

# 循环水免清洗预膜处理新技术

宋爽英

周晴

金陵分公司研究院

金陵石化供水二车间

**摘要:** 循环水场在大量油品泄漏,水质遭受严重污染的情况下,以及生产装置检修期间,针对大剂量冲击性杀菌剥离操作、低 pH 值化学酸洗、高磷水稳剂预膜,以及大量排污置换这一常规处理工艺的弊端,提出一种免清洗预膜、免排污置换的新思路、新技术。采用“循环水泄漏背景下的组合水处理工艺”,只需对运行工艺作部分调整,即可在保证系统缓蚀、阻垢等各项水质稳定要求的条件下,对设备及管网进行清洗、剥离、净化和保护处理,无需酸洗、预膜、置换处理,更无需排污,运行费用、劳动强度大大降低,切合当今节水、减排、保护环境的大趋势。基于零排放的基本实现,循环水场可确保持续全年 365 天稳定在最高浓缩倍数运行。

**关键词:** 水处理工艺、循环水、免清洗预膜、零排放、不置换、不排污

## 1 前言

油品大量泄漏,严重污染循环水水质期间,以及装置停工检修后的开工阶段,对循环水场来说是特别紧张而忙碌的时期。由于这两个时期水质的恶化和大幅的波动,通常循环水场都要进行一些特别处理。常规的处理方法是:先对系统进行一次有效的化学杀菌、粘泥剥离、除锈除垢清洗,然后大量排污置换,最后经化学成膜等措施转入正常运行,该处理方法耗时、耗力、水耗大、药耗大。使用“循环水泄漏背景下的组合水处理工艺”后,循环水系统的处理可大大简化,只需稍稍增加生物酶除油剂、活性剥离剂和缓蚀阻垢剂的投加量,加强对系统污物的净化、降解、剥离作用,无需排水置换,基本免去清洗、预膜费用开支,节省大量人力、财力,而零排污的基本实现使得节水效益更加显著。

## 2 常规水处理背景下的化学清洗预膜处理

化学清洗是一项用化学的方法,使金属表面恢复清洁状态的技术。通过化学清洗,可将水冷器内部及循环水系统管道内的污物、油脂等附着物清除掉。考

考虑到生产的连续性，一般采用不停车化学清洗，分三步进行：先进行杀生粘泥剥离，对系统大量排污换水；后进行化学除锈、除垢处理，再次大排大补换水；在保证水质合格后，进行化学成膜；最后转入正常运行处理。

## 2.1 常规水处理系统杀菌及粘泥剥离处理

油品大量泄漏期间，由于泄漏物的污染，以及装置检修后的开工阶段，由于装置在停工期间水质的恶腐，造成这两个时期水质差、波动大，系统中微生物大量繁殖，粘泥滋生，设备腐蚀、结垢加剧。因此，通常在常规化学清洗之前，首先必须进行杀生及粘泥剥离处理，向系统投加大量的杀生剂和粘泥剥离剂，将水体中的微生物杀灭，剥离粘泥。在杀生剥离过程中，如泡沫较多，还需视情投加消泡剂。处理后需大量排水，将系统中的污水置换干净，才能进行下一步的酸洗处理。在这一过程中，药剂耗费大，水耗多，劳动强度大，而大量污水的排放又增加了下游污水处理场的运行负荷。

## 2.2 常规水处理系统化学除锈、除垢处理

杀生及粘泥剥离处理完毕，排水置换干净后，即进入化学清洗处理工艺。而化学清洗的机理主要是通过有机酸或无机酸与铁锈及钙垢发生化学反应，将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、或  $\text{CaCO}_3$  等物质去除，达到设备表面及系统管网除锈、除垢之目的。常用的酸有盐酸、硫酸、硝酸、柠檬酸、氨基磺酸等。通常为了既保证清洗效果，又节约成本，在投加有机酸的基础上，适量投加浓硫酸，以迅速降低系统 pH 值，并调节 pH 值在 4.5~5.5 之间，维持时间视系统腐蚀与结垢情况而定。清洗结束后，酸洗液需以系统所允许的最大量的方式尽快置换出水体，以免酸洗液对设备的二次腐蚀。此过程排水量极大，而且由于需倾倒强腐蚀性的浓硫酸，操作危险性也较大。

