煤气化污水化工处理的加碱汽提过程研究

陈 [redacted][1],余振江[1],崔 健[1],冯大春[1],周志远[2],高亚楼[2],钱 宇[1]
(1.华南理工大学化学与化工学院,广东 广州 510640;
2.中煤龙化哈尔滨煤化工有限公司,黑龙江 哈尔滨 154854)

摘要:针对目前煤气化污水化工流程处理过程的缺陷,提出一种更为合理的新污水处理过程。该过程分为脱酸脱氨和溶剂萃取脱酚2个步骤,脱氨工序的提前使得随后萃取废水的pH降低,提高了萃取效率。重点对加碱单塔汽提脱酸脱氨的热力学模型、工作原理、过程模拟进行分析。结果发现,加碱汽提能有效脱除污水中的固定氨,并且工业实际运行值与过程模拟值能很好的吻合。

关键词:煤气化污水;脱酸脱氨;溶剂萃取脱酚;加碱
中图分类号:TQ085.4 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4320(2009)08-0067-04

Research on stripping technology with alkali injection during the treatment of coal-gasification wastewater

CHEN Yun[1], *YU Zhen-jiang*[1], *CUI Jian*[1], *FENG Da-chun*[1], *ZHOU Zhi-yuan*[2], *GAO Ya-lou*[2], *QIAN Yu*[1]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. China Coal Longhua Harbin Coal Chemical Industry Co., Ltd., Harbin 154854, China)

Abstract: Aiming at the problems in the present process of the coal-gasification wastewater, a novel more reasonable wastewater treatment process is presented in this paper. The new process includes two steps: ① acid stripping and removal of ammonia simultaneously, ② solvent extraction of phenols. Deamination step before extraction would decrease the pH value of wastewater flowing into the extraction tower, the extraction efficiency is improved. The thermodynamics model, operational principles and process simulations are analyzed on the stripping tower with alkali injection. The results show that fixed ammonia is effectively eliminated by injecting alkali into stripping tower, and the process simulation values are consistent with the operational values in real industry.

Key words: coal-gasification wastewater; deacidification and deamination; solvent phenols extraction; caustic injection

鲁奇加压煤气化工艺是最为广泛使用的煤气化技术之一[1]。该工艺过程产生大量的高污染煤气化废水,废水成分较为复杂,含有焦油、酚、氨、二氧化碳、硫化氢、尘等多种杂质。它们在废水中的含量都较高,但这种废水用常规的生化、过滤、反渗透等方法不能直接处理,必须首先将水中的油、尘、酚、氨、二氧化碳、硫化氢等进行分离、回收,一方面回收了废水中的有价物质,可产生一定的经济效益;另一方面也使废水能够达到一般污水处理方法的进水水质要求[2]。

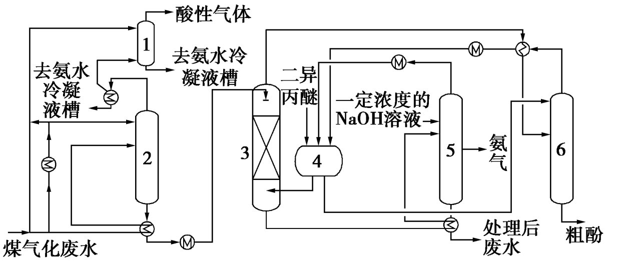
国内外普遍采用化工分离与生化处理相结合的方式来处理该类废水。分离包括汽提、萃取、精馏等单元过程,以去除酸性气体,回收酚、氨等[3]。但由于污染负荷高、水质复杂以及处理流程设计上存在缺陷,使得化工分离过程的运行状况普遍不理想。为此,华南理工大学研究人员在已有成果基础上,开发了煤气化污水化工流程处理新过程,并已撰文对整个新、老流程的过程和出水状况进行了对比,总体上进行介绍。而本文则是在分析某煤气化厂煤气化废水化工分离工艺的基础上,应用流程模拟技术较为详细地阐述煤气化污水化工处理过程中酚、氨同时脱除的加碱汽提过程,更确切地介绍这一率先应用于煤气化污水体系的酸水汽提技术。目前新工艺已投入使用,很好地解决了原有工艺存在的诸多问题,并增大氨、酚等物质的回收率且实现节能,取得较好的经济效益。

