

# 石油化工污水处理技术的现状与发展趋势

张超, 李本高

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:** 在归纳石油化工污水水质的基础上, 总结了石油化工污水处理的技术现状; 结合近年来石油化工发展的动态, 分析了该行业污水处理所面临的挑战和污水技术的发展趋势, 指出清洁生产、组合工艺、污水回用是石油化工污水处理的发展方向。

**关键词:** 石油化工; 污水处理; 现状; 趋势

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2011)04-0006-06

## Current situation and development trend of petrochemical wastewater treatment technologies

ZHANG Chao, LI Ben-gao

(Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing, 100083, China)

**Abstract:** Based on the analysis of characteristics of petrochemical wastewater, the current situation of petrochemical wastewater treatment technologies was summarized. Associated with the development progress of petrochemical industry in recent years, the challenge and the technology development trend of the wastewater treatment of the said industry were analyzed. It was pointed out that, clean production, combined process and wastewater reuse were the development directions of petrochemical wastewater treatment.

**Keywords:** petrochemical industry; wastewater treatment; current situation; trend

石油化工是国民经济的支柱产业, 在我国现代化建设中具有举足轻重的地位。石油化工企业是用水大户, 而我国的石油化工企业中有相当一部分位于干旱或缺水地区, 供水不足成为石油化工企业扩大生产的限制性因素之一。另一方面, 我国经济快速发展, 石油消费量不断攀升, 国内石油化工企业生产规模持续扩大、加工深度不断提高, 石油化工污水水质呈现出污染物种类增多、水质复杂的趋势。随着水资源的日益紧张和人们环境保护意识的增强, 石油化工污水的处理越来越受到人们的关注。

### 1 石油化工污水概述

#### 1.1 石油化工污水水质特点

石油化工是以石油为原料, 以裂解、精炼、分馏、重整和合成等工艺为主的一系列有机物加工过程。石油化工产品生产时间长, 生产装置多, 产生的污水水量大, 典型的石油化工污水中含有石油类、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、硫、酚、氰化物等常规污染物。

同时, 不同的企业因产品不同, 所产生污水中还含有多种与其有机化学产品相关的特征污染物, 如多环芳烃化合物、芳香胺类化合物、杂环化合物等, 从而造成污水不仅水质复杂, 而且有毒物质多。此外, 企业的开停车、检修、原料来源的改变等生产上的波动都会引起污水水量以及污染物的含量和性质发生变化, 增加了污水处理设施的冲击负荷。

#### 1.2 污水流程与处理工艺

在石油化工发展的初期, 由于缺乏节水意识, 石油化工企业的生产装置的进水管线并联设置, 每个生产装置都取用新鲜水, 而产生的污水一并排入污水处理设施(图 1a)。随着石油化工工艺的发展, 人们逐渐认识到, 某些生产工艺对水质的要求不高, 其它工艺过程中产生的污水可以与新鲜水以一定比例混合, 作为这些工艺的进水(图 1b)。接着,

收稿日期: 2011-05-09; 修回日期: 2011-06-09

随着水处理技术的进步, 人们发现一些工艺排水水质复杂、难于处理, 而另外一些工艺排水水质简单, 按照水质的不同对污水单独处理, 比将这些污水混合在一起处理更加经济(图 1c)。近年来, 水资源日趋紧张, 研究人员将某些污水进行适度/深

度处理后, 直接作为其它工艺过程的进水(图 1d)。据报道, 在整个工艺过程中, 水的用量约为原油加工量的 20~50 倍<sup>[1]</sup>, 虽然其中大部分的水可以循环使用, 但是仍然会产生 0.4~1.6 倍于原油加工量的污水<sup>[2]</sup>。

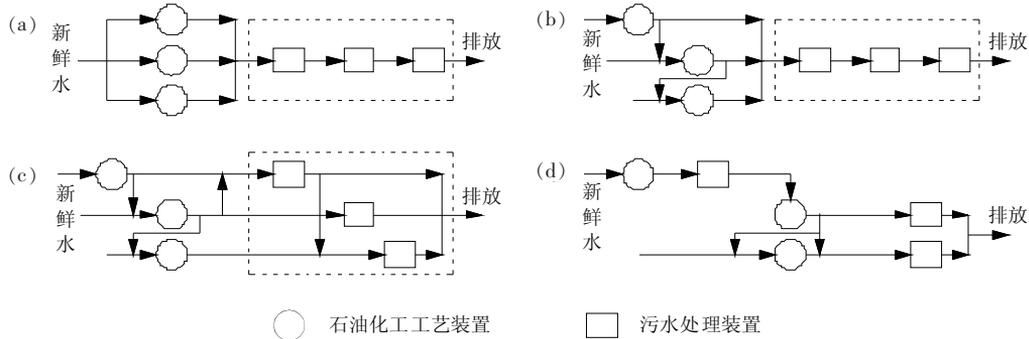


图 1 石油化工污水流程<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Process flow of petrochemical wastewater treatment

