



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103771607 B

(45) 授权公告日 2016.03.30

(21) 申请号 201210404037.1

(22) 申请日 2012.10.23

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 赵磊 刘忠生 王新 王有华

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C10G 19/08(2006.01)

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/00(2006.01)

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/50(2006.01)

C07C 37/68(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101239758 A,2008.08.13,

CN 102452696 A,2012.05.16,

GB 797996 A,1958.07.09,

CN 102424498 A,2012.04.25,

CN 102249441 A,2011.11.23,

CN 101428892 A,2009.05.13,

CN 101172739 A,2008.05.07,

才庆玲.用二氧化硫法处理炼油厂碱渣.《石
油化工安全环保技术》.2007,第23卷(第02
期),56.

审查员 苗小郁

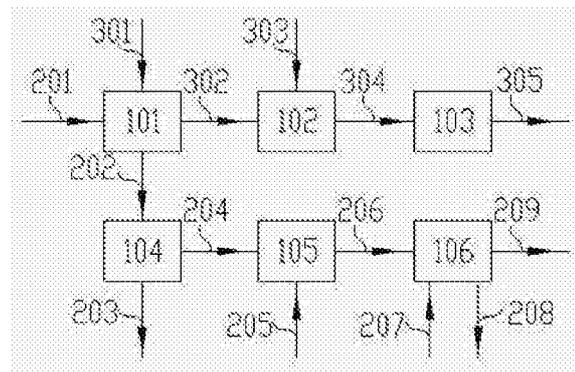
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

炼油碱渣废液的处理方法

(57) 摘要

本发明公开一种炼油碱渣废液的处理方法,包括:(1)以瓦斯气和SO₂混合气对碱渣废液进行酸化处理,随着酸性不断增强挥发出酸化尾气,当pH达2~7时,停止酸化;(2)酸化尾气进行焚烧产生焚烧尾气,为保证充分燃烧需补充氧气或空气;(3)焚烧尾气进入硫酸装置生产硫酸;(4)酸化后酸性废液进行沉降,回收油相;(5)回收油相后废液进行萃取;(6)萃取后得到的偏中性水加入石灰苛化再生,分离出沉淀物后,得到的再生碱液回用于油品碱精制过程。本发明可高效去除碱渣废液中的硫化物,将其焚烧后生产硫酸,并可有效降低COD,回收粗酚;苛化再生后,可回用于油品碱精制过程,使高危险处理的碱渣废液资源化,大大减少环境污染。



CN 103771607 B

1. 一种炼油碱渣废液的处理方法,包括如下内容:

(1) 以炼厂瓦斯气和 SO_2 混合气对炼油碱渣废液进行酸化处理,随着废液酸性不断增强挥发发出酸化尾气,当 pH 值达到 2 ~ 7 时,停止酸化处理;

(2) 步骤(1)的酸化尾气进行焚烧产生含 SO_2 的焚烧尾气,为保证充分燃烧需要补充氧气或空气;

(3) 步骤(2)产生的焚烧尾气进入硫酸装置生产硫酸;

(4) 步骤(1)酸化处理后的酸性废液进行沉降,回收油相,该油相中主要为粗酚,粗酚进一步回收;

(5) 步骤(4)回收油相后的废液进行萃取,进一步降低 COD;

(6) 步骤(5)萃取后得到的偏中性水加入石灰进行苛化再生,分离出沉淀物后,得到的再生碱液回用于油品碱精制过程。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)的瓦斯气和 SO_2 混合气中,瓦斯气与 SO_2 的摩尔比为 1:10 ~ 1:1。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤(1)的瓦斯气来自炼油厂的高压瓦斯管网, SO_2 来自步骤(6)中分离出的沉淀物进行焙烧分解得到的 SO_2 。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤(1)的酸化处理,pH 值达到 3 ~ 5 时停止酸化处理。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(2)需要补充充足的氧气或空气,将硫化物完全氧化成 SO_2 ,产生含有 SO_2 的焚烧尾气,作为硫酸装置生产硫酸的原料。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(3)的生产硫酸首先将 SO_2 在氧和催化剂存在下氧化成 SO_3 ,然后用水处理 SO_3 ,从而在放热反应中生产硫酸。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(5)使用的萃取剂为石油馏分和有机胺的混合物,有机胺占混合萃取剂体积的 5% ~ 40%。

