

煤化工废水萃取脱酚流程模拟

付楚芮^{1,2}, 曲思建², 董卫果², 高明龙², 王吉坤²

(1. 煤炭科学研究总院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为提高煤化工高浓度含酚废水萃取脱酚的处理效果,减轻废水排放环境污染,采用 Aspen Plus 流程模拟软件对煤化工废水萃取脱酚流程进行了优化设计。模拟采用真实煤化工废水的组成设置物流数据,废水进料流量为 100 t/h,温度为 40 ℃,压力为 0.1 MPa,并利用 UNIQUAC 和 NRTL 活度系数模型,分别对萃取脱酚塔、溶剂回收塔、溶剂汽提塔进行了参数调整。模拟结果表明,当萃取脱酚塔萃取级数 $n=6$,萃取相比 $R=1:4$ 时;溶剂回收塔的理论塔板数 $N=10$,进料位置为第 5 块塔板时;溶剂汽提塔的理论塔板数 $N=5$,进料位置为第 1 块塔板时,废水总酚浓度从 18 600 mg/L 降至 400 mg/L 以下,单元酚浓度从 14 000 mg/L 降低至 50 mg/L 以下,萃取剂回收利用率达到 99% 以上。

关键词:煤气化废水;乙酸仲丁酯;萃取;脱酚;流程模拟;溶剂回收

中图分类号:TQ28 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)03-0094-06

Process simulation of extraction and removal of phenol from coal chemical wastewater

Fu Churui^{1,2}, Qu Sijian², Dong Weiguo², Gao Minglong², Wang Jikun²

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Lab of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of extraction and removal of phenol from coal chemical wastewater and reduce the environmental pollution from wastewater discharge, Aspen Plus was used to optimize the extraction and de-phenol removal process. The logistics data used in simulation was from actual compositions of coal chemical wastewater, and its feed flow was 100 t/h, at temperature of 40 ℃ and pressure of 0.1 MPa. The parameters of the extraction column, the solvent recovery column and the solvent stripping column were adjusted by using the UNIQUAC and NRTL activity coefficient models respectively. Results show that the total phenol concentration of the wastewater is reduced from 18 600 mg/L to below 400 mg/L, and moreover the phenol concentration is reduced from 14 000 mg/L to below 50 mg/L, the recovery rate of extraction agent is over 99%, when the parameter is set as follows: the extraction tower series and solvent ratio of extraction column are 6 and 1 : 4, respectively, the theoretical plate numbers and feed position of the solvent recovery column are 10 and the fifth tray respectively, as well as the theoretical plate number and feed position of the solvent stripping column are 5 and the first tray.

Key words: coal gasification wastewater; sec-butyl acetate; extraction; phenol removal; process simulation; solvent recovery

0 引言

现代煤化工过程会产生大量的煤化工污水^[1],目前工业上对于煤气化高浓度含酚废水的处理主要采用溶剂萃取脱酚的方法^[2]。许多文献对萃取脱

酚进行了研究报道。如杨楚芬等^[3]选择 NRTL 为热力学方法,对煤气化废水的萃取脱酚单元进行流程模拟计算和优化,模拟计算结果表明,在逆流萃取级数 $n=4$ 、萃取相比 $R=1:6$ 的情况下,废水萃取后的总酚质量浓度控制在 400 mg/L 以下;雷勇^[4]采用

收稿日期:2017-02-19;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.019

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(2015DFG61830)

作者简介:付楚芮(1993—),女,湖南常德人,硕士研究生,从事煤化工废水处理方面的研究。E-mail:345307591@qq.com

引用格式:付楚芮,曲思建,董卫果,等.煤化工废水萃取脱酚流程模拟[J].洁净煤技术,2017,23(3):94-99.

Fu Churui, Qu Sijian, Dong Weiguo, et al. Process simulation of extraction and removal of phenol from coal chemical wastewater[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 94-99.

