

# 石油化工厂含盐废水处理研究与工程实践

刘 丞, 张国宇

(北京金泽环境能源技术研究股份有限公司, 北京 100101)

**摘 要:** 针对某石油化工厂含盐废水浊度低、结垢离子含量高、有机物含量高、水质水量波动大等特点,采用絮凝沉淀+纤维过滤器+超滤+反渗透组合处理工艺,出水水质达到《石油化工给水排水水质标准》(SH 3099—2000)的给水标准,实现了出水回用于生产给水、全过程封闭处理。运行实践表明,该工艺具有占地面积小、运行费用低、处理效果稳定的特点,适用于石油化工厂含盐废水处理。

**关键词:** 含盐废水; 纤维过滤; 超滤; 反渗透

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)04-0096-05

## Research and Engineering Practice of a Salt-containing Wastewater Treatment Project in a Petrochemical Plant

LIU Cheng, ZHANG Guo-yu

(Beijing Jinze Environment and Energy Technology Research Co. Ltd., Beijing 100101, China)

**Abstract:** In view of the characteristics of low turbidity, high content of scale-forming ions, high content of organic matter and large fluctuation of water quality and water quantity, a combined process of flocculation sedimentation, fiber filter, ultrafiltration, reverse osmosis was applied to treat salt-containing wastewater in a petrochemical plant. The effluent reached the water supply standard in *Water Quality Standard of Water Supply and Drainage in Petrochemical Industry* (SH 3099-2000), thus realizing the whole process of closed treatment of water supply for production. The operation showed that the process had the characteristics of small footprint, low operating cost and stable treatment effect, which could be used to treat salt-containing wastewater in petrochemical plant.

**Key words:** salt-containing wastewater; fiber filtration; ultrafiltration; reverse osmosis

国内石油化工行业的含盐废水主要由循环冷却水系统的排污水和锅炉补给水系统膜处理后浓水组成。循环冷却水系统耗水量普遍占全厂总耗水量的80%以上,其中循环冷却水系统的排污水量约占循环冷却水系统水量的20%以上,所以回收利用好这部分水,对于节约水资源、减少废水排放具有重要的意义<sup>[1-2]</sup>。石油化工行业的含盐废水含有一定量的悬浮物但颗粒细小,浊度低,水中成垢的离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量较高,有机物浓度较高,水质、水量波动大,不能直接排放,需进行有针对性的处理,否则将会对环境造成污染。但是,若工艺设计

不合理,系统也很难连续稳定运行。

### 1 工程概述

银川市西夏区工业园内某石油化工厂含盐废水回收装置处理能力为 $180\text{ m}^3/\text{h}$ ,包括 $80\text{ m}^3/\text{h}$ 的循环排污水和 $100\text{ m}^3/\text{h}$ 的除盐车站反渗透浓水。排污水中含有大量悬浮物、各种盐类、金属氧化物以及药剂等,除盐车站反渗透浓水中含有大量的成垢离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及二氧化硅,而且pH值高、碱度大。全厂采用敞开式循环冷却水系统,因受季节影响,循环排污水水质、水量波动非常大,工程设计时必须给予充分考虑。按照该石油化工厂生

产要求,系统需满足负荷 50% ~ 100%。为了适应水量波动,系统设计分为两条线,每条线设计进水量为 90 m<sup>3</sup>/h。

该项目要求严格执行零排放,进水经过处理后回用于生产给水;处理过程中产生的浓水回收至污水深度处理系统进行浓缩处理;脱水污泥送至厂内焚烧炉焚烧发电。

2 设计水质及工艺流程

2.1 设计水质

本项目进水由循环排污水和除盐车站反渗透浓水组成且  $Q_{\text{排污水}}:Q_{\text{浓水}}=4:5$ ,检测两部分的水质,然后通过加权平均计算得出设计进水水质,主要指标如表 1 所示。

表 1 设计进水水质

Tab. 1 Design influent quality

项 目	排污水	浓水	设计进水
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	420.02	265.88	334.39
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	216.62	140.12	174.12
$\text{Na}^{+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	372.4	329.6	348.6
$\text{K}^{+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	168.60	82.00	120.49
$\text{Cl}^{-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	615	504	553
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	623.1	634.4	629.4
$\text{NO}_3^{-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	63	76	70
$\text{HCO}_3^{-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	894.58	842.08	865.41
总硬度(以 $\text{CaCO}_3$ 计)/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1 329	1 240	1 280
总碱度(以 $\text{CaCO}_3$ 计)/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	967	1 380	1 196
TDS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	3 304	2 840	3 046
$\text{SiO}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	58.8	103.6	83.7
COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	47	23	34
BOD <sub>5</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	11	0	4.89
$\text{NH}_3-\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.2	5.2	3.4
总 Fe/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.2	0.4	0.3
浊度/NTU	50.6	47.2	48.7

