



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107032555 A

(43)申请公布日 2017. 08. 11

(21)申请号 201611117273.X

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2016.12.07

C02F 103/34(2006.01)

(71)申请人 赛鼎工程有限公司

地址 030032 山西省太原市高新区晋阳街
赛鼎大厦

(72)发明人 赵焰飞 杨得岭 杨丽历 韩鑫凤
韩宝莲 崔晓曦 范辉 李晓

(74)专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 魏树巍

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

B01D 5/00(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

C02F 101/32(2006.01)

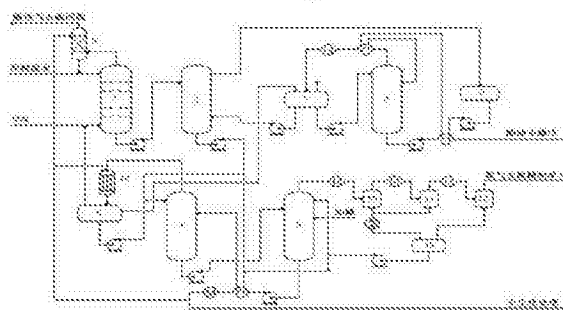
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种处理含油煤气化废水的方法

(57)摘要

一种处理含油煤气化废水的方法是经过酸性气饱和工序,溶剂萃取脱酚和油工序,萃取剂与酚油分离工序,脱酸及残留溶剂回收工序,脱氨工序,将含油煤气化废水中的酚、氨、油类进行有效脱除。本发明具有工艺简单,能耗低,回收产品纯度高的优点。



1. 一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 酸性气饱和工序:含油煤气化废水从饱和塔上部进入,酸性气体从饱和塔下部进入,酸化后的含油煤气化废水从饱和塔底部排出,送入萃取塔上部,未被废水吸收的酸性气从饱和塔1顶部进入洗涤塔下部,经脱氨后的稀酚水洗涤后从洗涤塔顶部出来送硫回收处理,洗涤塔底部出来的废水与含油煤气化废水一起进入饱和塔中;

(2) 溶剂萃取脱酚和油工序:进入萃取塔废水与从萃取塔下部进入塔内的萃取剂逆流接触进行多级逆流萃取,从萃取塔底部出来脱除酚和油后的废水,从萃取塔上部出来的富含油和酚的萃取相进入萃取物槽;

(3) 萃取剂与酚油分离工序:萃取物槽中的富含油和酚的萃取相经过与从酚塔塔釜出来的酚油和酚塔塔顶出来的萃取剂分别换热后进入酚塔,酚塔塔釜出来的酚油经过换热后给送至罐区,酚塔塔顶蒸馏出来的萃取剂经过换热后进入溶剂循环槽,之后溶剂循环槽中的萃取剂一部分送萃取塔循环使用,另一部分萃取剂返回到酚塔中;

(4) 脱酸及残留溶剂回收工序:从萃取塔底部出来脱除酚和油后的废水一部分作为脱酸塔的冷进料从脱酸塔上部进入,另一部分经过与从脱氨塔出来的脱氨后的稀酚水换热之后作为热进料从脱酸塔中部进入,从脱酸塔顶端出来的酸性气和溶解在废水中的溶剂的混合气进入冷却器,之后进入酸性气分液罐进行气-液-液三相分离,酸性气分液罐分离出的酸性气体返回饱和塔,上层液相萃取剂返回溶剂循环槽中,下层液相水溶液返回脱酸塔,在冷却器换热管内喷入脱氨后的稀酚水;

(5) 脱氨工序:从脱酸塔底部出来的脱酸后废水从脱氨塔上部进入,同时从脱氨塔上部加入氢氧化钠溶液,从脱氨塔塔顶出来的氨水汽进入由三个换热器和三个分凝器组成的三级分凝装置进行浓缩提纯,之后分凝液相进入氨凝液槽,氨凝液槽中的分凝液大部分返回脱氨塔顶部作为回流,小部分分凝液送至脱酸塔,从最后一个分凝器出来的富氨气进入后续氨精制单元制成氨水或者液氨在厂内脱硫、脱硝使用或作为产品销售;从脱氨塔底部出来的脱氨后的稀酚水一部分送至洗涤塔和冷却器中,另一部分送至后续生化处理。

2. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(1)中的酸性气体是二氧化碳。

3. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(1)中的饱和塔1内酸化后的废水的PH值是6.5-8.5。

4. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(1)中的饱和塔为板式塔或者填料塔,饱和温度为20-60℃,压力为0.02-0.30MPa,塔板数为10-20块。

5. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(2)中的萃取剂是甲基异丁基酮。

6. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(2)中的萃取塔内水相的PH为6.5-8.5,萃取温度为20-60℃,萃取压力为0.02-0.40MPa,萃取剂与进入萃取塔的废水的体积比为1:3-10,萃取级数为4-8级。

7. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(2)中的萃取塔为转盘萃取塔或者填料萃取塔或者筛板萃取塔。

8. 如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(3)中的

酚塔为板式塔,塔顶温度为110-170℃,塔釜温度为200-260℃,压力为0.02-0.32MPa,回流比为0.15-0.26,塔板数为15-20块。

9.如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(4)中的脱酸塔是将酸性气与残留在废水中的萃取剂一起脱除,冷进料与热进料的体积比为1:3-6,塔顶温度为90-110℃,塔釜温度为135-160℃,压力为0.25-0.55MPa,塔板数为22-30块。

10.如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(5)中的脱氨塔为板式塔,塔顶温度为135-160℃,塔釜温度为145-165℃,压力为0.30-0.60MPa,塔板数为25-30块。

11.如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(5)中的氨凝液槽中70%-90%体积流量的分凝液返回脱氨塔顶部作为回流,其余10%-30%体积的分凝液送至脱酸塔4。

12.如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(5)中的脱氨塔上部加入质量浓度为20-40wt%的氢氧化钠溶液,加入量为进入脱氨塔的废水质量的0.2-1.0wt%。

13.如权利要求1所述的一种处理含油煤气化废水的方法,其特征在于所述步骤(5)从脱氨塔塔顶出来的氨水汽进入由三个换热器和三个分凝器组成的三级分凝装置是氨水汽先进入一级个换热器,之后进入一级分凝器,再进入二级个换热器,之后进入二级分凝器,最后进入三级个换热器,之后进入三级分凝器。

一种处理含油煤气化废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含油煤气化废水的处理方法。

背景技术

[0002] 大力发展煤化工是解决我国能源问题的重要途径。但是煤化工过程会产生大量的工艺废水,其中含有大量的酚、氨、脂肪酸、油类、酸性气体等污染物,是一种高氨氮、高酚值、高COD_{Cr}、高色度且很难处理的工业废水,必须先采用化工分离流程进行处理后才能送生化处理。

[0003] 目前普遍使用的处理技术和方法是首先将来自上游装置的废水加热进行汽提脱酸脱氨,然后冷却后进行萃取脱酚,之后将含有溶剂的废水再次加热进行汽提回收溶剂,最后冷却后送生化处理,因此在处理废水的过程中需要将废水进行多次加热和多次冷却,蒸汽耗量和循环冷却水耗量都比较大;且从上游装置来的煤气水中含有几百甚至上千毫克每升的油脂,极易造成塔器和换热器的堵塞,缩短设备的运行周期,同时也加大了操作人员的工作强度,迫于无奈很多工厂为易堵设备设置了备用,从而增大了装置占地和投资;而且由于废水中含油较多,部分油在脱氨的过程中与氨一起被汽提出来,影响了副产品氨的品质。

[0004] 目前使用的萃取剂如异丙醚、MIBK等与水的互溶度均较大,其在水中的溶解度分别为0.6wt%和1.7wt%,为了回收这部分溶剂,需要专门配置一套溶剂回收装置,使得整个装置流程长、设备复杂、能耗高、投资大。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对目前煤气化废水处理过程中存在的设备易堵塞、能耗高、回收的氨的品质差的问题,提供一种工艺简单,能耗低,回收产品纯度高的处理含油煤气化废水的方法。

[0006] 本发明的工艺方法步骤是:

[0007] (1) 酸性气饱和工序:含油煤气化废水从饱和塔上部进入,酸性气体从饱和塔下部进入,酸性气体在饱和塔内对废水进行酸化从而降低废水的PH值,酸化后的含油煤气化废水从饱和塔底部排出,送入萃取塔上部,未被废水吸收的酸性气从饱和塔1顶部进入洗涤塔下部,经脱氨后的稀酚水洗涤后从洗涤塔顶部出来送硫回收处理,洗涤塔底部出来的废水与含油煤气化废水一起进入饱和塔中;

[0008] (2) 溶剂萃取脱酚和油工序:进入萃取塔废水与从萃取塔下部进入塔内的萃取剂逆流接触进行多级逆流萃取,从萃取塔底部出来脱除酚和油后的废水,从萃取塔上部出来的富含油和酚的萃取相进入萃取物槽;

[0009] (3) 萃取剂与酚油分离工序:萃取物槽中的富含油和酚的萃取相经过与从酚塔塔釜出来的酚油和酚塔塔顶出来的萃取剂分别换热后进入酚塔,在酚塔内进行萃取剂和酚油的精馏分离,酚塔塔釜出来的酚油经过换热后给送至罐区,酚塔3塔顶蒸馏出来的萃取剂经过换热后进入溶剂循环槽,之后溶剂循环槽中的萃取剂一部分送萃取塔循环使用,另一部

分萃取剂返回到酚塔中；

[0010] (4) 脱酸及残留溶剂回收工序：从萃取塔底部出来脱除酚和油后的废水一部分作为脱酸塔的冷进料从脱酸塔上部进入，另一部分经过与从脱氨塔出来的脱氨后的稀酚水换热之后作为热进料从脱酸塔中部进入，从脱酸塔4顶端出来的酸性气和溶解在废水中的萃取剂的混合气进入冷却器，之后进入酸性气分液罐进行气-液-液三相分离，酸性气分液罐分离出的酸性气体返回饱和塔，上层液相萃取剂返回溶剂循环槽中，下层液相水溶液返回脱酸塔，为防止碳铵结晶堵塞换热管，在冷却器换热管内喷入脱氨后的稀酚水；

[0011] (5) 脱氨工序：从脱酸塔4底部出来的脱酸后废水从脱氨塔上部进入，同时从脱氨塔上部加入氢氧化钠溶液，从脱氨塔塔顶出来的氨水汽进入由三个换热器和三个分凝器组成的三级分凝装置进行浓缩提纯，之后分凝液相进入氨凝液槽，氨凝液槽中的分凝液大部分返回脱氨塔顶部作为回流；为避免酸性气在脱氨工序中的积累，小部分分凝液送至脱酸塔，从最后一个分凝器出来的富氨气进入后续氨精制单元制成氨水或者液氨在厂内脱硫、脱硝使用或作为产品销售；从脱氨塔底部出来的脱氨后的稀酚水一部分送至洗涤塔和冷却器中，另一部分送至后续生化处理。

[0012] 所述步骤(1)中的酸性气体是二氧化碳。

[0013] 所述步骤(1)中的饱和塔内酸化后的废水的PH值是6.5-8.5。

[0014] 所述步骤(1)中的饱和塔为板式塔或者填料塔，饱和温度为20-60℃，压力为0.02-0.30MPag，塔板数为10-20块。

[0015] 所述步骤(2)中的萃取剂是甲基异丁基酮。

[0016] 所述步骤(2)中的萃取塔内水相的PH为6.5-8.5，萃取温度为20-60℃，萃取压力为0.02-0.40MPag，萃取剂与进入萃取塔的废水的体积比为1:3-10，萃取级数为4-8级。

[0017] 所述步骤(2)中的萃取塔为转盘萃取塔或者填料萃取塔或者筛板萃取塔。

[0018] 所述步骤(3)中的酚塔为板式塔，塔顶温度为110-170℃，塔釜温度为200-260℃；压力为0.02-0.32MPag；回流比为0.15-0.26，塔板数为15-20块。

[0019] 所述步骤(4)中的脱酸塔是将酸性气与残留在废水中的溶剂一起脱除，冷进料与热进料的体积比为1:3-6，塔顶温度为90-110℃，塔釜温度为135-160℃；压力为0.25-0.55MPag；塔板数为22-30块。

