DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.04.021

造粒流化床系统用于石化企业膜浓缩废水处理

周洋洋， 陈 茜， 冉宗信， 张乐乐
（江苏方洋水务有限公司，江苏 连云港 222000）

摘 要： 石化企业循环冷却系统是生产中主要耗水单元，循环系统排污水通常使用膜浓缩单元进行处理，处理中所产生的膜浓缩废水因其水质的复杂性成为该领域的研究热点。采用以化学结晶循环造粒流化床和循环结团造粒固液分离流化床为主要处理单元的造粒流化床系统对江苏某石化园区膜浓缩废水进行软化、除浊预处理，系统运行效果表明，对水中硬度去除率可稳定达到92%，出水浊度可持续稳定在3 NTU以下，其中化学结晶循环造粒流化床系统处理负荷可达到60~100 $m^3/(m^2 \cdot h)$，直径为2 400 mm的单体设备最大处理水量可达到452 m^3/h。与改造前的机械搅拌澄清池处理工艺相比，该系统具有处理效率高、处理成本低、占地面积小、系统自动化程度高以及一次性投资小等优点。

关键词： 膜浓缩废水； 反渗透浓盐水； 化学结晶； 结团造粒； 除硬； 除浊
中图分类号： TU992 **文献标识码：** B **文章编号：** 1000－4602(2025)04－0126－05

Application of Granulated Fluidized Bed System in the Treatment of Membrane Concentrated Wastewater in Petrochemical Enterprises

ZHOU Yang-yang， CHEN Qian， RAN Zong-xin， ZHANG Le-le
(*Jiangsu Fangyang Water Co. Ltd.*, *Lianyungang* 222000, *China*)

Abstract: The circulating cooling system is the main water-consuming unit in petrochemical enterprises production, and its effluent is usually treated by a membrane concentration unit, whose wastewater has become a hot research topic due to the complexity of its quality content. The membrane concentration wastewater in a petrochemical park in Jiangsu Province was softened and removed for turbidity by a granulated fluidized bed system using fluidized beds for chemical crystallization circulating granulation and circulating agglomeration granulation solid-liquid separation as the main treatment units. The system operation effect shows that the hardness removal rate can stably reach 92%, and the effluent turbidity can be continuously stabilized below 3 NTU. The chemical crystallization circulating granulation fluidized bed system can achieve a treatment load of 60–100 $m^3/(m^2 \cdot h)$, and the maximum wastewater treatment capacity of a single device with a diameter of 2 400 mm can reach 452 m^3/h. Compared with the mechanical agitation clarification tank treatment process before modification, this system has the advantages of high treatment efficiency, low treatment cost, small footprint, high degree of system automation, and low one-time investment.

Key words: membrane concentrated wastewater; reverse osmosis concentrated salt water; chemical crystallization; agglomeration and granulation; hardness removal; turbidity removal

2022年石化行业废水排放量占全国工业废水总排放量的14.9%[1]，石化企业生产中循环冷却水

系统补水耗水量占总量的60%[2],制备纯水耗水量约占30%,剩余工艺用水不足10%[3-4],提高企业循环冷却水系统浓缩倍数和脱盐水系统回收率是企业节水减排的有效措施。通常使用膜系统作为循环水补水和排污水脱盐处理工艺,膜处理会产生大量含有Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-等多种离子的浓水,随着国家环保要求不断提升,膜浓水的处理及零排放成为石化企业水处理领域的研究热点[5]。膜浓水一般由预处理、一级处理以及深度处理3个工艺段组成[6],其中预处理目前常采用化学药剂沉淀法、离子交换法以及电化学法等去除水中硬度、碱度以及浊度等污染物质[7]。

