

实现基准排水量达标的炼油企业污水处理与回用工程实践^{*}

王梓先^{1,2} 徐峰³ 马滢¹ 李盛³ 王晓辉³ 曹雪³ 薛莲³

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;

2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室;3. 中国石油乌鲁木齐石化分公司)

摘 要 根据符合 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》中基准排水量要求的某石油炼制企业的废水处理与循环利用工程设置和实际运行数据,文章以酸性水汽提处理、电脱盐废水预处理、催化剂再生烟气脱硫废水处理等炼油企业点源废水分质处理工艺,全厂污水深度处理与回用和循环利用工程为主要研究对象,系统研究了石油炼制主要产排废水分质处理与循环利用的工程实践对炼油企业节水减排的贡献。

关键词 炼油废水;分质处理;循环利用;基准排水量;节水减排

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.06.002

文章编号:1005-3158(2021)06-0006-05

Engineering Practices of Wastewater Treatment and Reuse in a Petroleum Refinery Satisfying the Benchmark Effluent Volume Standard

Wang Zixian^{1,2} Xu Feng³ Ma Ying¹ Li Sheng³ Wang Xiaohui³ Cao Xue³ Xue Lian³

(1. CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology;

2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control;3. CNPC Urumqi Petrochemical Company)

ABSTRACT This paper focuses on the wastewater separate treatment, recycling and reuse practices carried out at a typical refinery that satisfies the prescribed benchmark effluent volume per unit crude oil in GB 31570—2015 “Emission Standard of Pollutants for Petroleum Refining Industry”. Three typical sources wastewater separate treatment processes, including sour water stripping process, desalter effluent treatment, and FCC regenerated flue gas purification effluent treatment and the advanced wastewater treatment and reuse system are studied with respect to their contributions to water conservation and effluent minimization of a refinery.

KEY WORDS refinery wastewater; separate treatment; recycling and reuse; benchmark effluent volume; water conservation and effluent minimization

0 引 言

石油炼制工业是我国的国民经济支柱产业,近年来得到了快速高质量发展,从 2003 年起我国的炼油能力在世界排名已连续 17 年稳居第 2 位^[1-2]。石油炼制工业生产过程是石油类、COD、硫化物、挥发酚等水污染物的主要来源,随着原油加工量的不断增加以及原油品质的劣质化,炼化企业污水排放显著增加。

为适应发展新时期的石油炼制行业 and 环境保护的要求,2015 年环境保护部依据国内石油炼制企业各产排污环节的现有实测数据,同时考虑行业装备水平、采用的污染控制技术所能达到的效果,首次颁布了 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》^[3],用以取代 GB 8978—1996《污水综合排放标准》。GB 31570—2015 适用于以原油、重油等为原料,生产汽

^{*} 基金项目:国家科技重大专项水体污染控制与治理项目(编号:2017zx07402-002-02)。

王梓先,2008 年毕业于美国北卡罗莱纳大学夏洛特分校基础设施与环境系统专业,博士,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事石油石化污水处理与回用技术研究工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,102206。E-mail:wangzixian@cnpc.com.cn。

油馏分、柴油馏分、燃料油、润滑油、石油蜡、石油沥青和石油化工原料等的石油炼制工业企业或生产设施的水污染物和大气污染物排放管理。

GB 31570—2015 相比 GB 8978—1996 对石油炼制行业的水污染物控制提出了更严格的要求,扩大了石油炼制工业废水的范围,增加了总氮、总磷和总钒污染物排放限值要求,对炼油企业水污染物制定了间接排放限值和特别排放限值^[4-5]。GB 31570—2015 特别强调了污染总量控制,防控企业依赖注水稀释达到污染物排放浓度单一标准的违规排放行为,首次提出加工单位原(料)油基准排水量限值为 $0.5 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油,用以取代 GB 8978—1996 中石油炼制工业最高允许排水量在 $1.0\sim 2.5 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油的设定,同时明确水污染物排放浓度限值须适用于加工单位原(料)油实际排水量不高于基准排水量的情况,否则“须按污染物加工吨原油基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度(基准排水量排放浓度),并与排放限值比较,判定是否排放达标”。

本文基于某千万吨级炼化企业的实际废水处理与循环利用工程设置和运行数据,系统整理了工程实践、节水措施和排水现状资料,以炼油企业典型大水量点源废水分质处理技术(包括酸性水汽提处理与回用、电脱盐废水预处理减排、催化剂再生烟气脱硫废水处理工艺等)、全厂污水深度处理与回用和循环利用工程为重点研究对象,开展了覆盖石油炼制主要产排水分质处理与循环利用全过程的工程技术对实现 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》基准排水量要求的贡献和作用研究。

