

炼化污水处理生产运行问题与实践措施

张子峰（中化泉州石化有限公司，福建 泉州 362000）

摘要：本文介绍了现炼化企业工艺装置产生污水的分类与特点，简述炼化污水处理场常用工艺技术，结合南方某炼化企业污水处理场生产运行难题，提出技术提标改造、分级预警与响应、生产优化等实践措施，降低污染物排放，进一步探讨企业水资源循环利用与污水处理降本增效措施。

关键词：炼化污水；高含盐；生化处理；水资源

近年来，炼化行业维持较快增长态势，全国新建大型炼化企业较多，市场竞争日趋激烈，各大企业为降低加工成本，加工原油越趋劣质化，工艺技术路线复杂化，节能减排增效紧迫化，并随着国家污染物排放标准的提高，废水处理难度越来越大，探讨如何满足新环保规定污染物排放要求，如何应对污水处理各类生产运行问题，如何做好企业污水处理相关水资源循环利用与降本增效，确保企业可持续环保发展是本文研究的课题。

1 炼化企业废水分类与特点

炼化企业污水是石油在分馏、精制、重整、裂解、压缩、分离等生产加工过程中产生的，主要有原油脱水、反应生成水、油水分离器切水、半成品或成品洗涤水、机泵冷却水、油罐排污、循环水排污、工艺冷凝水等源头，污水主要污染物有石油类、硫化物、有机氮、氨氮、挥发酚、氰化物等。

①含油污水，主要来自装置油水分离器切水、冷凝器排水、含油容器冲洗水、含油区域地面冲洗水，机泵填料函排水，洗罐水、化验室含油污水、工艺管沟排水、油罐切水等。污水中石油类以悬浮油、分散油、乳化油和溶解油四种形态，一般直接送污水处理场；②含盐污水，主要来自原油脱水、电脱盐水、循环水排污水、罐区油罐切水等，污水中盐含量及其他污染物均较高，是较难处理的高浓度废水之一，一般直接送污水处理场；③含硫污水，主要来自常减压、催化裂化、焦化、加氢等装置二次加工装置分离排水、富气洗涤水等，含有较高硫化物、氨等污染物，先送汽提装置脱气、除油、加热脱硫脱氨后，再回用工艺装置或送至污水处理场；④含碱污水，主要来自常减压、催化裂化、油品精制等装置中油品碱洗后与液态烃碱洗后的水洗水，该废水 $\text{pH} > 12$ ，部分含有石油类、 NaOH 与少量酚和硫等污染物的废水一般直接送至污水处理场，含有高硫化物与 COD 的碱渣经氧化脱硫后再送至污水处理场；⑤烟气脱硫污水，主要来自动力、催化裂化、硫磺回收等装置烟气疏水，该废水盐含量很高，一般经氧化、沉淀、过滤后达标外排；⑥生活污水，主要来自办公与生活辅助设施排水，一般直接送至污水处理场生化处理设施作营养源；⑦其他污水，主要来自离子交换中和废水、不受油品污染的生产排水、装置污染区排出的初期雨水，各类污染程度较低，一般直接送污水处理场。

2 炼化污水处理场工艺现状

炼化污水成分复杂，污染物浓度高、种类多、变化大，目前污水处理场一般前置均质均量与事故设施，然后选择物理、化学、生物等各类组合工艺，按污染物去除程度分为一、二、三级处理（见表1），废水处理达标后才能排放或回用。

