

# 某炼油污水处理系统运行分析、评价及达标建议

孔繁鑫\*, 王业腾, 陈进富, 郭春梅

中国石油大学(北京)化学工程与环境学院/油气污染防治北京市重点实验室, 北京 102249

\* 通信作者, kfx11@cup.edu.cn

收稿日期: 2019-08-29

中国石油大学青年拔尖人才项目 (No. 2462019BJR004) 资助

**摘要** 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570-2015) 的实施, 对炼油企业污水排放提出了更严格的要求, 炼油企业面临污染物稳定达标排放的严峻形势。本文对西部某炼油企业污水生化处理系统宏观水质进行评价, 综合分析了新标准实施前 307 天进、出水水质特性并与新标准进行了对标分析, 表明污水处理系统运行存在水质波动大, 生化系统出水 COD<sub>Cr</sub>、氨氮和石油类都有超标风险, 尤其是系统的氨氮超标率较高, 生化系统的硝化效果较差等问题。因此需要强化上游生产装置排水的预处理和隔油、气浮装置的运行管理。出水水质的对标分析表明除苯之外的大部分溶解性有机物和重金属可以达到新标准要求, 因此需要强化苯系物的去除, 日常运营中还需加强总氮的监测, 强化污水处理系统上游气浮和隔油池的运行。综上所述, 在新标准实施条件下, 该炼油企业需要强化炼油系统点源污水的治理, 减轻其对生化系统的冲击, 还需对生化工艺的硝化和反硝化效果进行强化, 以期实现石油类、COD<sub>Cr</sub>、氨氮和总氮等各类污染物的稳定达标, 同时需要进一步监测总氮的达标情况。

**关键词** 水质特性; GB31570-2015; 硝化特性

## The comprehensive evaluation of performance of activated sludge process in an oil refinery wastewater treatment plant

KONG Fanxin, WANG Yeteng, CHEN Jinfu, GUO Chunmei

College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

**Abstract** Due to the implementation of the new wastewater discharge standard for oil-refining industry (GB31570-2015), the performance of the activated sludge system was comprehensively investigated at the wastewater treatment plant in an oil refinery in western China. By monitoring the water quality for 307 days, the influent fluctuated substantially and the COD<sub>Cr</sub>, ammonia, nitrogen and petroleum in the effluent posed risks of exceeding the limits in the standard. The comparison of the effluent with the standard indicated that all the indexes except for benzene and petroleum met the standard (GB31570-2015). It is necessary to strengthen the pretreatment of the point-sources of wastewater and enhance the nitrification effect of the activated sludge process. Attention should also be paid to the removal of benzene.

**Keywords** water quality; GB31570-2015; denitrification effect

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.03.037

引用格式: 孔繁鑫, 王业腾, 陈进富, 郭春梅. 某炼油污水处理系统运行分析、评价及达标建议. 石油科学通报, 2020, 03: 429-434

KONG Fanxin, WANG Yeteng, CHEN Jinfu, GUO Chunmei. The comprehensive evaluation of performance of activated sludge process in an oil refinery wastewater treatment plant. Petroleum Science Bulletin, 2020, 03: 429-434. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.03.037

## 0 引言

炼油污水含有芳烃及芳烃衍生物、酸脂类、有机氮类、挥发酚类、醛酮类和环氧化物等多种有机物,以及卤代烃等三致效应的化学物质,组成复杂、毒性高,生物可降解性差,处理难度较大<sup>[1]</sup>。炼油废水已经占目前整个工业废水10%以上<sup>[2]</sup>。近年来,日趋严格的法律和法规对炼油企业环境保护和污染防治提出了新的要求。在此背景下,石油石化行业废水的排放标准也日趋严格,《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570-2015)已经实施,污染物排放指标的提高和浓度限值的升级,污染物排放指标的增加和浓度限值的提高。

