

# 硝基苯乳液破乳分离技术研究

朱华瞳<sup>1</sup>, 金汉强<sup>2</sup>, 薛峰<sup>2</sup>, 华兵<sup>2</sup>, 王金锋<sup>2</sup>, 崔怀松<sup>2</sup>, 卢浩<sup>1\*</sup>

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237;

2. 中石化南京化学工业有限公司, 江苏南京 210048)

**摘要:**针对酸性硝基苯和粗硝基苯的高乳化特征,提出了分步分级的模块化聚结破乳工艺,设计并开展了处理量为100 L/h的实验。结果表明,该工艺可将酸性硝基苯中的酸质量分数由0.94 mg/g降至0.14 mg/g,脱酸率为85.1%;可将粗硝基苯中的水质量分数由1.06%降至0.13%,盐质量浓度由14.39 mg/L降至2.62 mg/L,脱水率和除盐率分别为87.7%和81.8%。该工艺解决了硝基苯乳液破乳难的问题,为硝基苯净化工艺的升级改造提供重要支撑。

**关键词:**酸性硝基苯;粗硝基苯;乳化液;聚结破乳

中图分类号:TQ246.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0145-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.030

## Study on demulsification separation technology for nitrobenzene emulsion

ZHU Hua-tong<sup>1</sup>, JIN Han-qiang<sup>2</sup>, XUE Feng<sup>2</sup>, HUA Bing<sup>2</sup>, WANG Jin-feng<sup>2</sup>,

CUI Huai-song<sup>2</sup>, LU Hao<sup>1\*</sup>

(1.School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Sinopec Nanjing Chemical Industries Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

**Abstract:**In view of the high emulsification characteristics of acidic nitrobenzene and crude nitrobenzene, a step-by-step graded modular agglomerative demulsification process is proposed, and the experiments with a treatment capacity of 100 L·h<sup>-1</sup> are designed and carried out. The results show that this process can reduce the mass fraction of acid in acidic nitrobenzene from 0.94 mg·g<sup>-1</sup> to 0.14 mg·g<sup>-1</sup>, with a de-acidification rate of 85.1%; it can reduce the mass fraction of water in crude nitrobenzene from 1.06% to 0.13% and the mass concentration of salt from 14.39 mg·L<sup>-1</sup> to 2.62 mg·L<sup>-1</sup>, with dewatering and desalination rates of 87.7% and 81.8%, respectively. This process overcomes the difficulty in breaking nitrobenzene emulsion, which provides important support for the upgrading of the nitrobenzene purification process.

**Key words:**acidic nitrobenzene; crude nitrobenzene; emulsion; agglomeration demulsification

硝基苯是一种重要的化工原料和中间体,主要用于生产苯胺、联苯胺和二硝基苯等,广泛应用于合成皮革、橡胶、染料、医药、农药、军事等领域<sup>[1]</sup>。近年来,由于二苯基甲烷二异氰酸酯持续热销,导致苯胺的需求上升,极大地推动了硝基苯生产的发展<sup>[2-3]</sup>。但现有工艺存在油-酸分离不彻底、碱洗过程碱液消耗量大、粗硝基苯中钠盐含量高等问题。研究发现,造成粗硝基苯中钠盐含量偏高的主要原因是中和过程中碱用量大,且中和水洗过程易发生乳化,分离不彻底,使有机相中夹带了盐含量较高的水相。要达到降低粗硝基苯中钠盐含量的目的有两种途径:一是采用强化破乳、聚结分离技术降低硝基苯夹带的水,从而达到降低粗硝基苯中钠盐含量;二是降低碱水洗环节的碱耗,在源头上减少钠盐的含量。

