

循环冷却水处理技术面临新的形势和挑战

李本高

(中国石化集团石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要 循环冷却水处理不仅要求处理效果好, 能够保证生产装置长周期运行, 而且要求实现节水、减污, 达到水处理技术与经济运行的综合最佳。中石化循环冷却水处理, 经过 20 余年的努力, 取得很大进步, 但新形势对水处理提出了更高的要求, 循环冷却水处理技术正面临新的机遇和挑战。

关键词 循环水处理 发展趋势 现状

The Technology of Cooling Water Treatment Facing New Situation and Challenge

Li Bengao

(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract

Cooling water treatment should have not only very high effectiveness on inhibiting the corrosion and scale of exchanger, to ensure that productive sets can continuously operate in long term, but also very good results on saving fresh water and decreasing waste water: to realize that the technology of water treatment and operating conditions are the most economical. Although SINOPEC through more than 20 year' hard work have achieved great progress in cooling water treatment the new situation has put new question for water treatment. The technology of cooling water treatment is facing new developing opportunities and challenge.

Keywords: Cooling water treatment, Developing trend, Status

水资源短缺和水污染问题的日益突出, 以及生产装置长周期运行和企业可持续发展的迫切需要, 促进了工业循环冷却水技术的迅速发展, 也对水处理提出了更高的要求, 使循环冷却水处理技术面临新的挑战和发展机遇。

收稿日期: 2000- 06- 22

作者简介: 李本高, 男, 教授级高工, 中石化水处理中心主任。1982 年获得大连理工大学学士学位, 1988 年获得北京化工大学硕士学位。发表论文 30 余篇, 编辑出版学术书籍 6 本, 申请国家发明专利 28 个, 负责完成部级科研项目 8 项, 获得部级科技进步三等奖 3 次。

1 循环水处理技术发展趋势

循环水处理技术由 50 年代的铬酸盐/磷酸盐配方、铬酸盐/锌盐配方加酸控制 pH 运行, 到 60 年代的聚磷酸盐/锌盐配方、70 年代的有机膦酸盐/聚丙烯酸钠/锌盐配方、80 年代的多元羧酸共聚物/有机膦酸盐配方的自然 pH 运行、90 年代的羧磺酸共聚物/有机膦酸盐配方, 使处理效果更好, 适应的水质更为苛刻, 更能适合环保要求, 并开始出现无磷配方。

1.1 水处理工艺最佳化

90 年代以后, 对于冷却水处理不仅要求处理效果好, 能够满足生产装置长周期运行的需要, 而且要求实现节水, 减少排污, 保护环境, 达到技术与经济的综合最佳化。以处理钙硬度加总碱之和在 $350\sim 900\text{mg/L}$ (以 CaCO_3 计) 的水质为例, 经多年研究与实践, 有三种水处理工艺, 但经综合比较采用源水首先预处理控制钙硬度与总碱度之和的工艺, 使浓缩倍数提到 $5\sim 6$, 不仅能达到节水和减少污水排放的目的, 同时, 水处理效果好, 生产装置水侧连续运行达 $3\sim 5$ 年, 实现了循环水处理最佳运行的综合目标。

1.2 水处理剂高效化

缓蚀剂的缓蚀效果迅速提高, 使用剂量大幅度下降。从 40~50 年代需要使用 $800\sim 1000\text{mg/L}$ 的亚硝酸盐、铬酸盐, 到 60~70 年代使用 $20\sim 50\text{mg/L}$ 的聚磷酸盐, 80~90 年代使用 $2\sim 8\text{mg/L}$ 的有机膦酸盐。

阻垢分散剂不但效果增加, 而且功能增加。从初期只具阻碳酸钙作用的聚丙烯酸钠, 到既具优良的阻碳酸钙, 又具优良的阻磷酸钙和硫酸盐的丙烯酸/丙烯酸酯的二元共聚物、丙烯酸/AMPS/丙烯酸酯的三元共聚物、丙烯酸/AMPS/马来酸酐/次磷酸的四元共聚物等, 到既具阻垢作用, 又有良好的缓蚀作用的 HEDP、ATMP、EDTMP、PBTC、HPAA 等。

