

# 费托合成渣蜡资源化利用研究进展

王世伟<sup>1</sup>, 焦甜甜<sup>1</sup>, 张亚青<sup>1</sup>, 李湘萍<sup>1</sup>, 张华伟<sup>2</sup>, 梁 鹏<sup>1</sup>

(1. 山东科技大学 化学与生物工程学院 山东 青岛 266590; 2. 青岛理工大学 市政与环境工程学院 山东 青岛 266520)

**摘要:**我国能源结构以煤炭为主,石油、天然气对外依存度逐年升高,为了缓解能源供需矛盾和保障国家能源安全,我国煤化工行业正面临着新的挑战与机遇。基于费托合成的煤炭间接液化技术是缓解石油资源紧张和促进煤炭资源清洁高效利用的有效方法之一。费托(F-T)合成浆态床反应器后过滤系统会产生大量的固体废弃物费托合成渣蜡,其中含有40%~60%石蜡,长期存放易蓄热自燃,是一种相对危险的固废。目前对于费托合成渣蜡的处理方式主要是将其掺烧或掩埋,造成了极大的资源浪费及安全隐患。介绍了费托合成浆态床技术,费托合成渣蜡的形成及存在问题等。综述了国内外对于费托合成渣蜡回收利用的研究进展,分析对比了离心法、表面活性剂法、过热蒸汽喷射法、超声波处理法、萃取和热解技术对于回收石蜡的优势与局限性,提出了采用多种分离技术耦合可以在减少石蜡化学结构破坏的基础上提高石蜡回收率的思路。回收石蜡后的废白土可作为建筑、陶瓷、橡胶填料等再利用,或再生为新鲜白土用作染料吸附和漂白剂等。对废弃渣蜡进行资源化利用和无害化处理既可以回收优质石蜡,又可以缓解资源紧缺及环境污染问题。开发操作简单、利用率高、不产生二次污染且具有一定经济效益的综合利用路线,是费托合成渣蜡资源化利用的有效途径和迫切需求。

**关键词:**费托合成;渣蜡;活性白土;分离;资源化

中图分类号:TQ09;TQ529.2

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)04-0026-08

## Research on resource utilization of Fischer-Tropsch synthetic wax residue

WANG Shiwei<sup>1</sup>, JIAO Tiantian<sup>1</sup>, ZHANG Yaqing<sup>1</sup>, LI Xiangping<sup>1</sup>, ZHANG Huawei<sup>2</sup>, LIANG Peng<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

**Abstract:** The main energy structure is dominated by coal in China, and the dependence of oil and natural gas resources on foreign countries has increased year by year. In order to alleviate the contradiction between supply and demand of energy and ensure national energy security, there are new challenges and opportunities for coal chemical industry in China. The indirect coal liquefaction technology based on Fischer-Tropsch synthesis is one of the effective methods to alleviate the shortage of petroleum resources and promote the clean and efficient utilization of coal resources. The post-filtration system of Fischer-Tropsch synthesis slurry reactor will produce a mass of solid waste named Fischer-Tropsch synthetic wax residue, which contains 40%–60% percent paraffin. It is a kind of hazardous solid waste and is prone to generate spontaneous combustion of long-term storage. At present, the main treatment of Fischer-Tropsch synthesis wax residue is only by mixing it with burning or burying it, which has caused a great waste of resources and security risks. In this paper, the slurry bed technology of Fischer-Tropsch synthesis, the formation of Fischer-Tropsch synthesis wax residue and the existing problems were introduced. The research progress on the recovery and utilization of Fischer-Tropsch wax residue at home and abroad was reviewed. The advantages and limitations of centrifugation, surfactant method, Superheated steam injection, ultrasonic treatment, extraction and pyrolysis technology for paraffin recovery were analyzed and compared. It is suggested that the coupling of separation technology can increase the recovery rate of paraffin on the basis of reducing the damage to the chemical structure of paraffin. The waste clay after recovering paraffin wax should be reused as construction, ceramics, rubber fillers, etc., or recycled as fresh clay for dye adsorption and bleaching agent. It is

收稿日期:2021-03-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CE21031801

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22078177,21776164)

作者简介:王世伟(1996—),女,山东栖霞人,硕士研究生,研究方向为化学工程。E-mail:sdkjdxsw@163.com。通讯作者:

梁鹏,教授,博士生导师,研究方向为能源化工。E-mail:liangpeng202@hotmail.com

引用格式:王世伟,焦甜甜,张亚青,等.费托合成渣蜡资源化利用研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(4):26-33.