甲基叔丁基醚为萃取剂对建立的煤气化废水萃取脱酚工艺流程进行了模拟和计算,并对流程中各个单元的操作参数进行了设计和优化,为煤气化废水萃取脱酚流程的设计和工业化提供参考。余振江^[5]在流程模拟的基础上,分析了现有流程存在的萃取脱酚效果差和部分管线碳铵结晶问题,并提出了采用单塔汽提侧线脱氨技术替代原有的脱酸脱氨单元和采用 MT 替代原有的二异丙醚作为萃取剂这 2 个改进方案。鉴于此,笔者采用新的萃取脱酚溶剂进行工艺流程的分离操作参数优化,并对模拟结果进行小试连续实验的验证,以期对煤化工废水中酚类物质的高效率低损失回收提供参考。

1 萃取脱酚流程

采用新的萃取脱酚溶剂进行工艺流程的开发优化,萃取流程如图 1 所示。

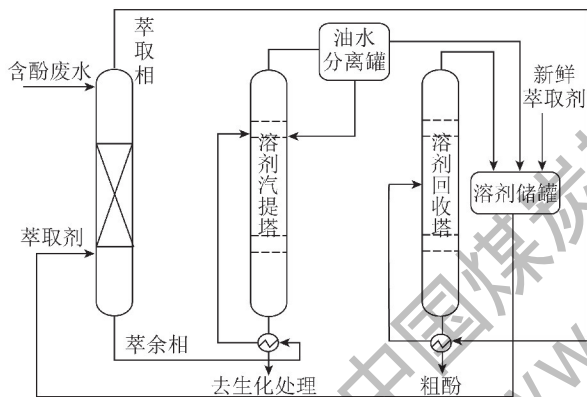


图 1 煤气化废水萃取脱酚流程

Fig. 1 Process of coal gasification wastewater extraction

溶剂萃取脱酚流程主要由 3 个主要部分^[6-7]组成:萃取塔、溶剂回收塔和溶剂汽提塔。废水经酸水汽提之后,进入萃取塔塔顶。新鲜萃取剂及溶剂回收的萃取剂经溶剂储存罐进入萃取塔塔底。废水和萃取剂逆向混合萃取后,萃取相从塔顶流出进入溶剂回收塔,萃余相从塔底流出进入溶剂汽提塔。在溶剂汽提塔中,萃取溶剂和水形成共沸物从塔顶采出,经冷凝器冷凝后进入油水分离罐;剩余的废水进入生化处理工序。在溶剂回收塔中,萃取相中的萃取剂从塔顶采出,进入溶剂储存罐循环使用;粗酚产品经塔底流出。至此,完成了废水、萃取剂、粗酚的分离。

2 萃取塔模拟

萃取塔模拟采用 Aspen 中流程模拟(Flowsheet)

中的连续萃取模块(Extract),如图 2 所示。连续萃取模块^[8]采用级效率来处理两液相组成未达到平衡的真实过程。萃取塔的模拟旨在得到最佳的萃取相比和萃取级数,从而提高萃取脱酚效率^[9]。

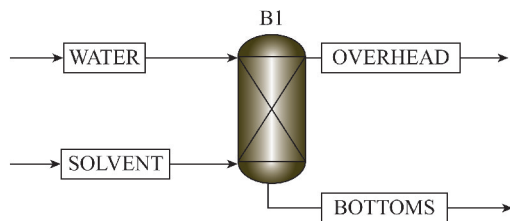


图 2 萃取塔模拟流程

Fig. 2 Flow chart of extraction tower simulation

萃取流程模拟的物流采用工业上实际废水的组成。两进料物流都设定为 40 ℃、0.1 MPa。在 WATER 物流中,质量流率设定为 100 t/h,废水中苯酚的质量浓度约为 14 000 mg/L,对苯二酚质量浓度约为 4 600 mg/L。考虑不同的相比、级数对萃取塔萃取效果的影响,采用 Aspen 中的灵敏度分析(Sensitivity)模块,通过改变一个或几个过程变量,观察其对其他过程变量的影响。图 3 为在不同相比和不同萃取级数下得到的萃余相中酚的质量浓度。

