

# 石油化工废碱液处理技术进展

谢文玉<sup>1</sup>, 钟理<sup>2</sup>, 任伟<sup>1,2</sup>

(1. 茂名学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**介绍了国内外石油化工废碱液主要处理技术与应用进展, 指出了湿式空气氧化法是一种成熟的处理方法, 而生物处理法是一种高效、低成本的方法, 应用前景广阔。

**关键词:**废碱液; 石油化工; 处理技术; 进展

**中图分类号:** TQ09

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)06-0028-04

## Technological advances in treatment of alkaline wastewater from petrochemical industry

XIE Wen-yu<sup>1</sup>, ZHONG Li<sup>2</sup>, REN Wei<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Maoming University, Maoming 525000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The main treatment technologies for the alkaline wastewater from petrochemical industry and their application domestically and overseas are introduced. Wet air oxidation is a successful treatment technology, while the biological treatment is an efficient, low cost process with a good application foreground for the treatment of the alkaline wastewater.

**Key words:** alkaline wastewater; petrochemical industry; treatment technology; progress

在石油化工生产过程中, 常采用 NaOH 溶液吸收 H<sub>2</sub>S、碱洗油品和裂解气, 产生了含有大量污染物的废碱液。该废水的特点是生化需氧量(COD)高达数万至数十万 mg/L, 同时含有高浓度的硫化物、酚类、石油类等有毒有害污染物, 其 pH 在 12 以上。由于含有硫化物和硫醇等无机和有机硫化物, 因而废碱液具有难闻的恶臭气味。废碱液具有强碱性, 且含有较高浓度的硫化物和有机物, 若不经适当的预处理, 高浓度的废碱液进入污水生化处理系统后, 会抑制微生物的生长繁殖, 严重时可使微生物大量死亡, 从而影响污水处理场的正常运行和总排废水的达标排放。因此, 废碱液的治理一直是困扰我国炼油厂和乙烯厂水污染治理的一个核心问题。随着高硫原油加工量的增加和乙烯装置规模的不断增大, 废碱液的排放量也随之增加, 对废碱液的治理问题引起了研究人员的重视。本文简要介绍目前国内外石油化工废碱液主要处理技术及应用进展。

碱洗精制和乙烯裂解气中 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 等酸性气体的碱洗脱除, 从而产生了含有大量污染物的碱性废液。该废液污染物的主要组成是含恶臭有毒的硫化物(Na<sub>2</sub>S、硫醇、硫酚和硫醚等)、酚类、环烷酸类的钠盐、油类、杂环芳烃和反应残余的游离氢氧化钠等。其污染物的种类和浓度因加工原油的种类及加工过程不同有很大差异。其来源与分类见表 1。

表 1 石油化工废碱液的来源和分类<sup>[1]</sup>

分类	主要成分	来源
含无机硫废碱液	Na <sub>2</sub> S、NaHS、NaOH	催化裂化、加氢精制、 乙烯生产
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S、H <sub>2</sub> S、NH <sub>4</sub> OH	催化裂化、加氢精制、 焦化
含环烷酸钠废碱液	RCOONa、NaOH	直馏柴油、润滑油、碱洗精制
含无机-有机硫废碱液	RSH、RSNa、Na <sub>2</sub> S、 NaHS、NaOH	含硫原油与凝析油加工
含有机硫废碱液	RSH、RSNa、NaOH	

## 1 废碱液的来源、组成及危害

石油化工废碱液主要来自石油炼制过程中油品

石油化工废碱液中含有大量的碱性污染物和高浓度的硫化物、酚类等污染物质, 其主要危害是碱性

收稿日期: 2009-02-12

基金项目: 广东省科技计划项目(2005A40201002), 茂名学院科研基金

作者简介: 谢文玉(1970-), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境工程专业教学和科研工作, gdmxwy@163.com。

污染物、硫化物和酚类污染物对环境和生物体造成的严重影响,具有强烈的恶臭和较大的毒性,如未经处理直接排放会严重污染水体<sup>[2]</sup>,若直接排往污水处理厂将导致污水处理厂的生化系统无法正常运行<sup>[3]</sup>。另外由于废碱液中含有硫化物和硫醇等而具有强烈的恶臭气味,对大气也会造成严重污染。

