

国外石油化工三废

3. 废水处理

上海科学技术情报研究所

81.7
348
:3

前 言

石油化学工业是五十年代迅速发展起来的新兴化学工业，其发展速度大大超过了工业平均发展的速度，在国民经济中占有十分重要的地位。但是该工业排出的大量废水、废气、废渣的污染日趋严重，已成为资本主义国家难以摆脱的公害问题。近年来，尽管他们在分析、测试、处理方面采取了一些技术措施，但由于资本家追逐高额利润和生产的严重无政府状态，他们“大利大干、小利小干、无利不干”，故不可能根本解决这个社会公害。

我国也正在大力发展石油化学工业，一批批石油化工装置正在陆续兴建。对于国外发展石油化工的教训必须引以为戒，为全国人民着想，为子孙后代造福。为了配合我国石油化工的迅速发展，遵循毛主席关于“一切从人民的利益出发”、“洋为中用”的教导，我们与市化工局一起，组织了上海试剂一厂、燎原化工厂、上海市政设计院、上海化工学院、上海化工专科学校和染化十厂等单位的同志，在上海图书馆的热情支持下，查阅了近五年来的有关文献，汇集了国外石油化工三废的文摘近一千条，并在此基础上，编译了“国外石油化工三废”一书。全书共分四册：1. 综述；2. 废气、废渣处理；3. 废水处理；4. 分析测试技术。以供从事石油化工战线和给排水系统的同志们参考。在编写第二、第三分册时，还得到上海第一医学院卫生系主动提供的废气、废水的标准资料，在此表示感谢。由于我们的水平有限，错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

一九七三年十二月

国外石油化工三废

3. 废水处理

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 5 字数: 126,000

1974年4月第1版 1974年4月第1次印刷

印数: 1—7,000

代号: 151634·168 定价: 0.60元

(只限国内发行)

目 录

一、石油化工废水的特征	(1)
(一)废水的特性	(1)
(二)废水的来源和性质	(1)
(三)废水的采样和测定	(3)
二、废水的回收、利用和处理	(6)
(一)废水中污染物的减少	(6)
(二)副产品回收	(6)
(三)水的回收利用	(6)
(四)废水灌溉	(7)
(五)废水的处理和处置	(8)
三、废水的物理处理	(12)
(一)水质、水量的均衡	(12)
(二)筛选和沉砂	(12)
(三)沉淀	(12)
(四)除油	(13)
(五)过滤	(16)
(六)活性炭吸附	(17)
(七)反渗透	(19)
(八)溶剂萃取	(21)
(九)汽提	(22)
四、废水的化学处理	(23)
(一)pH调整	(23)
(二)混凝沉淀	(23)
(三)化学氧化	(26)
(四)电解	(29)
(五)离子交换	(30)
五、废水的生物处理	(31)
(一)生物处理	(31)
(二)活性污泥法	(34)
(三)延时曝气	(38)
(四)滴滤池	(40)
(五)嫌气处理	(40)
六、废水的最后处置	(42)
(一)排入水体	(42)

(二)用深井注入地下·····	(43)
(三)燃烧·····	(44)
(四)其他处置方法·····	(44)
七、几种石油化工废水的处理·····	(45)
(一)裂化冷凝水·····	(45)
(二)含碱废水·····	(49)
(三)乙烯废水·····	(50)
(四)胶乳废水·····	(51)
(五)丙烯腈废水·····	(52)
(六)含酚废水·····	(55)
(七)合成洗涤剂废水·····	(57)
(八)含有金属盐的废水·····	(59)
(九)其他石油化工废水的处理·····	(60)
八、石油化工废水的混合处理·····	(63)
(一)废水的混合处理·····	(63)
(二)实例·····	(63)
九、附表·····	(66)
(一)卫生生活用的地面水中有害物质最高允许浓度·····	(66)
(二)美国对排入地下的水控制指标·····	(72)
(三)世界卫生组织制定饮用水中各种物质的最大允许浓度·····	(73)
(四)污水进行生物处理的有害物质最大允许浓度·····	(73)
(五)工业废水中有毒物质 24 小时鱼类致死的浓度(日本)·····	(74)
(六)各种化合物对鱼的着臭临界度·····	(74)

一、石油化工废水的特征

(一) 废水的特性

石油化工废水是由石脑油分解工程及其分解所得的乙烯、丙烯、丁烯及芳香族烃等为主要原料制造石油二次制品时所排出的废水。由于石油化工产品极多,各工厂、各工序所排放的废水组成也各不相同,所以要精确表达废水的数量和水质是相当困难的。但石油化工废水也有基本的共同特性^[1, 2]:

(1) 水量大,水质变化多。国外年产乙烯及其衍生物 35 万吨的工厂,废水量为每天 16,400 米³,废水的生物需氧量 (BOD) 为每天 22.5 吨^[3];一个年产烃基化学产品 136 万吨的工厂,其废水量为每天 27,360 米³^[4]。

(2) 废水中悬浮物质少,水溶性和挥发性物质多,且含有以硫化氢为主的还原性物质及不饱和化合物。

(3) 废水浓度一般较高, BOD 可能大于几千,常含有对生物有毒的有机化合物。

(4) 多为营养成分不均衡的废水。

(5) 多为 pH 值偏高或偏低的废水。

(6) 多数含有油份 (大多为水溶性油份)。

(7) 水温较高,即使在冬天废水温度也在 20°C 以上。

(二) 废水的来源和性质^[5]