8. 按照权利要求 1 或 7 所述的方法,其特征在于:萃取剂的用量与碱渣废液体积比为 1:2 ~ 1:8。

9. 按照权利要求 1 或 7 所述的方法,其特征在于:萃取采用 1 ~ 10 级萃取,采用混合萃取设备、错流萃取设备或逆流萃取设备。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(6)使用的石灰是熟石灰或生石灰,发生再生反应时起作用的物质为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(6)在再生碱液的同时,沉淀去除 85wt% 的亚硫酸根,得到 2wt% ~ 6wt% 的再生碱液。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:根据油品碱精制要求,再生碱液与新鲜碱液混合后用于油品碱精制过程。

13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:炼油碱渣废液是催化汽油、催化柴油碱精制过程产生的高含硫高 COD 碱渣废液,或者是催化汽油碱渣、催化柴油碱渣、液态烃碱渣的混合碱渣废液。

炼油碱渣废液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碱渣废液的处理方法,特别适用于催化汽油、催化柴油碱精制过程产生的高含硫高 COD 碱渣废液,或者催化汽油碱渣、催化柴油碱渣、液态烃碱渣等的混合碱渣废液。

背景技术

[0002] 在炼油厂油品碱精制过程中,会产生含高浓度污染物的碱性废液,其 COD、硫化物和酚的排放量占炼油厂此类污染物排放量的 40%~50% 以上,主要由常压柴油碱渣、催化汽油碱渣、催化柴油碱渣、液态烃碱渣等组成。这些碱渣废液,如直接排放,会严重污染环境;若将其送至污水处理场,将会严重影响污水处理场的正常操作,使污水难以达标排放,并且严重腐蚀设备。碱渣问题在炼油厂普遍存在。近些年来,随着国家环保法规、标准日趋完备和严格,以及人们对改善环境质量的呼声越来越高,碱渣处理越来越受到重视。

[0003] 这几种碱渣中,硫化物含量最高的是催化汽油碱渣和液态烃碱渣,目前普遍使用湿式氧化处理,氧化废液用硫酸中和,回收酚、石油酸,产生碱渣中和水,但 COD 仍很高,可达 30000mg/L~60000mg/L,而且在氧化和中和过程中产生了大量的盐,对炼化企业的污水处理场冲击很大。常压柴油碱渣主要含有石油酸,普遍采用硫酸中和回收环烷酸处理,产生柴油碱渣中和水, COD 相对较低,但是盐浓度很高,需要大量稀释后才能进污水处理场。

[0004] 针对高含硫高 COD 碱渣废液的处理,有些专利提出了处理技术,有水解法、氧化法、生物法、萃取法、蒸发焚烧法等。

[0005] CN98121081.3 公开了一种石油炼制工业油品碱精制系统排出的废碱液的处理方法,采用湿式氧化+间歇式活性污泥法(SBR)联合处理。但由于湿式氧化后的废水中 COD 浓度仍很高,而且无机盐含量也相当高(有的废液中含 200g/L~300g/L)。无机盐对微生物具有毒害作用,SBR 法中的微生物一般能忍受小于 30g/L 的无机盐含量,超过这个值以后,微生物开始解体并上浮,最终造成活性污泥流失,反应器运行失败。因此采用 SBR 法处理废碱液时,要采用较多的新鲜水或其它来源的污水对原水进行稀释,以满足进水中无机盐含量小于 30g/L 的要求。这样,新鲜水的用量一般为 10 倍原水量以上时,才能进入 SBR 反应池,另外此工艺的剩余污泥量较多,需要定期排出剩余污泥,增加了后处理费用。

[0006] CN02130781.4 公开了一种炼油碱渣的处理方法,包括:在 101~115℃ 下蒸发含有蒸发促进剂的炼油碱渣,蒸发出的气相冷凝液循环使用,浓缩后的碱渣进焚烧炉在 750~950℃ 下燃烧生成碳酸钠和硫酸钠。但是碱渣中挥发性的有机物和恶臭硫化物会在蒸发的过程中大量会发出来,造成气相冷凝液污染物浓度很高,而且蒸发和焚烧能耗很大。

[0007] CN00110702.X 公开了一种高 COD 含量、高无机盐含量的碱渣废水的处理方法,采用膜生物反应器处理碱渣废水,废水经过活性污泥生化处理,处理后出水经膜过滤排出,所使用的膜为微滤膜或超滤膜。该专利只适用于进水 COD<12000mg/L,无机盐含量<50mg/L 的碱渣废水。对于大部分碱渣废液的 COD 都远高于这个指标,仍需要新鲜水稀释。

