

# 炼油厂水系统流程整体优化实例

## Example of the Overall Optimization of the Refinery Water System Process

苑鹏鹏

Pengpeng Yuan

中国石化沧州炼化公司 中国·河北 沧州 061000

Sinopec Cangzhou Refining & Chemical Company, Cangzhou, Hebei, 061000, China

**摘要:** 针对中国石化沧州炼化公司水系统运行存在的问题, 对水系统流程进行整体优化。循环水补水由中水改为新鲜水, 排水全部进入含油污水系统, 不再作为假定净水直排。中水的主要用水点由循环水变为污水双膜, 产水并入化学水做补水。新建一套含盐污水系统, 处理污水双膜浓水、新水双膜浓水、中和池废水等, 实现含盐污水提标后达标排放。通过对流程的优化调整, 实现了假定净水的依法合规排放, 提高了排口水质, 消除了污水的环保排放隐患。

**Abstract:** In view of the problems existing in the water system operation of Sinopec Cangzhou Refining and Chemical Company, the water system process is optimized as a whole. The circulating water is changed from medium water to fresh water, and the drainage is all entered into the oily sewage system and no longer discharged directly as the assumed clean water. The main water point of reclaimed water changes from circulating water to sewage double membrane, and the water is incorporated into chemical water as water replenishment. A new set of saline sewage system is built to treat sewage double membrane thick water, new water double membrane thick water, neutralization pool wastewater, etc., to achieve the discharge of saline sewage after raising the standard. Through the optimization and adjustment of the process, the assumed discharge of water purification according to law is realized, the water quality of the outlet is improved, and the environmental discharge of sewage is eliminated.

**关键词:** 环保排放; 水系统; 整体优化; 提标改造

**Keywords:** environmental emissions; water system; overall optimization; upgrading and renovation

**DOI:** 10.12346/eped.v2i1.9263

## 1 现状

沧州炼化公司原油加工能力 350 万吨/年, 主要产品为汽油、柴油、液化石油气、聚丙烯、石油焦等。取水全部为市政自来水, 污水排放执行 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》的要求。化学水制水以市政新水为原料, 经过双膜和阴阳床处理为全厂提供软化水和除盐水。污水厂收集全厂炼油污水, 处理流程为隔油+浮选+A/O池+二沉池, 后经高效沉淀池+臭氧+BAF+气浮滤池进行深度处理, 产出中水大部分回用至循环水系统, 一部分达标排放。循环水补水包括新水和中水, 比例约各占一半。

## 2. 水系统流程存在的问题

### 2.1 循环水补水水质不满足中石化企业标准

循环水系统以新水和中水作为补充水, 中水相比新水水质较差, 尤其近几年原油含水量不稳定、脱水量大, 这部分压舱水盐含量高(电导率 50000~140000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ), 进入含油污水系统后, 造成产水盐含量及氯离子大幅升高, 不满足中石化 Q/SH 0628.2—2014《水务管理技术要求 第 2 部分: 循环水》中补充水水质要求。补充进入循环水系统后, 循环水水质变差、盐含量升高, 循环水腐蚀速率和粘附速率偏高<sup>[1]</sup>。水质数据表见表 1。

【作者简介】苑鹏鹏(1985-), 男, 中国河北沧州人, 本科, 工程师, 从事水处理研究。

表 1 水质数据表

水质项目	中石化企标补水水质要求	中水水质	新水水质
pH	6.5~9	7.98	7.92
电导率 / (μS/cm)	≤ 1200	2997	359
浊度 / NTU	≤ 10	10.63	未检出
悬浮物 / (mg/L)	≤ 30	2.80	未检出
COD / (mg/L)	≤ 60	38.32	≤ 10
氨氮 / (mg/L)	≤ 10	0.13	未检出
钙硬度 (mg/L)	50~300	166.58	97.69
总碱度 / (mg/L)	50~300	184.47	99.07
总铁 / (mg/L)	≤ 0.5	0.15	0.24
氯离子 / (mg/L)	≤ 200	509.43	26.44
硫酸根 / (mg/L)	≤ 300	400.35	67.25

## 2.2 假定净水存在环保排放不合规的风险

循环水控制盐含量较高, 排污水若进入污水系统的话将造成盐分在水系统内部循环、无法平衡, 只能作为假定净水直排。由于采用的针对中水回用的缓释阻垢剂为高含磷药剂, 循环水总磷控制较高 (8~12mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 计), 存在环保排放不合规的风险。另外, 化学水的双膜浓水、中和池废水等作为假定净水直排也存在此风险。循环水排水水质见表 2。

表 2 循环水排水水质

装置	COD / (mg/L)	氨氮 / (mg/L)	总磷 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 计 / (mg/L)	电导率 / (μS/cm)
一循	65.36	0	8.62	4046
二循	70.46	0	9.5	4548
三循	73.05	0	9.5	3500
热电循	53.73	0	9.33	1596

