

炼油污水达标提标改造方案研究

马宁*, 郭宏山, 于鸿志

(抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:分析了几家炼化企业污水处理运行情况、存在的主要问题和“瓶颈”制约因素,提出行之有效的整改措施,实现稳定达标。按照雨污分流、源头控制与除油预处理、高浓度污水预处理、污水处理场优化及分质处理等原则进行炼油污水治理完善与优化改造。

关键词:炼油污水;方案;提标改造

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0139-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.034

Transformation plan of refining sewage to meet the standard

MA Ning*, GUO Hong-shan, YU Hong-zhi

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China)

Abstract: Effective and corrective measures are put forward to effectively promote sewage to meet standard by analyzing sewage treatment operation situation, existing problems and the "bottleneck" restricting factors in several refineries. Sewage treatment improvement and optimization of transformation can be done in accordance with diversion of rain and sewage, source control and oil removal pretreatment, preprocessing of high concentration sewage and optimization of sewage treatment field.

Key words: refining sewage; plan; transformation

随着高硫、高酸、重质劣质原油的开采及加工比例越来越高,废水、废气、恶臭等环境污染及污染控制技术难度在不断加大,炼油污水稳定达标及外排所带来的环境风险在不断加大。同时,油品质量升级、清洁生产以及环保要求日益严格,水资源短缺更是成为包括炼化行业在内的所有工业发展的瓶颈,污水达标、源头控制以及污水资源化利用已成为工业发展的必然趋势^[1]。

“十二五”期间,我国已进入环境风险凸显、环境污染事故高发期,环境污染防治水平仍然较低,污染物排放总量依然较大,长期积累的环保历史遗留问题尚未解决,快速发展带来的新问题不断出现,环境状况总体恶化的趋势尚未得到根本遏制,环境矛盾凸显,压力继续加大。对此,我国“十二五”环保规划总体目标要求显著减少主要污染物排放总量,大幅提高水质,有效控制重金属污染^[2],采取的重要措施之一便是“加大重点地区、行业水污染物减排力度,在已富营养化水域地区实施总氮或总磷排放总量控制;在重金属污染综合防治重点区域实施重点重金属污染物排放总量控制;推进造纸、印染和化工等行业化学需氧量和氨氮排放总量控制”。

由于城市化进程加快,随之所带来的排放水体敏感性加大,处理成本高、投资大,原油性质变差和

水量减少后的水质难以常规处理,水资源利用率低,企业间处理技术良莠不齐等诸多问题,难以满足国家和地方新的排放标准要求。基于此,以几家炼化企业污水达标状况、污水处理设施运行情况、拟采取的应对措施和方案为重点,及时总结成功经验和先进实用性技术加以交流推广,研究存在的主要问题和“瓶颈”制约因素,提出行之有效的整改措施,以切实推进炼油污水的提标改造和稳定达标。对各企业提标改造需求和拟采取的措施或方案进行研究,协助企业完成炼油污水提标改造方案和实施。

1 企业运行分析及问题解决措施

1.1 A石化公司

A公司随着扩能和油品升级,炼油污水处理场配套进行了大规模改造,从2008年起先后经过5年的时间对污水处理场进行全面改造,拆除了平流隔油池及一级、二级浮选池。设计处理量为700 t/h,实际处理污水370 t/h。其工艺流程如图1。

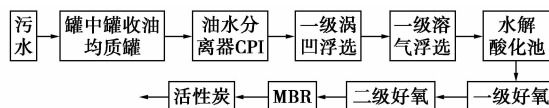


图1 A公司污水处理场流程

A 公司有 1 套污水场,设计为 200 t/h,其中有 1 套 MBR 装置,MBR 的膜 3 a 时间更换 1 次。MBR 进水 COD 在 400 mg/L 左右,出水 COD 40 ~ 50 mg/L。但到现场观察发现,运行环境差,特别是水温高、恶臭气味大等问题严重。该厂有 1 套恶臭处理装置,采用低温催化燃烧技术。运行时把浮选的气体引入,使用过程中,一旦操作不当,产生的硫化物会对催化剂造成中毒。同时,检测到来水含油量高,说明上游装置油控制不好,大量油排到污水处理场。除油单元处理效果不太好,DAF 出口油含量平均值 41 mg/L,增加生化单元负荷。来水水温太高,影响生物处理效果。

