

以危险废物减量化为抓手的炼油厂降本增效实践

方 飞（中海油惠州石化有限公司，广东 惠州 516086）

摘要：本文以某炼油厂为例，简要阐述了炼油厂日常生产过程中危险废物产生情况，以及通过危险废物减量化助力企业降本增效的一系列举措，为其他同类炼油厂节约废物处置成本、推行“无废工厂”建设提供了参考，具有一定的借鉴意义。

关键词：炼油厂；危险废物；减量化；降本增效

炼油企业在生产经营过程中会产生大量的固体废物，相比于生活垃圾、建筑垃圾和一般工业固废，危险废物的产生量最多，并且危害也最大。危险废物的危害主要体现在对环境和健康等方面，在环境影响方面，主要是危险废物中所含的油、重金属等化学物质渗入土壤、水体、海洋等自然环境，会对动植物生长造成毒害；在人体健康影响方面，主要是危险废物的危险特性通常包含毒性、腐蚀性等，接触皮肤或吸入食入会对人体造成毒害和侵蚀，甚至引起一系列的疾病发生。因此，危险废物必须要通过合适的手段，交由有资质的单位来进行无害化处理，为此，企业需要付出一定的处置成本。那么，如何将危险废物变成资源，或者通过一定的手段减少危险废物的产生或者外委，成为炼油企业降本增效的一个重要举措，也是企业响应国家号召，推行“无废工厂”的一个重要抓手。本文结合某炼油厂在危险废物管理上采取的优化措施，简要阐述危险废物减量化方面的一些良好做法。

1 产废情况简述

某炼油厂一期二期炼油装置分别投产于2009年和2017年，共34套主装置，主要生产液化气、石脑油、汽油、煤油、柴油、芳烃、丙烯酸酯、石油焦等石油化工产品，每年约产生40000t危险废物，主要有废催化剂（HW50）、废白土（HW50）、污水场三泥（HW08）、清罐油泥（HW08）、废活性炭（HW49）、废树脂（HW13）、废碱液（HW35）、废溶剂（HW06）、含油废物（HW08）、废空桶（HW49）等。炼油厂未单独建设自行利用、处置设施，大部分危险废物都需要外委进行合规处理，每年处置费用近8000万元。

2 减量化措施

为了积极响应政府“无废工厂”建设的号召，同时也进一步节约处置成本，该炼油厂多措并举、挖潜增效，通过改进生产工艺、提高资源利用效率等手段，充分发挥装置自身的操作弹性，开展了以下危险废物

减量化的措施，取得了一定的经济效果：

2.1 催化裂化装置废催化剂优化利用

该炼油厂两期项目有两套催化裂化装置，其中一期催化裂化装置采用富氧再生工艺，二期采用贫氧再生工艺，催化剂再生后品质存在差异。正是考虑到这点，该炼油厂采用“催化裂化平衡剂梯级利用”的方法，充分利用一期平衡催化剂的剩余活性和重金属的容纳能力，将一期的催化剂返回二期催化裂化装置重复使用，提高催化剂使用率，减少新剂的使用量，取得了一定的经济效益。

同时，炼油厂充分挖掘市场潜力，寻求到催化裂化催化剂综合利用单位，实现了有价回收，变废为宝。该综合利用采用专利技术对性质较好的废剂进行再生活化后再利用，主要原理是：在特定的温度环境下，利用无机物种扩孔作用，以及有机离子与金属配位的特性，使FCC废催化剂骨架的结构进行重构，钒、钙、铁等有毒元素被脱出，以实现催化剂的二次设计，让微孔和介孔分布趋于梯度，催化剂的孔隙率大幅提高，抗金属能力以及容焦能力得到改善，整体提升催化裂化性能，实现活化后二次利用。针对无法进行复活的废催化剂，采用高温氧化酸溶法将其进行处理得到固液混合物，将混合物进行固液分离。固体部分进行洗涤、纯化得到质轻、性优的超细二氧化硅（硅粉）；液体部分采用铵晶法和碱沉法进行反应，得到相应的硫酸铝（硫酸铝铵）产品、镍产品、钒产品、稀土产品等。该处理工艺在使废物变废为宝的同时，又减少了填埋带来的二次污染，一举多得。

2.2 生化污泥危险特性鉴别

该炼油厂建设有一期二期污水处理场，每年约产生30000t“污水场三泥”，即：油泥、浮渣、生化污泥。按照原环评描述，“污水场三泥”纳入危险废物进行管理。2020年新《固废法》出台以后，各省逐步放开危险废物鉴别通道，故该炼油厂按照2021版《国

家危险废物名录》中对于生化污泥可以从危废名录里剔除的描述,组织开展了污水场生化污泥危险特性鉴别工作。经过鉴别,约1.2万吨/年的生化污泥不属于危险废物,可按照一般工业固体废物进行管理。此举不仅简化了企业固体废物管理程序,减少了人力成本,而且生化污泥交周边水泥窑、砖厂等单位进行处理后,处置费用仅为按照危险废物处理的一半左右,每吨节约处置成本700元。按照全年生化污泥产生量约12000t计算,年节约处置费840万元,为公司降本增效提供了重要的手段。

