# 乙烯裂解废碱液零排放技术路线研究

宋健健*
(中国石化工程建设有限公司,北京 100101)

**摘要**:介绍了高盐废水零排放的常用处理工艺,并针对某石化企业实际的设计案例,研究针对乙烯废碱液节能、环保的零排放处理工艺,通过相图和溶解度曲线研究,提出了采用冷冻结晶作为核心工艺对乙烯废碱液进行零排放的工艺流程,并总结了该处理工艺的实用性和先进性。

**关键词**:乙烯废碱液;零排放;冷冻结晶;溶解度曲线
**中图分类号**:X52 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)06-0227-04
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.041

## Research on zero discharge treatment route for spent alkali liquid from ethylene cracking

*SONG Jian-jian**
(Sinopec Engineering Incorporation, Beijing 100101, China)

**Abstract**: This paper introduces common treatment processes for zero discharge of high salinity wastewater. In view of the actual design case of a certain petrochemical enterprise, an energy-saving and environmentally friendly zero discharge treatment process for spent alkali solution from ethylene cracking is studied. Through studying phase diagrams and solubility curves, a zero discharge process with freezing crystallization as core technology is proposed for treatment of spent alkali solution from ethylene cracking, and its practicability and progressiveness are summarized.

**Key words**: spent alkali liquid from ethylene cracking; zero discharge; freezing crystallization; solubility curve

乙烯是生产各种重要有机化工产品的基础,乙烯的生产技术、规模和产量标志着一个国家石油化学工业的发展水平。在乙烯生产中,产生的废碱液具有盐含量高、有机污染物复杂的特点,处理难度大。目前,湿式空气氧化(WAO)因具有高效、去除效率高等优点,是最普遍的乙烯废碱液处理方法。乙烯废碱液经 WAO 处理,去除了大部分的硫化物之后,一般排向污水处理场进行后续的生化处理,并最终外排。但由于废碱液盐含量较高,目前传统的乙烯废碱液达标处理后外排模式已经很难满足部分地区绿色企业发展需求中对外排污水盐含量以及回用率的要求。因此,乙烯废碱液经 WAO 处理后再进行零排放的工艺技术开发与探索将成为石化企业绿色低碳发展的重要路径之一,主要意义如下。

(1)满足环保和低碳发展的政策需求

《中国石化 2021—2023 年环保提升方案》提出,要打造绿色低碳循环发展的产业体系,到 2023 年长江、黄河流域企业污水回用率达到 60%以上,有条件的企业达到 80%以上;同时指出,以满足废水低成本处理和资源化为目标,开发可用于污水处理场新建或改造的高效集约型反应器技术,传统污水处理场与自然水体过渡区的水质净化技术,开展高盐废水资源化高效利用等环保技术攻关与应用。可见,高盐废水的资源化利用已成为行业技术发展的方向和目标。

(2)提高污水处理场污水回用率的手段

乙烯废碱液经处理后盐含量依然较高,几万~几十万 mg/L,组成主要为硫酸钠、碳酸钠。根据炼化企业污水处理场盐平衡核算,乙烯废碱液的盐含量约占污水处理场盐含量总负荷的 60%;按目前炼化企业常规污水回用路线,污水回用率为 60%~70%。以 100 万~150 万 t 级乙烯配套污水处理场为例,废碱液零排放后污水回用率由 65%~70%提升至约 80%,外排水量可由 400~450 t/h 降低至 260~350 t/h。

如果乙烯废碱液零排放成功实施后,可推广至催化裂化、硫磺回收烟气脱硫废水等以硫酸根为优势离子的废水排放中,消减盐含量负荷占污水盐含量总负荷 65%~70%。

(3)解决标准制约下污水外排的出路问题

以某石化项目乙烯装置的废碱液处理和排放为例,该项目所处园区要求项目外排污水盐含量≤6 000 mg/L。按照传统乙烯废碱液外排路线,该项目乙烯废液经 WAO 处理后排至项目配套的污水