杀菌剂从传统的次氯酸盐、季铵盐发展到效果更好的二氧化氯、异噻唑啉酮、二溴氟乙酰胺等。

1.3 水处理剂环保化

从 40~50 年代使用毒性较大、污染环境较严重的铬酸盐和亚硝酸盐配方, 到 60~70 年代作用毒性较小、污染环境一般的聚磷酸盐配方, 到 80 年代使用低毒、低污染的有机膦酸盐, 到 90 年代使用低毒、低污染的低有机膦酸盐配方和无毒、无污染以及可生物降解的无磷配方。

1.4 水处理控制自动化

水处理和循环水运行已经实现自动化控制。美国在 90 年代实现了水处理远程中央控制, 如 BetzDearborn 公司, 在亚特兰大的中央控制室, 可以控制分布在南北美国家的 72 家企业的水处理运行, 包括循环水主要水质的分析, 水处理剂浓度的检测、加入和控制, 循环水运行状态监测, 主要水冷却器结垢情况的监测等。

1.5 污水资源化

随着工业的迅猛发展, 主要西方国家对淡水需求和污水回用都呈不断增加的趋势, 但对水资源开发和污水排放都呈减少趋势。解决供求矛盾的主要方法是大幅度提高污水回用率, 如美国 2000 年平均污水回用率高达 72%, 日本 1995 年平均污水回用率 77.2%。

石油和化学工业是耗水大户, 也是水回用大户, 1996 年日本的石油行业、化学工业污水回用率分别高达 89.5% 和 83.0%。

2 中石化循环冷却水现状

我国水处理自 70 年代引进大化肥装置开始, 80 年代大发展, 90 年代大提高。中石化自 1983 年成立开始, 就重视水处理工作和水处理技术进步, 经过 20 多年的努力, 取得了较好的成绩。

2.1 浓缩倍数不断增加

80 年代循环水平平均浓缩倍数约 1.5, 90 年代提高到 3 左右。表 1 列出石化企业 1997 年各类装置的平均浓缩倍数和 1999 年抽样调查结果。

表 1 石化企业各类装置循环水浓缩倍数情况

年份	炼油	乙烯	化工	化肥	化纤	发电
1997 年	2.15	2.99	2.62	3.67	2.52	1
1999 年	2.71	3.35	2.42	4.40		2.93

2.2 腐蚀和粘附速率不断降低

随着水处理技术的进步和管理措施的强化,水处理效果不断提高。如集团公司 1992 年对水处理效果的要求是腐蚀速率 $\leq 0.116\text{mm/a}$,粘附速率 $\leq 40\text{mg/cm}^2 \cdot \text{mon}$,1999 年提高到炼油装置腐蚀速率 $\leq 0.10\text{mm/a}$,粘附速率 \leq

$20\text{mg/cm}^2 \cdot \text{mon}$;其它装置腐蚀速率 $\leq 0.075\text{mm/a}$,粘附速率 $\leq 15\text{mg/cm}^2 \cdot \text{mon}$ 。表 2 列出 1999 年现场监测抽样结果。1999 年腐蚀速率和粘附速率均比 1997 年有较大幅度降低,进步明显。

表 2 石化企业 1999 年各类装置循环水处理效果抽样情况

项 目	炼油	乙烯	化工	化肥	发电
腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.0910	0.0333	0.0636	0.1175	0.07411
粘附速率/ mcm	13.55	9.74	17.16	15.95	9.10

2.3 运行周期不断延长

生产装置运行周期从刚开始的 6 个月左右到 80 年代的 11 个月,90 年代末多数炼油装置在 25 个月左右,乙烯和化工装置在 30 个月,个别乙烯和炼油装置已经实现 35 个月的连续运行。