1 原煤气化污水处理工艺

原煤气化污水分离工艺流程简图见图1。煤气化废水分冷、热2股分别从上部和中上部进入脱酸塔,汽提出 CO_2、H_2S 等酸性气体后冷却至约50℃,进入转盘萃取塔采用二异丙醚萃取脱酚。萃取相泵入酚塔进行溶剂回收,精馏分离粗酚和二异丙醚,二异丙醚回用。萃余相进入水塔,从顶部采出溶解和

收稿日期:2009-04-14
作者简介:陈 [redacted](1976-),男,博士,讲师,主要从事化工过程技术开发,020-87112046,yunchen@scut.edu.cn。

夹带的二异丙醚，冷凝后回用；从侧线采出氨水汽，釜液处理后的废水进入后续的生化处理工序。



1—氨洗涤塔；2—脱酸塔；3—转盘萃取塔；4—溶剂循环槽；5—水塔；6—酚塔

图1　煤气化废水原有分离工艺流程简图

该分离工艺主要分为汽提脱酸、萃取脱酚、脱氨和溶剂回收4个部分。在运行过程中，该工艺主要存在以下几个问题：脱酸塔对酸性气体即 CO_2 和 H_2S 的脱除率较低；脱酸塔塔釜出水的pH过高，大大降低了萃取塔的萃取效率；水塔的加碱量较大，加碱量约为3 t/d，从成本角度考虑不够经济；处理后废水酚含量和COD值超标。酚质量浓度为800～1 400 mg/L，COD质量浓度约6 000 mg/L，超出后续生化工段的处理能力，并造成酚的浪费；碳铵结晶导致塔、换热器等设备严重结垢和堵塞，影响了设备的正常运行和工作效率；在运行过程中，塔设备出现液泛和侧采带液等问题。

2　新工艺设计和工业应用

为使处理后废水中酚含量和COD达标，满足后续生化处理要求，必须提高萃取塔的萃取效率。萃取效率低的原因是经过脱酸后废水的高pH所致。原有工艺萃取的废水pH为8.5～9.5，当pH＞8.0时，苯酚开始发生如下电离：

$$PhOH \longleftrightarrow PhO^- + H^- \quad (1)$$

离解出的 PhO^- 亲水性增强，在水中的溶解度大幅度提高，从而造成分配系数的下降。而氨类物质在废水中形成缓冲体系，降低其pH所需成本相对较高，所以考虑改变原有工艺中先脱酸、萃取脱酚、再脱氨的分离工序，即将脱氨工序提前，除氨后的废水pH降低，为萃取工序提供了良好的环境，提高了萃取脱酚效率。

针对废水脱酸脱氨，在石油石化工业常采用水蒸气汽提工艺（单塔、双塔2种）。在煤气化废水分离新工艺中，采用石油石化工业广泛应用的单塔加压侧线抽出汽提工艺。华南理工大学研究人员在溶剂萃取脱酚[4-7]、整个煤气化污水处理的过程设计方面进行了大量的基础研究[8]，并形成了一系列自有知识产权[9-10]。新工艺已经在东北某气化厂顺利实施，初步运行已获得好的出水指标。新流程示意图如图2所示。

单塔加压侧线抽出汽提工艺在石油石化工业应用较多，具有投资少、操作简单、能耗低等优点。但在煤气化废水处理领域，采用1个塔内同时脱除 H_2S、CO_2 等酸性气和氨的工艺之前未有报道。单塔工艺采用加压高温汽提，能够较大程度地脱除废水中的游离氨，节省加碱的投资成本。同时维持一定

（上接第66页）

以文献[2]中低氮半水煤气组成（体积分数：H_2 39%，CO 30%，CO_2 9%，N_2 20%，H_2S 1.2%，O_2 0.3%，CH_4 + Ar 0.5%）为基准，则每合成1 t（总）氨在CO变换率、变换过程蒸汽消耗、变换气中 CO_2 利用率和能耗大小和经济效益估算等如表1。