## 2.3 常规水处理系统化学成膜处理

酸洗结束后，换热器管束及管道表面的金属呈活化状态，这种状态极易发生腐蚀。因此应立即投加具有缓蚀效果的预膜剂，与水中的两价金属离子（如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ）等形成络合物，发生电沉积过程而形成一层完整的薄而致密的

保护膜，均匀地覆盖在金属表面，从而将冷却水中具有腐蚀性的离子与金属表面隔开，抑止腐蚀的发生。这一处理称之预膜，国外亦称基础投加。常用的预膜剂分无机磷和有机磷两大类。

#### 2.4 常规水处理系统化学清洗预膜处理存在的问题

2.4.1 杀生及粘泥剥离处理完毕，排水置换期间，除耗水、耗时外，设备基本处于无保护状态，极易产生腐蚀，对设备有一定的伤害。

2.4.2 有机型或无机型的化学清洗，清洗后需进行彻底的置换，必须确保清洗剂被彻底置换干净，避免残存的腐蚀性化学清洗剂对设备产生危害。这一阶段在药剂质量有保证，且操作工艺正确时会有清洗效果。但是在置换时，设备又进入无保护状态，期间产生的浮锈将会影响预膜工艺阶段的效果。清洗阶段化学药剂用量极大，且全部排出系统，进入厂外水环境，污染很严重，而且劳动强度大、药耗大、水耗更大、经济负担重更是不言而喻。

2.4.3 清洗后进行预膜，该阶段的真正效果很难评价，综合影响因素太多。热态运行与冷态运行的结果不同，常规评价是用水中的挂片，其流速与受热状态均与设备相异，预膜对设备的效果无法直观评价。现在很多专家意识到这一点，取消使用专门的预膜剂，而是改用高浓度的水质稳定剂，这样可以相对减少预膜期的置换用水，减少高含磷污水的排放。如此处理，对使用缓蚀型水稳剂的系统会有一些的效果，高硬、高碱的分散型水稳剂则基本无效。

2.4.4 预膜处理均在高磷值下进行，因此转入正常运行后的一段时间里，菌藻控制负担较重，药耗会相对增加。

### 3 “循环水泄漏背景下的组合水处理工艺”条件下的免清洗预膜处理

循环水场在“**泄漏背景下的组合水处理工艺**”条件下，无论在大量油品泄漏，水质极度恶化期间，还是在装置检修后的开车期间，都不需要进行清洗、预膜、排污、置换，化学药剂的使用量几乎为零。使用该工艺的处理过程和处理效果如下。

#### 3.1 泄漏背景下的处理工艺

使用“**泄漏背景下的组合水处理工艺**”的循环水系统，在遭遇泄漏时无需

清洗、预膜、置换、排污，操作工艺只需作少量调整，根据泄漏油品的种类与程度，适量增加生物酶除油剂的投加量，循环水场仍可保持泄漏前的浓缩倍数运行。由此，我们可以提出循环水场的浓缩倍数，可持续全年 365 天都稳定在最高浓缩倍数运行，并可确保水处理效果。

### 3.2 装置部分停工的处理工艺

使用“**泄漏背景下的组合水处理工艺**”的循环水系统，当所带装置部分停工检修完毕，系统贯通水后，按该处理工艺开工，循环水场可在排除机械故障后立即进入正常运行状态，不需要进行清洗、预膜，取消反复置换。期间只需加强监控，根据循环水水质状况适当调整缓蚀、杀菌工艺，操作调整十分方便。