1 酸性水汽提处理与回用

炼油厂在加工含硫原油时,常减压、催化裂化、延迟焦化、加氢精制等工艺装置会排出大量含硫污水(酸性水),水量约为 $0.20 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油,在炼厂工艺废水总排放量占比最高,达到 70% 以上^[6-7]。

某炼油厂现有酸性水汽提装置两套,处理能力为 220 万 t/a。建设时间较早的酸性水汽提装置规模 100 万 t/a,主要采用“单塔汽提+侧线抽氨+氨精制”工艺;2012 年新建的第二套酸性水汽提装置规模 120 万 t/a,采用单塔加压侧线抽氨汽提工艺,目前两套装置并联运行。酸性水汽提工艺对硫化氢、氨的去除率分别达到 99.98% 和 99.63% 以上,出水指标既满足污水处理进水控制指标要求,又满足炼厂常减压和焦化等工艺装置回用水要求,同时为硫磺回收装置提供了原料,回收了硫磺资源。汽提工艺处理酸性水的物料平衡见图 1。

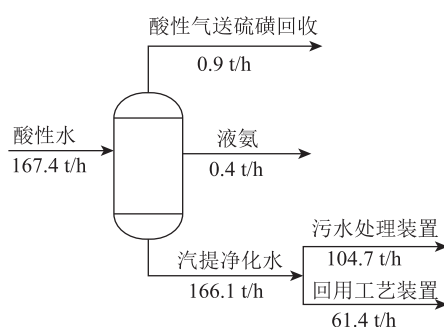


图 1 汽提工艺处理酸性水的物料平衡

炼油酸性废水的汽提处理工艺极大地降低了全厂污水处理系统的硫化物和氨氮的负荷,使硫化物和氨氮的污染消减量分别达到 3 172 t/a 和 14 217 t/a,实现了废水分质处理循环利用,有利于全厂污水处理系统的安全、稳定、优化运行,实现清洁生产和节水减排。炼油厂酸性水经处理后得到的净化水,一部分作为常减压装置电脱盐工艺注水直接回用,一部分送至焦化装置作冷焦水,净化水回用率为 37.5%,可节约新鲜水 61 t/h,同时减少排污 61 t/h,可减排污水接近 $0.1 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油,节约新鲜水费和排污费 320 万元/a。按硫磺回收装置产生硫磺 3 172 t/a,以硫磺 600 元/t 计算,可创造效益 190 万元/a。按回收液氨 3 360 t/a,以单价 3 000 元/t 计算,可创造效益 1 008 万元/a。

2 电脱盐废水预处理减排

电脱盐装置对原油同时通过脱盐、脱水工艺处理后产生的废水即为电脱盐废水,是炼厂典型的高温含盐废水,悬浮物、有机物浓度通常很高,并含有原油、硫化物及破乳剂等污染物。电脱盐废水量通常是原油处理量的 3%~8%,折合产排污水 $0.03\sim 0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油,是炼厂中产排水量第二大的点源废水。电脱盐废水是含盐含油的高污染负荷污水,难以直接回用或梯级利用,不宜直接排放进入炼油厂污水处理场,以免对其达标运行造成冲击^[8-10]。

为了进一步处理常减压电脱盐废水,减少废水中的含油量,该炼油厂在电脱盐装置区设置了电脱盐废水预处理装置,包括 1 个油水沉降分离罐和两级旋流罐,专门处理电脱盐正常排水。2017 年又在供排水厂一车间新建了电脱盐废水预处理系统,该系统为设计规模 100 t/h 的电化学处理装置,由电化学反应区、溶气气浮区、平流池和清水池组成,专门处理电脱盐反冲洗废水。电化学处理装置出水进入一车间含盐污水处理装置,经除油生化处理后,达到 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》排放。

对电脱盐含油废水进行预处理,降低了全厂污水处理系统的石油污染物负荷,使石油类污染消减量达到 3 000 t/a,显著降低了高含油污水对污水处理系统的冲击,实现了废油回收利用,具有较好的经济效益。按原油回收 3 000 t/a,以单价 2 000 元/t 计算,可以创造效益 600 万元/a。