当然，实际生产中三联产工艺的投资将明显增大，且短时间内纳米碳酸钙的产能也不一定能得到充分发挥，其经济效益很难在短时间内到达表2中如此高的比例，但三联产工艺在节能降耗、原料气利用率和综合经济效益方面都具有巨大的潜在优势是无疑的。

3　结论

综上所述，传统的硝酸工业完全有条件发展成为硝酸、甲醇和纳米碳酸钙三者联合生产的大联产绿色新工艺，并副产液体燃料（醇醚燃料）和气体燃料（甲烷）。这种“三联产绿色工艺”不仅符合目前国际化工行业的发展趋势，而且对进一步提高现有硝酸生产工艺的原料利用率、使二氧化碳基本实现零排放和促进硝酸厂产品的多元化方面都具有重要意义，确实是一种值得大力研究和着力推广的绿色新工艺。

参考文献

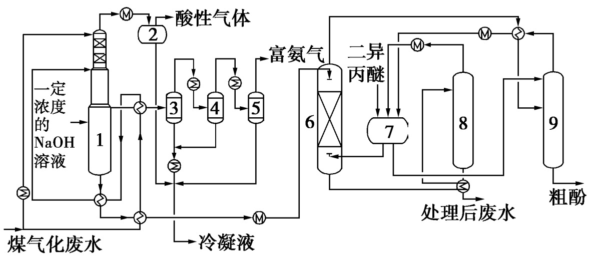
[1] 颜鑫.新型联醇工艺生产控制的关键工序探讨[J].化工设计，2007(2)：11－14.

[2] 颜鑫，王佩良，舒均杰.纳米碳酸钙关键技术[M].北京：化学工业出版社，2007.

[3] 湖南安淳高新技术有限公司.醇醚物及醇烃物和合成氨联产工艺：中国，02109000.9[P].2003－04－23.

[4] 孔渝华，王先厚，李仕禄.15年常温精脱硫新技术的进展[J].化肥设计，2004(5)：46－50.

[5] 颜鑫，刘跃进，王佩良.生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺[J].现代化工，2003，23(1)：46－48.■



1—酸水汽提塔;2—酸性气分凝罐;3—一级分凝罐;
4—二级分凝罐;5—三级分凝罐;6—转盘萃取塔;
7—溶剂循环槽;8—水塔;9—酚塔

图 2　煤气化废水处理新工艺流程简图

的塔压和控制合理的塔体温度下,冷料不断吸收氨气,以及塔底蒸汽反复汽提的作用下,氨在塔中部聚集并达到气液平衡,通过侧线采出氨气进入三级分凝装置,避免碳铵结晶导致的设备结垢和堵塞等问题。该工艺能较好地解决原有工艺存在的问题,保证出水指标,并节省了成本。

2.1　热力学模型

煤气化废水体系在建立热力学模型的过程中,主要问题在于其水质的复杂性。其在组成上与石油石化工业的含硫污水不同,酚、氨、二氧化碳、脂肪酸的含量较高,硫化氢含量相对较少,并且还有一些未沉降的细煤灰和油等物质。酚、氨、二氧化碳、硫化氢、脂肪酸等都是极性物质,并且氨、二氧化碳和硫化氢在水溶液中是挥发性的弱电解质。挥发性的弱电介质以离子和分子的形式存在。在通常的温度和压力下,气相中只存在分子形式的挥发性电解质。气液平衡的计算同时需要溶液的相平衡、液相的化学平衡方程以及质量平衡。

在研究煤气化废水体系的气液相平衡时,$NH_3-CO_2-H_2S-H_2O$ 四元体系在合成氨、炼油、煤气化和焦化等工业中较为常见。煤气化废水的主要污染物还有酚、脂肪酸等物质,在废水组成上较石油石化工业的含硫氨污水有其特殊性,该类物质在汽提工艺过程中对酸性气体和氨的脱除有着一定的影响。所以,煤气化废水并不能简单地看作含硫氨污水体系简化的 $NH_3-CO_2-H_2S-H_2O$ 四元体系。对煤气化废水进行水质全分析,并对比含硫氨污水,从热力学角度考虑以下几点:

(1)酸性气体以 CO_2 为主,H_2S 含量较低。氨类物质多以游离氨的形式存在,通过汽提的方式容易脱除。

(2)废水中的酚类物质含量较多,多为挥发酚。由于脱氨工序提前,汽提塔内的 pH 降低,经过计算得到汽提塔内的 pH 小于 7。因此,挥发酚以分子形式存在,无须考虑酚的离解平衡。

(3)废水中的脂肪酸类物质含有大量乙酸,它的存在降低了体系的 pH,增加了固定氨转化为游离氨脱除的难度。

通过上面的分析得出,煤气化废水水质的复杂性加大了建立热力学模型的难度,笔者在处理该问题上以含硫氨污水体系简化的 $NH_3-CO_2-H_2S-H_2O$ 四元系作为基础,进行相应的模型补充和必要的分析,来建立煤气化废水体系的热力学模型。模型中主要考虑了酚类物质对体系的影响,即在模型中引入了分子态的酚。挥发性有机酸类和油类等物质简化处理,不予考虑。对于 $NH_3-CO_2-H_2S-H_2O$ 四元体系,有如下电离平衡:

$$2H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^- \tag{2}$$

$$H_2S + H_2O \longleftrightarrow HS^- + H_3O^+ \tag{3}$$

$$HS^- + H_2O \longleftrightarrow S^{2-} + H_3O^+ \tag{4}$$

$$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^- \tag{5}$$

$$CO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \tag{6}$$

$$HCO_3^- + H_2O \longleftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \tag{7}$$

$$NH_3 + HCO_3^- \longleftrightarrow NH_2COO^- + H_2O \tag{8}$$

根据 $NH_3-CO_2-H_2S-H_2O$ 四元弱电解质体系的特征,使用流程模拟软件中的电解质 NRTL 活度系数模型,即 ElecNRTL 模型来计算模型中需要的活度系数。采用 ASPEN PLUS 对原有的煤气化废水分离工艺中的脱酸塔进行模拟,来标定建立的热力学模型。模拟计算结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,模拟值和实际运行值基本符合,验证了热力学模型。因此可以使用模拟的方法进行新工艺的设计和分析。

表 1　脱酸塔的实际运行值与模拟计算标定值比较

项目	实际运行值	模拟值	相对误差/%
塔顶温度/℃	77.5	75.8	-2.2
塔底温度/℃	101	101	0.0
塔釜 CO_2 质量分数①/$mg \cdot L^{-1}$	1683	1782	5.9
塔釜总氨质量分数/$mg \cdot L^{-1}$	7633	7653	0.3

注:①折算成表观组分计。

2.2　单塔模拟分析和工业应用

在对热力学模型标定的基础上,采用 ASPEN PLUS 对单塔脱酸脱氨工艺进行模拟分析。该工艺主要分为酸水汽提塔和三级分凝 2 部分。酸水汽提塔实现了在一个塔内同时脱除 CO_2 和 H_2S 等酸性气体和氨。塔顶得到酸性气,侧线采出氨气进入三级

分凝系统,塔底出水进入后续的萃取部分。整套工艺由石油石化行业含硫氨污水化工分离工艺引入,但废水体系的差异和处理要求的不同使得设备参数和工艺参数不同。由于煤气化废水中硫化氢的含量较低,三级分凝系统的主要作用已不是处理含硫氨污水上的固硫作用,在这里是对氨提浓的同时起到脱除脂肪酸和酚类的作用。煤气化废水中脂肪酸类物质的存在引起塔釜液 pH 偏低,不利于氨类的脱除,影响塔釜出水的水质,进而影响后续萃取工艺。并且使用提高塔釜再沸器蒸汽量的方法来增加汽提能力,在一定程度并不能有效地使固定氨转化为游离氨,同时从经济性方面考虑也是不可行的。因此,考虑使用化学的方法,加入适量的碱来调节塔釜的pH,促进固定氨转化为游离氨脱除,达到塔釜出水指标。实际工业过程中,加入质量分数 25% ~ 30% 的氢氧化钠溶液,工艺的主要操作参数如表 2 所示。