**收稿日期**:2022-06-26;**修回日期**:2023-04-03
**基金项目**:中国石油化工股份有限公司技术开发课题(321141)
**作者简介**:宋健健(1981-),女,硕士,高级工程师,研究方向为污水处理设计和工艺研究,通讯联系人,songjianjian@sei.com.cn。

处理场,污水处理场接纳乙烯废碱液后外排污水中盐含量将达到 17 000 mg/L,无法满足当地园区的排放标准;经项目整体盐平衡计算,该项目乙烯废碱液必须进行脱盐处理,经核算,乙烯废碱液脱盐处理后可使外排污水盐含量降低至 6 000 mg/L 以下,可以满足污水外排标准的排放要求。

## 1 高盐废水零排放的主要工艺

目前,对于高盐废水零排放,常见的处理工艺有膜技术、蒸发技术、冷冻结晶技术等。

### 1.1 膜处理技术

膜技术在我国水处理行业的应用十分广泛,主要利用具有特殊性质的膜材料对废水中的某些物质进行选择性透过的能力,具体到处理高盐废水,最常用的膜技术有反渗透和电渗析[1-2]。

反渗透技术是目前脱盐处理最常用的膜分离技术之一,在污水资源化处理及海水淡化处理等领域得到广泛应用。由于膜分离过程会截留有机物或微生物,因此,各类被截留物质会在膜表面造成无机污染、有机污染或生物污染,导致膜元件的透盐率上升、渗透量下降、膜压降上升及膜通量衰减等问题,从而影响反渗透膜组件的正常运行;同时,反渗透技术在进行脱盐处理和污水资源化处理过程中,浓水侧排放的浓缩后的高盐高 COD 污水的处理难度更大,这也是制约反渗透在脱盐处理工艺中应用的因素。

电渗析是另一种处理高盐废水的膜技术。电渗析的推动力为电位差,将阴离子交换膜和阳离子交换膜交替排列在两电极之间,用特定的隔板将其分开,通电后在电极两端产生电压差,废水中的带电离子定向移动,通过离子交换膜具有的选择透过性,在系统内将废水分为淡化水部分和浓缩水部分。电渗析膜分离法具有能耗低、操作简便及适应性较强等优势,也能够对废水中的有价值物质进行回收,但对于高盐废水处理的最大难点在于膜的污染问题,后期将直接导致膜的产水量降低、生产效率下降、产水水质恶化等,从而造成膜的寿命下降。因此,膜的易污染性等成为了制约电渗析技术在高盐废水处理中推广应用的主要问题。

### 1.2 蒸发技术

含有不挥发性溶质(如盐类)的溶液在沸腾条件下受热,使部分溶剂汽化为蒸汽的工艺技术为蒸发工艺,通过将水分蒸发,将溶液提浓至饱和状态,再进行结晶联合操作从而析出废水中的高盐物质。目前在高盐废水处理中应用较为广泛的蒸发技术有多效蒸发(MED)、机械式蒸汽再压缩技术(MVR)、膜蒸馏技术(MD)、多级闪蒸技术(MSF)等。其中,MED 和 MVR 被认为是目前较为高效的 2 种蒸发技术,在海水淡化和工业废水处理上已经有了较为成功的应用[3-4]。常用的蒸发器种类有外循环蒸发器、强制循环蒸发器、降膜式蒸发器等。

(1)多效蒸发技术

多效蒸发技术的原理是,高盐废水通过换热器与系统的热媒换热提温后,首先进入第一效蒸发器内,高盐废水在蒸发器换热管内与新蒸汽进行换热,蒸汽冷凝潜热使得高盐废水升温并发生相变汽化,产生的二次蒸汽作为加热蒸汽引入到另一效蒸发器内,同时,多效蒸发系统的最末效配置抽真空设施,保证后一效的压力均较前一效有所较低,进而高盐废水的沸点较前一效蒸发器内低,系统整体实现了二次蒸汽在加热利用的有效推动力;在第一效内被浓缩了的废水继续作为待蒸发液进入第二效蒸发器内,最终的浓缩液在最末效的蒸发器排放出。这样重复利用热能,显著地降低了能耗和蒸汽消耗。