2.3 废环丁砜溶剂回用丙烯酸及酯装置废液焚烧炉处理

该炼油厂芳烃联合装置会定期产生废环丁砜溶剂废液,该类废液成分主要是环丁砜,环丁砜又名四氢噻吩-1,1-二氧化物,是无色透明液体,是一种非质子极性溶剂,可与水、丙酮、甲苯等互溶,该废液COD极高,多达十万毫克每升以上,污水处理场难以接收处置,因此,该废液原委托外部环保公司进行处置。2016年,企业改革重组,新增丙烯酸及酯装置,该装置建设有一座废液焚烧炉,用于处理生产产生的含酸酯聚合物的高浓度废液。考虑到环丁砜在在高温下易于分解,同时含杂质不多,因此,炼油厂尝试利用废液焚烧炉来处理废环丁砜溶剂,经过掺烧调试和监测,处理后尾气二氧化硫含量有所上升,但是在可控范围内,满足危险废物焚烧污染控制标准指标要求,整体处理效果比较理想。经过少量掺烧,近几年该炼油厂共自行处置废环丁砜废液近400t,节约处置成本百万元。

2.4 废硫酸综合利用

该炼油厂建设有一套烷基化装置,使用浓度为98%的浓硫酸作为催化剂生产烷基化油,作调和汽油用,产生的浓度为88%废硫酸经废酸再生装置再生后循环使用。因检修、停工等原因,不可避免会产生一些无法再生和使用的浓硫酸需要处理,日积月累,90%左右浓度的废硫酸长期贮存带来极大的安全环保隐患,罐体防腐维护等成本也较大。该炼油厂在综合研判处置成本、危化品运输难度以及环保单位处理能力等因素后,联合污水处理场进行资源化利用攻关,探索出利用废酸替代新酸用于污水处理场预处理系统来调节污水pH,最终实现了“吃干榨净,就地利用”。经过约一年时间的处理,污水处理场共接纳废硫酸约500t,节约外委危废处置费用一百多万元。

2.5 脱硫装置废碱液回用至酸性水汽提装置

该炼油厂建设有一套脱硫联合装置,废碱液主要

是液化气脱硫醇产生,废碱液的氢氧化钠浓度约为8%,含有少量的油类杂质。该炼油厂综合考虑废碱液的品质,通过技改,在液化气碱洗后增设了二级水洗的流程,使废碱液的油类夹带更少,优化提质后的废碱液被注入酸性水汽提装置脱氨塔中部,用来调节pH。经过反复试验,最终取得了成功,在消耗了废碱液、减少外委处置量的同时能够降低酸性水汽提装置净化水中的固定氨氮含量,达到双赢的效果。近几年,累计持续回用废碱液两千余吨,创造经济效益700余万元。

2.6 废润滑油进催化裂化装置回炼

炼油装置废润滑油主要源于生产过程中大型机组、油泵等设备转动部件的润滑油长时间使用后,因氧化、污染等原因而变质无法继续使用,通过设备检修更换而产生,大多含有泥尘、铁锈等杂质。由于润滑油组分本身也是来源于原油蒸馏、调和,故该炼油厂先后尝试将废润滑油回炼至原油、催化裂化、延迟焦化等装置,以考察对生产、设备的影响,最终确立了回炼催化裂化装置的方案,通过催化裂化技术,利用催化剂在高温和压力下促使废润滑油发生裂解反应,将废润滑油转化为气体、汽油、柴油等轻质产品,从而实现其再生利用。该炼油厂每年因装置设备检修、维修等产生的约300t废润滑油全部得到消解,进一步提高了企业危险废物自行综合利用率,减少了外委合规处置风险和内部管理难度。

2.7 润滑油、助剂空桶原厂回收综合利用

炼油厂使用的助剂种类繁多,包括但不限于催化裂化强化助剂、加氢阻垢剂、原油破乳剂等等,助剂使用后会带来大量废旧的助剂空桶需要处理;同时,炼油厂机泵等转动设备也会大量使用润滑油,长时间运行油品品质下降就需要更换新的润滑油,这时也会产生废旧的润滑油空桶。这些润滑油、助剂空桶由于沾染了化学物质,存在环境污染的风险,因此不能随意处置,需按照HW49类危险废物进行重点管理。该炼油厂每年约产生两万余个此类废润滑油、助剂空桶,均委托有资质的环保公司处理,每年需花费处置费用约50万元。

2017年,国家颁布《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330—2017),该通则第6.1条明确:任何不需要修复和加工即可用于其原始用途的物质,或者在产生点经过修复和加工后满足国家、地方制定或行业通行的产品质量标准并且用于其原始用途的物质不作为固体废物管理。该炼油厂充分研判政策导向,联合采办、工艺等相关专业,推动助剂供应商对用完的空桶进行

