

## 工艺与设备

# 石油化工废碱液处理技术开发及工业应用

周彤\*, 邓德刚, 秦丽姣

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

**摘要:**介绍了石油化工行业产品精制过程中废碱液处理技术的开发及工业应用情况。针对不同种类废碱液的水质组成和特点,开发了以湿式氧化(WAO)技术为核心的配套处理技术,包括催化汽油精制废碱液“湿式氧化-酸化脱酚-SBR”、乙烯精制废碱液“湿式氧化-酸化中和”、丙烷脱氢制丙烯废碱液“加碱中和-湿式氧化-酸化中和-蒸发除盐”等一系列典型石油石化工业废碱液的处理技术。已建成多套废碱液湿式氧化处理装置,可以完全脱除废碱液的恶臭气味,社会效益和经济效益显著。

**关键词:**废碱液;湿式氧化;技术开发;工业应用

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0187-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.039

## Development and industrial application of treatment technology for spent caustic solution in petroleum and chemical industry

ZHOU Tong\*, DENG De-gang, QIN Li-jiao

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

**Abstract:** This paper describes the development and industrial application of the treatment technology for spent caustic solution in the petroleum and chemical industry. In the light of the complexity of spent caustic solutions from different discharge sources, a series of comprehensive treatment technologies based on wet air oxidation (WAO) are developed, including the WAO and acidification de-phenolization technology for the spent caustic solution from catalytic gasoline refining section, the WAO and acidification neutralization technology for the spent caustic solution from ethylene refining section, the alkalization neutralization-WAO-acidification neutralization-multi-effect evaporation technology for the spent caustic solution from propane dehydrogenation unit. Several industrial WAO facilities have been constructed for spent caustic solution treatment, which can remove the foul odor of the spent caustic solution absolutely and bring about obvious social and economic benefits.

**Key words:** spent caustic solution; wet air oxidation; technological development; industrial application

在石油炼制及以石油馏分油为原料的化工厂,为了达到油品或化工产品的质量标准,在精制过程中常采用碱洗的方法去除其中的硫化物或酸性物质<sup>[1]</sup>。碱洗精制过程中会产生大量含高浓度 COD、硫化物等污染物质的碱性废液<sup>[2]</sup>,处理不当会直接影响石油石化污水处理设施的正常运转和污水处理的合格率<sup>[3]</sup>。因此,废碱液的处理是石油石化企业长期面对的难题。

本研究以石油石化行业排放的废碱液为处理对象,以湿式氧化为核心技术,开发了废碱液处理成套技术,建成并投用了数十套工业应用装置,为企业废碱液处理做出了贡献。

## 1 石油石化工业产品精制废碱液处理技术开发

石油石化行业废碱液具有组成复杂<sup>[4]</sup>、污染物浓度高的特点,常含有硫化钠、硫醇、硫醚和酚等,治

理难度大,常规处理技术(酸化中和、生物法)存在污染物去除率低、易造成二次污染、难以长期稳定达标运行等问题<sup>[5]</sup>,这些制约了湿式氧化技术的应用范围和效果。大连石油化工研究院开发的废碱液湿式氧化处理技术<sup>[6]</sup>的基本工艺见图 1,废碱液依次经过反应器、循环冷却塔后排放。湿式氧化反应器

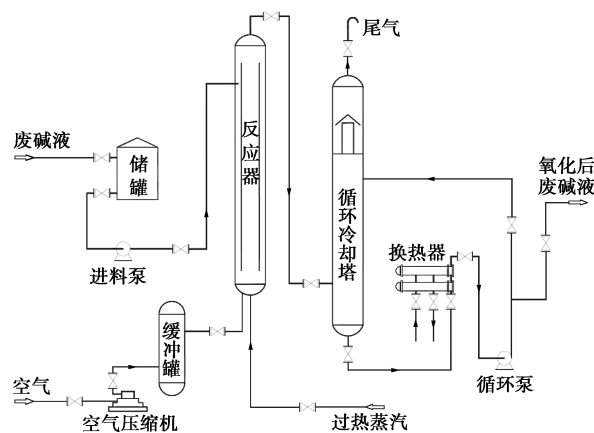


图 1 湿式氧化处理技术工艺流程

收稿日期:2019-02-19;修回日期:2019-04-03

基金项目:中国石化基金项目(HB1310)