(2)机械蒸汽再压缩技术

机械蒸汽再压缩技术是指对蒸发过程中产生的二次蒸汽进行绝热压缩增加其热焓,然后再全部回收利用,即二次蒸汽经过蒸汽压缩机压缩成过热蒸汽,再转化为温度较高的饱和蒸汽作为加热热源,使得蒸汽的潜热得到充分利用,保证系统的热工效率得到大幅度提高,从而节约能源。但是机械蒸汽再压缩技术需要在负压下进行,所以对设备系统的密封性要求比较高,换热面积较大,同时压缩机等设备投资较高,电耗也较大,整体运行的经济指标不佳。

(3)冷冻结晶技术

溶液结晶是指晶体从溶液中析出的过程。溶液析晶的基本条件是溶液的过饱和。冷冻结晶技术是将溶液冷却降温,形成过饱和状态从而析出晶体的过程,结晶过程基本不去除溶剂。该法适用于溶解度随温度降低而显著降低的物系。冷却降温方法包括自然冷却、间壁换热冷却和直接接触冷却等[5-6]。

自然冷却法是将溶液放置开放的结晶釜中,通过自然冷却的方式降温析出晶体。此法所需设备及

操作都较简单,但自然冷却降温的时间缓慢,设备所占空间大,生产能力低;同时,产品纯度较低,粒度分布不均,容易发生结块现象,因此在大规模化工生产中不宜采用此法,适用于对纯度和粒度均无严格要求的工况。

间壁换热冷却法是目前制药和化工过程中应用广泛的结晶方法,包括内循环式和外循环式釜式冷却结晶,冷量由夹套或外冷器传递。此法较其他几种结晶方法能耗较低,因传热系数低,允许采用的温差小,因此常用于产品产量小的场合。但该法也有一定的局限性,在冷却换热面上容易形成晶疤或晶垢,这样将使冷却效果降低,而要定期清除晶垢。

直接接触冷却法是通过冷却介质与热结晶母液的直接混合而进行冷冻结晶。常用的冷却介质包括与溶液不相溶的空气、碳氢化合物,与溶液直接接触进行冷却降温。它克服了间壁换热冷却法的缺点,对设备要求低,具有节能、操作简便等优点,但是,需要注意的是冷却介质不能对结晶产品产生污染,或者容易与结晶产品进行分离。

综合来看,处理高盐废水技术中,膜分离技术会有膜污染的问题;蒸发技术有投资成本高、运行过程中存在结垢而影响传热性能导致效率降低、能耗增大的问题;冷却结晶具有腐蚀小、安全性高、成本低、可资源化利用的优点。目前在工业应用中,通常将蒸发与结晶工艺进行串联操作,即通过蒸发获得溶液的过饱和度,再进行冷却后析出晶体,从而实现高盐废水的零排放。

## 2　乙烯废碱液零排放处理工艺的确定

乙烯废碱液零排放处理技术主要组成包括乙烯废碱液湿式处理工艺、乙烯废碱液脱盐工艺和对应的配套系统设计。

### 2.1　乙烯废碱液湿式处理工艺

乙烯废碱液来自乙烯裂解气的碱洗过程,含有 NaOH、$Na_2CO_3$、$Na_2S$ 等无机物以及高浓度的有机物。由于废碱液成分复杂,含高浓度 COD 和硫化物且生物降解性差,采用湿式空气氧化工艺(WAO)对废碱液进行处理后才能进行后续处理。

WAO 工艺是在一定的温度和压力下,以空气或纯氧为氧化剂,将废碱液中的无机硫化物在液相下氧化成硫酸盐;同时,废碱液中的烃及酚类化合物按湿式燃烧原理氧化分解为易生物降解的低分子质量羟酸。经过 WAO 处理后,废碱液出水中硫化物 <1 mg/L,COD 降低至 1 500~2 000 mg/L,盐含量为质量分数 15%~18%。

