

中华人民共和国行业标准

P

SH 3099-2000

石油化工给水排水水质标准

Water quality standard of water supply and
drainage in petrochemical industry

2000-06-30 发布

2000-10-01 实施

国家石油和化学工业局 发布

中华人民共和国行业标准

石油化工给水排水水质标准

Water quality standard of water supply and
drainage in petrochemical industry

SH 3099-2000

主编单位：中国石化集团北京设计院
主编部门：中国石油化工集团公司
批准部门：国家石油和化学工业局

国家石油和化学工业局文件

国石化政发（2000）239 号

关于批准《石油化工企业污水处理设计规范》 等 10 项石油化工行业标准的通知

中国石油化工集团公司：

你公司报批的《石油化工企业污水处理设计规范》等 10 项石油化工行业标准草案，业经我局批准，现予发布。标准名称、编号为：

强制性标准：

序号	标准编号	标 准 名 称
1.	SH 3095-2000	石油化工企业污水处理设计规范
2.	SH 3097-2000	石油化工静电接地设计规范
3.	SH 3098-2000	石油化工塔器设计规范（代替 SYJ 1049-83）
4.	SH 3099-2000	石油化工给排水水质标准（代替 SHJ 1080-91）
5.	SH 3100-2000	石油化工工程测量规范
6.	SH 3010-2000	石油化工设备和管道隔热技术规范（代替 SHJ 10-90 和 SYJ 1022-83）
7.	SH 3502-2000	钛管道施工及验收规范（代替 SHJ 502-82）
8.	SH 3513-2000	石油化工铝制料仓施工及验收规范（代替 SHJ 513-90）
9.	SH 3518-2000	阀门检验与管理规程（代替 SHJ 518-91）

推荐性标准：

序号	标准编号	标 准 名 称
1.	SH/T 3511-2000	乙烯装置裂解炉施工技术规程（代替 SHJ 511-89）

以上标准自 2000 年 10 月 1 日起实施，被代替的标准同时废止。

国家石油和化学工业局
二〇〇〇年六月三十日

前 言

本标准是根据中国石化（1995）建标字 269 号文的通知，由我院对《炼油厂给水排水水质标准》SHJ1080-91 进行修订而成。

本标准共分三章。这次修订的主要内容有：

- 1、采用国家法定计量单位；
- 2、由原来仅适用于炼油厂修订为适用于炼油、化工、化纤、化肥等石油化工厂；
- 3、修改和增加了部分水质指标。

在修订过程中，针对原标准中存在的问题，进行了比较广泛的调查研究，总结了近年来石油化工给水排水水质的科研、设计与管理经验，并征求了有关设计、生产、科研等方面的意见，对其中主要问题进行了多次讨论，最后经审查定稿。

本标准在实施过程中，如发现需要修改补充之处，请将意见和有关资料提供我院，以便今后修订时参考。

我院的通讯地址：北京西城区安德路甲 67 号

邮 政 编 码：100011

本标准的主编单位：中国石化集团北京设计院

主要起草人：杨丽坤 高朝德

目 次

1 总则	1
2 给水水质	2
3 排水水质.....	3
用词说明.....	4
附 条文说明.....	5

1 总 则

- 1.0.1 石油化工厂给水水质应满足生产、生活需要；排水水质应分级控制，其水质应符合后续污水处理或环境保护的要求。
- 1.0.2 本标准适用于石油化工厂的给水和排水。
- 1.0.3 执行本标准时，尚应符合现行有关强制性标准规范的要求。

2 给 水 水 质

2.0.1 地面水取水水源的水质指标应不低于现行《地面水环境质量标准》GB3838 中 IV 类水域的水质规定。

2.0.2 地下水取水水源的水质指标不宜低于现行《地下水质量标准》GB/T14848 中 IV 类水质量指标。

2.0.3 生活给水水质应符合现行《生活饮用水卫生标准》GB5749 的规定。

2.0.4 生产给水的主要水质指标宜符合下列要求：

pH 值	6.5~8.5
浊度	<3mg/L (有低硅水要求时, 宜≤2mg/L)
Ca ²⁺	<175mg/L
Fe ²⁺	<0.3mg/L

2.0.5 敞开式循环冷却水的水质指标应根据换热设备的结构型式、材质、工况以及采用的水处理药剂配方等因素综合确定。当无试验数据与成熟经验时, 可按下列指标控制:

pH 值	6.5~9.5
浊度	≤10mg/L
甲基橙碱度与[Ca ²⁺]-之和	≤1000mg/L (以 CaCO ₃ 计)
Ca ²⁺	30~500mg/L
Cl ⁻ 碳钢	≤1000mg/L
不锈钢	≤700mg/L
Fe ²⁺	<0.5mg/L
[SO ₄ ²⁻]与[Cl ⁻]-之和	≤1500mg/L
[Mg ²⁺]与[SiO ₂]-的乘积	<15000
游离氯 (回水总管处)	0.5~1.0mg/L
石油类 炼油	<10mg/L
化工、化纤、化肥	<5mg/L