WANG Shiwei, JIAO Tiantian, ZHANG Yaqing, et al. Research on resource utilization of Fischer-Tropsch synthetic wax residue[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 26-33.



移动阅读

of great significance that harmless treatment and resource utilization of wax residue can not only recycle high quality paraffin, but also alleviate resource shortage and environmental pollution. The comprehensive utilization route with the advantages of simple operation, high utilization rate, no secondary pollution and certain economic benefits, is an effective way and urgent demand for the resource utilization of Fischer-Tropsch wax residue.

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis; wax residue; spent bleaching clay; separation; recycling

## 0 引言

在高效、环保、绿色发展煤化工产业的要求下<sup>[1]</sup>,具有国家战略意义的煤制油技术在国内蓬勃发展。目前我国F-T合成的煤制油产能规模已超过800万t/a<sup>[2]</sup>,随着费托合成技术的不断推广与发展,每年会产生大量的费托合成渣蜡,其合理处置问题迫在眉睫。费托(F-T)合成是煤制油的核心技术,是将煤炭转化为液体燃料,实现煤炭资源清洁高效利用的重要途径。费托合成蜡是费托合成反应的主要产物之一,也是加氢精制的主要原料<sup>[3]</sup>。在费托合成工艺中,费托合成浆态床反应器的产品液体石蜡通过活性白土进行过滤,活性白土同时拦截催化剂和吸附有色物质。一定周期后需要定期更换新鲜白土,产生废弃的滤饼称为“渣蜡”,其中含有40%~60%石蜡。渣蜡是费托合成工艺中特有的含有石蜡、失活白土、少量催化剂和杂质的固体废弃物,长期暴露在空气中易蓄热发生自燃,是一种相对危险的固体废弃物。大型煤制油工厂的费托合成装置每年产生渣蜡总量在万吨以上<sup>[4]</sup>。如果能对渣蜡中的蜡资源进行回收利用,不仅经济效益可观,还可以减轻危险废弃物对环境的影响。目前渣蜡的工业化处理方法尚不成熟,渣蜡未经处理进行排放会造成优质石蜡资源的极大浪费和对环境的严重污染。

本文概述了费托合成浆态床技术、费托合成渣蜡的特点、白土脱色性质和原理,系统综述了国内外对于费托合成渣蜡综合利用的研究进展,以及回收石蜡后的废白土的再生利用途径。提出费托合成渣蜡综合资源化利用的思路,指出以多种分离技术耦合实现费托合成渣蜡资源化利用为未来的重要发展方向。

## 1 费托合成技术与费托合成渣蜡

我国能源以富煤、贫油、少气为主要特点,且预计到2030年我国能源结构仍会以煤炭为主。研究表明我国煤炭可开采量在80a以上,而石油资源的可开采量仅为40a<sup>[5]</sup>。因此,开发以含碳有机物为原料生产液态烃的技术,以弥补我国油气资源短缺

的问题,受到广泛重视<sup>[6]</sup>。这些技术包括间接气液转化技术(GTL)<sup>[7-8]</sup>、煤液化技术(CTL)<sup>[9-10]</sup>和生物质液化技术(BTL)<sup>[11-12]</sup>等。

20世纪20年代,德国发明了煤间接液化技术,并设计出首个费托合成固定床反应器<sup>[13]</sup>。20世纪50年代,南非Sasol与Shell公司相继开发出间接液化的工业化装置。2009年我国具有自主知识产权的3个合成油示范厂内蒙古伊泰集团、山西潞安集团、神华集团投产。2015年上海兖矿能源科技研发有限公司自主研发的110万t/a低温费托合成煤间接液化工业示范装置成功运行<sup>[14]</sup>。2016年底,神宁集团煤制油装置年产可达400万t,成为世界规模最大的煤制油示范项目。目前中国煤制油行业发展迅速,产能居于世界前列。