钨系配方和硅系配方,90 年代的低磷系配方等;处理工艺从 70 年代的加酸运行,到 80 年代的自然 pH 运行,90 年代源水经过预处理和低碱性运行等。加药方法从开始的间歇式到 80 年代连续式,90 年代半自动化。

2.4 水处理剂品种迅速增加,性能大幅度提高

70 年代的循环水处理剂品种较少,性能较差,三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠和锌盐等是仅有的几种水处理剂;80 年代水处理剂品种得到了较大的发展。较无机聚磷酸盐性能优越的系列有机膦酸盐(如 HEDP、ATMP、EDTMP 等)研制成功并投入使用,较聚丙烯酸钠性能优越的二元共聚物(如丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、马来酸酐/丙烯酸共聚物等)研制成功并投入使用;90 年代水处理品种和性能进一步增加和提高,研制出一系列多官能基团具有多种功能的新型水处理剂,如小分子含有膦酸基和羧酸基的 PB TCA,含有膦酸基、羧酸基和羟基的 H PAA,含有膦酸基、磺酸基和羟基的 RP-110 等;含有丙烯酸/AMPS/丙烯酸酯的三元共聚物,丙烯酸/异丙基膦酸/丙烯酸酯的三元共聚物,丙烯酸/AMPS/马来酸酐/膦酸基的四元共聚物等。杀菌剂有异噻唑啉酮、二溴氟乙酰胺、二氧化氯、戊二醛和新鲜季铵盐等。

石化系统在水处理工作和技术方面虽然取得了明显进步,但与先进技术国家相比仍然存在显著的差距。

3 努力方向

国家保护水资源和保护环境的政策和法规日趋严格。要使循环水处理工作达到节约用水、减少污水排放、确保生产装置长周期运行和企业实现可持续发展的目的,应该开展如下方面的攻关工作。

2.5 水处理配方和处理工艺的技术水平不断提高

从 70 年代的无机聚磷配方发展到 80 年代的全有机膦系配方、膦锌系配方、膦钼系配方、

3.1 提高认识,强化管理

要把水当成一种宝贵的资源使用。积极采用节水型处理技术和工艺,并杜绝乱排乱补现象,使循环水能够封闭运行。

3.2 进一步提高技术水平

加大投入,积极支持开发新型、高效、环保型水处理剂。例如:适用于处理钙硬加总碱 1000mg/L 左右水质的高效阻垢分散剂、高效无磷缓蚀剂、高效粘泥剥离和控制剂、高效粘泥降解剂、软化水质处理剂以及适合含硫离子水质处理的水处理剂等。

使循环水在确保生产正常运行的基础上,浓缩倍数保持在 5~6,实现最大限度的节约用水,减少污水排放和增加企业的经济效益。将循

环水系统的浓缩倍数从目前的 3 左右提高到国外一般 5~6 的水平, 1 年可以节约新鲜水 64800k m³, 同时可减少相应数量的污水排放, 每年可节约水费和污水处理费约 3.24 亿元。

3.3 大力开发污水回用技术

开发适用于可排放污水回用于循环水的高效缓蚀剂及相应配方, 高效杀菌剂和粘泥控制剂及相应的微生物控制技术, 使循环水系统能够全部采用回用污水。如果将可排放污水全部回用于循环水, 每年可再为企业节约新鲜水 1.42 亿 m³, 减少可排放污水 1.42 亿 m³, 节约水费和排污费 7.1 亿元。更重要的是节水与减少排污对水资源的合理利用与环境保护其意义更大。