3 催化剂再生烟气脱硫废水处理

催化裂化是炼油厂原油二次加工实现重质原料轻质化的重要工艺。重油催化装置将罐区提供的重油经分馏热源进行换热后升温至 150~270℃,进入提升管与催化剂接触发生高温裂化反应,生成干气、液态烃、汽油、柴油、油浆及焦炭。反应过程中产生的焦炭附着在催化剂表面,影响催化剂活性。反应后催化剂通过斜管输送到再生器内烧焦,使催化剂恢复活性并能够循环使用,再生器排出的烟气经过旋风分离器分离回收催化剂,然后通过余热锅炉回收余热后进入烟气脱硫装置^[11]。

该企业 120 万 t/a 重油催化装置的烟气脱硫装置,采用烟气湿法洗涤工艺(WGS)对含有硫氧化物的烟气进行洗涤,具有脱除硫化物和除尘的双重效果^[12-13],主要包括洗涤塔系统、排液处理系统(PTU)两部分。烟气在洗涤塔文丘里管喷射器喉颈处与碱性循环液经混合生成水溶硫酸盐,从而脱除二氧化硫及固体颗粒物。净化后的烟气经脱液后直排大气。循环浆液一部分抽出送至 PTU 单元,经絮凝沉淀浆液中的颗粒物;低浓度悬浮物的浆液经罐顶侧溢流口流至氧化罐,与风机出口空气混合氧化去除 COD 后,直接排放进入含盐污水排水系统,送至污水处理厂进行处理。烟气脱硫装置采用除盐水作为本装置洗涤塔工艺部分的补充水,除盐水自管网送至洗涤塔补水口,以补充洗涤塔系统蒸发及外排损失的水分。

烟气脱硫装置废水经过 PTU 处理后消减固体废物污染负荷和 COD 污染负荷分别为 238 t/a 和 20 t/a,出水的多项水质指标能满足企业内部制定的出水指标要求(见表 1),实现了污水分质处理,有利于全厂污水处理与回用设施的长期平稳运行。脱硫废水处理装置运行效果数据见表 1。

表 1 脱硫废水处理装置运行效果 mg/L(pH 值除外)

项目	COD	悬浮物	pH 值	TDS	氨氮
指标要求	≤50	≤80	6.0~9.0	≤75 000	≤40
实际运行	11.2	61	7.8	4 151	3.3

4 污水深度处理与回用

企业污水深度处理回用设施包括混凝沉淀、曝气生物滤池、气浮、过滤、活性炭吸附、臭氧氧化等基本单元,可根据上游来水水质及再生水用途不同,选择不同的单元工艺。该企业污水深度处理回用装置以炼油和化纤污水处理装置能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准的污水及化肥、电厂污水作为回收水源,设计处理量 1 000 m³/h,采用常规污水处理+双膜的组合工艺,其中,纤维束过滤器的产水用于厂区绿化和滤池反洗,双膜出水将回用于炼油厂化肥厂、电厂的循环水补充水和电厂锅炉补水。污水深度处理回用装置工艺流程见图 2。

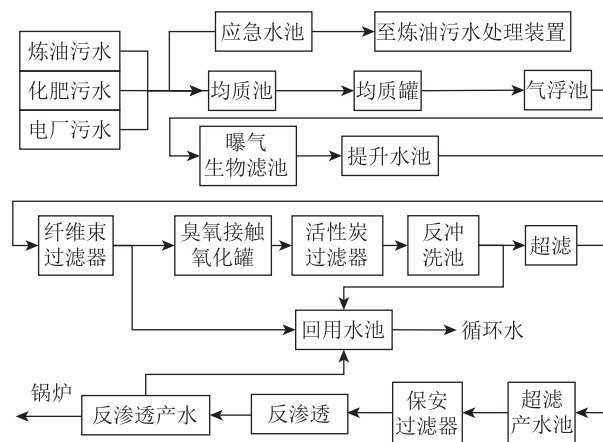


图 2 污水深度处理回用装置工艺流程

污水深度处理回用装置于 2010 年 3 月底全面投用,炼油、化纤污水处理达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的二级排放标准后,进入均质池和均质罐进行水量及水质调节并自流至气浮池,经投加絮凝剂和助凝剂后去除污水中的油类、悬浮物、胶体等污染物,再进入曝气生物滤池降解并去除污水中部分有机物、浊度等,曝气生物滤池出水进入提升水池后再经纤维束过滤器过滤,纤维束过滤器一部分产水直接进入回用水池,用于厂区绿化和曝气生物滤池的反冲洗,另一部分产水进入臭氧接触氧化罐,氧化分解污水中的生物难降解有机物后,进入活性炭过滤器去除污水中的有机物等污染物。活性炭过滤器出水一部分进入反冲洗水池(300 m³)用于纤维束过滤器和活性炭过滤器的反冲洗,其余产水经泵提升进入超滤+反渗透双膜装置,去除 97% 以上的溶解固体(TDS)、硬度等污染物获得高质量的除盐水。反渗透装置产水进入反渗透水池(200 m³),一部分直接回用作为供电厂锅炉补水,其余产水可以与活性炭过滤器出水按照一定比例混合进入回用水池,送至循环水场作为循