A 公司原油加工量 700 万 t/a,但污水处理量较小,为 350 t/h,改造后,通过分级控制,电脱盐排水采用了超声波破乳 + 聚结分离除油 + 水力旋流器的方法,将含油量控制在 400 mg/L;原油罐区设 50 000 m³ 二次切水罐;焦化含硫污水单独送入 500 m³ 罐收污油后再送含硫污水汽提处理;污水汽提净化水控制硫化物 30 mg/L,氨氮 50 mg/L;碱渣水主要指液态烃碱渣和汽油碱渣,通过湿式氧化装置处理后,限流排入污水处理场。酸碱中和水、双膜浓水、循环水场排污水作为清静下水排入雨水监控池,监测合格后外排。隔油单元和浮选单元已形成一体化式,占地面积小。MBBR 生物处理单元出水水质较好,浊度较低,一般 < 2 NTU。污水厂调节能力比较大,2 个 5 000 m³,2 个 6 000 m³ 及 2 个 3 000 m³ 污水处理池,共计 2.8 万 m³。

1.2 B 石化公司

B 石化污水处理场 1977 年初建设,设计 400 t/h,

(上接第 138 页)

提高 4%,富气量由原来的 920 m³/h 减少到 400 m³/h,氢耗略低,表明 SC-I 型催化剂对柴油的选择性较好。

3.4 装置能耗

由于裂化反应温度比原来低了 19℃,裂化加热炉出口温度降低,热负荷也相应降低,节约了燃料气。同时裂化反应器温升较低,氢气消耗量也有所降低。因本厂燃料气和氢气富余,故未对具体节约量进行统计。

3.5 产品性质

石脑油溴指数由原来的 110 mg/100 g 降低到 30 mg/100 g 以下。柴油溴指数由原来的 60 mg/100 g 降低到 20 mg/100 g 以下。

实际运行负荷 260 t/h,采用工艺:污水→调配罐(5000)→隔油池→隔油罐(5000)→二级浮选→均质罐(5000)→预曝→A/O 生化→沉淀→生物膜法→后浮→外排。炼油厂的污水处理厂排放标准是:COD < 117 mg/L,氨氮 < 15 mg/L,油 < 10 mg/L,外排污水的 COD 一般在 80 ~ 90 mg/L。

从现场情况观察,生化处理效果差,污水中含油,主要是雨水冲击所致,污水流量最大值可达到 1 200 t/h。老污水场调节能力差,实际调节量为 5 000 m³,一旦遇到水质波动和雨季会对下游工况造成影响。在好氧池投加粉末活性炭,每周投加量为 1 t 左右。现场看污泥浓度较高,但运行效果不好,池面有油花。

炼油改造二期工程配套污水处理场:B 石化今年新建 1 套高浓度污水处理场,设计能力为 200 t/h,主要处理电脱盐污水、预处理后碱渣废水、未回用的汽提净化水等高浓度含盐污水,有自动投加和回收粉末活性炭工艺。主要工艺:2 个调节罐(10000) + 1 个事故罐(5000)→油水分离器→一级涡凹浮选→二级溶气浮选→生物粉末活性炭(PACT)→砂滤池→外排。其中生物粉末活性炭装置新增 1 套自动投加活性炭粉末装置废碳再生装置。二级浮选处理后接均质罐,可以保证生化系统的稳定运行。粉末活性炭投加和回收装置等方式有待进一步考察。高浓度污水处理场中的油水分离器可以利用,在污水处理场调节罐出口和一级浮选池之间使用油水分离器,增加一级除油设施,保证二级浮选池出口油含量在 10 mg/L 以下。二沉池上的刮油膜、收集污泥的设施设计巧妙,使用效果好。

