

炼油厂污水深度处理与回用技术

刘 涛 马秀云 (陕西延长石油(集团)有限责任公司永坪炼油厂, 陕西 延安 717208)

摘要: 当前, 我国水资源短缺, 工业污水外排严重污染了环境。而炼油厂对水资源的需求量大, 制约了企业经营规模的扩大。本文以炼油厂为研究对象, 介绍了我国污水深度处理现状和回用技术, 并对 YP 炼油厂石化污水的深度处理进行研究, 为企业解决水资源短缺问题提供了一条新途径。

关键词: 炼油厂; 污水深度处理; 回用技术

随着经济发展社会进步, 人们生活水平日益提高, 街道上的汽车数量成倍增加, 人们对石油的需求也越来越大, 石化行业已然成为我国的经济支柱产业。目前我国炼油厂炼油技术已达到较高水平, 为我国经济的发展起到了至关重要的作用。但该行业也是用水和排污大户, 与一般的污水不同, 含油污水中通常含有悬浮物、溶解盐、细菌、氮、磷等污染物, 变化范围大, 这些物质的聚集会使水循环系统产生粘泥, 对水处理系统造成一定的影响, 甚至水质不达标。污水处理技术还不够成熟, 因此, 难以处理达标排放^[1]。加之, 我国水资源短缺, 属于缺水国家, 水资源人均拥有量仅为 2000m³, 水资源的缺乏和污水的大量排放严重阻碍了石化行业的发展。因此, 政府也要求炼油厂做好污水处理工作控制好企业用水量。

从我国炼油厂的供水系统及水资源的利用来看, 提高污水处理效率、实现污水的高效二次利用, 是保证炼油厂用水安全及炼油生产装置平稳运行的重要措施。因此, 必须在现有的装置和工艺基础上, 从经济效益和技术可行性等方面着手, 通过对污水处理装置的优化, 实现含油污水的深度处理, 并优化企业用水结构, 提高污水回用率, 为工厂解决水资源短缺问题提供一条新途径。

1 我国含油污水处理现状和回用的可行性分析

1.1 含油污水处理现状及回用的意义

目前, 我国各大炼油企业逐渐意识到污水处理的重要性。在污水处理上也投入了大量的资源, 基本实现国家要求的相关排放标准。但是, 水资源的短缺, 且消耗量较大, 使得石化企业的节水减排问题突出。当前, 石化行业的用水特点有以下三点:

1.1.1 用水供求问题

石化企业对水资源的需求较大。据相关数据分析, 国内产油工艺吨油耗水量平均为 1.25m³, 该数值远高于国际同行业水平^[2]。内陆地区石化企业多采集地下水, 导致地层压力亏空, 地层塌陷事故频发, 有的企业还因缺水而停工。由于水资源的匮乏, 这些企业的发展受到了严重影响。

1.1.2 污水排放量大

耗水量越大, 污水排放量越多。据相关数据分析,

国内生产工艺吨油排污在 1.84m³ 左右, 该数值远高于国际同行业水平, 可见两者之间的差异。

1.1.3 污水处理出水水质差

我国炼油厂很少在污水处理之前对污水进行分类, 最终导致污水量大, 使污水处理装置长期超负荷运行, 久而久之, 水质无法达到相关标准, 排放会造成环境污染, 回用则效果不佳。

综上所述, 必须深度开发节水减排技术, 才能满足石化企业的可持续发展要求。从用水和排水数据分析, 提高污水处理回用率是解决水资源供求矛盾的可靠途径。因此研究污水处理回用新工艺, 减轻企业水处理负荷, 才是石化企业生存的保障。

1.2 石化污水处理回用的可行性

各国学者提出采用技术联合, 可使出水达到更高的标准。处理污水技术多使用“隔离表面油层—表面活性剂—化学处理—沉淀无机物”的过程, 甚至还有隔离油层、过滤等物理方法, 该技术对挥发性酚类、原油、COD 等排放物具有清除作用, 能有效处理排放的污水并达到排放标准, 相关专家组研究出一种新型曝气装置把处理污水的材料放入装置孔中, 这样可以高效使污水达到外排标准, 并且通过检测发现部分水质指标竟然在短时间内达到预期目标, 这一装置的研发在排污水历史上具有重要影响力。总之国外的炼油污水技术经过几十年的发展已达到高峰, 虽然处理流程繁琐复杂, 但可以短时高效的处理污水, 大大节省了企业的处理成本^[3]。