环水补水使用。外供循环水水质按照中国石油《炼油化工企业污水回用管理导则》中初级再生水指标进行控制,主要控制指标如下:COD ≤ 40 mg/L,氨氮 ≤ 5 mg/L,含油量 ≤ 1 mg/L,电导率 $\leq 1\ 200$ μ S/cm,总硬度 ≤ 250 mg/L,总碱度 ≤ 300 mg/L,氯离子 ≤ 200 mg/L。

2019年污水深度处理回用装置由于反渗透膜(RO)进入检修更换期,导致反渗透工作时长和产水水量减少,全年污水回用率从大于30%降低至21%,实际回用炼厂中水约140 788 t,工业回用节能水367 882 t,节约新鲜水约160 000 t,同时减少排污水约160 000 t,折合减排污水约0.03 m³/t原油,节省新鲜水费和排污费超过100万元/a。

5 污水循环利用、梯级利用

本文研究的某千万吨级炼油企业多年来通过在全厂开展节水减排系统工程,切实降低了单位原油加工的水耗和排污量,为实现满足GB 31570—2015规定的加工单位原(料)油基准排水量限值要求(0.5 m³/t原油)打下了坚实的基础。

为了降低新鲜水用量和减少污水排放量,企业需要做好“开源”和“节流”工作。开源就是充分利用再生水源替代新鲜水,提高水的重复利用率,主要做好以下工作:①充分回用达标废水作为工业用水;②充分回收处理蒸汽凝结水作为除盐水;③优化用水结构,提高水的利用率。节流就是降低新鲜水各用水点的用量,主要做好以下工作:①降低新鲜水或除盐水的用量;②降低循环水用量和循环水补水用量;③降低各工艺用水点的用量。该企业近年来主要通过装置间工业污水的串联使用或回用、工业废水处理达标回用、蒸汽凝结水回用和循环水系统节水等关键环节提升管理和投用相应工程项目,提高全厂的水资源利用效率,持续降低原油炼制单位排水量。

该企业通过将酸性汽提净化水回用于炼油工艺用水,全年节约新鲜水约51万t,折合减排污水接近0.1 m³/t原油。处理后的含油污水作为冷媒返送炼油厂的重油催化和常减压装置,节约了重催、常减压装置降温用循环水的使用水量,同时也节约了污水生化处理所需的保温加热热能。工业回用节能水节约循环冷却水约110 000 t/a,相当于减排污水约0.003 m³/t原油。

热电厂采用陶瓷膜除油除铁工艺处理回收的全厂蒸汽凝结水,制成除盐水供给锅炉生产蒸汽。2019年全厂回收凝结水341万t,节省除盐水310万t(折合

新鲜水约341万t),直接经济效益不低于3 500万/a,其中126万t凝结水回用炼厂,炼厂凝结水回用率达到44.5%,折合减排污水0.21 m³/t原油。

炼油厂通过优化循环水补水水质提高优质再生水用作循环水补水的比例,目前40%的循环水补水使用再生水替代新鲜水。循环水系统优选循环水杀菌药剂,加强循环水余氯分析管理,保证循环水水质,从而减少循环水排污量。对循环水旁滤系统进行改造,提高了浓缩倍数上限,从而减少了补水水量需求和循环水排污量。全厂在循环水系统停工检修后开工前对其进行清洗预膜,降低了冷换设备的泄漏率,减少循环水系统置换用水量。通过以上措施,循环水浓缩倍数控制在4~6,每年可节省新鲜水40万t,折合减排污水0.067 m³/t原油。

综上所述,企业通过工程设计和运行,系统实施了污水循环利用、梯级利用,将炼油厂的废水单位排放量降低至0.46 m³/t原油,满足废水排放量低于0.5 m³/t原油的要求,符合国家节水减排低碳环保新发展的要求。