石油化工污水的基本工艺由隔油、气浮、生物处理和后处理 4 部分组成, 在该过程产生的浮油、底泥和剩余污泥经过浓缩或脱水后进行综合利用或焚烧。石油化工污水处理基本工艺如图 2 所示。

油效果显著, 污水中油的质量浓度从 200~350 mg/L 下降到 10~15 mg/L<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 气浮

由于隔油池只能去除污水中的浮油和粗分散油, 因此还需气浮对乳化油和细分散油作进一步的处理。气浮是利用高度分散的微小气泡作为载体粘附污水中的悬浮物, 使其随气泡浮升到水面而加以分离, 在石油化工污水处理中有广泛的应用。

气浮的方式包括加压溶气气浮(DAF)、涡凹气浮(CAF)、吸气气浮(IAF)等, 前 2 种气浮在国内石油化工污水处理中较为常见。与溶气气浮相比, 由于 CAF 通过特制的曝气机来产生微气泡, 不需要循环泵、空气压缩机、压力溶气罐、释放器等复杂的机器设备, 自动化程度高、操作简单、运行费低, 对浮油及 SS 的去除率超过 80%, 因此 CAF 在近年来的污水处理工艺改造中日益受到重视<sup>[7]</sup>。

### 1.2.3 生化池

经过上述一级处理之后的出水, 油的质量浓度应控制在 30 mg/L 以下, 不宜超过 50 mg/L, 以免影响后续生化处理<sup>[7]</sup>。污水经过生化处理之后, 根据需要应进行后续处理, 如过滤、消毒等。

## 2 石油化工污水处理面临的挑战

### 2.1 污水含硫量增加

当前, 世界原油质量总的趋势是变重, 含硫和高硫原油比例增加, 随着国际油价的不断上扬, 高、低硫原油价差的拉大, 以及加工含硫(或高硫)

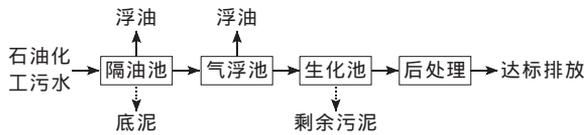


图 2 石油化工污水处理基本工艺

Fig. 2 Basic process of petrochemical wastewater treatment

### 1.2.1 隔油

石油化工污水中含有较多的石油类物质, 它们不仅漂浮于水面和粘附在处理装置表面, 而且当含油量高时, 活性污泥絮体被油膜包围, 影响微生物吸附有机物和酶的分泌, 使降解有机物和氨氮的作用减弱, 同时因包裹油膜, 污泥絮体密度减小, 污泥沉降效能变差。例如, 某石油化工企业生化池进水中油的质量浓度由 45.7 mg/L 上升到 102 mg/L, 出水氨氮的质量浓度由 28.9 mg/L 上升到 62.3 mg/L, 沉淀池出水带泥严重<sup>[4]</sup>。

隔油池主要有平板隔油和斜板隔油 2 类, 由于在平板区域油膜更新速度较慢, 流动性较差, 油珠聚结效果不及斜板区域<sup>[5]</sup>。斜板隔油池的表面负荷达 0.6~0.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h), 是平流隔油池的 4~6 倍, 因此, 在很多石油化工企业都有成功应用。例如大连新港将普通平流隔油池改造为斜板隔油池后, 除

原油措施的逐步完善, 中国石化进口的原油中, 低硫原油比例逐年减少, 含硫和高硫原油比例逐年加大, 达到 60% 以上<sup>[8]</sup>。含硫污水的主要来源有: 常压塔顶油水分离罐、减压塔顶油水分离罐、催化裂化分馏塔顶油水分离罐、催化裂化富气洗水、焦化分馏塔顶油水分离罐、铂重整柴油加氢高压分离器、铂重整柴油加氢低压分离器等。