### 3.3 系统全线停工的处理工艺

系统全线停工后，循环水场只需对运行工艺作部分调整，即可排水进入检修，检修完毕即可上水运行，无需清洗、预膜、置换，更不需要排污，也不会因高磷预膜药剂的投加而产生菌藻滋生、失控的危害。整个运行工艺简单、操作方便，节省大量的人力、物力、财力和时间。

## 4 不同处理系统的差异

采用“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”，处理工艺及运行管理与常规处理相比，发生了多方面的变化。

4.1 长时间不排污、不置换，补水量减少并趋于稳定，水位波动小，操作控制工作量减少，系统运行平稳，运行费用降低。

4.2 对旁滤池的运行与反冲洗要求稍高，但反冲时间缩短，且不用蒸汽，水耗、能耗下降。

4.3 取消大剂量化学药剂清洗、高浓度药剂预膜、冲击性杀菌操作，大大降低药耗，运行成本大幅降低；同时减少了大量有毒及腐蚀性化学药剂污水的排放，保护了环境，劳动强度亦随之大大降低。

4.4 系统在遭遇泄漏时耐冲击能力加强，不用置换、排污和清洗，提高了生产安全系数，明显地节约运行费用，大大地改善了泄漏后的操作难度与劳动强度，确保水处理效果。

## 5 不同处理系统差异产生的原因

出现上述差异，是“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”与常规水处理工艺的不同特色造成的，其原因有三：

### 5.1 生物降解技术

常规水处理药剂在油品泄漏时，除了排水置换外，往往无能为力。而当系统长期泄漏，水质极度恶化，菌藻失控，设备腐蚀严重时，清洗预膜、排污置换则是尽快改善水质，保护设备的唯一途径。常规水处理药剂寿命很短，较好的杀菌剂的时效也只有 72 小时，这在漫长的检修过程中无法实施有效的防护作用。而菌藻失去控制在静止的循环水体中，特别是停车前因操作波动泄漏会相对增加时，系统中那部分未排净的水会发生质变，这部分水在开车贯通后，往往将水污染呈淡红色或暗灰色，这样的水体不经过清洗是无法运行的。

“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”，其核心是生物降解技术，在循环水处理的常规概念中引入生物净化概念，使污染物在相应酶的催化分解下得到降解，受污染的水通过生物净化技术变成正常水系来进行处理。当酶选择正确后，整个降解过程十分完全、彻底、效果明显。因此避免了系统在油品泄漏期间，以及装置在停工期间，水质的恶腐，以及由此造成的腐蚀与微生物的滋生。

### 5.2 注重对旧金属面的防护

“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”比较注重对旧金属面的防护，控制垢下腐蚀，其设备的内管表面脱水处于湿润环境中依然有一定的腐蚀控制作用，因此开车后循环水的水质被检修期产生的腐蚀产物污染的程度大大降低。

### 5.3 高效热态不停车剥离技术

“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”包含高效热态不停车剥离技术，该技术在使用时无需排污，适当采用，即可使系统有效运行。该技术在循环水中应用时药耗极少，金陵石化炼油厂 4<sup>#</sup> 循环水系统大检修开车当月，费用只增加几千元。

