

控制理念具体化 水质解析精细化

# 系统支撑石化废水全过程控制

水专项“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”课题进展



石化装置废水产排特征调研

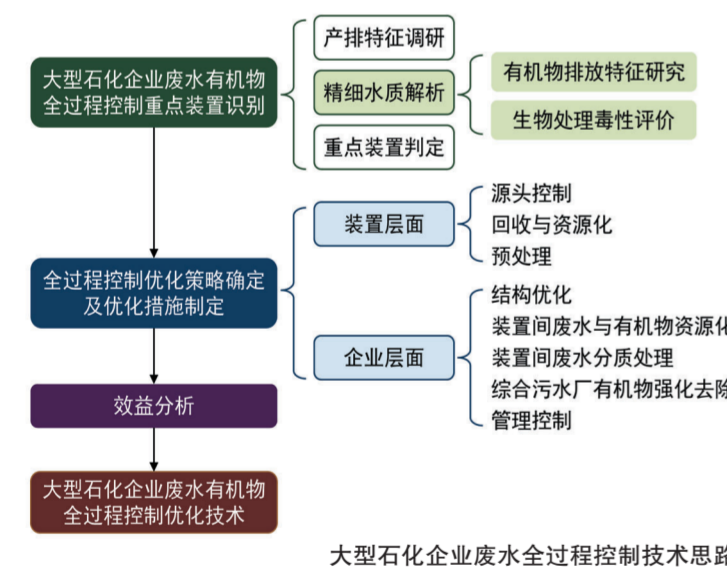
## 建立全过程控制技术思路,化理念为方法论

根据废水污染全过程控制的内涵,建立了大型石化企业废水有机物全过程控制的技术思路,主要包括:根据石化企业内部各装置的废水产排情况,识别有机物全过程控制重点装置,确定全过程控制优化策略,制订优化措施,开展效益分析,最终形成大型石化企业废水有机物全过程控制优化技术。

在调研企业内部各石化装置及辅助车间产品类型、原材料、生产规模、生产工艺、废水产生量、废水处理工艺等状况的基础上,开展企业水平衡分析,研究生产装置有机物排放特征,评价生产装置废水生物处理毒性。然后将有机物排放负荷与水平衡图、管网图结合,建立“物质流”;将废水生物处理毒性负荷与水平衡图、管网图结合,建立“毒性流”。在此基础上,根据有机物排放负荷

高、对综合污水处理厂出水有机物贡献大、生物处理毒性强3个判定依据,识别大型石化企业废水有机物全过程控制重点装置。

根据重点装置的生产装置和废水排放情况,按照水质达标、技术可行、经济适用的原则,确定全过程控制优化策略。其中,装置层面的优化策略包括:源头控制、回收与资源化、预处理;企业层面的优化策略包括:结构优化、装置间废水和有机物资源化、装置间废水分质处理、综合污水处理厂废水有机物强化去除、管理控制。根据确定的优化策略,开展相关研究,制订具体优化措施,明确工艺条件和运行参数。针对已制订的优化措施,分别从环境、经济和社会等方面开展优化措施实施的效益分析。基于以上研究,形成大型石化企业废水有机物全过程控制优化技术。



大型石化企业废水全过程控制技术思路

## 研究特征污染物排放特征,为精准治污奠定基础

“诊明病因,才好对症下药。”随着水污染控制技术的迅速发展,各种废水污染控制技术层出不穷。不过,技术的开发总是针对某一水质类型的废水,不同技术的适用条件各不相同。对于水质和组成特征未知的“黑箱”废水,其污染控制无异于盲人摸象。以往的工业废水水质解析通常比较粗放,多基于化学需氧量、总有机碳等常规水质指标,缺乏对特征污染物排放特征,控制技术的选择存在盲目性。因此,开展更精细的水质解析研究,明确废水的特征污染物排放特征,可为园区水污染全过程控制及其优化提供依据,特别是为石化废水分质预处理奠定基础;含具有回收价值污染物的装置废水,可采用污染物回收工艺;含有高浓度难降解污染物的废水,可采用强化降解预处理;含高浓度有毒污染物的废水,可采用解毒预处理;含高浓度易降解有机物的废