原油品质变差, 造成石油化工企业污水水量增加, 水质恶化。例如, 中东高硫原油硫含量接近 2%, 含硫原油中挥发酚、环烷酸、硫醇、硫醚等含量也很高。据报道, 某炼化公司加工高含硫原油前碱渣污水 COD<sub>Cr</sub> 的质量浓度为 19 500 mg/L, 加工含硫原油后, 不仅污水量增加了 1.5 倍, 而且 COD<sub>Cr</sub> 的质量浓度上升至 28 300 ~ 45 200 mg/L, 硫化物的质量浓度达到 3 000 mg/L 以上<sup>[9]</sup>。

## 2.2 污水水质更加复杂

首先, 世界范围内原油变重、品质变差、杂质增加的趋势十分明显, 我国国内重质、高稠原油产量逐年上升, 加工劣质原油、加强原油深加工能力建设已经成为石油化工企业迫不得已的选择<sup>[8]</sup>。其次, 随着石油化工和基础化工利润空间的萎缩, 越来越多的石油化工公司重视炼化一体化发展, 并将核心产业向精细化工方向转移, 延长产业链, 提高利润率<sup>[10]</sup>。第三, 由于水资源的紧张, 石油化工企业普遍重视生产过程中水的循环使用, 从新鲜水变为污水, 往往流经多个工艺流程<sup>[3]</sup>。上述 3 个方面的变化, 增加了石油化工产品的生产过程和生产装置, 从而使石油化工污水不仅表现为氨氮、金属、

难降解有机物浓度(如苯环类有机物)增加, 而且污水中污染物种类增加的趋势。

## 2.3 污水深度处理与回用

石油化工企业污水水质的日趋复杂, 传统的隔油-气浮-生物处理-后处理工艺流程已经难以满足环境保护的需求, 污水必须经过深度处理才能满足越来越严格的国家污水排放标准。另一方面, 以中国石油化工为例, 1/3 以上的企业位于干旱或缺水地区, 除长江沿岸的企业供水情况较好外, 其它地区的石油化工企业均存在不同程度的供水不足现象, 特别是黄河流域以及西北、华北地区的石油化工企业都面临水资源的危机。

基于污水深度处理的重要性和水资源短缺的紧迫性, 石油化工污水处理系统不应该仅仅作为污水“处理设施”, 而应该作为一个以污水为原料、可以为企业大量水资源的“生产设施”来对待, 即石油化工污水治理的思路和技术要实现从“处理工艺”到“生产工艺”的转变。

## 3 石油化工污水处理的对策

### 3.1 含硫污水处理

目前, 国内外对含硫污水采用的物化处理方法主要有氧化法、汽提法、碱吸收法、沉淀法等, 见表 1。其中在石油化工污水中应用最为广泛的是氧化法和气提法, 硫去除率可大于 90%。在使用氧化法处理含硫石油化工污水时, 使用醌类化合物、锰、铜、铁、钴等金属盐类作为催化剂作用下, 利用空气中的氧将硫化物氧化成硫代硫酸盐或硫酸盐。

汽提工艺有单塔、双塔 2 种, 单塔低压汽提塔

表 1 物化法处理含硫污水比较

Tab. 1 Comparison of physico-chemical methods for sulfur-containing wastewater treatment

处理方法	处理效果	投资费用	运行费用	优缺点
空气氧化法	较好	较高	较高	需高温、高压或催化剂, 技术成熟, 能耗大
湿空气氧化法	好	高	高	对设备的要求较高, 可作为生化处理的预处理
超临界水氧化法	好	高	较高	设备材质要求较高(耐腐蚀), 反应速率快, 效率高
化学药品除硫	较差	低	较高	化学药剂投加大, 后处理困难
汽提法	较好	较高	较高	工艺成熟, 在石化工业使用较多

操作压力为 0.05 MPa, 带回流, 塔顶得到酸性气去回收硫磺, 该流程适用于含氨量较低的污水。单塔加压汽提又有无侧线抽出和有侧线抽出 2 种, 前者适用于含氨和硫化氢较低的污水, 且只需脱除硫化氢、允许氨留在水中而不会影响污水的生物处理, 操作压力为 0.3 ~ 0.5 MPa。双塔低压流程与双