表 2 新工艺汽提和三级分凝系统主要操作参数设计值

设计变量	冷进料温度/℃	冷热进料流量比	塔顶压力/MPa	塔顶温度/℃	侧线采出率/%	一级分凝器温度/℃	一级分凝器压力/MPa	二级分凝器温度/℃	二级分凝器压力/MPa	三级分凝器温度/℃	三级分凝器压力/MPa
设计值	35	0.25	0.50 ~ 0.60	40 ~ 50	10 ~ 13	110 ~ 140	0.40 ~ 0.60	75 ~ 95	0.30 ~ 0.50	40	0.25 ~ 0.35

表 3 给出未加碱和加碱情况下汽提塔塔釜部分组成模拟数据与加碱下实际运行值的比较。由表 3 可以看出,加入适量的碱能够有效地实现固定氨转化为游离氨脱除。模拟结果显示,加碱对固定氨脱除效果明显,塔底固定氨质量分数由未加碱时的 $(8 \sim 10) \times 10^{-4}$ 降低到 $(3 \sim 4) \times 10^{-4}$。整个流程模拟数据和实际运行数据比较显示,模拟数据与工业过程的实测值吻合较好,说明热力学模型的适用性,可以使用模拟的方法来指导工业实践,也为装置和操作优化提供了依据。

表 3 新工艺汽提塔塔釜液组成(质量浓度)数据比较

$mg \cdot L^{-1}$

主要污染物	固定氨	单元酚	多元酚	二氧化碳
未加碱模拟	963	3517	1748	痕量
加碱模拟	342	3508	1738	痕量
运行值	300 ~ 400	2800 ~ 3600	1300 ~ 1700	未检出

3 结论

针对原有煤气化废水化工分离工艺出现的问题,提出新工艺的设计并应用于工业实践。该过程引入石油石化工业处理含硫氨污水的汽提装置,但设计思路有所不同。含硫氨污水主要脱除污水中的硫,而煤气化废水主要脱除污水中的酚类物质。因而,考虑改变分离序列,将脱氨工序提前,降低萃取脱酚工艺的 pH,以提高脱酚效率。在 1 个塔内同时实现脱酸、脱氨,同时对酚类物质污染的氨进行脱酚处理,即石油石化行业典型的汽提塔和三级分凝装置。该工艺应用于煤气化废水处理领域意义重大,改变原有的脱酸、脱酚、脱氨顺序,解决氨对萃取环境影响引起的脱酚效率低等问题。该过程提高脱酸效率,加压也避免了操作过程中出现的液泛和侧采带液等问题。

参考文献

[1] Perry N. Coal gasification process[M]. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1981.

[2] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

[3] 施永生,傅中见. 煤加压气化废水处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.

[4] Yang Chufen, Jiang Yanbin, Zhang Lijuan, *et al*. Liquid-liquid equilibria for the ternary system methyl isobutyl ketone + water + hydroquinone [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, 51(11): 2107 - 2109.

[5] Yang Chufen, Qian Yu, Jiang Yanbin, *et al*. Liquid-liquid equilibria for the quaternary system methyl isobutyl ketone-water-phenol-hydroquinone [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 258: 73 - 77.

[6] 杨楚芬,钱宇,章莉娟,等. 甲基异丁基酮-水-苯酚三元物系液液相平衡数据的测定与关联[J]. 化工学报, 2007, 58(4): 805 - 809.

[7] Yang Chufen, Qian Yu, Zhang Lijuan, *et al*. Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 117(4): 179 - 185.

[8] Gai Hengjun, Jiang Yanbin, Qian Yu, *et al*. Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process[J]. Chemical engineering journal, 2008, 138: 84 - 94.

[9] 华南理工大学. 单塔注碱加压汽提处理煤气化废水的方法及装置: 中国, 200910036542.3[P]. 2009 - 01 - 09.

[10] 华南理工大学. 一种处理含酚煤气化工业废水的方法: 中国, 200910036541.9[P]. 2009 - 01 - 09. ■