3 炼化污水处理场生产运行问题与实践措施

3.1 某企业污水处理工艺技术

南方某炼化企业共建设炼油区与化工区两座污水处理场。

①炼油区污水处理场设计 400t/h 含油污水处理系列与 400t/h 含盐污水系列，前者来水为含油、含硫（汽提后）、生活与其他污水，采用“隔油+两级浮选+A/O+臭氧氧化+BAF”工艺技术，处理后水体回用至循环水系统；后者来水为含盐与含碱污水，采用“隔油+两级浮选+A/O+臭氧氧化+BAF+砂滤+超滤+反渗透”工艺技术，反渗透产水回用至锅炉给水或循环水系统，反渗透浓水采用“臭氧氧化+BAF”工艺处理至国家一级排放标准后外排；②化工区污水处理场设计生产污水处理系列（ 500t/h 二级处理与 1000t/h 深度脱盐）与 300t/h 高浓度污水处理系列，前者来水为化工装置排出的各类生产污水，采用“两级浮选+LDB低氧生化+臭氧氧化+BAF+V型滤池+超滤+反渗透”工艺技术，反渗透产水回用至锅炉给水或循环水系统；后者来水为乙烯废碱液、反渗透浓水与离子交换中和废水，采用“稀释沉淀+缺氧/好氧反应器+臭氧催化氧化+BAF+微砂加碳”工艺处理至国家一级排放标准后外排。

3.2 生产运行问题与实践措施

污水处理场生产运行过程中主要面临问题有：一是国家污染物排放标准不断提高，原工艺技术无法满足新环保要求；二是加工原油劣质化，工艺路线复杂化，对工艺装置生产操作与设备运行挑战较大，出现生产异常且排放水体污染物浓度高频率增加，同时原油脱水污染物浓度高与电脱盐水乳化严重，使污水处理难度越来越大；三是及时处理设备设施运行难题；四是水资源循环利用；五是控制污水处理成本，做好节能增效工作。

3.2.1 提标改造减少污染物排放

国家环境保护部颁布的《石油炼制工业污染物排放标准》GB31570-2015，提高水、气污染物排放限值，废

水增加总氮与严格氨氮的排放限值，废气增加苯、甲苯、二甲苯与严格非甲烷总烃的排放限值。

①烟气脱硫污水水质波动时总氮 > 200ppm 且盐含量 > 5%，污水场进行了总氮提标改造，将反渗透浓水作稀释水与脱硫污水混合，采用“臭氧氧化 + 硝化 + 反硝化 + 除碳”生物处理工艺，污水经处理后达标排放；②废气处理系统原“增湿洗涤 + 生物滴滤”工艺无法有效去除苯系物，新建“碱洗 - 脱硫及总烃浓度均化 - 催化氧化”工艺将高浓度废气收集处理后达标排放。

3.2.2 建立健全预警与响应治理体系

原油劣质、生产波动、设备泄漏、设备检修、开停工等异常状况，可能使工艺装置排放污水中污染物种类与浓度变化较大，进而使污水处理场生化系统受冲击，导致外排指标不合格。建立健全上游工艺装置与下游污水处理场对异常水质两级预警，及源头削减、回收利用、末端治理等三级协同响应治理体系，具有可行性与必要性。

3.2.2.1 源头削减

上游工艺装置加强源头管理，通过调整与优化减少异常状况下污染物排放，可减少物料损失及降低污水处理难度。第一原油劣质，电脱盐水乳化严重，污水场两级气浮也无法破乳，导致石油类“包裹”生化系统的活性污泥而严重影响处理效果，常减压装置可根据原油性质选用合适破乳剂，调整至电脱盐设施出水正常；第二含硫污水汽提装置生产异常时，废水中硫化物高，导致

污水场生化系统污泥膨胀流失，汽提装置可通过生产调整与内循环避免；第三，乙烯废碱液带“黄油”，对缺氧 / 好氧反应器填料与微生物造成影响，各污染物处理能力下降，乙烯装置优化碱洗塔温度、氧气及各段碱液浓度可减少该现象的发生；第四，工艺装置在暴雨天气做好清污分流，可大大减少污水处理场处理负荷。

3.2.2.2 回收利用

上游工艺装置与下游污水场协同治理，通过工艺流程改造与优化，回收附加值较高的物料，可减少污水处理污染物负荷。

①汽油加氢装置 300kg/h 浓度 70% 的废甲醇连续送储运污油罐储存，再间断脱水排污水场，含盐污水系列生化系统间断性受高 COD（来水 > 15000ppm）冲击且排泥量大，一是进行工艺改造将废甲醇引入低 BOD 的含油污水系列作补充碳源，二是至催化裂化提升管反应器回收；②加强污水场调节罐、油水分离器预处理设施的收油，尤其是在装置开停工期间增加收油操作频次，化工区能收集到高附加值的轻质油品，污水场年约 1300t 以上的污油回收至油罐区；③环氧丙烷 / 苯乙烯联产装置的废水含有高浓度的有机物且成分复杂，经废液锅炉焚烧产生大量固体碱渣，碳酸钠含量约 95wt%，该固体溶解后回用于动力与催化裂化锅炉的烟气脱硫系统，可较大减少氢氧化钠使用量，降低化工三剂费用；④延迟焦化装置冷焦阶段可回炼污水场含水率 98% 的含油污泥。