## 6 应用实例

### 6.1 大剂量油品泄漏时的免清洗预膜处理

2002 年 10 月 24 日夜，炼厂 1<sup>#</sup> 循环水系统发生一起柴油大剂量泄漏事件，

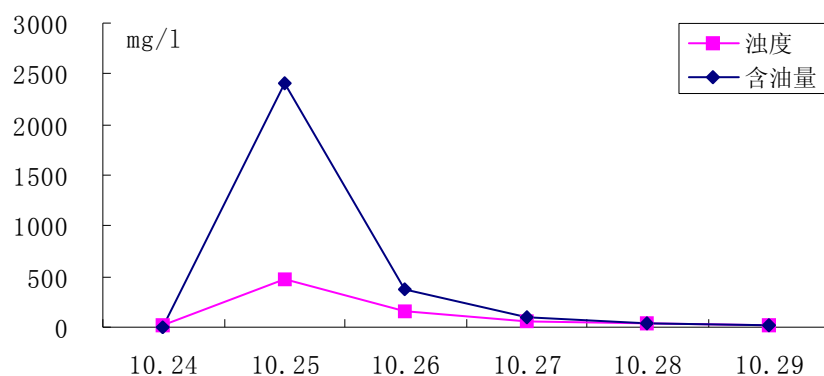
此次泄漏严重污染了循环水水质，25日8:00循环水浊度骤升至477 NTU，含油量高达2407mg/l。

由于1#循环水系统应用的是常规水处理技术，在该泄漏背景下为了确保对设备的保护，并尽快改善水质，必须进行一次清洗预膜，并且大量排污，置换补充新鲜水。考虑到如此高含量的含油污水的大量排放，将对污水处理场的正常运行造成严重冲击，于25日20:00起紧急采用“循环水泄漏背景下的组合处理工艺”，在不清洗、不预膜、不排污、不置换的条件下，对1#循环水场进行以生物酶作用为主的净化处理，同时兼顾考虑系统的缓蚀、阻垢等各项水质稳定要求，获得极大成功。全封闭处理过程中，水质改变24小时见效，48小时有大的改观，5天基本全面恢复。水质变化如表1所示，含油量及浊度降解曲线见图1所示。

表1、封闭处理过程中水质变化趋势

| 日期    | 含油量<br>mg/l | 浊度<br>NTU | 总铁<br>mg/l | 有机磷<br>mg/l | 浓缩倍数 |
|-------|-------------|-----------|------------|-------------|------|
| 10.24 | 1.1         | 10        | 0.52       | 5.75        | 4.71 |
| 10.25 | 2407        | 477       | 1.84       | 干扰          | 4.55 |
| 10.26 | 366         | 167       |            | 1.56        | 4.36 |
| 10.27 | 94.1        | 64        |            | 2.53        | 4.24 |
| 10.28 | 44.1        | 33        | 1.19       | 3.91        | 4.07 |
| 10.29 | 22.4        | 20        | 0.83       | 5.06        | 4.34 |

图1、含油量、浊度降解曲线



该“循环水泄漏背景下的组合处理工艺”，在大剂量油品泄漏的常规水处理系统中的成功应用，表明其不仅对泄漏油品的处理迅速有效，而且可以确保浓缩倍数稳定在高位运行。该技术优于常规水处理技术的特点在于：无需通过常规的杀生剥离、清洗预膜、排污置换的工艺，即可达到迅速改善水质、保护设备之目的；在确保循环水处理效果的基础上，不仅节约了水资源，同时避免了对环境、对水域的污染，切合了清洁生产的要求。

## 6.2 装置停工检修后的两种处理技术对比

### 6.2.1 装置检修后的常规清洗预膜处理

金陵石化炼油厂 1<sup>#</sup> 循环水系统供催化、二套常减压、铂重整、气分、MTBE、高含硫、4 万吨硫磺、聚丙烯等 8 套装置冷却用水，水处理药剂为常规磷系配方。近两年来在循环水运行过程中，不同程度地存在腐蚀、结垢等问题。2004 年 2 月催化、气分、MTBE 装置停工检修。检修前，循环水场 2 个集水池逐个将水排尽清池，池底黑色、恶臭的油泥粘泥层厚度达 20~30 厘米。检修后，为改善系统水质及其腐蚀性，同时达到保护设备之目的，对 1<sup>#</sup> 循环水系统进行一次热态不停车化学杀菌粘泥剥离、除锈除垢清洗、排水置换、化学成膜等常规处理。