6 存在的问题与建议

企业通过近年来加强废水分质处理与循环利用,将炼油废水的单位排水量从21世纪初约0.65 m³/t原油降低至0.46 m³/t原油,但面临低碳绿色发展的更高要求,对比国际先进炼油企业单位排水量普遍小于0.1 m³/t原油的绩效水平,企业的废水处理与资源化利用方面还存在以下问题:①含硫污水回用率、蒸汽冷凝水回收率和污水回收率都还不够高,未达到石油炼制行业绿色企业的相关绩效指标要求^[14];②工艺装置存在高水低用的现象,污水资源化优化利用工作有待提高;③全厂污水处理与回用工艺的达标运行主要依靠增加工艺单元延长工艺流程,未能实现系统整体优化,单元工艺效率未能充分发挥,不利于节能低碳。

基于企业的现状和绿色发展的要求,建议企业尽快开展以下工作,进一步提升炼化污水资源化利用率,实现高质量绿色发展:①学习同行先进经验,分别开展含硫污水回用率、蒸汽冷凝水回收率和污水回收率提升的专项工作,以满足石油炼制行业绿色企业的相关绩效指标要求;②制定企业各炼化生产装置采用回用水作为工艺用水的水质标准,确保污水处理回用和资源化工作有据可依,避免高水低用的浪费;③开展污水处理回用全流程所有工艺单元运行效能对标评估、工艺诊断与调优的工作,总结各工艺单元运行

效能不足的原因,在尽量避免重大工程投入的前提下提出单元工艺提效升级、工艺流程优化组合和污水分质回用方案,降低综合污水处理物耗能耗。

7 结束语

通过对某千万吨级炼化企业实际运行的酸性水汽提处理、电脱盐废水预处理、催化剂再生烟气脱硫废水处理等典型点源废水分质处理和全厂污水深度处理与循环利用系统的工程设置和运行数据分析讨论,介绍了炼油废水的分质处理与循环利用是企业实现节水减排,满足 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》中“加工单位原(料)油基准排水量限值为 $0.5 \text{ m}^3/\text{t}$ 原油”要求的成功经验,并根据绿色炼厂的建设要求提出了提升炼油污水资源化利用工作的建议。

参考文献

- [1] 费华伟,高振宇.中国炼油工业“十三五”回顾及“十四五”展望[J].国际石油经济,2021,29(5):40-46.
- [2] 朱和.改革开放成就中国炼化工业沧桑巨变——中国炼化工业改革开放 40 年回顾[J].国际石油经济,2018,26(11):1-9.
- [3] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.石油炼制工业污染物排放标准:GB 31570—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015:1-17.
- [4] 田志仁,李石.《石油炼制工业污染物排放标准》之管见[J].环境监控与预警,2016,8(4):58-61.
- [5] 付鹏,潘峰,莫欣岳,等.石油炼制行业新旧污染物排放标准的差异[J].化工环保,2015,35(5):526-530.
- [6] LEAVITT M, GRUMNLES B, GRUBBS H, et al. Technical support document for the 2004 effluent guidelines program plan: EPA-821-R-04-014[R]. Washington D C: U. S. Environmental Protection Agency, 2004: 7-24.
- [7] 王梓先,张华,高磊,等.炼油企业工艺废水分质处理和循环利用[J].油气田环境保护,2020,30(4):17-20.
- [8] 夏瑜,何绪文,徐恒,等.典型电脱盐废水预处理技术及其应用[J].化工环保,2020,30(1):1-6.
- [9] 滕宗礼.原油电脱盐污水的处置方法[J].炼油技术与工程,2009,39(11):51-53.
- [10] IPIECA. Petroleum refining water/wastewater use and management: Operations best practice series 2010 [R]. London: IPIECA, 2010: 1-53.
- [11] 李磊,李欣,刘忠生,等. FCC 再生烟气超低排放技术路线分析[J].炼油技术与工程,2020,50(9):7-12.
- [12] 张磊,王澍,吴章柱,等. WGS 湿法烟气脱硫技术在 3.5 Mt/a 催化裂化装置的工业应用[J].石油炼制与化工,2017,48(4):57-60.
- [13] 丁大一. WGS 技术在催化裂化装置烟气脱硫中的首次应用[J].炼油技术与工程,2016,46(5):23-27.
- [14] 中华人民共和国工业和信息化部.石油炼制行业绿色工厂评价要求和石油天然气开采行业绿色工厂评价要求(2020):HG/T 5677~5678—2020[S].北京:化学工业出版社,2020:1-16.

(收稿日期 2021-05-31)

(编辑 刘晓辉)

广告索引

“环境监测·环境评价”主题征文活动通知

“石油与环保”摄影作品征集

投稿要求

封 二

封 三

封 底