费托合成渣蜡主要来自2方面,一是来自费托合成后过滤系统中,产品重质蜡的精制过程定期更换活性白土助滤剂产生废弃的滤饼;二是为了维持费托合成催化剂的活性,反应器中定期排出失活催化剂,产生含有石蜡的废催化剂。本文论述的渣蜡为反应器下游产品石蜡精制过程中产生的废弃滤饼。费托合成浆态床反应器中的合成气 $H_2$ 和CO在催化剂的作用下生成石蜡,产品石蜡经过反应器内部过滤系统拦截催化剂颗粒后采出,再进一步经过外部设有活性白土滤饼的过滤系统进行精制<sup>[15]</sup>。精制过程中活性白土拦截石蜡中少量的催化剂颗粒以及吸附有色物质进行石蜡脱色,同时会吸附大量的石蜡产品,当活性白土吸附饱和后失去净化能力,排出的废弃滤饼即费托合成渣蜡。渣蜡中的石蜡为费托合成产物石蜡,以正构烷烃、烯烃为主<sup>[16-17]</sup>,是不含硫、氮等杂质的清洁化学品<sup>[18-19]</sup>,除了烷烃、烯烃外,还含有少量的有机氧化副产物醇、酮、醛、酯等。

随着费托合成技术的不断成熟与发展,渣蜡的产生量逐年攀升<sup>[20]</sup>,仅神华集团煤制油项目装置年产渣蜡可高达4.04万t<sup>[21]</sup>。目前尚没有合理的工业处理方法,掺烧或掩埋会造成环境与土地污染。回收渣蜡中大量的优质费托合成石蜡以及对失活白土的再利用,不仅可以创造巨大的经济效益,同时也能缓解资源紧张的形势,具有广阔的发展前景与重要意义。

## 2 渣蜡特点

### 2.1 渣蜡中石蜡的成分特点

渣蜡中的石蜡即费托合成产品石蜡,渣蜡中的石蜡以  $C_{16} \sim C_{30}$  正构烷烃为主,不含芳烃,结构较为单一<sup>[22]</sup>。固废渣蜡燃点较低,长期在空气中储存会进行蓄热,温度达到 150 °C 左右发生自燃,是一种相对危险的固体废弃物。费托合成蜡是含有极少甲基的饱和正构烷烃,常温下化学性质稳定,见表 1<sup>[23]</sup>。渣蜡的工业分析与元素分析见表 2,其中硫元素存在于费托合成渣蜡的白土中。费托合成蜡非极性组分含量较高、溶解性好,可用于溶剂型产品生产<sup>[24]</sup>。由于其结晶度高、黏度低可用作改善热熔胶耐热性能和抗拉耐磨强度的添加剂<sup>[25]</sup>。由于性能优良,费托合成石蜡被广泛应用于食品加工、塑料生产、油墨

涂料、橡胶合成等领域。此外,费托合成石蜡成分为品质优异的烷烃,可以考虑将其加氢裂化生产柴油,或加氢异构化和催化脱蜡生产润滑油基础油等。因此,从废弃物渣蜡中回收提取费托合成蜡具有重要意义。

表 1 费托合成石蜡产品性质<sup>[23]</sup>

Table 1 Product properties of Fischer-tropsch synthetic wax<sup>[23]</sup>

产品	凝固点/°C	含油量(m/m)/%	针入度(25 °C) 1/10 mm
85 号	83~87	≤0.8	≤10
90 号	88~92	≤0.8	≤9
95 号	93~97	≤0.8	≤7
100 号	98~102	≤0.5	≤5
105 号	103~107	≤0.1	≤5

表 2 渣蜡的工业分析与元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of wax residue from Fischer-Tropsch synthesis

工业分析/%				元素分析/%				
$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{daf}$	$O_{daf}$
2.24	37.34	34.75	25.67	84.90	13.33	0	0.21	1.56