[0008] CN200810239660.X 公开了一种废碱液或碱渣的处理方法,利用流化催化裂化装置

再生烟气进行处理,包括:将汽油精制产生的碱渣(简称汽油碱渣)和液化气精制产生的碱渣(简称液化气碱渣)及其他装置来的碱渣进行调和;在调和后的碱渣中通入流化催化裂化装置再生烟气进行中和;分离出碱渣中的油和酚、环烷酸硫化物等。但是该方法处理碱渣,最终还会形成高盐的碱渣中和水,仍会对污水处理场造成冲击。

[0009] CN200510041778.8公开了一种炼厂碱渣络合萃取脱酚的方法,使用了两种混合萃取剂 I 和 II,先后与碱渣混合,络合萃取,得到三相萃取体系,一相为萃余相,用 NaOH 反萃相 I,得到萃取剂 I 和酚,加热反萃相 II,可脱除相 II 中的硫化物,得到萃取剂 II,起到同时脱硫和酚的作用。该方法未提及碱渣废液的脱硫方法。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明提供一种炼油碱渣废液的处理方法。本发明方法可以高效去除碱渣废液中的硫化物,将其焚烧处理后生产硫酸,并且可以有效降低废液的 COD,回收粗酚;经过苛化再生后,回用于油品碱精制过程。本发明可以使高危难处理的碱渣废液资源化,大大减少了环境污染。

[0011] 本发明炼油碱渣废液的处理方法,包括如下内容:

[0012] (1) 以炼厂瓦斯气和 SO_2 混合气对炼油碱渣废液进行酸化处理,随着废液酸性不断增强挥发酸化尾气,当 pH 值达到 2 ~ 7 时,停止酸化处理;

[0013] (2) 步骤(1)的酸化尾气进行焚烧产生含 SO_2 的焚烧尾气,为保证充分燃烧需要补充氧气或空气;

[0014] (3) 步骤(2)产生的焚烧尾气进入硫酸装置生产硫酸;

[0015] (4) 步骤(1)酸化处理后的酸性废液进行沉降,回收油相,该油相中主要为粗酚,粗酚进一步回收;

[0016] (5) 步骤(4)回收油相后的碱渣废液进行萃取,进一步降低 COD;

[0017] (6) 步骤(5)萃取后得到的偏中性水加入石灰进行苛化再生,分离出沉淀物后,得到的再生碱液回用于油品碱精制过程。

[0018] 本发明方法中,步骤(1)的瓦斯气和 SO_2 混合气中,瓦斯气与 SO_2 的摩尔比为 1:10 ~ 1:1。瓦斯气来自炼油厂的高压瓦斯管网, SO_2 可以是任意来源,优选步骤(6)中分离出的沉淀物(主要为 CaSO_3)进行焙烧分解得到的 SO_2 。酸化过程中,随着废液酸性不断增强,废液中的硫化物以硫醇、 H_2S 、二甲二硫、硫醚等形式挥发出来,与未反应完全的 SO_2 和瓦斯气形成酸化尾气。瓦斯气既起到稀释 SO_2 ,避免酸化反应过于剧烈的作用;同时可作为步骤(2)焚烧的燃料气,与挥发出来的硫化物酸性气以及未反应完全的 SO_2 一起焚烧产生含有 SO_2 的焚烧尾气。步骤(1)的酸化处理过程, pH 值优选达到 3 ~ 5 时停止酸化处理,可以将碱渣废液中的硫化物去除 99wt% 以上。

[0019] 本发明方法中,步骤(2)需要补充充足的氧气或空气,将硫化物完全氧化成 SO_2 ,产生含有 SO_2 的焚烧尾气,作为硫酸装置生产硫酸的原料。

[0020] 本发明方法中,步骤(3)的焚烧尾气中 SO_2 生产硫酸可以按本领域技术人员公知的方式生产。例如,首先将 SO_2 在氧和催化剂如钒(V)氧化物催化剂存在下氧化成 SO_3 ,然后用水处理 SO_3 ,从而在放热反应中生产硫酸。为了控制反应放出的热,优选含 2wt% ~ 3wt% 水的硫酸处理 SO_3 ,以生产 98wt% ~ 99wt% 的浓硫酸;或者用发烟硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 处理 SO_3 ,以生

