

高雄煉油總廠

林園廠廢鹼處理改善

陳耀泉*

摘要

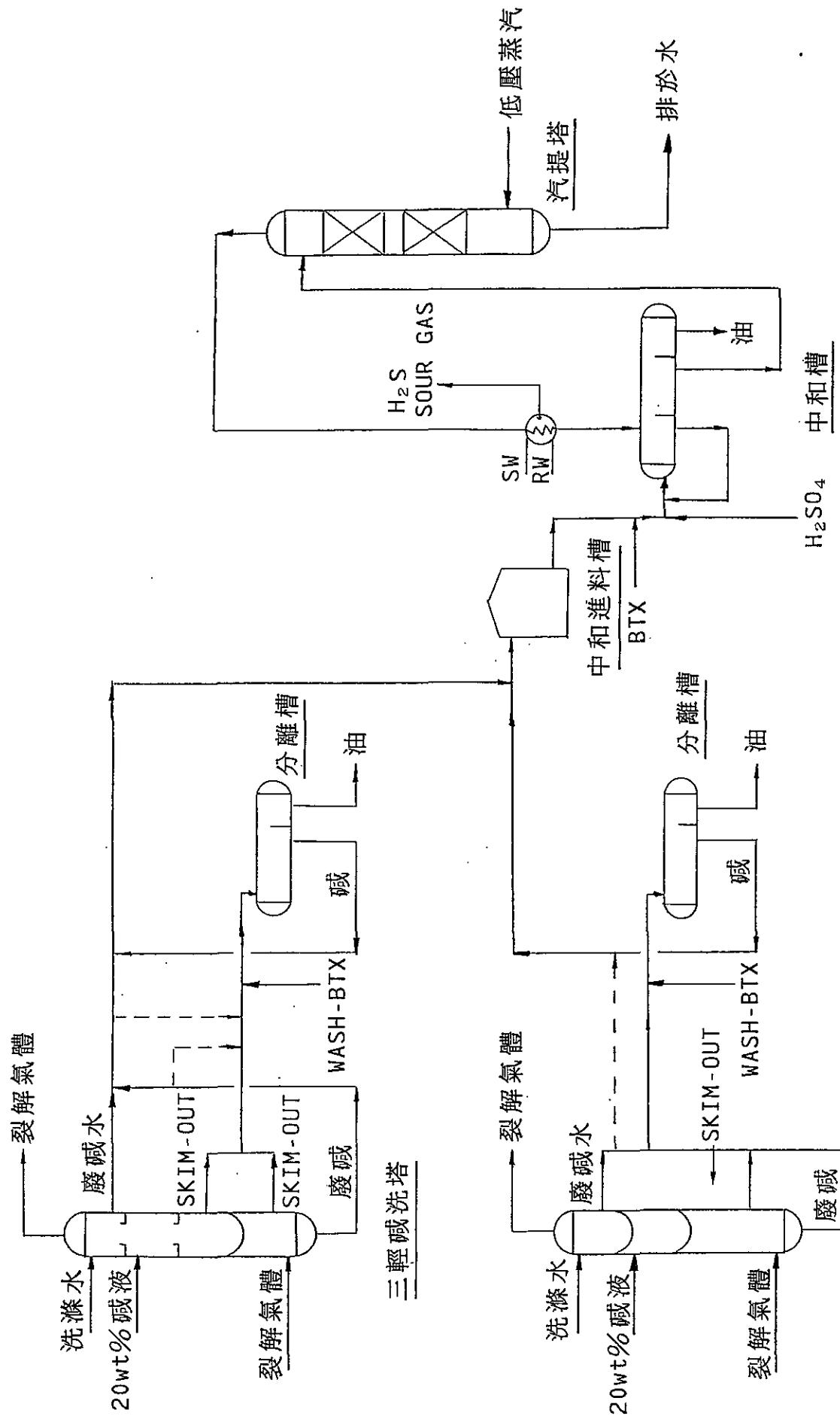
輕油裂解工場的操作過程中，由於使用鹼液來吸收製程氣體中的酸氣，如 H_2S 及 CO_2 等，以避免此類酸氣損害其下游的設備及觸媒，同時也能使產品符合規範，但卻也同時產生使用過廢鹼的處理問題，以往林園廠係使用中和法來處理，由於廢鹼的初步處理及中和處理過程中，有設備及操作上之問題，造成處理後的PH值經常偏高，無法符合排放水標準。經過兩年來鍥而不捨的嘗試與努力，林園廠將廢鹼處理的流程作部份修改，同時改進PH METER，終於使處理後的 PH 值能穩定在合格範圍，日後並計劃引進WAO（濕式空氣氧化法）PROCESS 來進行廢鹼處理，可與中和法作比較並增加操作彈性。