### 2.2 白土性质及脱色原理

费托合成浆态床反应器通过内部的过滤系统分离产品石蜡,贺飞<sup>[26]</sup>指出费托合成浆态床内部过滤系统的核心是助剂过滤技术,在过滤元件上添加硅藻土等复合过滤助剂,采用涂层过滤的方式拦截催化剂颗粒。梁鹏等<sup>[27]</sup>对费托合成浆态床内部过滤系统操作条件进行研究,表明内部过滤系统的过滤能力受固相质量分数、温度和粒径等因素影响。通过费托合成浆态床内过滤系统会得到相对纯净的石蜡,但石蜡产品中仍残留少量的催化剂颗粒及有机色素等杂质,后续产品石蜡需经过活性白土滤饼对其进行催化剂拦截和脱色处理。

活性白土以膨润土为原料,经无机酸化等处理,漂洗、干燥制成乳白色粉末状吸附剂,其主要成分为  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$  等无机金属氧化物,活性表面积可达 100~300  $m^2/g$ ,吸附能力很强<sup>[28]</sup>,能吸附有色、有机物质。石蜡通过活性白土滤饼进行脱色,活性白土孔道不仅可以吸附色素,也能对石蜡产品中微量催化剂颗粒起到深层过滤的作用。Bendaho 等<sup>[29]</sup>研究表明活性白土对色素的吸附效果与接触时间、介质 pH 值、吸附温度等因素有关。郑彦芳<sup>[30]</sup>指出白土对石蜡进行脱色吸附过程中,有机色素与石蜡产品存在竞争吸附作用。活性白土表面带有的负电荷具有一定的离子交换能力,吸附色素的同时会吸附大量的石蜡产品。

## 3 石蜡的回收利用技术

费托合成渣蜡是费托合成产品石蜡精制过程中产生的废弃滤饼,其中含有费托合成蜡、少量的催化剂颗粒和失活的白土。与之类似,润滑油精制过程同样需要活性白土进行过滤,滤饼达到使用寿命后会产生含油污泥,含石蜡的失活白土与含润滑油的污泥统称为“废白土”。我国费托合成煤制油技术处于工业化初期,渣蜡的资源化利用方法仍处于研究开发阶段,尚未形成成熟的技术。离心、萃取、热解等传统的固液分离技术对废白土中油分的回收具有一定借鉴意义。

### 3.1 离心法

离心法是通过加入助剂在高速旋转的离心力下,利用组分间的密度差异将混合物分离。赵汇川等<sup>[31]</sup>在废白土中加入溶剂油,混合后进行四级离心分离白土与润滑油混合物,分离后的白土中润滑油含量几乎为 0。韩德奇等<sup>[32]</sup>在废白土中加入水和活性剂搅拌后进行离心,油分回收率高达 96.4%。离心法具有分离时间短、效率高等优点,对粒径较大的非均相物系分离效果较好,但由于运行温度高且不易连续操作,工业上应用较少,对于纳米和微米级的颗粒仍无法彻底分离。固废费托合成渣蜡中石蜡含量相对较高且具有一定黏度,固废渣蜡中石蜡的提取不宜采用离心法。

### 3.2 表面活性剂法

表面活性剂法是利用表面活性剂的亲水、亲油特性产生乳化现象,将水油融合为一体加以分离。莫娅南等<sup>[33]</sup>进行了单一表面活性剂试验,油分回收率在50%左右,将十二烷基苯磺酸钠与非离子表面活性剂复配进行试验,油分回收率高达88.82%。刘伯约<sup>[34]</sup>在阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂配方中加入无机助剂三聚磷酸钾,进行加热水洗分离废白土中的石蜡,处理后的白土含油率降至7.11%,回收效果较好。表面活性剂法具有操作简单效率高的优点,但会引入表面活性剂形成二次污染,增加了后续处理的难度和成本。

