

煤气化废水萃取脱酚工艺研究*

章莉娟** 冯建中 杨楚芬 钱 宇

(华南理工大学化工与能源学院, 广东省绿色化工产品技术重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 采用溶剂萃取对煤气化废水进行酚回收处理. 确定烷基酮类物质 (M105) 作为煤气化废水的脱酚萃取剂, 并对脱酚工艺参数进行优化. 工艺参数为: 萃取温度 40—60℃, pH = 9—10, 相比 = 1: 6—1: 4. 经四级逆流萃取, 废水的总酚浓度从 5410mg·L⁻¹降至 350mg·L⁻¹, 挥发酚降至 50mg·L⁻¹以下.
关键词 煤气化废水, 酚, 溶剂萃取, 工艺参数.

煤气制造过程中产生的废水水质复杂, 除含有浓度高的酚类外, 还含有大量的氨、脂肪酸、各种有机物和粉尘等, 水质偏中碱性^[1]. 若对废水直接进行生化处理, 酚类物质得不到有效降解, 难以满足排放要求, 且造成资源浪费. 因此, 生化处理前应先回收废水中的酚、氨以及脂肪酸等.

本文对哈尔滨气化厂煤气化废水的水质进行分析, 并针对废水碱性高、含酚种类多以及多元酚含量高等特点, 筛选合适的脱酚萃取剂, 优化萃取工艺参数, 从而有效地回收废水中的酚类物质.

1 萃取剂的选择

废水基本水质: 总酚含量 5410mg·L⁻¹, 其中挥发酚 2750mg·L⁻¹, COD_{Cr}值 20000mg·L⁻¹, pH 值 9—10. 脂肪酸约 3120mg·L⁻¹, 总氨 6000—9000mg·L⁻¹. 废水酚含量高, 酚种类繁多, 还含有烷烃、酮类、胺类化合物和油份物质.

在恒温振荡器中, 采用错流萃取, 将溶剂和废水混合并振荡 15min, 静置 2h 后, 取样分析. 选择 M105, 30% 磷酸三丁酯 (TBP)-煤油, 乙酸丁酯和二异丙醚作为萃取剂, 对脱酚效果 (c_r 表示萃余液中总酚浓度) 进行实验比较, 在 25℃, 相比 (R) = 1: 6 的条件下, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 二异丙醚的萃取脱酚效果较差, 三级错流萃取后, 废水中的总酚浓度为 850mg·L⁻¹, 其中挥发酚为 180mg·L⁻¹, 二异丙醚对苯酚的分配系数较低, 而且多元酚的极性增强, 与二异丙醚的相溶性减弱, 造成萃取效果不理想. 其它三种萃取剂对废水的萃取脱酚效果相当, 三级错流萃取后, 废水的总酚浓度为 350mg·L⁻¹左右, 其中挥发酚浓度降至 50mg·L⁻¹以下, COD_{Cr}降至 3000mg·L⁻¹左右. 从萃取剂的再生方式考虑, TBP 和煤油的沸点较高 (分别为 289℃和 150—250℃), 且煤油的沸点与苯

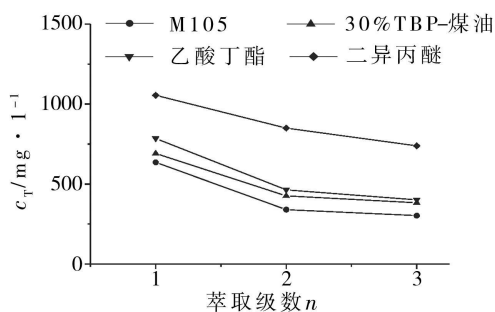


图 1 几种萃取剂的萃取效果比较
Fig 1 The extraction performance of various solvents to phenols

酚的沸点 (182℃) 接近, 要用碱洗法回收萃取剂, 而回收的粗酚以酚钠形式存在, 需再加酸使其转化成酚^[2-5]. 而乙酸丁酯在偏中碱性的煤气化废水中会发生皂化反应, 促进其水解. M105 的再生可采用精馏法, 因此, 选择烷基酮类物质 M105 作为煤气化废水的酚萃取剂.