产浓硫酸。

[0021] 本发明方法中,步骤(4)回收粗酚后,酚的去除率可达 75wt% 以上,COD 去除率可达 75wt% 以上。

[0022] 本发明方法中,步骤(5)使用的萃取剂为石油馏分和有机胺的混合物,有机胺占混合萃取剂体积的 5%~40%。萃取剂的用量与碱渣废液体积比为 1:2 ~ 1:8。萃取采用 1 ~ 10 级萃取,可采用混合萃取设备、错流萃取设备或逆流萃取设备。经过萃取后,COD 的去除率可以达到 95wt% 以上。

[0023] 本发明方法中,步骤(6)使用的石灰可以是熟石灰或生石灰,发生再生反应时起作用的物质为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。本步骤在再生碱液的同时,可以沉淀去除 85wt% 的亚硫酸根,得到 2wt% ~ 6wt% 的再生碱液。根据油品碱精制要求,再生碱液与新鲜碱液混合后用于油品碱精制过程。

[0024] 本发明方法中,炼油碱渣废液是催化汽油、催化柴油碱精制过程产生的高含硫高 COD 碱渣废液,或者是催化汽油碱渣、催化柴油碱渣、液态烃碱渣的混合碱渣废液。

[0025] 本发明炼油碱渣废液的处理方法具有如下优点:(1)本发明能够回收硫化物和粗酚,降低 COD,经过苛化再生和脱盐后,可以一定比例加入新鲜碱液作为油品碱精制的碱液。同时,本发明回收碱渣废液中的硫化物用来生产硫酸,并回收碱渣废液中的粗酚,使碱渣废液资源化,具有良好的环境效益和经济效益。(2)本发明中涉及到的瓦斯气和 SO_2 混合气酸化和苛化再生,工艺简洁,操作灵活,无需大规模投入,设备投资和操作费用均较低;操作条件温和,不涉及高温高压设备。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明方法的工艺流程图。

[0027] 其中:101-酸化反应器,102-焚烧炉,103-硫酸装置,104 沉降罐,105-萃取设备,106-苛化再生反应器;201-碱渣废液,202-酸性废液,203-油相,204-回收粗酚后的废液,205-萃取剂,206-萃取后的偏中性水,207-石灰,208-沉淀物,209-再生碱液;301-瓦斯气和 SO_2 混合气,302-酸化尾气,303-氧气或空气,304-焚烧尾气,305-硫酸。

具体实施方式

[0028] 本发明方法中,如图 1 所示,以炼厂瓦斯气和 SO_2 混合气 301 在酸化反应器 101 中对炼油碱渣废液 201 进行酸化处理,随着废液酸性不断增强,废液中的硫化物以硫醇、 H_2S 、二甲二硫、硫醚等酸性气的形式挥发出来,与未反应完全的 SO_2 和瓦斯气形成酸化尾气 302。当碱渣废液的 pH 值达到 2 ~ 7 时,停止酸化处理,硫化物去除率可以达到 99wt% 以上。酸化处理过程中产生的酸化尾气 302,进入焚烧炉 102 焚烧,产生含有 SO_2 的焚烧尾气 304,为保证充分燃烧需要补充氧气或空气 303。焚烧尾气 304 进入硫酸装置 103,利用焚烧尾气 304 中的 SO_2 生产硫酸 305。酸化处理后的酸性废液 202 进入沉降罐 104 进行沉降,回收油相 203,该油相中主要为粗酚,粗酚可以进一步回收。回收粗酚后,酚的去除率可达 75wt% 以上,COD 去除率可达 75wt% 以上。回收油相后的废液 204 进入萃取装置 105,加入萃取剂 205 进行萃取,进一步降低 COD;经过萃取后,COD 的去除率可以达到 95wt% 以上。萃取后的偏中性水 206 进入苛化再生反应器 106,加入石灰 207 进行再生,可以沉淀去除 85wt% 以上

的亚硫酸根。分离出沉淀物 208 后,得到的再生碱液 209 可回用于油品碱精制过程。

[0029] 下面结合实施例进一步阐明本发明方法和效果。本发明中,wt% 为质量分数。

[0030] 实施例 1

[0031] 某企业的炼油碱渣废液,其中 COD 为 2.56×10^5 mg/L,硫化物为 2.99×10^4 mg/L,挥发酚为 7.69×10^4 mg/L。使用本发明图 1 所示的方法处理,首先将炼厂高压瓦斯气经过减压与 SO_2 混合后,对碱渣废液进行酸化处理,瓦斯气 : $\text{SO}_2=1:5$ (摩尔比),直至碱渣废液的 pH 降至 2 ~ 3。经过酸化处理,硫化物去除 99.5wt% 以上。