一、前言

石化工業為當前我國極重要的工業之一，其有關工業的生產總值幾佔我國工業總生產值的三分之一，因此石化工業的盛衰影響我國的經濟成長極大，而輕油裂解工場由於其主要產品，如乙烯、丙烯及丁二烯等，均為石化工業重要的基本原料，因此輕油裂解工場又可稱為石化工業的上游工場，其對整個石化工業有舉足輕重之地位。

由於任何工廠在生產的過程當中，或多或少都會產生各種形態的污染物，因此如何追求經濟成長又能兼顧環境保護是目前極重要的課題。我國目前有四座輕油裂解工場，其中的第三及第四輕油裂解工場係位於中油高雄煉油總廠的林園廠內，本文即介紹林園廠對三／四輕工場廢鹼處理問題的改善經過及結果。

*中國石油公司高雄煉油總廠林園廠技術服務課化學工程師



圖一 三/四輕廢鹼處理示意圖

四輕鹼洗塔

二、製程簡介

進料油（石油腦及製汽油）經裂解爐高溫裂解，產生各種輕重不同的成份，再經初餾塔及驟冷塔分離及冷卻，重成份之油料由底部取出，輕成份氣體（輕於五碳烴部份）則送到裂解氣體壓縮機，經過四至五級壓縮，並於壓縮過程，經鹼洗塔操作，將氣體中所含的 H_2S 及 CO_2 等酸性氣體吸收去除，加壓完的氣體再經乾燥，冷凍降溫及各級分餾分離出氫氣，甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丁二烯及液化石油氣等產品。在鹼洗塔的操作中，由於會產生 POLYMER，因此每隔一段時間須 SKIM-OUT 排出 POLYMER，排出的 POLYMER 及廢鹼則加入沖洗油將 POLYMER 溶解後，將油及廢鹼分離，分離出的廢鹼再與鹼洗塔送出廢的鹼水一齊送到中和裝置。在廢鹼中和裝置，經 PH METER 控制加入 H_2SO_4 加以中和，再經汽提塔操作，將溶於廢鹼中的 H_2S 及油氣汽提出，底部則為合格的處理完排放水，請參見附圖 1。

三、廢污來源質量及特性

新鮮的鹼液加入鹼洗塔，吸收製程氣體中的 H_2S 及 CO_2 酸性氣體，然後廢鹼由鹼洗塔底部排出，另外吸收過程中會產生高分子聚合物，為防止堵塞塔槽必須定時將這些聚合物排出塔外，然後加入沖洗油將之溶解，因此這部份的廢鹼因與油份接觸，也會帶有微量油份。三／四輕的廢鹼量估計每天約有 150 公噸，其主要的污染物為 Na_2S ， $NaSR$ ， Na_2CO_3 ， $NaOH$ 及油份等成份。

四、改善過程

改善方法分為 1. 減廢 2. 製程及設備改善 3. 引進新處理方法等三種，分別說明如下：

1. 減廢

由於鹼洗塔的操作目的是吸收製程氣體中的酸性成份，過去操作單位為了確保完全的吸收效果，經常把塔內的鹼液，保持在較高

的濃度如此雖然可達到充分的吸收目的，但卻也使得塔底排放的廢鹼濃度較高，增加下游中和處理的負荷。同時鹼洗塔頂部在操作上為了預防製程氣體夾帶鹼液出去，可能會損害設備，因此加入洗滌水將鹼液洗下，過去操作工場為了確保洗滌效果，常加入大量洗滌水，但這也製造了大量的廢鹼水。

因此經過多次的嘗試，三／四輕工場逐漸把鹼洗塔內的鹼液濃度降低，而又不致影響去除酸性成份的目的，同時也把加入的洗滌水逐漸減少，以達到減量的目的。

2. 製程及設備改善

此分為三個部份，分別說明如下：

(1) 三輕工場部份：

過去三輕的主要問題是，SKIM-OUT 排出聚合物是採用 BATCH 式操作，每日約操作兩小時，其餘不操作的時間，因為處理的流體內仍帶有部份未溶解完全的聚合物，因不操作靜置而產生沈積，以至常堵塞設備，造成操作困擾。

改善的方法是將連續操作的鹼洗塔底排出的廢鹼，及頂部排出的廢鹼水修改到 SKIM-OUT 管線，如此 SKIM-OUT 部份的設備即可保持連續操作，在沒有 SKIM-OUT 時，因為仍有流體在連續流通，未溶解的聚合物就不會因為靜置而沉積堵塞設備管線。

