

# 乙烯废碱液处理技术研究进展

马克存<sup>1</sup>, 李小军<sup>2</sup>, 王 湛<sup>3</sup>

(1. 中国石油大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714; 2. 中国石油大庆石化总厂化工厂, 黑龙江 大庆 163714; 3. 中国石油大庆石化公司炼油厂, 黑龙江 大庆 163711)

**摘要:**对乙烯废碱液综合治理过程中油类物质(包括悬浮物)的去除、剩余碱的综合处置及硫化物的处理等几个方面的研究进展进行了综述,指出乙烯废碱液的再生回用是其治理的发展趋势,针对乙烯废碱液的脱硫、脱碳再生技术存在的问题提出了解决方案。

**关键词:**乙烯废碱液; 脱硫; 脱碳; 再生

**中图分类号:** TQ221.211

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2007)09-0022-04

## Research advances in treatment of spent caustic of ethylene cracking

MA Ke-cun<sup>1</sup>, LI Xiao-jun<sup>2</sup>, WANG Zhan<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Daqing Petrochemical Company, PetroChina, Daqing 163714, China;

2. The Chemical Plant of Daqing Petrochemical Complex, PetroChina, Daqing 163714, China;

3. The Refinery of Daqing Petrochemical Company, PetroChina, Daqing 163711, China)

**Abstract:** The research progress in several technologies for the comprehensive treatment of spent caustic of ethylene cracking, including the removal of oil, the treatment of left alkali and sulfide, is summarized. The development trend of the treatment of the spent caustic of ethylene cracking is presented that the spent caustic can be regenerated and the regenerated caustic can be circulated for alkali wash. Meanwhile, the countermeasures are put forward to solve the problems with the technologies for the regeneration of spent caustic of ethylene cracking in desulfurization and decarbonization.

**Key words:** spent caustic of ethylene cracking; desulfurization; decarbonization; regeneration

在乙烯生产过程中,目前普遍采用碱洗法脱除裂解气中的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等酸性气体。在碱洗过程中,一方面由于反应消耗 NaOH(与酸性气体发生反应),另一方面由于水洗段水和塔内仪表冲洗水的稀释,使碱洗塔循环碱液中的有效碱(主要指 NaOH)浓度不断降低。为保持碱洗液的反应活性,需要不断从强碱段补充新鲜碱,同时从弱碱段排出废碱,这样就产生了废碱液。废碱液中除含有剩余的 NaOH 外,还含有在碱洗过程中生成的 Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等无机盐。另一方面,由于在碱洗过程中裂解气中重组分的冷凝和双烯烃类、醛类物质的聚合,使大量的有机物进入废碱液中<sup>[1]</sup>。因此,乙烯废碱液的综合治理需要解决油类物质(包括悬浮物)的去除、剩余 NaOH 的综合处置及硫化物的处理等几个方面的问题,其中关键是废碱液的脱硫。

## 1 乙烯废碱液除油技术

油类在废碱液中以浮油、分散油、乳化油和溶解油等形式存在。浮油是乙烯废碱液中油类物质的主

体,其含量随碱洗塔操作条件(主要是温度)的改变而有很大的变化。以中国石油大庆石化公司的废碱液为例,其浮油质量分数在 1%~30% 的范围内波动。浮油在碱液静置一段时间(几个小时)后能自动浮上液面,因此较容易从废碱液中去除。废碱液中溶解油的质量浓度一般在 20 mg/L 以下,考虑到溶解油的物理性质非常稳定,而且其含量很低,不会影响乙烯废碱液的进一步处理或综合利用,因此,一般都不把溶解油作为除油对象。分散油和乳化油在废碱液中的质量浓度一般为 100~300 mg/L,这些油比较稳定,而且可能进一步发生聚合,影响后续的处理过程。因此,去除分散油和乳化油是乙烯废碱液除油工作的重点。

我国早期引进的乙烯装置普遍采用裂解汽油(或加氢汽油)萃取和平板式隔油池(PPI)或波纹斜板式隔油池(TPI)机械除油结合对乙烯裂解废碱液进行除油,可同时除掉废碱液中的全部浮油、大部分分散油和乳化油,是一条简单可靠的工艺<sup>[2]</sup>。经过处理后的废碱液可以采用湿式氧化法等方法进行处