[0032] 酸化处理产生的酸化尾气进入焚烧炉焚烧,产生含 SO_2 的焚烧尾气,进入硫酸装置生产硫酸。

[0033] 酸化处理后的酸性废液进行沉降,回收油相,该油相中主要为粗酚,粗酚可以进一步回收。回收粗酚后,酚的去除率可达 75wt% 以上,COD 去除率可达 75wt% 以上。

[0034] 萃取使用有机胺和柴油混合萃取剂,其中有机胺占混合萃取剂体积的 20%。萃取剂的用量与碱渣废液的体积比为 1:4。经过单级萃取后,COD 去除率可以达到 95wt% 以上。

[0035] 使用熟石灰对萃取后的偏中性水进行苛化再生,产生亚硫酸钙沉淀,亚硫酸根去除率可达 85wt% 以上,得到 4wt% 的 NaOH 再生碱液。亚硫酸钙焙烧得到 SO_2 回用于酸化处理步骤。

[0036] 经过本发明方法处理后的碱渣废液,可以按比例加入一定新鲜碱液作为油品碱精制的碱液回用,也可用于烟气脱硫。

[0037] 实施例 2

[0038] 某企业炼油碱渣废液,其中 COD 为 2.35×10^5 mg/L,硫化物为 3.68×10^4 mg/L,挥发酚为 5.89×10^4 mg/L。使用本发明图 1 所示的方法处理,首先将炼厂高压瓦斯气经过减压与 SO_2 混合后,对碱渣废液进行酸化处理,瓦斯气 : $\text{SO}_2=1:3$ (摩尔比),直至碱渣废液的 pH 降至 3 ~ 4。经过酸化处理,硫化物去除 99.7wt% 以上。

[0039] 酸化处理产生的酸化尾气进入焚烧炉焚烧,产生含 SO_2 的焚烧尾气,进入硫酸装置生产硫酸。

[0040] 酸化处理后的酸性废液,进行沉降回收油相,该油相中主要为粗酚,粗酚可以进一步回收。回收粗酚后,酚的去除率可达 75wt% 以上,COD 去除率可达 75wt% 以上。

[0041] 萃取使用有机胺和柴油混合萃取剂,其中有机胺占混合萃取剂体积的 20%。萃取剂的用量与碱渣废液的体积比为 1:4。经过单级萃取后,COD 去除率可以达到 95wt% 以上。

[0042] 使用熟石灰对萃取后的偏中性水进行苛化再生,产生亚硫酸钙沉淀,亚硫酸根去除率可达 85wt% 以上,得到 5wt% 的 NaOH 再生碱液。亚硫酸钙焙烧得到 SO_2 回用于酸化处理步骤。

[0043] 经过本发明方法处理后的碱渣废液,可以按比例加入一定新鲜碱液作为油品碱精制的碱液回用,也可用于烟气脱硫。

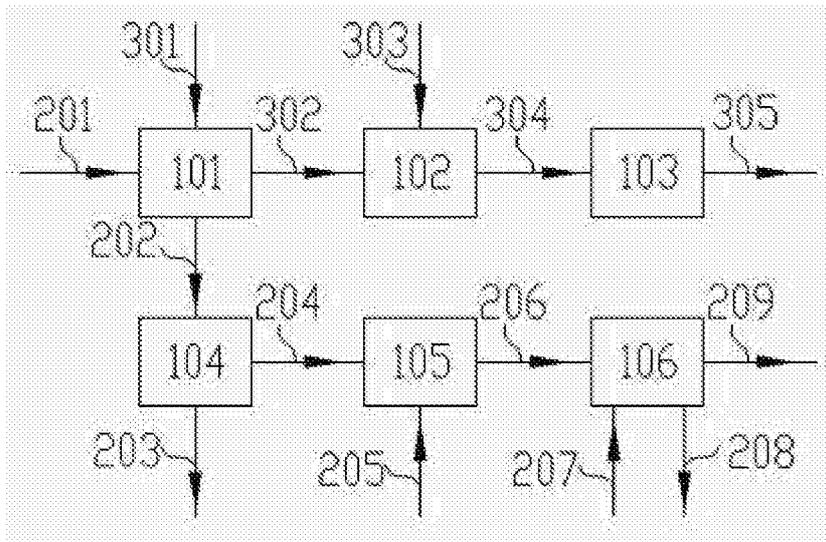


图 1