[0020] 所述步骤(5)中的脱氨塔为板式塔，塔顶温度为135-160℃，塔釜温度为145-165℃；压力为0.30-0.60MPag；塔板数为25-30块。

[0021] 所述步骤(5)中的氨凝液槽中70%-90%体积分凝液返回脱氨塔5顶部作为回流，其余10%-30%体积分凝液送至脱酸塔4。

[0022] 所述步骤(5)中的脱氨塔上部加入质量浓度为20-40wt%的氢氧化钠溶液，加入量为进入脱氨塔的废水质量的0.2-1.0wt%。

[0023] 所述步骤(5)从脱氨塔塔顶出来的氨水汽进入由三个换热器和三个分凝器组成的三级分凝装置是氨水汽先进入一级个换热器，之后进入一级分凝器，再进入二级个换热器，之后进入二级分凝器，最后进入三级个换热器，之后进入三级分凝器。

[0024] 本发明与现有技术相比，具有如下优点：

[0025] 1. 可有效回收废水中的酚类，可将酚残留量降低至400mg/L以下；同时对废水中的油类有较好的脱除效果，减轻生化处理的负担；

[0026] 2.可有效解决目前废水中的油类对设备的堵塞问题,减少换热器备用数量,延长装置运行周期,节省投资;

[0027] 3.可有效避免酚、油对氨水或液氨品质的影响,提高氨水或液氨纯度;

[0028] 4.本发明方法中废水只有一次加热和一次冷却过程,可大幅度降低能耗。

附图说明

[0029] 图1是本发明的工艺流程示意图。

[0030] 如图所示:1-饱和塔,2-萃取塔,3-酚塔,4-脱酸塔,5-脱氨塔,6-洗涤塔,7-溶剂循环槽,8-萃取物槽,9-酸性气分液罐,10-一级分凝器,11-二级分凝器,12-三级分凝器,13-氨凝液槽,14-冷却器。

具体实施方式

[0031] 实施例1

[0032] (1) 酸性气饱和工序

[0033] 本实施例选取固定床碎煤加压气化产生的含油、酚和氨的废水,经煤气水分离装置去除悬浮物、泥尘、焦油及部分轻油后,总酚为5570mg/L,其中挥发酚为4475mg/L,总氨为8180mg/L,其中游离氨为6230mg/L,油为1110mg/L,废水PH值为9.0,进入本发明的饱和塔1顶部,饱和塔1采用板式塔,操作温度为45℃,操作压力为0.10MPag,塔板数为14,从装置外来的二氧化碳和从酸性气分液罐9来的含萃取剂的酸性气体从饱和塔1的底部进入塔内,二者逆流接触,溶剂气和二氧化碳气被含油废水吸收进入废水中,过量的酸性气体从饱和塔1顶部进入洗涤塔6中,进一步被从脱氨塔5底来的稀酚水洗涤后送后续硫回收装置处理,洗涤塔6底部出来的废水进入饱和塔1,酸性气饱和后的含油酚水PH值为7.1,从饱和塔1底部排出,送入萃取塔2中。

[0034] (2) 溶剂萃取脱酚和油工序

[0035] 从饱和塔1底部出来的含油酚水由泵送进萃取塔2的上部,萃取剂采用甲基异丁基酮,萃取剂由溶剂循环槽7被泵送进萃取塔2的底部,二者在塔内逆流接触,含油酚水中的酚和油被萃取剂萃取进入萃取相中,萃取剂与废水的体积比为1:5,萃取PH值为7.1,萃取温度为45℃,萃取压力为0.30MPa,萃取级数为4级,萃取物从萃取塔2的顶部澄清段流至萃取物贮槽8中,萃余液从萃取塔2底部排出,送入脱酸塔4中。

[0036] (3) 萃取剂与酚油分离工序

[0037] 萃取物贮槽8中的萃取物经换热至105℃后进入酚塔3上部,酚塔3塔顶压力为0.01MPa,温度为113℃,塔底压力为0.04MPa,温度为203℃,回流比为0.14,塔板数为16,塔顶蒸馏出来的萃取剂经换热器冷却后返回溶剂循环槽7,塔底出来的酚油送至罐区。