近年来,国外有些研究者对石油化工的污水来源及性质,从不同的角度作了报道。下列各表介绍石油化工主要污染物的来源与性质。

W. L. Ruggles 曾将石油化工污水系统的来源作如下的分类。

1. 制品的漏泄 由于事故及回收不充

分而发生的污染物、来自装置结构上的漏泄等。这些漏泄都与生产效率有密切的关系。

2. 副产品等 副产品、副反应生成物、不完全反应生成物等,可加以回收,否则就成为废物。

3. 非烷烃类 这类又可进一步划分为:生产过程污水所含的污染物和非生产过程污水所含的污染物。

(1) 生产过程污水所含的污染物:

1) 气体类: CO₂、CO、H₂S、NH₃、N₂、H₂

2) 硫酸、硫醇等

3) 酸或酸性污泥

4) 铁、镍、铬等金属化合物(催化剂)

用的油和油脂

表 1 石油化工污水来源及性质

操 作	来 源	典 型 污 染 物
工艺设备	蒸馏、裂化、炼焦过程的塔顶馏出水	低分子量烃类、焦炭、胶、有机酸皂类、盐类、酚类、和酚盐类、氰化物、氨
	烷化和聚合过程	酸性淤渣、废酸、废碱、油份、铁矾土和催化剂粉末、腐蚀生成物、硫化氢
	加氢脱硫和重整过程	硫化氢和各种气体(氢)、焦炭、胶、催化剂粉末
特殊合成法	指定化合物的特殊工艺过程	丙烯腈、聚丙烯腈,丙烯酸、丙烯醛、乙醛、乙腈、氰化氢等
特殊精制操作	脱硫、汽提、过滤	硫化氢、硫醇、胺类、磺酸盐类、酸类、碱类、各种氮和硫化合物、氨、氰化物、糖醛、无机盐类及氧化物悬浮体

表2 某些化学制品的污水性质

制 品	流 量 (加仑/吨制品)	BOD (毫克/升)	COD (毫克/升)	其 它 性 质
1. 起始石油化工产品				
乙烯	50~1,500	100~1,000	500~3,000	酚、pH、油份
丙烯	100~2,000	100~1,000	500~3,000	酚、pH
2. 基本中间体				
甲苯	300~3,000	300~2,500	1,000~5,000	
二甲苯	200~3,000	500~4,000	1,000~8,000	
氨	300~3,000	25~100	50~250	油份、氨
甲醇	300~3,000	300~1,000	500~2,000	油份
乙醇	300~4,000	300~3,000	1,000~4,000	油份、悬浮物
丁醇	200~2,000	500~4,000	1,000~8,000	重金属
乙苯	300~3,000	500~3,000	1,000~7,000	重金属
氯代烷烃	50~1,000	50~150	100~500	pH、油份、悬浮物
3. 重要中间体				
苯酚、异丙苯	500~2,500	1,200~10,000	2,000~15,000	酚、悬浮物
丙酮	500~1,500	1,000~5,000	2,000~10,000	
甘油、乙二醇	1,000~5,000	500~3,500	1,000~7,000	
尿素	100~2,000	80~500	100~600	
醋酐	1,000~8,000	300~5,000	500~8,000	pH
对苯二酸	1,000~3,000	1,000~3,000	2,000~4,000	重金属
丙烯酸酯	1,000~3,000	500~5,000	2,000~15,000	悬浮物、有色氰化物
丙烯腈	1,000~10,000	200~700	500~1,500	氰化物、pH
丁二烯	100~2,000	25~200	100~400	油份、悬浮物
苯乙烯	1,000~10,000	300~3,000	1,000~6,000	
氯乙烯	10~200	200~2,000	500~5,000	
4. 基本聚合物				
聚乙烯	400~1,600		200~4,000	悬浮物
聚丙烯	400~1,600		200~4,000	
聚苯乙烯	500~1,000		1,000~3,000	悬浮物
聚氯乙烯	1,500~3,000	50~500	1,000~2,000	
醋酸纤维素	10~200	500~2,000	1,000~5,000	
丁基橡胶	2,000~6,000	800~2,000	2,500~5,000	
5. 染料和涂料	50,000~250,000	200~400	500~2,000	重金属、有色悬浮物、pH
6. 其他有机化合物				
异氰酸盐	5,000~10,000	1,000~2,500	4,000~8,000	氮
苯基甘氨酸	5,000~10,000	1,000~2,500	4,000~8,000	酚
对硫磷	3,000~8,000	1,500~3,500	3,000~6,000	悬浮物、pH
磷酸三丁酯	1,000~4,000	500~2,000	1,000~3,000	磷

注：“油份”系指溶于正己烷的可溶物质，如动物性、植物性、矿物性的油脂和皂类

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 5) 助滤剂 | 2) 冷却水排放水的铬酸钙、磷酸盐、农药、杀藻剂 |
| 6) 溶剂、吸收剂——糠醛、酚、乙醇胺等 | |
| 7) 废石灰 | 3) 水处理装置排放水的钙、镁、磷酸盐等 |
| (2) 非生产过程污水所含的污染物: | |
| 1) 锅炉冷凝水中的磷酸盐、木质素等 | 4) 机械装置的润滑、冷却及其他用途所 |

- 5) 生活污水所含的污染物
- 6) 雨水所含的污染物
- 7) 各种废弃物、包装用材料

(三) 废水的采样和测定^[5]