2.0.6 敞开式循环冷却水的菌藻控制指标, 宜符合下列要求:

异养菌总数≤1×10⁵ 个/ml

铁细菌数≤100 个/ml

硫酸盐还原菌数≤50 个/ml

真菌数≤10 个/ml (木质冷却塔)

粘泥量 炼油≤5ml/m³

化工、化纤、化肥≤3ml/m³

2.0.7 敞开式循环冷却水的污垢热阻、腐蚀率宜符合下列指标:

污垢热阻 1.72×10⁻⁴~3.0×10⁻⁴m²·k/w

冷换设备无明显点蚀现象

碳钢管腐蚀率 炼油≤0.100mm/a

化工、化纤、化肥≤0.075mm/a

铜管、不锈钢管腐蚀率≤0.005mm/a

3 排水水质

3.0.1 装置或单元的特殊污水宜进行预处理，预处理后排水的主要污染物控制指标应符合以下规定：

特殊污水名称	受控污染物及其控制指标
含硫污水	硫化物 $\leq 50\text{mg/L}$ ；氨氮 $\leq 100\text{mg/L}$
环氧丙烷污水	$\text{SS} \leq 200\text{mg/L}$
PTA 污水	$\text{COD} \leq 800\text{mg/L}$
丙烯腈、腈纶污水	$\text{COD} \leq 800\text{mg/L}$ ；氨氮 $\leq 60\text{mg/L}$

3.0.2 装置或单元的生产污水排入生产污水管网（下游有除油设施）时，其主要污染物浓度应符合下列指标：

pH 值	6~9
石油类	$\leq 500\text{mg/L}$
水温	$\leq 40^\circ\text{C}$

3.0.3 全厂性污水处理场总进水水质应符合下列指标：

pH 值	6.5~8.5
石油类	$\leq 500\text{mg/L}$ （当场内无除油设施时，小于 20mg/L ）
COD _{Cr}	$\leq 800\text{mg/L}$
硫化物	$\leq 10\text{mg/L}$
水温	$\leq 40^\circ\text{C}$

3.0.4 清净废水应符合下列水质指标：

已建厂：	$\text{COD} \leq 80\text{mg/L}$
新建厂：	$\text{COD} \leq 60\text{mg/L}$

3.0.5 石油化工厂排放的污水水质应符合国家有关标准规范的规定。

用 词 说 明

对本标准条文中要求执行严格程度不同的用词，说明如下：

- (一) 表示很严格，非这样做不可的用词
正面词采用“必须”；
反面词采用“严禁”。
 - (二) 表示严格，在正常情况下应这样做的用词
正面词采用“应”；
反面词采用“不应”或“不得”。
 - (三) 表示允许稍有选择，在条件许可时，首先应这样做的用词
正面词采用“宜”；
反面词采用“不宜”。
- 表示有选择，在一定条件下可以这样做，采用“可”。

中华人民共和国行业标准

石油化工给水排水水质标准

SH 3099-2000

条 文 说 明

2 0 0 0 北 京

目 次

1	总则	9
2	给水水质	10
3	排水水质	13

1 总 则

1.0.1 原条文中炼油厂改为石油化工厂，并对文字稍做修改。

条文中，排水水质应分级控制，系指排水水质按三种情况，分级控制其污染物指标。一、特殊污水在装置或单元内进行预处理；二、装置或单元排出的生产污水在排入系统管网前进行水质控制；三、控制进入全厂性污水处理场的排水水质。

1.0.2 原条文中炼油厂和石油化工厂的炼油部分均改写为石油化工厂。

2 给水水质

2.0.1 原条文中炼油厂取水水源改为石油化工厂地面水取水水源。

2.0.2 原条文中水源水质的主要化学指标改为地下水水源的水质。

原条文中列出三项指标。这次修订直接引用《地下水质量标准》GB/T14848。指标的确定原则，以人体健康基准值为依据，同时兼顾生活与生产用水对水质的基本要求。

指标中氯化物浓度Ⅲ类水为 250mg/L，Ⅳ类为 350mg/L。通过近年的研究与实践，循环冷却水中氯离子的允许浓度已经放宽。

2.0.3 原条文不变。

2.0.4 本条文生产给水系指一般生产给水，不包括特殊生产给水，例如锅炉用水，新条文提高了浊度指标。为了节约用水，降低水的单耗，石油化工厂工业水的重复利用率应大于 95%。这时，新鲜水主要用于制备软化水、除盐水与补充循环冷却水系统。上述生产用新鲜水大约占总用水量的 80%以上，这部分水对浊度的要求均较高。例如，顺流离子交换除盐的进水浊度要求小于 5mg/L，逆流和浮床要求浊度小于 2mg/L；循环冷却水系统的浊度控制要求 10mg/L。鉴于循环水的浓缩，由于浓缩倍数（N）不断提高，石化集团公司要求大化肥浓缩倍数不小于 3.5，化工、化纤浓缩倍数不小于 3.0，炼油、中型化肥浓缩倍数不小于 2.5，所以，补充水的浊度低，比较合适。