在乳液强化分离领域,已广泛采用介质聚结分离技术改造传统重力沉降器,聚结介质形式主要为颗粒式和纤维式。颗粒聚结分离器是基于深床过滤的基本原理<sup>[4-6]</sup>,分散相和杂质通过碰撞、截留、吸附等方式被床层颗粒介质捕获,其中分散相在亲分散相颗粒表面聚结长大并完成后续的脱落、分离,而杂质积累至床层截污容量后通过反洗脱除。纤维介质相对硬质颗粒填料可提供更大的填充密度和比表面积,具有更高的分离精度,能够用于乳状液的分离。杨等<sup>[7-9]</sup>将润湿性不同的亲水、亲油异质纤维以特定的比例和几何构型进行组合编织,并在适当假设的基础上,建立了计算纤维尺寸、液滴尺寸、床层厚度等宏观参数与纤维床分离效率定量关系的理论预测模型。结合两者技术所开发的新型纤维聚结分离器在多个污水净化工艺的侧线试验和工程应用

收稿日期:2022-11-10;修回日期:2023-07-03

基金项目:上海市科技计划项目(22QA1402600);国家自然科学基金(52000072)

作者简介:朱华瞳(1998-),男,博士生,研究方向为非均相反应及分离过程强化,ecust\_zht@163.com;卢浩(1990-),男,博士,副研究员,研究方向为非均相反应及分离过程强化、物理强化分离技术与装备,通讯联系人,luhao@ecust.edu.cn。

中表现出优异的分离效果<sup>[10-13]</sup>。

笔者以物理分离为基础,以实现酸性硝基苯的高效脱酸和粗硝基苯的脱水除盐为目标,设计了分步分级的模块化聚结破乳工艺并开展了实验研究,考察了酸性硝基苯脱酸和粗硝基苯脱水除盐效果及参数影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 工艺背景

中石化某公司长期生产苯胺,并配套硝基苯装置,该公司现有苯硝化制硝基苯工艺为等温硝化工艺,采用多釜串联方式实现连续化生产<sup>[14-15]</sup>,其工

艺流程见图 1,具体为:将 98% 硝酸、98% 硫酸和 68% 硝化稀硫酸按一定比例在配酸釜中配制成合格的混酸,酸性苯与混酸在 1<sup>#</sup> 硝化反应器中反应,反应物料通过溢流依次流向 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 硝化反应器继续反应。4<sup>#</sup> 硝化反应器的反应物料进入硝化分离器中部,分离后上层酸性硝基苯流向中和锅,下层废酸依次流向萃取釜和萃取分离器。酸性硝基苯和氢氧化钠溶液在中和锅中混合后,进入中和分离器,上层的废水进入硝基苯废水罐,下部的硝基苯依次进入水洗锅、水洗分离器,产生的粗硝基苯进入粗硝基苯罐,分离出来的硝基苯废水进入硝基苯废水罐。粗硝基苯进入精馏塔精制得精硝基苯。

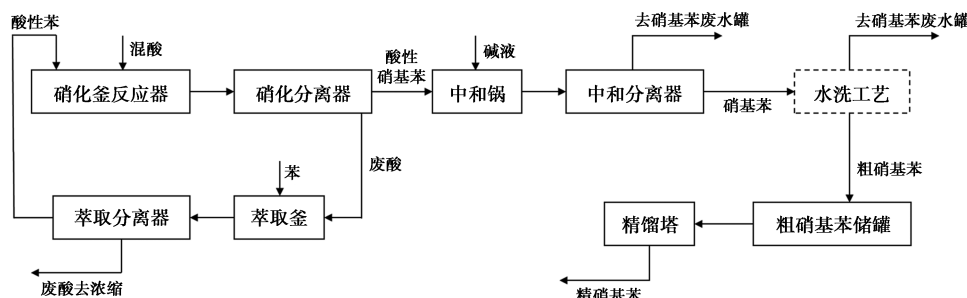


图 1 硝基苯生产工艺流程图

目前该公司硝基苯生产过程主要面临两方面的问题<sup>[16-19]</sup>:

(1) 由于硝化分离工段酸油分离不彻底造成酸性硝基苯中带硫酸过多;并且酸性硝基苯也经常有乳化现象,造成与液碱不能充分混合反应,导致硫酸中和不均匀、不彻底。以上两种原因相互叠加导致硝基苯装置液碱消耗量长期偏高。如何降低酸性硝基苯中游离酸的含量是提升产品品质,降低碱耗,实现绿色生产的关键之一。