### 2.2　乙烯废碱液除盐工艺

根据乙烯废碱液的典型水质以及脱硫反应,乙烯废碱液经湿式氧化后的离子浓度由高至低依次为硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠,含有少量氯化钠。本文中探索并开发一种适用于 WAO 处理后乙烯废碱液的零排放技术路线,技术路线包括预处理单元、蒸发浓缩单元、冷冻结晶单元以及配套的混盐结晶单元、重结晶单元以及一体化换冷单元,如图 1 所示。

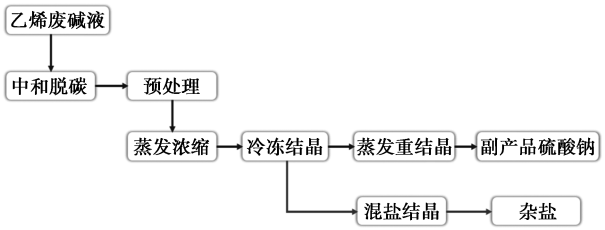



图 1　乙烯废碱液零排放技术路线

图 2 为传统乙烯废碱液经 WAO 处理后排放技术路线与新型零排放路线的对比图。可以看出,新型路线不仅实现了降低盐含量、解决零排放问题,还可以回收硫酸钠,是一种可资源化利用的环保手段。

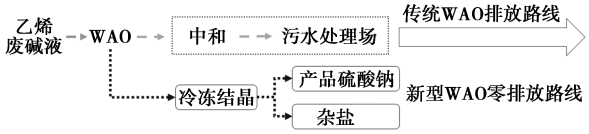
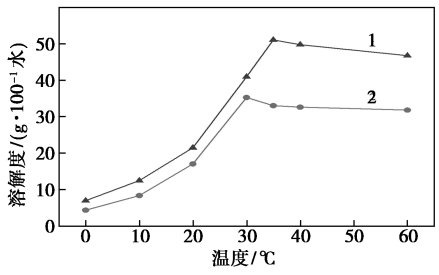



图 2　传统 WAO 外排技术路线与零排放路线的对比

(1)预处理单元

针对废碱液组分进行全水质分析,污染因子主要包括悬浮物、COD、干扰性离子。预处理单元的目的即去除废碱液中的悬浮物、干扰性离子等无机污染物;根据相图和溶解度曲线分析,由图 3 可知,0~



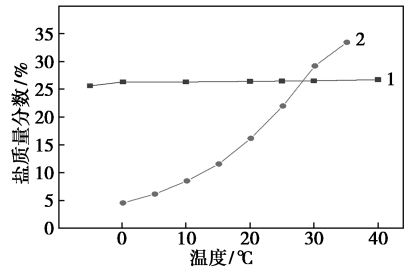

1—$Na_2CO_3$;2—$Na_2SO_4$

图 3　碳酸钠与硫酸钠溶解度低温区间对比

60℃内碳酸钠与硫酸钠溶解度趋势具有一致性,结晶温度区间基本重叠,利用结晶或沉淀的方法很难将水中的碳酸钠和硫酸钠分离[7],因此,碳酸钠是结晶硫酸钠固体的干扰性离子,需在预处理阶段去除,通过二级加酸工艺进行脱碳,将废碱液从 pH = 12 精准控制至 pH = 3,TIC 以 $CO_2$ 形式从系统中吹脱后,硫酸钠成为该体系中的优势离子,再继续进行冷冻结晶。

(2)蒸发浓缩-冷冻结晶单元

由图 4 可知,由于氯化钠、硫酸钠在低温区溶解度曲线具有显著差异,硫酸钠随温度降低溶解度降低,氯化钠随温度降低略有升高,因此,在 30℃以下通过对废碱液降温操作获取一定的过冷度作为结晶的推动力,操作温度介于溶液的超溶解度与溶解度曲线之间,保证结晶过程处于介稳区,直接对溶液进行冷冻结晶可以得到十水硫酸钠;冷冻法中溶剂基本不变,因此,大部分 COD、氯化钠等污染物分配至母液侧。