在拟订废水处理设备的计划时, 为了确

表 3 石油化工某些生产过程所产生的污水

生产过程	可能产生的废水	生产过程	可能产生的废水
以氧化物合成制取醛类与醇类的过程	原料醇类混合物分馏废液中, 含有一些可溶性烃和微量的醛类	烃类、氧化生成醛类和丁二烯	有机酸、甲醛、丙酮、甲醇、乙醛、高级醇类
从天然气和氨制取氢氰酸	氢氰酸的蒸汽提馏所发生的污水中, 含有一些氢氰酸和可溶性未反应烃	以乙烷和丁烯制造丁烯和丁二烯	含有可溶性烃类的小量污水
甲烷和乙烯的氯化烃	含油污水	催化剂反应生成芳族化合物	含有催化剂、芳族烃, 硫化氢和氨的冷凝水
烃类裂解生成乙炔	含有可溶性烃的污水	锅炉水处理和防腐蚀处理	碱性污水, 石灰、着色物质
热裂解生成乙烯和丙烯	含有可溶性烃的污水	氨的制造	碱性污水
聚合和烷化过程	污水含有苛性碱, 包括苯衍生物的烃类、磷酸和类如氯化铝的催化剂	通过催化剂作用的氮素转化	碱性污水
从烯烃出发经过硫酸酯水解合成醇类	含有硫酸钠、聚合烃、醇的大量污水	裂解	酸性污水
乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、乙二醇	含有氯化钙、石灰、聚合烃类、环氧乙烷、二氯乙醇等的大量污水	中间体的蒸馏	酸性污水
醇类脱氧反应生成丙酮和丁酮	含有聚合烃类、氯代烃类、甘油、氯化钠的蒸馏废液	特殊生产过程	BOD 与 COD 数值高的污水
		石脑油处理酸回收	毒性强的污水、着色, pH
		清洗物	着色水、BOD 毒性, 含有固体物质的污水

表 4 石油化工废水的分析例—^[2]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
废水来源	石脑油裂解	环氧丙烷	丙烯腈	合成橡胶	邻苯二甲酸	甘油	乙醛	甲醇, 甲醛	ABS 树脂	聚乙烯
外观	中等混浊微褐色	灰褐色浓浊	浓褐色	淡黄色微浊	淡褐色微浊	淡黄色微浊	黄褐色	黄褐色	微黄色白浊	无色透明
pH	8.5	8.5	6.5	5.2	6.0	10.3	5.7	4.5	3.6	2.9
BOD ₅ (毫克/升)	574	150,000	644	87	2,230	1,300	2,670	1,150	3,170	1,310
COD _{Mn} (毫克/升)	716	93,000	880	65	1,720	1,150	518	880	1,840	815
COD _{Cr} (毫克/升)	2,730	303,000	2,550	184	3,330	2,750	5,950	1,700	5,450	1,460
悬浮物(毫克/升)	16	痕迹	痕迹	96	22	82	痕迹	347	494	30
油份(毫克/升)		痕迹								痕迹
备注	硫化氢臭气总氮312 酚2.4	含氯化物	CN13.1 氮857	总氮 19	酚 5.7	Cl ⁻ 14,900			总氮680 PO ₄ ⁻ 43.4	硫化物 37.1

表5 石油化工废水分析例二

	1	2	3	4	5	6	7	8
废水来源	石脑油裂解	丙烯腈	丙烯腈	邻苯二酸	合成橡胶	全工场废水	全工场废水	全工场废水
外观	微油刺激臭	浓褐色	褐色透明	褐色浓油	黄白色中油	微油	微白油	微白油
pH	6.8	10.5	4.7	7.3	9.0	7.6	2.5	5.4
BOD ₅ (毫克/升)	30.3	1310	3,540	3,080	93	254	96	524
COD _{Mn} (毫克/升)	125	854	20,700	560	230	152	252	316
COD _{Cr} (毫克/升)	478	2,440	34,200	5,960			570	
悬浮物 (毫克/升)			10,090	613	39.6		36	
油份 (毫克/升)	5.0				15.6	5.1	66.5	
备注	总N14.0	总N 458 NH ₃ -N333 碱处理	CN 936 NH ₃ -N 16,500		含磷酸离子	酚7~8		酚 97.5 Cl相当多

表6 各种有机化合物的BOD^[4]

有机化合物	浓度 (毫克/升)	BOD (克/克)	培养时间 (天)	有机化合物	浓度 (毫克/升)	BOD (克/克)	培养时间 (天)
葡萄糖	—	0.35~0.74	5	二乙基酮	—	1.00	10
甲酸	—	0.02~0.27	5	甲基异丁基酮	—	0.12~2.14	5
乙酸	—	0.34~0.88	5	甲基苯基酮	—	0.52	5
丙酸	2	0.36~0.84	5	苯胺	—	1.47~2.26	5
丁酸	2	0.34~0.89	5	丙烯腈	—	0.70	10
苯(甲)酸	1	1.34~1.04	5	醋酸乙脂	—	0.66~1.13	5
甲醇	1~10	0.76~1.12	5	醋酸丁脂	—	0.15~0.52	5
乙醇	—	0.93~1.67	5	乙醚	—	0.03	5
正丙醇	—	0.47~1.50	5	二乙醚	—	0	10
甘油	—	0.65~0.98	5	乙二醇乙醚	5~10	1.58	5
正丁醇	1~5	1.10~1.92	5	聚乙二醇	—	0.08~0.30	10
乙二醇	—	0.16~0.49	5	汽油	2.5~5	0.078	5
二甘醇	—	0.02	5	煤油	1~15	0.53	5
三甘醇	—	0.50	10	苯	—	0~1.20	10~5
多甘醇	—	0.08~0.30	5	甲苯	—	0	5
甲醛	—	0.33~1.06	5	二甲苯	—	0	5
乙醛	—	1.27	5	苯酚	—	1.40~1.78	5
丁醛	—	1.06	5	苯酚	1,000	2.0	5
缩醛醇	—	0.90	10	苯酚	1,000	0.05	5
巴豆醛	—	1.30	10	苯酚	500	0.54	4
丙酮	—	0.54~1.39	5	苯酚	500	1.84	4
甲基乙基酮	—	2.14	5				