(2) 在苯硝化生产硝基苯过程中,需要用一定浓度的氢氧化钠碱液来中和硝基苯中的硫酸,再用水洗的方法除去。但中和水洗过程易发生乳化,重力沉降无法有效分离粗硝基苯中的水相,导致粗硝基苯中水相钠盐过高。经加热器蒸发,粗硝基苯中水相夹带的钠盐会结垢在精馏塔加热器列管、连接管道及塔壁内,严重时堵塞加热器列管和连接管道,给生产安全带来隐患,所以要定期用水蒸汽煮塔,影响了装置的连续生产。有效降低粗硝基苯中的钠盐,对硝基苯装置的安全生产、节能降耗和增产增效具有重要意义。

针对碱液消耗量大的问题,拟在硝化分离器后安装强化分离器,通过最新研发的强化分离技术对

酸性硝基苯中的游离酸进行强化分离,在源头上减少进入碱水洗环节的酸含量,从而实现苯装置碱水洗过程碱液降耗。

### 1.2 酸性/粗硝基苯性质及测试方法

实验所用酸性硝基苯取自硝化分离器,粗硝基苯取自粗硝基苯储罐。酸性硝基苯中含有 0.1% ~ 1.2% 残余硫酸,硫酸质量分数为 68%。粗硝基苯中水质量分数在 0.2% ~ 1.2% 之间波动,水相中夹带硫酸钠、硝基酚钠盐,水相中总钠盐质量浓度约 5 000 mg/L,对应的粗硝基苯中钠盐质量浓度在 10 ~ 60 mg/L 之间波动。

酸性硝基苯中酸含量按照电位滴定法测定,设备为梅特勒-托利多 T50 型电位滴定仪。粗硝基苯中水含量按照卡尔费休法测定,设备为梅特勒-托利多 V30 型卡尔费休水分仪。粗硝基苯中钠离子含量按照电感耦合等离子体光谱法测定,设备为 ICAP6300 型等离子体发射光谱仪。水滴粒径分布通过 HIAC PODS+STD 型便携式液体颗粒计数器进行测定。粗硝基苯中水滴粒径大小通过 H1605-HDMI 型工业相机进行测定。

### 1.3 酸性/粗硝基苯粒径分布及沉降分离规律

通过颗粒计数器测量出酸性硝基苯中酸滴总数

约为 139.9 万/mL,其中 5  $\mu\text{m}$  以下酸滴占比约为 40%,5~15  $\mu\text{m}$  酸滴占比约为 52%,15~25  $\mu\text{m}$  酸滴占比约为 7.9%,25  $\mu\text{m}$  以上酸滴占比不足 0.1%。

通过颗粒计数器测量出粗硝基苯中水滴总数约为 166.5 万/mL,其中 5  $\mu\text{m}$  以下水滴占比约为 81%,5~15  $\mu\text{m}$  水滴占比约为 17.5%,15~25  $\mu\text{m}$  水滴占比约为 1.5%,25  $\mu\text{m}$  以上水滴占比不足 0.1%。进一步通过工业相机测量了粗硝基苯原样中水滴的粒径,大部分水滴粒径在 1~2  $\mu\text{m}$  之间,有少部分水滴粒径接近 10  $\mu\text{m}$ ,如图 2 所示。

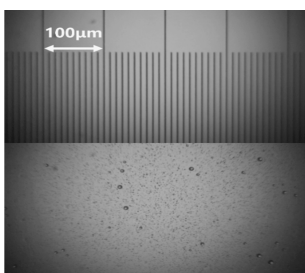


图 2 粗硝基苯中水滴粒径分布

从实际效果上看,经沉降后酸性硝基苯较原样

更澄清,底部有酸层出现;而粗硝基苯沉降前后两者表现几乎没有变化,结合前述的粒径分布可见,粗硝基苯中的乳化态水滴具有很高的稳定性,依靠传统的重力沉降难以对粗硝基苯脱水起到提升作用。