理,但是该工艺的缺点是会散发大量恶臭气味,对周围空气污染严重。

国外有人采用液液萃取-蒸汽汽提的方法对乙烯废碱液进行除油,该方法利用经加氢处理的富含芳烃的溶剂作萃取剂,在多级逆流萃取塔中进行多级萃取,将废碱液中的低聚物和单体去除,用蒸汽间接汽提多级逆流萃取塔的萃余液,将溶解的少量烃类溶剂汽提出来。经过该方法处理后,废碱液中的油质量浓度低于 10 mg/L。该工艺处理效果好,能够在密闭状态下操作,不会对大气造成污染<sup>[3]</sup>。此外,采用负载型固体絮凝剂,碱液质量浓度为 3~12 g/mL,在 20~60℃下搅拌 20 min,然后利用高速离心机分离出絮状物<sup>[4]</sup>。经处理后,废碱液中油质量浓度可降到 1 mg/L 以下。

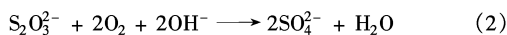
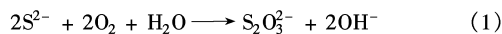
## 2 乙烯废碱液脱硫技术

脱硫是乙烯废碱液治理的关键,脱硫效果的好坏将直接影响乙烯废碱液后续治理或综合利用的成败。因此,对乙烯废碱液的治理基本是以硫化物为重点。从 20 世纪 80 年代我国兴建的一批 13 万 t/a 的乙烯装置开始至 90 年代末,国内各乙烯装置先后采用过硫酸酸化-汽提法、CO<sub>2</sub> 中和法以及 H<sub>2</sub>S 中和法等方法处理乙烯废碱液,但是由于这些方法在运行过程中暴露出大量缺点,随着人们环保意识的不断提高和环保技术的发展,这些方法基本上已被淘汰,逐渐为其他方法所取代<sup>[5]</sup>。目前,氧化法和再生法处理乙烯废碱液的脱硫技术成为广大科研工作者的研究热点。

### 2.1 氧化法<sup>[6-11]</sup>

#### 2.1.1 空气氧化法

该法是将空气和蒸汽同时吹入废碱液中,在空气氧化脱硫塔中进行氧化反应,主要反应如下:

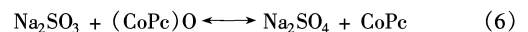
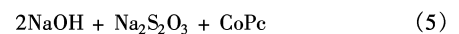
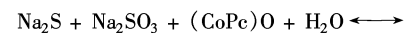
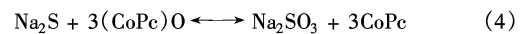


空气氧化法又可分为普通空气氧化法和催化空气氧化法。普通空气氧化法是向废碱液中注入空气,当反应温度大于 90℃、接触时间为 3 h 以上时,大约有 90% 的 S<sup>2-</sup> 被转化为 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。催化空气氧化法是在向废碱液中鼓入空气的同时投入某种催化剂,在催化剂的作用下,S<sup>2-</sup> 被转化成为 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

英国专利曾报道了以 Mn<sup>2+</sup> 作催化剂用空气氧化废碱液的方法,在加入 50~100 mg/L MnCl<sub>2</sub> 催化剂的废碱液中通入理论量 3~10 倍的空气,常温下

反应 1~15 h,可使废碱液中硫化物含量降低 90% 以上。

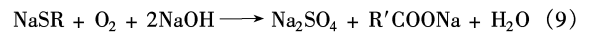
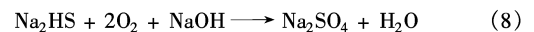
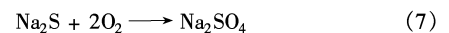
经过长期研究,人们发现一些过渡金属的酞菁化合物对硫化反应都有一定的催化活性。Hoffman 等人以酞菁钴-4-磺酸钠为催化剂对含硫碱液中硫化物的氧化进行了试验研究,其氧化过程为:



吉林化学工业公司曾开发以酞菁钴为催化剂的方法处理乙烯废碱液,并实现了工业化。在碱液中 Na<sub>2</sub>S 质量浓度为 3~5 g/L,酞菁钴的加入量为 3~5 mg/L,在常温下反应 15 h,可使硫化物的去除率达到 99%。