目前多种型式、多种滤料的过滤处理设施均可以使出水浊度达到小于 3mg/L，故新条文规定浊度小于 3mg/L。当有低硅水要求时，浊度宜控制不大于 2mg/L。

2.0.5 新条文与原条文相比较，水质指标的容忍度加大，这是节约用水与提高循环水浓缩倍数所需要的，同时缓蚀阻垢药剂的研制成果也提供了保障。

（1）pH 值：循环冷却水的 pH 值是根据药剂处理的要求与药剂配方来确定的。加酸调节的药剂处理，循环水 pH 值一般在 7.0~7.7 运行；在自然 pH 值下运行，循环水的 pH 值一般 8.5~9.0，也有高者，如中原大化肥全有机磷碱性配方的 pH 值 8.5~9.3，故规定 pH 值 6.5~9.5。

（2）浊度：浊度是一个综合指标，除了表示悬浮物的多少外，还能间接地反映出水中微生物的情况。降低浊度是防止污垢沉积的有效手段。浊度越低对减缓设备的腐蚀与结垢越有利，2.0.4 条规定生产给水（补充水）的浊度 < 3mg/L，同时因为循环冷却水系统设有旁流过滤设施，可随时去除由空气、环境和设备泄漏等进入系统的尘埃、杂质与工艺泄漏物（石油类）等。所以，浊度控制是可以达到的。

集团公司工业水管理制度（1999 年版）中规定炼油行业浊度 ≤ 20FTU，其他行业 ≤ 10FTU，规定中放宽了对炼油行业的要求，这是为了减少因漏油和浊度超标，引起循环冷却水系统中水的大量置换，防止水的浪费而制定的管理指标。

做为设计标准，不论炼油、化工、化纤、化肥，其浊度指标均一致，从严规定浊度 ≤ 10mg/L，是必要和可行的。

（3）甲橙碱度 + Ca^{2+} ：国内近年来研制开发的一些配方在高硬度高碱度水中应用，已取得很好的效果。甲橙碱度 + Ca^{2+} 可允许到 1000mg/L（以 CaCO_3 计）。

以锦州石化厂为例，该厂补充水质： Ca^{2+} 220mg/L（以 CaCO_3 计）、总碱度 250mg/L（以 CaCO_3 计），采用石科院研制的一种含有有机膦磺酸的高效复合药剂，现场运行 724 天，浓缩倍数 $N=2.0$ ，在自然 pH 值下运行，循环水中 Ca^{2+} + 总碱度稳定在 1030~1050mg/L，其缓蚀阻垢效果均达到总公司的“好级”与“很好级”标准。天津炼油厂循环水补充水，属低硬、高碱、高盐分水质，总碱度（ CaCO_3 计）

235mg/L, 浓缩 2.2 倍, 采用 RP-92 复合药剂经两年多运行, 腐蚀率、粘附速率均达到总公司评定标准“很好级”。

(4) Ca^{2+} : 目前石化企业冷却水处理配方仍以磷(膦)系为主。从缓蚀的机理上要求循环冷却水中 Ca^{2+} 的浓度不小于 30mg/L, 投加缓蚀剂后, 可在设备表面形成缓蚀保护膜。如果补充水中 Ca^{2+} 过少, 通过循环水浓缩后 Ca^{2+} 仍然达不到 30mg/L。例如福建炼油厂补充水中 $\text{Ca}^{2+} < 3 \sim 6\text{mg/L}$, 日本栗田水处理公司为该厂提供的水处理方案是: 浓缩倍数 4~6 倍, 同时投加 CaCl_2 以补充水中钙离子的不足。茂名乙烯水质属于低硬度、低碱度水, 钙硬(以 CaCO_3 计) 14.2~17.4mg/L, 总碱度(以 CaCO_3 计) 43~65mg/L。石科院提供的药剂处理, 要求浓缩 3 倍, 控制循环水中 $\text{Ca}^{2+} 30 \sim 100\text{mg/L}$, 采用 RP-93 型药剂取得很好效果。

循环冷却水中 Ca^{2+} 的最高容忍度, 应表现为高钙、高浓缩倍数下不致生成有机膦酸钙沉淀、碳酸钙沉淀。水处理药剂对碳酸钙垢、磷酸钙垢有很好的阻垢能力。以目前石化企业试验和运行的情况, 水中 $\text{Ca}^{2+} \leq 500\text{mg/L}$ 是可行的。美国 Calgon 公司研制的全有机配方 SA/AA-HEDP-TTA 对 Ca^{2+} 具有高度的容忍度, 试验最低钙 24mg/L, 最高 1450mg/L (CaCO_3 计)。试验结果, 对碳钢的腐蚀抑制达到平均腐蚀率 $\leq 0.071\text{mm/a}$, 可见与国外相比, 指标 $\text{Ca}^{2+} \leq 500\text{mg/L}$ 还是有潜力的。