水,可采用高负荷生物预处理。石化产品种类繁多,不同产品、不同工艺所用原辅材料各不相同,因此石化装置废水水质差异大、组成复杂,不同污染物对彼此测定过程的干扰性强。现有有机物分析方法多针对单一有机物的测定,无法满足石化行业不同装置废水有机物的分析监测需求。基于以上问题,课题分别针对不同类型石化装置废水研究了多种有机物同时测定的方法,建立了常减压、苯酚丙酮、ABS树脂等石化装置的废水有机物定性、定量分析方法,覆盖“炼油-大宗有机化学品-聚合物”生产链的十余套典型石化装置。利用本研究建立的石化装置废水有机物分析方法,在我国大型综合性炼化一体化企业开展装置废水中主要特征有机物含量监测,结合装置废水排放规律、排水量等信息,获得了典型石化生产装置废水有机物排放特征。

### 课题背景

石化行业是我国的支柱产业和经济命脉。石化产品种类繁多、生产工艺各异,不同废水的组成特性和浓度水平均存在巨大差异,其治理路线的选择是一项巨大挑战。随着近年来石化行业向大型化、园区化方向发展,石化废水污染治理的复杂性也进一步提高。同时,部分石化装置废水常含有高浓度难降解及有毒污染物,加之排放不连续、水质波动大,经常对污水处理设施的运行产生冲击,进一步加大了石化综合污水的处理难度。因此,石化行业一直是我国水污染治理领域的重点和难点行业。

“水体污染控制与治理”科技重大专项的“十一五”课题“松花江重污染行业有毒有机物减排关键技术与工程示范”和“十二五”课题“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”由中国环境科学研究院牵头承担。课题组通过对石化行业废水污染控制技术与模式的长期研究,认为要实现石化行业绿色发展必须首先转变污染治理理念,即从传统末端治理理念转变为全过程控制理念。

所谓废水污染全过程控制,就是在识别有机物控制重点装置的基础上,分别从装置层面和企业层面出发,根据水质达标、技术可行、经济适用的原则,综合采用技术优化、结构优化、管理控制等手段,沿着有机物的使用、产生、回收、处理、排放各个环节实施有机物减排,实现生产优化和达标排放。

其中,子课题“大型石化企业废水有机物全过程控制优化技术研究”首先建立了“全过程控制”技术思路,包括有机物全过程控制重点装置的识别、全过程控制策略的确定、具体控制措施的制定以及

效益分析等,实现了理念的具体化,形成了可实际操作的方法论。

有机物控制重点装置的识别是开展全过程控制的基础。课题组针对其中存在的技术障碍,研发了两个核心技术,攻克了石化行业废水污染物控制中存在的3个盲区,为后续研究的开展提供了理论和技术支撑:

◆针对污染控制技术选择方面的盲目性,研发了适合石化装置废水特点的特征污染物定性定量分析技术,为石化行业精准治污提供了技术支撑。

◆针对源头治污目标制定方面的盲目性,研究了废水生物处理毒性,即废水及其组分对生物处理系统中的微生物产生抑制或毒害、继而干扰生物处理系统正常运行的作用,为解析有毒废水产生来源、优化源头治污与末端治理的关系提供了数据支持。

◆针对企业重点装置识别方面的盲目性,综合石化废水特征污染物分析技术与废水生物处理毒性测试技术,根据不同石化装置废水的有机物与生物处理毒性排放特征,构建了大型石化企业废水有机物全过程控制重点装置的筛选原则,为明确大型石化企业废水污染控制对象、制定具体控制措施奠定了必要基础。

在以上研究的基础上,课题组将全过程控制技术思路进一步展开,制定了以大型石化企业产业结构、重点控制装置产排特征和控制措施为基础,涵盖两个层面、三重角度、五个环节的全过程控制具体措施制定流程,指导了其他子课题及后续研究的开展。研究结果成功应用于我国大型综合性炼化一体化企业,通过生产废水有机物全过程控制技术方案的制定和实施,取得了显著的环境、经济和社会效益,为保障企业排水“十二五”提前达到新颁布行业排放标准及制定我国“十三五”环保规划提供了技术支持,为我国石化行业有机物减排开拓了新思路。