另外原先處理 SKIM-OUT 時須加入的沖洗油是使用裂解汽油，由於和驟冷水充份接觸過，含有相當高的 PHENOL 成分，造成處理完的廢鹼中也含有頗高的 PHENOL 含量，因此沖洗油改用汽油加氫處理過的 BTX，其 PHENOL 含量極低，可以對廢鹼水的 PHENOL 含量有所幫助。

(2) 四輕工場部份：

四輕整個廢鹼初步處理流程是連續操作方式，因此沒有三輕前述的聚合物堵塞問題，其主要問題在油／鹼分離槽不夠大

，分離效果不夠好，廢鹼中仍會帶有少量油份此會造成下游中和處理困擾。

經研判整個排出的廢鹼中的廢鹼水部份，其流量佔總排出量的一半以上，而其水質較佳，又不含聚合物，應該可以不經過加油處理程序，因此規劃將鹼洗水部份引出，直接送往中和設備，而不經過加油處理，如此油鹼分離槽的負荷即可減輕一半，分離效率也可望改善。

沖洗油部份也如三輕一樣，由 BTX取代原來使用的裂解汽油。

(3) 中和處理部份

此部份原先的主要問題有二，第一是 pH 控制值問題，第二是 pH METER 使用壽命問題。

中和處理係由 PH METER測量出的 PH值來控制加入的硫酸量，由於中和處理後排放水的 pH 值規範是5~9之間，原先在中和槽的加酸控制點，其 pH 值的控制點為 7，但經過汽提塔操作後，其底部排放水 pH 值又會提高到10~11 ，經過學理推論研究，發現汽提過程會把 H₂ S、CO₂ 等酸性氣體吹逐出，而使得排放水的 pH值提高，因此將中和槽處的 pH值控制點降低到 5.35，如此經汽提塔操作後，底部排放水的 pH值可恰好提高到5~9 之間，符合排放水規範，同時H₂ S 的去除也較好，對 COD的下降也有幫助，請參見附圖 2 及圖 3 。

另外操作初期的 pH METER，每隔 5~7 天就會因 SENSOR FOULING 使得指示產生偏差而失去控制的作用，必須定期拆下清理，如此中和處理即無法正常操作，排放水之 PH 值當然也就經常不合格。經過多方的找尋比較、試用、調整修改才購得一種可以 ON-LINE 沖洗SENSOR 的pH METER，使用後效果頗佳，pH METER可以穩定操作而無須經常停下清理，如此中和處理設備就可以長期穩定操作。