[0038] (4) 脱酸及残留溶剂回收工序

[0039] 从萃取塔2底部出来脱除酚和油后的废水一部分作为脱酸塔4的冷进料从脱酸塔4上部进入,另一部分经过与从脱氨塔5出来的脱氨后的稀酚水换热之后作为热进料从脱酸塔4中部进入,冷、热两股进料的体积比为1:5,塔顶压力为0.30MPa,温度为95℃,塔底压力为0.32MPa,温度为142℃,塔板数为24,酸性气和甲基异丁基酮的混合气体从脱酸塔4顶汽提出来,经冷却器14冷却至40℃后进入酸性气分液罐9中进行气-液-液三相分离,气相为含

少量溶剂的酸性气体返回饱和塔1,液相水溶液返回脱酸塔4,液相溶剂返回溶剂循环槽7。为了防止碳铵结晶堵塞换热管,在冷却器14换热管内喷入脱氨后的稀酚水。

[0040] (5) 脱氨工序

[0041] 从脱酸塔4底部出来的脱酸后的废水从上部进入脱氨塔5内,塔顶压力为0.38MPa,温度为145℃,塔底压力为0.40MPa,温度为152℃,塔板数为27,从塔顶汽提出的氨水汽进入由换热器和分凝器组成的三级分凝装置进行浓缩提纯,一级分凝器10的温度为125℃,压力为0.34MPa;二级分凝器11的温度为85℃,压力为0.30MPa;三级分凝器12的温度为40℃,压力为0.26MPa。三级分凝装置产生的75%体积分凝液返回脱氨塔5顶部作为回流,其余25%体积分凝液送至脱酸塔4热进料管线。在脱氨塔5上部加入质量浓度为20wt%的氢氧化钠溶液,加入量为进入脱氨塔的废水质量的0.7wt%。经浓缩提纯后的富氨气进入后续氨精制单元制成氨水或者液氨在厂内脱硫、脱硝自用或作为产品销售;从脱氨塔5底部出来的脱氨后的稀酚水一部分送至洗涤塔6和冷却器14中,另一部分送至后续生化处理,废水中总酚含量为330mg/L,其中挥发酚为45mg/L,油含量为30mg/L,总氮含量为78mg/L。

[0042] 实施例2

[0043] 待处理废水同实施例1,工艺方法步骤同实施例1,具体工艺条件为:

[0044] 步骤(1)中,饱和塔1采用填料塔,操作温度为53.5℃,操作压力为0.15MPa,理论塔板数为20,酸性气饱和后的含油、酚和氨的废水PH值为7.5。

[0045] 步骤(2)中,萃取塔2采用规整格栅填料,萃取级数为5级,萃取剂与废水的体积比为1:6,萃取温度为54℃,萃取压力为0.15MPa,萃取PH值为7.5。

[0046] 步骤(3)中,酚塔3塔顶压力为0.15MPa,温度为144℃,塔底压力为0.18MPa,温度为233℃;回流比为0.17,塔板数为17。

[0047] 步骤(4)中,脱酸塔4冷、热两股进料的体积比为1:4,塔顶压力为0.35MPa,温度为100℃,塔底压力为0.37MPa,温度为146℃,塔板数为25。

[0048] 步骤(5)中,脱氨塔5塔顶压力为0.43MPa,温度为148℃,塔底压力为0.45MPa,温度为156℃,塔板数为27。一级分凝器10的温度为125℃,压力为0.36MPa;二级分凝器11的温度为85℃,压力为0.32MPa;三级分凝器12的温度为40℃,压力为0.24MPa。三级分凝装置产生的80%体积分凝液返回脱氨塔5顶部作为回流,其余20%体积分凝液送至脱酸塔4热进料管线。质量浓度为25wt%的氢氧化钠溶液加入量为进入脱氨塔5的废水质量的0.5wt%。处理后送生化处理装置的废水中总酚含量为295mg/L,其中挥发酚为27mg/L,油含量为30mg/L,总氮含量为89mg/L。

