

污水回用工艺的经济选择

马六亭 李贞 李超 石炼化股份公司环保处

随着世界人口的不断增长和社会的发展，水将成为短缺资源，工业用水节约与废水减量已成为人类持续发展的重要前提之一。石化的生产是用水大户，对节水减排有着不可推卸的责任。特别在我国，社会经济的发展带来了缺水、水源污染等副作用。对此现状、面向未来，除了提高工业意识、国民素质、加强法制，更需要诉诸于可行的节水与回用的方法。由此我们领导挂帅启动了相关科室、部门，广泛收集资料，全力配合，使项目得到顺利进行。

1 目标工艺的筛选

循环冷却水场是石化工业的用水大户，一般占工业用水量的 30~60%，将循环水场作为污水回用的主要目标，借回用工艺筛选之际我们特别关注以下问题：

1.1 注重在循环水运行操作中选择最小新鲜水消耗量的工艺选择，经调查我们发现：

循环水场需求新鲜水的内容	常规工艺	CAOT 工艺
蒸发损失	基本相同	基本相同
风吹损失	基本相同	基本相同
漏损耗水	基本相同	基本相同
滤池反冲洗耗水	有、也可回用	直接回用
浓缩工艺控制极限排污	经常有	基本无
杀菌、清洗、预膜、置换耗水	有	无
物料泄漏后置换耗水	有、效果不稳定	基本无、处理效果好
开停车前后的剥离、清洗、预膜、置换耗水	有	无

1.2 我们注重的适用水处理剂的筛选

筛 选 项 目	常规工艺		CAOT 工艺	
	指 标	应用实例	指 标	应用实例
药剂用量	80~200 mg/l	很普遍	0.1~50 mg/l	金陵、燕山
总磷指标	5~20 mg/l		2.5~5.5 mg/l	
浓缩倍数极限	(碱加钙) 800 mg/l		(钙离子) 1200 mg/l	
氯离子控制	800 mg/l		800 mg/l	
对冲击性污染的 承受能力	COD 100 mg/l 浊度 20 FTU 含 油量<10 mg/l		COD 1340 mg/l 浊度 2080 FTU 含油量 2407mg/l	
正常运行 综合成本	正 常		略 低	

1.3 污水回用后避免污染物积累的工艺筛选

回用工艺	在循环水中 去处积累 COD 的手段	效 果
常规直接回用	无手段，设定限度排水	效果有、水耗大、药耗大
生物、化学深度处理	无手段，设定限度排水	效果有、水耗大、药耗大

膜处理	无手段, 设定限度排水	效果有、水耗大、药耗大
CAOT 组合工艺	高级氧化+酶净化	效果有、无水耗、有电耗、有少量药耗

1.4 回用工艺流程与投资及净化成本

回用工艺	100 吨 / 小时规模投资	吨水补入综合成本
常规直接回用	50 万元	0.05
生物、化学深度处理	600 万元	2.00
膜工艺深度处理	450 万元	0.50
CAOT 组合工艺	200 万元	0.10

1.5 CAOT 工艺实施后, 循环水场的节水、减排效果调查

常规工艺在实施后对循环水场的节水减排基本无设定, 苏宁 CAOT 工艺对循环水场进行多重节水减排设定, 已在四个水场实现, 最长已经达到五年。效果稳定。

- A、金陵石化三循: 2000 年~2004 年, 节水率 17.4%, 52 吨/小时, 年度约 45 万吨。
- B、金陵石化四循: 2001 年~2004 年, 平均节水 30 吨 / 小时, 年度节水约 26 万吨。
- C、燕化炼油一循: 2002 年~2004 年, 平均节水 70 吨 / 小时, 年度节水约 62 万吨。
- D、燕化炼油二循: 2003 年~2004 年, 平均节水 52 吨 / 小时, 年度节水约 45 万吨。

厂总工挂帅, 汇集了技术管理部门、环保部门、设备机动部门和循环水场运行的执行部门给排水车间多部门的调查资料。经过目标工艺的经济分析, 我们认为苏宁 CAOT 组合工艺在目前收集到的技术中有较多的优势, 在金陵、高桥、燕山的工业化应用研究于应用实践中确实效果较好。

大家一致认为, 苏宁的回用工艺, 大大降低了新鲜水的消耗有效地控制了循环水场的废水排放量, 同时又实现了污水的经济回用。尽管石家庄对循环水的废水未纳入收费, 但是, 有效地控制有害环境的排放本身就是我们的责任。在此基础上, 我们进一步把旁滤池反冲水回用好, 工段生活废水接入循环水, 基本上可以实现循环水场直接回用污水后达到零液体排放目标。