## 2 废碱液处理技术进展

### 2.1 中和法

中和法是指向废碱液中投加酸性物质,将废水的 pH 调至要求的范围。废碱液主要采用无机酸(常用硫酸)和酸性气体(CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S)中和,产生的 H<sub>2</sub>S 气体送入火炬燃烧,经中和处理后的废碱液限流排入污水处理场,再经污水处理场处理后达标排放。用硫酸中和存在着严重的腐蚀问题。由于废碱液中的组成波动较大,给硫酸加入量的控制带来困难。酸不是过量,就是不够,从而使得设备和管线常处于酸碱的交替腐蚀状态<sup>[4]</sup>。CO<sub>2</sub> 中和是在废碱液处理塔内通入 CO<sub>2</sub> 气体,气液逆流接触发生反应,溶液中的硫化钠被转化成碳酸钠和碳酸氢钠后从塔底排放,反应过程中放出的 H<sub>2</sub>S 气体从塔顶引出,送入火炬燃烧,生成的 SO<sub>2</sub> 排入大气<sup>[5]</sup>。以上 2 种中和处理法都存在把火炬燃烧生成的 SO<sub>2</sub> 直接排入大气,从而造成严重的大气污染问题,且中和处理后的废碱液排入污水处理场,对污水处理场造成严重冲击,影响污水处理场的正常运行和总排废水的达标排放。

### 2.2 焚烧法

焚烧法是在高温(≤950℃)和常压下使硫化物氧化生成硫酸盐,有机碳氢化合物生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, NaOH 转化成 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 硫酸盐和碳酸盐仍溶解在处理过的废液中。焚烧是一种可靠的氧化处理法,操作简单,可满足达标排放要求。缺点是能耗大,操作成本高,其投资成本与简单的湿式氧化装置相仿。且烧嘴因聚合物生成造成结垢致使废碱喷射器/雾

化器堵塞仍是一个有待解决的问题。另外,燃料价格对选择现有的焚烧工艺具有很大影响。因此,焚烧法在燃料便宜的地方可以选择使用<sup>[6]</sup>。

### 2.3 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法(Wet Air Oxidation,简称 WAO)是在高温(150~350℃)和高压(0.5~20.0 MPa)条件下,以空气中的氧气为氧化剂,在液相中将有机污染物氧化为 CO<sub>2</sub> 和水等无机物或小分子有机物的化学过程。

WAO 是一种有效的处理高浓度、有毒有害、生物难降解废水的高级氧化技术。由于 WAO 工艺最初是由美国的 Zimmermann 在 1944 年研究提出的,故也称为齐默尔曼法<sup>[7]</sup>。20 世纪 70 年代以来,WAO 在国外发展很快,该方法的优点是没有尾气造成的大气污染问题,但由于该法需要在较高压力和较高温度条件下运行,对设备的要求较高,投资较大,能耗较高,因此国内应用较少。国内从 20 世纪 80 年代才开始进行 WAO 的研究,在含硫废水处理过程中,WAO 法能将废水中的硫成分充分氧化成无机硫酸根,有效地脱除了臭味。对于难生化处理的高浓度有机废水,经 WAO 处理后,废水中 BOD/COD 值显著提高,可作为生化处理的预处理过程<sup>[8-9]</sup>。

WAO 由于其处理污染物的高效性和彻底性,成为石油化工废碱液处理的典型技术。WAO 处理废碱液的工艺原理是:在高温和高压条件下通过一系列氧化和水解反应,将废碱液中无机硫化物和硫醇氧化成硫酸盐,其反应进行与温度有重要的关系:当温度为 150~175℃时,硫化物可完全氧化为硫酸盐,同时酚也基本上氧化,但高分子质量酚的氧化反应速度慢,取代酚的氧化则要求 >175℃高温。当烃类质量浓度为 100~500 mg/L 时,完全氧化的温度为 200℃;而当质量浓度高于 1 000 mg/L 时,温度需超过 240℃,此外,液态烃的氧化程度还取决于其化学结构<sup>[10]</sup>。

(上接第 27 页)

- [24] Uragami T, Yamada H, Miyata T. Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly (alkylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology[J]. J Membr Sci, 2001, 187(1/2): 255 - 269.
- [25] Nagase Y, Ando T, Yun C M. Syntheses of siloxane-grafted aromatic polymers and the application to pervaporation membrane[J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67(11): 1252 - 1263.
- [26] 蒋晓钧,陈观文. PTMSP 及其共聚物膜对有机液/水体系的 PV 分离[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 15 - 20.