在国内, 污水技术处理也取得了阶段性的成功, 大庆石化污水处理后已经在本单位循环使用, 达标后的污水用于工业循环冷却水补水, 部分则可用作城市绿化、建筑用水或企业锅炉用水等, 企业对污水处理的效果说明回用在技术上是完全可行的。

2 污水深度处理工艺的方法

当前我国污水处理部门以多介质过滤—两层膜分离法作为污水深度处理的方法, 首先将污水进行预处理集中清理, 达到接下来反渗透除盐工作的水质标准。部门对水质的标准要求极高, 后面工作将采取离子交换深度处理系统, 但该工艺的实际操作过程还存在一定难度, 经常会造成滤膜和反渗透滤膜的污染严重, 不能顺利开

展工作的情况——我国大型石化企业已成为建设数十套回用水设备，但由于资金、人力等资源只有两套完整的设备投入使用，其中一套污水回用的技术较高，处理后的水质较清符合居民用水标准，更外一套采用地下水作为锅炉补充水源，经过石英砂过滤器—阳床—阴床工艺提供到锅炉回用水系统，但此技术电量需求量较高，每年有高额的水泵电费、化学材料采购费用、酸碱平衡费用等等所消耗的资金成本较高，更多的深度污水处理工作采用以下几种方法。

2.1 物理处理法

物理处理的方法大致包括：沉淀污染物、过滤有毒固体、吸附难挥发的物质、膜分离技术等。沉淀技术是把溶液中固体和液体分离，去除颗粒较大难分解的颗粒物和部分漂浮物；过滤一些有毒物质，但过滤范围有限，操作过程中很少使用，常见的过滤介质有活性炭、石英砂等。吸附：运用活性炭等固体或者液体把有毒物质吸附到表面，最后集中清除掉表面的有害物质；膜分离：膜分离技术是最新研究出来的技术，它可以短时高效的解决污水中有毒有害的物质，至今为止使用相对频繁^[4]，此技术可以根据膜材料不同、材料厚度不同等分为轻度过滤、中度过滤、高度过滤等。物理处理方法一般来说只是处理溶液中可见的固体废弃物的过程，其主要目的就是使溶液变得澄清，是最简单的处理方法，只能去除溶液中可见的颗粒物及微生物，对污水起到了基本的处理效果。

2.2 化学处理法

化学处理法主要有絮凝、化学氧化、消毒、离子交换、石灰处理、电化学和光化学处理等。使用絮凝剂：把絮凝剂放到有机或无机有毒物质的溶液中，使溶液中无害物质稳定，有害物质经过絮凝剂作用极易脱离悬浮在溶液表面，在与物理方法的沉淀和过滤技术结合使用效果相对明显。化学氧化反应：要想去除溶液中 COD、BOD 等具有还原性的有毒物质，需要往溶液中加入氧元素，溶液发生氧化反应，使有害物质转变成无害物质的过程。消毒：炼油厂的污水中含有大量易繁殖的微生物、病毒等，用含氯的高效消毒剂能有效杀灭大量微生物及虫卵。石灰处理法：在钙离子、镁离子沉淀过程中，应调整水质的软硬度，防止沉淀的发生。电化学、光化学：污水中含有大量难降解的有毒物质，使用物理方法很难处理干净，这时需要采用电化学技术，通过辐射处理清除水中难降解的物质，经常与氧化反应连用，通过电化学、光化学技术把难降解的物质初步处理，在加入 O 元素发生氧化反应，把有害物质转变成无害物质，再通过物理过滤的方法滤过溶液，最后使用消毒剂把水中的细菌、有害微生物、虫卵进行整体杀灭此时水溶液可以排放到河流中，符合居民的家用水标准。

2.3 生物处理法

生物处理技术相对其他两种相对简单，但由于自身相对较稳定，处理污水效果较明显，所以被许多炼油厂广泛应用。经常使用的生物处理有生物过滤系统、生物接触系统、氧化反应法等等。经过这三个过程就可以达到工业用水的标准，相比物理、化学方法会节省大量时间，所以这种技术在工业上得到了大力推广和宣传，此技术所耗费的成本较低，不需要大量人力资源就可以有效降解溶液中的有毒物质，分解有机污染物，达到净化水质的效果。

