

# 工业水处理技术

(第五册)

## 中国石油化工水处理技术新进展

李本高 张莉 李永存 主编

北京林华水质稳定剂厂



中国石化出版社

# 工业水处理技术

(第五册)

中国石油化工水处理技术新进展

李本高 张 莉 李永存 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书为《工业水处理技术》丛书第五册,集中介绍工业水处理技术有关内容。主要包括水处理药剂及其工业应用、循环水处理技术、给水与饮用水处理技术、污水处理与回用技术、化学水处理技术、水处理设备与材料、分析与检测技术及管理经验等。本书可供从事水处理工作的技术、管理人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

工业水处理技术.第五册/李本高、张莉、李永存主编.  
—北京:中国石化出版社,2002  
ISBN 7-80164-174-4

I.工… II.①李… ②张… ③李… III.工业用水-水处理  
IV.TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 096783 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84289972

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 33.25 印张 851 千字 印 1—1300

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

## 《工业水处理技术》编辑委员会

名誉主任：景振华

主任：童剑浩

副主任：刘农基 贾鹏林 彭力 刘春平

王平 何承厚 李信伟 李本高

编委：(以姓氏笔画为序)

于宝成 王平 王继华 王照力 王万金

左洪波 朱勇 祁鲁梁 吕碧超 刘农基

刘春平 吴俊良 吴运祥 陆婉珍 陆敏浩

何承厚 何天健 宋德朱 邹敏 李本高

李水钦 李永存 李信伟 李捍东 林光仁

杨丽坤 周长毅 郑元煜 郑塘 庞如振

张金锐 张勇 张水清 张浩民 张康寿

张庆河 张莉 张忠安 张维 莫照权

胡明 赵聚良 赵寿文 赵昌兴 贾炳贵

贾鹏林 顾培臣 顾卫东 高庆丰 徐永生

唐安东 郭亚兴 郭存林 黄克根 黄由国

黄加东 童剑浩 简小工 彭力 蔡培鸿

# 前 言

水是自然界分布最广的自然资源，是一切生物生存和繁衍的基本条件，是人类活动和社会发展的基本物质，水是生命的源泉。地球上水的总量约有  $1.386 \times 10^9 (\text{km})^3$ ，其中淡水总量只占 2.53%，实际上可供人类生活和工农业生产使用的淡水资源还不到地球上淡水总量的万分之一。我国水资源总量约为  $2.8142 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{a}$ ，其中河川径流量为  $2.7115 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{a}$ ，约占全球的 5.8%，居世界第六位，但我国人均水资源占有量相当低，按 12 亿人口计算，我国人均水资源占有量约为  $2300 \text{m}^3/\text{a}$ ，在世界上排名为第 109 位。可见，我国属于贫水国家，曾被联合国列为世界上 13 个贫水国家之一。

淡水是非常有限的宝贵资源，合理和有效地开发和利用淡水资源直接关系到世界可持续发展。1977 年联合国强调指出：“水，不久将成为一个深刻的社会危机”。水的问题，将成为 21 世纪危及全球的重大国际问题。因此，必须加强水资源的节约、保护和科学利用，努力提高水的利用效率。以此为主旨，并为进一步加强水处理技术信息交流，自 1995 年以来中国石油化工集团公司水处理技术服务中心先后组织编写、并由中国石化出版社出版发行了《石化工业水处理技术进展》、《水处理药剂及材料实用手册》、《工业水处理技术》、《水处理工艺与管理实用手册》等。

本书是由中国石油化工集团公司水处理技术服务中心组织编写的《工业水处理技术》之第五册，主要内容包括：1. 综述；2. 水处理药剂；3. 循环水处理技术；物料泄漏及处理对策，腐蚀、粘泥问题及解决办法，提高浓缩倍数的途径，循环水的其它处理技术，不停车清洗、预膜技术；4. 给水与饮用水处理技术；5. 污水处理与回用技术；6. 化学水处理技术；7. 水处理设备与材料；8. 分析与检测技术；9. 管理经验。内容丰富，材料新颖，编写水平较高，实用性较强，可供从事水处理工作的技术、管理人员参考。

主 编

2001 年 12 月

# 目 录

## 一、综述

1. 循环冷却水处理技术面临新的形势和挑战 ..... 李本高 ( 1 )
2. 水处理絮凝剂的研究进展 ..... 张 莉 ( 11 )
3. 水处理阻垢分散剂的研究进展 ..... 王振宇 ( 15 )