设计出水水质要求达到《石油化工给水排水水质标准》(SH 3099—2000)的给水标准,浊度 $\leq 3$  NTU,pH 值为 6.5 ~ 8.5,COD<sub>Mn</sub> $\leq 2$  mg/L, $\text{Cl}^{-}\leq 20$  mg/L,TDS $\leq 70$  mg/L。

2.2 工艺流程

进水主要污染物为悬浮物和各种盐分,宜采用纤维过滤/超滤/反渗透工艺为主要手段,工艺流程如图 1 所示。含盐废水首先进入调节池,调节水质和水量,池内设搅拌器以强化调节功能。通过混凝沉淀去除大颗粒悬浮物和纤维过滤器不能去除的悬

浮物,以保护后续膜处理装置,起到保安过滤器的作用。超滤采用外压式超滤膜,反渗透采用抗污染卷式反渗透膜,反渗透出水回用于生产给水,浓水回收至污水深度处理系统进行浓缩处理,污泥送至厂内焚烧炉焚烧发电。

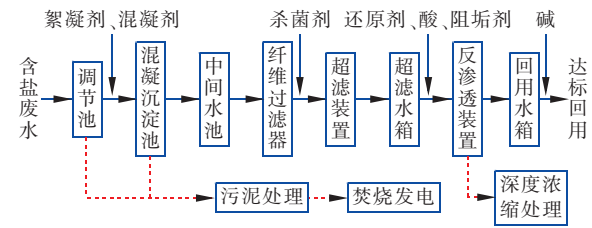


图 1 含盐废水处理回用工艺流程

Fig. 1 Flow chart of salt wastewater treatment process

各单元设计去除效果如表 2 所示。

表 2 主要处理单元设计去除效果

Tab. 2 Design removal efficiency for main treatment process

项目	浊度/ NTU	COD <sub>Mn</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TDS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Cl}^{-}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值
混凝沉淀池	$\leq 20$	$\leq 20$	3 046	553	6.5 ~ 8.5
纤维过滤器	$\leq 5$	$\leq 10$	3 046	553	6.5 ~ 8.5
超滤装置	$\leq 0.1$	$\leq 5$	3 046	553	6.5 ~ 8.5
反渗透装置	0	0	$\leq 70$	$\leq 20$	6.5 ~ 8.5

3 主要处理单元与设计参数

① 调节池

采用全地下钢筋混凝土结构,1 座,总有效池容为 150 m<sup>3</sup>,HRT 为 50 min。调节池设水力搅拌,设提升泵 2 台(1 用 1 备),单台流量为 180 m<sup>3</sup>/h,扬程为 150 kPa,功率为 15 kW。

② 混凝沉淀系统

采用多级穿孔旋流式反应池,12 格,每条线 6 格,单格尺寸( $L \times W \times H$ )为 1.3 m $\times$ 1.9 m $\times$ 5.0 m,HRT 为 30 min;絮凝池 2 格,每条线 1 格,单格尺寸( $L \times W \times H$ )为 1.0 m $\times$ 4.0 m $\times$ 5.0 m,HRT 为 10 min;沉淀池采用斜管沉淀,2 格,每条线 1 格,单格尺寸( $L \times W \times H$ )为 4.0 m $\times$ 4.0 m $\times$ 5.0 m,液面上升流速为 2 mm/s,斜管为三元乙丙材质,直径为 25 mm,厚度为 0.4 mm,长 1 m。反应池、絮凝池、沉淀池均采用地上钢筋混凝土结构,内壁环氧树脂防腐。絮凝池前端设管道静态混合器,通过变频隔膜式计量泵投加 10% 碱式氯化铝溶液和 0.1% 聚丙烯酰胺溶液。混凝剂计量泵 2 台(1 用 1 备),单台流量为 9 L/h,扬程为 1.2 MPa,功率为 0.25 kW。絮凝剂计