2.4 生物接触氧化技术

通过使用生物膜技术和活性炭吸附，发现两种技术结合可以有效解决水污染问题，还可以用于不同的污染情况。其生物膜中填料种类也是影响微生物生长的主要因素^[5]，选择合适的填料类型是高效处理溶液的关键因素。地层生物修复利用微生物分解和地层的过滤作用去除污染物，可单独使用或用于污水深度处理。专家研究出氧化塘技术通过改善生态环境达到去除污染的作用，去除溶液中的 COD、Ag、Hg 等重金属离子，防止引起金属中毒现象。

3 YP 炼油厂污水处理现状

通常，炼油厂对含油污水的处理工艺一般分为一级处理，二级处理，三级处理。前两级处理工艺为“隔油—浮选—生化”（“老三套”），绝大多数企业的污水通过二级处理可以达到外排标准，但深度处理仍有必要性。首先，由于近年来石油工业的壮大使得炼油污水的排污量增加，导致污染物在水体和土壤中富集，造成了一定的污染，而且近年进口原油的比例增加，使得原油劣质化，从而导致废水中的硫氮等污染物含量增加，二级处理难以达标。其次，随着三次采油技术不断深入，进厂原油的含水量和其他用于驱油改性的化学物质种类及含量大幅度增加，炼厂电脱盐及后续生产工艺污水排放量明显增加，为节约用水量，国内有研究者和炼油厂将二级处理后的外排水简单絮凝沉淀后回用作循环冷却水，但微生物粘泥、结垢等问题突出，二级出水水质达不到回用标准^[6]。因此，研究适宜的炼厂污水深度处理工艺以保证炼油污水循环回用显得十分必要，这是彻底解决石化行业水资源不足、污水排放量大引起水环境污染问题的根本途径。

4 YP 炼油厂深度处理工艺与回用

4.1 深度处理工艺

YP 炼油厂的污水主要是通过电解质脱盐、日常增压、借助催化剂反应等不同技术排放产生，其化学性质与原油组成成分有关，尤其是污水中含有的杂质种类，两者都是悬浮颗粒物、具有乳化作用，常溶解大量有机物及盐类的化学物质^[7]。含硫废水主要来自炼油厂催化

裂化、催化裂解、加氢裂解等二次加工装置中塔顶油水分离器、富气水洗、液态烃水洗及叠合汽油水洗等装置的排水。该排水量不大，但污染物的浓度较高。

由于单一的深度处理技术只能除去某一类污染物，因此，回用污水必须采用多种深度处理技术相结合才能使水质达标。通常，炼油厂的污水处理通常为三级处理。即氧化、过滤、膜分离相结合的方式，对生化后的二级出水进行处理。图1为深度处理工艺流程。