- [27] Izak P, Ruth W, Fei Z F, *et al.* Selective removal of acetone and butanol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation[J]. Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands), 2008, 139(2): 318 - 321.
- [28] Yu J, Li H, Liu H Z. Recovery of acetic acid over water by pervaporation with a combination of hydrophobic ionic liquids[J]. Chemical Engineering Communications, 2006, 193(11): 1422 - 1430.
- [29] Izak P, Schwarz K, Ruth W, *et al.* Increased productivity of Clostridium acetobutylicum fermentation of acetone, butanol, and ethanol by pervaporation through supported ionic liquid membrane[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 78(4): 597 - 602. ■

WAO 的典型工艺代表有: Zimpro 法(高压湿式空气氧化法, 美国 Zimpro 公司)、NPC 法(中压湿式空气氧化法, 日本石化公司)、LOPROX 法(低压催化湿式氧化工艺, 德国 Bayer 公司)。美国 Zimpro 法技术最为成熟, 应用最广。它的操作条件是高温、高压 ( $> 260\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $> 10\text{ MPa}$ ), 对有机物和硫化物处理效率高, 反应时间短。但其对反应器要求十分苛刻(耐高温、高压和腐蚀)和投资成本大, 从而限制了其推广应用。日本石化公司以处理废碱液中的硫化物而不是氧化烃类有机物为处理目标而开发的 NPC 法(温度和压力约  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $3\text{ MPa}$ ), 因为不考虑烃类等污染物的处理, 降低了运行的压力和温度, 从而降低了对设备材质的要求, 并通过有效利用反应热降低了运行成本, 对硫化物的去除效果理想, 其处理装置的工程造价仅为 Zimpro 装置的  $1/4$ <sup>[10]</sup>。德国 Bayer 公司在 1990 年开发出了低压催化湿式氧化(LOPROX)工艺, 采用纯氧曝气, 在  $0.5\sim 2.0\text{ MPa}$ 、低于  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下, 用于石油化工行业的有毒有害废液预处理, 可以改善废水的可生化性, 对反应器材质的要求不高, 工程投资较为经济合理。抚顺石油化工研究院对 WAO 法进行了深入研究, 开发出了低温湿式氧化工艺——缓和湿式氧化, 并成功地应用于国内石油化工废碱液处理<sup>[4, 11-12]</sup>。它是一种中压式 WAO 法, 其反应温度为  $150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $2.3\sim 2.7\text{ MPa}$ 。该方法是利用空气中的氧在较低的温度和压力下, 将废碱液中的硫化物氧化为硫代硫酸盐、亚硫酸盐或硫酸盐, 脱除废碱液的臭味, 但对酚类等有机物几乎没有降解, 因此处理后的废碱液仍需处理, 且投资和运行成本仍较大。

## 2.4 生物处理法

生物处理法是通过微生物的新陈代谢作用, 使废水中的有机物等污染物被微生物降解并转化为无害物质的过程。它是目前应用普遍的废水处理技术, 而且经济实用。

石油化工废碱液是一种含有高浓度的硫化物和酚类等污染物的有机废水。由于高浓度的硫化物和酚类污染物对废水常规生化处理系统微生物有毒害作用, 造成常规生化处理难度大。因此必须采用适宜工艺对其进行预处理, 以消除硫化物和酚类污染物对常规微生物的抑制作用。但是硫化物和酚类污染物是一种可生化降解的污染物, 这些污染物都具备较强的生物氧化性, 可以在特定的条件下培养驯化大量高效专用降解菌, 如硫细菌和噬酚菌, 使硫化物和酚类污染物的去除可以在常温、常压下通过简单的生物处理方式达到降解<sup>[13]</sup>。目前, 生物脱硫和

生物降酚工艺在国内外有相关的研究报道。生物脱硫工艺主要用于含高浓度硫酸盐有机废水<sup>[14]</sup>、含硫废水<sup>[15-17]</sup>和含  $\text{H}_2\text{S}$  废气<sup>[18-19]</sup>、油品脱硫<sup>[20]</sup>等处理。钟华文等<sup>[21]</sup>采用上流式曝气生物滤池对炼油厂含酚汽提废水进行预处理工业试验, 在进水酚质量浓度为  $95\sim 200\text{ mg/L}$  时, 经曝气生物滤池处理后, 出水酚质量浓度低于  $9.0\text{ mg/L}$ , 酚降解率  $> 90\%$ , 完全可以消除它对污水处理场的冲击。