炼油企业面临着巨大的污染减排压力,迫切需要处理技术升级和提标改造<sup>[3]</sup>。针对西部某炼油企业某污水处理厂2016年3月至2017年3月污水处理系统进、出水水质进行综合分析,在对不同时间段进水及总出水常规指标分析,对处理工艺运行稳定性和新标准体系下达标运行情况进行分析,提出工艺改进合理建议。

## 1 实验部分

### 1.1 某炼厂生化系统工艺介绍

某炼厂污水处理流量 $Q=250\text{ m}^3/\text{h}$ ,经过隔油、气浮物化处理单元进入A/O生化处理单元。A/O工艺有缺氧池和好氧池,比例为1:2,总停留时间为24 h。2个A池并联,4个O池串联, $O_4$ 出水通过1个潜水泵进入二沉池, $O_4$ 池的硝态液和二沉池中污泥均通过池中潜水泵回流至 $A_1$ 池, $A_2$ 池中的污水也通过潜水泵回流至 $A_1$ 中,空气直接连接厂中鼓风机,通过阀门和流量计控制曝气量。具体工艺流程见图1。好氧池DO浓度为2~5 mg/L,污泥回流比约为100%,内回流比约为150%。

### 1.2 分析测试方法

分别于每天0:00、8:00和16:00在气浮池出水口处和二沉池出水口处取水样,用国标法测试 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、氨氮、总氮、石油类、 $\text{BOD}_5$ 等污染物,用便携式仪器测量DO、温度、pH值等参数,石油类、氨氮等主

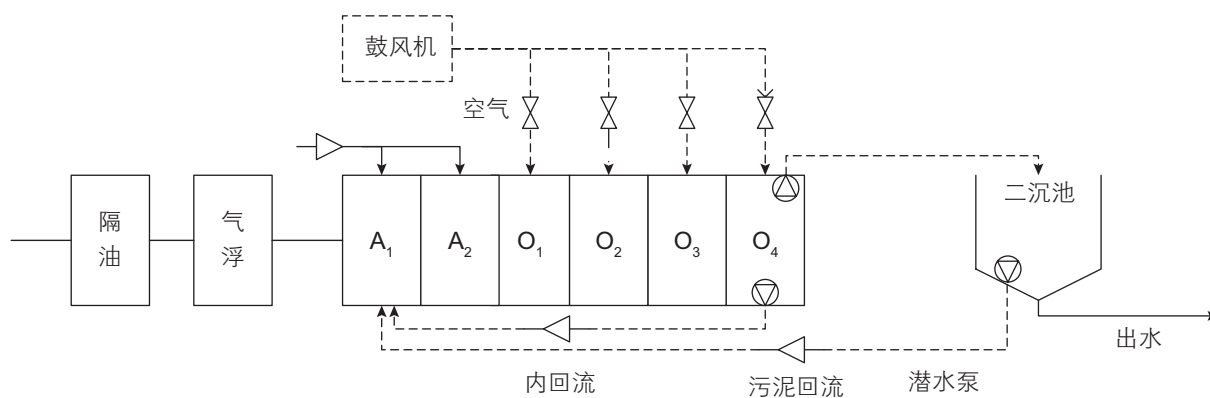


图1 生化处理A/O系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the A/O system

表1 常规水质指标分析方法<sup>[4]</sup>

Table 1 Analytical methods of the wastewater

指标	检测方法	检测仪器
COD	重铬酸钾氧化法	滴定管
$\text{NH}_4^+-\text{N}$	纳式试剂分光光度法	UV9100型分光光度计
$\text{BOD}_5$	稀释接种法	恒温培养箱
石油类	红外分光光度法	UV9100型分光光度计
TN	碱性过硫酸钾氧化—紫外分光光度法	UV9100型分光光度计
DO	便携式溶氧仪器	托利仪器
MLSS	过滤干燥称重	烘箱

要污染物检测方法及设备见表1。

按照GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》对污水厂生化系统进出水进行全分析。其中苯的测定方法采用二氯甲烷萃取后采用GC-MS全扫描方式进行定性分析,扫描范围为35~400 m/z,根据相对峰面积得出相对苯的含量变化<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 主要污染物分析