## 二、水处理药剂

1. 新型含磺酸的有机膦酸化合物的性能评价和构效关系研究 ..... 王振宇 ( 22 )
2. 用于水处理的高效、可跟踪的丙烯酸盐聚合物 ..... W M Hann ( 28 )
3. 环境友好的软化水质循环冷却水处理方案 ..... 余正齐 ( 37 )
4. 国产化水稳剂 RP-98 在茂名乙烯循环水场的应用分析 ..... 王 红 ( 41 )
5. 新型水处理剂丙烯酸/丙烯酰胺/丙烯酸烷醚酯的合成 ..... 陆建民 ( 45 )
6. 新型高效循环水药剂的开发及在炼油厂循环水系统中的成功应用 ..... 蒋丽萍 ( 49 )
7. 低磷“宽容忍度”水稳配方的研究 ..... 沈 辉 ( 53 )
8. 循环水场阻垢缓蚀剂的选用 ..... 张士欢 ( 56 )
9. 水处理剂新配方在石化厂中的应用 ..... 石顺存 ( 61 )
10. RP-93 在茂名乙烯第一循环水场的应用 ..... 张劲松 ( 63 )
11. 杀菌剂对循环水系统设备腐蚀的研究 ..... 杨宝莉 ( 68 )
12. 戊二醛在炼油循环水场试用总结 ..... 金 彤 ( 73 )
13. 油田杀菌剂 ..... 黄文氢 ( 76 )
14. 稳定性二氧化氯在化工循环水中的应用 ..... 唐 华 ( 82 )
15. 异噻唑啉酮在化纤厂循环水中的跟踪评价 ..... 吴桂芹 ( 85 )
16. 几种杀菌灭藻剂的实际应用效果评价 ..... 黄加东 ( 88 )
17. “四低”水质处理剂 LCH-119 ..... 汪素卿 ( 91 )
18. 优质水稳剂在循环水综合治理中的重要作用 ..... 周向东 ( 95 )
19. 大庆石化公司乙烯一循水稳剂配方的改进 ..... 白雪飞 ( 98 )
20. CS-207 水稳剂配方的应用 ..... 晏小平 ( 101 )
21. 循环冷却水中药剂投加量的计算 ..... 张步继 ( 105 )
22. 循环冷却水处理配方的调整 ..... 赵玲娣 ( 111 )
23. 适合“三高一宽”循环水的新型复合循环水水处理剂特点及现场应用 ..... 杜 勤 ( 114 )
24. 低温水处理药剂的探讨 ..... 刘 艺 ( 119 )
25. AA/AMPS/MAn 三元共聚物的合成及性能研究 ..... 崔小明 ( 122 )
26. 中型化肥厂循环水水稳剂配方优化 ..... 赵庆云 ( 126 )
27. JC-262 与 T-225 水处理剂的应用 ..... 王玉珏 ( 128 )
28. 戊二醛的生产及应用 ..... 金 栋 ( 131 )

### 三、循环水处理技术

1. 炼油厂循环冷却水系统存在问题及处理措施 ..... 于战德 (135)
2. 大化肥循环冷却水漏氨的危害及治理 ..... 魏存发 (140)
3. 冷换设备的内漏控制 ..... 杨世昌 (145)
4. 乙烯装置循环水系统泄漏及其水质恶化 ..... 谭益安 (148)
5. 循环水系统物料泄漏点的查找方法探讨 ..... 闫 岩 (154)
6. 循环冷却水水质波动的原因及处理 ..... 阮元新 (160)
7. 关于茂名石化动力厂水质现状和存在问题的调查报告 ..... 叶永荣 (164)
8. 苯系物泄漏对循环水系统的危害及其处理 ..... 赵宏媛 (167)
9. 齐鲁石化热电厂循环水处理中存在的问题及治理对策 ..... 王 忠 (171)
10. 齐鲁石化热电厂循环水浊度升高原因的分析及解决方法 ..... 于忠玲 (179)
11. 长岭炼化总厂三循粘泥居高不下的原因分析及对策 ..... 谭 红 (183)
12. 长岭炼化总厂一次循环水水质异常的实例及分析 ..... 王 湘 (187)
13. 循环水中生物粘泥的生长特性及控制对策 ..... 黄纪军 (190)
14. 不同类型冷却水腐蚀性能初探与合理使用 ..... 文鹰璞 (193)
15. 铜离子含量对循环水系统点蚀现象的影响 ..... 王 红 (197)
16. 循环水系统腐蚀原因对比分析 ..... 陈晓峰 (200)
17. 茂名乙烯大修时循环水冷却器结垢现象探讨 ..... 王 红 (203)
18. 循环冷却水浓缩倍数低、腐蚀率和微生物偏高原因分析及处理 ..... 殷盛荣 (207)
19. 浅析循环水系统生物粘泥产生的原因及治理措施 ..... 成妍操 (211)
20. 循环水现场挂片腐蚀率高原因分析及处理 ..... 谭 红 (215)
21. 提高循环冷却水浓缩倍数有效途径的探讨 ..... 欧阳志 (219)
22. 提高炼油厂循环水浓缩倍数 ..... 王 贵 (224)
23. 提高循环水浓缩倍数降低水处理成本 ..... 黄玉通 (228)
24. 运用磷酸钙饱和指数控制循环水浓缩倍数 ..... 于晓冬 (231)
25. 循环水补充软化水时水量的控制和浓缩倍率的调节 ..... 仲积军 (234)
26. 高硬度高碱度循环冷却水处理方法比较 ..... 李本高 (239)
27. 获取真实的浓缩倍数科学指导生产 ..... 郭 鑫 (245)
28. 碳五分离装置水处理应用技术研究 ..... 张忠樑 (248)
29. 生物净化水处理技术在南京炼油厂三循的应用实践 ..... 王崇先 (254)
30. 臭氧法处理循环冷却水的技术研究 ..... 吴志文 (259)
31. 浅析茂名乙烯循环水补充水的处理过程 ..... 王 刚 (266)
32. 循环冷却水系统投运初期的管理 ..... 孙光武 (269)
33. 关于污染源监测及现场工作的质量控制 ..... 刘 芳 (272)
34. 不停车清洗技术在重油催化循环水系统的应用 ..... 王继华 (275)
35. 循环冷却水不停车清洗预膜方案运用 ..... 龚 莉 (278)
36. 影响预膜效果的因素分析 ..... 王 红 (282)