石化废水特征污染物分析



石化装置废水样品采集

## 细化技术思路,为全过程控制具体措施制定流程

利用重点装置识别结果,根据不同装置废水产排特征,即可制定控制措施。但在全过程控制理念下,重点装置的控制措施并不是各自孤立的,而是要以整体优化的思路,采用最经济合理有效的手段进行控制。为此,课题组将技术思路进一步细化,考虑了全过程控制的每一个环节和适用条件,为制定全过程控制具体措施建立了详细的流程。

废水有机物全过程控制包含装置和企业两个层面。装置层面以削减装置有机物排放量为主要目标,包括工艺改进、原料替代等源头控制措施,有机物回收与资源化措施,以及装置废水预处理措施等。企业层面以企业综合污水处理厂出水有机物减排为主要目标,包括结构优化措施,装置间废水和有机物资源化措施,装置间废水分质处理措施,综合污水处理厂废水有机物强化去除措施,以及管理控制措施等。

石化废水有机物全过程控制具体措施的制订,要在掌握重点装置废水有机物产排特征的基础上,依据水质达标、技术可行、经济适用的原则,针对不同情景,选择适宜的优化措施,涵盖企业、装置两个层面,囊括技术优化、结构优化、管理控制3个角度,覆盖有机物的使用、产生、回收、处理和排放5个环节。

在有机物的使用和产生环节,考虑装置层面的源头控制措施,分别通过原辅材料优选和生产工艺改进,减少进入废水的有机物。对于有回收价值的废水及有机物,考虑装置层面的有机物回收与资源化,以及企业层面的装置间废水和有机物资源化。对于有机物浓度高、毒性大、可降解性差的废水,先进行预处理。若与其他装置废水联合处理经济可行,则优先从企业层面进行装置间联合预处理,否则施行装置内预处理。根据装置内各节点水质状况及处理经济性判断是否需要分质处理。如预处理后不能达到排放或回用标准,应排入企业综合污水处理厂强化有机物的处理。同样,根据不同装置废水水质状况及处理经济性判断是否需要分质处理。优化一级、二级处理的运行条件,若仍不能达到排放或回用标准,则进一步采取深度处理。

若通过以上技术优化仍无法实现废水有机物有效控制和企业出水达标排放,则需通过结构优化措施,取消或限制相应装置的生产运行。同时,将管理控制贯穿全过程控制的各个环节,保障废水有机物控制效果。综合上述优化措施,形成石化废水有机物全过程控制策略,实现企业排放最小化、效益最大化,保障受纳水体水生态安全。

课题对依托企业ABS树脂、苯酚丙酮、丙烯酸酯等重点装置实施源头减排、分离回收及预处理等装置层面全过程控制措施,以及装置间废水分质处理、综合污水处理厂废水有机物强化去除及深度处理等企业层面全过程控制措施,每年回收ABS树脂等化工产品250吨以上,创收超过2000万元,减排有毒有机物百吨。

由于石化产品种类繁多,生产工艺各异,废水排放特征差异性较大,因此,还需要继续深入开展石化废水污染源解析研究,包括扩大石化废水污染源解析范围、拓展石化废水污染源解析深度、开展废水生物处理毒性限值研究等,进一步支撑石化废水全过程控制精准治污,从而为石化行业绿色发展提供理论指导和技术支持。

周岳溪 席宏波 于茵

## 研究废水生物处理毒性,协调预处理与末端治理关系

“分工明确,方能各司其职。”

石化废水中污染物成分复杂,有毒物质种类繁多。以生物处理为核心的综合处理是石化废水处理的主流工艺,但生物处理恰恰容易受到废水中各类有毒物质的干扰和冲击影响,成为长期制约石化废水处理效率的关键瓶颈。