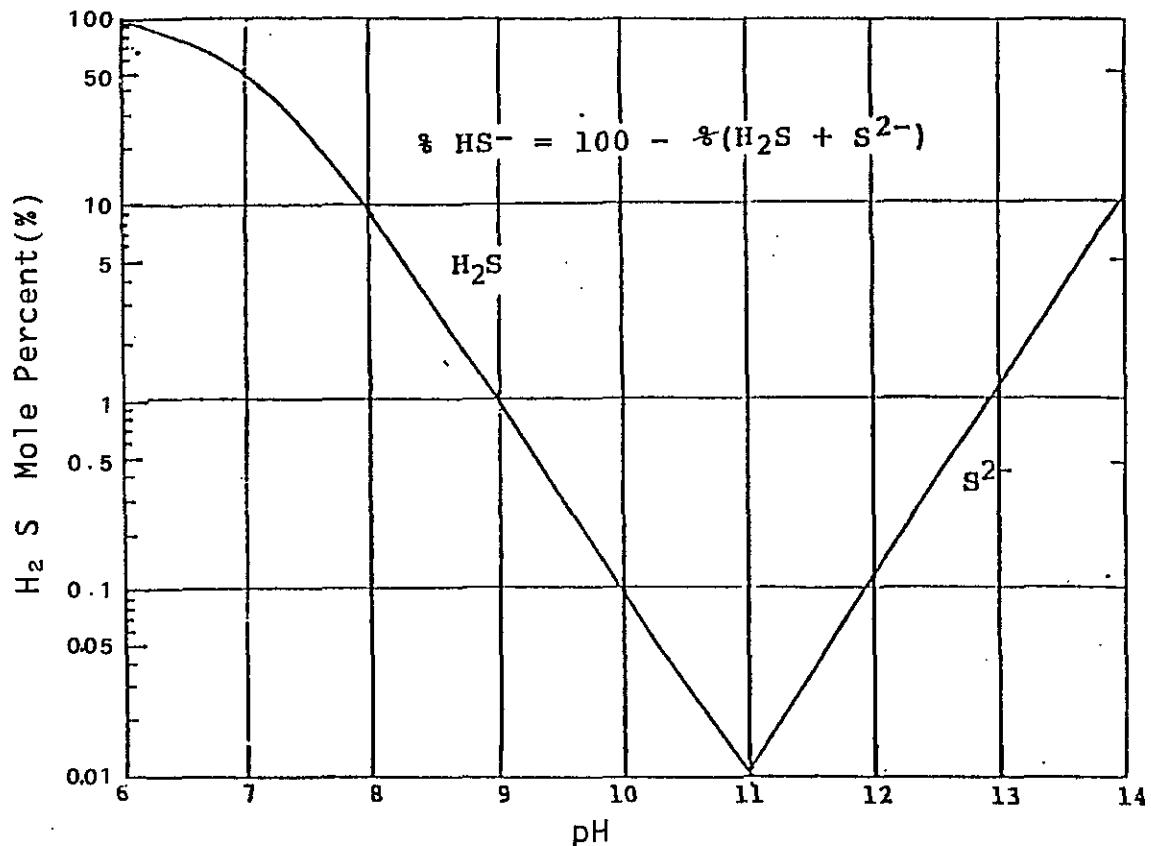


圖2 25°C 平衡狀況下 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 百分比分布

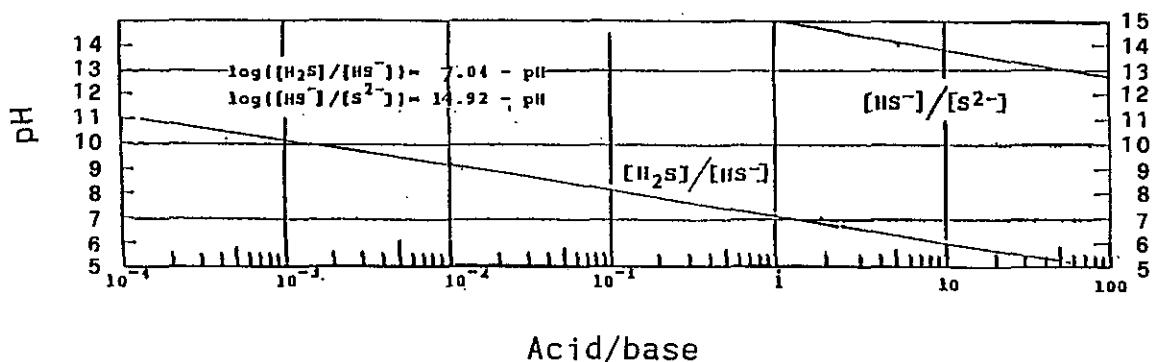


圖3 25°C 提除硫化物酸/鹼平衡曲線圖

硫化物需以 H_2S 之形式提除，即欲提除 98% 以上之硫化物 pH 需調至 5.35 以下。

$$\begin{aligned}
 \log ([\text{H}_2\text{S}] / [\text{HS}^-]) \\
 &= \log (98/2) \\
 &= 1.69 \\
 &= 7.04 - \text{pH} \\
 \text{pH} &= 5.35
 \end{aligned}$$

3. 引進新處理方法

目前世界潮流最新趨勢，廢鹼處理係使用氧化法來取代原有的中和法，其優點是 COD的去除率很高，同時也沒有中和法產生H₂S酸性氣體的處理問題。

現在林園廠的中和處理雖然操作良好，但因附屬四輕工場，當四輕歲修時即無法操作，屆時三輕產生的廢鹼就必須先儲存起來，日後再處理，因此林園廠已計劃引進ZIMPRO公司的 WAO PROCESS（濕式空氣氧化法），一方面可以與現有的中和法作比較，一方面也可以作為中和法的備用裝置，當中和裝置有問題，或是停下歲修時，廢鹼的處理仍可以正常進行。

五、改善成效

經過兩年來逐步的改進，林園廠的廢鹼處理已得到以下的改善成果：

1. 廢鹼產生量由每天200 噸減至150 噸。
2. 總 CPI 出口的排放水，PH 值原先經常高達 10-11，現在已可以穩定在6-9 之間，請參見附圖 4 。
3. 中和處理區出口的排放水，PHENOL 含量由原先的40-60PPM ，降到目前的 0.5-2.0 PPM 。

日後預期可以得到的成效還有：

1. 三輕 SKIM-OUT 的處理設備，因改成連續處理，預期可以減少堵塞之情形，使設備能正常穩定操作。
2. 四輕廢鹼初步處理設備之流程改善後，預期因油鹼分離效率改進，對中和處理有所助益。