污水处理厂生化系统正常运行307天,期间对进出水常规指标结果进行了统计并与标准进行了对比分析。

#### (1) 石油类

在此污水处理厂正常运行期间,在0:00、8:00和16:00 3个时间段进水石油类含量平均值分别为41.27、41.88和42.81 mg/L,日均平均值为41.99 mg/L,波动性不大(见图2)。但是监测期间一年内,整个生化系统进水石油类含量范围为15.8~529 mg/L,波动较大,

可能是受到停开工的影响。生化系统出水石油类含量范围为0.11~7.92 mg/L,平均值分别为0.76 mg/L,去除率为98.19%。根据新标准《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》石油类特别排放限值为5 mg/L,307天的二沉池出水石油类超标率为0.33%。

一天内COD<sub>Cr</sub>平均值为915.92、960.87和909.07 mg/L,波动范围为18~1978 mg/L,日均平均值为928.62 mg/L。出水COD<sub>Cr</sub>的范围为10~89 mg/L,平均为27.0 mg/L,去除率为97.10%(见图3)。根据新标准《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》COD特别排放限值为50 mg/L,307天内的二沉池的出水超标率为2.60%。

3个时间段氨氮平均值为36.46、32.09和31.28 mg/L,波动范围为0.41~142 mg/L,日均平均值为33.28 mg/L。出水氨氮范围为0.18~10.89 mg/L,平均为3.18 mg/L,平均去除率为90.44%(见图4)。根据新标准《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》氨氮特别排放限值为5.0 mg/L,307天的二沉池出水氨氮不合格率为18.9%。