实验结果还显示, 废水经 M105 一级萃取后, 总酚浓度可降至 630mg·L⁻¹, 大部分的酚已被萃取. 因此, 工艺流程设计时可考虑在萃取塔之前串联静态混合器和油水分离器, 以除去废水中的大部分酚以

2005 年 9 月 21 日收稿.
* 国家自然科学基金 (No 20536020, 20476033) 资助项目, 哈尔滨气化厂合作项目.
** 通讯联系人: 020-87112046, celjht@scut.edu.cn

及焦油和固体悬浮物等，从而减轻萃取塔的负荷。

2 萃取工艺参数的确定

2.1 pH 值

煤气化废水中含有大量的游离氨，pH 值在 9—10 之间。图 2 是 pH 值对 M 105 萃取脱酚的影响。由图 2 可知，pH 值在 7—10 之间，萃取效果较好；当 pH > 10 时，随着 pH 值的增大，萃取效果急剧降低。这主要是酚类物质在偏碱性情况下发生离解，离子态酚在水中溶解度增大所致。因此，含酚废水的萃取通常在酸性或中性水质情况下进行^[6—8]。然而，实验废水中含有大量的氨，加酸后会形成缓冲体系，且工厂废水量很大（100t·h⁻¹），若加酸调节废水 pH 值，需要大量的酸。另一方面，萃取脱酚后还需加碱回收废水中的氨。因此，采用加酸降低 pH 值是不可行的。尽管低 pH 值对 M 105 萃取脱酚有利，但处理该煤气化废水时，仍然选择 pH = 9—10 的条件下进行萃取。

2.2 温度

本文考察了温度对 M 105 萃取煤气化废水中酚的影响，如图 3 所示。由图 3 可知，在 28—70℃ 之间，温度对 M 105 萃取脱酚的影响不明显，酚脱除率都能达到 92% 左右。这可能是因为该煤气化废水成分太复杂，导致了萃取过程中放热和吸热的相互抵消^[9]。由于工厂废水进入萃取塔的温度在 50℃ 左右，因此，可以把 M 105 萃取的工艺温度确定在 40—60℃ 之间。

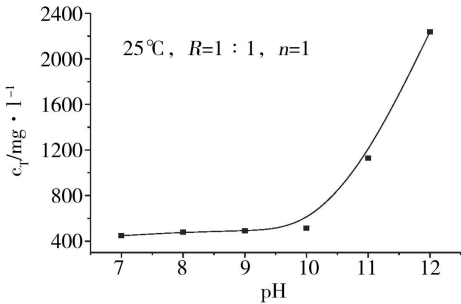


图 2 pH 值对萃取效果的影响

Fig 2 Effect of pH on the extraction by M 105

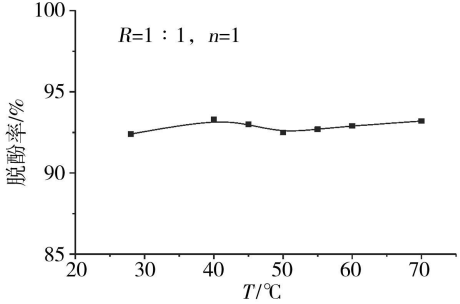


图 3 温度对 M 105 萃取脱酚的影响

Fig 3 Effect of temperature on the extraction by M 105

2.3 相比

相比 (R) 是溶剂相与废水相的体积比。在萃取过程中，相比的选择影响萃取塔级数和萃余相的酚浓度，一般来说，相比愈大，萃取塔的级数愈低，萃余相的酚浓度也愈低，但溶剂再生费用也随着增加。因此，R 一般在满足工艺指标（酚浓度）和设备指标（萃取级数）的情况下愈小愈好。

图 4 是 R 与三级错流萃取后，废水总酚浓度 c_t 和溶剂再生能耗 Q 的关系图。Q 按废水处理量 100 t·h⁻¹ 和溶剂的汽化潜热（36.47 kJ·mol⁻¹）计算。由图 4 可知，R 大于 1:6 时，三级错流萃取后废水中酚浓度均在 400 mg·l⁻¹ 以下。然而，由相比与溶剂再生能耗关系线可知，能耗随着相比的增大而增大；当相比大于 1:4 时，溶剂再生的能耗将迅速增加。因此，确定萃取 R = 1:6—1:4

