

# 鲁奇气化中含酚废水处理技术

申晓冰\*

(京蓝能科技术有限公司, 北京 100073)

**摘要:**针对鲁奇煤气化中产生的含酚废水,分析了水质特点,综述了国内外有关该废水处理技术的研究现状、发展趋势及工程应用情况,并着重分析各处理技术的优缺点和在实际应用中存在的问题,展望了采用真空蒸汽汽提回收萃取相中的溶剂是煤气化废水处理技术的节能研究方向。

**关键词:**煤气化废水;含酚废水;真空蒸汽汽提;节能

**中图分类号:**TQ546.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)02-0192-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.043

## Treatment technology for phenol-containing wastewater from Lurgi gasification

SHEN Xiao-bing\*

(Kingland Energy Technology Co., Ltd., Beijing 100073, China)

**Abstract:** In the light of phenol-containing wastewater generated in Lurgi coal gasification, the water quality characteristics are analyzed and the research status, development trend and engineering application of the concerning treatment technologies in China and in the world are summarized. The advantages and disadvantages of various treatment technologies and the existing problems in their application are focused. It is also prospected that recycling solvent from extraction residue phase via vacuum steam stripping will be the right direction to perform energy conservation research for coal gasification wastewater treatment technology.

**Key words:** coal gasification wastewater; phenol-containing wastewater; vacuum steam stripping; energy conservation

在现运行的煤气化技术中,根据煤质、产品的要求,选择不同的气化技术,鲁奇气化是国内外运行最成熟的煤气化技术之一。在鲁奇气化工艺中,粗煤气含有多种副产品,在洗涤过程中将产生大量的含有机物废水,其中焦油在煤气水分离工段除去,酚氨将在酚氨回收工段进行回收。

### 1 原鲁奇公司的酚氨回收工艺

在此工艺中(工艺流程见图 1),废水经脱酸塔脱除酸性气体( $H_2S$ 、 $CO_2$ )后,进萃取塔逆向接触萃取,萃取剂选用异丙醚,萃余相进水塔,在加碱的情况下,测线采出富氨气,塔顶回收萃取剂,萃取相进酚塔,塔顶回收萃取剂,塔底得粗酚产品。其中富氨气可进一步精制净化制得氨水或液氨。此工艺处理后废水总酚残留量 1 200 mg/L 以上, COD 在 6 000 mg/L 以上,溶剂损耗大,处理吨水溶剂损耗

在 0.6 kg 以上。

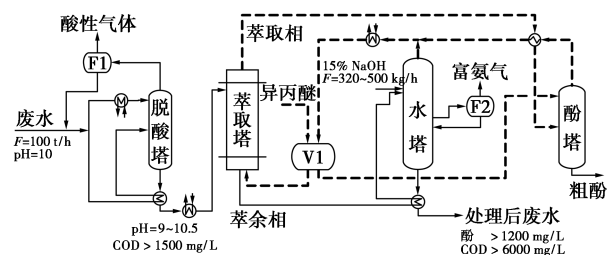


图 1 原鲁奇工艺废水处理流程

### 2 国内酚氨回收工艺

在国内,哈尔滨气化厂在原鲁奇酚氨回收技术基础上,利用华南理工大学的技术进行改造,成功解决了废水中酚氨的问题<sup>[1]</sup>。工艺技术特点(工艺流程见图 2):采用单塔测线采出氨气,塔顶酸性气体。萃取剂采用 MIBK。处理后废水中总酚残留量降低