(5) Cl^- : 氯离子是腐蚀性离子, 氯离子对不锈钢的点蚀危害大于碳钢, 对不锈钢材质 Cl^- 的控制 GB50050-95 中规定 $\text{Cl}^- \leq 300\text{mg/L}$, 有些补充水 Cl^- 含量高的石化企业, 如上海金山石化为了提高浓缩倍数, 控制 $\text{Cl}^- \leq 700\text{mg/L}$, 循环水的腐蚀率均达到总公司的要求; 中原大化肥控制 $\text{Cl}^- \leq 350\text{mg/L}$, 经历次设备检修测试结果证明, 不锈钢换热冷却器均没有发生腐蚀现象。有资料认为: 氯离子是通过富集后生成氯化物, 再发生水解, 产生酸促进腐蚀进行的。所以富集是引起腐蚀的关键, 而氯离子浓度并不是不锈钢应力腐蚀的决定因素。不锈钢腐蚀是多种因素造成的。

(6) 铁离子: 铁离子的存在会加剧局部腐蚀, 铁离子含量高会给铁细菌创造繁殖的有利环境。此外采用磷系配方, 还可能导致坚硬的磷酸铁垢生成。所以要控制铁离子 $< 0.5\text{mg/L}$ (国家标准《工业循环冷却水处理设计规范》GB50050-93)。

(7) 硫酸根离子和氯离子之和: 硫酸根离子和氯离子都是腐蚀性离子, 本指标同国家规范 GB50058-95 指标。

(8) 镁离子与硅酸根: 硅酸镁是粘性大、颗粒细的粘泥, 为防止生成硅酸镁沉淀, 所以控制其乘积。指标同 GB50050-95。

(9) 游离氯: 为了控制循环冷却水中的菌藻微生物滋生, 控制在回水总管处仍有 0.5~1.0mg/L 浓度的游离氯存在。同国标 GB50050-95。

(10) 石油类: 石油类污染物容易在设备表面形成油污, 影响传热并产生垢下腐蚀, 石油类也可增加有机物污染、微生物滋生等。石油类指标同国标 GB50050-95。

2.0.6 循环冷却水在循环过程中, 空气中带入菌类、微生物, 工艺泄漏物可提供营养, 同时由于水温适宜, 可使菌藻迅速繁殖。菌藻的大量繁殖, 形成生物粘泥沉积在金属表面, 并会产生垢下腐蚀, 某些细菌的新陈代谢作用也影响电化学腐蚀过程, 促使腐蚀加剧。异养菌、铁细菌、硫酸盐还原菌、真菌是冷却水中的常见细菌。异养菌是以有机物作为碳源才能生长的细菌, 异养菌是指在肉汁培养基上能够生长的细菌, 所以基本上代表了水中全部细菌的数量。石化企业循环水中菌藻、生物粘泥的危害十分突出, 集团公司的工业水管理制度中对微生物控制从严, 规定异养菌指标 $\leq 1 \times 10^5$ 个/ml, 所以本规定指标高于国标 $\leq 5 \times 10^5$ 个/ml。

铁细菌的生命活动会产生大量氢氧化铁的沉积, 这种沉积物和其它生物粘泥一样, 为氧浓度差电池的的形成提供了条件。被铁细菌氧化的亚铁离子有两个来源, 一是钢铁表面腐蚀溶解下来的铁离子, 二是水体中存在的铁离子。因此, 有铁细菌活动的部位, 氢氧化铁沉积物的产生不仅速度快, 而且量

大。当氧浓度差电池形成以后，阳极区溶解的铁离子因铁细菌的作用迅速被氧化，因而也就加速了铁的进一步溶解。所以，铁细菌不仅促使氧浓度差电池的形成，而且还提高了阳极的腐蚀速度。

另一方面，在铁细菌引起的沉积物下层造成了厌氧环境，这就为硫酸盐还原菌的活动提供了条件。事实上有铁细菌存在的沉积物里通常都能检查出硫酸盐还原菌。这也是铁细菌危害的一个重要方面。

硫酸盐还原菌是金属微生物腐蚀中最普遍、最严重的菌类。它在厌氧条件下还原硫酸盐生成硫化氢，由于硫酸盐还原菌是厌氧的。而循环冷却水具有较高的氧环境，在好氧条件下不可能大量存在硫酸盐还原菌，所以控制指标 ≤ 50 个/mL。如果硫酸盐还原菌超出50个/mL，则表明在厌氧的垢下硫酸盐还原菌的腐蚀已经到了很严重的程度。