回收再利用,通过在技术协议中明确供应商的空桶回收再利用责任,将废包装物处置的费用成本折合到新鲜助剂的采办成本中,将废弃物处理的成本压力转移给助剂生产厂家,同时,该炼油厂优化包装方式,推广润滑油液袋包装、油漆“小改大”、助剂大桶改罐车、铁桶加衬袋等措施,减少沾染性包装物的产生量。经过努力,加氢阻垢剂、渣油加氢阻垢剂、酸性水破乳剂、金属钝化剂、油浆阻垢剂、脱硫剂、柴油抗磨剂等助剂约每年12000个空桶得以由原厂家回收重复利用,实现了废空桶处置费用的节约,也促进了资源的循环利用。

2.8 清罐油泥减量化

该炼油厂生产加工高含酸低硫重质的海洋原油,原油密度大、粘度高、API度低,尤其是沥青或胶质含量较高,属于稠油或劣质原油,其中携带的泥沙会在原油储存过程中逐渐沉淀在原油罐底部,形成油泥状污油,罐底采样水和沉淀物含量高(40%以上)。这些污油若回炼至常减压装置会导致电脱盐装置运行恶化,回炼至催化裂化装置会影响再生器烧焦,影响催化剂活性,回炼至焦化装置又会导致石油焦产品质量不达标、氯离子腐蚀管线等问题,若全部按照危险废物外委则又耗费大量处置成本,综合处理难度较大。

因此,该炼油厂经过充分调研和综合考察,引进了膜强化传质处理技术,成功将罐底的清罐油泥混合物资源化利用。该技术的核心设备为膜接触器,配套使用絮凝剂、破乳剂等化学药剂,在温度120℃以上的环境下,使原料在膜接触器内充分的接触并传质,污油中的固相充分的转移到水相当中,然后利用专利设备进行油和水的分离。

通过油水分离罐分离后的油品含水率、含固率都有显著降低,能够达到回炼标准;剩下的含有固体杂质的水相进一步进行除油以及脱固处理,达到指标后送污水处理场处理并外排。处理后的污油中水含量小于3.0%,固含量小于1.5%,回收污油可直接进入炼厂常减压装置掺炼,掺炼过程对正常炼油工艺基本无影响,处理后的油泥含水率不大于85%,油含量不大于0.3%,在提高资源利用率的同时,大幅减少了清罐油泥的外委处置量,每年综合产生效益千万元。

2.9 源头消减实验室废物、回收采样废液

该炼油厂建设有一座化验分析室,用于开展原料和产品进行成分分析、生产工艺研究、产品质量控制以及环境保护监测等工作,每年约产生实验室废物

10t左右,主要为实验室废液、废试剂瓶、油手套、油抹布、吸油毡等。为了进一步减少废物的产生,该炼油厂优化管理,按照“属地回收”原则,将油品类采样废液回收至各单元污油系统,回装置进行回炼,减少不必要的废液产生。同时,规范化实验室易耗品的使用,统一提供样品加样环节的采样瓶,重复使用,减少不必要的沾染性废瓶产生。日常擦拭清洁使用抹布替代吸油毡、吸油纸,进一步减少含油废物的产生。

3 下一步探索研究方向

该炼油厂通过近几年的挖潜增效,着眼于产生量较大的危险废物减量化工作,取得了显著的效果,在优化资源结构的同时,为企业也减轻了环保管理压力。接下来,该炼油厂计划围绕可再生材料替代、焚烧炉综合处理等方面,继续探索新的减量化途径,进一步挖掘降本增效的潜力。比如:利用现有煤制氢装置气化炉,掺烧污水处理场的油泥、浮渣;在污水池废气治理设施上应用超疏水性吸附材料替代传统活性炭,减少废活性炭的产生;探索污水处理场的浮选单元高效絮凝剂的使用,减少浮渣的产生量;研究在芳烃联合装置上应用脱烯烃剂替代白土,延长更换周期,提高废剂再生率,减少废白土的产生;在罐底油泥减量方面,优化原油罐、污油罐清罐方式,探索采用油泥撬装减量化处理设施对罐底泥进行深度脱水,将含水率控制在65%左右,减少清罐油泥产生量;开展使用不含钝化剂的催化裂化(FCC)生产工艺研究,探索该废催化剂危险废物危险特性鉴别的可行性等等。

4 总结

炼油厂作为重要的工业企业,把握着国民经济运行的血脉,在源头控制、压缩运营成本的同时,通过危险废物减量化举措,积极响应国家环保政策,为构建生态文明社会贡献力量,体现了企业的担当与责任,践行了绿色发展的理念,这也是新时代高品质发展的必然需求。特别是在面对新能源等新质生产力高速崛起的当前,站在传统能源行业转型和变革的风口,炼油企业更应当勇于创新,积极探索,从自身能源结构入手,变废为宝,源头减量,以实际行动推动“无废工厂”、“无废城市”的建设,全力支持国家绿色发展战略。

参考文献:

[1] GB 34330-2017. 固体废物鉴别标准 通则 [S]. 北京: 环境保护部, 2017.