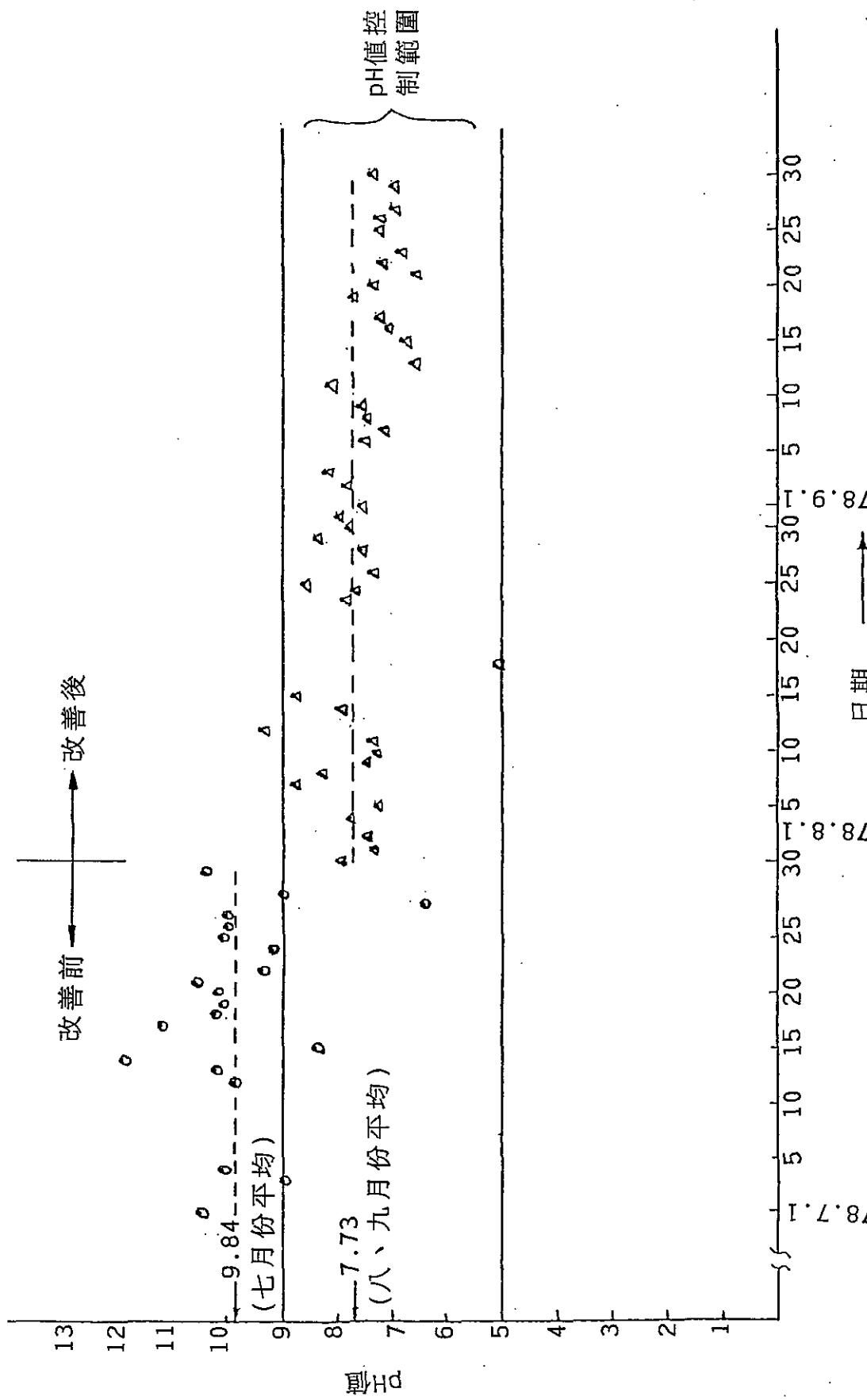


圖 4 林園廠總 CPI 出口排於水在四輕 8000 區改善前、後 pH 值變化圖

六、結 論

任何工業生產要達到零污染的境界，可能性雖然很低，但要達到可以接受的範圍，只要方法正確再加上適當的人力及物力，應該是不難達到的，相信這也是目前所有公司所追求的目標。

林園廠的廢鹼處理，從兩年前極不穩定的狀況，至今這個問題已很少困擾我們，排放水的PH值也極少會有不合格的情形；期間的改善過程中，雖然也遭遇很多困難與挫折，但是各級長官卻始終給我們繼續做下去的信心，如今經過多次的嚐試與修正，終於得到目前的成果，雖然改善的只是諸多污染中的一小項，但本著鍥而不捨的工作精神，林園廠全體員工將向所有污染問題挑戰！