量泵2台(1用1备),单台流量为22 L/h,扬程为1.2 MPa,功率为0.25 kW。

### ③ 纤维过滤系统

纤维过滤器2台(1用1备),单台设备直径为2 700 mm,设计出力为175 m<sup>3</sup>/h,采用彗星式纤维滤料,滤料填充高度为1.5 m,逆流水过滤流速为30 m/h,反洗周期为72 h,采用气水联合反洗,气洗强度为50 L/(m<sup>2</sup>·s),上向水洗强度为3~5 L/(m<sup>2</sup>·s),下向水洗强度为6~10 L/(m<sup>2</sup>·s)。

过滤器进水泵2台(与反洗水泵共用,1用1备),单台流量为175 m<sup>3</sup>/h,扬程为400 kPa,功率为37 kW。反洗风机为三叶罗茨风机,2台(1用1备),单台风量为1 030 Nm<sup>3</sup>/h(常温常压),风压为58.5 kPa,功率为30 kW。

### ④ 超滤系统

超滤系统2套,单套产水量为87.5 m<sup>3</sup>/h,超滤膜20支。超滤膜公称孔径为0.03 μm,每支膜有效面积为77 m<sup>2</sup>。在超滤装置前端设置管道静态混合器,通过隔膜式计量泵投加杀菌剂(10%次氯酸钠溶液)。杀菌剂计量泵2台(1用1备),单台流量为22 L/h,扬程为1.2 MPa,功率为0.25 kW。超滤反洗水泵,2台(1用1备),单台流量为200 m<sup>3</sup>/h,扬程为200 kPa,功率为22 kW。

### ⑤ 反渗透系统

反渗透系统2套,单套产水量为55.5 m<sup>3</sup>/h,每套反渗透系统均为一级两段,10:5排列,每段配置6支膜。反渗透膜采用卷式膜,每支膜有效面积为37 m<sup>2</sup>,系统产水率为65%。高压泵为立式多级离心泵,2台(1用1备),单台流量为85 m<sup>3</sup>/h,扬程为1.25 MPa,功率为45 kW。在反渗透装置前端设置管道静态混合器,通过变频隔膜式计量泵投加酸(30%盐酸溶液)、还原剂(10%亚硫酸氢钠溶液)和阻垢剂(100%有机膦酸盐溶液)。酸计量泵2台(1用1备),单台流量为9 L/h,扬程为1.2 MPa,功率为0.37 kW。还原剂计量泵2台(1用1备),单台流量为25 L/h,扬程为1.2 MPa,功率为0.37 kW。阻垢剂计量泵2台(1用1备),单台流量为4.5 L/h,扬程为1.2 MPa,功率为0.37 kW。

### ⑥ 污泥系统

污泥处理系统设备包括1台普通厢式自动压滤机及相应配药系统、加药系统和污泥输送系统,脱水污泥送至厂内焚烧炉焚烧发电。实际运行表明,脱

水污泥含水率为65%~75%,脱水性能良好。

## 4 调试与运行

该系统自2014年4月25日开始调试,因调试期间进水量为50%负荷运行,故只调试一条线。原水直接从调节池进入混凝沉淀池调试,然后再进入纤维过滤器、超滤系统和反渗透系统调试。

### 4.1 混凝沉淀池的调试运行

混凝沉淀池前端混凝剂和絮凝剂的加药量对沉淀池的处理效果起到决定性的作用。系统实际进水浊度为50 NTU。当不投加絮凝剂,混凝剂投加量<3 mg/L时,出水浊度随着混凝剂投加量的增大而减小;混凝剂加药量为3 mg/L时,混凝沉淀池内极短时间形成微细矾花,水体变得更加浑浊,15 min后观察到大量矾花聚集缓缓下沉,形成表面清晰层,出水浊度维持在24 NTU左右,效果最好。通过反复调试,确定在混凝剂加药量为3 mg/L的前提下,絮凝剂加药量<1 mg/L时,出水浊度随着混凝剂加药量的增大而减小;絮凝剂加药量为1 mg/L时,在混凝沉淀池内大量矾花加速聚集并下沉,形成表面清晰层,出水浊度维持在18 NTU左右,此时出水浊度最低,效果最好。

经过7天的调试最终确定,混凝剂投加量为3 mg/L、絮凝剂投加量为1 mg/L时,混凝沉淀池出水浊度为18 NTU,平均去除率为64%。

### 4.2 纤维过滤器的调试与运行

调试期间纤维过滤器进、出水浊度变化如表3所示。

表3 纤维过滤器进、出水浊度变化

Tab.3 Turbidity of influent and effluent for fiber filter

NTU

水样	进水浊度	出水浊度
1	18.4	3.4
2	16.8	2.3
3	17.3	2.5
4	19.2	3.6
5	17.2	2.4
6	18.6	3.0
7	19.2	3.5
8	17.7	2.4
9	18.1	2.8
10	16.3	2.1
11	16.9	2.5
12	17.5	2.9

