水含油量>200毫克/升，含硫量>200毫克/升，含酚量>40毫克/升。

二、生产工艺

生产工艺对污水水质影响很大，以某厂燃料油的几个装

置为例。炼大庆油一次加工装置排水，其中油、硫、酚含量都较少。而二次热加工装置焦化汽油油水分离器排水油含量约 100 毫克/升，硫含量约 3000 毫克/升，酚含量约 150 毫克/升。催化汽油油水分离器排水油含量约 400 毫克/升，硫含量约 200 毫克/升，酚含量约 500 毫克/升。铂重整油水分离器排水油含量约 30 毫克/升，硫含量高达 20000 毫克/升，氨氮含量也高达 8000 毫克/升。

三、工业用水的水质水量

给水中悬浮物及暂时硬度是造成冷却设备管壁结垢、堵塞和腐蚀的主要因素之一。冷却管壁结垢后传热效率大大降

表2—1 某炼厂加工含硫原油时部分生产装置污水水质水量分析

指 标	常减压 总排水	延迟焦化 总排水	电精制 总排水	再蒸馏 分离水	叠 合 水洗水	污水处理场 隔油池出水	全厂排洪沟 出水
水量 吨/时	133	23	167	1.8	—	300	—
pH值	10.9	9.5	10	>10	7.5	—	—
悬浮物 毫克/升	—	230	—	142	138	110	226
氨氮 毫克/升	—	831	—	10.2	21	33.7	1.1
硫化物 毫克/升	46.4	1760	185	713	335	41.2	6.7
油 毫克/升	827	92	13200	1020	140	114	58.4
环烷酸 毫克/升	—	—	—	—	—	—	—
挥发酚 毫克/升	30.7	623	3320	—	2.1	36.1	30.5
化学耗氧量 毫克/升	—	—	—	16100	560	700	—
生化需氧量 毫克/升	—	—	—	—	219	187	—
可溴化物 毫克/升	—	1930	—	2220	817	247	53.7
装置处理量	2000 吨/日	800吨/日	—	530 吨/日	3—4 米 ³ /时	—	—