塔加压流程大致相同, 只是前者用总汽提塔代替后者的脱氨塔<sup>[11]</sup>。目前, 国外新建炼油厂多采用双塔蒸汽汽提法。

除了传统的物化除硫方法, 最近出现了一些新的物化法, 如湿式空气氧化法、催化湿式氧化法、超临界水氧化法。这些高级氧化方法, 不仅能将污

水中的硫成分充分氧化成无机硫酸根, 有效地脱除了臭味, 效率高, 处理彻底, 而且能显著提高难生化、高浓度的有机污水的可生化性, 可作为生化处理的预处理措施, 因此日益受到人们重视<sup>[12]</sup>。

工业污水中硫化物的去除使用物化处理方式, 直到 20 世纪 90 年代, 生物除硫方法在欧洲才受到广泛的关注, 这归功于其高效、节能和环保方面的优越性。硫化物的生物氧化相对化学处理法而言, 最主要的优点是氧化速率高、微量效果好、无化学污泥产生, 尤其在硫化物含量低于 150 mg/L 时, 生物氧化的速率是化学氧化速率的 7 ~ 75 倍。总的来说, 硫化物的生物氧化工艺能够节约 62% 左右的运行费用<sup>[13]</sup>。

### 3.2 高浓度有机污水处理

石油化工污水中的有机物, 按其毒性和可生化性大致可以分为 4 类: 第 I 类, 无毒、可生化性好的有机物; 第 II 类, 无毒, 可生化性差的有机物 (即难降解有机物); 第 III 类, 有毒、低浓度可被微生物降解、高浓度对微生物产生抑制作用的有机物; 第 IV 类, 有毒, 低浓度时即对微生物产生抑制作用的有机物。根据高浓度石油化工污水中的有机物类型、浓度和可生化性, 采用厌氧-好氧组合工艺或高级氧化-生化组合工艺进行处理是今后一段时间的发展趋势。

#### 3.2.1 厌氧-好氧组合工艺

厌氧处理适合高浓度的有机污水, 好氧处理则在低浓度污水处理方面具有优势; 而对  $BOD_u$  (最大生化需氧量) 的质量浓度在 300 ~ 700 mg/L 的污水来说, 厌氧或好氧工艺都可以进行处理, 但是好氧处理更为经济。由于在厌氧条件下, 不仅能耗低, 还可以回收能量, 并产生远低于好氧工艺的污泥量, 表明在处理高浓度有机污水时, 似乎应该采用厌氧工艺。然而, 在实际的石油化工污水处理中, 仅仅使用厌氧并不可行。这是因为, 对石油化工企业来说, 日常生产所产生的污水量很大, 大多数企业都建有污水处理厂, 经处理之后的污水一般不再送入城市污水处理厂进行处理, 而是直接排放到水体中。根据我国的 GB 8978—1996《污水综合排放标准》, 直接排入水体的污水, 其水质至少须达到二级标准。虽然厌氧工艺处理效率高, 但是其出水中仍然含有一定量的溶解性有机物, 水质很难达到排放标准, 因此, 在处理高浓度污水时, 厌氧-好

氧组合工艺是较佳选择。

需要指出的是, 石油化工企业的各个生产环节中所产生的水质各有不同, 有的含有较高的第 I、II 类有机物, 有的含有高浓度的第 III、IV 类有机物, 而有的污水中有机物含量较低, 在处理这些污水时, 应该考虑水质的差异, 采用不同的处理方法和工艺流程, 即“清污分流, 污污分流, 污污分治”。对有机物浓度较低的污水, 如厂区生活污水, 可以直接进入好氧处理系统; 对高浓度的第 III、IV 类有机物污水适合先采用厌氧处理, 不仅可以高效去除第 III 类有机物, 而且能够提高第 IV 类有机物的可生化性, 为进一步处理创造了有利条件; 对第 I、II 类有机物污水, 则不宜直接进入生化系统。

目前, 较为成熟的厌氧处理工艺主要有上流式厌氧污泥床 (UASB) 和膨胀颗粒污泥床 (EGSB)。与 UASB 相比, EGSB 的  $COD_{Cr}$  负荷高, 适合超高浓度的有机污水处理 ( $\rho(COD_{Cr}) > 20\ 000\ mg/L$ )。研究表明, 当  $COD_{Cr}$  的质量浓度在 500 ~ 20 000 mg/L、 $m(BOD_5)/m(COD_{Cr})$  为 0.17 ~ 0.70 时, 使用 UASB-好氧组合工艺较为稳妥, 此时  $COD_{Cr}$  去除率为 83% ~ 98%<sup>[14]</sup>。值得一提的是: 由于石油化工企业建有大型的二级污水处理厂, 因此并不需要为高浓度的有机污水设置独立的好氧处理设施, 从这个层面上来看, 厌氧处理实际可以看作高浓度污水二级处理之前的预处理。

