

中石化公司大社廠污染防治實務探討

李慶鴻*

摘 要

長久以來，由於石化工廠持續不斷發生工安及環保污染事件，已在社會大眾心中形成一種難以抹滅的印象，石化工廠幾乎就是“污染”、“災害”的代名詞。人們對石化工廠深惡痛絕，也因此工安環保抗爭幾乎從不間斷，社會可說是動盪不安。

10 餘年前，由於本廠丙烯腈工場製程所產生的污染，確實影響周遭環境，因此經常是附近民眾圍廠抗爭的對象。廠內同仁在歷經長期痛苦煎熬之下，終於痛下決心，積極展開污染改善工作。經過數年的努力，本廠整個污染狀況完全改觀，一掃過去在外界心中惡劣的形象，本廠的改善成果不僅得到鄰近居民的肯定，亦因而得到數個污染防治獎項而獲致有關單位的表揚。於是，倏忽之間，本廠過去所面對棘手的問題均迎刃而解，不僅不再擔心被開罰單，也不再有任何民眾圍廠抗爭。此外，在進行污染防治的過程中，無形中工廠效率提高，生產成本下降，產品競爭力大增，工廠營運因此逐漸步入康莊大道。

本文擬將本廠推動整體污染防治概況，包括製程污染源、製程污染物質、量及特性分析，污染防治策略之擬定，污染防治設備及處理流程，處理效果及操作管理程序等，一一詳加說明，期望經由本廠經驗的闡述，提供給目前正在進行或未來將進行污染防治工作的業界一個參考範例，也讓本廠在環境保護的工作上再盡一份心力。

【關鍵詞】

1. 丙烯腈

*中國石油化學開發股份有限公司大社廠

Practical Study of Pollution Prevention In TASHEH WORKS CPDC

Chin- Hong Lee*

Abstract

The Petrochemical factories have been becoming the pronoun of " Pollution " or " Disaster " since accidental events of industrial safety and environmental pollution inside the factories had happened at all times. The people surrounding the factories are suffering from the serious threat of personal health and life, therefore their strong resistance and demonstrations against the mentioned issues won't be ended now and future and it has brought the whole society in turmoil status.

Ten more years ago, the pollution resulted from the manufacturing process of this ACRYLONITRILE factory got serious impact to the local environment. We were indeed the subject to be resisted and scolded by the local inhabitants then. After sustaining the painful experiences for long time, we had determined to concentrate fully efforts on the improvement of the industrial pollution. Now the whole pollution state of this factory has been changed and improved by a big degree. Besides gaining back the good corporate image, we were awarded several of "Pollution Prevention" prizes from the government because of the achievements made in past years. Reviewing the whole activities and benefits of pollution prevention in this moment, we found that so many previously tough issues have been resolved, no more fines from the government and no more protests from the inhabitants. Also during the process of pollution prevention, the overall factory efficiency was improved and the production cost was lowered and now generally our products are very competitive in the market and the operations of the factory is well under control.

This thesis is describing the general programs of moving the Pollution Prevention inside this factory including pollution sources/materials of manufacturing process, quantity/characteristic analysis, strategies-framing of pollution prevention, facilities and flowchart of pollution prevention, handling effect and procedures of operations and management. I desire the materials covered in the thesis, which acting as reference model, to be helpful for those personnel/factories who are (or will be) performing the programs of pollution prevention. All employees of this factory are glad to have a chance contributing our efforts on environmental protection.

【 Keywords 】

1. Acrylonitrile

*China Petrochemical Development Corporation

一、前言

中石化公司大社廠於民國 62 年成立於高雄縣大社鄉石化工業區內，包含四座生產工場，分別是甲醇、醋酸以及兩套丙烯腈工場。產品為甲醇、醋酸、丙烯腈，副產品為氰酸、乙醯及硫酸銨，兩套丙烯腈工場分別於民國 65 及 68 年開工生產，甲醇、醋酸工場則於民國 74 年上線，甲醇與醋酸工場是近期興建的工場，屬於較新的製程，設計時已具備環保概念，因此並無污染問題，丙烯腈工場則係接近 30 年的老製程，當時環保觀念尚未萌芽，製程設計污染情形相當嚴重，是本廠主要的污染源。

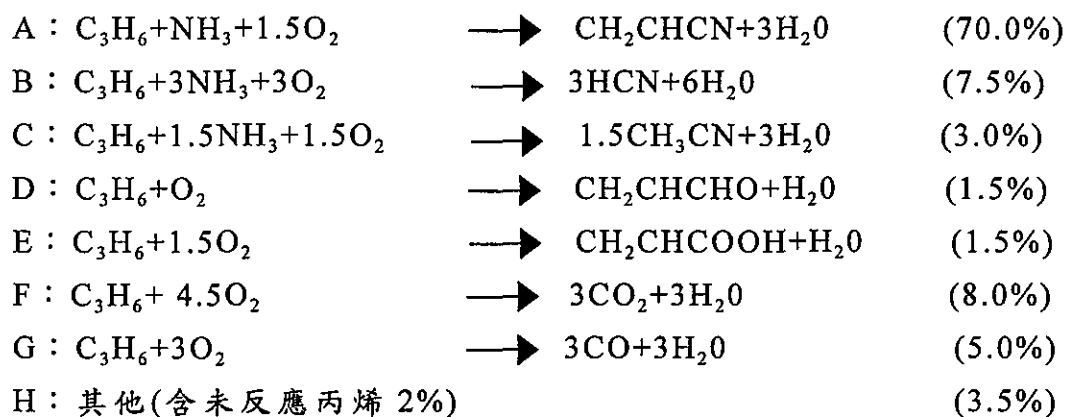
此外，25 年前第一套丙烯腈工場於大社鄉興建時，附近二、三百公尺內尚查無人跡，唯隨著時代巨輪的轉動，漸漸的周遭一棟棟樓房興起，居民一步步接近本廠，他們的生活作息與本廠的運作開始產生關連性，居民因本廠及工業區各廠的污染所引致的不滿及怨恨心情開始醞釀，紛爭逐漸產生，最後引發成大型圍廠抗爭事件。本廠同仁在飽嘗污染環境的惡果後，終於領悟污染防治的重要，而痛下決心，群策群力，從民國 77 年開始，展開為期長達 10 年的全廠污染大抗戰。