### 四、给水与饮用水处理技术

1. 生物炭在深度处理饮用水的活性吸附工艺中的应用 ..... 韩 炯 (285)

2. 反渗透系统的给水预处理有关技术问题探讨 .....	丁 伟 (289)
3. 反渗透技术在电厂给水处理中的应用 .....	门凤艳 (292)
4. 水质对热水供暖系统影响的分析 .....	张艳红 (295)
5. 变频调速恒压供水系统 .....	桂文吉 (297)
6. 反渗透运行与维护总结 .....	钱连新 (299)
<b>五、污水处理与回用技术</b>	
1. 实现城市污水资源化 .....	王振宇 (303)
2. 炼油化工生产污水处理工艺的实际应用 .....	杜 勤 (307)
3. 炼油废水运行方式改进分析 .....	朱羽中 (311)
4. 循环冷却系统排污水综合利用的展望 .....	王一平 (314)
5. 预处理系统反洗水及空分装置冷却水回收利用的探讨 .....	刘 芳 (316)
6. 干法腈纶工艺废水处理影响因素浅析 .....	靳怡林 (319)
7. 工艺冷凝液和脱碳废水的回收利用 .....	王淼森 (324)
8. 甲醇装置锅炉排污水回收系统运行总结 .....	于永建 (328)
9. 灰水综合治理 .....	谢厚友 (333)
10. 生物膜法处理腈纶厂硫氰酸钠废水的现场试验 .....	陈伟洪 (337)
11. 接触氧化池 NaSCN 降解速率的计算和应用 .....	刘新星 (342)
12. 软性纤维填料生物膜法(A/O)脱氮系统探讨 .....	杜赦林 (345)
13. H.S.B. 微生物生化法处理苯胺污水 .....	顾加兵 (350)
14. 蒸汽凝结水回收处理装置的设计 .....	陈 群 (355)
15. 乙烯装置蒸汽凝结水的回收与利用 .....	刘丽萍 (359)
16. 强化节水管理 再促生产发展 .....	多 宇 (362)
17. IG 离子发生器技术 .....	章振珠 (366)
18. 炼油污水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除工艺的探讨 .....	陈长顺 (371)
<b>六、化学水处理技术</b>	
1. 离子交换树脂的电再生法 .....	王 方 (375)
2. 提高两床三塔周期制水量 .....	陈鹏飞 (378)
3. 201 × 7 阴离子交换树脂复苏方法的研究 .....	陈晓峰 (381)
4. 计算机程控在热电厂化学水处理工艺中的成功应用 .....	王跃军 (385)
<b>七、水处理设备与材料</b>	
1. 冷却塔冷却效果最佳途径浅析 .....	戴林静 (388)
2. 北京燕山石化炼油厂五循环换热器换热效率下降的原因分析 .....	郇和生 (394)
3. 南京炼油厂一循冷却塔技术改造的探讨 .....	王崇先 (397)
4. 齐鲁石化腈纶厂的一次冷凝水泵改造 .....	魏传东 (400)
5. 水力自动控制阀的应用 .....	任宗艳 (402)
6. 大面积虹吸滤池的改造 .....	许占祥 (406)
7. 确保 V 型滤池施工质量的关键环节 .....	卢兆曾 (408)
8. 新型滤料稀土瓷砂的应用 .....	曾国庆 (410)
9. 生化梯度进水法防冲击的实施 .....	王玉珏 (413)



10. 浅谈 V 型滤池 ..... 赵 林 (416)
11. 带式压滤机在炼化活性污泥脱水中的应用 ..... 周扬秋 (420)
12. 推流式鼓风机曝气系统受到冲击的原因及对策 ..... 陈长顺 (424)
13. CQ - BW93 型阶梯塑料格网填料工业试验报告 ..... 赵庆云 (428)
14. 工业水场滤池的改进 ..... 汪北江 (431)
15. 电站锅炉输灰管不停车化学除垢应用实践 ..... 王跃军 (433)
16. 消防水泵防超压的控制措施 ..... 桂文吉 (436)
17. 多功能水泵控制阀在安全供水中的应用 ..... 颜 三 (438)