定排水管路和废水处理设备的预期规模,对于废水水量和水质的测定是十分必要的。这就需要把废水系统划分为需要处理的水流和不需要处理的水流,并考虑如何压缩需要处理水量的措施。同时还应考虑废水处理前的预处理和回收有用物质。

一般说,根据工厂所排放的流出成份来推算工厂排水水质,是能够决定排水管路和废水处理设备的大概规模的。但是,在石油化工厂的实际运转中,往往水量和水质的时间性变动很大,所以要确定合理的处理计划,有必要进行周密的调查研究。对现有工厂来说,要密切注意已排出废水的采样;新工厂正处在设计阶段的,要把从实验工厂和同类工厂采来的水样、或实验室制备的水样,混和起来,以此水样进行处理实验和分析,借以取得供设计使用的数据。

如果采样有失误,只把一些特定东西采取到了,这样所提供的数据对设计工作会造成相当大的混乱。特别是石油化工废水,由于挥发性物质和后期反应物质比较多,时间性变化特别大,如在处理实验前,放置时间过长,容易变质,不能真实反映情况。因此,最好在采样时认真记录采样时间和水量变动的因素,而采集来的水样,应在短时间内提交有关部门进行分析和处理实验。

把十分细心采来的或混和起来的水样,按照每条排水管路和每个排水系统的水量比例,混和起来,制备原水试样。对于这种原水试样,应作为废水处理的对象来进行水质分析。其主要分析项目有: pH 值、悬浮物(ss)、生物需氧量(BOD)、化学耗氧量(COD)、正己烷可溶性成份(油份)、外观、溶解性残渣、总氮含量、总磷含量等。此外,对于活性污泥所促成的有机物分解起阻碍作用的成份,当作单质成份加以分析。根据水质分析,就能掌握废水的基本性质,设想出废水处理的方式,拟订处理流程。

生物需氧量的测定,在实验室内往往难

以得到重现性,特别是对于复杂的石油化工废水和炼油废水,易受下列因素的影响:(1)菌种:如以对废水尚未驯化的微生物为菌种则会得出错误的 BOD 值,所以一开始要用稀释的废水使微生物充分驯化后再把它作为菌种;(2)温度和 pH 值:在进行 BOD 试验时,温度控制在 20°C 为准,废水的 pH 值最好控制在 $6.5\sim 8.3$;(3)毒性:由于废水中的有毒物质,会使菌种的活性受到阻碍,如把样品进行稀释,这样 BOD 就会增加,所以在有毒性物质时,应把毒物除去,或把废水稀释到使 BOD 固定不变;(4)培养时间:完全氧化所需时间的长短取决于废水成份中生物学上可能氧化的物质的多少以及微生物活性的强弱,通常培养时间是五天;(5)硝化:要测定废水中烃类的需氧量,必须添加硝化抑制剂以缓和硝化作用,或从总需氧量中减去硝化所造成的需氧量以求得之。

化学耗氧量是指废水中有机物和无机物的需氧量,很多能被重铬酸盐氧化的有机化合物在生物学上不能氧化,它也受到许多因素的影响:(1)由于硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、亚铁盐等无机物会被重铬酸盐氧化,所以用化学耗氧量来计算废水中有机化合物时,这些物质的存在会引起数据的错误;(2)如有氯化物存在,它就会被重铬酸盐氧化,使 COD 产生错误的高值,所以进行 COD 分析时必须除去氯化物^[19]。

废水的极限 BOD 一般是接近 COD 的,如果 BOD:COD 在 0.7 以上,则废水中的有机物大部分可用生物处理使之分解^[2],但是当废水的 BOD:COD 在 $0.3\sim 0.5$ 以下时,则能否用生物处理就成为一个疑问,这一点已在实验规模用生物学方法处理炼油废水和化工废水时得到证实。为了决定最佳负荷和最佳稀释比,应把代表性的废水连续送进生物处理反应槽进行实验,观察了流入水的 BOD 与 COD 之间的关系,以及 BOD 的去除率达到 90% 以上时的有机物负荷^[19]。

二、废水的回收、利用和处理

(一) 废水中污染物的减少^[6]

为了减少石油化工废水中物料的流失,并减少处理的负荷,石油化工厂应首先考虑减少有机物进入废水的可能性,主要有下列方法:

- (1) 回流或重复使用废水;
- (2) 采用不产生废水的油或化学品进行冷却;
- (3) 使用不产生废水的方法代替产生废水的方法;
- (4) 使用空气冷却或者冷却塔代替非循环冷却;
- (5) 在制造过程中,在形成废水以前减少废物;
- (6) 废水流出厂以前,从废水中减少化学品数量。

操作人员要广泛应用仪器,警报器和控制器防止物料进入废水是非常重要的。要有足够的设备防止化学品和废水未经控制就泄漏到排水管道和水体。有时采用一个能容纳几天水量的废水池塘或湖泊,在废水排入水体前能暂时阻留。

(二) 副产品回收^[7]