2 方案实施策略

苏宁高级氧化工艺回用于常规深度净化工艺的主要区别在于:

传统: 污染 → 排放 → 深度净化 → 回用 → 污染

苏宁: 达标排放污水对悬浮物进行截流过滤后直接回用, 在生产使用过程中对污水进行再生, 同时在保证循环水使用条件下使循环水场废水产生量最小化。

采用苏宁工艺后, 改变传统的运行模式, 将先污染再治理变为边污染边治理。该工艺流程短, 投资少, 运行费用低。

我们跟踪考察了金陵五年长周期的运行、上海炼油厂达标污水直接回用 8 个月的运行状态以及燕山检修末期的高污染背景在应用高级氧化工艺保证循环水水质控制指标完成的效果后, 我们对达标污水直接回用有了信心。但是, 为慎重起见, 厂领导决定了实施策略: 先因陋就简上马, 在动态中查找薄弱环节找出完善的方法, 再进行扩大推广。

先期利用 70 年代投资的的碳床净化站, 和分管网。投入 270 万元, 其中苏宁

CAOT 设备 100 万元, 全厂回用配套 170 万元, 2004 年二月开始在二循试运行调试, 目前已稳定运行半年多, 累计已使用污水约 20 多万吨。

3 污水回用项目试运行情况

3.1 CAOT 工艺污水回用控制要求

石炼化污水回用时的补水、循环水水质控制

指标及极限许可初步议定值

指标项目	单位	CAOT 工艺正常控制指标		CAOT 工艺极限许可指标	
		补水控制指标	循环水控制指标	补水极限许可	循环水极限许可
浊度	mg/l	滤后≤3.0	≤5.0	滤后≤10.0	≤100
COD _{Cr}	mg/l	≤100	自然	≤250	自然
氨氮	mg/l	≤40	自然	≤50	自然
硫化物	mg/l	≤0.1	自然	≤1.0	自然
石油类	mg/l	≤10	≤50	≤20	≤200
挥发酚	mg/l	≤1.0	≤10	≤2.0	≤20
氰化物	mg/l	≤1.0	≤10	≤2.0	≤20
电导率	μs/cm	≤1500	≤5000	≤2000	≤8000
钙离子	mg/l	≤300	≤1200	≤400	≤1500
氯化物	mg/l	≤100	≤400	≤150	≤600
pH	mg/l	7.4~8.8	7.5~8.4	7.2~9.0	7.0~8.6
铁	mg/l	≤0.5	≤1.0	≤1.5	≤1.5
SS	mg/l	≤20	自然	≤30	自然
钾离子	mg/l	不限	自然	不限	自然
总磷	mg/l	≤0.2	2.5~5.5	≤0.5	2.5~5.5
总有机磷	mg/l	不限	自然	不限	自然
正磷	mg/l	不限	自然	不限	自然
总碱度	mg/l	≤200	50~150	≤300	50~300
总硬度	mg/l	≤300	1500	≤500	2000
余氯	mg/l	无要求	0.3~0.8	无要求	0.3~0.8
异养菌总数	个	1.00×10^5	1.00×10^5	9.00×10^5	9.00×10^5
进水温度	℃		≤42		≤42
出水温度	℃		≤32		≤32
浓缩倍数	倍		3.0~6.0		2.5~6.0
腐蚀率	mm/a	≤0.100		≤0.125 (GB50050-95)	
粘附速度	MCM	≤15		≤25 (GB50050-95)	
旁滤量	%	≥3.0		≥2.0	
旁滤效率	%	≥60		≥30	

运行中重点加强监控的项目依次为浊度、PH、碱度、氯离子、铁离子、电导、钙离子、COD。

污水回用时以及泄漏时，运行中严格控制旁滤池的工作状态。

3.2 试运行循环水装置情况

试运行循环水装置运行稳定，详情见附件，各方面都达到了原工艺设定要求，循环水场无异味，水色清亮。但时间短，需作长时间的考验。

3.3 在此期间使用的污水水质情况见下表：

环保项目分析统计结果

水样		PH	油含量	硫化物	挥发酚	COD _{Cr}	氨氮	SS
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
回用污水	最大	7.87	4.50	**0.67	0.37	84.00	**47.00	**82.00
	平均	**7.05	1.97	0.24	0.06	42.08	21.90	**32.87
	最小	**6.14	0.30	0.00	0.01	23.00	0.37	10.00
循环水	最大	8.30	8.10	**0.13	0.81	*121.00	**44.30	**92.00
	平均	**7.27	2.30	0.06	0.06	55.53	8.04	**41.44
	最小	**5.81	0.50	0.00	0.01	24.00	0.39	8.00