## 八、分析与检测技术

1. 分光光度法测定甲叉型膦酸盐中的亚磷含量 ..... 郇和生 (442)
2. 微波消解技术在水处理药剂总磷分析中的应用 ..... 桂中明 (452)
3. 硫酸盐还原菌的快速检测技术综述 ..... 何世梅 (456)
4. 循环水细菌快速测定法 ..... 王照力 (461)
5. 含氯废水  $\text{COD}_{\text{Cl}}$  测定方法探讨 ..... 金晓春 (463)
6. 火焰光度法测定钾离子浓度时排除阳离子干扰的方法探讨 ..... 王丽华 (466)
7. 循环冷却水总硬度测定条件的优化 ..... 尹 娅 (468)
8. 分光光度法标准曲线的绘制方法 ..... 董振莲 (470)
9. 采用色谱技术追踪循环冷却水中的泄漏物质 ..... 滕云龙 (472)
10. 循环水系统中换热器泄漏物料的追踪技术 ..... 滕云龙 (476)
11. 冷却器泄漏在线监测技术及试验评价 ..... 余伟明 (480)
12. 加强对循环水质分析的监督管理、提高分析准确度 ..... 赵金泉 (485)
13. 克拉玛依石化厂冷换器泄漏源查寻 ..... 陈仁和 (488)

## 九、管理经验

1. 划分循环水等级 促进循环水管理和技术水平提高 ..... 赵金泉 (491)
2. 加强循环水处理全过程管理 确保乙烯装置长周期运行 ..... 于文云 (494)
3. 全过程全方位地做好循环水管理工作 ..... 邓传真 (498)
4. 依靠技术进步 完善系统 搞好循环冷却水运行 ..... 江兆坤 (502)
5. 精细管理 科学管理 循环水处理更上一层楼 ..... 赵 芳 (506)
6. 加大技改和管理力度 确保循环水优质运行 ..... 滕 军 (511)
7. 调整运行方案 降低循环水单耗 ..... 宋晓辉 (513)
8. 质量和效益是企业的生命 ..... 林 斌 (516)

# 循环冷却水处理技术面临新的形势和挑战

李本高

(中国石化集团公司水处理中心)

## 1 新的形势

### 1.1 水资源短缺日益突出

世界人口的迅猛增加和工业的高速发展,导致水资源短缺日益加剧。本世纪世界人口增加了近3倍,淡水消耗量增加了约6倍,其中工业用水增加了26倍。而世界淡水水资源总量基本不变,本世纪末的人均占有水量仅是本世纪初的1/18。据报道,目前世界约有1/3的人口面临供水紧张的威胁,在一些地方甚至出现“水贵如油”的现象,如在中东1里那尔可以买到1L汽油,但买不到1瓶矿泉水。照这种趋势的发展,30年后世界将有2/3的人口处在供水紧张的环境中,15亿人缺少饮用水。再过50年,缺少饮用水的人口将达到20亿。这些问题已引起世界有关人士的高度重视,1972年联合国第一次环发大会指出:“石油危机之后,下一个危机便是水”。1977年联合国大会进一步强调:“水,不久将成为一个深刻的社会危机”。1992年联合国环境首脑会议指出:“水将成为全世界最紧迫的自然资源问题”。

我国水资源短缺问题与世界相比更加突出。据联合国调查资料,我国人均水资源量仅是世界人均占有量的1/4,居世界第88位,是世界上13个主要缺水国之一,是公认的“贫水国”。国内资料显示,农业每年缺水350亿 $m^3$ ,在8000万贫困人口中,有6000万人主要因缺水而贫困;城市每年缺水60亿 $m^3$ ,在全国666座建制市中,有近400座城市缺水,日缺水达1000万 $m^3$ 以上。另据美国经济学家莱斯特·布朗预测,到2030年中国工业用水将从每年520亿 $m^3$ 增加到2690亿 $m^3$ ;我国水利专家预测,2020年我国将缺水300多亿 $m^3$ 。水不仅影响工业企业的发展,成为制约我国发展的主要因素,而且严重影响人民的生活质量和社会的安定。

石化企业供水不足的矛盾日益显现。除长江沿岸的企业供水情况较好外,处在其它地区的企业均存在不同程度的供水不足现象,特别是黄河流域、西北地区、沿海地区和东北地区的企业,正面临严重供水不足问题。如洛阳石化总厂、石家庄炼油厂、沧州炼油厂、济南炼油厂、齐鲁石化公司等企业,只能靠超采地下水维持生产;乌鲁木齐石化厂等西北地区企业因无新的水源,只能维持目前的生产规模,水已经在制约该企业的发展;燕山石化公司、天津石化公司和锦州石化公司等东北地区企业,主要靠远距离输水维持生产;上海金山股份有限公司、镇海炼化公司和茂名石化公司等沿海地区的企业,主要汲取远距离的内陆地区水源维持生产。