从废水中回收副产品,不但可以增加有用物资,而且可以减少废水的处理成本,不用或少用经费达到不同程度减少废水的污染。从废水中回收副产品要与水的重复使用和废水处理结合起来,废水中的污染减少了,用水量也可降低。要根据废水处理和预处理的方法(如蒸馏、酸性冷凝水的汽提、废水水量和浓度的均衡)来分别收集废水,这样既便于回收副产品,又减少废水的负荷。处理水可用

于冷却系统的给水、降低产品用水单耗和废水处理的数量。石油炼油厂和石油化工厂的回收方法和产品有:

- 蒸 馏: 从乙烯的热裂解生产中回收氯化烃、烯;
- 结 晶: 从苯中分离二甲苯;
- 离子交换: 回收氨基酸;
- 氧 化: 用过的苛性钠再生;
- 溶剂萃取: 从炼油废水中回收酚。

从石油中可以制造单细胞蛋白质,用作动物和人类的补充食物,但在作为商品生产以前,还需降低成本和改善滋味、颜色、美观,并证明与健康无碍。

含碱废水中再生苛性钠的方法,有蒸汽水解法、电解再生法、空气再生法、使用消石灰的方法等,根据水体排放标准,可选择最经济合理的方法^[6]。

(三) 水的回收利用^[8]

无论从本厂或者从市政污水处理厂回收工业废水,已经不是在试验阶段了,而是一个有成就的事实。早在1955年,已经有介绍工业废水用于冷却、锅炉补给和其他工艺过程的报道。近年来,除上述用途以外,甚至发展为地区的水源。1958年日本工业用水每天为2,390万米³,主要取自地下水和地面水,到1969年发展为每天7,440万米³,其中回收水占48%,各种水源的相对价格见表7所示。

表7 1969日本工业用水的来源及价格^[9]

种 类	地面水	地下水	工业用水	上水道	回收水
价格 日元/米 ³	2.16	2.56	4.34	34.91	3.00

工业废水的处置,有很多不同的方法,包

括处理和排放、用深井注入地下等，而考虑水的回收主要有四个理由：(1)节约用水，尤其在缺水地区更是重要；(2)废水回收，可避免地面水或地下水的污染；(3)水的回收和重复使用，可以减少水费支出或者节约工业用水的处理费用。如锅炉冷凝水的回收和冷却系统中冷却水的重复使用，就可以节省很多的水处理费用，并可防止锅炉或冷却塔中的结垢、腐蚀和生物学上的问题；(4)减少腐蚀。

水的回收和重复使用，应根据不同用途，对废水作不同的处理，见表 8。

美国加利福尼亚州南塔和有一个大型的比较完整的水回收工厂，把污水生产成饮用水。每月制水 5,390~6,900 万加仑（每天 6,800~8,700 米³），相当于 3 万人的生活用水。在处理过程中该厂采用石灰作为去除无机化合物的混凝剂。用石灰除磷后的沉渣与污水的污泥一同燃烧，灰中的磷有肥料价值。通过化学污泥的燃烧，石灰能回收再用。用汽提塔从污水中去除氨氮，用粒状活性炭去除味、嗅、色、微量有机物和无机物（包括农药、氯化烃）和洗涤剂。活性炭能大量再生，重复使用 20 次以上^[10]。

1968 年美国对 94 个石油炼油厂进行调查，这些厂每天加工石油 634.6 万桶，为全国加工石油数量的 61%，其不同类型工厂的水重复使用情况见表 9。

在用水中，重复用水约占 80%。在重复用水和节约用水中，90% 通过冷却塔，8% 改用空气冷却^[11]。

(四) 废水灌溉^[13]

国外报道了用含有酚和洗涤剂等的废水灌溉水栽作物的情况。当酚的浓度高达 100 毫克/升时，对蕃茄生长无有害影响，当酚的浓度为 250 毫克/升时，果实生长减少，并影响滋味。当废水中的洗涤剂含量稳定，浓度高达 500 毫克/升，或者高峰浓度达到 5,000 毫克/升时，对蕃茄质量没有影响。烷基磺酸盐洗涤剂浓度为 500 毫克/升时，不影响蕃茄产量，而烷基苯磺酸盐洗涤剂的浓度到 100 毫克/升时，已造成产量的稍微下降^[12]。

废水灌溉与清水灌溉一样，要研究水、土壤与植物之间的关系。废水灌溉不能无限制应用，要从水的平衡、处理的经济以及废水的各种处置方式进行平衡，要全面考虑卫生、美

表 8 废水回收利用需要的处理

用 途	一次处理	二次处理	混凝沉淀	过 滤	加 氯	硅藻土过滤	软 化
城 市 用 水	+	+	+	+	+	*	*
灌 溉	+	*	-	-	+	-	-
工 业	+	+	*	*	+	*	*
休 养	+	+	+	+	+	-	-
煤和野生生物的浇水	+	+	-	-	+	-	-
鱼和水生生物的繁殖	+	-	-	-	-	-	-

注：+ 一般需要；- 一般不需要；* 可要可不要，决定于原废水的性质和使用的情况

表 9 美国 94 个炼油厂重复用水情况

类 型	原水用量(平均每桶原油用水的桶数)	重复用水量(平均每桶原油用水的桶数)
蒸去轻油	8.41	9.53
蒸去轻油和裂化	9.43	29.76
蒸去轻油、裂化和石油化工	5.11	46.06
蒸去轻油、裂化和润滑油	11.78	32.21
蒸去轻油、裂化、润滑油和石油化工	9.34	51.52
总平均	9.42	35.55