综上所述 SC-I 型加氢裂化催化剂在煤制油加氢裂化装置上首次使用是成功的,为其他煤间接液化项目加氢裂化装置积累了技术数据,有利于以费托产品为原料的加氢裂化催化剂的推广。

参考文献

- [1] 曹志涛,高原,任建平.加氢裂化催化剂的技术进展[J].化工科技市场,2010,33(12):28-31.
- [2] 闫朋辉,陶智超,郝坤.金属载体结合方式对镍钨催化剂 F-T 合成蜡加氢裂化性能的影响[J].燃料化学学报,2013,4(6):691-696.
- [3] 孙予罕,任杰,李到.一种由 F-T 合成产品蜡生成柴油催化剂及其制备方法和用途:CN,1374373A[P].2002-10-16.
- [4] 任杰,张怀科,李永旺.F-T 合成油品加工技术的研究进展[J].燃料化学学报,2009,37(6):769-774. ■

1.3 C 石化公司

C 公司净化水车间含油系统设计处理能力 $400 \text{ m}^3/\text{h}$, 实际处理量为 120 t/h ; 含盐系统设计处理能力 $130 \text{ m}^3/\text{h}$, 实际处理量为 100 t/h 。其流程如图 2。

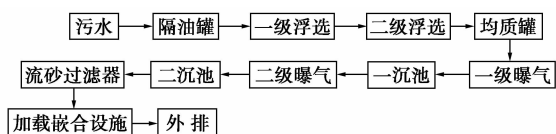


图 2 C 公司污水处理场流程

从处理流程上看, 采用两级调节罐收油, 其中有 1 个调节罐采用罐中罐收油, 隔油池没有收油功能。两级涡凹浮选, 在含盐系统中进生化之间有 1 台 $5\,000 \text{ m}^3$ 匀质罐, 匀质罐起缓冲作用, 大大增大了污水场生化系统的稳定能力。两系统处理后经流砂过滤器和加载磁分离技术处理, 污水达标回用外排。

C 公司以前原油加工中电脱盐运行效果较差, 全年收污油 $12\,000 \text{ t}$, 污水场压力较大, 现对电脱盐使用了反向破乳剂, 试用 1 个月, 水中油有明显改善, 整改前水中油含量可以达到几千甚至上万毫克/升, 电脱盐水中油指标 $\leq 500 \text{ mg/L}$, 现在 $1/3$ 可以达标, 大部分为 $500 \sim 2\,000 \text{ mg/L}$ 。但怀疑破乳剂带到油中了, 现在初馏塔出现压降大的迹象。进入 $2\,000 \text{ m}^3$ 的电脱盐水隔油罐, 采用罐中罐型式, 隔油效果很好, 出口水含油 100 mg/L 。还可以应用新技术, 如涡凹气浮及流砂过滤器, 含盐系统中污水浮选后进入缓冲罐, 增加生化系统的稳定性; 加载磁分离技术等。

2 污水提标总体方案

对企业现有污水处理流程进行全面评估, 结合其水质特性、排放标准、兼顾新水单耗、污水单排要求, 按照以下原则进行炼油污水治理完善与优化改造: ①雨污分流、压力输送; ②源头控制与除油(含除焦)预处理; ③高浓度污水预处理; ④污水处理场优化及分质处理。