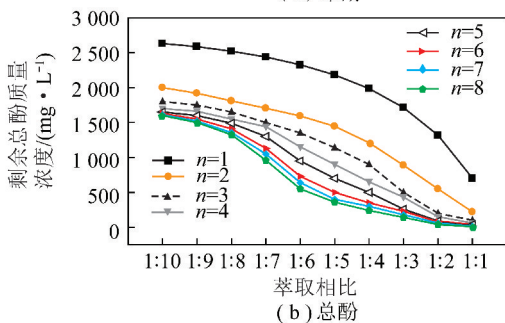
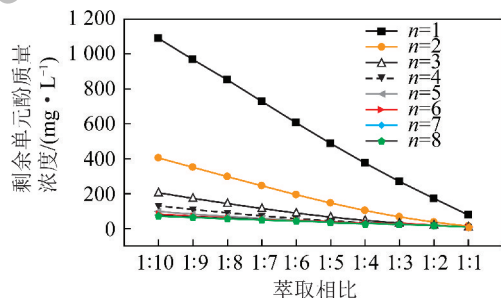


图 3 不同萃取级数和相比下萃余相中酚的质量浓度

Fig. 3 Raffinate phenol concentration trend in the different extraction conditions

从图 3(a)可以看出:总体上,苯酚的萃余相浓度随级数、相比的变化呈线性关系。苯酚含量随萃取级数的增加而降低,随溶剂相比(萃取剂用量)的

增大而降低。在 $n=1$ 时,随萃取相比的增大,剩余酚质量浓度急剧降低,说明此时萃取苯酚的效率并不高,主要是由于萃取剂使用量增加的原因。当萃取级数增加后,曲线下降的趋势大幅度放缓,在 $n=8$,相比为 1:10 时,萃余相的苯酚质量浓度已经降至 76 mg/L,在此基础上增大萃取剂的用量,对萃余相苯酚浓度的影响微乎其微。

对于总酚,剩余酚浓度也随着萃取相比和萃取级数的增大而逐渐减少。萃取级数的增大可以降低萃取相比,但会增加设备投资和修理费用,增大萃取相比可以减少萃取级数,但会使萃取剂的费用增加,因此为了确定最佳萃取参数,综合考虑萃取相比和级数的关系是必要的^[10]。图 4 为当萃余相苯酚质量浓度降低至 50 mg/L 以下、总酚质量浓度降至 400 mg/L 以下时,萃取相比与萃取级数的关系。

根据萃取级数与萃取相比相辅相成的关系,选定萃取级数 $n=6$ 、萃取相比 $R=1:4$ 进行萃取模拟计算。萃取塔出口的物流数据见表 1。

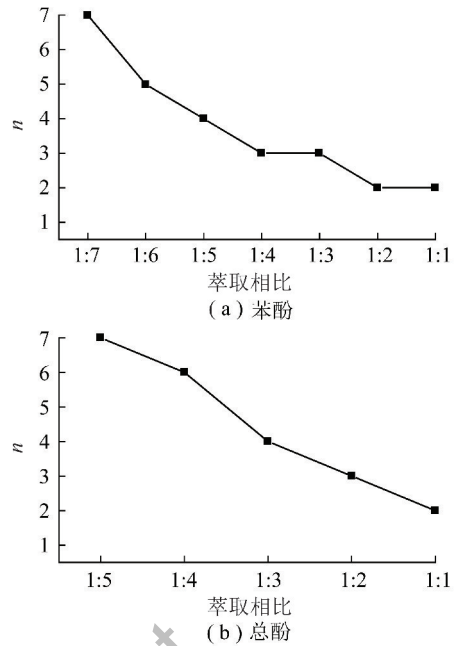


图 4 萃取级数与萃取相比的关系

Fig. 4 Relationship between extraction series and solvent ratio

表 1 萃取塔模拟计算物流数据

Table 1 Logistics data of extraction tower simulation calculation

参数	温度/ °C	压力/ MPa	流率/ (kg·h ⁻¹)	质量分数			
				乙酸仲丁酯	苯酚	对苯二酚	水
WATER	40	0.1	100 000	0	0.008 8	0.004 3	0.987 0
SOLVENT	40	0.1	25 000	0.979 9	5.00×10^{-5}	0	0.020 0
BOTTOMS	40	0.1	99 571. 27	0.008 4	4.00×10^{-6}	0.000 8	0.990 8
OVERHEAD	40	0.1	25 428. 73	0.928 9	0.034 4	0.013 5	0.023 1