表 1 炼化污水处理场常用工艺技术

处理等级	工艺技术		功能	标准
均质均量		调节罐	均质均量；部分罐设置环流收油或水力旋液分离收油	变化大的水质 水量能均匀配置
		罐中罐		
一级处理 (预处理)	隔油	平流隔油池	物理去除悬浮物、悬浮油	
		斜板隔油池		
		油水分离器		
	调整 pH	酸碱中和槽	保持 pH 值在适合范围；碱性污水用酸中和后进入调节设施	pH 值控制 6-9
	气浮	涡凹气浮	投加混凝剂与絮凝剂，使悬浮物、分散油、 乳化油等絮凝凝聚，与微气泡相结合上浮后去除	石油类 < 35ppm
		溶气气浮		
喷射气浮				
二级处理	生化	A/O	去除有机物、总氮	去除有机物(碳数约 < 12个)、 总氮等污染物
		LDB		
		水解酸化		
		氧化沟		
		生物膜法		
		PACT		
	沉淀	平流式沉淀池	减少流失的活性污泥	
		辐流式沉淀池		
三级处理 (深度处理)	过滤或 沉淀	高密度沉淀池	去除悬浮的活性污泥及清洗物	去除难降解有机物（碳数 10-20 个）、总氮等污染物， 达到回用与排放标准
		多介质过滤器		
		砂滤		
	氧化	臭氧氧化	将难降解有机物氧化断链	
		臭氧催化氧化		
	生化	BAF	去除难降解有机物	
		生物滤塔		
	应急	活性炭过滤器	吸附有机物	
	回用	超滤	脱盐	
反渗透				

3.2.2.3 末端治理

当上游工艺装置持续产生各类较高浓度的污染物且无法短时间从源头治理时,末端污水处理场根据污水水质做分质分储与分“炼”,降低处理量控制污染物负荷,加强预处理设施收油收渣与混凝絮凝剂投加,及时调整生化系统溶解氧、污泥浓度、营养比例、臭氧反应量、回流量等,针对部分特征污染物可采取专有措施,做好末端应急调整才能确保污水处理平稳达标排放。

①原油脱水盐含量 $>5\%$ 且短时间排量大,盐含量波动大易造成生化系统微生物细胞脱水,污染物处理能力下降,同时双膜系统无法正常运行,通过将1座 5000m^3 调节罐作为高含盐污水专用罐,出口增设DN50管线,使高含盐原油脱水持续小流量进入生化系统,在盐含量变化较小的环境下利于微生物的驯化,在专用罐缓冲能力不足时,可将含盐量 $<0.1\%$ 的汽提含硫或含油污水引入作稀释水,从而确保生化系统的运行环境;②加工劣质原油,高浓度含硫污水比例增加,污水中有机胺含量也增加,有机胺在污水场生化系统逐渐水解与氨化,但是C/N比较大的氨化过程较慢,深度生化出水总氮 $<40\text{ppm}$,氨氮可能 $>8\text{ppm}$,可将不合格水送回事故设施存储分炼或采用临时措施投加次氯酸钠,用折点加氯法将氨氮氧化后达标排放;③丁二烯抽提装置开停工或设备检修时,化工生产污水系列乙腈含量 $20\sim 30\text{ppm}$ (最高达 160ppm),采取预处理投加氢氧化钠及后续工艺投加次氯酸钠的临时措施,促进乙腈的水解与转化;④含油/含盐污水系列硫化物高($>100\text{ppm}$),采用临时吨桶氯化铁溶解重力流投加至涡凹气浮混凝箱,硫化物与氯化铁反应生成黑色的单质硫与硫化亚铁混合物,通过污泥系统脱水后外委处理。