二、製程簡介

1. 流程說明

(1) 反應器(MR-101)

液態丙烯及液氨經蒸發器(TT-104、105)加熱蒸發成為飽和氣體，再經加熱器加熱至 65°C 後，飼入流體煤床反應器與空氣中的氧氣混合，在觸媒催化下產生丙烯腈、氰酸、乙醯等產品、副產品及其他雜質，各式反應方程式如下：



反應生成物由反應器頂部流出，進入冷卻器(TT-102)冷卻，溫度由 440°C 降至 232°C 後進入驟冷塔(AS-101)底部。

(2) 驟冷塔(AS-101)

反應器流出物進入本塔進行絕熱冷卻，溫度降至 86℃ 後，進入冷卻器(TT-140)及冷凍器(TT-141)再降低溫度，驟冷塔分為上下兩層，下層經液位控制，將多餘的水液(廢水 A)泵往廢水焚化爐(HS-301)焚化，上層則注入硫酸將未反應之氯氣吸收後，泵往硫酸銨回收工場回收硫酸銨。

(3) 硫酸銨回收工場

驟冷塔上層之硫酸銨母液進入本工場結晶罐(MC-513)濃縮，再經乾燥機(GD-557)乾燥後即成硫酸銨副產品，由結晶罐頂部流出之冷凝液送回驟冷塔循環利用，結晶罐之聚合物及部份硫酸銨(廢水 C)則送往廢水焚化爐(HS-301)焚化。

(4) 吸收塔(AS-103)

由驟冷塔頂部流出之反應生成物經冷卻器及冷凍器將溫度降至 12℃ 後進入本塔，利用在製程中循環的冰水將反應生成物中的丙烯腈、氯酸、乙醯等有機物吸收，作為回收塔的進料，至於無法吸收的氣體(廢氣)，如氯氣、氧氣、一氧化碳、二氧化碳及微量有機物則經由吸收塔頂部排入大氣。

(5) 回收塔(AS-104)

含多量有機物的液體進入本塔後，其中的丙烯腈、氯酸和部份水份由塔頂逸出，經冷凝器(TT-113)冷凝，作為去氯酸塔的進料，冷凝器內部少量隋性氣體經由排氣管排至廢氣焚燒塔(CQ-301)焚化，回收塔底部的水液含有乙醯和雜質，則送往汽提塔(AS-105)回收乙醯。

(6) 汽提塔(AS-105)

含有乙醯之回收塔塔底液進入本塔後，乙醯與部份水液成共沸現象由塔頂逸出，經冷凝器(TT-115)冷凝後成為乙醯副產品，塔底之水液定量泵回製程循環使用，多餘的水液(廢水 B)則泵往廢水焚化爐(HS-301)焚化。塔頂之隋性氣體因無法冷凝，經由排氣管排至廢氣焚燒塔(CQ-301)焚化。

(7) 去氯酸塔(AS-106)

回收塔頂部冷凝液富含丙烯腈及氯酸，進入本塔後氯酸由塔頂逸出，經冷凍器(TT-118)冷凝後成為氯酸副產品，並以管線輸入氯酸儲槽(MF-417)存放，冷凍器及儲槽之隋性氣體則經由排氣管排至廢氣焚燒塔(CQ-301)焚化。至於塔底液則泵入成品塔(AS-107)精煉丙烯腈。

(8) 成品塔(AS-107)