综合分析307天进、出水水质特性及全水质分析

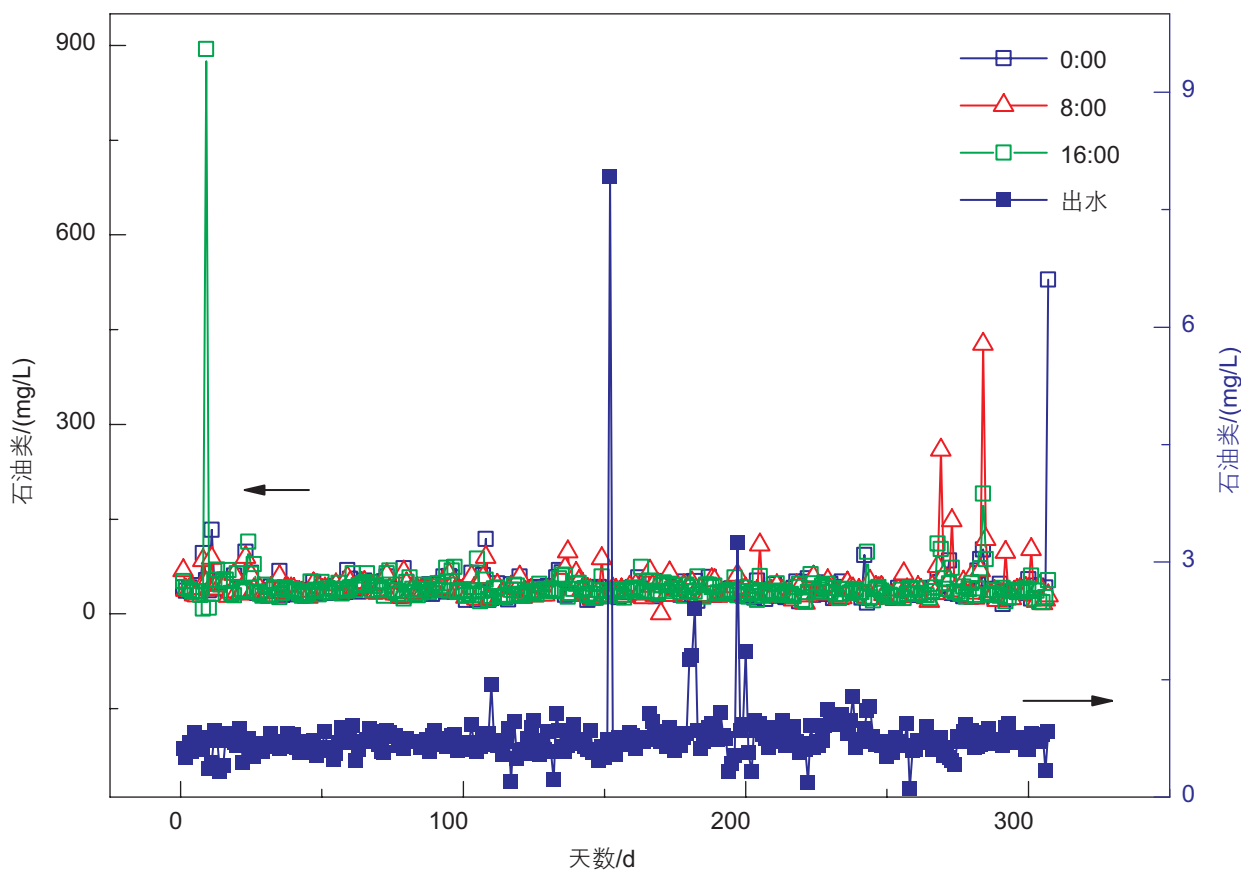


图2 一年期间进出水石油类浓度变化

Fig. 2 Variation of the petroleum concentration

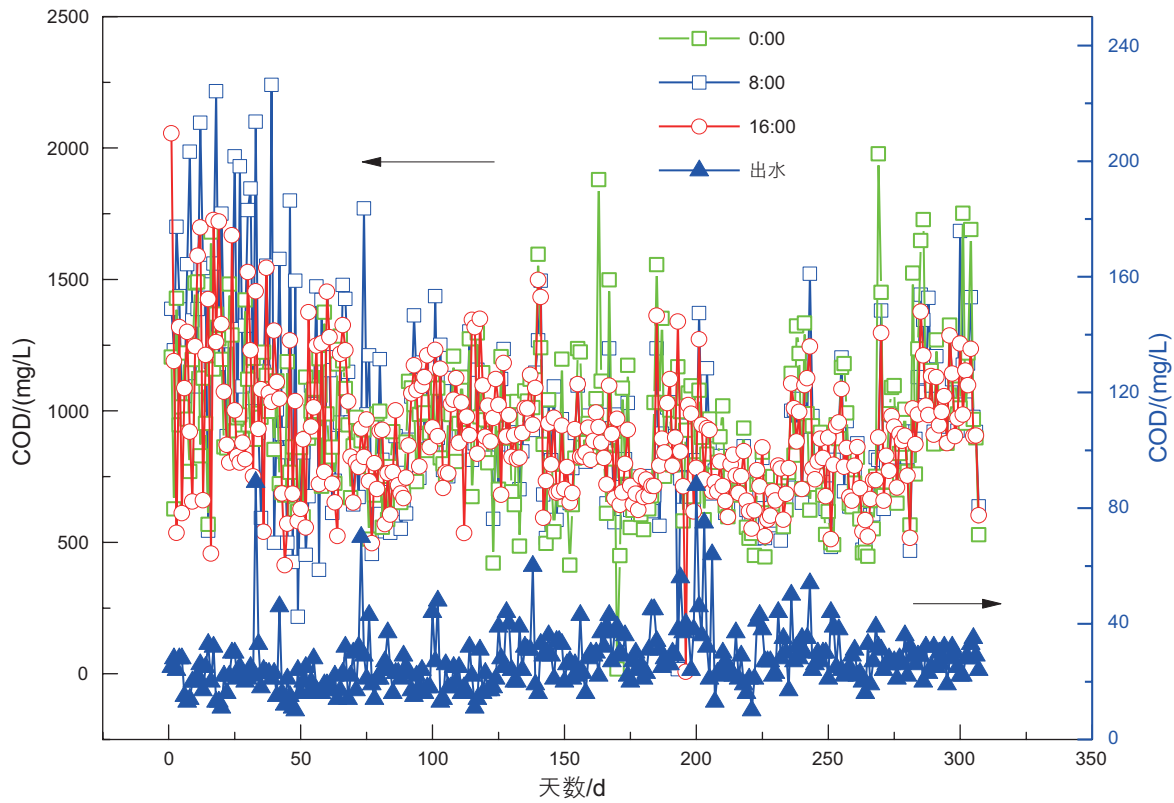


图3 一年期间进、出水COD浓度变化