观、经济和控制使用水的实际因素。

废水中有些成份如超过界限浓度，将对某些植物产生不良影响，含盐量、硼、锂和钠是灌溉水中需特殊考虑的指标。表 10 列出灌溉水中各种成份的有害程度。

废水灌溉的对象有两类：

(1) 观赏园艺 如在球场、公园、公路、

表 10 废水灌溉的有毒成分及毒性程度

成分	饮用水水质标准最大要求限度(毫克/升)	灌溉水毒性程度
ABS	0.5	未分类 (大概为微毒或不毒)
砷	0.01	极毒
氯化物	250	微毒 ^a
铜	1	极毒 ^b
氯仿	0.2	未分类 (大概为中等或微毒)
氰化物	0.01	未分类
氟化物		中等
铁	0.3	微毒 ^b
锰	0.05	极毒 ^b
硝酸盐 ^c	45	微毒到不毒 ^d
酚	0.001	未分类
硫酸盐	250	微毒或不毒
溶解固体	500	微毒或不毒
锌	5	中等
锂		极毒
	最大容许限度(毫克/升)	
砷	0.5	极毒
钡	1	微毒 ^a
镉	0.01	微毒 ^b
铬	0.05	中等 ^b
氰化物	0.02	未分类
氟化物	0.6~1.7	中等
铅	0.05	微毒 ^b
硒	0.01	中等 ^f
银	0.05	未分类

注 极毒,容许<2毫克/升;中等,容许2~25毫克/升;微毒,容许25~250毫克/升;不毒,容许>250毫克/升

- a. 对有些植物有毒
- b. 碱性时毒性少
- c. 饮用水标准说明,已知水中硝酸盐超过表列浓度的地区,公共机关应对婴儿喂食可能的危险进行警告
- d. 对植物有益
- e. 与硫酸盐生成沉淀
- f. 对植物、动物有毒

绿化带中的草地、草皮、灌木、树、花等;

(2) 作物农业 如有些草皮、植物、灌木、树和粮食、动物饲料等。

废水对灌溉的适应性,应以灌溉的对象为主,结合土壤的物理、化学性质及水管理实践作出决定。

废水灌溉要掌握四个指标:

(1) 溶解固体总浓度(TDS) 最大不超过3,200毫克/升。

(2) 钠吸收率(SAR) 灌溉水中的钠被吸收和固定在土壤颗粒的表面,当钠超过土壤中总的有交换能力离子的10~15%,很多土壤产生这样的现象,即在润湿时富塑性而粘,渗透空气或水很慢,当土壤干燥时收缩开裂,形成硬土块,难于下种。钠吸收率

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}}$$

(离子浓度单位为每升毫克当量)能用以估计土与水平衡后土壤中有交换能力的钠的百分比(ESP)。灌溉水的SAR不应超过8~10。

(3) 灌溉水中重碳酸盐浓度 当灌溉水在土壤中饱和以后,灌溉水中的重碳酸盐和钙离子生成CaCO₃沉淀,而钠仍在溶液中,结果使SAR增加,产生了钠的问题,这可用补充土壤来克服。

(4) 硼及其他有害物质的浓度 为了保护健康,生活污水灌溉农田,一般需要处理。只经过一级处理与不消毒的废水,规定用于苗圃、棉花和大田作物,如谷、稻、苜蓿、甜菜和饲料,不能用于任何生长中的蔬菜,或者生长缓慢、在一定季节内可能与地接触的水果。但对于氧化良好、不腐化、很好消毒、过滤的废水不受这个限制。

(五) 废水的处理和处置^[6]

石油化工废水的处理方法有物理、化学和生物处理等方法。

物理处理法有水质均衡、筛选、沉砂、沉淀、除油、过滤、吸附、反渗透、萃取、汽提等。沉淀和除油是最常用的处理方法，但沉淀的处理效果有限，一般还要依靠其他处理方法。对于不溶于水而溶于油的馏份，常用油分离器进行有效处理。汽提也是广泛应用的石油化工废水处理方法，它可用蒸汽或可燃气体，去除废水中的酚、硫醇、硫化氢和其他化合物。汽提产生的废气要进行燃烧，以防止大气污染。废水中很多化合物能用吸附或萃取法去除，例如：酚和腈能被活性炭吸附。酚能用异丙醚或其他溶剂有效地萃取。

化学处理方法有 pH 调整、混凝沉淀、化学氧化、电解等。

生物处理有活性污泥法（一般曝气和延时曝气）、生物过滤和嫌气处理。活性污泥法的处理效果好、占地小，是最常用的处理方法。延时曝气活性污泥法，常用的是湖泊池塘，它可使石油化工废水在湖内生物处理到稳定，但主要缺点是用地大。生物过滤常用的是滴滤池、氧化塔，它比活性污泥法经济。

废水的最后处置最值得注意的是废物利用和灌溉。排入水体和用深井注入地下也是较常用的方法。排入水体，适用于含有相当数量有毒物质的废水，常常要求水体具有大量的稀释水，或者废水先进行必要的处理。稀释要进行控制，保证水生生物的生长和水体不受污染。在很多情况下，废水出口要有扩散设备，使废水与水体能很好混合。用深井注入地下，是注在不含饮用水的地质构造中。近年来，油田和不少石油化工厂用深井处置废水，废水先要经过预处理，以防阻塞，还必须经有关部门批准，防止对水源污染。当其他方法不能成功处理时，国外还采用燃烧、倾入废弃地或投海等方法。