去氯酸塔塔底液進入本塔後，分別由塔頂及塔底去除輕成份及重

成份，並送回回收塔重煉，精製之丙烯腈由側流取出，以管線輸入成品檢定槽(MF-121)，檢驗合格後即泵入成品槽(MF-401)存放。

2. 製程流程圖

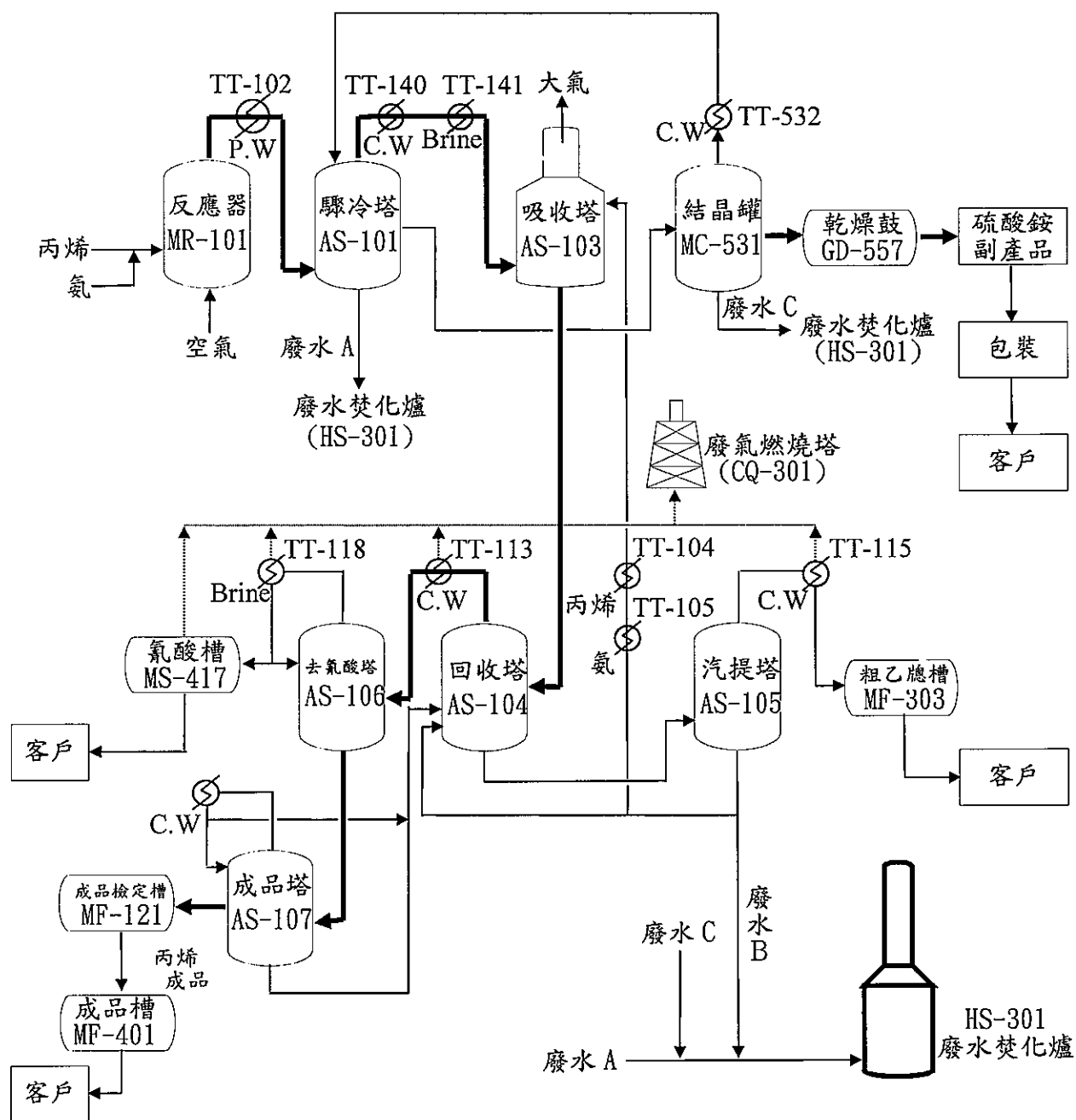


圖 1 丙烯腈製程流程圖

三、製程污染源

1. 從製程流程圖及流程說明，將製程主要污染源之種類、來源、數量、組成

及特性歸納如表 1，製程污染源彙整表。

表 1 製程污染源彙整表

種類	廢水(A)									
來源	驟冷塔塔底液				數量	10 噸/時				
組成	pH	氰酸	聚合物	硫酸銨	丙烯腈	乙腈	丙烯酸	COD	灰份	丙烯醛
	7.4	0.2%	32%	0.15%	0.5%	0.08%	0.2%	30%	200PPM	0.1%
特性	● 丙烯腈工場產品回收率僅 92%，有 8% 丙烯 在製程中流失，而其中 5% 即在驟冷塔中因聚合作用而損失，並成為廢水。 ● 本廢水成份複雜，聚合物及 COD 含量高，且含有高濃度氰酸、丙烯及其他化合物，無法以生物化學法處理，故以廢水焚化爐加以焚化。									

種類	廢水(B)				
來源	汽提塔塔底液		數量	30 噸/時	
組成	pH	氰酸	COD	丙烯腈	聚合物
	6.0	100PPM	2%	150PPM	0.2%
特性	● 本廢水溫度 110℃，流量高達 30T/H，COD、氰酸、丙烯濃度高，以廢水焚化爐加以焚化。				

種類	廢水(C)	
來源	結晶罐聚合物	數量 5 噸/時
組成	硫酸銨 45%	聚合物 15%
特性	● 硫酸銨回收工場回收率僅 37%，每日約有 50 噸硫酸銨損失，隨著聚合物排出。 ● 本廢水係黏稠狀液體，以廢水焚化爐加以焚化。	