真菌主要是对木材造成损害。非木质冷却塔的系统不控制此指标。

粘泥量可以直接反映出循环冷却水系统中微生物的危害情况，同时便于测定。国标 GB50050-95 规定粘泥量宜小于 $4\text{ml}/\text{m}^3$ ，结合石油化工行业特点制定两个指标，区别炼油与化工、化纤、化肥。

2.0.7 污垢热阻与传热系数成倒数关系，污垢热阻是换热器设计计算决定换热器面积大小的重要参数。腐蚀率是设备设计选择壁厚时必须考虑的，二者的取值均应根据工艺设计的各项要求决定。工艺在确定污垢热阻值与腐蚀率时，必须同时依据循环冷却水处理所能提供的这两项指标的保证值。取值恰当才能保证换热器设计的技术经济合理性，既能满足工艺要求，又不会造成浪费。近十年来，冷却水药剂处理水平不断提高，现场监测的粘附速率基本在 $20\text{m} \cdot \text{c} \cdot \text{m} (\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{month})$ 以下，相当于污垢热阻值 $2.61 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 以下；腐蚀速率一般 $\leq 0.1\text{mm}/\text{a}$ ，并无明显点蚀现象。

根据石化集团公司关于提高经济效益，保证生产长周期（3~5年）运行的要求，必须提高水处理效果，按照目前多数石化企业可以达到的水平，并参照国外已达到的水平（腐蚀率 $\leq 0.075\text{mm}/\text{a}$ ），制定本标准。铜、不锈钢腐蚀率指标同国标。

3 排水水质

3.0.1 装置或单元的排水中, 含有特殊的污染物质, 例如含酸、碱、硫化物、氰(腈)化物、有机物、颗粒物、悬浮物以及石油类等。这些污染物的浓度超标, 对污水处理产生负面影响, 直接排入系统管网, 可因其浓度变化反而不利于污染物的去除或造成治理不经济。这些特殊污水中的主要污染物具有可控性, 通常在装置或单元内进行预处理。特殊污水采用预处理, 有利于提高污水治理的效率, 并为排放达标创造条件。

1. 高含硫污水

高含硫、含氨污水一般来自炼油厂的催化裂化、加氢裂化、加氢精制、延迟焦化等二次加工装置。废水中含有较高硫化物(硫化氢及有机硫)、氨, 同时含有一定数量的酚、氰化物和油类等污染物, 具有强烈的恶臭味, 对污水处理中的生化处理影响很大, 必须预处理。

含硫污水汽提装置是回收高含硫污水中的有用物质并使其净化的主要手段。

沧州炼油厂的高含硫污水来自常减压、蜡催、渣油催化、气分装置。含硫污水水质情况, 如下:

沧炼含硫污水水质情况

ppm

项 目	含硫污水来源情况				
	常减压	蜡催	渣油催化	气分	叠加后
H ₂ S	85	1840	2230	1540	1356
NH ₃	928	1576	1645	280	1248
油	455	132	144	85	283
酚	78.5	118	231	47.3	96.7
氰化物	56.0	74.5	132.4	28.2	89.3
COD _{Cr}	1680	1570	2100	1590	1820
pH	9.3	8.5	8.5	9.0	8.67
水量 (t·h ⁻¹)	8.0	9.5	11	1.5	30

沧州炼油厂 95 年改炼高硫原油后, 为了保证含硫污水的净化效果, 对原有含硫污水汽提装置, 做了几点改造:

(1) 原料水进双塔前增设了脱气设施, 破乳剂投加设施, 静止沉降及脱油设施, 改善了进料的条件。

(2) 脱 S 塔塔身进行改造, 增大了处理能力; 脱氨塔内件由塔板改为规整填料, 提高了污水处理能力。

(3) 脱硫塔、脱氨塔由原来的蒸汽直接汽提改为重沸器汽提, 既利于控制热源, 又减少了脱硫、脱氨后的污水排放量。

(4) 脱氨塔顶气相进一级冷凝改为二级冷凝, 提高了副产品氨水纯度。

(5) 脱 S 塔温度自控回路由冷进料控制改为馏出量控制, 双塔压力控制回路原由塔顶输出量控制, 现改为由塔底吹汽量调节。

装置技术改造后, 汽提出水水质达到: H₂S 20ppm, NH₃-N 100ppm pH 值 6-9。

上海高桥石化公司炼油厂含硫污水采用汽提净化, 以 2# 酸性水汽提装置为例, 进出水水质列表如下: 汽提出水水质中硫化物<10mg/L, 氨氮<30mg/L。

单位: mg/L (pH 除外)