#### 2.1.2 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法是在高温(150~320℃)和高压(2 068~20 684 kPa)条件下,通过一系列氧化和水解反应将废碱液中的硫化物和硫醇氧化成硫酸盐,其反应如下:



上述反应的进行与温度有重要的相关性:当温度为 150~175℃时,硫化物可完全氧化为硫酸盐。与此同时,高分子质量酚的氧化反应较慢,取代酚的氧化则要求温度大于 175℃;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,烃类的氧化程度还取决于其化学结构。显然,湿式空气氧化过程中废碱液的化学需氧量(COD)去除率取决于硫化物、硫醇、烃和酚类的氧化程度。因此,出水 COD 浓度是温度和停留时间的函数。通常,湿式空气氧化法的停留时间为 1~4 h。

此外,近年来国外在湿式空气氧化法的基础上开发出催化湿式空气氧化技术,该法是在反应的同时加入催化剂,从而降低反应温度和压力,减少了设备投资及处理费用。在国内,该项技术目前处于研究开发阶段。

总之,湿式空气氧化法对设备材质、控制仪表等方面的要求较高,投资也较大,操作成本较高,所以在国内没有得到很好的推广。

### 2.1.3 氯气氧化法

该法主要是利用氯气氧化废碱中的硫化物等还原物质,使之转化为单质硫,然后用加压浮选法分离游离的硫磺。该法消耗大量的氯气,成本也较高,且工艺复杂,所以也难以推广。

### 2.1.4 超临界氧化法

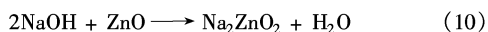
该法是一种新兴的高效废物处理方法。水在临界点(374℃, 22.05 MPa)以上时表现出很多独特的性质,如对有机物的高溶解性和对盐类的低溶解性,各种气体均能与水完全混溶,尤其是氧与水的混溶,使得该法具有不使用催化剂,在均相条件下反应速度快、处理效率高和过程封闭性好等诸多优点。清华大学向波涛等曾利用此工艺对含硫废液进行了实验研究,取得了较好的效果。但该法处理成本高,设备投资大。

## 2.2 氧化物沉淀再生法

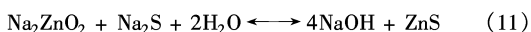
脱硫技术是以脱除乙烯废碱液中的无机硫化物为目标,以固体金属氧化物如 ZnO、CuO 等将硫化钠转化成氢氧化钠并将硫离子以金属硫化物沉淀的形式去除。

### 2.2.1 ZnO 沉淀法

张述庸<sup>[12]</sup>用 ZnO 沉淀法再生乙烯废碱液。在碱性条件下,固体 ZnO 首先发生以下反应:



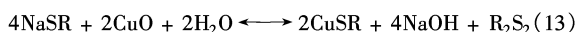
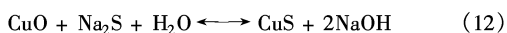
锌酸钠的溶解度比氧化锌大得多,锌酸钠溶解后,与硫化钠发生下列反应:



生成的 ZnS 可以通过焙烧还原成 ZnO,实现循环使用。当废碱液中硫化钠质量浓度在 100 ~ 200 g/L、硫化钠与氧化锌的化学计量比为 1:1、反应温度为 80℃、反应时间为 1 h 时,硫化钠的转化率可达 95%。

### 2.2.2 CuO 沉淀法

唐晓东等<sup>[13]</sup>用 CuO 沉淀法再生废碱液,反应式如下:



反应生成的沉淀通过焙烧生成 CuO,可以重复使用。在 CuO 与 Na<sub>2</sub>S 摩尔比为 1.56:1、反应温度为 20 ~ 30℃、反应时间为 30 min 的条件下,总硫化物的转化率为 95% 左右。

虽然采用沉淀法处理乙烯废碱液的脱硫率较高,但是脱硫并不彻底,硫化物最低质量浓度仍较高,达到 70 mg/L,甚至不能够直接中和去污水处理

场进行进一步处理。脱硫剂金属氧化物的循环利用都是采用将金属硫化物沉淀进行高温焙烧再生的方法实现的,此种方法会产生二氧化硫,会形成对大气的二次污染,仍然需要后续处理装置。且工艺流程较长,投资也将会很高。