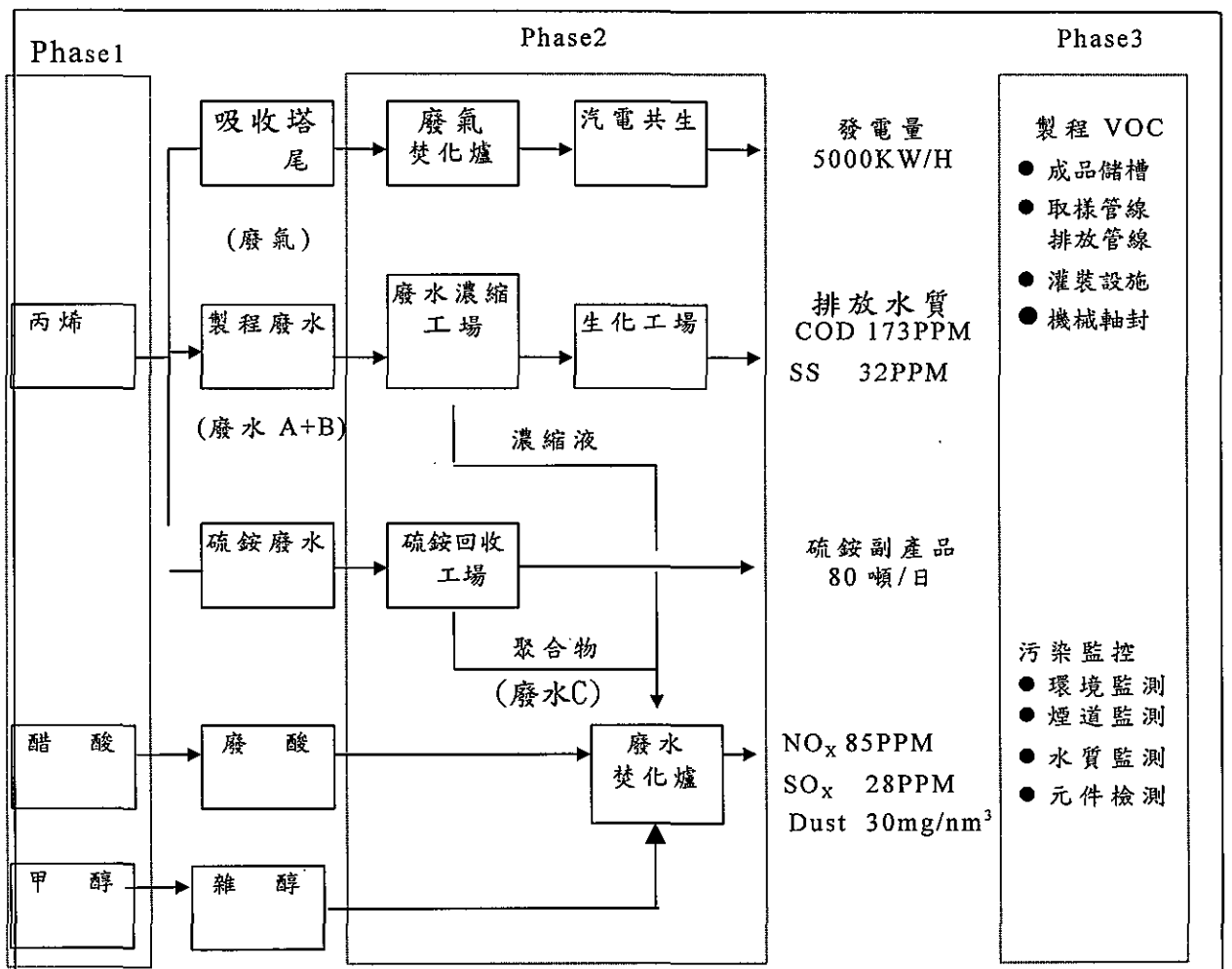
種類	廢氣									
來源	吸收塔尾氣				數量	130 噸/時				
組成	丙烯腈	一氧化碳	二氧化碳	氧氣	乙醚	乙烯	丙烷	丙烯	氮氣	水份
	0.13%	2.25%	2.88%	1.28%	0.03%	0.04%	0.59%	0.18%	86.8%	5.9%
特性	● 由於反應器轉化率低，僅 70%，過多的側反應產生大量雜質，即形成廢水與廢氣。 ● 約有 1~2% 丙烯腈在吸收塔中流失，隨著本廢氣排出。 ● 本廢氣流量高達 130T/H，內含多種有機成份，直接排入大氣。									

2. 從表 1 可知，丙烯工場有二股最大的污染源，其一是日產約 1,100 噸，COD 含量約 10%，成份相當複雜的廢水，其二是每小時 130 噸，含有少量有機物的廢氣，原始設計這 1,100 廢水是以一座無污染防治設備的焚化爐加以焚化，每天需燒掉 60 餘噸燃油，同時因為廢水中含有大量硫酸銨，焚化後煙道排氣形成一股白煙綿延數里，至於另一股廢氣則直接排入大氣，可以想見這兩股污染物對環境產生的影響。

四、污染防治方案

從製程污染源彙整表中可以看出，丙烯腈工場的污染，癥結在於反應器成品轉化率偏低，側反應高形成多量雜質而產生廢水及廢氣，同時製程回收率偏低，大量產品流失亦形成廢水，因此若能徹底改善產品轉化率及回收率，減少污染物排放量，則後段的處理將更加容易，基於這個理念，本廠規劃污染防治方案如下：

本廠將整個污染防治工作分成三個層次去執行，第一層次是從源頭去減廢，我們的作法是更新反應器觸媒，提高產品的轉化效率，同時進行製程改善、提升產品及能源的回收率，使污染量減到最少，第二層次是設置高效率污染防治設備，如增設汽電共生系統、廢水濃縮工場及新式廢水焚化爐、改善生物化學污水處理工場，以進行有效的管末處理，提高污染排放品質，第三層次則是針對逸散性物質的逸散預防及回收，諸如儲槽及灌卸回收系統，密閉取樣及排放系統，轉動機械由單軸封改為雙軸封或無軸封等，以減少有機物逸散，最後則是對環境的污染監控，如設置煙道氣及放流水自動監測器，同時規劃設置 184 組密佈全廠的氣體偵測器，以掌控廠區及周界空氣品質，茲以圖 2 加以說明。



- | | | |
|--|--|---|
| <p>Phase1</p> <p>源頭減廢</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 更新觸媒提高成品轉化率 2. 製程改善提升主副產品及能源回收率 | <p>Phase2</p> <p>管末處理</p> <ol style="list-style-type: none"> 3. 增設汽電共生系統 4. 改善生化污水工場 5. 增設廢水濃縮工場 6. 增設廢水焚化爐 | <p>Phase3</p> <p>VOC 回收，污染監控</p> <ol style="list-style-type: none"> 7. 內浮頂、冷凝回收 8. 密閉取樣、密閉排放 9. 無軸封，雙軸封 10. 環境檢測管理 |
|--|--|---|

圖 2 污染防治方案

五、污染防治設備及處理流程

1. 反應器

- (1)投資金額：兩套丙烯 工場分別更新二次觸媒，合計 6 億元
- (2)設備：反應器觸媒
- (3)處理流程：參考圖 1 丙烯腈製程流程圖
- (4)特點：本工場反應器屬流體媒床反應器，原設計使用的觸媒產品轉化

率為 70%，迄今經過二次更新，目前轉化率為 78%，較原設計增加 8%，不但產量增加，相對減少廢水量，達到源頭減廢的效果，減輕廢水處理壓力。

2. 驟冷塔

- (1)投資金額：2 億元
- (2)設備：驟冷塔放大、內部修改
- (3)處理流程：參考圖 1 丙烯腈製程流程圖
- (4)特點：本工場設計產品回收率約 92%，即約 8%產品在製程中流失，而其中約 5%是在本塔因聚合作用而損失，經進行槽體放大及內部修改，並配合修正操作條件，目前本塔產品損失已減至 1%以下，不但回收大量產品亦相對減少廢水量，替後段的廢水處理減輕不少負擔。