#### 1.4 聚结破乳分离实验流程及装置

酸性硝基苯脱酸和粗硝基苯脱水本质上都是对其中的乳化液滴进行破乳处理,聚结分离技术具有良好的破乳效果,实验装置由三级聚结分离器(颗粒聚结器、一级纤维聚结器和二级深度聚结器)组成,如图 3 所示。实验物料采用生产装置内取出的酸性硝基苯和粗硝基苯。用齿轮泵以 100 L/h 的流量将硝基苯依次打入三级聚结分离设备内进行处理。其中一级纤维聚结器设有 2 个鼓包收集器,当进行酸性硝基苯脱酸实验时,上鼓包排出处理后的酸性硝基苯,下鼓包用于收集从酸性硝基苯中分离出来的酸性物质,并适时排出;当进行粗硝基苯脱水实验时,下鼓包排出处理后的粗硝基苯,上鼓包用于收集从粗硝基苯中分离出来的水,并适时排出。

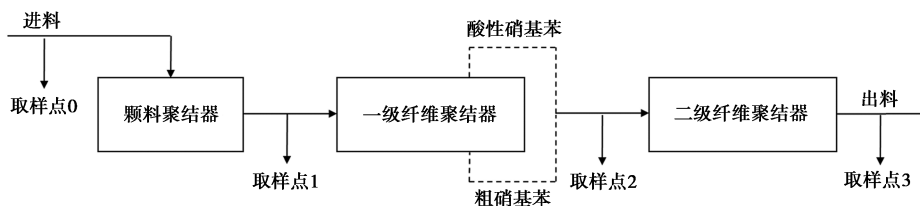


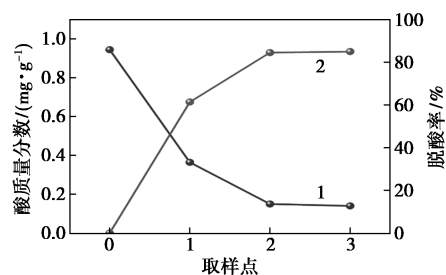
图 3 实验装置及流程

颗粒介质是经过表面润湿改性处理的亲水疏油颗粒,改性后颗粒接触角大于  $140^\circ$ 。一级纤维聚结器内有多个纤维聚结模块,这些模块是由亲疏水纤维通过特定的  $\Omega$  型空间构型组合编织形成,可以维持较高的空隙率并提供很高的比表面积,极大地提高了液相分离的纯净度,适用于 10  $\mu\text{m}$  以下乳化液滴的聚结分离。二级深度聚结器内聚结模块则是由更高密度的纤维编织而成,用于精细分离。

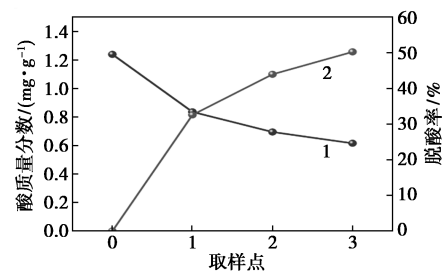
## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性硝基苯脱酸效果

在操作条件方面,横截面流速对聚结效果的影响较为关键<sup>[20]</sup>,对于  $\Omega$  型构造的纤维模块,控制截面流速为 0.01 m/s<sup>[15]</sup>,对应流量为 100 L/h。对酸性硝基苯样品进行了三级聚结脱酸,不同流量下采样图及装置的脱酸效果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 100 L/h 的流量下,酸性硝基苯经过三级聚结后样品内浑浊程度逐级下降,最终二级深度聚结



(a) 100 L/h 流量下脱酸效果



(b) 150 L/h 流量下脱酸效果

1—酸含量;2—脱酸率

图 4 不同流量下采样图及装置的脱酸效果

器出口样品澄清透明。经三级聚结后酸性硝基苯中酸滴总数由 139.9 万/mL 下降为 16.79 万/mL, 其中 5  $\mu\text{m}$  以下酸滴占比接近 100%, 可判断经三级处理后可去除酸性硝基苯中绝大部分酸滴。通过电位滴定法测定了处理前后硝基苯中的酸质量分数, 原样中酸质量分数为 0.94 mg/g, 经颗粒聚结后酸质量分数下降至 0.36 mg/g, 经一级纤维聚结后酸质量分数下降至 0.15 mg/g, 最终二级深度聚结后酸质量分数降至 0.14 mg/g, 总去除率为 85.1%。