#### 3.2.2 高级氧化-生化组合工艺

如前所述, 考虑到第 III、IV 类有机物的毒性, 这类污水不宜直接进入生化系统, 这时, 高级氧化-生化组合工艺是解决问题的有效途径。

高级氧化工艺 (AOP) 是利用  $\cdot OH$  对有机污染物进行氧化的工艺。 $\cdot OH$  的反应特点是: 具有极强的氧化性, 氧化电位 2.8 V (仅次于  $F_2$ ); 属于游离基反应, 反应速率快; 必要时可以将污染物完全无机化。在通常情况下, AOP 处理污水的目的是将污染物部分氧化成可生化性较好的中间产物, 因此, AOP 还可以用来破坏第 III 类有机物中的大分子, 将第 III 类有机物转变为小分子中间产物, 从而提高其可生化性。常见的高级氧化工艺有 Fenton 试剂氧化、 $O_3-H_2O_2$  氧化、 $O_3-OH$ -氧化, 以及  $H_2O_2$  和  $O_3$  与紫外光辐照 (UV) 相结合而成的 UV- $H_2O_2$  氧化、UV- $O_3$  氧化、UV- $H_2O_2-O_3$  氧化等高级氧化工艺。

高级氧化-生化组合工艺主要有：高级氧化-生化、生化-高级氧化、生化-高级氧化-生化 3 种组合方式<sup>[15]</sup>。当石油化工污水中含有第 Ⅰ类或较高浓度的第 Ⅱ类污染物时，采用高级氧化-生化组合工艺可能是唯一可行的方案；当污水中不含有第 Ⅰ类污染物而且第 Ⅱ类有机物浓度也较低，则采用生化-高级氧化较为合理。当生化-高级氧化组合工艺出水仍然不能达标排放时，由于高级氧化单元提高了难降解有机物的可生化性，这时可以有 2 个途径进一步提高出水水质：①再加一级生化单元，即生化-高级氧化-生化工艺；②将高级氧化的出水回流至生化单元，经过生化单元的深度处理，一般可以满足排放标准。

对于含有第 Ⅰ类有机物的污水，更需要确立“清污分流，污污分流，污污分治”的技术路线，将其单独处理降低或消除对微生物的毒性，以免直接汇入生化处理设施而导致水质恶化。

### 3.3 污水深度处理与回用

#### 3.3.1 石油化工污水深度处理与回用

如前所述，水资源短缺已经成为困扰石油化工生产的限制因素之一。石油化工生产取用的新鲜水，少部分以蒸发等形式流失，大部分(约占企业取水量的 70% 左右)最终成为污水并经处理后达标排放。通过处理，这部分水可以成为企业的主要回用水源之一，可以用作企业杂用水(绿化、施工、清洗等)、循环冷却水和脱盐水的补水等，其中后两者用水量大而稳定，是石油化工污水回用的主要方向。目前，中石化、中石油在各地的分公司普遍开展了污水回用工程的中试或工业试验。

石油化工污水外排水水质是污水回用的关键。如果排放污水的水质较差，则回用污水的处理流程就要加长，投资及运行成本将大大增加，更重要的是回用水水质不稳定。因此，开展企业污水水质和水量调查，将含硫污水、碱渣污水、含盐污水和低浓度的含油污水进行彻底分流，并实现专线专输、专罐贮存、分质限量处理，进行污污分流和污污分治，是石油化工污水回用的基础。

我国南方地区的石油化工企业，如镇海炼化、茂名石化等，污水含盐量较低、外排水水质较好，可以采用“混凝-过滤-杀菌”或“生化-过滤-杀菌”的适度处理工艺。在我国北方及沿海地区，水中含盐量较大，采用“预处理-多介质过滤-超滤-反渗