3. 硫酸銨回收工場

- (1)投資金額：6 仟萬元
- (2)設備：預濃縮罐及結晶罐各一組
- (3)處理流程：如圖 3 所示

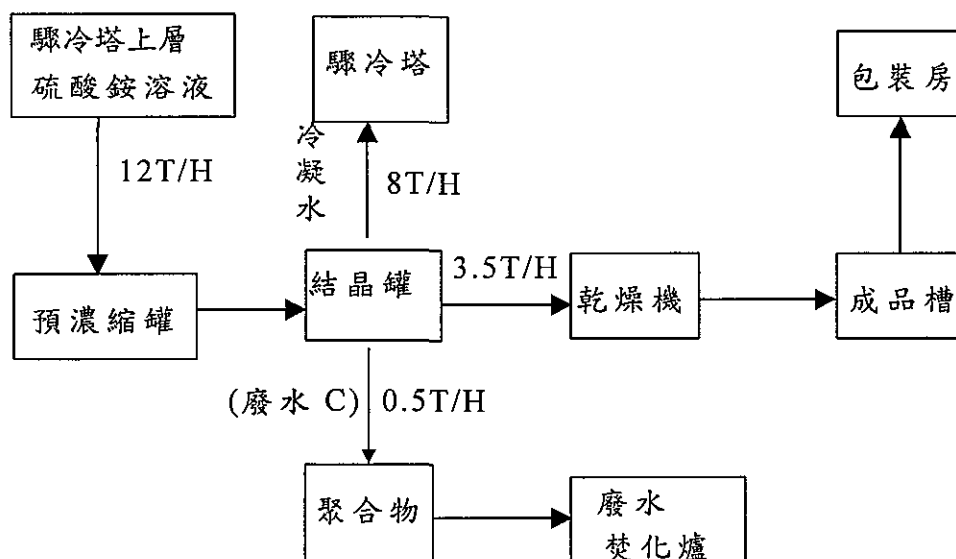


圖 3 硫酸銨回收工場處理流程

- (4)特點：原設計只有一座結晶罐，容量不足，硫酸銨回收率僅 37%，無法回收之硫酸銨則以焚化爐焚化，經先後增設預濃縮罐及結晶罐各一座，並修改聚合物取出方式，目前已可完全回收，同時減少廢水量，減輕廢水處理負擔。

4. 廢水濃縮工場

- (1)投資金額：1 億 5 仟萬元
- (2)設備：A：濃縮段(A)：蒸發罐二組、水汽分離槽、壓縮機

B：濃縮段(B)：蒸發罐、冷卻器、冷凍器、再沸器

(3)處理流程：如圖 4 所示

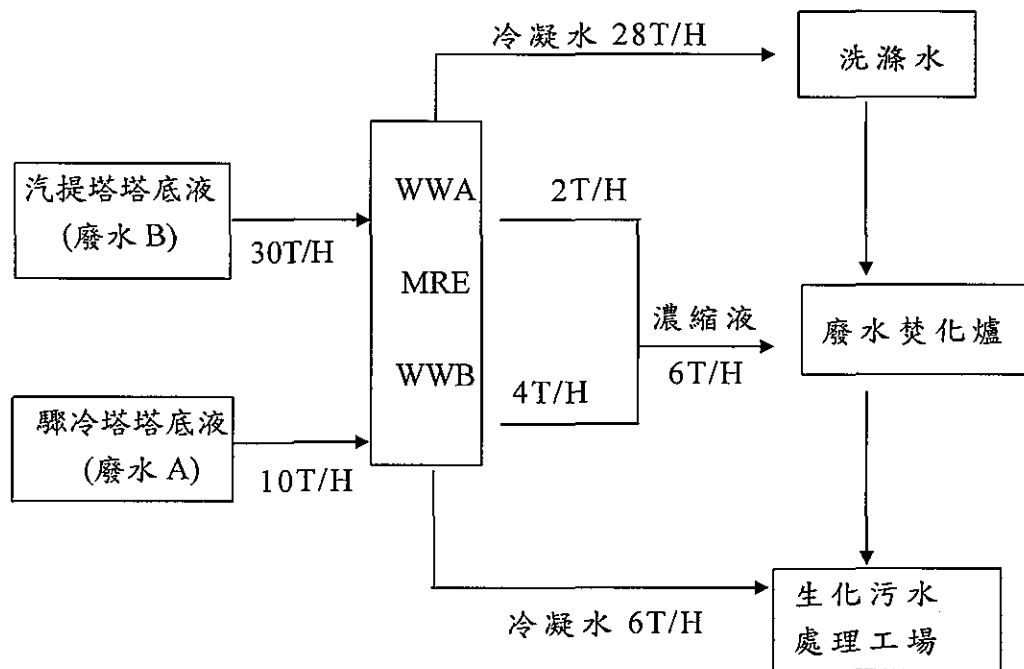


圖 4 廢水濃縮工場處理流程

(4)特點：

- A.本工場分為 A、B 兩個濃縮段，A 段濃縮倍數 15 倍、B 段濃縮倍數 2 倍。
- B.A 段主要原理係利用壓縮機將蒸發之蒸汽加壓，提高熱焓循環作為熱源，以節省濃縮廢水時所需之大量蒸汽，B 段則係以蒸汽加熱濃縮。
- C.進料廢水中加入 NaOH 提高 pH 值，促使廢水中有機物聚合達到去除有機物之目的，使冷凝水(最後進入生化污水廠)不再含有有機成份。