此外, 在流量为 150 L/h 时, 一级纤维聚结器内的截面流速为 0.015 m/s。经三级聚结后酸性硝基苯中酸滴总数由 139.9 万/mL 下降为 64.35 万/mL, 其中 5  $\mu\text{m}$  以下酸滴占比提升为 76%, 5~15  $\mu\text{m}$  酸滴占比降为 14%, 15  $\mu\text{m}$  以上酸滴占比接近 0%。截面流速增加后, 聚结介质对微细液滴的捕获能力有较大下降。原样中酸质量分数为 1.24 mg/g, 经颗粒聚结后酸质量分数下降至 0.84 mg/g, 经一级纤维聚结后酸质量分数下降至 0.69 mg/g, 最终二级深度聚结后酸质量分数降至 0.61 mg/g, 总去除率为 50.8%。流量大幅增加后, 分离装置的脱酸率也下降了 30%, 这是因为在水流曳力的作用下, 聚结介质没有足够时间实现对微细液滴的捕获, 从而导致装置脱酸率大幅下降。

## 2.2 粗硝基苯脱水除盐效果

对粗硝基苯样品进行了三级深度聚结, 流量为 100 L/h。粗硝基苯经颗粒聚结器后破乳效果不明显, 仍呈乳白色, 经一级纤维聚结器后样品破乳效果较好, 乳白色明显消退, 经二级深度聚结后样品澄清透明。

经颗粒聚结后粗硝基苯中水滴总数由 166.5 万/mL 下降为 142.9 万/mL, 其中 5  $\mu\text{m}$  以下水滴占比提高为 99.5%, 5~15  $\mu\text{m}$  水滴占比降为 0.5%, 15~25  $\mu\text{m}$  水滴占比不足 0.1%, 未见 25  $\mu\text{m}$  以上水滴。可见, 颗粒聚结可去除绝大部分 5  $\mu\text{m}$  以上水滴, 对 5  $\mu\text{m}$  以下水滴有一定去除效果。经一级纤维聚结和二级深度聚结过滤后水滴总数分别下降为 53.2 万/mL 和 21.6 万/mL, 其中 5  $\mu\text{m}$  以下水滴占比均接近 100%。

通过工业相机对处理前后的样品进行观察, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 原样中大部分水滴小于 10  $\mu\text{m}$ , 经纤维聚结后观察不到大量水滴, 且部分水滴粒径较原样有所增大, 实现了较好的破乳和脱水效果。深度聚结处理后, 仅有零碎的水滴呈现, 此外经深度聚结过滤后样品中还观察到此前

未出现的晶体, 考虑可能有部分盐析出。

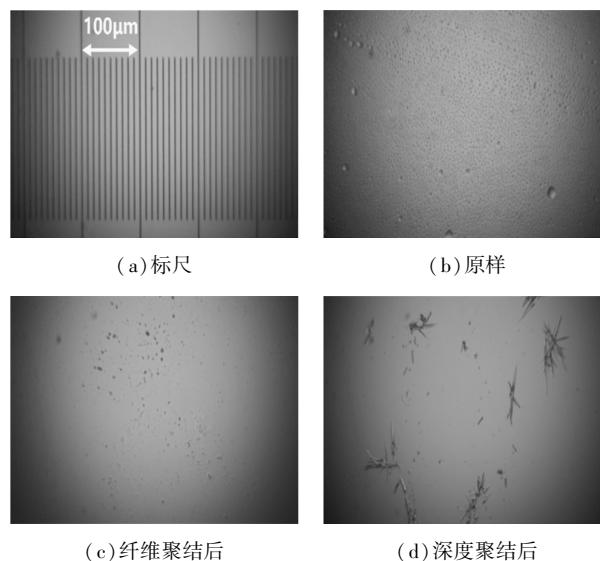
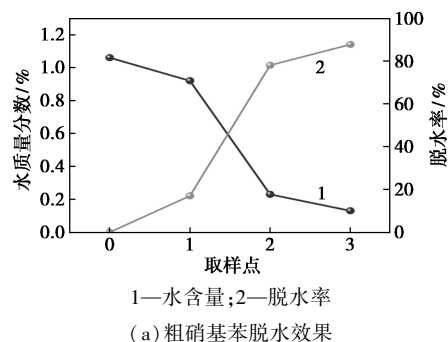
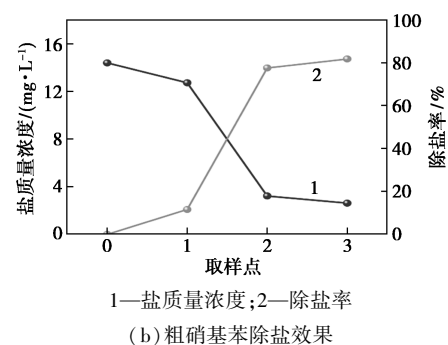