目前,我国石化企业普遍意识到石化废水预处理的必要性,以期通过预处理去除对生物处理系统具有冲击影响的污染物。然而,预处理与综合处理之间的分工往往并不明确。若预处理力度不足,无法消除对后续综合污水处理系统的冲击影响。若一味追求预处理对有机物的去除效率,则会减少对后续综合生物处理的碳源供应,不利于其去除能力的发挥,造成不必要的能源和资源损失。因此,急需开展相应研究,在保障综合污水处理系统正常运行的同时,避免重复处理造成更大的能耗和经济负担。

为此,课题组将石化装置废水生物处理毒性解析列为重要研究任务。研究通过测试废水对生物处理系统微生物生长、代谢、传质

和沉降等方面的影响,识别废水对生物处理系统的冲击效应,判断废水是否适于排入生物处理系统。基于大型石化企业废水处理现状,根据综合污水处理系统受到的冲击影响,制定源头治污目标,明确了废水预处理的对象和处理程度,协调预处理与后续综合生物处理的关系。

生物处理毒性在微观上表现为对微生物生长代谢的损害,在宏观上为对处理系统处理效率和出水水质的影响。生物处理毒性与水生生物毒性存在重要区别。废水生物处理毒性发生在废水生物处理过程中;水生生物毒性发生在废水排入受纳水体后,由废水残存有毒物质及其处理过程中的降解产物对水环境中生物的存活、生长、发育和繁殖等生命活动产生的危害作用。生物处理毒性考察生物处理前的废水对生物处理系统中生物的抑制或毒害作用,反映废水对生物处理系统运行的冲击影响,其受试生物主要采用生物处理系统中的生物,比如活性污泥这样的复杂体系。水生生物毒性以大

型蚤、羊角月牙藻、斑马鱼等标准生物为受试生物,通常以排入受纳水体的上游水及其组分为研究对象,大多为处理出水。

课题选取活性污泥耗氧速率为指标,初步建立了石化废水生物处理毒性评价方法。在优化毒性测试流程技术要点的基础上,特别采用标准毒性物质浓度代替抑制率表征毒性结果,克服了前人研究中活性污泥变化干扰测定结果的问题,有效提高了毒性数据之间的可比性。研究发现石化废水中的乙酸盐和丙酸盐等易降解成分对异养微生物的耗氧速率具有促进作用,容易掩盖有毒组分的影响,为此优化了传统营养基质的成分,提高了空白试验中活性污泥耗氧速率的本底值,有效屏蔽了石化废水中易降解成分对测定结果的干扰作用。

课题利用本研究建立的石化废水生物处理毒性评价方法,在我国大型综合性炼化一体化企业开展废水生物处理毒性分析,根据各废水的生物处理毒性强度和负荷,识别了有毒废水来源,构建了依托企业的废水毒性流。

## 甄别重点控制装置,紧扼企业污染要害

进入废水的有机物,再通过处理手段加以去除。在大型企业中,装置废水的有机物负荷越高,源头控制和回收与资源化的作用越明显。所以,“有机物排放负荷高”是重点装置识别的关键要素之一。

有机物控制的最基本要求是实现处理出水的达标排放。而工业废水处理系统的达标排放受到两类废水的重要影响:一是含有难降解有机物的装置废水,难降解有机物会穿透综合污水处理厂进入出水;二是具有生物处理毒性、易对处理系统造成冲击的装置废水。所以,“难降解有机物贡献大”和“生物处理毒性强”是重点装置识别的另外两个关键要素。实现对这两类废水的有效控制,是保证处理系统稳定运行和出水水质达

标的前提。

因此,大型石化企业废水有机物全过程控制重点装置的筛选原则包括:装置废水有机物排放负荷大、难降解有机物贡献大以及生物处理毒性强。以装置废水有机物排放负荷、排放综合污水处理厂出水中的难降解有机物排放负荷及装置废水生物处理毒性负荷作为重点装置识别的主要判定因子。

课题经过依托企业生产装置调研、废水有机物排放特征分析和生物处理毒性评估,综合考虑有机物排放负荷、对综合污水处理厂出水有机物的贡献以及生物处理毒性负荷,识别了依托企业废水有毒有机物全过程控制的重点装置,指明了企业废水污染全过程控制对象。