### 1.2 水污染问题日趋严重

一方面水资源短缺,另一方面水污染问题严重。工业迅速发展,导致水污染严重。全世

界每年排放工业废水约 4260 亿  $\text{m}^3$ , 使可供人类使用总量 1/3 的淡水资源受到污染。据有关资料, 1995 年有 20% 的人口缺乏安全饮用水。世界卫生组织统计, 每年至少有 1500 万人死于水污染引起的疾病, 沼泽污水滋生的蚊子传播的疟疾, 每年使 10 亿人受害, 死亡达 270 万人。

我国环境污染日益严重已成为人们有目共睹的事实。1995 年全国废水排放量达 365.2 亿  $\text{m}^3$ , 造成全国 700 余条大中河流中的近 1/2 受到污染, 其中 70 余条河水因污染严重而失去使用价值。《中国环境状况公报》介绍, 目前, 78% 的城市河段不适宜作饮用水源, 50% 的城市地下水已受到污染。可以说污染到了触目惊心、非治理不可的程度。

石化企业是用水大户, 也是污水排放大户。1997 年原石化系统加工原油 1.25 亿 t, 消耗新鲜水 13.5 亿  $\text{m}^3$  (其中炼油消耗新鲜水 4.26 亿  $\text{m}^3$ ), 约占全国工业用水总量的 2.78%, 使加工吨油耗水量达到 3.41  $\text{m}^3$ , 废水排放总量为 8.57 亿  $\text{m}^3$ , 占全国工业废水排放总量的 3.85%, 这个比例均高于工业产值所占的比例, 节水和减少污水排放问题十分突出。

### 1.3 生产装置长周期运行

市场竞争的压力, 经济利益的驱动, 企业需要最大限度地挖掘生产装置的潜力, 使其长周期运行。在大多数情况下, 水冷器水侧腐蚀、结垢和粘泥沉积等是制约生产装置长周期运行的主要原因之一。如果水处理效果差, 一般设计使用寿命 8 年以上的碳钢水冷器就可能因腐蚀穿孔只能使用 2 个月, 因结垢和粘泥沉积使换热效果差, 只能使用 2 个月就需要进行停车清洗, 严重影响生产装置的运行。反之, 如果水处理效果好, 生产装置的水侧可以保证装置长周期运行。据 1998 年中石化对美国部分石化装置考察报告, 美国的工业生产装置一般都采用先进的水处理技术, 不但实现了高浓缩倍数运行 (一般 5~6, 少数已实现零排放), 达到节水和减少污水排放的目标, 而且处理效果良好, 使水冷器水侧腐蚀速率控制在 0.075mm/a 以下, 粘附速率控制在 10mg/( $\text{cm}^2 \cdot \text{mon}$ ) 以下。炼油装置一般连续运行 3~4 年, 化工装置连续运行 4~5 年, 乙烯装置最长的连续运行 7.5 年。

中石化系统的生产装置运行周期与国外同行相比, 差距明显。据 1997 年的全国调查, 在 247 个循环水系统中, 运行周期绝大多数在 1.5~2.0 年, 极少数装置实现了 2.5 年, 个别装置实现了 3 年, 其中主要原因之一是水处理效果不够好, 水侧影响装置的长周期运行。如某大型炼油厂 (加工原油 8Mt/a), 因水处理效果差, 水冷器腐蚀严重, 在 1998 年检修时, 一次就更换了全厂 140 余台水冷器中的 110 余台腐蚀严重不能再用的水冷器。再如某乙烯厂, 因水处理效果差, 微生物粘泥大量滋生, 循环水中的生物粘泥最大达到 1560  $\text{mL}/\text{m}^3$  (集团公司允许 4  $\text{mL}/\text{m}^3$  以内), 一方面使水冷器粘泥沉积严重, 影响换热效果, 装置仅运行 5 个月就难以继续运行; 另一方面循环水中生物粘泥堵塞隔栅, 20min 需要清洗一次。不但威胁生产装置的运行, 而且增加了操作和管理难度。又如某化工厂, 因水处理效果差, 微生物粘泥大量滋生, 循环水中的生物粘泥最大达到 280  $\text{mL}/\text{m}^3$ , 一方面造成设备的腐蚀严重, 腐蚀速率最大达到 0.83mm/a; 另一方面循环水中生物粘泥堵塞隔栅, 2h 需要清洗一次, 增加了操作和管理难度。水处理效果不好, 更为重要的是威胁生产装置的安全、高效、长周期运行。