Fig. 3 Variation of the COD concentration

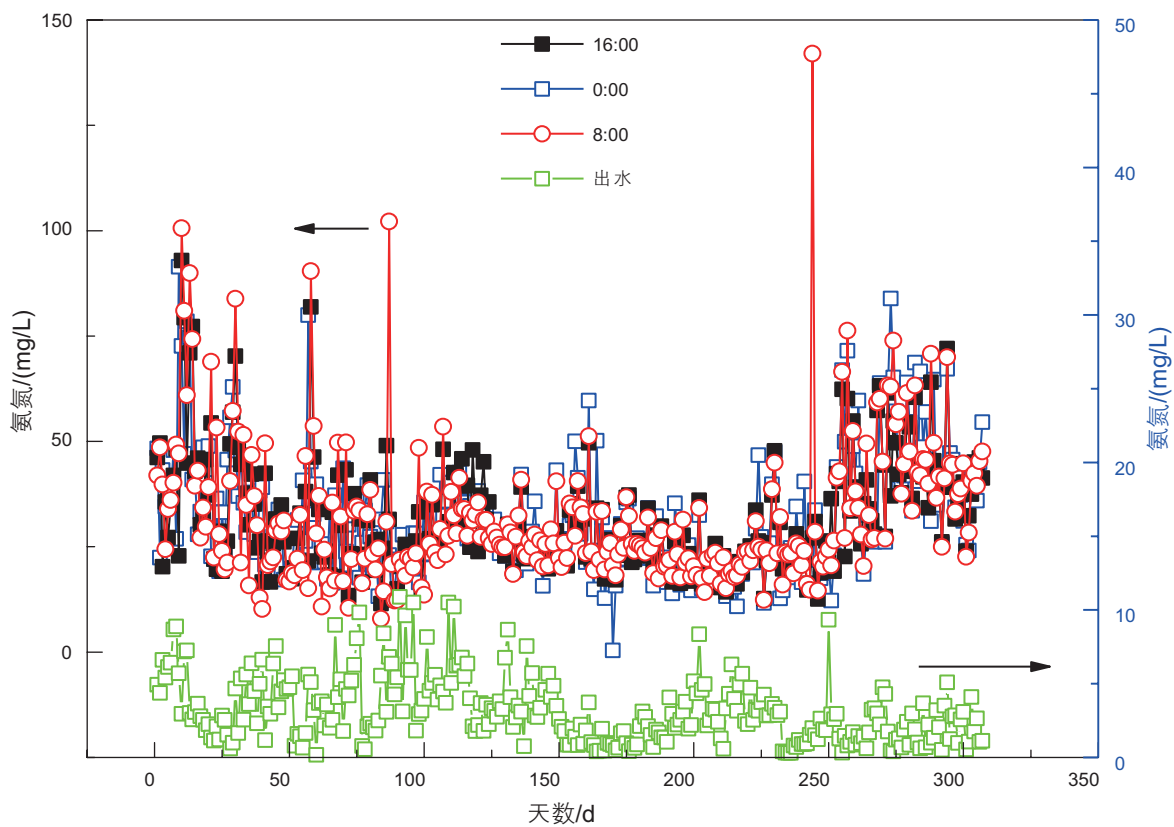


图4 一年期间进、出水氨氮浓度变化

Fig. 4 Variation of the  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration

数据,生化系统运行存在水质波动大,石油类、COD和氨氮都超标的风险。

## 2.2 水质全指标对标分析

进水COD<sub>Cr</sub>值平均为545mg/L、TOC值平均为110 mg/L, COD/TOC比值为4.95。说明该点源废水不仅有有机负荷极高,而且含有大量还原性污染物。BOD<sub>5</sub>为85.8 mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD近似为0.16,可生化性较差(见表2)。

TOC平均值从110 mg/L下降到7.4 mg/L。出水中重金属均能达标《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》。废水经生化处理后,石油类也由原来176.89 mg/L下降到了9.45 mg/L,但仍高于《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》的标准限值。COD<sub>Cr</sub>平均值由545 mg/L降为46.8 mg/L, BOD<sub>5</sub>平均值由85.8 mg/L降为7.6 mg/L。虽然出水COD<50 mg/L但也有超标的风险。进水氨氮平均值为40.6 mg/L,出水平均值为5.45 mg/L,高于

《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》的排放标准,同时石油类也高于该标准。此数据与石油类、COD和氨氮含量长达近一年的监测及全水质分析结果一致,说明需要强化石油类、COD和氨氮的稳定达标。需要加强对上游生产车间点源的高浓度废水的处理,以降低其对下游污水处理厂的冲击<sup>[5-6]</sup>,避免水质波动造成的水质不达标现象。值得注意的是,此次监测NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N不达标,且近一年氨氮的不达标率高达近20%,因此需要进一步强化体系硝化效果,如通过投加填料富集硝化菌,强化体系的硝化能力<sup>[7-8]</sup>。

该生化工艺对炼油废水有机物具有较强去除能力,处理后宏观指标和出水中大部分微量有机物和重金属均能达标《GB31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》。但是值得注意的是二沉池出水中的苯含量较高,需要进一步强化去除。

## 2.3 处理过程中苯相对含量变化

苯一方面来源于原水中苯类物质,另一方面在生

表2 沿程各单元水质及与标准(GB31570-2015)特殊排放限值对比分析

Table 2 Comparative analysis of water quality with discharge limits (GB31570-2015)

项目	总进水	二沉池	特殊排放限值
pH值	7.2	7.72	—
悬浮物/(mg/L)	244	154	50
COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	545	46.8	50
五日生化需氧量/(mg/L)	85.8	7.6	10
氨氮/(mg/L)	40.6	5.45	5
总氮/(mg/L)	41.6	11.8	30
总磷/(mg/L)	0.78	0.09	0.5
总有机碳/(mg/L)	110	7.4	15
石油类/(mg/L)	176.89	9.45	3
硫化物/(mg/L)	0.226	<0.005	0.5
挥发酚/(mg/L)	42.6	0.0088	0.3
总钒/(mg/L)	<0.01	<0.01	1.0
苯/(mg/L)	2.1	1.9	0.1
甲苯/(mg/L)	0.0717	0.0317	0.1
邻二甲苯/(mg/L)	0.0097	0.0067	0.4
间二甲苯/(mg/L)	0.0137	0.0117	0.4
对二甲苯/(mg/L)	0.0137	0.0107	0.4
乙苯/(mg/L)	0.0031	0.0011	0.2
总氰化物/(mg/L)	0.051	<0.004	0.3
苯并(a)芘/(mg/L)			0.00003
总铅/(mg/L)	<0.001	0.007	1.0
总砷/(mg/L)	0.0075	0.0038	0.5
总镍/(mg/L)	<0.007	<0.007	1.0
总汞/(mg/L)	<0.00004	<0.00004	0.05

化处理系统中一些大环的有机物,少量杂环的甲基吡嗪以及一些含有三个苯环结构的化合物可能会转化为苯,进而造成出水中的苯含量超标。GC-MS分析表明在提取条件下,水样中的极性物质主要为苯,在进水单元,苯的峰面积较小,在厌氧阶段由于多环有机物的降解,苯的含量大幅增加(表3),经过好氧处理后苯少量降解。因此一方面需要加强源头控制,另一方面增加活性污泥系统的停留时间或采取深度处理工艺,提高其对苯的去除能力<sup>[9]</sup>。