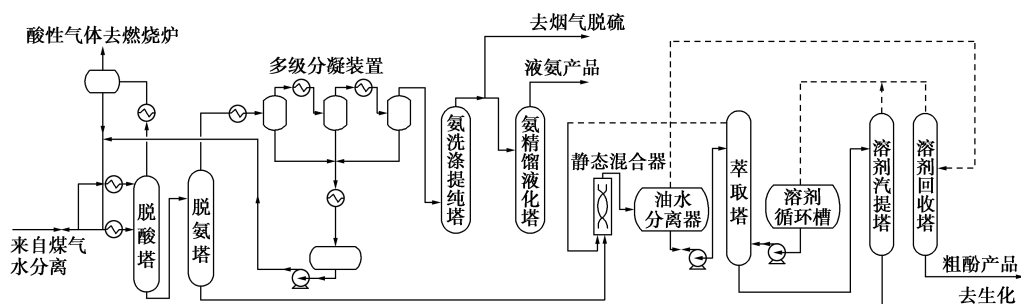


图 2 国内酚氨回收工艺流程

收稿日期:2018-07-31;修回日期:2018-12-04

作者简介:申晓冰(1983-),男,硕士,工程师,研究方向为能源化工、节能环保,通讯联系人,chinashenxiaobing@163.com。

至 250~400 mg/L,其中挥发酚低至 50 mg/L 以下, COD 降低至 2 500 mg/L 以下。

在现运行的酚氨回收工艺中,最大可达 300 t/h 的装置处理能力。某化工项目中废水的成分及物性参数见表 1。经酚回收处理后,废水水质必须满足生化处理的要求,水质见表 2。

表 1 某化工项目中废水的成分及物性参数  
(37°C, 1.5 MPa)

总酚/ (mg·L <sup>-1</sup> )	单元酚/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总氨/ (mg·L <sup>-1</sup> )	游离氨/ (mg·L <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )
7000	5500	6670	5560	5500
H <sub>2</sub> S/(mg·L <sup>-1</sup> )	油脂/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	
60	500	8.5~9.6	30000	

表 2 满足生化处理的废水水质

pH	COD <sub>Cr</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	油/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总氨/ (mg·L <sup>-1</sup> )
5~8	≤2500	≤40	≤150
总酚/ (mg·L <sup>-1</sup> )	脂肪酸/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硫化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )	萃取剂/ (mg·L <sup>-1</sup> )
≤300	≤50	≤50	≤60

### 3 工艺优化综述

国内外研究者对酚氨回收工艺进行了优化研究,在萃取、溶剂回收等方面做了大量的工作。

#### 3.1 萃取剂

与酚的沸点相比较,按萃取剂沸点的高低可将其分为高沸点萃取剂和低沸点萃取剂,主要研究的萃取剂有三辛胺、磷酸三丁酯、醋酸丁酯、异丙醚、碳酸二甲酯、正己烷、苯、甲基异丁基酮等。高沸点萃取剂有含磷萃取剂和有机胺萃取剂,其中有机胺萃取剂呈碱性,与苯酚结合生成铵盐,苯酚的萃取率高,但萃取剂回收困难。

在萃取剂方面,清华大学的朱慎林等<sup>[2]</sup>在绿色溶剂碳酸二甲酯处理含酚废水研究中提到了一种新的萃取剂—碳酸二甲酯,萃取过程在几分钟之内就能达到平衡,而且萃取过程基本不受 pH 的影响。以 50% DMC-正己烷为萃取剂,三级萃取 5 g/L 的苯酚废水,萃残液中的酚浓度降到了 4.82 mg/L。

Greminger 等<sup>[3]</sup>介绍了 Treybal 建立了  $K_D$  的公式:

$$K_{D, \text{表观}} = K_{D', \text{低pH}} / [(K_a / [H^+]) + 1]$$

式中,  $K_D$  为平衡分配系数(有机相中的酚与水中的酚质量比);  $K_a$  为酸性解离常数;  $[H^+]$  为摩尔  $H^+$  浓度(见表 3)。

表 3 298 K 时从水中萃取酚的程度

溶质	$pK_a^*$	DIPE		MIBK	
		pH	$K_D$	pH	$K_D$
苯酚	9.98	5.56	36.5	ND	~100(303 K)
邻苯二酚	9.48**	5.88	4.86	4.18	18.7
间苯二酚	9.47**	4.16	2.06	4.21	17.9
对苯二酚	10.1**	5.17	1.03	3.88	9.92
邻苯三酚	9.01	ND	ND	4.52	3.58
偏苯三酚	NA	4.46	0.181	4.24	5.01
均苯三酚	8.44	ND	ND	4.53	3.92