因此, 提高循环水处理技术水平, 搞好循环水处理工作, 对节约水资源, 减少工业废水排放, 保证生产装置长周期运行, 对企业实现可持续发展都具有十分重要的意义。

## 2 循环水处理技术发展趋势

水处理技术自 20 世纪 20 年代开始起步, 40 年代开始发展以来, 随生产和环境要求水处

理工艺和水处理剂得到了迅速发展。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,处理水质更为苛刻,更能适合环保要求,并开始出现无磷配方。

### 2.1 循环水运行最佳化

70 年代以前,水处理的主要目的是满足工业生产需要,对节水和减少污水排放不很重视;70 年代以后,对水处理不但要求处理效果好,能够满足生产装置长周期运行的需要,而且要求节水、减少污水排放,满足环境要求。以目前水处理剂处理钙硬度加总碱之和在 350~900mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)的水质效果最好为基础,对中高硬度碱度的源水经过预处理,将源水钙硬度和总碱度之和控制在 100~150mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)以内,一方面能够将循环水浓缩倍数控制在 5~6 运行,达到节水和减少污水排放的目的,另一方面保证水处理效果,使腐蚀速率  $< 0.075\text{mm/a}$ ,粘附速率  $< 10\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mon})$  确保生产装置水侧连续运行 3~5 年,实现循环水处理最佳运行的综合目标。图 1 是源水钙硬度加总碱度之和与浓缩倍数、耗水量、排污量和处理效果的关系。

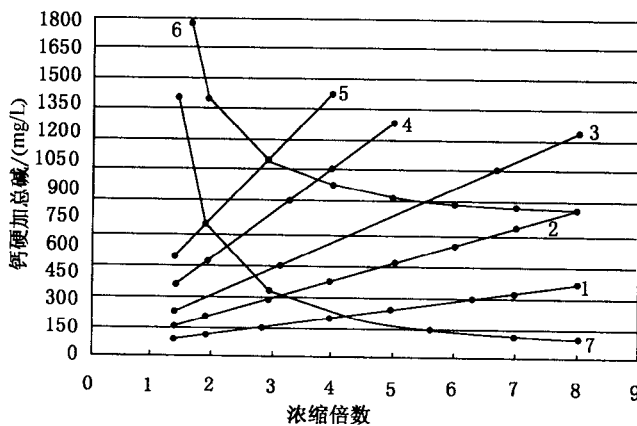


图 1 浓缩倍数与其它参数的关系

- ①—源水钙硬加总碱之和为 50mg/L; ②—源水钙硬加总碱之和为 100mg/L; ③—源水钙硬加总碱之和为 150mg/L; ④—源水钙硬加总碱之和为 250mg/L; ⑤—源水钙硬加总碱之和为 350mg/L;  
⑥—耗水量  $\text{m}^3/\text{h}$ (循环水量  $50000\text{m}^3/\text{h}$ ); ⑦—排污量  $\text{m}^3/\text{h}$ (循环水量  $50000\text{m}^3/\text{h}$ )

### 2.2 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 800~100mg/L 的亚硝酸盐、铬酸盐,到 60~70 年代使用 20~50mg/L 的聚磷酸盐,80~90 年代使用 2~8mg/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、二溴氰乙酰胺等。

### 2.3 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 年代使用毒性较小、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。

### 2.4 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,主要水冷器结垢情况的监测等。

### 2.5 污水资源化

随工业迅猛发展,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。表 1 是美国 1975~2000 年间水资源开发利用概况,表 2 是日本 1965~1995 年间水资源开发利用情况。从表 1 可以看出,美国 2000 年对淡水需求量比 1975 年增加了 138.5%,淡水提出总量却下降了 8.8%,污水排放量下降了 25.4%。从表 2 可以看到日本 1995 年对淡水需求量比 1965 年增加了 201.6%,淡水提出总量却下降了 27.8%。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 年污水回用率高达 72%,日本 1995 年污水回用率 77.2%。表 3 是日本工业的几个主要行业耗水和水回收情况,结果显示石油和化学工业是耗水大户,也是水回收大户,1996 年回收率分别高达 89.5% 和 83.0%。

表 1 美国 1975~2000 年间水资源开发利用概况( $10^8\text{m}^3/\text{d}$ )

项 目 \ 时 间		1975 年	1985 年	2000 年
		淡水使用总量	18.992	28.187
淡水提取总量		13.735	13.493	12.531
污水排放总量		9.259	8.445	6.911
再利用水量	工业循环再利用	5.268	14.644	32.776
	城市废水再利用	0.026	0.079	0.182
平均再利用率/%		28	52	72

表 2 日本 1965~1995 年间水资源开发利用概况( $10^6\text{m}^3/\text{d}$ )

项 目 \ 时 间		1965 年	1975 年	1985 年	1995 年
		淡水使用总量	49.1	131.6	137.3
淡水提取总量		31.3	40.5	24.9	22.6
回收利用总量		17.4	81.4	102.4	114.3
回收利用率/%		24.2	64.9%	74.5%	77.2