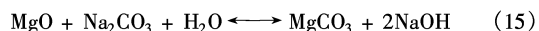
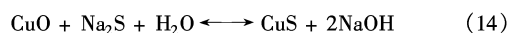
## 3 乙烯废碱液的脱硫、脱碳联合再生技术

该方法是采用过渡金属氧化物沉淀法脱硫和苛化法脱碳,可以将乙烯废碱液中的 Na<sub>2</sub>S 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 再生为 NaOH,从而使乙烯废碱液得到再生回用,实现污染物的资源化。

苛化法是以乙烯废碱液中的无机碳酸盐为处理对象,采用苛化剂将无机碳酸盐转化氢氧化钠,并将碳酸根以沉淀的形式除去,使乙烯废碱液能够得到再生回用,目前主要有氧化铜、氧化镁沉淀法和金属氧化物沉淀法和苛化法。

### 3.1 氧化铜、氧化镁沉淀法

河北工业大学<sup>[4]</sup>采用氧化铜、氧化镁沉淀法分别在 30 ~ 90℃ 和 40 ~ 90℃ 的条件下将硫化钠、碳酸钠再生为氢氧化钠,反应式如下:



他们将再生后的碱液返回乙烯裂解碱洗塔循环利用,反应生成的 CuS、MgCO<sub>3</sub> 沉淀均带有异味,采用真空焙烧将 CuS 制成商品出售,将 MgCO<sub>3</sub> 沉淀直接出售。此法将乙烯废碱液进行了彻底处理,使乙烯废碱液得到了完全再生。但是对于所选取的沉淀剂价格昂贵,得到的沉淀质量不好,作为商品出售价值不高。

### 3.2 金属氧化物沉淀法和苛化法

吴林美等<sup>[14]</sup>采用过渡金属氧化物沉淀法和苛化法顺次将乙烯裂解废碱液中的 Na<sub>2</sub>S 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 再生为 NaOH,目标是将再生后的碱液回用于裂解气碱洗系统。实验证明,采用上述方法,废碱液中 Na<sub>2</sub>S 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 转化成 NaOH 的转化率分别达到 95% 和 85% 以上,再生碱的苛化率(NaOH 占碱液中所有提供碱度物质的比率)能够达到 90% 以上;同时也对再生碱液循环使用的可行性进行了考察:完全再生碱液的腐蚀率小于 0.056 mm/a,属于允许范围内;完全再生碱液吸收二氧化碳前后,Ca<sup>2+</sup> 离子浓度变化不大,结垢趋势不明显;再生碱液发泡高度、消泡时间分别为 2.6 cm 和 2.0 s,比碱洗塔中碱段和弱碱段碱液的发泡能力小得多,都在允许范围之内;同时废碱液循环再生实验结果发现,吸收速率与新

鲜碱液十分相近, 表明了其吸收性能可以满足裂解气碱洗的需要。

该方法对乙烯废碱液的再生效果非常好, 对乙烯废碱液的治理研究工作也做得非常全面, 证明了乙烯废碱液的再生回用是完全可行的。对苛化沉淀物采用高温煅烧的方法再生为苛化剂循环使用<sup>[15]</sup>, 但是没有谈到金属氧化物的具体种类以及脱离沉淀物处理方法。

#### 4 结语与建议

乙烯废碱液的治理是一项系统工程, 首先应从清洁生产角度出发, 尽可能在源头降低废碱液的产量以及废碱液中污染物的含量; 另一方面, 尽可能地实现污染物的资源化。

乙烯废碱液的再生回用技术是乙烯废碱液治理技术的发展趋势, 采用该方法不但可以彻底解决乙烯废碱液的治理难题, 而且可以节省大量的裂解气碱洗用碱以及后续处理的中和用酸和废碱液的生化处理装置, 从而节省了大量的生产运行成本, 具有广泛的推广和应用前景。

与其他处理方法相比, 乙烯废碱液的脱硫、脱碳再生技术是一种新技术, 技术仍然不够完善, 需要解决的问题是废碱液脱硫再生过程产生的金属硫化物沉淀的处置。针对这一问题, 笔者有以下建议: 第一, 将纯度极高的金属硫化物沉淀作为精矿外卖; 第二, 委托金属冶炼厂将其再加工为金属氧化物循环利用; 第三, 采用湿法冶金技术将金属硫化物沉淀转化为金属硫酸盐并制成产品出售。