曝气生物滤池是 20 世纪 80 年代在欧美发展起来的一种新型污水处理技术, 它将生物处理和过滤 2 种处理过程(即生物降解去除有机物、氨氮等, 过滤去除悬浮物)合并在同一单元中完成<sup>[22-23]</sup>, 兼有活性污泥法和生物膜法两者的优点。与活性污泥法相比, 曝气生物滤池工艺具有较高的生物量、高的生物活性、占地面积小(约为活性污泥法占地面积的  $1/3$ )和无需设置二沉池等优点<sup>[24]</sup>, 因此该工艺具有负荷大、处理效率高、出水水质好、占地面积小、运行成本低等特点, 是废水生物处理工艺的理想选择。

笔者所在课题组对曝气生物滤池工艺的曝气方式进行了改进, 开发了新型循环曝气生物滤池工艺, 解决了曝气生物滤池工艺布水布气不均匀、堵塞和运行周期短等问题, 并将该工艺用于高浓度炼油废碱液(碱水和碱渣)中试和工业试验研究, 取得了良好的试验效果<sup>[25-28]</sup>。采用新型的两级循环曝气生物滤池工艺, 对中和后的炼油废碱水进行了生物预处理试验。当污水处理量为  $0.5\sim 0.6\text{ m}^3/\text{h}$ 、pH 为  $6.5\sim 8.0$ 、进水 COD 质量浓度  $< 2\ 000\text{ mg/L}$ 、硫化物质量浓度  $< 500\text{ mg/L}$ 、挥发酚质量浓度  $< 400\text{ mg/L}$  时, 炼油废碱水经两级生物处理后, COD、硫化物和挥发酚平均去除率分别达到  $75.4\%$ 、 $98.9\%$  和  $85.1\%$ <sup>[27]</sup>。并将该工艺用于经 10 倍左右稀释(由于碱渣中盐度和污染物浓度较高, 对微生物活性有影响)中和后的高浓度碱渣废水生物预处理工业试验, 在进水 COD 质量浓度  $< 9\ 000\text{ mg/L}$ 、硫化物质量浓度  $< 3\ 500\text{ mg/L}$ 、挥发酚质量浓度  $< 200\text{ mg/L}$  时, 炼油碱渣废水经两级生物反应器处理后, COD、硫化物和挥发酚平均去除率分别达到  $89.3\%$ 、 $99.8\%$  和  $93.6\%$ <sup>[28]</sup>, 达到了高效预处理的目。曝气生物滤池对废碱液的处理是在常温、常压下进行, 且生物处理方法成本低、操作安全, 该方法为石油化工废碱液的治理提供了一种新的工艺选择。

## 3 废碱液处理技术比较

石油化工废碱液主要处理技术作用原理、优点和缺点等比较见表 2。

表2 石油化工废碱液处理技术比较

方法	作用原理	优点	缺点
中和法	酸碱中和,常采用硫酸和CO <sub>2</sub> 中和,产生的H <sub>2</sub> S气体送火炬燃烧,中和后的废水限流排入污水处理场处理后排放	操作简单,成本较低	水质波动大,加酸量难控制;存在酸碱腐蚀问题;对污水处理场运行造成严重冲击
焚烧法	高温(≤950℃)和常压下焚烧,硫化物氧化生成硫酸盐,有机物生成CO <sub>2</sub> 和H <sub>2</sub> O,NaOH转化成Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	操作简单,且可满足达标排放要求	能耗大,操作成本高,可产生二次污染
湿式空气氧化法	在高温(150~350℃)和高压(0.5~20.0 MPa)下,以空气中的氧气为氧化剂,在液相中将硫化物和有机物氧化为硫酸盐、CO <sub>2</sub> 、水或小分子有机物的化学过程	处理效率高,氧化彻底,无二次污染问题	对设备的要求较高(耐高温、高压和防腐),投资较大,能耗较大
生物处理法	微生物新陈代谢作用,将硫化物和酚类等污染物转化为无害物质的过程	操作简单,常温常压,投资少,成本低	无法保证一次性达标,且盐度和污染物浓度对微生物有影响