3.4 对水处理系统工程进行技术改造

对现有污水和循环水系统进行技术改造,

使污水能够进行分类处理, 做到清污分流, 污污分流, 使循环水系统保有量和循环量之比达到 1:4 左右, 以确保水处理技术的先进性和经济性。

3.5 实施自动化控制

提高水处理过程的自动化控制水平, 更新和完善现有装置的控制仪表和计量仪表, 并实现对水质的在线分析, 实现自动化加药, 自动化监测, 以确保水处理效果。

总之, 石化工业水处理正面临新的形势、新的挑战 and 新的机遇, 只要我们提高认识、强化管理、加大投入力度、加强技术攻关, 一定能够达到节约用水、减少污水排放、确保生产装置长周期运行, 提高经济效益, 使企业实现可持续发展的目标。

沧炼加工量提高污染物大幅下降

2000 年 11 月中旬, 沧州炼油厂原油加工量达到 1714kt, 比去年同期增加 43.95%, 但是, 总排废水合格率累计达到 95.52%, 比去年平均水平的 94.63% 提高了 0.89 个百分点, 明显高过石化集团公司要求的不低于 90% 的指标; 万元产值 COD 排放量累计为 1.41kg, 比去年平均水平的 3.1kg 降低了 1.2 倍, 明显好于石化集团公司要求的小于 2.4kg 的指标; 吨原油排水为 0.67t, 比去年平均水平的 1.85t 降低了 1.76 倍, 不仅顺利通过了河北省“一控双达标”环保验收, 更重要的是实现了装置增产, 污染物反而大幅下降的目标。

近年来, 沧炼在提高企业环保水平、不断改善本区域环境质量方面, 舍得下大本钱在新技术、新设备、新工艺、新材料等方面大胆投入, 仅在改炼胜利原油工程项目中, 环境保护配套设施的投资就高达 6000 万元, 占到总投资的 10% 左右。在具体措施实施上, 一是搞好源头控制, 大力削减污染物的产生总量。该厂实行了清污分流、污污分流和分质处理的办法, 即从生产装置入手, 将洁净污水如蒸汽凝结水、一次性冷却的新鲜水、锅炉排污水等从含油污水系统中分离出来, 降低含油污水总量, 并将各种机泵使用的新鲜水冷却全部改为循环水, 从而使污水处理场的进水总量由过去的 200t/h 以上降低到 170t/h 左右; 分质处理法则是将含硫、碱性水和循环水等分门别类进行处理, 大大改善了排水水质。他们还与河北科技大学等院校合作, 开展优化给水排水平衡、降低新鲜水消耗的研究, 找出存在问题, 分步进行实施, 并强化监督管理, 将各装置排污纳入分级控制, 厂部根据监测结果严格兑现奖惩。

二是狠抓污染集中治理, 实现污染物达标排放。在污水集中治理方面, 该厂投资 2000 多万元扩建污水处理场, 使污水处理能力达到了 500t/h。同时, 去年投资 200 多万元对含硫污水汽提装置实施扩能改造, 使净化水合格率由原来的 30% 提高到 90% 以上。在实现 50% 净化水回用的基础上, 今年又投资 50 多万元进一步提高了净化水水质, 实现净化水全部回用; 在废气治理方面, 新建了一套 5000t/a 硫磺回收装置, 改造了干气脱硫、液态烃脱硫等系统, 新上了瓦斯发电和瓦斯气压缩机系统, 使总硫收率比过去提高了 5 个百分点, 全部硫化氢得到了无害化、资源化处理; 在废渣处理方面, 筹资 250 多万元建设了属于集团公司环保攻关项目的碱渣废水处理装置, 改造了原碱渣处理装置, 从而使油品精制碱渣和碱性污水得到有效净化处理。

三是大力推行清洁生产, 广泛开展综合利用, 建成了比较完善的“三废”综合利用设施, 每年从含硫污水中产生的净化水利用量达到 320kt, 酸性气达 240 万 m³, 削减污水总量达 160kt, 节约软化水费用达 100 多万元。同时, 催化烟机、瓦斯发电系统、硫磺回收装置等, 也都带来了可观的经济效益。近两年仅地方政府批准享受的资源综合利用优惠政策减免税款就达 1500 多万元。

(沧州炼油厂宣传部 刘尚明 曹金龙)