

炼化污水处理回用方向及技术选择

龚燕 王广河 (中国石油天然气股份有限公司节能技术研究中心)

1. 炼化污水处理回用技术

国内炼化企业主要采用的污水回用技术以生化处理技术、膜分离技术及其组合技术为主, 污水经处理后主要用于循环水补水, 少数用于锅炉给水。此外, 部分企业将简单处理后的外排污水直接用于绿化或锅炉冲灰等。

(1) 短流程处理 - 循环水强化处理工艺。目前, 一些炼化企业采用“杀菌 + 过滤”或“絮凝 + 杀菌 + 过滤”的短流程工艺处理炼化污水, 即将水质稳定且达到国家一级排放标准的外排污水经处理后回用于循环水补水。该工艺具有流程短、投资少、运行费用低、操作简单等优点, 但由于工艺简单, 处理后的水质较差, 必须在后续阶段强化循环水处理。

(2) 生化处理 - 膜分离工艺。生化处理技术 - 膜分离技术组合工艺是目前国内较多炼化企业采用的污水处理回用方法, 主要工艺包括“絮凝气浮 (DAF) + 曝气生物过滤 (BAF) + 生物活性炭 (BAC) + 超滤 (UF) + 反渗透 (RO)”、“高效浅

标, 而 2004 年同期装置进水水质波动幅度大, COD、油含量最大时达到 1610mg/L、376mg/L, 远远超出装置设计处理能力。

(2) 通过化验, 发现来水水质变化对两种浮选剂絮体形成有很大影响, 当来水油含量高时, PAC 与 PAFC 絮凝剂两者絮体形成时间短, 大而密实, 沉降速度快, 当来水油含量低时, 上述反应稍慢一些, 形成的絮体也比较细微。絮体颜色 PAC 絮凝剂为灰黑, PAFC 絮凝剂为灰黑发黄。

(3) 从图 1、2 可看出, 污水投加 PAC 经过装置一级预处理后, 匀质池水质指标油最大值 114mg/L, 最小值 9.21mg/L, 平均值 20.46mg/L; COD 最大值 665mg/L, 最小值 142mg/L, 平均值 272mg/L。投加 PAFC 后, 水质指标油最大值 149mg/L, 最小值 5.05mg/L, 平均值 27.92mg/L; COD 最大值 1001mg/L, 最小值 110mg/L, 平均值 268mg/L。

(4) 通过工业化数据采集对比分析, 2004 年投加 PAFC 后, 一级油平均去处率为 53.64%,

池浮选 + 生物活性炭 + 纳滤 (NF)”等。其中, DAF 的主要功能是去除污水中的乳化油和悬浮物, 以利于延长后序 BAF 的运行周期。该工艺技术成熟, 在药剂复配合理的前提下能够去除水中 80% 的悬浮物, 使浊度小于 15, 非溶解性污染物基本得以去除。BAF 集中了生物处理、物化吸附及物理过滤等功能, 可有效控制污水的 COD、BOD、氨氮等指标, 并且具有很强的抗冲击能力。

生化处理与膜分离技术的组合工艺流程较长, 但具有抗冲击能力强、适用面广等优点, 炼化企业达标外排污水均可应用该工艺进行处理, 并可根据实际需要回用于循环水系统或锅炉给水。

(3) 预处理 - 膜分离工艺。国内一些企业采用预处理 - 膜分离技术组合工艺对炼化污水进行处理回用, 主要工艺包括“连续过滤 + 混凝沉淀 + 膜生物反应器 (MBR) + 反渗透”、“预过滤 + 杀菌 + 连续微滤 (CMF) + 反渗透”等。该工艺具有分离效率高、出水水质好等优点, 但要求进水水质好且稳定。

2005 年投加 PAC, 一级油平均去处率为 42.17%。2004 年投加聚合氯化铝铁, 后一级 COD 平均去处率为 33.75%, 2005 年投加 PAFC, 一级 COD 平均去处率为 26.38%。从结果反映出使用聚氯化铝处理后的水质, 基本上符合进生化系统的操作参数。污水经过一级处理后, COD、油处理率相比较略低, 与使用 PAFC 相比, 它是把处理负荷转移到生化系统中来, 增大了生化处理负荷。

3. 结论

在这次的对比试用中, PAFC 絮凝剂沉降速度快, 溶解快, 形成矾花大。PAC 絮凝剂溶解好, 形成絮体速度快, 沉降快, 气浮池浮渣产生量大, 颜色呈深黑色。试用表明, 在实际的水处理应用中两者都可以满足生产需求, 只不过是在上游来水污水水质恶化时, PAC 处理效果不如 PAFC, 但 PAC 在价格上占有大的优势。因此, 使用无机絮凝剂时, 要从环保效益、经济效益这两方面因素进行综合考虑。