表3 日本几个主要行业的耗水和回用水情况 ( $10^3\text{m}^3/\text{d}$ )

时 间 行 业	1965 年		1996 年	
	耗水量	回收率/%	耗水量	回收率/%
化学工业	8354	49.2	8506	83.0
石油、煤	487	39.5	874	89.5
纤维工业	3387	4.9	1786	17.7
纸浆工业	8262	24.4	8491	44.3
钢铁工业	2695	59.9	3744	90.2
电力机械	519	25.8	1586	72.6

### 3 中石化循环冷却水现状

我国水处理自 20 世纪 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, 经过近 20 年的努力, 取得了较好的成绩, 但与先进国家相比, 差距仍然较大。

#### 3.1 主要成绩

石化企业是用水大户, 据 1997 年调查统计, 所属的工业企业有循环水系统 247 个, 凉水塔 1800 余座, 循环水总量  $154.4\text{万 m}^3/\text{h}$ , 保有水量  $87.3\text{万 m}^3$ 。经过近 20 年的努力, 已经有了长足的进步, 取得了可喜的成绩, 主要表现在以下几个方面。

##### 3.1.1 认识高、管理严

集团公司各级领导比较重视水处理工作。为保证和提高集团公司水处理效果, 制订并根据形势需要先后在 1992 年、1997 年两次修订了《中国石化集团公司炼油化工企业工业水管理制度》, 各个企业也建立了相应的管理和考核制度; 建立了“中国石油化工集团公司水处理技术服务中心”和“中国石油化工集团公司常用水处理药剂评定中心”; 各企业初步形成了一支水处理技术和管理队伍, 积累了相当的运行和管理经验, 使水处理效果处在全国的领先行列。

##### 3.1.2 处理效果不断提高

**浓缩倍数不断增加** 从刚开始时直流冷却水到 70 年代后期改用循环水, 80 年代循环水平均浓缩倍数提高到约 1.5, 90 年代提高到 3 左右。表 4 和表 5 分别是石化企业 1997 年各类装置的平均浓缩倍数和 1999 年抽样调查结果。1999 年比 1997 年的浓缩倍数有所提高。

表4 石化企业 1997 年各类装置循环水浓缩倍数情况

项 目 名 称	炼 油	乙 烯	化 工	化 肥	化 纤	发 电
浓缩倍数	2.15	2.99	2.62	3.67	2.52	—
循环水场/座	99	12	71	18	25	22
循环水量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	485359	221213	387486	308046	101644	108047

表5 石化企业 1999 年各类装置循环水浓缩倍数抽样情况

项 目 名 称	炼 油	乙 烯	化 工	化 肥	发 电
浓缩倍数	2.71	3.35	2.42	4.40	2.93
循环水场/座	14	6	2	2	2

**腐蚀和粘附速率不断降低** 随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  $\leq 40\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mon})$ , 1999 年提高到炼油装置腐蚀速率  $\leq 0.10\text{mm/a}$ , 粘附速率  $\leq 20\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mon})$ ; 其它装置腐蚀速率  $\leq 0.075\text{mm/a}$ , 粘附速率  $\leq 15\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mon})$ 。表 6 和表 7 分别是 1997 年现场监测结果和 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 6 石化企业 1997 年现场监测结果

项 目	结 果	循环水/套	所占百分比/%
腐蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	$> 0.125$	3	1.3
	$0.10 \sim 0.125$	123	53.7
	$0.05 \sim 0.10$	27	11.8
	$< 0.05$	3	1.3
	未监测	73	31.9
粘附速率 <sup>①</sup> / $\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{mon})^{-1}$	$30 \sim 40$	85	37.1
	$20 \sim 30$	22	9.6
	$10 \sim 20$	27	11.8
	$< 10$	3	1.3
	未监测	73	31.9

①  $\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{mon})^{-1}$  可简化为  $\text{mcm}$ , 下同。

表 7 石化企业 1999 年各类装置循环水处理效果抽样情况

项 目 \ 名 称	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/ $\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{mon})^{-1}$	13.55	9.74	17.16	15.95	9.10
循环水场/座	14	6	2	2	2

**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。

### 3.1.3 技术进步快

水处理的核心技术——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 PBTCA, 含有膦酸基、羧酸基和羟基的 HPAA, 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、二溴氰乙酰胺、二氧化氯、戊二醛和新鲜季铵盐等。

**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、钨系配方和硅系配方，90 年代的低膦系配方等；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。

### 3.2 主要不足

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，主要表现在以下方面。

#### 3.2.1 重视意识仍然不够强

对水资源短缺、水污染问题的严重性认识还不够。循环水乱排乱补现象仍然存在，工艺水和循环冷却水互串现象仍未得彻底解决；新型、可靠、节水型、低排污、高效的先进技术尚未全面推广，高耗水、多排污、低效果的落后技术和装置仍未完全淘汰和得到改造。在水处理方面的投入远远落后于生产工艺，使水处理成为生产装置长周期运行的瓶颈。