## 2.3 污水排放指标不能满足日益严格的排放标准的风险

黑龙港及运东流域是河北省水污染严重区域之一, 为了加强源头管控, 2018 年河北省政府发布 DB 13/2797—2018 《黑龙港及运东流域水污染排放标准》, 要求外排污水重点

控制区排放限值 COD 小于 40mg/L, 总氮指标为 15mg/L。沧州炼化公司作为重点监控企业, 纳入重点控制区的可能性较大, 且随着京津冀一体化发展步伐的加快, 将来极有可能与北京、天津等区域内的石化企业污染物排放执行同等标准, 外排水质升级势在必行。外排污水水质标准见表 3。

## 3 水系统流程整体优化方案

为了提升全厂水系统运行水平, 改善循环水补水及循环水水质, 消除环保排放风险, 经过调研和规划, 与相关科研单位进行对接和讨论, 确定了水系统整体优化方案。主要包括: 循环水补水全部改为新水, 满足中石化企标要求, 重新筛选符合新水补水的药剂配方, 改善循环水水质, 排污水全部进入含油污水系统处理。原污水双膜污堵严重、处理量达不到设计值, 对装置进行改造, 恢复处理能力, 含油污水产中水大部分进污水双膜处理, 产水并入化学水做补水。新建一套含盐污水系统, 处理污水双膜浓水、新水双膜浓水、中和池废水等, 流程为脱氮池 + 高效生物反应器 (ABR) + 高密度沉淀池 + 监控池, 实现含盐污水提标后达标排放<sup>[2]</sup>。

### 3.1 循环水补水改为新水、更新药剂配方

委托中石化石油化工科学研究院, 针对沧州炼化以新水作为补充水的水质特点, 研发循环水低磷药剂配方。该公司研制出一种兼具缓蚀、阻 CaCO<sub>3</sub> 垢、阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 垢、阻锌垢性能的多功能无磷聚合物, 以该多功能无磷聚合物为关键组分与不同类型、不同质量浓度的缓蚀剂、阻垢剂、锌盐等进行复配, 筛选得到优化的低磷药剂配方。采市政新鲜水, 参照 HG/T 2160—2008 《冷却水动态模拟试验方法》开展动态模拟实验, 试管内水流速 1.0m/s, 温差 8℃~10℃, 浓缩倍数控制 5 ± 0.2, 实验结果显示各批次水的腐蚀速率为 0.019~0.047mm/a, 粘附速率为 5.43~8.61mg/(cm<sup>2</sup>·月)。

确定循环水药剂配方后, 各循环水装置逐步开展新旧方案切换工作, 切换完成后根据现场运行情况进行跟踪调整, 最终确定了循环水水质控制指标, 实际运行水质见表 4。

### 3.2 污水双膜更新超滤膜

污水双膜是水系统整体优化的中间环节, 既要负责大部分中水的处理, 同时双膜浓水也是下游装置的主要原料, 是流程中的关键单元。

表 3 外排污水水质标准

标准	GB 31570—2015 《石油炼制工业污染物排放标准》		本厂含油污水设计出水指标	DB 13/2797—2018 《黑龙港及运东流域水污染排放标准》	
	水污染物 排放限值	水污染物 特别排放限值		一般控制区排放限值	重点控制区排放限值
控制项目名称 / (mg/L)					
化学需氧量 (COD)	60	50	≤ 50	50	40
五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	20	10	≤ 10	10	10
氨氮 (NH <sub>3</sub> -N)	8	5	≤ 5	5 (8)	2.0 (3.5)
总氮 (以 N 计)	40	30	≤ 30	15	15
总磷 (以 P 计)	1.0	0.5	≤ 0.5	0.5	0.4

表 4 循环水水质控制指标和实际值

项目	控制指标	实际值	原实际值
pH	7.5~9.5	8.86	8.9
总磷 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 计) / (mg/L)	2.0~4.0	2.72	9.7
游离氯 / (mg/L)	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5
浓缩倍数	4.0~6.0	4.7	3.7
钙硬度 + 总碱度 / (CaCO <sub>3</sub> 计, mg/L)	≤ 1100	901	822
异养菌总数 / (个/mL)	≤ 1 × 10 <sup>5</sup>	1.4 × 10 <sup>4</sup>	4.5 × 10 <sup>4</sup>
总铁 / (mg/L)	≤ 1.0	0.27	0.66
Cl <sup>-</sup> / (mg/L)	≤ 1000	319	762
Cl <sup>-</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (mg/L)	≤ 2500	603	1325
电导率 / (μS/cm)	≤ 3500	2050	3827
浊度 / NTU	≤ 20	6.07	9.67

原污水双膜采用“超滤 + 反渗透”工艺对。污水超滤系统共设置 2 套, 每套处理能力 75m<sup>3</sup>/h, 过滤模式采用错流。污水反渗透装置设计为 2 套, 每套装置产水量为 50m<sup>3</sup>/h。RO 系统设计回收率 70%。其中超滤膜为内压膜, 污水超滤 A 由于产水量下降严重, 产水量仅为 10t/h, 根据污堵情况多次组织对污水超滤 A 的化学清洗 (清洗液: 液碱 + 次氯酸钠), 最长连续清洗时间约 6 天 (日常清洗 24h), 清洗后产水量没有提高, 说明超滤膜已污堵严重; 污水超滤 B 产水量在 30~40t/h, 只能达到设计产水量的 50% 左右。