江苏某石化企业使用机械澄清池工艺对膜浓水进行预处理,通过碱性药剂和混凝药剂的作用达到软化除浊目的。该工艺实际运行稳定,但存在药剂投加量大、药剂投加操作复杂、水质水量适应性差以及产生的废物难以处理等问题。造粒流化床工艺近年来被广泛用于工业废水处理[8]、市政饮用水处理[9]、热电厂循环排污水处理[10]等诸多领域并取得了良好的处理效果。常用的造粒流化床工艺主要包括用于去除水中硬度、氟以及其他无机离子的化学结晶循环造粒流化床设备[11]和用于去除水中悬浮物、有机物等物质的循环结团造粒固液分离流化床设备[12]。化学结晶循环造粒流化床是一种以诱导结晶为机理,通过流化床反应器进行水质软化和去除其他无机离子的水处理设备[8,11]。循环结团造粒固液分离流化床设备以结团絮凝机理为理论基础,通过流化床装置对结团絮凝的水力学、化学条件等因素进行控制,使絮凝颗粒之间有序结合形成具有良好沉降性能的絮凝颗粒,从而获得良好的固液分离效果[13-15]。

使用造粒流化床工艺替代机械澄清池,对膜浓缩废水进行预处理并对该工艺的处理效果进行研究验证,形成膜浓缩废水预处理工程案例。

1　工艺设计

1.1　设计规模及水质指标

该企业进厂原水脱盐水生产工艺中膜系统运行时产生的膜浓缩废水量为350 m^3/h,因此造粒流化床系统设计处理规模确定为400 m^3/h。膜浓缩废水水质典型值见表1。

表1　膜浓缩废水水质典型值

Tab.1　Typical values of water quality indicators for membrane concentrated wastewater

水质指标	pH	Na^+/(mg·L^{-1})	Cl^-/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-}/(mg·L^{-1})	Ca^{2+}/(mg·L^{-1})	Mg^{2+}/(mg·L^{-1})	HCO_3^-/(mg·L^{-1})	SS/(mg·L^{-1})	TDS/(mg·L^{-1})
数值	6~9	731	1 300	1 314	800	213	1 330	≤100	7 310

1.2　工艺流程及主要构筑物设计

采用化学结晶循环造粒床设备与循环结团造粒固液分离流化床设备联用工艺对膜浓缩废水进行处理,水量平衡及工艺流程如图1所示。

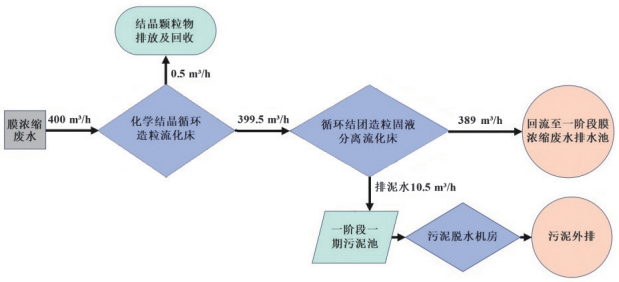

图1　膜浓缩废水的水量平衡及工艺流程

Fig.1　Water balance and treatment process of membrane concentrated wastewater

膜浓水由提升泵送至化学结晶循环造粒流化床进行软化除硬处理,再进入循环结团造粒固液分离流化床进行除浊处理,最终在系统出水管道上加酸调节出水pH。主要构筑物设计参数见表2。

表2　造粒流化床工艺主要设计参数

Tab.2　Main design parameters of granulation fluidized bed process

项目	化学结晶循环造粒流化床设备	循环结团造粒固液分离流化床设备
设计进水量/(m^3·h^{-1})	400	135
设备外径/mm	2 400	3 800
设计上升负荷/(m^3·h^{-1})	60~100	10~30
设计运行压力/MPa	0.4	0.3
晶种投加泵选型	Q=12 m^3/h, H=500 kPa,1用2备,变频控制	Q=12 m^3/h, H=500 kPa,1用2备,变频控制
药剂	30%NaOH、10%Na_2CO_3溶液	PAC、PAM