图 5 聚结前后粗硝基苯中水滴分布

粗硝基苯的脱水和脱盐效果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 粗硝基苯原样中水质量分数约为 1.06%, 经颗粒过滤后水质量分数为 0.92%, 经过一级纤维聚结过滤后水质量分数为 0.23%, 经过二级深度聚结过滤后水质量分数为 0.13%。颗粒聚结后水质量分数虽有下降, 但表现无明显变化, 颗粒聚结对乳化态水滴去除效果有限。而后两级纤维聚结器则展现出较佳效果, 可有效去除 5  $\mu\text{m}$  以下的乳化水滴, 总装置的脱水率为 87.7%。从图 6(b) 中可



(a) 粗硝基苯脱水效果



(b) 粗硝基苯除盐效果

图 6 粗硝基苯的脱水和脱盐效果

以看出,粗硝基苯原样中盐质量浓度为 14.39 mg/L,经过颗粒聚结盐质量浓度为 12.72 mg/L,经过一级纤维聚结后盐质量浓度为 3.22 mg/L,经过二级深度聚结后盐质量浓度为 2.62 mg/L,总装置的除盐率为 81.8%。分离装置的脱水率与除盐率基本成线性相关,经二级深度聚结后脱水率提升幅度高于除盐率,原因是部分盐晶析出残留在粗硝基苯中导致。

### 3 结论

基于当前的硝基苯生产工艺,在酸性硝基苯和粗硝基苯物性分析的基础上,设计了基于介质颗粒聚结和纤维聚结的多级强化分离装置,并进行了分离性能测试,考察了装置分离特性及操作条件对脱酸、脱水、除盐的影响,结果表明:

(1)采用的聚结强化分离装置能够对酸性硝基苯中的酸滴实现快速分离。在额定流量下,分离装置可脱除全部游离酸和大部分乳化酸,脱酸率为 85%,在流量超过 50%的波动条件下,分离装置脱酸率有所下降,但仍超过了 50%。

(2)强化分离装置可有效脱除粗硝基苯中的乳化水滴,脱水率为 87.7%。除盐率与脱水率基本成线性相关,粗硝基苯中钠盐质量浓度由 14.39 mg/L 降为 2.62 mg/L,除盐率为 81.79%。