[0049] 实施例3

[0050] 待处理废水同样选取固定床碎煤加压气化产生的含油、酚和氨的废水,经煤气水分离装置去除悬浮物、泥尘、焦油及部分轻油后,总酚为6186mg/L,其中挥发酚为4840mg/L,总氮为11116mg/L,其中游离氨为10250mg/L,油为258mg/L,废水PH值为9.4,工艺方法步骤同实施例1,具体工艺条件为:

[0051] 步骤(1)中,饱和塔1采用板式塔,操作温度为48.8℃,操作压力为0.20MPa,理论塔板数为14,酸性气饱和后的含油、酚和氨的废水PH值为7.2。

[0052] 步骤(2)中,萃取塔2采用转盘萃取塔,萃取理论级数为4级,萃取剂与废水的体积比为1:7,萃取温度为50℃,萃取压力为0.20MPa,萃取PH值为7.2。

[0053] 步骤(3)中,酚塔3塔顶压力为0.22MPa,温度为157℃,塔底压力为0.24MPa,温度为250℃;回流比为0.24,塔板数为18。

[0054] 步骤(4)中,脱酸塔4冷、热两股进料的体积比为1:3,塔顶压力为0.40MPa,温度为102℃,塔底压力为0.42MPa,温度为150℃,塔板数为28。

[0055] 步骤(5)中,脱氨塔5塔顶压力为0.48MPa,温度为152℃,塔底压力为0.50MPa,温度为159℃,塔板数为30。一级分凝器10的温度为130℃,压力为0.38MPa;二级分凝器11的温度为80℃,压力为0.34MPa;三级分凝器12的温度为40℃,压力为0.20MPa。三级分凝装置产生的90%体积分凝液返回脱氨塔5顶部作为回流,其余10%体积分凝液送至脱酸塔4热进料管线。质量浓度为32wt%的氢氧化钠溶液加入量为进入脱氨塔5的废水质量的0.4wt%。处理后送生化处理装置的废水中总酚含量为397mg/L,其中挥发酚为73mg/L,油含量为55mg/L,总氮含量为105mg/L。

[0056] 实施例4

[0057] 待处理废水选取固定床熔渣气化产生的含油、酚和氨的废水,经煤气水分离装置去除悬浮物、泥尘、焦油及部分轻油后,总酚为5065mg/L,其中挥发酚为3234mg/L,总氮为25506mg/L,其中游离氨为22420mg/L,油为582mg/L,废水PH值为9.8,工艺方法步骤同实施例1,具体工艺条件为:

[0058] 步骤(1)中,饱和塔1采用板式塔,操作温度为45℃,操作压力为0.05MPa,理论塔板数为16,酸性气饱和后的含油、酚和氨的废水PH值为8.0。

[0059] 步骤(2)中,萃取塔2采用筛板萃取塔,萃取级数为6级,萃取剂与废水的体积比为1:8,萃取温度为45℃,萃取压力为0.10MPa,萃取PH值为8.0。

[0060] 步骤(3)中,酚塔3塔顶压力为0.3MPa,温度为164℃,塔底压力为0.32MPa,温度为255℃;回流比为0.26,塔板数为20。

[0061] 步骤(4)中,脱酸塔4塔顶压力为0.33MPa,温度为99℃,塔底压力为0.45MPa,温度为152℃,

[0062] 步骤(5)中,脱氨塔5塔顶压力为0.43MPa,温度为148℃,塔底压力为0.45MPa,温度为156℃,塔板数为30。一级分凝器10的温度为128℃,压力为0.35MPa;二级分凝器11的温度为84℃,压力为0.28MPa;三级分凝器12的温度为40℃,压力为0.15MPa。三级分凝装置产生的85%体积分凝液返回脱氨塔5顶部作为回流,其余15%体积分凝液送至脱酸塔4热进料管线。质量浓度为40wt%的氢氧化钠溶液加入量为进入脱氨塔5的废水质量的0.8wt%。处理后送生化处理装置的废水中总酚含量为315mg/L,其中挥发酚为27mg/L,油含量为67mg/L,总氮含量为56mg/L。