表3 沿程各单元苯浓度GC-MS分析

Table 3 Benzene analysis of each unit by GC-MS

取样点	相对含量/%
总进水	37.85
汽浮	58.18
厌氧	85.3
二沉池	80.33

### 3 结论

综合分析该炼油企业污水处理厂307天进、出水水质特性及全水质分析数据,并与GB31570-2015进行了对标分析,主要得出如下结论:

(1)该厂进水石油类和COD<sub>Cr</sub>含量较高,在系统受到水质冲击,生化进水污染物浓度较高时,二沉池出水的COD<sub>Cr</sub>会出现超标现象。需要强化炼油点源污水的治理,减轻对生化系统的冲击,需要对原有生化工艺进行强化,以使各类污染物稳定达标。

(2)氨氮的全年不达标率高达18.9%,需要进一步强化体系硝化效果,如通过填料投加富集硝化菌,强化体系的硝化能力,并强化总氮的监测与去除。

(3)该炼厂在新标准条件下,大部分溶解性有机物和重金属可以达到排放标准。但是需要强化对苯类物质的去除率。

### 参考文献

- [1] 孟洁,李兰,陈攀. 活性炭纤维在石化废水处理中的应用研究[J]. 中国农村水利水电, 2015, 03: 81-84. [MENG J, LI L, CHEN P. Application research of the activated carbon fibre for petrochemical wastewater treatment [J]. Water Conservancy and Hydropower in Rural China, 2015, 03: 81-84.]
- [2] 孙理密,唐震,朱丽,等. 典型石化废水处理工艺优化研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(01): 106-108. [SUN L M, TANG Z, ZHU L, et al., Study on the optimization of treatment process of typical petrochemical wastewater [J], Industrial Water Treatment, 2016, 36(01): 106-108.]
- [3] 汪孟波,李鑫. AO工艺应用于含油废水处理[J]. 污染防治技术, 2018, 31(01): 37-38. [WANG M B, LI X. AO process applied to oily wastewater treatment [J]. Pollution Control Technology, 2018, 31(01): 37-38.]
- [4] 国家环保局本书编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 中国环境科学出版社, 1989. [Editorial Board of The Book of The State Environmental Protection Administration. Methods of water and wastewater monitoring and analysis [M]. China Environmental Science Press, 1989.]
- [5] 王琼. 中国海油炼油污水处理与回用技术综述[J]. 工业水处理, 2014, 6): 14-16. [WANG Q, Summary of CNOOC refinery wastewater treatment and reuse technology [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 6):14-16.]
- [6] 陈国,宋阳,曲婧. 石油炼油企业污水处理场提标改造工作的探讨[J]. 工业水处理, 2019, 039(007): 10-13. [CHEN G, SONG Y, QU J. Discussion on sewage treatment plant upgrading and reconstruction of petrochemical industry [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 039(007): 10-13.]
- [7] 马宁,郭宏山,于鸿志. 炼油污水达标提标改造方案研究[J]. 现代化工, 2015, (35): 143-146. [MA N, GUO H S, YU H Z. Transformation plan of refining sewage to meet the standard [J]. Modern Chemical Industry, 2015, (35): 143-146.]
- [8] 曾士德,张晓伟,汪健桦,等. MBR工艺处理石油炼油废水试验研究[J]. 广东化工, 2012, 039(014): 109-110, 159. [ZENG T D, ZHANG X W, WANG J H, et al. The experiment study on wastewater treatment of petroleum refining by MBR process [J]. Guang Dong Chemical Engineering, 2012, 039(014): 109-110, 159.]
- [9] 何群彪,陈洪斌,庞小东,等. 炼油废水再生过程微量有机物的去除研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2003(10): 92-97. [HE Q B, CHEN H B, Pang X D, et al. Study on organic compounds removal of oil refinery wastewater reclamation [J], Journal of Tongji University, 2003(10): 92-97.]