### 参考文献

- [1] 刘锦桂.硝基苯市场现状及未来营销对策分析[J].能源化工,2021,42(6):51-54.
- [2] 崔小明.二苯基甲烷二异氰酸酯供需现状及发展前景[J].化学工业,2015,33(Z1):53-57.
- [3] 张超林.硝基苯液相催化加氢制苯胺技术进展[J].现代化工,2007,(12):11-14.
- [4] 杨玉洁,陈雯雯,张倩,等.聚结技术及其乳化油水分离性能[J].化工进展,2019,38(S1):10-18.
- [5] Dobre T, Zicman L R, Parvulescu O C, *et al.* Species removal from aqueous radioactive waste by deep-bed filtration[J]. Environmental Pollution, 2018, 241:303-310.
- [6] Vitaly Gitis, Isaak Rubinstein, Maya Livshits, *et al.* Deep-bed filtration model with multistage deposition kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1-2):78-85.
- [7] 杨强,王朝阳,卢浩,等.一种适用于油水分离的 X 型纤维编织方法:CN103952853B[P].2014-07-30.
- [8] 杨强,许萧,卢浩,等.一种适用于油水深度分离的  $\Omega$  型纤维编织方法:CN103952852B[P].2014-07-30.
- [9] Lu H, Pan Z C, Wang H L, *et al.* Fiber coalescence treatment of oily wastewater: A new theory and application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412:125188.
- [10] 吴和平,曹宁,徐圆圆,等.氢氟酸与烷基化油快速分离[J/OL].化工进展:1-10[2022-11-02].DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1407.
- [11] Liu Y, Lu H, Liu P, *et al.* Treatment of the complex liquid phase that contains produced water, condensate oil, and floccule from an offshore gas field: A pilot system for the South China Sea [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 94:104125.
- [12] Bing Liu, Qi Wei, Wenjie Lv, *et al.* Cooperative physical separation of oil and suspended solids from methanol-to-olefin wastewater: A pilot study [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 311:114841.
- [13] Sun Yuxiao, Liu Yi, Chen Jianqi, *et al.* Physical pretreatment of petroleum refinery wastewater instead of chemicals addition for collaborative removal of oil and suspended solids [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278:123821.
- [14] 孙雪玲.苯硝化制硝基苯工艺技术浅析[J].化学工业与工程技术,2007,(S1):35-38.
- [15] 赵红林,田先国.硝基苯生产工艺评述与技术进展[J].化学工业与工程技术,2003,(5):37-40,56.
- [16] 姜新亮.硝基苯生产中的乳化现象与预防措施[J].河北化工,2009,32(4):52-54.
- [17] 杨鑫.硝基苯生产中的乳化与防治[J].石化技术,2018,25(1):224.
- [18] 姜新亮.苯硝化生产硝基苯过程的安全性探讨[J].化工文摘,2008,(5):51-54.
- [19] 徐益.硝基苯生产的安全技术分析[J].化学工业与工程技术,2002,(2):45-47+0.
- [20] 杨强,卢浩,李裕东,等.聚结分离技术在含油污水处理中的应用研究进展[J].环境工程学报,2021,15(3):767-781.■
- [5] 刘岚昕.树脂吸附法处理橡胶助剂含苯胺废水的效果研究[J].环境保护与循环经济,2012,32(3):55-57.
- [6] 李会平,王婉仪.紫外差分分光光度法直接测定废水中苯胺[J].中国环境监测,2011,27(5):28-29.
- [7] 滕军.工业品中苯胺类、硝基苯类化合物及硫化物含量检测方法研究[D].上海:东华大学,2019.
- [8] 白家磊,魏子章,王莹,等.水中苯胺、苯酚快速分离及分光光度法测定[J].中国公共卫生,2011,27(2):133-134.
- [9] 杨晓芬,赵美萍,李元宗,等.水中苯胺类化合物的分光光度法测定[J].分析化学,2002,(5):540-543.
- [10] 冯晓根.溶剂萃取法处理苯胺及硝基苯废水的研究[D].杭州:浙江工业大学,2006.
- [11] Chai W, Zhu X, Liu W, *et al.* Extraction of aniline from wastewater: equilibria, model, and fitting of apparent extraction equilibrium constants [J]. RSC Advances, 2016, 6(8):6125-6132.
- [12] 蒋晓芸,陈松,李国兵.萃取法处理高含量含苯胺废水[J].化学工业与工程,2008,(3):248-250.
- [13] 任琪.苯胺生产工艺过程研究与开发[D].青岛:青岛科技大学,2020.
- [14] 李长海,李跃金.萃取技术分离工业废水中的苯胺[J].环境工程学报,2012,6(2):505-508.
- [15] Wu X, Lei Z, Li Q, *et al.* Liquid-liquid extraction of low-concentration aniline from aqueous solutions with salts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6):2581-2588.■

(上接第 144 页)