造粒流化床处理工艺主要构筑物包括化学结晶循环造粒流化床设备和循环结团造粒固液分离

流化床设备，均为碳钢材质立式柱形容器。将 2 台化学结晶循环造粒流化床反应器串联运行，4 台固液分离流化床反应器并联运行（3 用 1 备）。

2　系统运行效果及技术对比分析

2.1　系统运行效果

对处理系统稳定运行 1 个月的进、出水进行取样测定，硬度变化如图 2 所示。

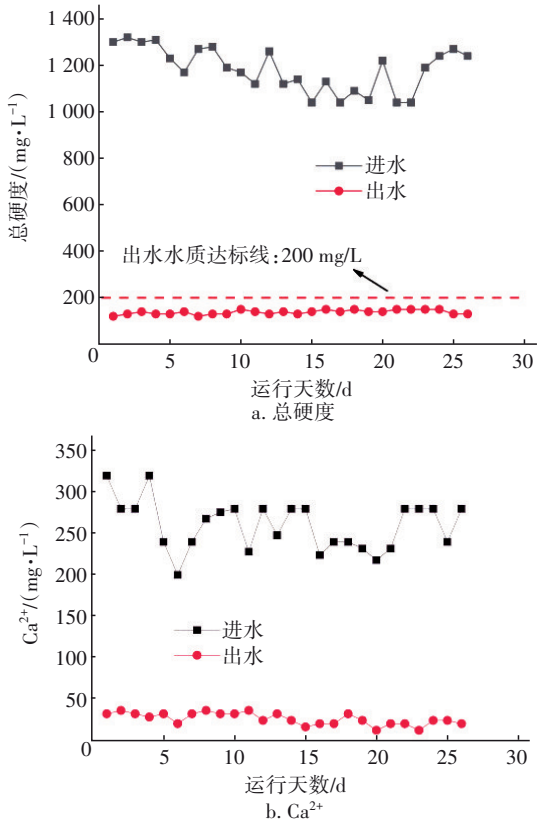

图 2　造粒流化床系统进、出水水质

Fig.2　Water quality of influent and effluent from granulation fluidized bed system

系统进水总硬度为 1 818~2 000 mg/L，连续稳定运行工况下，出水硬度可稳定控制在 200 mg/L 以下，平均去除率约 92.8%，出水 Ca^{2+} 稳定在 40 mg/L 以下，出水浊度可持续稳定在 3 NTU 以下。系统进水总碱度为 787~1 101 mg/L，出水总碱度为 344~744 mg/L。各项水质指标均满足接管水质要求，系统对水质及水量变化具有良好的适应性和稳定性。

2.2　技术对比分析

改造前机械澄清池稳定运行时进、出水硬度和碱度变化如图 3 所示。系统进水总硬度平均值为 1 802 mg/L，出水总硬度平均值为 600 mg/L；进水总碱度平均值为 679 mg/L，出水总碱度平均值为 400 mg/L；出水浊度稳定在 3 NTU 以下。

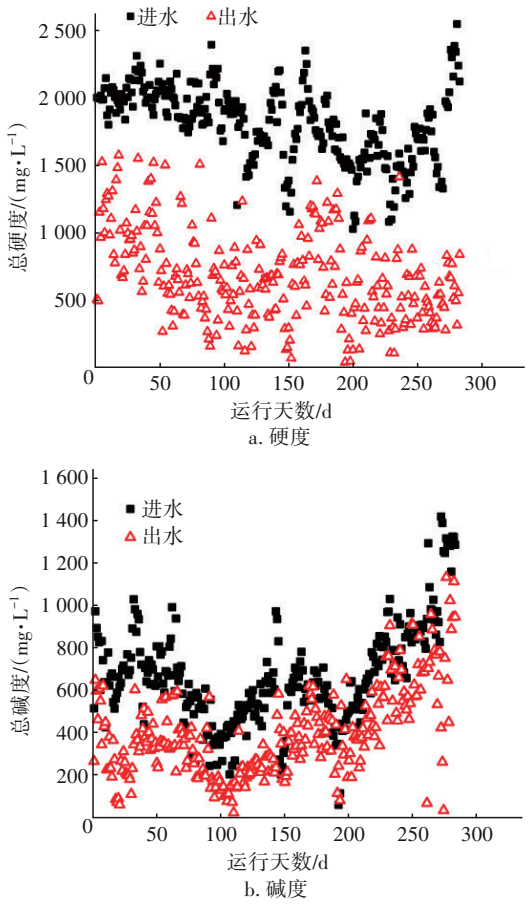

图 3　改造前机械澄清池稳定运行时进、出水硬度及碱度

Fig.3　Hardness and alkalinity of influent and effluent of mechanical clarifier in stable operation before modification