### 3.3 过热蒸汽喷射法

过热蒸汽法是利用锅炉产生高温蒸汽高速通过废白土,蒸汽蕴含巨大的动能和热能,在与废白土接触时会瞬间分离油分、水分与白土,其原理如图1所示。李天鸣等<sup>[35]</sup>利用过热蒸汽喷射法回收废白土中的油分,处理后的白土残油率低于10%,油分回收率比机械法提高了2倍。该技术是一种处理危险废弃物的无害化、资源化新工艺,具有处理彻底、不产生二次污染的优势,但达到过热蒸汽的高温条件需消耗的能量较大、成本较高、经济效益较低,且高温蒸汽对于设备、操作条件要求较高,安全系数小。

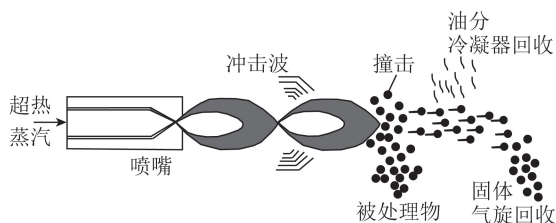


图1 超高温蒸汽与油泥作用原理示意<sup>[35]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of the interaction between ultra-high temperature steam and oil sludge<sup>[35]</sup>

### 3.4 超声波处理法

超声波处理法是利用一定强度的超声波引发振动碰撞和空化反应使含油污泥产生热作用,降低含油污泥中水油体系的稳定性,从而将含油污泥中的油分离出来。张晓丹等<sup>[36]</sup>研究表明,在超声波功率45 W、超声波频率40 kHz、反应温度55℃、反应时间为15 min条件下,超声波对含油污泥的除油率高达90.52%。张小庆等<sup>[37]</sup>采用超声波辅助破乳法回收石化罐底中的原油,发现在最佳试验条件下,使用超声波辅助的方式原油回收率高达98.5%,比传统破乳法提高了12.3%。超声波处理法具有清洁高效、提油效率高的优点且不产生二次污染,但设备费

用昂贵,且提油效果受超声波功率、含油污泥黏度以及含油污泥成分比例的影响较大,可以将其与其他技术联合或作为辅助技术应用。

### 3.5 温和萃取与超临界萃取技术

溶剂萃取法是分离低熔点固体混合物的有效方法之一,研究人员运用溶剂萃取法分离固体废弃物中的生物油<sup>[38-40]</sup>。朱志平等<sup>[41]</sup>公开了一种从精制石蜡的废白土提取石蜡的方法,将精制石蜡产生的废白土与溶剂、碱性物质在质量比1:10:0.1下进行加热搅拌萃取,采用此方法石蜡回收率可达70%~95%。姚媛媛等<sup>[42]</sup>用萃取的方式处理含油污泥,在60℃以600 r/min速度搅拌30 min,含油污泥的萃取率可达到90%。王延臻<sup>[43]</sup>公开了一种再生废白土的方法,将极性和非极性溶剂混合,采用超声波辅助复合溶剂抽提的方法分离废白土中的油分,分离效率高达97%。Al-Zahrani等<sup>[44]</sup>使用索氏萃取装置对废白土中的油分进行萃取分离,有效解决了分离过程中产品的损失问题,提高了产品回收率。为了提高生物油的回收率,温和萃取需要一定程度提高萃取剂与样品的比例,带来萃取剂再生过程能耗大以及物料损失等问题,对样品单独进行一步萃取,无法达到废弃物完全资源化利用,萃余白土后续需要进一步加工处理或再生利用。但其具有设备投资小、操作简单、萃取率较高且可以有选择地提取生物油或石蜡成分等优势,可与其他分离技术结合用于费托合成渣蜡的资源化处理。

超临界流体法(SCF)是应用于萃取分离的新型分离技术,通过控制体系的压力和温度调节溶剂的溶解度和黏度实现混合物的分离。Biales等<sup>[45]</sup>研究表明采用近临界流体萃取法(NCE)从费托合成浆态床反应器中回收正构烷烃技术可行性好,且溶剂可循环利用。Khakdaman等<sup>[46]</sup>运用超临界萃取法分离费托合成蜡和固体催化剂颗粒,研究表明,采用亚临界或超临界状态下的正己烷萃取剂能够连续有效和快速分离催化剂颗粒和费托合成蜡。从理论上讲,超临界流体具有高扩散率、低黏度和低表面张力等特性,可以降低蜡的黏度,萃取率较高,得到的石蜡纯度较高,且对于萃取剂可以调节试验压力条件对其进行回收。但在实际应用中超临界流体萃取法存在高温、高压下设备投资大、能耗偏高等问题,且在工艺设计中仍缺乏详尽的动力学、热力学参数,在工业中尚未广泛应用。