5.廢水焚化爐

- (1)投資金額：1 億 5 仟萬元
- (2)設備：爐體、第一洗滌塔、靜電集塵器、第二洗滌塔
- (3)處理流程：如圖 5 所示

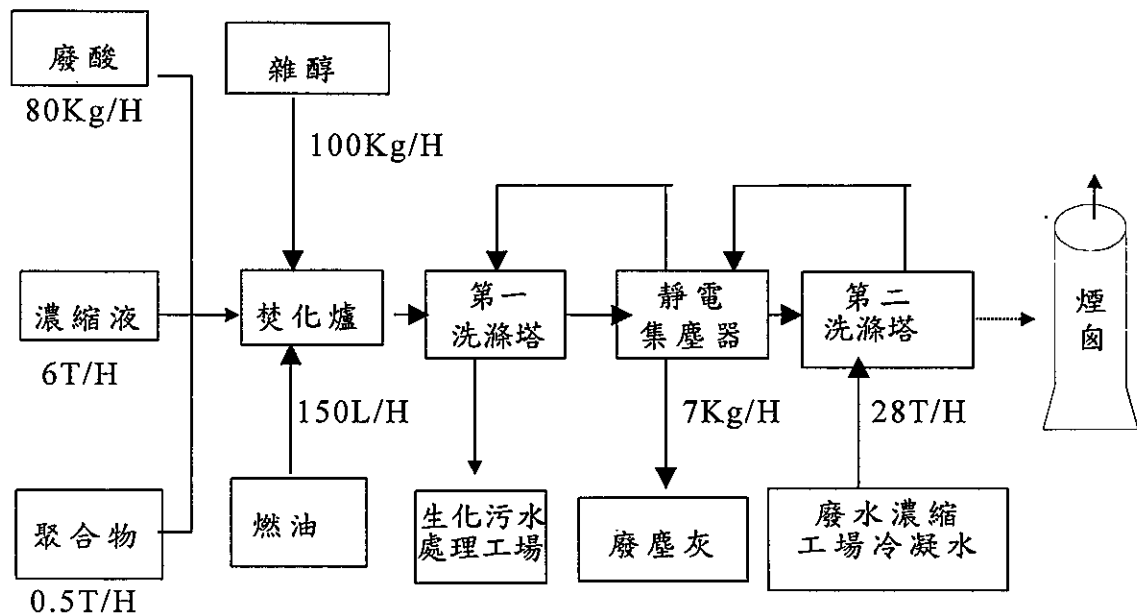


圖 5 廢水焚化爐處理流程

(4)特點：

A：濃縮液中加入 NaOH 與硫酸根結合為 Na_2SO_4 ，凝結在焚化爐爐壁，具有保護耐火泥功能，同時可減少排氣中 SO_x 含量。

B:配置二組水洗塔及一組靜電除塵器，利用廢水濃縮工場冷凝水作為洗滌水，煙道氣先後進入第一組水洗塔、靜電除塵器及第二組水洗塔，最後由煙囪排出，排氣品質甚佳，本爐已通過試燒計劃，目前正在申請第二類操作許可。