作者简介:周彤(1985-),男,硕士,工程师,主要从事石油石化行业产品精制废碱液处理技术的研发工作,通讯联系人,0411-39699160, zhou.tong.fshy@sinopec.com。

采用套筒式内循环鼓泡流反应器,反应器为全混式反应器。在湿式氧化反应器内,废碱液中的  $\text{Na}_2\text{S}$  和有机硫化物被氧化为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 硫化物的去除率可达 99.9%。实际上,石油石化工业废碱液的组成比较复杂,对这些废碱液进行湿式氧化处理的同时,还需要根据不同种类废碱液的特点以及企业的处理要求,开发适宜的预处理和后处理技术,从而形成成套处理工艺。

### 1.1 催化汽油废碱液“湿式氧化-酸化脱酚-间歇式活性污泥法(SBR)”处理技术

催化汽油废碱液的水质特点是数量小、COD 浓度高,含有高浓度硫化钠、酚、有机硫醇、硫醚等恶臭物质<sup>[7]</sup>,常规的酸化处理会排出含有高浓度  $\text{H}_2\text{S}$  的尾气,对这部分尾气需要进行二次处理。

本研究开发了“湿式氧化-酸化脱酚-SBR”处理工艺。催化汽油废碱液经静置沉降除油后依次通过湿式氧化反应器-循环冷却塔-酸化脱酚塔-SBR 单元处理后达标排放。湿式氧化反应器是整个系统的核心单元,控制湿式氧化反应器温度  $150\sim 190^\circ\text{C}$ 、反应压力 2.5 MPa 的条件下, $\text{Na}_2\text{S}$  和有机硫化物氧化为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,同时尽量少或不破坏废碱液中的酚,控制酸化脱酚塔的 pH 为 2~4,酸化脱酚后的催化汽油废碱液经中和和稀释后进行生化处理,控制 SBR 反应池进料 pH 为 6~9。该工艺处理催化汽油废碱液解决了以往酸化处理技术排放  $\text{H}_2\text{S}$  废气对大气的污染问题,同时回收了粗酚,解决了废碱液的脱臭和脱酚后酸性水的处理问题。

### 1.2 乙烯废碱液“湿式氧化-酸化中和”处理技术

乙烯精制装置产生的废碱液含有高浓度的  $\text{Na}_2\text{S}$ ,使废碱液散发出难闻的恶臭气味,治理难度大<sup>[8]</sup>,且  $\text{Na}_2\text{S}$  是乙烯废碱液 COD 浓度的主要贡献者。目前,国内乙烯废碱液的处理几乎全部使用国外引进技术,装置一次性投资大,维修、维护费用一直居高不下。

通过对乙烯裂解气碱洗工艺和废碱液水质特点的研究,制定了以湿式氧化技术为核心的工艺路线和工艺参数,并对反应器结构进行了进一步优化,开发出了具有自主知识产权的乙烯废碱液处理工艺。

该工艺在实现废碱液脱臭的同时,还使废碱液的可生物降解性得到了大幅改善。湿式氧化单元处理后的废碱液经过中和调节 pH 后,可以直接排入污水处理场进行进一步的生物处理。

### 1.3 丙烷脱氢制丙烯废碱液“加碱中和-湿式氧化-酸化中和-蒸发除盐”处理技术

近几年,国内引进了多套 UOP 公司的丙烷脱氢

制丙烯工艺,该工艺在丙烯碱洗精制过程中排放了含高浓度  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{NaHS}$  的碱性废液,国内并未有针对此类废碱液的处理方法。