	COD _{Cr}	挥发酚	氨氮	硫化物	石油类	pH	SS
进水	7880~29200	57.6~351	5260~19000	7.3~35.3	0.2~1.3	9.96~10.62	25~82
出水	466~1040	17.7~37.9	16.1~27.0	0.09~7.42	0.3~5.1	7.20~8.89	59~124

由于石化企业加工原油中高含硫原油数量不断增加, 环保排放中氨氮浓度的限制, 近年来各厂更加重视含硫污水汽提装置的技术改造与新技术开发, 汽提装置出水水质得到进一步提高。

例如, 金陵石化公司南京炼油厂开发的“含硫污水汽提装置的除氨技术”, 采用注入强碱进行汽提, 可使汽提后净化水中硫化物含量达到 5~15mg/L, 氨氮含量 15~30mg/L。年净得效益是一次改造投资的 2.5 倍。由于氨氮达标, 也大大节约了污水处理场的技术改造投资。

济南炼油厂开发, 并同时在武汉石化厂、辽阳化纤厂应用成功的“含硫污水汽提氨精制”技术, 使污水汽提净化水中的 H_2S 氨氮含量大幅度降低。加工能力 100T/h 的含硫污水汽提装置净化水中硫化物达到 6.4kg/年 (8mg/L) 氨氮 32kg/年 (40mg/L)。

目前, 含硫污水汽提装置出水硫化物含量控制 $\leq 50\text{mg/L}$, 氨氮 $\leq 100\text{mg/L}$ 是完全可行的。

2. 环氧丙烷废水

环氧丙烷的生产过程中, 从皂化工序排出大量废水 (每吨产品排放废水 50~60 吨), 高温、高 pH 值、高盐 (其中 CaCl_2 浓度为 3.5%~4%)、高 SS (SS 浓度为 0.3%~0.5%)、COD 值 1000~2000mg/L, 废水中还含几十至上百毫克/升的有机氯化物。废水中的 SS 一定要去除, 目前采用沉淀过滤等方法均可去除 SS。高桥石化公司化工三厂的环氧丙烷装置运行两年来, 采用戈尔膜过滤法可使出水 SS 降至 50mg/L 以下。当污水中的 SS 超过 200mg/L 进入污水处理场时, 会影响污泥活性, 使有机物 (挥发份) 比例减少。

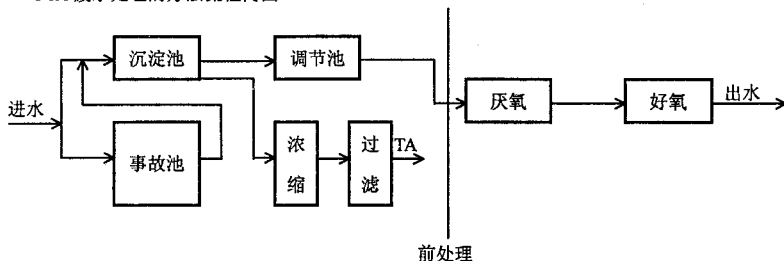
金陵石化化工二厂的环氧丙烷装置, 过去采用沉淀方法, 效果不理想。在 99 年的改扩建工程设计中, 皂化废水先进沉淀槽, 不用絮凝剂, 然后上清液进戈尔过滤器可保证出水水质稳定, 可完全杜绝含石灰渣废水对污水处理的冲击。

根据高桥与金陵的运行经验, 环氧丙烷废水可控制 $\text{SS} < 200\text{mg/L}$ 。

3. 精对苯二甲酸 (PTA) 生产废水

由于 PTA 装置的生产特点, 使得排出废水在水量、COD、pH 值以及含固体量等方面, 都有大幅度波动和变化。废水中夹带着大量的悬浮固体, 主要是物料对苯二甲酸 (TA)。

PTA 废水处理的方法流程简图



流程说明:

1 由于 PTA 废水的流量, 污染物成分和浓度变化幅度大, 设备、管道有时因物料堵塞进行冲洗, 所以设置事故调节池来进行缓冲和均质, 调节池容积一般为 3~5 天的废水总量。

2 废水中 TA 含量随生产波动变化很大, TA 折合 COD 值往往占整个废水 COD 值的 30%以上,

因此,必须首先回收废水中的 TA。

设调节池回收 TA 是 PTA 废水预处理最基本的步骤。称为 PTA 废水的前处理。

3 PTA 废水中有机物含量很高,宜首先选择厌氧处理再好氧处理,处理费用低。

上述处理流程的处理效果如下:

不同阶段	COD 值 (mg/L)	TA (mg/L)	pH 值
来水	9000	2500	<4
前处理	6300	500	<4
厌氧	1900	360	7~8
好氧	300	20	7~8

抚顺石化研究院和有关单位合作开发 PTA 生产废水两段好氧处理工艺,其流程简单,能适应流量和污染物浓度的变化,可使出水水质达到排放标准,可以将 PTA 废水的 COD 由 4000~9000mg/L 处理到 100mg/L 以下。乌鲁木齐石化总厂化纤厂经过两年多的运行,效果稳定。