2.1 雨污分流、压力输送

在炼油装置或联合装置区建设可操作性的含油污水收集系统, 再压力管网集中提升至污水场, 实现雨污分流, 减少雨季含油污水量(雨污分流示意如图 3)。

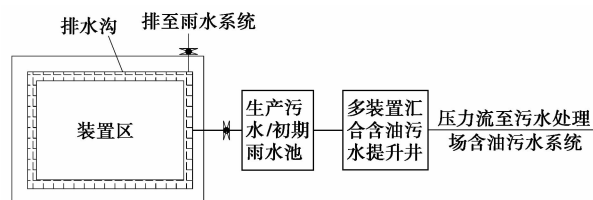
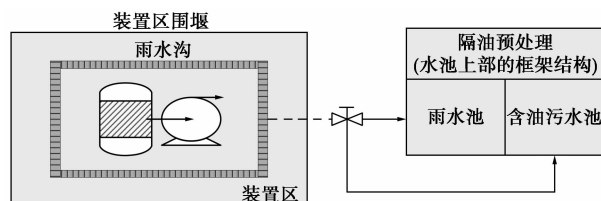


图 3 雨污分流示意图

而对于有条件的联合装置区可以实施除油预处理(雨污分流示意如图 4)。



注: ①雨水池和含油污水池中间格挡略低于周围堰; ②下雨时根据雨水池水位自动切换阀门关闭, 使雨水溢流至雨水系统外排; ③正常状态下阀门处于关闭状态, 直接排入含油污水池; ④雨水池的大小按照包含的装置区初期雨水量设计。

图 4 雨污分流示意图

2.2 源头控制与除油(含除焦)预处理

电脱盐排水: 控制石油类 $\leq 200 \text{ mg/L}$, 解决乳化、油水密度差小, 减少对污水场冲击; 优化换热或降温, 控制温度 $\leq 40^\circ\text{C}$, 消除温度对污水场生化影响。

重点装置(或联合装置)除油预处理: 在有条件(空间)的催化、焦化等重点装置或联合装置集中建设除油预处理设施, 控制石油类 $\leq 200 \text{ mg/L}$, 减缓含油污水和初期雨水石油类。

含硫污水: 控制石油类 $\leq 150 \text{ mg/L}$, 除焦, 解决汽提装置焦粉和乳化油堵塞, 保持汽提装置平稳运行, 硫化物及氨氮稳定去除; 进该酸性水装置的各种高浓度污水(重污油罐切水、焦化含硫污水、开停工废液等)能全部并顺利进入汽提装置得到处理。杜绝高浓度硫化物、氨氮废水直接进入污水处理场。

罐区切水: 控制石油类 $\leq 500 \text{ mg/L}$, 解决乳化、油水密度差小, 减少高浓度石油类、油泥(黑色)对污水场冲击。原油清罐油泥单独处理, 杜绝进入电脱盐回炼。

2.3 高浓度污水预处理

汽提净化水: 排放量大、污染物浓度相对较高, 是污水场 COD 的主要来源, 但生化性较好(挥发酚、低分子醇、酸等), 不建议预处理, 但应通过

汽提装置改造(如加碱汽提、控制进水石油类和焦粉含量、加大回用等)控制出水硫化物、氨氮达到设计值。

碱渣污水:催化汽油碱渣、液态烃碱渣混合污水,排放量小(1 000~10 000 t/a),但 COD(10 万~30 万 mg/L)、硫化物(3 万~5 万 mg/L)、挥发酚(1 万~6 万 mg/L)极高,是污水场 COD 负荷的主要贡献者,恶臭源,冲击影响生化单元的主要因素。预处理的主要目的是源头 COD 削减(去除 80% 以上)、消除恶臭(硫化物控制在 5 mg/L 以下),再进污水场处理。

2.4 污水处理场分质处理

结合炼油污水水质特性、排放标准,兼顾新水单耗、污水单排要求,总体按照 3 个处理系列建设或改造污水处理场:①含油污水系列—适度处理后全部回用作循环水补水;②高浓度含盐污水系列—稳定达标排放;③低浓度清净废水系列—深度处理回用锅炉给水或工业用水。