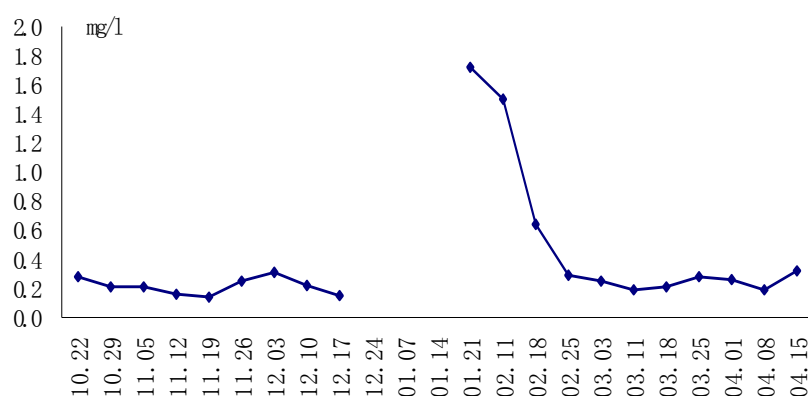
1<sup>#</sup> 循环水系统循环量约 8000 t/h。系统先进行杀菌及粘泥剥离处理，共投加 1.04 吨除油剂、1.2 吨杀生剂，0.9 吨粘泥剥离剂，浊度最高达 81 NTU。随后进入除锈除垢清洗阶段，投加 6 吨清洗剂、0.45 吨浓硫酸，控制 pH 在 4.0~5.0 之间，维持 14 小时，浊度最高升至 80 NTU、总铁 45.0mg/L 时清洗结束，开始大排大补换水，共补充新鲜水 16500 吨。当浊度降至 9 NTU，总铁 1.12mg/L 时停止换水，进入预膜阶段，投加 1.5 吨水质稳定剂，总磷达 17mg/L，为确保效果，又补加 20kg 氯化锌，使水中锌离子达 7.8mg/L，预膜结束后不排水，当总磷降至 6mg/L 即结束预膜，转入正常加药运行。

从现场情况看，此次清洗，除锈效果不错，挂片表面浮锈基本清除干净，部分锈瘤脱落。预膜阶段，新挂片表面成膜，但在清洗开始时挂入池中的旧片，表面并未形成膜，而系统中设备大多为旧设备，因此可判断旧设备表面未能成膜，预膜的实际效果收效甚微。

## 6.2.2 装置检修后的免清洗预膜处理

炼厂 4<sup>#</sup> 循环水应用的是“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”，系统负责两套主要生产装置——重油催化及宽馏份重整的换热器冷却任务。2001 年底两套装置先后停工检修，水场因此停止运行近一个月进行大检修。水场停车前没有进行清洗，直接排水，排净后露出集水池底本来面目，水泥地面上几乎没有粘性、恶臭、黑色的粘泥及腐蚀产物，表明系统经过该水处理工艺的处理本身就比较干净。2002 年 1 月两套装置同时开工，系统没有进行常规清洗预膜、排污置换，只适量增加生物酶除油剂、活性剥离剂和缓蚀阻垢剂的投加量，加强对系统污物的净化、降解、剥离作用。直接上水运行后，水色不混，浊度只有 11 mg/l，贯通循环后也只有 18 mg/l，运行一天即回落到 11 mg/l。铁离子由停工前的 0.2 mg/l 上升到 1.72 mg/l，运行三周即小于 0.5 mg/l，一个月后稳定在 0.2 mg/l 波动（铁离子变化见图 2）。监测结果稳定达标，合格率 100%。

图 2、4<sup>#</sup> 循环水系统开工前后铁离子变化曲线



## 6.2.3 装置停工检修后的两种处理技术经济效益对比

由上述两种水处理技术对装置检修开车后循环水系统的处理过程看出：常规水处理技术操作工艺繁琐，药剂品种多，投加大，须频繁大量置换新鲜水，运行成本高，水质波动大，劳动强度大，且大量清洗液的排放对环境造成了污染。采用“**循环水泄漏背景下的组合处理工艺**”处理循环水，操作工艺极其简单，避免了一大笔清洗、预膜费用的发生，减少了常规开车必需的置换排污行为，药耗少、水耗更少，运行成本大大降低，节水减排，保护环境，运行平稳。