PTA 生产废水预处理要求控制 COD 不大于 800mg/L 是可行的。

4. 丙烯腈、腈纶废水

丙烯腈、腈纶废水,主要来源于丙烯腈装置和腈纶装置。不同腈纶生产工艺,产生的废水,其污染物种类、浓度以及处理难易程度都不相同。采用湿法、一步法工艺其污水净化较为容易,采用干法、二步法工艺流程时,废水中 COD 较高。其中低聚合物占很大比重,低聚合物不仅难以生化降解,同时也难以用过滤,甚至超滤去除。这种含腈废水应首先通过预处理去除低聚合物,例如采用气浮或其他有效方法进行预处理。

控制腈纶废水中的 COD 含量,为后续污水处理创造有利条件。国际上腈纶废水中 COD 含量通常控制 500mg/L。

大庆石化腈纶厂为二步法工艺。腈纶废水中主要污染为 COD、丙烯腈、(AN)、悬浮物(SS)。SS 的主要成分为聚合物(PAN),AN 与 SS 均是耗氧物质,均影响 COD 值。大庆石化腈纶厂采用技术改造,加强管理,提高聚合工段运转周期,减少非计划停车,减少检修废水排放量;同时改造回收系统,提高脱丙烯腈(AN)效果,加强综合治理,防止 SS 超标。通过一系列措施,1995 年控制腈纶厂排水中 COD 为 930mg/L。

腈纶废水采用塔式生物滤池—沉淀分离的处理流程(某石化公司 5.2 万吨/年腈纶装置)可使 COD<500mg/L。

数据如下:

	pH 值	AN	COD _{Cr}	BoD ₅	NH ₃ -N	NaSCN
进水	6.2	340	1000	495	18	127
出水	6.5	7	410	175	31	110

综合各厂运行与管理经验确定丙烯腈、腈纶废水预处理的 COD_{Cr} 含量控制小于 800mg/L。

3.0.2 装置或单元的生产污水排入含油污水系统管网时,其主要污染物石油类的浓度,现有生产装置出口排水的油含量均能控制在 ≤500mg/L。当场内无除油设施时,目前齐鲁、扬子均控制进污水处理场总进水的油含量小于 20mg/L;

除了特殊污水需进行装置预处理之外,其他装置或单元,一般硫化物均不大于 20mg/L。

3.0.3 全厂性污水处理场总进水水质指标,应依据可能控制的进水水质与污水处理场进行处理所要求达到的净化程度,这两个方面来确定。石油化工厂在执行 3.0.1、3.0.2 条之后,并考虑各装置(单元)排水水质的混合与均质,总进水水质基本上可以控制。

(1) pH 值

pH 值是污水的一项重要指标, 含油污水因受碱渣和碱洗水冲击, pH 值升高。当 $\text{pH} > 9$ 时油易乳化, 去除困难, 影响隔油、浮选、生化二级处理。 $\text{pH} < 6$ 时, 浮选加药中, 矾花形成差, 加药浮选效果最优的 pH 为 7~8, 生化处理时 $\text{pH} = 6.5 \sim 8$ 时, 可以得到沉淀性能良好的活性污泥, 而 pH 值低于 6 或长时间在 $\text{pH} = 6$ 时就会使丝状菌增殖, 导致污泥膨胀, 当 $\text{pH} > 9$ 也会对分解有机物的主要微生物群产生不利影响。

根据排水设计规范第 158 条, 进入污水处理构筑物时的 pH 值应为 6.5~8.5。

石油化工厂特殊污水经予处理, 一般生产污水, 采取清污分流, 分级控制后, 污水净化场的总进水 pH 值可以控制在 6.5~8.5 之间。

(2) 石油类

全厂生产污水中的含油量, 实行装置(单元)分级控制后, 炼油企业含油量基本可控制在 500mg/L 以内, 抽样分析胜利、武汉、大庆、洛阳四个炼油厂的污水净化场总进水质看, 隔油池进口油含量一般在 500mg/L 以下。

化工企业的装置排污水油含量一般情况下均在 300mg/L 左右, 所以污水处理场总进水控制石油类 $\leq 500\text{mg/L}$ 是可行的。

当污水处理场内无除油设施时, 总进水中的油含量宜小于 20mg/L, 以免对生化处理产生冲击。

(3) 化学耗氧量 COD

各厂含油污水中 COD 值的变化较大, 含油污水中 COD 值可波动在 200~3000mg/L, 有适量的预处理、调节及匀质设施, 预计 COD 值一般可控制在 600~800mg/L。