注： * 循环水泄漏时的 COD 值 ** 超过回用指标

3.3 在此使用污水期间的循环水水质情况见下表：

循环水项目分析统计结果

水样	统计值	PH	浊度	钙离子	总碱度	氯离子	铁离子	COD _{Mn}	油含量	异氧菌	浓缩倍数
			FTU	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	个/l	mg/l
回用污水	最大	8.60	*54.30	*332.55	*393.60	101.42	*3.76	9.79	2.90		
	平均	7.58	9.21	162.11	159.14	79.28	0.36	4.80	0.98	*2.5*10 ⁵	
	最小	*6.80	0.39	106.52	24.43	51.63	0.01	1.31	0.00		
循环水	最大	8.82	63.70	491.39	290.45	246.17	*3.89	**14.00	**15.60	**1.1*10 ⁶	***5.33
	平均	8.05	14.52	387.74	92.70	159.42	0.89	4.90	2.05	**1.6*10 ⁵	***2.98
	最小	*7.00	3.49	295.88	*13.57	56.24	0.13	1.17	0.10	0.2*10 ⁴	***0.81

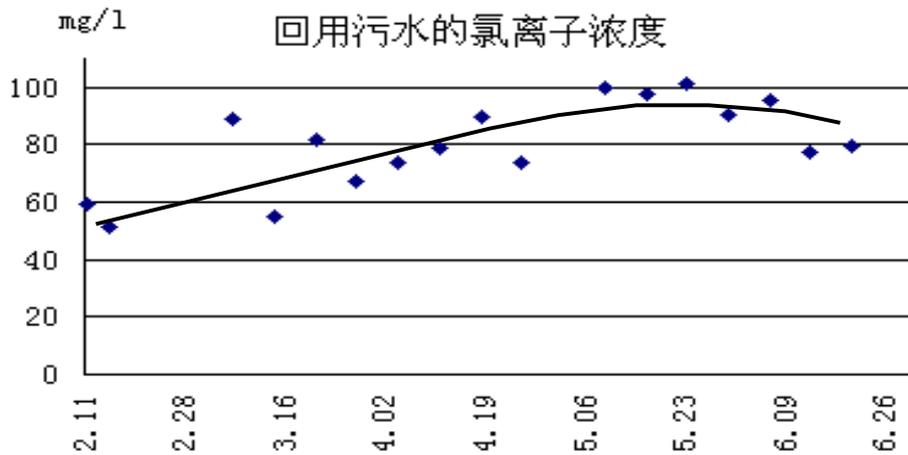
注： * 污水超过回用指标 ** 泄漏影响 *** 污水回用水质波动浓缩倍数计算偏差较大

在此期间循环水场有泄漏发生，仍保持回用污水，没有排污和置换，效果稳定。

4 存在问题与解决办法

4.1 从水质统计表可以看出污水水质不是很稳定，这也是污水的必然特性，要求所使用的工艺有一定的耐受性，但稳定污水场的运行会更方便污水回用运行的控制，达到更稳定、经济的效果。

4.2 污水回用后引起污水中杂质浓度的变化是必然的结果，在一个循环水场回用污水后，污水中杂质浓度的变化已观测到，特别是盐分方面，下图是回用后污水的氯离子曲线，显示上升和平衡的特性。



大量回用后，污水中的无机杂质、有机杂质都将上升，并达到一个的平衡点，这必须引起足够的重视。因为，这都将在一定程度上引起污水净化的难度，提高污水的可生化性和耐冲击性是最迫切需要解决的问题。这就要求污水净化更彻底，处理过程减少杂质增加，利于污水处理与回用。

4.3 氨氮、硫化物、低 PH、低碱度污水送出后循环水场反映强烈，紧急措施虽然能够跟上，但运行成本相对增加，上述指标在污水处理过程中尽量严格控制，减轻对循环水场的压力。

4.4 目前我厂污水回用的指标低于中水回用标准，虽然投资省、运行费用更省，但由此回用方向受到一定限制，采用简便、经济、适宜的净化方法，能将达标污水的 COD 值降低到 60 mg/l，脱除色、味，使污水回用到更多的场所。高级氧化加生物反应器基本可以达到中水回用要求，满足回用目的。该工艺处理过程自动化控制运行，无化学药剂投加，没有清洗、驯化要求，耐冲击性强，操作管理简便，投资较省。可使污水回用成果得到进一步扩大。

4.5 污水回用后，水质波动大，系统运行的浓缩倍数计算准确性降低，节水特性应以补水量、补水率评价较合适。对于使用新鲜水的循环水场也较合适，可避免阶段性统计造成的整体评价误差。

4.6 污水回用后，水质波动大，需加强水质测报。在经费许可的情况下适当添置在线仪表，方便水质控制、操作与管理。