现将常规技术与“循环水泄漏背景下的组合处理工艺”在装置开工时的清洗预膜费用进行对比，以上述两起发生在金陵石化炼油厂 1<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 循环水系统的两种处理工艺为例，如表 2 所示：

表 2、装置开工清洗预膜费用对比

| 项 目      | 常规技术  | 组合处理工艺 |
|----------|-------|--------|
| 循环量(t/h) | 8000  | 8000   |
| 药剂费(万元)  | 14.27 | 0.5    |
| 用水费(万元)  | 1.65  | 0      |
| 排污费(万元)  | 1.65  | 极少     |
| 总费用(万元)  | 17.57 | 0.5    |

## 7 综述

金陵石化炼油厂 3<sup>#</sup> 循环水系统共串联大大小小 11 套生产装置，系统泄漏频繁，每年至少有 2~3 套装置进行检修。以往遇到大泄漏，水质极度恶化，或几个主要装置检修，为了确保循环水系统的正常运行，水场首先想到进行一次清洗、置换、预膜，耗时、费力、增加生产成本不说，还需要操作人员严格、认真地按规程进行操作控制，分析人员及时、准确地跟踪监测，所用药剂质量合格，才能有一定的效果。而水质在清洗、置换、预膜的过程中产生极大的波动，设备忽而遭受强酸的冲击，忽而处于完全无保护的状态，能否真正达到预期的清洗、预膜目的无法得到直观的验证。在这一系列过程中大量排放的腐蚀性化学清洗药剂以及高磷水稳剂、杀菌剂也会给污水处理场带来负担，并对环境造成污染。

而采用“循环水泄漏背景下的组合处理工艺”，无论在装置检修期间还是在泄漏期间，都将循环水的处理看成一个完整、连续的工艺过程，它的理念是尽量不打破循环水系统业已形成的稳定平衡状态，而是通过系统内部的局部微调达到降解泄漏物、改善水质、保护设备的目的，从而使循环水系统维持在一个相对稳定的小波动范围，并进而促进水场与装置形成良性循环。金陵石化炼油厂 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 循环水系统应用该水处理工艺后，水质稳定，装置泄漏由以往的年均十几次降至今年的 4 次，良性循环趋势非常明显。

金陵石化炼油厂 3<sup>#</sup> 循环水系统自 2000 年 3 月应用该技术至今遭遇大大小小的泄漏共计 52 次，其间经历 14 套装置停工检修，几年来水场未进行过一次清洗预膜、排污置换，系统稳定步入良性循环。4<sup>#</sup> 循环水系统自 2001 年 6 月应用该技术至今，遭遇各种程度的泄漏未计其次，其间共有 5 套生产装置开停工，系统亦从未进行过一次清洗预膜、排污置换，运行异常稳定。

由于“循环水泄漏背景下的组合处理工艺”具有超前的理念与先进的技术，循环水系统即使遇到装置泄漏或在大检修期间，也无需清洗、预膜、置换、排污，大大减轻劳动强度，降低生产成本。基于循环水零排放的基本实现，水场可确保持续全年 365 天稳定在最高浓缩倍数运行，切合当今节约水资源、保护环境、清洁生产的要求。

**作者简介：**宋爽英，女，工程师，1994 年毕业于南京工业大学，工程硕士，  
一直从事石化企业循环水处理技术及管理工作。

周晴，女，技术员，一直从事石化企业循环水处理技术及管理工作。

**作者通讯方式：**

E-mail: [songsy@jlpec.com](mailto:songsy@jlpec.com)