3 溶剂回收塔模拟

萃取相从萃取塔顶流出进入溶剂回收塔,溶剂回收塔的作用是使萃取剂和其中萃取得到的酚类物质分离,回收有价值的酚类物质,并使得萃取剂重复利用。溶剂回收塔模拟采用 Aspen 流程模拟(Flow-sheet)中的简捷法精馏设计模块(DSTWU)和严格法精馏设计模块(RadFrac)相结合。DSTWU 模块计算精度不高,其计算结果可以为严格精馏计算提供合适的初值^[11]。溶剂回收塔流程模拟如图 5 所示。

溶剂回收塔的进口物流流率和组成按照萃取塔出口有机相的流率和组成计算,物性方法选择 NRTL,其二元交互参数使用系统自带参数;塔顶冷凝器为全冷凝,压力 0.08 MPa,塔底再沸器压力 0.1 MPa,压力降为 0.02 MPa;按照出口物流得乙酸仲丁酯和苯酚的浓度要求,设定轻关键组分为乙酸

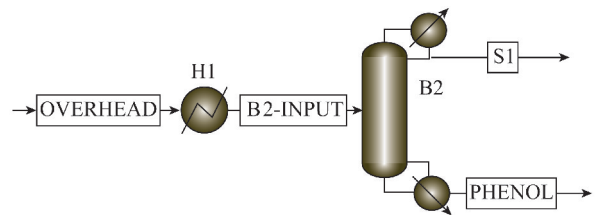


图 5 溶剂回收塔模拟流程

Fig. 5 Flow chart of Solvent recovery tower simulation

仲丁酯,回收率为 0.999 892,重关键组分为苯酚,回收率为 0.000 7。图 6 为回流比随理论塔板数的变化曲线。从图 6 可以看出,理论塔板数从最小值逐渐增大的过程中,回流比呈下降趋势。在理论塔板数 $N < 13$ 时,回流比迅速下降;当理论塔板数 $N > 13$ 后,下降趋势变缓。在精馏塔中,回流比的大小对精馏过程的分离效果和经济性有着重要的影响。回流比越大,两组分离效果越好,可提高产品纯度,但

会使再沸器和冷凝器负荷增加,能耗增加;理论塔板数越大,设备投资就会增加。从图6可以看出,所需回流比起初急剧减少,能耗亦明显下降,足以补偿投资费用的增加;但当理论塔板数继续增大时,回流比减少趋势缓慢(其极限值是全回流所需要最小回流比),此时能耗费用的减少将不能补偿设备费用的增加。回流比的选择是一个经济问题,需要在操作费(主要取决于能耗)和设备费(塔板数以及再沸器和冷凝器的传热面积)之间作出权衡^[12]。

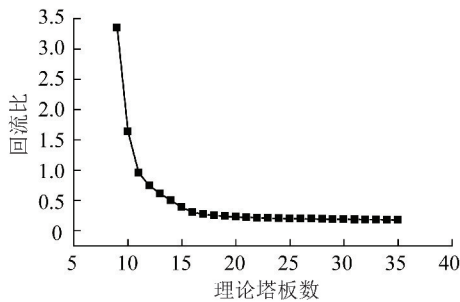


图6 回流比随理论塔板数的变化曲线

Fig. 6 Reflux ratio curve vs. the change of theoretical plate number

利用严格精馏计算模块(RadFrac)对简捷算法的结果进行核算和确定时,选用理论塔板数 $N=13$, 对应的回流比为 0.63, 进料位置为第 5 块塔板, 再沸器所需热量为 23 284 338 kJ/h, 冷凝器所需热量为 23 518 236 kJ/h。塔底温度 465 K, 塔顶温度 376 K。

适宜的进料位置应是进料组成及热状态与塔板上组成和热状态差别最小的板(最佳进料板)。偏上或偏下进料都会在其上下两板发生温差或浓差较大的混合,这种混合是一种反混,均会给精馏带来不利影响,既增加能耗,又使该塔板分离能力明显降低,为达到相同分离要求,就需要增加理论板。偏离合适的进料位置越远,对塔的不利影响越大^[13]。

由图7可以看出,在相同的理论塔板数下,随着进料位置的变化,塔釜的萃取剂含量先减少后增加,在第5块塔板处达到最低值。为了回收更多的萃取剂,进料位置选择在第5块塔板处。