透”工艺深度处理石油化工污水，以去除水中的盐，降低电导率，达到回用标准。

回用水中盐的质量浓度低于 500 mg/L 时，回用于循环冷却水系统不必进行脱盐处理，否则需除盐<sup>[16]</sup>，微滤、超滤、反渗透等膜技术是脱盐的核心。石油化工污水处理难度较大，污水回用难度更大，发达国家将外排水回用于工业水的情况并不多见。发达国家严格的法律法规使工业企业十分注重采用节水技术，从源头控制取水总量，例如新加坡裕廊岛工业园区共有包括 60 万 t/a 乙烯生产装置在内的 12 家大型石油化工企业，但日排水量仅为 7 000 t<sup>[17]</sup>。有鉴于此，迄今未见国外将膜技术用于石油化工污水回用的成功案例供国内石油化工企业借鉴，因此，采用超滤和反渗透深度处理石油化工污水及回用技术，应积极开发，稳步推进，避免因采用技术不当而造成经济损失。

#### 3.3.2 城市污水回用于工业水

与石油化工外排污水相比，城市污水水量充足，水质较好，深度处理的难度大大降低，在有条件的地区，将城市污水回用于石油化工生产用水(循环冷却水系统的补水和化学水给水)，不失为较好的选择。

日本、美国早在 20 世纪 60 年代就开始了城市污水回用技术的研究。在日本，污水回用的目标主要是居民区、商业区及学校杂用；美国污水回用的范围很广，涉及了城市、农业、娱乐、环境、工业等领域。我国污水回用起步较晚，以回用于农业、工业、市政为主要目标，而回用于农业灌溉和生产冷却水是当前重点<sup>[18]</sup>。

国内外对城市污水厂二级出水的深度处理工艺如表 2 所示。美国对城市污水回用于循环冷却水系统进行的深度处理工艺比较简单，一般不超过 3 步，而且每步都较简单；日本除川崎工业采用 4 步处理工艺之外，其它单位所采用的工艺流程也不超过 3 步。在我国，由于法律和管理等方面的原因，部分出水水质不高，有些不能达到二级出水标准，因此为了进一步去除水中的有机物和氨氮等营养物质，深度处理工艺流程相对复杂，流程也较长。

我国第 1 个城市污水回用工程在大连投产运行，工程规模 10 000 t/d，采用澄清-过滤-加氯消毒工艺，回用对象主要为某热电厂 5 000 t/d 循环冷却水系统补水，以及某染料厂 3 000 t/d 的循环

表2 国内外城市污水二级出水深度处理工艺

Tab. 2 Advanced treatment processes for secondary effluent of urban sewage treatment plants

深度处理工艺流程	采用单位
混凝沉淀-过滤	美国宾夕法尼亚电厂
混凝沉淀	美国马里兰伯利恒钢厂
加氯消毒-化学软化-沸石处理	美国德克萨斯石油公司
加氯消毒-石灰-明矾防腐剂	美国内华达电力公司
混凝沉淀-活性炭-加氯	日本东京都江东地区
加氯消毒	日本江崎工业水
混凝沉淀-砂滤-加氯消毒	日本名古屋工业水
混凝沉淀-双重过滤-活性炭-臭氧消毒	日本川崎工业水
澄清-过滤-杀菌-除氨氮	中国市政东北设计院
生物接触氧化-混凝沉淀-双重过滤	中国清华大学
生物接触氧化-混凝沉淀-精密过滤-杀菌	中国中科院生态环境中心

冷却水和部分工艺用水。在浓缩倍数为2、投加一定量的水质稳定剂情况下,循环冷却系统运行正常,冷却温度稳定。循环冷却水系统的水质分析表明,出水氨氮的质量浓度由深度处理后的20~30 mg/L骤减到0.4 mg/L,满足工业冷却甚至铜管冷凝器对氨氮的要求,选取适当的循环冷却条件,可使氨氮被硝化。

在石油化工领域,将城市污水回用于工业生产的补给水也日益受到重视。2009年,大连石化利用城市污水二级出水再生工业水的工程竣工投产,采用深度生化-混凝-气浮过滤-超滤-二级反渗透-真空除气的工艺路线,生产炼油化工装置使用的一级除盐水(25 000 t/d)和循环冷却补充水(5 000 t/d),形成30 000 t/d的生产能力。目前,天津、湛江等地石油化工企业也在积极开展城市污水厂二级出水的回用工作。需要注意的是,城市污水回用处理工艺采用双膜系统时,为了保证双膜系统的稳定运行,需要严格控制好双膜系统的进水水质。