图 1 是各种废水处理方法的综合流程^[5]，可根据废水的处理要求（国外地面水中有害物质最大允许浓度见附表）采取不同处理方法的组合。对于石油化工废水，除了需

去除图中的悬浮固体、溶解有机物、氮、磷、固体、细菌、无机物以外，异臭也是值得注意的。1960 年，日本四日市地区石油化工联合企业开始运转后，在附近水体中发现了异臭鱼，经研究，发现这与废水中的油份有密切的关系，并找出脂肪族不饱和烃，芳香族烃及硫茂族化合物是造成异臭鱼的原因（见附表四），而采用生物处理，并经过稀释，可以解决异臭鱼问题^[1]。据美国七个炼油厂排出废水气味的研究，说明用强氧化剂处理废水，能很快减少硫味，但对烃气味作用很少；如用醋酸铅处理，很多硫味、酚和杂酚气味均能一起去除；稀释法能去除硫化物和烃造成的基本气味的 90~99%^[14]。

1. 二次处理和三次处理^[15] 废水在生物处理以前，一般要经过沉淀和除油（一次处理），所以生物处理一般称二次处理。通过生物处理，能去除废水中大部分的 BOD 和 COD，但出水中还存在一定数量的 BOD 和 COD，有一定量的氮、磷等营养剂（排入水体会使藻类蔓生），除不掉的有机物，还有一定程度的色度和臭味，这样的出水往往不能满足废水处理的要求，需要进行三次处理。据 1970 年美国城市联合会及美国市长会议提供的数字，今后六年中，美国城市三次处理经费约为一次、二次处理经费的 45%^[16]。根据出水水质和处理要求，三次处理的方法有活性炭吸附、化学沉淀、反渗透、离子交换、化学氧化等，也有池塘、煤吸附、电解、浮选等。三次处理的目的，不但是满足排放要求，有时也为了创造废水重复使用的条件。

2. 生物处理和化学物理法处理^[17, 18] 目前，对于石油化工废水广泛使用生物处理法（特别是活性污泥法）来去除 BOD、COD 和油份，但最近国外有用化学物理法来处理废水的，其出水可达到二级或三级处理的水质标准。其方法是用钙、铝、铁化合物的无机混凝剂或高分子聚合物的化学凝聚，经沉淀后再用活性炭吸附。