### 3.6 热解技术

热解技术具有回收率高、经济前景广阔的优势,通过热解技术实现废物资源化和能源多样化,在处

理固废危废和垃圾再生<sup>[47-51]</sup>等方面已取得广泛应用。虽然费托合成渣蜡热解的相关研究较少,但各类油品脱色产生的废白土热解处理技术可作为借鉴。Norzahir等<sup>[52]</sup>采用管式炉对废白土进行热解回收棕榈油,生物油的回收率为26.57%,可将其用作化工原料或其他替代燃料。王文杰等<sup>[53]</sup>对含润滑油的废白土进行热解,指出热解终温是影响产物的关键因素。沈文锋等<sup>[54]</sup>指出,直链烷烃热解后的产物种类相差不大,但其热解速率与碳链长度有关,且随着碳数增加热解速率不断提高。石蜡在高温下易挥发和分解,且热解存在自由基反应机制<sup>[55-56]</sup>。将费托合成渣蜡进行热解,生成一些小分子气体产物

和碳数相对较低的蜡,可实现大部分石蜡的回收。研究表明,石蜡回收最佳的热解温度在600℃左右,高于600℃二次分解作用明显,导致液体收率降低,气体产物增加。费托合成渣蜡中失活白土以SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机成分为主,渣蜡热解过程中,无机成分对石蜡产生一定的催化分解作用<sup>[57-59]</sup>。热解技术虽然具有无害化程度高、二次污染少等优点,但回收率偏低,且热解过程中存在的催化作用对回收石蜡的品质带来负面影响。

上述不同处理技术影响因素对比见表3,可知不同处理技术在回收率、运行费用、产品品质、二次污染和安全要求等方面各有优劣。

表3 不同处理技术影响因素对比

Table 3 Comparison of influencing factors of different treatment techniques

处理方法	油(石蜡)回收率	运行费用	回收油(石蜡)品质	二次污染	安全要求
离心法	低	高	低	中	较高
表面活性剂法	较高	高	较高	较高	较高
过热蒸汽喷射法	较高	较高	较高	低	低
超声波处理法	较高	较高	高	低	较高
温和萃取法	高	低	高	低	较高
超临界萃取法	较高	较高	较高	低	低
热解法	低	低	低	中	高

## 4 脱蜡废白土的回收利用

经过离心、表面活性剂、过热蒸汽喷射、超声波处理、萃取、热解等技术回收油分或石蜡后,剩余部分脱油或脱蜡的白土,还需要进一步回收利用,实现资源的完全利用。可以将脱油或脱蜡后的白土作为成孔剂和硅源按以一定比例制作低导热性的环保陶瓷<sup>[60]</sup>,制备水泥、沥青<sup>[61]</sup>、建筑密封剂以及4A分子筛<sup>[62]</sup>等。Ng等<sup>[63]</sup>发现经过热和酸处理后的废漂白黏土孔径结构明显变小、表面积显著增大。Sabour等<sup>[64]</sup>对提油废白土再生后用于活性染料的吸附。提取油或石蜡后的废白土中仍有部分有机物残留,Al-Zahrani等<sup>[65]</sup>从废白土中提取石油后,将剩余废白土进行煅烧,表明在最佳条件下经过萃取后煅烧再生的白土最大漂白比可以达到94%。王月华等<sup>[66]</sup>将脱色油脂废白土在520℃进行2次煅烧再生,再生白土脱色率可高达79.79%。Merikhy等<sup>[67]</sup>通过研究pH、吸附时间、吸附剂用量等因素发现,再生白土的吸附性能几乎可以完全恢复。汤超等<sup>[68]</sup>采用物理浮选和分离技术结合的方式对热解污泥残渣进行处理,回收了纯度高达95.93%的热解炭。不论对脱油或蜡的废白土直接利用还是再生成活性白土或回收其中高质量残碳,不仅可以减少环