6.生化污水處理工場

(1)投資金額：1 仟 8 佰萬元

(2)設備：厭氧池、沈澱池、刮油機、緩衝池

(3)處理流程：如圖 6 所示

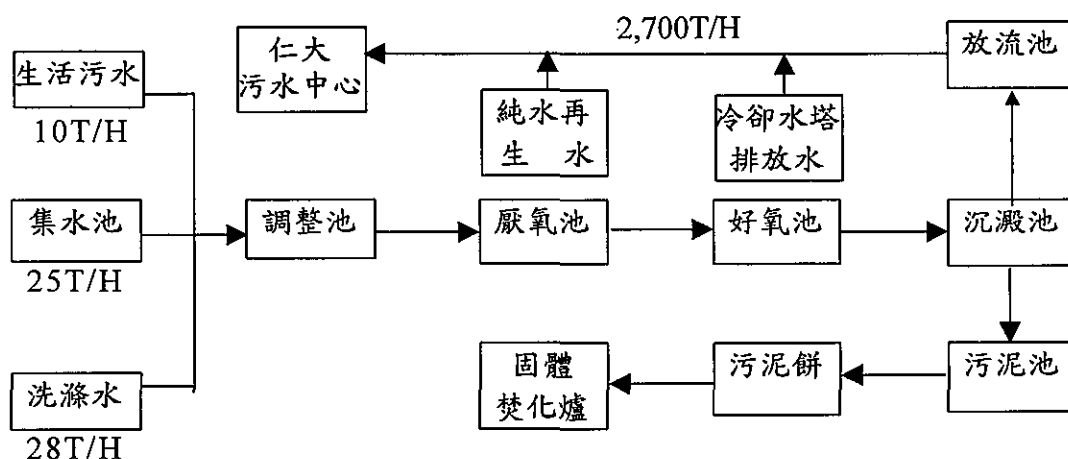


圖 6 生化污水處理工場處理流程

(4)特點：整個流程重新配置，增設厭氧池，加大好氣池容量，並增設刮油機及污泥沉降池，同時進行製程污水分流管理，穩定進料水質、放流水水質逐年改善中。

7. 廢氣焚化爐及汽電共生系統

(1)投資金額：6 億 7 仟萬元

(2)設備：焚化爐、鍋爐、發電機

(3)處理流程：如圖 7 所示

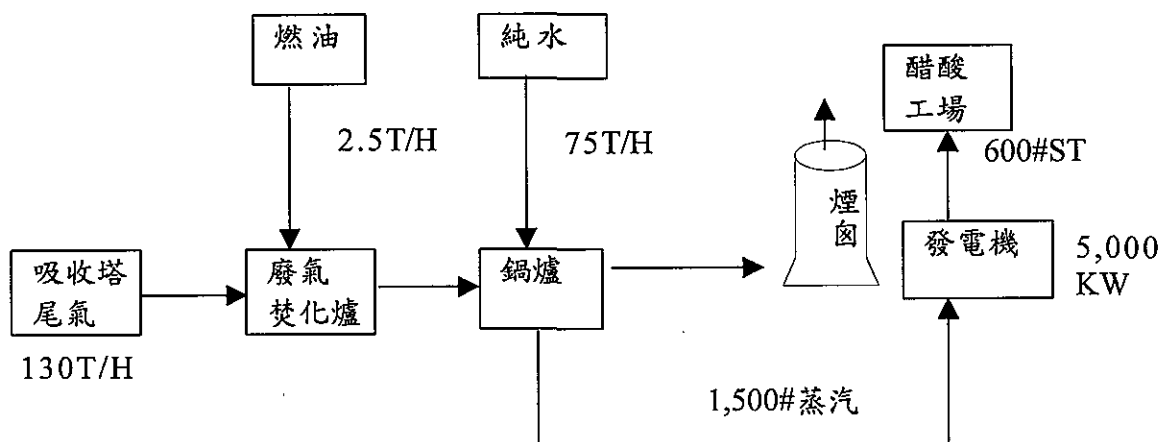


圖 7 廢氣焚化爐處理流程

(4)特點：

A：將吸收塔尾氣引入焚化，澈底破壞尾氣中的有機物，並回收廢熱產生高壓蒸汽。

B：製程多餘乙醯亦一併引入焚化，因乙醯之氣基與 NO_x 反應生成 N_2 ，而達到去除 NO_x 的效果，使煙道氣之品質遠優於法規標準。

六、改善成果

1.反應器觸媒更新，提高產品轉化率

(1)效益：提高產品轉化率 8%，增產丙烯 12,800 噸/年，並減少等量廢水，減輕廢水處理壓力。

(2)產值：2 億 5 仟萬元/年。

2.製程改善提升產品回收率

(1)效益：提升產品回收率 6%，增產丙烯 9,600 噸/年，並減少等量廢水，減輕廢水處理壓力。

(2)產值：1 億 8 仟萬元/年

3.改善硫酸銨回收工場，提升硫酸銨回收率

(1)效益：硫酸銨回收率由 37%提升為 100%，增產硫酸銨 16,500 噸/年，並減少等量廢水，減輕廢水處理壓力。

(2)產值：2 仟 2 佰萬元。

4.增設廢水濃縮工場及廢水焚化爐，廢水濃縮分流處理

(1)效益：將每日 1,000 噸廢水加以濃縮，分離成二股廢水，一為每日 100 噸含 COD60%的高濃度廢水，引入新焚化爐焚化，由於熱焓高，耗油量僅 3.5 噸/日，同時舊爐停止操作每日減少燃油約 60 噸，新爐煙道氣經高效率污染防治設備處理，污染排放品質已超越法規標準。另一股 900 噸 COD 約 2,000PPM 之低濃度廢水，先利用作為廢水焚化爐水洗塔之洗滌水，最後則以污染最少、成本最低之生化處理法加以處理。

(2)產值：9,900 萬元/年。

5.改善生化污水處理工場，提高處理效率及放流水品質

(1)效益：放流水水質大幅改善，COD 由 550PPM 降至約 170PPM，SS 由 220PPM 降至約 50PPM，降低污水處理費用。

(2)產值：540 萬元/年。

6.增設尾氣焚化爐及汽電共生系統、減少污染、產生蒸汽並發電

(1)效益：將每小時 130 噸含有少量有機物，原設計排入大氣之廢氣引入焚化，徹底改善污染問題，同時產生 1,500[#]高壓蒸汽，一方面發電，一方面供給醋酸工場製程 600[#]蒸汽，製程鍋爐因而可以停止運轉，減少污染，發電又省油，一舉數得。

(2)產值：6,500 萬元/年。

七、污染排放檢測

(1)廢氣

A.廢水焚化爐煙道氣檢測值如表 2 所示

表 2 廢水焚化爐煙道氣檢測值

項 目	87 年 6 月	87 年 12 月	88 年 3 月	88 年 7 月	法 規
SO _x (PPM)	19.20	26.55	11.66	27.56	220
NO _x (PPM)	108.00	116.32	46.96	84.96	220
Dust (mg/NM ³)	20.40	17.44	29.45	30.45	80

B.廢氣焚化爐煙道氣檢測值如表 3 所示

表 3 廢氣焚化爐煙道氣檢測值

項 目	86 年 10 月	87 年 5 月	87 年 12 月	88 年 5 月	法 規
SO _x (PPM)	7.11	7.75	28.18	5.38	500
NO _x (PPM)	38	3.5	34.81	15.86	250
Dust (mg/NM ³)	59	10	13.33	33.06	80

(2)廢水

生化污水處理工場排放水檢測值如表 4 所示

表 4 生化污水處理工場歷年放流水檢測值

項 目	84 年	85 年	86 年	87 年	工業區限值
水量(m ³ /D)	2,873	2,904	2,703	2,634	
COD (mg/L)	349	294	169	173	500
SS (mg/L)	83	99	73	32	300

八、操作管理

10 年來，本廠在設置各項污染防治硬體設備過程中，同時積極進行各種軟體資料之製作及收集，舉凡操作手冊的撰寫、性能測試記錄、異常狀況之檢討與改善、操作條件測試及修正，以及各種檢測資料等均完整保存，以作為未來建構全廠污染防治管理制度之參考。

民國 86 年及 87 年，本廠在分別進行 ISO-9002 及 ISO-14001 各項認證過程中，即利用上述資料編寫各種污染防制設備相關作業，包括正常開停車、緊急停車、各種緊急狀況之處置、製程重要管制點、異常矯正及追蹤以及設備維修保養、檢測等之標準作業程序，據以建立本廠環境管理系統，值得一提的是，一旦某種污染防治設備之製程重要管制點偏離或居民電話抱怨，操作人員必定依標準作業程序填報異常追蹤表，檢討異常原因，落實改善並確認改善結果，以避免再度發生類似狀況，換句話說，對於異常狀況，本廠的

原則是抱持不迴避、不敷衍的態度，追根究底，徹底解決問題，或許這是近年來本廠污染防治狀況不斷改善且受到各界肯定的最主要因素，此外本廠污染防治管理制度亦屬全廠製程生產及安全管理之一環，有關本廠製程生產及安全管理請參閱圖 8『大社廠製程生產/安全管理流程圖』，透過本管理流程之運作，本廠無論在生產效率，工業安全以及污染防治方面均已達世界一流水準。