3.2.3 污水处理场内生产运行问题处理

污水处理场设备设施运行过程会发生各类问题,如不及时处理会对后续工艺造成影响,甚至影响污水外排指标:

①当污水中COD、氨氮等污染物浓度高时,二沉池出水堰、高密度沉淀池斜板、砂滤等设备设施容易“长青苔”,青苔不及时处理容易堵塞出水管道而影响处理量,砂滤内部填料容易滋生生活性污泥,严重时滤层板结,可在二沉池出水堰沿环状水沟投入适量三氯异氰尿酸,及在砂滤入口母管投加适量次氯酸钠,防止微生物的滋生;②生化系统受冲击而污泥膨胀流失,高密度沉淀池聚合硫酸铁投加量波动较大,当其投加过量时,易引起保安过滤器的污堵,甚至造成反渗透膜的污染,需加强巡检与监控;③深度生化系统异常时,次氯酸钠投加量波动较大,易造成反渗透膜的不可逆氧化,双膜前增设ORP与余氯两个在线仪表,加强余氯监控与还原剂的调整,确保反渗透长周期运行;④双膜定期杀菌维护期间,非氧化性杀菌剂可通过反渗透浓水流程进入深度生化系统,易造成生物膜脱落与微生物死亡,可新增流程将该废水送至事故设施储存,待非氧化性杀菌剂自然降解后

再回炼;⑤循环水系统投加非氧化性杀菌剂时,可停止排污进行循环降解,或将排污水储存自然降解,防止造成污水生化系统受冲击;⑥污泥长距离输送管道需确保定期输送或冲洗,长期停运时污泥会厌氧反应产甲烷而造成管道气阻,或污泥板结造成管道堵塞,如发生堵塞现象,用蒸汽吹扫疏通难度较大,需逐段排查与切割清堵。

3.2.4 水资源循环利用

①反渗透产水全部回用至锅炉给水系统,可以大大提高离子交换器的制水量,减少水耗与酸碱耗量;回用至循环水系统,会造成钙硬度偏低;②冬季循环水系统蒸发量少,新鲜水:含油回用水比例减少,如浓水倍数不变,容易造成系统水质波动,可适当提高循环水排污量,也保持了含盐系统稀释水量,确保生化系统运行环境与双膜回用水量;③保持雨水监控池运行液位,防止海水渗入,暴雨天气可回收雨水,减少新鲜水取水;④汽提含硫污水回用催化裂化、常减压、焦化、渣油加氢、加氢裂化等装置作工艺注水;⑤汽油加氢含腈废水回用至常减压电脱盐;⑥含油回用水用作厂区绿化用水。

3.2.5 降本增效

①污泥处置费用约占污水场边际成本的70%,为降低污水处理成本和污泥减量化,采用低温热泵污泥干化处理设施,污泥含水率从85%降至35%,处置费用降低约75%;②电耗约占污水场边际成本的13%,当来水COD较低时,可适当降低生化系统溶解氧,如LDB溶解氧可以降低至 0.5ppm 而停运一台曝气风机,适当提高后续生化的有机营养物含量;BAF设计一座池对应一台曝气风机,实现风机出口管线并联改造,可根据水质适当停运相应数量风机;③污水处理场来水水质波动较大,不断摸索与调整聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、聚合硫酸铁、次氯酸钠、亚硫酸钠等药剂投加量,降低三剂费用成本。

4 结束语

随着国家环保规定的污染物限值越来越严格,污水处理工艺技术加快发展,炼化企业加大环保投入可满足环保排放,与此同时,同类企业间的市场竞争日趋激烈,对污水处理的生产运行管理与成本控制提出了更高的要求,不断摸索污水的减量化、资源化途径,为企业降低加工成本,提升市场竞争力,减少废水污染物排放,保护周边环境有重要意义,也体现了企业社会责任。

参考文献:

- [1] 郭宏山. 炼油废水处理的现状、问题及对策[J]. 化工环保, 2010, 30(2): 93-99.
- [2] 聂凡, 吴百春, 何东明, 李玉果, 全坤, 张晓飞. 炼化污水处理厂降耗及资源能量回收模式探讨[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 23-29.
- [3] 田艳荣. 炼化难降解废水高效处理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016: 1-114.