纤维过滤器于 2014 年 5 月 5 日进行调试,经过 4 d 的调试,纤维过滤器出水浊度稳定。

纤维过滤器稳定运行后,系统进水量增加,恢复至设计进水量 100% 负荷运行。

4.3 超滤的调试与运行

超滤系统于 2014 年 5 月 10 日进行调试,两条线同时调试,进水 pH 值为 8.0 左右,温度为 25 ~ 30 ℃,净产水膜通量为 55 L/(m<sup>2</sup> · h),采用全流过滤的运行方式。经过 7 天的调试,超滤装置出水浊度稳定。

调试期间超滤进、出水浊度变化见表 4。

表 4 超滤进、出水浊度变化

Tab.5 Turbidity of influent and effluent for ultrafiltration NTU

水样	进水浊度	出水浊度
1	3.4	0.031
2	2.3	0.023
3	2.5	0.026
4	3.6	0.036
5	2.4	0.021
6	3.0	0.029
7	3.5	0.032
8	2.4	0.021
9	2.8	0.025
10	2.1	0.019
11	2.5	0.020
12	2.9	0.027

4.4 反渗透的调试与运行

调试期间反渗透出水水质见表 5。

表 5 反渗透出水水质

Tab.5 Effluent quality of RO

水样	TDS/(mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	pH 值
1	30.5	5.57	6.56
2	34.4	5.05	6.59
3	32.9	5.84	6.51
4	33.2	5.58	6.50
5	34.3	5.30	6.50
6	34.7	5.03	6.62
7	33.9	5.62	6.60
8	33.5	5.68	6.60
9	32.7	5.97	6.59
10	35.9	6.08	6.52
11	36.6	5.91	6.57
12	36.3	5.88	6.51

反渗透系统于 2014 年 5 月 18 日进行调试,两条线同时进行,酸计量泵调节进水 pH 值在 6.5 ~ 7.5 之间,还原剂计量泵调节进水氧化还原电位(ORP)值在 - 180 mV ~ + 180 mV 之间,阻垢剂加药量为 5 mg/L,产水膜通量为 16.67 L/(m<sup>2</sup> · h)。经过 10 d 调试,系统出水水质稳定,所有参数均满足《石油化工给水排水水质标准》(SH 3099—2000)的给水标准。

满负荷连续长期运行数据表明,该系统运行稳定。系统各单元实际处理效果见表 6,各单元基本达到设计处理效果。系统最终出水水质符合《石油化工给水排水水质标准》(SH 3099—2000)的给水标准。

表 6 主要处理单元实际去除效果

Tab.6 Actual removal efficiency for main treatment units

项目	浊度/ NTU	COD <sub>Mn</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	TDS/ (mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> / (mg · L <sup>-1</sup> )	pH 值
混凝沉淀池	≤18	≤20	3 046	553	6.5 ~ 8.5
纤维过滤器	≤4	≤10	3 046	553	6.5 ~ 8.5
超滤装置	≤0.05	≤5	3 046	553	6.5 ~ 8.5
反渗透装置	0	0	≤40	≤10	6.5 ~ 8.5

5 投资与运行成本

该工程总投资约为 660 万元。直接运行成本(不含人工、设备折旧、维修维护)约 2.5 元/m<sup>3</sup>,其中电费约 0.8 元/m<sup>3</sup>,药剂费约 1.2 元/m<sup>3</sup>,膜更换费约 0.3 元/m<sup>3</sup>,化验、自来水等其他费用约 0.2 元/m<sup>3</sup>。

6 结论

① 采用絮凝沉淀 + 纤维过滤器 + 超滤 + 反渗透组合工艺处理含盐废水,实践证明该工艺可行、运行稳定,反渗透产水水质达到《石油化工给水排水水质标准》(SH 3099—2000)的给水标准。

② 针对混合多水源含盐废水预处理需设置调节池,且保证足够的停留时间以使原水充分混合,保证水质均一稳定,降低对后续处理的影响。

③ 纤维过滤器是目前石油化工厂含盐废水预处理工艺的核心设备,其过滤速度快,处理水量大,占地面积小,反洗周期长,纳污能力强,对悬浮物、微细颗粒杂质等去除效果好,出水水质稳定。

④ 超滤 + 反渗透是目前石油化工厂含盐废水  
(下转第 105 页)