本研究开发了“加碱中和-湿式氧化-酸化中和-蒸发除盐”处理工艺。向废碱液中加入高浓度氢氧化钠溶液,废碱液中的硫化钠转化为硫化钠,同时使溶液中有一定浓度的氢氧化钠过剩量,保证后续的湿式氧化反应在碱性条件下进行,防止设备腐蚀。氧化后废碱液经硫酸中和至 pH 为 6~9 后,进入多效蒸发单元,整个工艺实现了废碱液的零排放。

## 2 工业应用

### 2.1 催化汽油废碱液“湿式氧化-酸化脱酚-SBR”处理

2000 年,首套“废碱液湿式氧化-SBR”处理装置建成投用,2005 年,首套“湿式氧化-酸化脱酚-SBR”处理装置投用。到 2018 年末,针对炼油行业废碱液的处理,共建成并投用 20 余套以湿式氧化技术为核心的工业化装置。表 1~表 3 列出了国内某大型炼油企业催化汽油废碱液处理装置的处理效果。

表 1 湿式氧化对废碱液处理效果

序号	$\text{S}^{2-}$			COD		
	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%
1	10683	1.5	99.99	310242	121625	60.8
2	10871	1.7	99.98	310952	139933	55.0
3	10823	2.1	99.98	313882	135115	57.0
4	10294	1.9	99.98	298643	135797	54.5

表 2 酸化脱酚对氧化后废碱液处理效果

序号	酚			COD		
	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%
1	40030	3750	90.6	123351	27483	77.7
2	39820	3690	90.7	115839	25832	77.7
3	41350	3870	90.6	129493	24301	81.2
4	40820	3720	90.9	122107	23988	80.4

表 3 SBR 对脱酚后废碱液处理效果

序号	COD			酚		
	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%
1	2467	232	90.6	368	3.0	99.2
2	2382	217	90.9	353	4.5	98.7
3	2324	189	91.9	367	3.1	99.2
4	2298	202	91.2	359	2.5	99.3

注:COD 和酚的进水浓度为经稀释后浓度。

废碱液经该组合工艺处理后,出水 COD 小于 250 mg/L,出水硫化物( $S^{2-}$ )浓度小于 1.0 mg/L,酚浓度小于为 5 mg/L,各处理单元运行稳定,完全脱除废碱渣的恶臭气味,经济效益和环境效益显著。

## 2.2 乙烯废碱液“湿式氧化-酸化中和”处理

2015年,作为国内某大型石油化工企业“碧水蓝天”项目的一部分,乙烯废碱液湿式氧化处理项目正式启动,2016年3月装置开工运行,乙烯废碱液处理装置处理效果见表4、表5。

表4 湿式氧化对废碱液处理效果

序号	$S^{2-}$			COD		
	进水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	出水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	去除 率/%	进水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	出水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	去除 率/%
1	28050	0.38	99.99	53530	3464	93.5
2	36900	0.99	99.98	45900	3010	93.4
3	32482	1.04	99.98	69274	2490	96.4
4	35300	0.98	99.99	68430	2440	96.4
5	28261	0.25	99.99	54346	3109	94.3
6	34020	0.64	99.99	64320	2550	96.0

表5 循环冷却塔顶尾气数据

序号	硫化氢/( $mg \cdot m^{-3}$ )	非甲烷总烃/( $mg \cdot m^{-3}$ )
1	未检出	26.7
2	未检出	34.6
3	未检出	34.7

注:尾气中硫化氢分析方法为亚甲基蓝分光光度法,检出限为 0.003  $mg/m^3$ 。

经本装置处理后,出水硫化物( $S^{2-}$ )浓度小于 1.0 mg/L,COD 去除率大于 93%,完全脱除废碱液的恶臭气味,经中和调节 pH 至 6~9 后可直接进入厂内污水处理厂进一步处理。装置氧化尾气中的硫化氢和非甲烷总烃浓度均满足国家和地方的排放标准。该套装置的成功应用实现了乙烯废碱液处理技术和装置的国产化,为企业清洁生产提供了技术保障<sup>[9]</sup>,可以替代大规模国外引进技术,节省大量的装置一次性投资费用。