水系统流程整体优化后对双膜运行的稳定性和可靠性要求大幅提高。污水超滤需进一步更新改进, 经过外出调研进行技术比选, 最终确定将内压式膜改为外压式膜, 并增加前置多介质过滤器。改造方案优缺点见表 5。

改造方案中膜元件的接口方式以及运行模式均发生变化, 将原有的框架以及内部的管道全部更换, 控制系统更换

后与 PLC 系统建立通信、完善点位, 利旧原加药系统。在费用方面更换外压膜整个装置的总费用与更换内压膜膜元件总费用基本持平。从长周期来看, 设备运行可靠性和稳定性将大幅提高<sup>[3]</sup>。

### 3.3 新建含盐污水处理装置

新建含盐污水处理装置一套, 污水来源包括: 污水双膜浓水、新水双膜浓水、中和池废水、催化烟脱废水。处理工艺采用“均质调节罐 + 高效生物膜脱氮池 + ABR 高效生物反应池 + 高密度沉淀池”进行处理。含盐污水经过系统管线加压送至含盐污水处理装置, 经过均质调节、高效脱氮, 进入 ABR 高效生物反应池, 通过生化反应去除难降解 COD, 再通过高密度沉淀池去除总磷及悬浮物, 达标污水经监控池外排。项目实施后外排污水 COD ≤ 30mg/L, 满足 DB 13/2797—2018《黑龙港及运东流域水污染排放标准》的要求。新建含盐污水流程图如图 1 所示。

表 5 污水超滤膜更新方案对比

对比项目	内压膜原样更换	内压膜采购其他厂家	外压膜整体更换
市场情况	内压膜与外压膜市场比例约为 1 : 9, 绝大多数用户使用外压膜, 内压膜产品少、可选厂家少, 价格比外压膜高 30%, 原样更换的话需走独家采购, 比外压膜价格要高 80%。国产膜与进口膜相比质量较差, 易出现断丝、压瘪现象, 且更易污堵		
膜元件特点	每支膜的产水量较大, 膜元件数量相对较少		相对产水量较低, 相同水处理量, 膜元件要增加 7%
抗污染能力	由于结构特点, 膜元件易发生污堵, 污堵严重时, 化学清洗效果不明显, 无法将膜丝内污染物清洗出来; 需增加清洗频次, 通过多次酸碱清洗, 膜的使用寿命会降低		膜元件抗污染能力强, 污染物主要附着在膜丝外侧, 反洗时污染物易脱落、效果好。清洗频次降低, 膜的使用寿命较长
运行方式	错流过滤 / 按水质控制排污比例		
反洗方式	水洗	水洗	气水混洗
化学在线清洗	采用次氯酸钠和液碱配剂进行清洗, 相同水质条件下, 内压膜 4~7 天清洗一次, 外压膜 20~30 天清洗一次		
膜元件质量	当压力过高时易发生断丝现象, 造成产水量增加、水质变差, 造成后续反渗透运行困难		若运行压力过高, 膜丝材质差的话易发生压瘪现象, 造成产水量降低, 水质不变
使用寿命	相同水质条件下, 内压膜比外压膜使用寿命少 1~2 年		
改造难度、费用	只更换膜元件, 约 110 万元	需对框架、管路重新配置, 更换膜元件, 约 90 万元	对污水超滤进行整体更新, 总费用约 130 万元
改造工期	2 天	7 天	10 天



表 7 含盐污水处理装置各单元水质统计表

取样点	SS	pH 值	COD	BOD	氨氮	总氮	总磷	电导率
	mg/L	/	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	uS/cm
含盐总入	2	8.05	50.3	12.75	0.08	11.7	0.4	3775
脱氮池出水	/	/	43.8	11.5	0.06	10.01	/	/
ABR 出水	/	/	25.3	4.5	/	/	0.39	/
高密池出水	0	7.88	22.2	/	0.03	9.95	0.235	/

## 5 结论

通过该方案对沧州炼化公司水系统流程的整体优化，水系统流程更加合理。在全年取水量不变的前提下，循环水水质大幅改善，假定净水全部进入污水系统处理，实现依法合规排放。提高了排口水质，消除了污水排放不能满足地方提标的环保排放隐患。

## 参考文献

- [1] 杜鹃.内压式超滤膜与外压式超滤膜的工程应用分析比较[J].工业用水与废水,2016(3):45-48.
- [2] 王淼,王伟,孟雅文,等.外压式超滤膜在中水回用中的应用与维护[J].河南冶金,2017(2):54-56.
- [3] 李晨光.循环水低磷和无磷水处理药剂应用研究[J].工业水处理,2014(2):65-67.
- [4] 张少松,曹培宽.工业循环冷却水系统低磷运行应用研究[J].山东化工,2012(9):38-43.