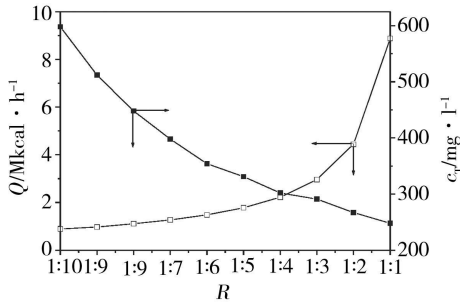


图 4 相比与酚浓度和溶剂再生能耗的关系

Fig 4 Dependence of phase ratio on the phenols concentration and the energy consuming

2.4 萃取级数

工厂实际操作为逆流萃取，但在实验室难以进行逆流萃取实验。实验室的三级错流萃取实验数据和互不相溶体系的多级逆流萃取有如下拟合萃取平衡关系式和物料平衡关系式：

$$y_n = 0.949 \exp (0.0166 x_{n+1}) \tag{1}$$

$$y_{n+1} = \frac{1}{R} x_n + \left(y_n - \frac{1}{R} x_F \right) \tag{2}$$

式中, x 为萃余相中酚浓度, y 为溶剂相中酚浓度, R 为相比, x_F 为煤气化废水的初始酚浓度, n 为级数.

根据式 (1) 和式 (2), 当相比 $R = 1:6$ 计算四级逆流萃取结果见表 1 (萃取溶剂初始酚含量小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

由表 1 的计算结果可知, 在相比 $1:6$ 萃取溶剂初始酚含量不大于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经过 M105 四级逆流萃取, 可以把煤气化废水的酚浓度降到 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 另外, 随着萃取级数的增加, 酚浓度的降低幅度愈来愈小, 故再增加萃取级数, 已不能有效降低酚的浓度, 反而会增加操作成本. 因此, 初步确定实际生产中逆流萃取级数为四级.

表 1 逆流萃取计算结果

Table 1 Phenols concentration of countercurrent extraction

n	0	1	2	3	4
萃余相酚浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5410	628	452	394	350
溶剂相酚浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30410	1718	662	314	50

3 结论

实验结果表明, M105 是合适的煤气化废水脱酚萃取剂, 萃取工艺参数为: 萃取温度 $40\text{--}60^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9\text{--}10$, $R = 1:6\text{--}1:4$. 在萃取溶剂初始酚浓度小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 经四级逆流萃取, 总酚浓度由 $5410\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中挥发酚小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD_{Cr} 降至 $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理后能满足后续生化处理的要求.

参 考 文 献

[1] 施永生, 傅中见, 煤加压机化废水处理. 北京: 化学工业出版社, 2001

[2] 汪家鼎, 陈家镛, 溶剂萃取手册. 北京: 化学工业出版社, 2001

[3] Gröniger D C, Bums G P, Lym S et al., Solvent Extraction of Phenols from Water. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1982, **21** (1): 51—54

[4] 戴猷元, 张瑾, 有机废水萃取处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2003

[5] 杨义燕, 杨天雪, 戴猷元, 磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚的络合萃取. *环境化学*, 1995, **14** (5): 410—416

[6] 林屹, 秦炜, 黄少凯等, 溶剂萃取法处理苯酚稀溶液及其废水的研究. *高校化学工程学报*, 2003, **17** (3): 261—265

[7] 杨义燕, 郭建华, 戴猷元等, 不同 pH 值下酚类的络合萃取. *化工学报*, 1997, **48** (6): 706—712

[8] 江燕斌, 钱宇, 李秀喜等, 高浓含酚炼油碱渣碱化液萃取脱酚的研究. *炼油设计*, 2001, **31** (5): 45—49

[9] 王开毅, 成本诚, 舒万银, 溶剂萃取化学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991

EXTRACTION-RECOVERY PROCESS OF PHENOLS FROM
COAL-GASIFICATION WASTEWATER

ZHANG Li-juan FENG Jun-zhong YANG Chufen QIAN Yu

(The School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT

The treatment of coal-gasification wastewater is very difficult due to higher alkalinity and phenols complexities of the wastewater. This study shows that M105 solvent is suitable for the extraction-recovery of phenols from the coal-gasification wastewater. The process parameters of extraction are investigated. The optimal parameters are temperature $40\text{--}60^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9\text{--}10$, phase ratio $R = 1:6\text{--}1:4$ and stages $n = 4$. The concentration of total phenols in wastewater is decreased from $5410\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in which the concentration of volatile phenols is below $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and COD from $20000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The coal-gasification wastewater treated adapts for the biological treatment.

Keywords coal-gasification wastewater solvent extraction phenols M105 process parameters