#### 4 结语

石油化工污水成分复杂、污染物浓度高及难降解,对环境污染严重,单一的处理工艺很难达到水质排放要求。实际应用中,在隔油-气浮-生化处理的基础上,引入厌氧处理技术或高级氧化技术,结合膜分离等深度处理措施,研究高效、经济、节能的处理技术,系统开发组合工艺,是石油化工污水处理技术研究的主要内容和发展方向。但是,污水的末端治理只是治标不治本,从工业整体发展趋势和效益来看,石油化工污水处理技术应注重以下

几个方面:

(1) 推行清洁生产。依照循环经济的理念,广泛开展清洁生产,从源头和生产过程中控制和削减污染物的产生。

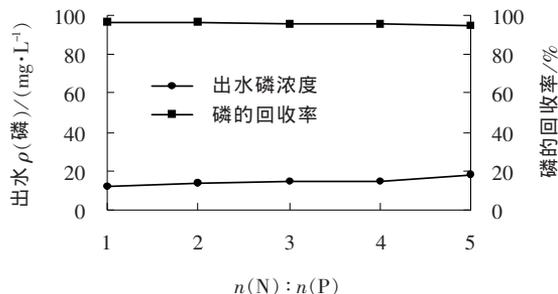
(2) 强化末端治理。在积极推行清洁生产和污水资源化措施后,对无回用价值的污水,采用经济高效的处理技术,进行有效的末端治理,做到达标排放。

(3) 开展污水资源化。积极寻找新鲜水替代水源及回用技术开发,开展将污染较轻的水、外排水、以及城市污水厂的二级出水回用工作,提高水资源重复利用率。

#### 参考文献:

- [1] 林世雄. 石油炼制工程(第三版)[M]. 北京:石油工业出版社, 2000.
- [2] Coelho A, Castro A V, Dezotti M, *et al.* Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes [J]. *J Hazard Mater B*, 2006, 137(1): 178-184.
- [3] Bagajewicz M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2000, 24(9-10): 2093-2113.
- [4] 蔡廷剑. 浅谈炼油厂氨氮达标排放[A]. 中石化集团公司第二次污水处理技术交流会论文集[C]. 北京:中石化集团公司, 2007. 21-25.
- [5] 孙治谦, 王振波, 吴存仙, 等. 油水重力分离过程油滴浮升规律的实验研究[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(1): 23-27.
- [6] 吕炳南, 杜彦武, 赵兵. 大连新港含油废水处理改造工程实例[J]. *给水排水*, 2004, 30(1): 46-48.
- [7] 马量. 涡凹气浮在炼油污水处理中的应用[J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(5): 57-60.
- [8] 张德义. 近年来世界炼油工业发展动态及未来趋势——炼油工业与原油资源述评之二[J]. *当代石油石化*, 2005, 13(8): 5-11.
- [9] 许谦. 炼油废水处理技术进展及其资源化[A]. 中国石化集团污水处理技术交流会论文集[C]. 北京:中国石化安全环保局, 2004. 7-12.
- [10] 孙仁金, 邱坤, 单丽刚, 等. 对我国炼油化工产业链发展的思考[J]. *中外能源*, 2009, 14(10): 1-5.
- [11] 杨刚. 炼油厂含硫污水汽提塔的模式与优化[D]. 天津:河北工业大学, 2002.
- [12] 姜峰, 潘永亮, 梁瑞, 等. 含硫废水的处理与研究进展[J]. *兰州理工大学学报*, 2004, 30(5): 68-71.
- [13] 郝晓地, 戴吉, 魏丽. 生物除硫理论与技术研究进展[J]. *生态环境*, 2006, 15(4): 844-853.
- [14] Chan Y J, Chong M F, Law C L, *et al.* A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater [J]. *Chem*

(下转第26页)

图6  $n(N) : n(P)$ 对鸟粪石的回收效果Fig. 6 Effect of  $n(N) : n(P)$  on struvite recovery

96%左右,说明在此试验条件下,当 $n(N) : n(P) > 1$ 时对磷回收率影响不大。同时,随着 $n(N) : n(P)$ 比值的增加,溶液中氨氮的含量逐渐上升,氨氮浓度的增加是引起水体富营养化的另一主要原因,综合考虑,选择最佳 $n(N) : n(P) = 1$ 。