关于 COD 值的去除情况, 污水处理场运行资料表明, 隔油、浮选对 COD 有一定去除作用, 约 25%~30%, 但大部分 COD 是在生化处理构筑物中得到去除的, 一般曝气池 COD 的去除率 30%~85%, 90 年代起, 大多数厂改为二级生化后, 去除率提高到 80%~95%。去除率差别较大的重要原因是污水的可生化性差别较大, 下表列出几个炼油厂污水处理场生化进水的 BOD_5 与 COD 之比值, 由下表可见, BOD_5/COD 低的只有 0.1~0.3; 高的可大于 0.4。

当 BOD_5 与溶解性 COD 比值 > 0.45 时, COD 去除率较高, 当 BOD_5 与溶解性 COD 比值为 0.3 左右时, COD 去除率降低, 通常只有 30%~60%。胜利炼厂污水经分析表明, 难生化及不可生化的 COD 值往往大于排放标准。抚顺石油化工研究院对胜利炼厂含油污水做实验室生物氧化最大限度的 COD 最大去除率为 63%, 汽提脱水率为 80%, 中和碱水 COD 最大去除率仅为 26%。污水中难以生物降解的组分主要是石油酸及其盐类等表面活性物质和芳香烃等环状化合物, 处理生化性能较差的污水时, 除应采用合适的生物氧化设施外, 例如 A-0、SBR、膜法-泥法等二级生化, 还必须增加后处理设施。如用生物活性炭、絮凝沉淀过滤等等, 使污水处理达到排放标准。

厂 名	$\text{BOD}_5/\text{总 COD}$		$\text{BOD}_5/\text{溶解性 COD}$	
	范 围	平 均	范 围	平 均
武 汉	0.44~0.70	0.56	0.48~0.81	0.63
洛 阳	0.24~0.43	0.35	0.41~0.50	0.46
大 庆	0.1~0.34	0.2	0.11~0.57	0.31
胜 利	0.16~0.37	0.29	0.17~0.52	0.33

(4) 硫化物

控制硫化物指标在于使曝气池运转能正常进行, 抚顺所试验表明进曝气池硫化物含量在 10mg/L 以下时, 出水能保证 $< 1\text{mg/L}$, 当污水中硫化物含量经常较高时, 活性污泥在高含硫情况下驯化, 其硫化物含量可大大超过 10mg/L, 只是需要的驯化时间较长。

硫化物主要在生化处理构筑物中去除。少部分硫化氢在浮选中去除。

从目前炼油厂污水处理情况看,加工大庆油时污水中硫化物较加工高含硫原油(如胜利油)时,易于去除。

武汉炼油厂,炼大庆油或大庆油与胜利油混炼时,当含硫污水预处理装置正常运行时,进生化的硫化物含量 $<10\text{mg/L}$,生化运转能正常运行。当含硫污水处理装置出水不合格时,出水含硫量 $100\sim150\text{mg/L}$ 左右,进生化的硫化物含量均在 20mg/L 以上,造成曝气池污泥指数增高,活性污泥膨胀。

胜利炼油厂污水中的硫化物,采用通常的隔油、浮选、曝气流程去除率较低,1982年污水处理场运行数据,处理后硫化物 $<1\text{mg/L}$ 的合格率只达到57.4%,采用二次曝气后,去除率可达到85%~99%。

胜利炼厂为使生化处理正常运行,控制浮选出水硫化物含量不大于 6mg/L 。

近年来,各厂加强了含硫污水预处理,如安庆、胜利等厂单塔及双塔汽提,硫化氢气体脱除率均达99%,污水处理总进水硫化物含量得到控制,出水硫化物含量一般能达到国家排放标准。

单位: mg/L

炼厂名称	原油种类	隔油池进水硫化物			生化出水硫化物	
		最大	最小	平均	最大	最小
武汉	胜利、任丘	14.4	2.0	5.85	0.138	0.023
洛阳	中原	19.8	7.59	12.53	0.119	0.053
胜利	孤岛、胜利	7.6	1.2	2.89	0.14	0.065
长岭	管道油	33.4	5	12.53	0.37	0.11
大庆	大庆	5.3	1.3	2.5	0.41	0.022

(5) 水温

生化处理中,水温过高和过低都不利于活性污泥的正常增殖,不能正常的发挥其功能。较为适宜的水温是 30°C 左右,水温低于 15°C 微生物氧化有机物的活性减弱,高于 35°C 处理效率会下降。

炼油厂生化处理的实践表明,水温 40°C 以下,生化能正常运行,而炼油厂污水不可能低于 15°C ,故只定水温高限。

3.0.4 石油化工企业的污水系统实行清污分流、污污分治,对控制污染物总量及达标排放是很重要的,所以增加清净废水的水质指标。已有厂系指已经建成并进行生产的厂。

3.0.5 石化行业污水排放执行 GB8978-1996(污水综合排放标准)标准偏严,存在一些具体问题,正在修改中,所以规定石油化工企业排放的污水水质应符合国家有关标准,既国家制定的石化行业的污水排放标准。