1—NaCl;2—$Na_2SO_4$

图 4 氯化钠与硫酸钠溶解度低温区间对比图

由于废碱液中 $SO_4^{2-}$ 浓度为 100~110 g/L,在冷冻结晶前,先将 $SO_4^{2-}$ 浓缩至接近饱和状态,这样可以在冷冻结晶过程中最大化地回收溶液中过饱和的十水硫酸钠晶体,减少冷冻结晶中产生的母液量,避免母液中的硫酸钠带入混盐蒸发结晶单元,有效降低冷冻结晶的规模和系统整体的蒸汽消耗、冷量消耗,从而降低系统的运行成本。由图 5 所示,蒸发浓缩过程即系统点由 M 至 L 的迁移过程,溶液的

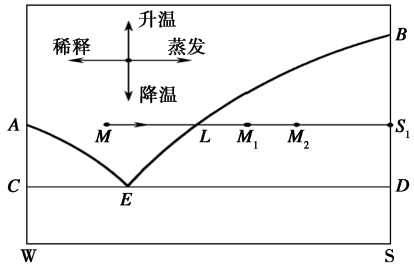



图 5 蒸发系统点示意图

含盐量得到浓缩,盐含量增高但无盐析出,系统点的运动方向即液相点的运动方向。此时相数为 1,自由度为 1,并保证系统点不再继续向固相移动。

通过这样 2 个阶段的处理,将硫酸钠浓缩后与氯化钠进行分离。因此,乙烯废碱液零排放可采取的工艺路线恰如图 1 所示。本文中简要介绍一种乙烯废碱液高盐废水经 WAO 处理后的零排放处理工艺路线,该方案以冷冻结晶技术为核心,实现了碳酸钠与硫酸钠的分离、硫酸钠的回收、母液与产品侧 COD 的再分配以及高浓度盐含量的脱除。

## 3 结论

本项目的技术路线具有以下的特点。

(1)预处理工艺流程短,由于冷冻法溶剂基本不去除,乙烯废碱液的 COD 在预处理中无需进行长流程的深度处理,可以实现 COD 在母液侧和产品侧的再分配,保证了产品的纯度,无需进行传统煤化工零排放项目中复杂的预处理。

(2)乙烯废碱液先通过酸化脱碳去除碳酸钠,再通过蒸发浓缩提升盐的饱和度之后,进行冷冻结晶可以回收废碱液中的十水硝。

(3)冷冻结晶十水硝进一步经过重结晶得到不带结晶水的副产品硫酸钠。冷冻结晶母液干燥产生杂盐,可以实现以冷冻结晶工艺为核心的乙烯废碱液的零排放工艺流程。

## 参考文献

[1] 刘启明,田清华,马建华,等.含盐废水电渗析膜分离处理工艺研究[J].生态环境学报,2012,21(9):1604-1607.

[2] 赵瑞华,凌开成,张永奇.电渗析废水处理技术[J].太原理工大学学报,2000,31(6):721-724.

[3] Mounir H S,Feidt M,Vasse C.Thermoeconomic study of a system for pollutant concentration with mechanical vapour compression[J].Applied Thermal Engineering,2005,(25):473-484.

[4] 刘德亮.机械蒸汽再压缩蒸发结晶系统性能研究[D].杭州:浙江工业大学,2013.

[5] Jian C H,Thomas J S,Michael B M.Heat transfer and pressure drop in plate heat exchanger refrigerant evaporators[J].International Journal of Refrigeration,2012,(35):325-335.

[6] Abdulnasser A M,Nafey A S,Fat H E S.Thermoeconomic analysis of some existing desalination processes[J].Desalination,2007,(205):354-373.

[7] 蔡兴旺.环己酮废碱提取碳酸钠和硫酸钠的工艺研究[D].武汉:武汉科技大学,2017.■