#### 参考文献

- [1] 王松汉, 何细藕. 乙烯工业与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [2] 杜龙弟. 乙烯废碱液综合治理技术探讨[J]. 石油化工环境保护, 2001(3): 28-31.
- [3] 吕玉臣. 废碱液工业化处理技术评价[J]. 广东化工, 1997(3): 66-68.
- [4] 河北工业大学. 一种乙烯碱洗废液再生处理工艺: 中国, 1789162A[P]. 2005-06-21.
- [5] 于然旺, 董明会. 乙烯装置废碱液处理的现状与展望[J]. 乙烯工业, 2004, 16(2): 54-57.
- [6] 曹志钦. 石油化工废碱液在造纸厂的应用[J]. 油气田环境保护, 1999, 9(1): 31-34.
- [7] 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, 1992(1): 25, 29-32.
- [8] Tamas Merichem Company. Process and apparatus for oxidizing industrial spent caustic and effecting gas-liquid mass transfer and separation: US, 5354482[P]. 1994-10-11.
- [9] 张武平, 袁萍. 乙烯脱硫废碱液的综合治理[J]. 辽宁化工, 1998, 27(5): 259-261.
- [10] 赵彦永. 废碱液处理[J]. 石油化工环境保护, 1997(1): 30-33.
- [11] 向波涛, 王涛, 沈忠耀. 硫代双乙醇的超临界水热分解过程[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2002, 42(5): 603-606, 614.
- [12] 张述庸. 废碱的综合利用[J]. 石油化工环境保护, 1992(1): 40-44.
- [13] 唐晓东, 杨世琰. 含有机硫废碱液的综合利用[J]. 化工环保, 1999, 19(5): 294-297.
- [14] 吴林美, 杜龙弟, 李向富, 等. 乙烯废碱液再生回用的可行性研究[J]. 现代化工, 2006, 26(增2): 350-352, 360.
- [15] 杜龙弟, 赵智武, 荣国海, 等. 乙烯废碱液的苛化法再生工艺研究[J]. 乙烯工业, 2004, 16(4): 29-33. ■

#### 法国塑料生产企业将参加 2007 年 10 月在德国杜塞尔多夫举办的 K 2007 展览会

法国 50 余家企业与欧洲塑料行业和塑料谷集群区、塑料行业竞争力中心(Pôle de compétitivité Plastipolis)合作, 在法国国际企业发展局的主持之下, 参加 2007 年 10 月 24—31 日在德国杜塞尔多夫举办的 K 2007 展览会。

法国塑料行业的竞争力之所以很强, 是因为行业结构性好, 与其他行业相比, 塑料行业的增值比例更大, 在与低成本国家的竞争当中, 也能够向客户提供很好的服务。参加此次法国企业国际发展局组织的展览团的, 有一些水平极高的行业, 比如包装(尤其是瓶塞和瓶塞外包装)、汽车和飞机的技术部件等等。除此之外, 法国展览团还将展示法国塑料行业各个企业多种多样的专业技能。

2006 年法国在这一领域的营业额接近 300 亿欧元, 有着很多显著的优势。在欧洲的塑料业当中, 德国排名第

一, 法国紧随其后; 在这一行业有 3 800 多家企业, 大约 15.6 万名员工。出口为 70 亿欧元, 增长 8%; 进口为 90 亿欧元, 增长 7.2%。

与法国展览团合作的塑料行业竞争力中心(Plastipolis)占法国这一行业业务的 1/3。这是法国唯一的一个塑料行业竞争力中心, 组合了本行业的各个领域, 共有 20 个研发中心, 15 个培训中心, 120 多家企业。塑料行业竞争力中心目前正在发展与法国、欧洲和国际上其他企业集群的网络关系和合作。

竞争力中心是法国工业政策中的一个新的措施。这些中心的规模足以具有国际影响, 强调创新和研发, 有助于加强法国经济的竞争力。

详细介绍请浏览 [www.firmafrance.com/K2007](http://www.firmafrance.com/K2007)。(邹晓文)