(栏目主持 杨军)

从目前国内炼化企业污水处理回用的现状来看,将污水处理回用于循环水补水的工作开展得比较顺利,但多数企业还没有将污水进一步处理后作为锅炉给水使用。

2. 炼化污水处理回用方向及技术选择

(1) 炼化污水处理回用方向。实际上,随着工业节水工作的逐步深入和水系统优化理论不断发展,炼化企业节水正向着源头节水、系统优化节水的方向发展。因此,炼化污水处理回用技术不应作为一项孤立的节水技术加以应用。

由于回用污水的水质标准决定着污水回用的工艺路线,因此企业在确定污水处理回用方向和技术方案之前,应首先了解全厂的水平衡状况,做好工艺节水、装置热联合等源头节水工作,并建立清污分流、污污分流的分质分流处理格局。目前,炼化企业约有 30% 左右的新鲜水用于循环水补水,从节水重点和处理成本考虑,企业应首先考虑将污水适度处理后回用于循环水补水。而随着节水工作的深入和污水适度处理量的逐步增大,可能出现适度处理后污水量过剩而外排的现象。同时,随着水资源短缺的加剧和水价的攀升,污水回用于锅炉给水的效益将逐渐增加,因此,未来可根据需要对污水进行深度处理后回用于锅炉给水。

对于污水适度处理后回用于循环水补水来说,应进一步从技术上考虑。若对回用污水的水质要求较低,那么污水处理的工艺流程就短,处理成本也较低,但污水回用后的循环水处理难度增大、费用增加;反之,若处理工艺流程较长,则处理后水质较好,循环水系统运行成本降低,但污水处理回用部分的成本增高。因此,污水适度处理回用于循环水补水存在一个最优经济点,应根据本地区水资源状况和企业污水处理系统实际情况,通过方案比选和详细经济评价后确定适宜的工艺路线。

对污水深度处理后回用于锅炉给水,从技术上来讲可以在污水适度处理后通过增加膜分离装置得以实现。但在实际应用中,应注意加强回用污水进入锅炉前的监测工作和在线甄别,确保锅炉运行安全。

(2) 炼化污水处理回用技术选择。短流程处理 - 循环水强化处理工艺对于污水处理系统完善、外排污水水质稳定且水资源价格较低的炼化企业比较适用。采用该技术时,应着重开展本企业循环水系统水处理药剂及相关试剂的研发、试验和工业应用

工作,关注污水回用于循环水后的腐蚀性和微生物生长等问题。

生化技术与膜分离技术组合处理工艺虽然流程较长、成本较高,但处理后的水质情况较为理想,因此对于外排污水水质不够稳定、水价偏高的炼化企业仍然具有较大的吸引力。当然,如果企业目前还没有将污水进一步回用于锅炉给水的需要,那么膜分离装置可以在未来适时增加。在选取生化技术 - 膜分离技术组合处理工艺的具体操作单元时,应根据企业外排污水的水质指标、特别是溶解性有机物含量加以确定。

对于国内部分炼化企业尝试采用的预处理 - 膜分离工艺而言,目前的应用效果并不理想。这主要是由于该工艺只是在达标外排污水简单处理的基础上进行了膜分离操作,而膜分离仅为单纯的物理分离过程,存在有机物去除单一及污染物转移现象,当原水水质发生较大变化时,预处理单元的效果常常无法达到膜分离装置的进水水质要求,引起膜器污染、膜丝断裂等问题,进而导致膜组件不能正常运行。因此,该工艺主要适用于外排污水水质较好、溶解性有机物含量低且水质比较稳定的炼化企业。采用该技术时,需特别关注预处理操作对外排污水水质的适应性,避免因预处理不到位造成的膜器损坏问题。

总之,国内炼化企业普遍采用的几种污水处理回用技术各有其优缺点,应在明确污水回用方向和了解企业外排污水水质具体情况的基础上根据需要加以选择。

3. 结语

目前,国内炼化企业通常采用生化技术、膜分离技术及其组合技术对炼化污水进行处理回用,主要工艺路线包括短流程处理 - 循环水强化处理工艺、生化处理 - 膜分离工艺以及预处理 - 膜分离工艺等。污水适度处理后回用于循环水补水因节水效果和经济效益较好已得到普遍应用,而进一步处理回用于锅炉给水需在做好企业水系统优化的基础上逐步开展。确定企业污水处理回用工艺前,应首先做好企业水系统优化和工艺节水等工作,再根据外排污水水质和当地水资源状况进行经济评估和方案比选,但仅应用膜分离技术处理炼化污水容易造成膜器污染、运行不稳等问题,需慎重选择。