### 3 结论

(1) 磷酸钙沉淀法除磷沉降速率较快,对磷的去除率较高,但药剂费用也较高,化学污泥产量大且成分复杂,处理难度大。此外,与鸟粪石结晶法相比,钙盐沉淀法除磷无法实现磷的可持续利用。

(2) 采用磷酸钙沉淀法处理高浓度含磷废水的最佳条件为: pH值为9.5~10.0,  $\text{CaCl}_2$ 的投加量为5 g/L(即 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 3.73$ ),磷的去除率达到97%以上,便于出水进行生化处理。

(3) 鸟粪石结晶法磷回收的最佳工艺条件为:在常温条件下, pH值为9.5~10.0,  $n(N) : n(P) = 1$ ,  $n(\text{Mg}) : n(\text{P}) = 1$ ,磷的回收率达到97%以上。

(4) 经磷酸钙沉淀和鸟粪石结晶法处理的高浓度含磷废水,出水中磷的浓度依然较高,需通过后续处理方法进一步去除。

### 参考文献:

[1] 孙梦, 张培玉, 张晨. 城市污水的除磷技术分析[J]. 水处理技

术, 2010, 36(8): 16-20.

[2] 李晔, 刘跃, 左慧, 等. 混凝沉淀法处理磷矿浮选废水试验研究[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(4): 6-8.

[3] 林冲, 李娜, 柯燠琼, 等. 复合钙盐法回收高浓度含磷制药废水中的磷[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2346-2350.

[4] 国家环境保护总局《水和废水分析检测方法》编委会. 水和废水分析检测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[5] 万锐, 吕锡武, 朱光灿, 等. 诱导结晶法回收磷的试验研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(15): 82-85.

[6] 邓聪, 邓春玲, 宁平, 等. 污水除磷技术[J]. 云南环境科学, 2003, 22(1): 52-55.

[7] Bashan L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003) [J]. Water Research, 2004, 38(19): 4222-4246.

[8] 兰吉奎, 潘涌璋. 化学沉淀法处理超高浓度含磷废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 30(1): 58-60.

[9] 郝凌云, 周荣敏, 周芳, 等. 磷酸铵镁沉淀法回收污水中磷的反应条件优化[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 58-61.

[10] Song Y H, Yuan P, Zheng B H, et al. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine waste water [J]. Chemosphere, 2007, 69(2): 319-324.

[11] 薛罡, 王燕群, 刘亚男. 摩尔配比对MAP沉淀法回收模拟废水中磷的影响[J]. 环境科学与科技, 2010, 33(1): 170-173.

[12] Valsami-Jones E. Phosphorus in Environmental Technology [M]. London: IWA Publishing, 2004.

[13] 文艳芬, 唐建军, 周康根. MAP化学沉淀法处理氨氮废水的工艺研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(6): 33-36.

[14] 郝晓地, 衣兰凯, 王崇臣, 等. 磷回收技术的研发现状及发展趋势[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 897-907.

[15] Wastewater Planning Users Group. Code of Practice for the Hydraulic Modeling of Sewer Systems [M]. the UK: WaPUG Publishing, 2002.

[16] 王印忠, 曹相生, 孟雪征, 等. 脱水滤液中 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 浓度对鸟粪石形成的影响[J]. 中国给水排水, 2007, 23(19): 6-14.

作者简介: 陈超超(1989-), 女, 浙江绍兴人, 本科, (电子信箱)yueduji2011@163.com.

(上接第11页)

mical Engineering Journal, 2009, 155(1-2): 1-18.

[15] 曹国民, 盛梅, 刘勇弟. 高级氧化-生化组合工艺处理难降解有机废水的研究进展[J]. 化工环保, 2010, 30(1): 1-7.

[16] 王晓阳. 石油化工企业含油污水处理及回用水处理工艺设计[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(4): 50-53.

[17] 李本高, 乔映宾. 污水回用技术调查与分析[A]. 石油化工科学研究院水处理中心冲国石化第九届水处理技术研讨会[C].

北京: 中国石化出版社, 2004. 1-14.

[18] 张林生. 水的深度处理与回用技术(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

作者简介: 张超(1981-), 男, 江苏沛县人, 博士, 毕业于同济大学, 主要从事污水处理与污泥资源化方面的研究, (电话)010-82368326(电子信箱)zhangchao\_seu@163.com.