排除悬浮固体 排除溶解有机物 除氮 除磷 排除细小固体 除菌 排除微量有机物 排除无机盐

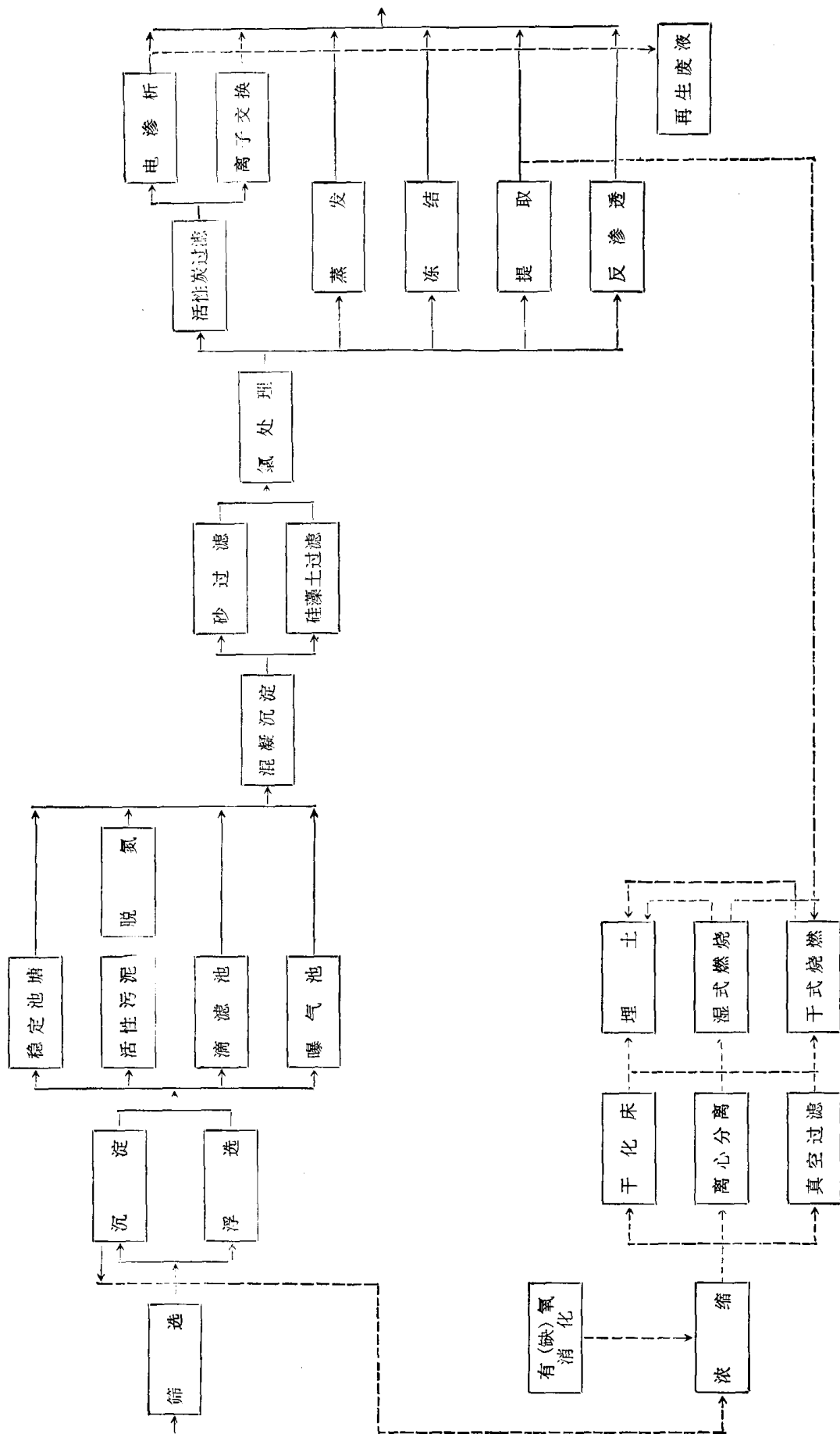


图1 废水的处理流程

由于处理后的出水水质较好，可以不再使用习惯的活性污泥法进行二次处理，甚至不用进一步的三次处理。化学物理法处理废水有下列优点：

(1) 造价低，比二级处理少 16%，比三级处理少 40%；

(2) 设备占地面积小，比生物处理设备小 85%；

(3) 能去除有机污染物的 90~95%，废水中的酚、农药、染料、多元醇、TNT、其他阻碍有机物，以及氮、磷营养剂，也能去除；

(4) 不受毒物及 pH 的高峰负荷的影响。但据其他报道，化学物理法应用于原废水时，由于高浓度的 BOD 投到活性炭上，吸

附塔内的生物活动大大增加。这种生物的生长看起来增加了有机物去除的总能力，但也带来了吸附塔的嫌气分解，使出水的 H_2S 升高。如在吸附塔的进水中加入氧或次氯酸盐能满意地控制这个问题，但进水的曝气会产生生物膜，很快阻塞和污染活性炭。微生物的生长，也带来吸附塔中生物固体的经常脱落，故在炭吸附以后，要进行过滤。吸附塔还要进行反冲洗，控制 H_2S 的生成。如果采用粉状活性炭时，还要考虑粉状炭的再生和重复使用问题^[15]。目前化学物理法一般用在生物处理出水的三次处理。作为处理原废水，代替习惯的二次处理，国外已有几个处理厂正在施工。

三、废水的物理处理

(一) 水质、水量的均衡

石油化工废水具有有毒物质的高峰负荷和水质、水量变化较大的特点。为了均衡水质、水量,减轻对曝气池等处理设备的负荷,很多石油化工废水处理中,都采用平衡池,这有利于监视进水水质和水量,及时发现问题,采取措施。日本四日市以采用平衡池和完全混和曝气,作为应付石油化工废水特性的最低限度的方法。平衡池容积一般不超过四小时的废水容量(在特殊情况下,也有超过十小时的),有的废水平衡池中设有空气扩散设备,通过曝气搅拌,促进废水混合,均匀水质^[5]。

对于含有杂质的石油工业废水,仅采用分离器单级处理不能保证水质的恒定,据说,采用0.35~1毫米的石英砂床(高1米)进行过滤,滤速为5~10米/时(过滤前废水的杂质应在100~50毫克/升以下),可以供给恒定的水质^[20]。

(二) 筛选和沉砂

(1) 格栅 格栅的作用是去除废水中的粗大悬浮物质,以达到保护水泵、管道及沉淀池、曝气池等处理构筑物的目的。使用格栅的形式,有固定的,摆动的和旋转的。常用的是条栅,它一般用平钢制造,间隔常为20~25毫米。筛选下来的残渣,一般用来填地或烧却。最近有使用破碎机来代替格栅,使粗大的残渣破碎后,混入废水中,作为沉淀池的污泥来处理^[5]。

(2) 沉砂池 沉砂池用以去除废水中的粗粒沉降固体。一般采用在合流的排水系统中,有的分流废水因可以沉降的粗颗粒不多,

而不用沉砂池。废水在沉砂池中的流速控制在0.1~0.3米/秒,停留时间为30~60秒,常用二条或二条以上的水槽,可用机械清除下沉的砂粒^[21]。

(三) 沉淀

(1) 沉淀池^[5] 沉淀池是用来去除废水中的悬浮固体以获得澄清水。它是石油化工废水处理中普遍应用的构筑物。它分单纯沉淀和混凝沉淀两种,混凝沉淀较单纯沉淀多投药、搅拌和反应,国外在这方面的发展情况将在第四部分介绍。另外,使污泥减少含水率的浓缩池,也属沉淀池类型。

处理石油化工废水的沉淀池,其停留时间通常为1~2.5小时,一般不超过4小时。池的表面负荷,一次沉淀池常采用40米³/米²·天,在曝气池后面的二次沉淀池通常不超过33米³/米²·天。

(2) 沉淀池的改进 废水处理的沉淀技术和设备发展较慢。近年来,由于浅层沉淀理论的发展,开始从多层沉淀向斜板沉淀和斜管沉淀发展^[22]。据试验,斜板沉淀池的有效沉降面积,应增加考虑全部斜板水平投影面积的总和。这样,比没有斜板的池沉降面积增加85~100%,从而大大提高处理效率。据统计,当二次沉淀池中采用斜板沉淀时,如斜板与水平的倾斜角为60°,间隔为5.3厘米,流入量可增加1.6倍;如斜板间隔为3.2厘米时,流入量可以增加2.3倍。特别是在流量大而且流量不固定而有变化时,斜板的效果则更为显著^[23]。

斜管沉淀是采用许多平行的管状水路,使每管中流过相同数量的水流。如用斜管多层排列,则沉淀池的有效面积增加,溢流率下