#### 3.2.2 水处理技术水平不高

**水处理效果仍然较差** 从表 6 数据可以看出，53.7% 的循环水系统设备水侧腐蚀速率在 0.1~0.125mm/a 之间，46.7% 的粘附速率在 20~40mg/(cm<sup>2</sup>·mon) 之间，有少数系统的腐蚀速率远远大于集团公司允许的 0.116mm/a，表 8 是某大型炼油厂的监测结果，腐蚀速率达到 0.66mm/a，超出允许的腐蚀速率近 5 倍；表 9 是某化工厂循环水系统的现场监测结果，腐蚀速率达到 0.835mm/a，比允许的腐蚀速率高 6 倍多；还有某乙烯装置循环水系统因处理效果不好，微生物失控，生物粘泥大量滋生，循环水中生物粘泥最大达到 1560mL/m<sup>3</sup>，一方面影响换热器的换热效果，险些因换热效果差造成生产装置连锁停车；另一方面影响循环水运行，循环水吸水口格栅需要 20min 清洗粘泥一次，严重影响生产装置的正常运行。与国外石化企业循环水现场监测腐蚀速率 < 0.075mm/a、粘附速率 < 10mg/(cm<sup>2</sup>·mon) 相比，处理效果差距较大。

表 8 某炼油厂循环水现场监测结果

运行时间	腐蚀速率/mm·a <sup>-1</sup>	粘附速率/mg·(cm <sup>2</sup> ·mon) <sup>-1</sup>
1996.12.25 ~ 1997.3.11(1824h)	0.021	7.71
1997.09.03 ~ 1997.9.24(502h)	0.660	77.51
1997.09.03 ~ 1997.12.24(2686h)	0.134	26.14
1997.12.24 ~ 1998.3.18(2015h)	0.386	47.54

表 9 某化工厂循环水现场监测结果

时 间	试管腐蚀/mm·a <sup>-1</sup>	试片腐蚀/mm·a <sup>-1</sup>	试管粘附/mg·(cm <sup>2</sup> ·mon) <sup>-1</sup>
1997.10	0.137	0.090	8.84
1997.11	0.429	0.074	34.4
1997.12	0.520	0.166	37.5



续表

时 间	试管腐蚀/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	试片腐蚀/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	试管粘附/ $\text{mg}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{mon})^{-1}$
1998.01	0.655	0.179	53.1
1998.02	0.284	0.203	28.4
1998.03	0.529	0.214	38.1
1998.04	0.835	0.381	62.4
1998.05	0.579	0.188	47.2
1998.06	0.464	0.175	39.7
1998.07	0.235	0.145	18.2
1998.08	0.120	0.174	9.53
1998.09	—	0.183	—

**浓缩倍数低** 表4结果表明,除化肥系统的平均浓缩倍数达到3.67外,其它系统的浓缩倍数都在3.0以下,且占多数的炼油系统平均浓缩倍数仅2.15,与先进技术国家的循环水浓缩倍数5~6相比相差甚远。如果中石化的平均浓缩倍数按2.5计,国外平均浓缩倍数按5.5计,在相同条件下,我们的生产装置冷却水比国外多消耗新鲜水67%,多排放污水67%。

**运行周期短** 除上海金山股份公司的乙烯装置、石家庄炼油厂的炼油装置在1999年实现连续3年运行外,其它生产装置的连续运行周期多数在2年,仍有少数装置的连续运行周期只有1.5年,与美国炼油装置连续运行3~4年、化工装置连续运行4~5年、乙烯装置最长连续运行7.5年相比,整体水平差距明显。

**处理工艺较落后** 仍有少数循环水系统采用70年代的聚磷/锌配方加酸处理工艺,操作复杂、管理不方便。对高硬度碱度水质处理,除个别系统采用源水经预处理工艺外,绝大多数系统采用自然运行工艺,处理效果较差,浓缩倍数低。表10和表11是中原某炼油厂处理高硬度碱度水质的三种处理工艺的对比结果。从表10、表11可以看出,对高硬度碱度水质采用不同的处理工艺,得到的结果很不一样,预处理工艺最经济。

表10 中原某炼油厂循环水三种工艺处理耗水情况

项 目	浓缩倍数	蒸发水量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	排污水量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	补水量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
预处理	5.5	132	29	161
加酸	3.2	132	60	192
自然	1.8	132	165	297

表11 中原某炼油厂循环水系统三种工艺处理费用比较

项 目	工艺名称	预 处 理	加 酸	自 然 运 行
水费/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		274	326	474
排污费/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		74	153	421
药剂费/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		18	37	102
软化水费/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		52	0	0
加酸费/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		0	11	0
总计/ $\text{万元}\cdot\text{a}^{-1}$		492	527	997