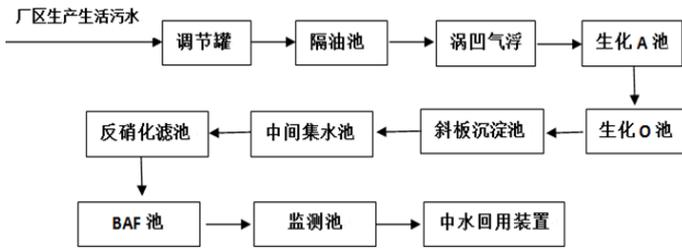


图1 污水深度处理工艺流程

4.2 回用途径

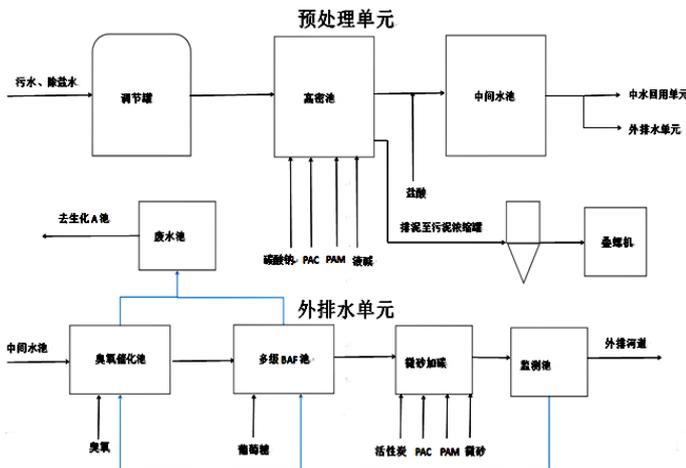


图2 某炼油厂的污水回用工艺流程

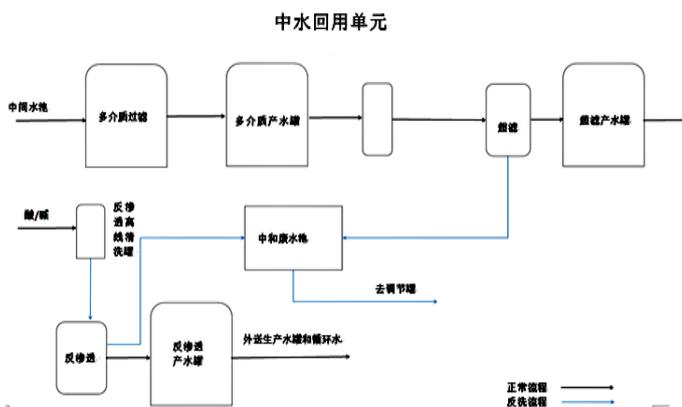


图3 某炼油厂的污水回用工艺流程

回用水的使用途径决定了其处理工艺。通常炼油企业的回用水主要用于四个渠道：

①炼油生产工艺过程及锅炉产蒸汽用的脱盐水及软化水，水质要求较高，主要需要控制水中的盐含量；

②作循环冷却水系统补充水，用水量较大，同样要求水中的含盐量低，以防止管道的结垢和腐蚀；

③生产辅助设施用水，使用前需达到新水标准；

④厂区生活用水及其他杂用水，此类水与员工的健康密切相关，在使用前，必须确保水质达到生活用水相关标准。

对于生产而言，炼油厂污水回用水中溶解性无机盐含量较高，使得循环水管线腐蚀严重。取水水质分析发现：氯离子含量较高。这是因为回用水反复循环利用，氯离子不断增加，使得管道腐蚀。因此，必须先通过工艺降低回用水的含盐量。图2、图3为某炼油厂的污水回用工艺流程。

设备进水是经隔油-气浮-生化-过滤处理后的外排水，设备出水小部分作为反冲洗水使用，防止超滤膜污染积累，大部分进入了后续的反渗透工艺。

根据水质特点，超滤膜和纤维膜组件配套使用，通道设计为错流模式，污水入口经过纤维束的初步过滤，过滤出水经内向外渗透，被截留的大颗粒组分富集在纤维网内表面^[8]。

5 结束语

总而言之，经过专家团队不断研究完善，当前我国炼油厂污水处理技术已处于世界前沿水平，但由于炼油厂对于原油的需求量较大，原油来源较不稳定，很容易受到国家市场一些因素的影响，炼油污水处理回用的使用案例较少。专家小组还需要继续研究适合国家炼油厂污水处理技术，并尽快投入到使用中去，达到短时高效、成本低的目标，促进国家经济的发展和环境保护工作的顺利开展。

参考文献：

- [1] 付贵平. 石油炼制企业含油污水处理场高浓度废气处理技术及应用 [J]. 节能与环保, 2021(11):82-83.
- [2] 江淦福, 张红岩. 反硝化菌在炼油废水总氮去除中的应用 [J]. 石油化工安全环保技术, 2018,34(01):47-48+7.
- [3] 王乐. 炼油废水深度生物处理技术研究进展 [J]. 石油化工, 2021,50(05):505-509.
- [4] 农任秋. 浮选-吸附-水解-好氧组合工艺在炼油污水处理中的应用 [J]. 净水技术, 2019,38(10):101-106.
- [5] 马超. 煤化工废水处理技术存在的问题及优化措施研究 [J]. 决策探索(中), 2020(12):94.
- [6] 李次敏. 论石油炼化企业污水处理的方法与安全风险 [J]. 化工管理, 2019(21):49-50.
- [7] 高超. 国内外炼油废水处理技术的研究进展 [C]//2019第四届土木与环境工程国际会议论文集, 2019:80-86.
- [8] 张涛. 污水处理厂污水深度处理工艺研究 [J]. 皮革制作与环保科技, 2021,2(18):12-13.