## 2.3 丙烷脱氢制丙烯废碱液“加碱中和-湿式氧化-酸化中和-蒸发除盐”处理

国内某石化企业丙烷脱氢废碱液湿式氧化处理工业化装置的处理效果见表6、表7。经本装置处理后,废碱液出水硫化物( $S^{2-}$ )浓度小于 1.0 mg/L,COD 去除率大于 99%,完全脱除废碱液的恶臭气味,经中和调 pH 至 6~9 后,进入多效蒸发单元进一步处理,实现了此类废碱液的零排放,装置尾气满足国家和地方的排放要求。自 2013 年以来,本装置已成功应用于 4 家丙烯生产企业的废碱液处理上,装置运行稳定,均达到设计要求。

表6 湿式氧化对废碱液处理效果

序号	$S^{2-}$			COD		
	进水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	出水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	去除 率/%	进水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	出水浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	去除 率/%
1	37200	0.80	99.99	74400	119	99.8
2	36980	0.50	99.98	72530	182	99.7
3	35298	0.24	99.98	69400	110	99.8
4	35432	0.18	99.99	70320	95	99.9
5	45400	0.10	99.99	90800	112	99.9
6	43920	0.21	99.99	89200	113	99.9

表7 循环冷却塔顶尾气数据

序号	硫化氢/( $mg \cdot m^{-3}$ )	非甲烷总烃/( $mg \cdot m^{-3}$ )
1	未检出	13.4
2	未检出	12.5
3	未检出	15.6

注:尾气中硫化氢分析方法为亚甲基蓝分光光度法,检出限为 0.003  $mg/m^3$ 。

## 3 结论

(1)本研究针对石油石化工业产品精制废碱液的处理,开发了催化汽油精制废碱液“湿式氧化-酸化脱酚-SBR”、乙烯精制废碱液“湿式氧化-加酸中和”、丙烷脱氢制丙烯废碱液“加碱中和-湿式氧化-酸化中和-蒸发除盐”等一系列废碱液处理技术。

(2)已建成的废碱液湿式氧化处理工业应用装置,均满足设计要求,可以完全脱除废碱液的恶臭气味,经后续处理后可直接送入厂内污水处理厂或实现废碱液的零排放。

(3)采用以湿式氧化技术为核心的组合工艺处理石油石化废碱液工业化装置已建成并投用 32 套,可替代国外同类技术,经济效益和社会效益显著。

## 参考文献

- [1] 卢功姿,阎鸿炳.油品精制中碱渣处理技术和建议[J].当代石油石化,1993,(7):10-14.
- [2] 秦丽姣,邓德刚,周彤.炼油废碱渣处理方案的探讨[J].当代化工,2014,43(8):1464-1467.
- [3] 韩建华.炼油厂含硫碱渣处理工艺[J].石油化工环境保护,2000,(1):34-41.
- [4] 杨青松.汽油碱洗精制废碱液中酚的回收与萃余液的生物处理[D].上海:华东理工大学,2013.
- [5] 邓德刚,李瑞宾,秦丽姣,等.碱渣废水处理工艺概述与选择优化[J].2017,2(3):39-43.
- [6] 韩建华,林大泉,许谦,等.石油炼制工业油品精制废碱液的处理方法:CN,98121081[P].2000-06-21.
- [7] 邓德刚,韩建华.碱渣缓和湿式氧化处理工艺的工业应用[J].油气田环境保护,2007,17(3):5-8.
- [8] 叶佩青,朱越平,殷旭东.乙烯废碱液处理及综合利用研究与进展[J].广东化工,2016,18(43):104-105.
- [9] 朱峰,邓德刚.废碱渣可进行综合环保治理[N].中国石化报,2016-05-03.■