综合改造前后处理工艺的运行情况，对比分析结果如表 3 所示。

表 3　改造前后的工艺对比分析

Tab.3　Comparative analysis of process before and after modification

技术指标	机械搅拌澄清池工艺	造粒流化床工艺	造粒流化床技术优势
处理效率	硬度平均去除率为 66%，出水浊度稳定在 10 NTU 以下	总硬度平均去除率约 92.8%，出水浊度可持续稳定在 3 NTU 以下	运行负荷大，停留时间短，占地面积省
系统占地	需设置石灰贮存及投加装置，占地面积大	系统集成度高，占地仅为改造前系统的 30%~35%	

续表3(Continued)

技术指标	机械搅拌澄清池工艺	造粒流化床工艺	造粒流化床技术优势
施工周期	主要构筑物均为钢筋混凝土结构,施工周期约10~12个月	主体设备均为钢制,设备加工周期约3~6个月	施工周期短,土方作业少,施工工序简单
建设成本/万元	1 500	1 450	土建施工费用低,安装便利
运行成本	按照出水总硬度低于200 mg/L核算,NaOH投加量为1.76 kg/m^3,用于调节出水pH的30%盐酸投加量为0.23 kg/m^3,PAM投加量为2.5 g/m^3,总运行费用约1.57元/m^3	按照出水总硬度低于200 mg/L核算,NaOH投加量为1.42 kg/m^3,用于调节出水pH的30%盐酸投加量为0.15 kg/m^3,PAM投加量为2.5 g/m^3,总运行费用约1.27元/m^3	可减少酸碱使用量约20%,运行成本低
处理废物排放情况	加入的石灰产生大量含水率较高的污泥,难以处理	软化处理产生的结晶物易脱水、可回收,除浊产生的污泥含水率为90%~95%,污泥量为改造前的10%~30%	运行期间无废水排放,无需进行再生及反冲洗操作,其中软化处理系统可实现零排放
日常维护	系统无法自动化控制,石灰贮存投加系统、混凝澄清系统以及排泥系统需定期检修	设备可实现自动化控制,加药及排泥系统无需定期检修	设备本身无动力设备,维护简单,故障率极低。晶种采用定时投加,排除颗粒定时排放,完全实现自动化
系统稳定性	对水量、水质变化适应性差	对水量、水质变化适应性强	

3 结论

① 以化学结晶循环造粒流化床和循环结团造粒固液分离流化床为主要处理装置的造粒流化床系统在石化行业中膜浓缩废水的软化和除浊处理中应用效果良好。该系统具有良好的水质、水量适应能力,硬度去除率可稳定保持在90%以上,出水浊度可稳定在3 NTU以下。

② 工业企业膜浓缩废水预处理案例中,造粒流化床系统处理负荷可达到60~100 m^3/(m^2·h),直径为2 400 mm的单体设备处理水量最大可达到452 m^3/h,系统自动化程度高,适合推广使用。

参考文献:

[1] 李海鹏,麻微微. 石化废水处理厂特征污染物变化及水质安全研究[J]. 工业水处理,2024,44(6):88-93.
LI Haipeng, MA Weiwei. Changes of typical pollutants and water quality safety in a petrochemical wastewater treatment plant [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(6):88-93(in Chinese).

[2] 张再东. 某石化公司废水处理厂升级改造方案研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
ZHANG Zaidong. Research on Upgrading Scheme of Wastewater Treatment of a Chemical Company [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022 (in Chinese).

[3] 牛健楠. 脱盐水处理装置存在的问题及改进措施[J]. 设备管理与维修,2023(8):91-92.
NIU Jiannan. Existing problems and improvement measures of desalted water treatment equipment [J]. Plant Maintenance Engineering, 2023 (8): 91-92 (in Chinese).

[4] 张晓辉,王丁,刘永毅,等. 石化企业废水零排放工艺技术研究[J]. 石化技术,2023,30(1):82-84.
ZHANG Xiaohui, WANG Ding, LIU Yongyi, *et al*. The zero discharge process technology of petrochemical enterprise wastewater [J]. Petrochemical Industry Technology, 2023,30(1): 82-84(in Chinese).