2.4.1 含油污水处理系列

处理对象:含油污水、回用后剩余汽提净化水、初期雨水、生活污水等。

水质特点:水量大(约占总排水量的 60%)、浓度较低(COD \leq 1 000 mg/L)、盐含量低、可生化性好、预处理后冲击小、处理难度较低,经适度处理(不必考虑脱除总氮和总盐)后适于回用作循环水补水(COD \leq 50 mg/L、氨氮 \leq 5 mg/L、总盐 \leq 800 mg/L、浊度 \leq 5 NTU)。

推荐的原则处理流程:隔油—浮选—调节—一级生化—二级生化—过滤—杀菌—回用。

2.4.2 高浓度含盐污水处理系列

处理对象:电脱盐污水、碱渣污水、原油罐区切水、低浓度系列 RO 浓水等。

水质特点:水量约占总排水量的 20%、浓度较高(COD 1 500 mg/L 以上)、盐含量高、含难生化降解物、易冲击、处理难度较大,经稳定达标处理后排放(主要建议指标:COD \leq 60 mg/L、氨氮 \leq 8 mg/L、总氮 \leq 15 mg/L、悬浮物 \leq 70 mg/L)。

推荐的原则处理流程:隔油—浮选—调节(可考虑酸化水解)—一级生化—二级生化—氧化生化耦合—过滤—反硝化(可以考虑前置)—达标排放。

2.4.3 清净废水(现边沟水)处理系列

处理对象:循环水排污、化学水站 RO 浓水、锅炉排污、可收集雨水等。

水质特点:水量约占总排水量的 20%、浓度低

(COD 150 mg/L 以下)、盐含量较高、含磷高(约 10 mg/L)、可生化性较好、废水中的非氧化杀菌剂对生物有杀生作用(需要增加停留时间)、处理难度较小,适合深度脱盐回用作准化学水或工业给水。处理后 RO 浓水(COD 约 150 mg/L)单独处理难度大,宜送入高浓度污水处理系列处理。

推荐的原则处理流程:调节—气浮—软化—生物膜法—过滤—超滤—反渗透脱盐—回用。

2.5 污水处理场优化技术

逐步完善清污分流系统,通过新建或对现有地下管网改造,使装置区含油污水与雨水彻底分离,并增设管架输送系统;调查污水处理场来水水质的稳定性,分析全厂高浓度废水特别是非正常工况下的高浓度废水的排水量,增设或完善现有高浓度污水储存、调节或预处理设施;分析总体流程的合理性,考察污水处理场现有流程是否可以满足达标排放或污水回用的整体需要,确定前处理或后处理单元是否有必要增加设施;对污水场单元处理设施进行完善和局部改造,在对污水场各单元处理设施的运行状况进行调查和分析的基础上,进行完善化改造,使各单元设施功能得到最大程度地发挥。如浮选单元的溶气释放和废水提升方式、生化单元构筑结构优化及生物强化(提高污泥浓度和投加特殊菌种以提高生化负荷)、污泥浓度与污泥回流方式等合理性改造等。

3 结语

以几家炼化企业污水达标状况、污水处理设施运行情况、拟采取的应对措施和方案为重点,研究存在的主要问题和“瓶颈”制约因素,提出行之有效的整改措施,以切实推进炼油污水的提标改造和稳定达标。对各企业提标改造需求和拟采取的措施或方案进行研究,对企业现有污水处理流程进行全面评估,结合其水质特性、排放标准,兼顾新水单耗、污水单排要求,按照雨污分流、源头控制与除油(含除焦)预处理、高浓度污水预处理、污水处理场优化及分质处理等原则进行炼油污水治理完善与优化改造,可以满足相应环保标准,实现碧水蓝天。

参考文献

- [1] 侯美生. 加工劣质原油对策讨论[J]. 当代石油石化, 2007, 15(2): 1-6.
- [2] 国家环境保护“十二五”规划[J]. 中国环保产业, 2012, (1): 9-19. ■