#### 4 结语

石油化工生产过程产生的废碱液,由于其污染物浓度高、危害大,必须进行预处理,以保证污水处理厂的正常运行和最终处理出水达到国家规定的排放标准,达到治理污染、保护环境的目的。对于石油化工废碱液的处理,要针对实际情况选择不同的处理技术。焚烧法和湿式空气氧化法具有处理效率高,氧化彻底等优点,已得到广泛应用。生物处理法是一种新型的废碱液处理方法,具有操作安全、成本低等优点,有广阔的应用前景,越来越引起研究人员的重视。

#### 参考文献

- [1] 王国远,唐晓东,高久生. 炼油废碱液的综合利用研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(4): 209-211.
- [2] 高英. 处理废碱液中硫化物和有机物的方法研究[J]. 化学工程师, 2001, 87(6): 49-50.
- [3] 何志祥,宋远清. 湿式空气氧化法处理废碱液运行调试[J]. 石油化工环境保护, 2004, 27(2): 48-51.
- [4] 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): 34-39.
- [5] 杜静. 炼油厂碱渣废水的处理研究[J]. 石油化工环境保护, 1996(4): 30-35.
- [6] 吕玉臣,洪传辉. 废碱液工业化处理技术评价[J]. 广东化工, 1997(5): 66-68.
- [7] Zimmermann F J. New waste disposal process[J]. Chem Eng, 1958, 56: 117-120.
- [8] Kacar Y, Alpay E, Ceylan V K. Pretreatment of afyon alcaloide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)[J]. Wat Res, 2003, 37(1): 170-176.
- [9] 王玲. 低温低压湿式氧化法处理含硫废水[J]. 医药工程设计, 1999(5): 30-32.
- [10] 王诚信. 废碱液湿式空气氧化处理的现状与进展[J]. 石油化工环境保护, 1995(1): 29-32.
- [11] 郭宏山. 炼油及乙烯装置废碱液湿式氧化处理工艺的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(10): 39-43.
- [12] 蔡红梅. 低温湿式空气氧化法处理废碱液的研究[J]. 化工环保, 2002, 22(1): 1-6.
- [13] 谢文玉,谭国强,钟理. 炼油碱渣处理技术研究与应用进展[J]. 现代化工, 2007, 27(6): 10-14.
- [14] Buisman C J, Letting A G. Sulfide from anaerobic waste treatment effluent of a papermill[J]. Wat Res, 1990, 24(3): 313-319.
- [15] Buisman C J, Geraats B G, Ljspeert P. Optimization of sulfur production in a biotechnological sulfide-removing reactor[J]. Biotech Bioeng, 1990, 35: 50-56.
- [16] Buisman C J. Kinetics of chemical and biological sulfide oxidation in aqueous solutions[J]. Wat Res, 1990, 24(5): 667-671.
- [17] Buisman C J. Biotechnological sulfide removal from effluent[J]. Wat Sci Tech, 1991, 24(3/4): 347-356.
- [18] Millero F J. Oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength[J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(5): 439-443.
- [19] Dezhm P. Digester gas H<sub>2</sub>S control using iron salts[J]. JWPCF, 1998, 60(4): 514-517.
- [20] 韩金玉,吴懿琳,李毅. 生物脱硫技术的应用研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1072-1075.
- [21] 钟华文,廖艳,谢文玉,等. 炼油厂汽提废水预处理工业试验[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(12): 53-55.
- [22] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533-536.
- [23] 崔福义,张兵,唐利. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 1-7.
- [24] Moore R, Quarmby J, Stephenson T. The effects of media size on the performance of biological aerated filters[J]. Wat Res, 2001, 35(10): 2514-2522.
- [25] 陈建军,钟理. 炼油厂碱水生化预处理研究[J]. 化工科技, 2006, 14(1): 30-34.
- [26] 陈建军,钟理. 炼油碱渣生物氧化预处理工业化试验研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 49-52.
- [27] 谢文玉,钟理,陈建军,等. 隔离曝气生物滤池预处理炼油废碱水[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 484-490.
- [28] 谢文玉,钟理,陈建军,等. 用循环曝气生物滤池工艺处理炼油碱渣废水[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 214-220. ■