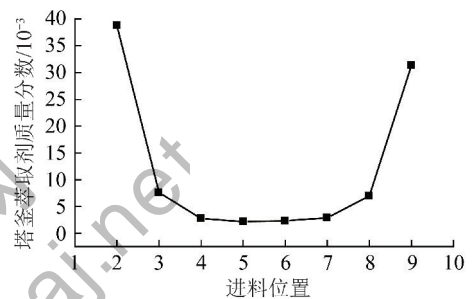


图7 进料位置对塔釜萃取剂含量的影响

Fig. 7 Effects of feed position on tower kettle extraction agent content

经严格法精馏计算模块(RadFrac)模拟后,萃取剂和苯酚的回收率均能达到规定的要求(表2,3)。

表2 溶剂回收塔操作条件

Table 2 Operating conditions of solvent recovery tower

操作参数	理论塔板数	回流比	进料位置	冷凝器压力/kPa	再沸器压力/kPa	再沸器热负荷/(kJ·h ⁻¹)	冷凝器热负荷/(kJ·h ⁻¹)	馏出物温度/K	塔底温度/K	塔顶温度/K
数值	13	0.63	5	81.1	101.3	23 284 339	23 518 236	375.77	465.07	0.949 9

表3 溶剂回收塔各物流数据

Table 3 Logistics data of The solvent recovery tower

物流	温度/K	压力/MPa	蒸汽分率	摩尔流率/(kmol·h ⁻¹)	质量流率/(kg·h ⁻¹)	质量分数			
						苯酚	水	对苯二酚	乙酸仲丁酯
B2-INPUT	392.84	0.1	0	248.38	25 428.7	0.034 4	0.023 1	0.013 5	0.928 9
S1	388.71	0.1	0	235.94	24 207.6	2.86×10 ⁻⁵	0.024 3	4.13×10 ⁻¹⁴	0.975 7
PHENOL	478.45	0.1	0	12.44	1 221.1	0.715 6	3.92×10 ⁻⁹	0.282 2	0.002 2

4 溶剂汽提塔模拟

汽提即水蒸气蒸馏,其原理是:混合油与水不相溶,向沸点很高的浓混合油内通入一定压力的直接

蒸汽,同时在设备的夹套内通入间接蒸汽加热,使通入混合油的直接蒸汽不致冷凝。直接蒸汽与溶剂蒸气压之和与外压平衡,溶剂即沸腾,从而降低了高沸点溶剂的沸点。未凝结的直接蒸汽夹带蒸馏出的溶

剂一起进入冷凝器进行冷凝回收^[14-15]。

萃余相从萃取塔塔底流出,经换热后进入溶剂汽提塔,其作用是使废水和溶解到废水中的萃取剂分离,使萃取剂重复利用,且能减少萃取剂的残留对环境的二次污染。溶剂汽提塔模拟采用 Aspen 流程模拟(Flowsheet)中的严格法精馏设计模块(RadFrac)。溶剂汽提塔流程模拟如图8所示。

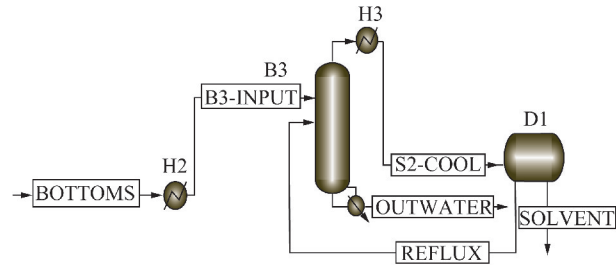


图8 溶剂汽提塔模拟流程

Fig. 8 Flow chart of solvent stripper simulation

溶剂回收塔的进口物流的流率和组成按照萃取塔出口有机相的流率和组成来计算,流率为 99 571.27 kg/h,萃取剂质量分数 0.008 426、苯酚质量分数 0.000 004、对苯二酚质量分数 0.000 802、水质量分数 0.990 768;物性方法选择 NRTL;塔顶不采用冷凝器,塔底再沸器压力 101 kPa;塔顶回收乙酸仲丁酯和水的共沸物。在 101.3 kPa 下,乙酸仲丁酯与水的二元共沸物温度为 87.45 °C,共沸组成