注: \*  $pK_a = \log_{10}(K_a)^{-1}$ ; \*\* 其他温度下测定的; ND=未确定; NA=无效的。

比较了 DIPE 和 MIBK 对单元酚、多元酚的萃取效果。表 3 中看出, MIBK 比 DIPE 有更高的  $K_D$  值,尤其是对多元酚, MIBK 效果更好。

#### 3.2 萃取温度

Arana 等<sup>[4]</sup>考察了不同温度对萃取效果的影响。在 30、50、75°C 水中和有机相中的  $K_D$  值, 温度低,  $K_D$  值大。

30°C 时  $K_D = 60$ , 酚在有机相中的质量分数 20%。对二元酚和三元酚, S/W 是关键的因素。

尽量减少 MIBK 在水中的溶解, 温度必须较高, 但是  $K_D$  的降低很大, 综合考虑, 温度应该低些。MIBK 与水的相互溶解度见表 4。

表 4 MIBK 与水的相互溶解度

	30°C	50°C	75°C
MIBK 在水中的溶解度	0.0182	0.0146	0.0137
水在 MIBK 中的溶解度	0.0204	0.0244	0.0284

#### 3.3 萃取剂回收

回收残余萃取剂的方法: 常压蒸汽或惰性气汽提, 真空蒸汽汽提, 二次萃取<sup>[5]</sup>。

Earhart 用挥发性有机物萃取水中的溶剂。Rasquin 用真空蒸汽汽提来回收水中的萃取剂<sup>[4]</sup>。

Phenosolvan 过程操作费用低, 但复杂, 三塔, 用惰性气汽提, 完成后用溶剂再吸收, 然后精馏混合物。

Yu 等<sup>[6]</sup>选择 MIBK 作萃取剂, 在脉冲筛板萃取塔 K1 中 MIBK 萃取; 在精馏塔 K2 中分离 MIBK 和酚, 蒸汽间接加热; 在汽提塔 K3 中直接蒸汽流汽提 MIBK, 在塔顶得到 MIBK+水的共沸物, 在分离器 B1 中分离。该流程应用在生产塑料、树脂产品或烷基酚产品的领域, 废水流量 0.5~10 t/h; 如流量更大, 则在萃取塔前加沉降槽, 效果更好。在处理 300 t/h

的废水,没有大的应用装置。但是作者提供了酚氨回收工艺改进的方向:萃取剂采用 MIBK 效果更好;采用填料汽提塔回收水中的 MIBK,塔顶产品为 MIBK+水的共沸物,汽提塔用直接蒸汽加热。

Chem-Pro 工艺<sup>[7]</sup>中采用多级往复式转盘萃取塔,萃取酚范围  $10^{-4}$  到 8%,453 kg/h 的废水含酚 0.5%,可回收 99.7%,废水中酚 1~4 mg/L,萃取剂中酚 1 mg/L,溶剂回收是常压蒸汽汽提,需给汽提剂能量,操作费用昂贵,但流程简单。

塔底产品通过换热器与汽提剂换热,可以降低外供能量,必须提供的能量是在塔压下加热塔底产品到沸点,这部分能量在换热器中可以回收,最终损失的能量是独立于塔之外的换热器损失的能量。如果塔压足够低,在原料水温度对应的蒸汽压之下,则不需要换热器,也不再损失能量。通过塔底和塔顶的温度不同,加热水,将汽提塔变成用蒸汽的提取器,提取器在低温下可以方便操作,所以汽提塔必须在真空下操作,真空操作要求大的塔径来容纳蒸汽流,但汽提塔的蒸汽需要量少,蒸汽与原料的摩尔比为 0.02,因此液体流决定了塔径,不必要很大的塔径。

很多过程中,废水温度 70~80℃,废水的热量高于水中溶剂回收所需能量,为有效利用这股热量,汽提塔必须真空下操作,这样进料的废水在汽提塔中再沸,减轻了溶剂回收的能量负荷。