[5] 刘晓琴,徐玙琢,焦慧玲,等. 煤化工含盐废水处理技术的应用分析[J]. 山西化工,2023,43(2):167-169.
LIU Xiaoqin, XU Yuzhuo, JIAO Huiling, *et al*. Application and analysis of treatment technology for salt-containing wastewater from coal chemical industry [J]. Shanxi Chemical Industry, 2023, 43(2): 167-169 (in Chinese).

[6] 赵鹏. 石化高盐废水试验研究[J]. 石化技术,2018,25(5):1-3.
ZHAO Peng. Experimental study on high salt wastewater in petrochemical industry [J]. Petrochemical Industry Technology, 2018,25(5): 1-3(in Chinese).

[7] 许加海,万树春,王乃琳,等. 石化高盐废水处理及零排放回用[J]. 工业水处理,2020,40(5):122-125.
XU Jiahai, WAN Shuchun, WANG Nailin, *et al*. Petrochemical high salinity wastewater treatment and zero discharge reuse [J]. Industrial Water Treatment, 2020,40(5):122-125(in Chinese).

[8] 唐章程,黄廷林,胡瑞柱,等. 诱导结晶法软化热电厂高永久性硬度水实验研究[J]. 水处理技术,2019,45(1):28-32.
TANG Zhangcheng, HUANG Tinglin, HU Ruizhu, *et*

al. Experimental study on softening the high permanent hardness wastewater from thermal power plant by induced crystallization process[J]. Technology of Water Treatment, 2019,45(1): 28-32(in Chinese).

[9] 胡瑞柱，黄廷林，文刚，等. 造粒流化床反应器去除地下水中硬度试验研究[J]. 中国给水排水，2016,32(21): 39-44.
HU Ruizhu, HUANG Tinglin, WEN Gang, *et al*. Hardness removal of underground water in fluidized pellet bed reactor [J]. China Water & Wastewater, 2016,32(21): 39-44(in Chinese).

[10] 李恺弘，赵承东，张久志，等. 化学结晶造粒流化床系统软化城市中水的实验研究[J]. 水处理技术，2020,46(12): 119-123,137.
LI Kaihong, ZHAO Chengdong, ZHANG Jiuzhi, *et al*. Experimental study on softening urban reclaimed water by chemical crystallization fluidized bed system [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(12): 119-123,137(in Chinese).

[11] 胡瑞柱. 化学结晶循环造粒流化床软化及同步去除水中铁锰技术及应用研究[D]. 西安:西安建筑科技大学，2020.
HU Ruizhu. Research on Technology and Application of Softening and Simultaneous Removal of Iron and Manganese from Water by Chemical Crystallization Circulating Pellet Fluidized Bed [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020 (in Chinese).

[12] 韩晓璐，黄廷林，邢翔轩，等. 粉炭强化循环造粒流化床去除天然有机物的研究[J]. 中国环境科学，2020,40(6): 2513-2520.
HAN Xiaolu, HUANG Tinglin, XING Xiangxuan, *et al*. Research on the removal of natural organic matters using a circulating granulation fluidized bed strengthened by powdered activated carbon [J]. China Environmental Science, 2020, 40(6): 2513-2520(in Chinese).

[13] 智奥帆. 化学结晶循环造粒法去除水中硬度的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学，2018.
ZHI Aofan. Experimental Study on the Removal of Hardness in Water by Chemical Crystallization Cycle Granulation [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).

[14] 孙书博. 循环造粒流化床处理水厂排泥水和电厂循环冷却水的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学，2021.
SUN Shubo. Experimental Research on Circulating Granulation Fluidized Bed for Treatment of Sludge Water in Water Plant and Circulating Cooling Water in Power Plant[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2021(in Chinese).

[15] 韩晓璐. 循环造粒流化床同步去除水库水中浊度及有机物的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学，2020.
HAN Xiaolu. Experimental Research on Simultaneous Removal of Turbidity and Organic Matter in Reservoir Water by Circulating Granulation Fluidized Bed [D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2020(in Chinese).

作者简介:周洋洋(1988-　)，男，江苏连云港人，硕士，高级工程师，注册设备公用工程师，注册环保工程师，主要研究方向为给水及高盐RO浓水深度处理、脱盐水回用、双膜运行和管理、臭氧生化耦合技术等。

E-mail:195570641@qq.com

收稿日期:2024-04-23

修回日期:2024-06-12

(编辑:衣春敏)