为水占 0.205,乙酸仲丁酯占 0.795。共沸物回收后,经冷凝器冷凝后,进入油水分离罐,乙酸仲丁酯回收利用,水回流至溶剂汽提塔的第 1 块塔板。塔釜为余下的废水,直接进入生化处理工段继续处理。

由于汽提塔塔顶不设置冷凝器,采用共沸物油水分离后的水相进行回流,故无法根据理论塔板数与塔顶回流比的关系确定理论塔板数。考虑到回流比与再沸器热负荷成正相关关系,所以可以间接考虑再沸器热负荷与理论塔板数的关系,如图9所示。

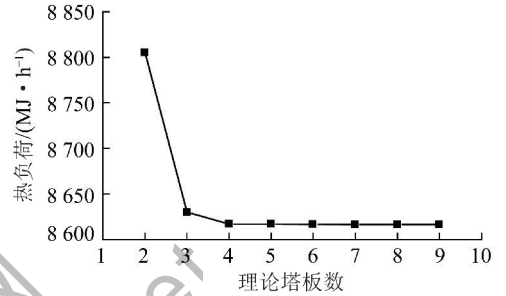


图9 再沸器热负荷随理论塔板数变化趋势

Fig. 9 Change trend of reboiler heat duty with the theoretical plate number

如图9所示,随着理论塔板数的增加,再沸器热负荷呈现降低趋势,由于理论塔板数的增加会使设备投资费用增加,故选择理论塔板数 $N=5$ 。

经严格法精馏计算模块(RadFrac)模拟后,萃取剂回收率能达到规定的要求(表4,5)。

表4 溶剂汽提塔操作条件

Table 4 Operating conditions of Solvent stripper

操作参数	理论塔板数	进料位置	塔顶采出量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	再沸器热负荷/($\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$)	塔顶温度/K	塔底温度/K	冷凝器温度/ $^{\circ}\text{C}$	冷凝器压力/kPa	分离罐温度/ $^{\circ}\text{C}$	分离罐压力/kPa
数值	5	第1块塔板	1 099.997 9	8 621 408.46	365.00 207	373.168 38	60	101.3	60	101.3

表5 溶剂汽提塔各物流数据

Table 5 Logistics data of Solvent stripper

物流	温度/K	压力/MPa	摩尔流率/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	质量流率/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	质量分数			
					乙酸仲丁酯	苯酚	对苯二酚	水
B3-INPUT	353.15	0.11	4 978.624 8	90 358.749	0.008 4	3.79×10^{-6}	0.000 3	0.991 3
SOLVENT	333.15	0.10	9.133 500 8	981.801 75	0.985 2	5.58×10^{-7}	4.80×10^{-6}	0.014 8
REFLUX	333.15	0.10	6.506 487 4	118.225 19	0.010 1	7.32×10^{-8}	2.20×10^{-6}	0.989 9

5 小试装置试验验证

采用萃取小试装置进行 20 L/h 逆流连续试验,对模拟结果进行验证。废水来自某热解厂,总酚质

量浓度 10 350 mg/L,单元酚质量浓度 7 850 mg/L,废水呈黑褐色悬浊液体,有刺激气味。数据测定采用溴化容量法(HJ 502—2009)。图10为 $R=1:4$ 时萃取级数对萃取率的影响。经过 6 级萃取达到萃

取平衡,萃取率最大,总酚剩余质量浓度 994 mg/L,萃取率 90.4%;多元酚剩余质量浓度 710 mg/L,萃取率 71.6%。计算可得单元酚剩余质量浓度约为 284 mg/L,萃取率 96.4%。

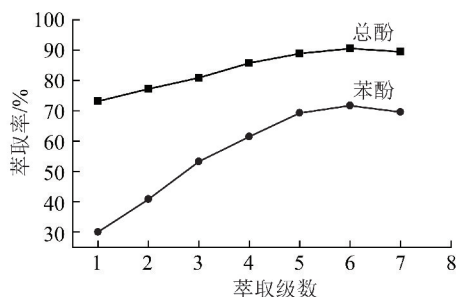


图 10 $R=1:4$ 时萃取级数对萃取率的影响

Fig. 10 Effect of the extraction stage on the extraction rate ($R=1:4$)