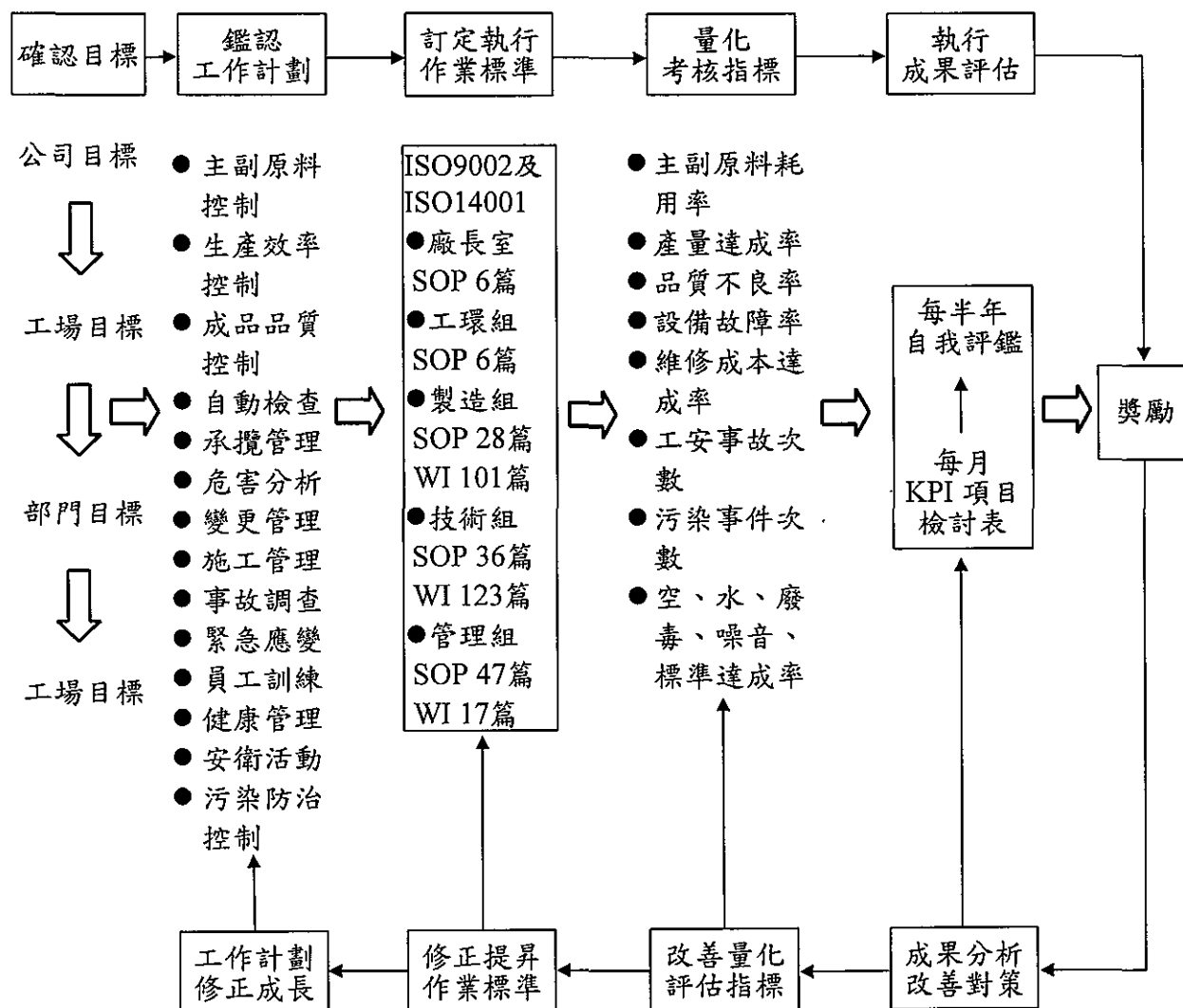


圖 8 大社廠製程生產／安全管理流程圖

九、結 論

無可諱言，從事污染改善的過程是艱苦的，也是相當沈重的負擔，10年前在環境的壓力下，本廠同仁懷著戒慎恐懼的心情，投注於污染防治工作，其間從工程的施工，工地的安全管理，施工品質的監督，完工後的檢點，儀控的測試以至於試車及性能測試等，每一項工作都是在工廠正常運轉之下進行，廠內同仁一方面要維持工廠正常生產，另一方面需兼顧上述工作，其辛苦可想而知，惟為了工廠以及同仁的生存，只有咬緊牙關，奮力達成目標。

在陸續完成各種污染防治設備之設置及運轉後，不僅本廠污染情況逐漸改善，其他隱含的效益也逐一浮現，如工廠不再因為污染而被開罰單，居民不再圍廠抗爭，工廠的運作步入正軌，各種效率突升，再加上各種污染防治設備運轉後所創造的產值，如產品產量增加、電費、水費、污水處理費、燃料費下降、有多餘的蒸汽賣給鄰廠及其他收益等，使得生產成本大幅下降，收益增加，業務蒸蒸日上，同仁向心力大增，生產力亦大幅提升，如此良性循環更強化了本廠競爭力，換句話說，正確的污染防治投資，除了遂行污染改善以外，亦可在短時間內回收投資成本，甚至可造就其他無形的效益，因而對企業經營產生莫大的助益，去年本廠同時獲得三項環保大獎，就是最好的證明。

今天，擺在眼前的一切榮耀及收穫，證明當初全心投入的決定是正確的，辛苦的結果終於得到肯定，本廠非常欣慰，也得到相當大的鼓舞，惟我們並未因此而自滿，畢竟污染防治工作是企業的責任也是義務，受到肯定則是一種推力，不斷推動本廠往前走，持續改進，朝向清潔生產的目標邁進。