真空操作的溶剂需有特定的物理性质,在汽提塔压力底限下,在塔顶蒸出的蒸汽,用冷水冷凝下来,冷凝的蒸汽分成水相和有机相,并且冷凝液在蒸气压或水和溶剂的蒸气压之和的压力下可以存在。如果在此温度下,溶剂蒸气压太高,将迫使塔压升高,塔底的再沸器将要提供更高的能力来进行精馏操作。DIPE 和 MIBK 的比较,DIPE 的蒸气压高于 MIBK,MIBK 在精馏时将用较低的热量,且 MIBK 的沸点更接近水的沸点,适合作为萃取剂。

溶剂沸点太高降低了汽提塔中溶剂的挥发性,然而溶剂在水中的高活度系数将抵消这一点,MIBK 符合这一点。Burns 详细计算了真空蒸汽汽提,9.56 kPa、6 m 填料塔,蒸汽与原料的摩尔比为 0.023,MIBK 在水中的浓度从 15 000 mg/L 降到了 20 mg/L。在此气流下,适当增加塔高可满足任何等级的汽提<sup>[8]</sup>。

PHENOSOLVAN 工艺<sup>[7]</sup>采用多级逆流萃取器,用轻芳香化合物萃取酚,常压,70℃ 操作,可脱除 99% 单元酚、60% 多元酚、15% 有机物,脱除总有机

物的 95%。

在溶剂回收中采用  $N_2$  汽提萃取后的废水,粗酚和原料水分别再洗涤  $N_2$  中的溶剂。

#### 4 工艺的创新方向

在国内酚氨回收工艺基础上,提出一种新工艺的设想,工艺流程见图 3,主要技术点如下,采用 MIBK 萃取剂,填料萃取塔,萃取 pH 5~7,在溶剂回收时,采用真空蒸汽汽提回收萃取相中的溶剂,萃取温度为汽提塔操作温度,如 60℃ 时塔压 19.932 kPa。

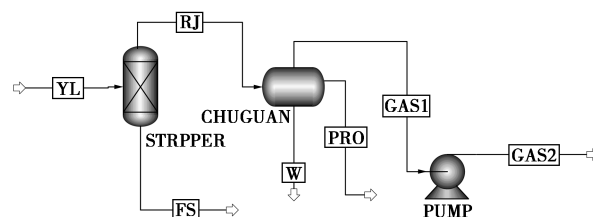


图 3 真空蒸汽汽提工艺流程

#### 5 结论

介绍了国内外酚氨回收工艺的现状,综述了国内外有关该废水处理技术的研究现状和工艺的优化,展望了采用真空蒸汽汽提回收萃取相中的溶剂是煤制气废水处理技术的节能研究方向,但应用于生产实践还需要做很多论证工作,转变为成熟的萃取脱酚工艺仍需进一步试验优化。

#### 参考文献

- [1] 盖恒军,江燕斌,钱宇,等.煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析[J].化学工程,2007,35(8):57-60.
- [2] 朱慎林,朴香兰,王桂明.绿色溶剂碳酸二甲酯处理含酚废水研究[J].化学工程,2002,30(4):49-51.
- [3] Greminger D C, Burns G P, Lynn S, et al. Solvent extraction of phenols from water[J].Ind Eng Chem Process Des Dev, 1982, 21(1):51-54.
- [4] Arana J, Tello R E. High concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR[J].Chemosphere, 2001, 44(5):1017-1023.
- [5] 李洪春.煤化工装置中煤气化废水的处理与回用[J].新疆化工, 2009, 13(4):7-11.
- [6] Yu Z J, Chen Y, Feng D C, et al. Process development, simulation, and industrial implementation of a new coal-gasification wastewater treatment installation for phenol and ammonia removal[J].Ind Eng Chem Res, 2010, 49(6):2874-2881.
- [7] 陈丽,程延峰.废水 pH 值对萃取脱酚效果的影响[J].煤化工, 2007, 6(4):38-40.
- [8] 邢方亮.煤气化废水处理技术研究[J].甲醇生产与应用, 2010, 11(3):35-37. ■