6 结 论

1) 对于萃取塔选用的是 UNIQUAC 方程,采用实验拟合得到的二元交互参数,对萃取级数及萃取相比进行了模拟,废水进料流量为 100 t/h,温度为 40 °C,压力为 0.1 MPa。确定萃取级数 $n=6$,相比 $R=1:4$ 。对于溶剂回收塔和溶剂汽提塔选用 NRTL,采用系统自带的二元交互参数。对理论塔板数以及进料位置进行了优化模拟,确定溶剂回收塔的理论塔板数 $N=13$,进料位置为第 5 块塔板;溶剂汽提塔的理论塔板数 $N=5$,进料位置为第 1 块塔板。

2) 经萃取脱酚流程模拟计算确定各塔设定参数后,废水总酚浓度从 13 000 mg/L 降至 400 mg/L 以下,苯酚质量浓度从 8 750 mg/L 降低至 50 mg/L 以下,萃取剂回收利用率达到 99% 以上。

3) 利用小试装置进行连续实验对模拟结果进行了验证,当萃取塔 $n=6$, $R=1:4$ 时,总酚脱酚率达到 90% 以上,单元酚脱酚率高达 96%。

参考文献 (References):

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

[2] 陈赅, 王卓. 煤气化污水酚氨回收技术进展、流程优化及应用[J]. 煤化工, 2013, 41(4): 44-48.

Chen Yun, Wang Zhuo. Application research status of the chemical process of ammonia/phenol recovery from coal-gasification wastewater[J]. Coal Chemical Industry, 2013, 41(4): 44-48.

[3] 杨楚芬, 杨时颖, 郭建维. 煤气化废水萃取脱酚单元模拟计算

与设计[J]. 现代化工, 2012, 32(7): 92-94.

Yang Chufen, Yang Shiyong, Guo Jianwei. Simulation and design on phenol extraction process for coal-gasification wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(7): 92-94.

- [4] 雷勇. 甲基叔丁基醚萃取煤气化含酚废水体系液液相平衡和流程模拟研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [5] 余振江. 煤气化过程高浓度酚氨污水化工处理流程开发、模拟与工业实施[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [6] 杨楚芬. 煤气化废水萃取脱酚流程及其液液相平衡关系的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2007.
- [7] 冯大春. 用于煤气化废水预处理的新流程开发与模拟[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 902-904.
- Feng Dachun. Design and simulation of a novel process for coal-gasification wastewater pretreatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(4): 902-904.
- [8] 杨楚芬, 冯建中, 章莉娟, 等. 煤气化废水萃取脱酚流程开发: 第九届全国化学工艺学术年会论文集[C]. 东营: 石油大学重质油国家重点实验室, 2005.
- [9] Reyes J A, Grossmann I E. Disjunctive optimization models for complex liquid-liquid multistage extractors[J]. AIChE J., 2001, 47(10): 2243-2252.
- [10] Yu Zhenjiang, Chen Yun, Feng Dachun, 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.
- [11] 盖恒军, 江燕斌, 钱宇, 等. 萃取和溶剂回收系统的全系统优化设计方法[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(6): 989-995.
- Gai Hengjun, Jiang Yanbin, Qian Yu, et al. A method for global optimization design of extraction and solvent recovery systems[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(6): 989-995.
- [12] 王成, 叶枫, 季东. 基于 ASPEN 软件对比两种萃取剂在煤气化废水酚回收中的应用[J]. 当代化工, 2014(2): 270-273.
- Wang Cheng, Ye Feng, Ji Dong. Comparison of application effect of two extractants in the recovery of phenol in coal gasification wastewater based on ASPEN software[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014(2): 270-273.
- [13] Yang C, Qian Y, Zhang L, 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(2): 179-185.
- [14] 周志远, 汤志刚, 陈成. 酚回收工段水塔汽相夹带酚水的原因及解决方案[J]. 煤化工, 2004, 32(4): 47-48.
- Zhou Zhiyuan, Tang Zhigang, Chen Cheng. Analysis and solution of phenolic water entrainment in the side gas output in the water tower of phenol recovery section[J]. Coal Chemical Industry, 2004, 32(4): 47-48.
- [15] 施永生, 傅中见. 煤加压机化废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.