境污染还可以产生一定经济效益,同时提高了废物利用价值,实现废物资源完全转化、经济效益最大化和生态环境的可持续发展。

## 5 结语及展望

随着我国煤制油行业的发展,费托合成渣蜡的排放量快速增加。目前对于费托合成渣蜡中的石蜡与废白土的规模化处理和资源化利用尚未有一套完整的工业解决方案。对费托合成渣蜡单一的处理方式已不能满足对于渣蜡绿色、环保、资源化利用的要求。离心法操作简单、成本低廉却不易实现连续操作;表面活性剂法易产生二次污染,增加了后续处理难度;过热蒸汽喷射法石蜡回收率较高,但使用高温蒸汽能耗偏高,对设备要求高;超声波处理法设备昂贵,易受处理样品成分黏度影响;萃取技术可以较高效率回收石蜡,且石蜡纯度较高,但对于萃余白土还需进一步处理;热解得到石蜡易受白土中催化组分的影响发生裂解或聚合反应,影响石蜡品质。因此,在绿色发展理念的要求下,对费托合成渣蜡进行资源化利用不仅要回收其中的优质石蜡,还要对白土进行无害化处理以及再生利用。开发操作简单、利用率高、不产生二次污染且具有一定经济效益的综合利用路线,是费托合成渣蜡资源化利用的有效途

径和迫切需求。在费托合成渣蜡的实际处理中,采用多种分离技术组合的复合手段进行分级、分段的深度处理,简单、高效且有选择性地回收石蜡,并对剩余白土合理利用实现零排放是未来发展方向。

## 参考文献(References):

- [1] 赵君强.煤化工绿色发展研究[J].煤炭与化工,2020,43(7):126-127,138.  
ZHAO Junqiang. Research on green development of coal chemical industry[J]. Coal and Chemical Industry, 2020, 43(7): 126-127, 138.
- [2] 崔山山.我国煤制油技术发展现状与产业发展方向[J].山西化工,2020,40(1):21-23.  
CUI Shanshan. Development status and industrial development direction of coal to oil technology in China[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(1): 21-23.
- [3] 姜元博,石玉林.费托合成蜡中超细催化剂颗粒分离技术进展[J].神华科技,2012,10(4):69-73.  
JINAG Yuanbo, SHI Yulin. A review of technology to remove ultra-fine particles from Fischer-Tropsch wax [J]. Shenhua Science and Technology, 2012, 10(4): 69-73.
- [4] 康蕾,陈凑喜.费托合成蜡渣资源分离回收利用技术的研究进展[J].化工技术与开发,2017,46(7):25-27,41.  
KANG Lei, CHEN Couxi. Research progress of feasible technology for separation and recovery of Fischer Tropsch wax residue resources[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2017, 46(7): 25-27, 41.
- [5] 相宏伟,杨勇,李永旺.煤炭间接液化:从基础到工业化[J].中国科学:化学,2014,44(12):1876-1892.  
XIANG Hongwei, YANG Yong, LI Yongwang. Indirect coal-to-liquids technology from fundamental research to commercialization [J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(12): 1876-1892.
- [6] MAYYA V Kulikova. The new Fischer-Tropsch process over ultra-fine catalysts[J]. Catalysis Today, 2020, 348: 89-94.
- [7] ELISEEV O L. Gas-to-liquid technologies[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2009, 79(11): 2509-2519.
- [8] MELELOE K E, WALWYN D R. Success factors for the commercialisation of gas-to-liquids technology[J]. South African Journal of Business Management, 2016, 47(3): 63-72.
- [9] ROBINSON K K, ATTERSON D F. Economics on Fischer-Tropsch coal-to-liquids method updated [J]. Oil and Gas Journal, 2008, 106(40): 22-24, 26.
- [10] HENSEN E J M, WANG P, XU W. Research trends in Fischer-Tropsch catalysis for coal to liquids technology[J]. Frontiers of Engineering Management, 2016, 3(4): 25-34.
- [11] AIL S S, DASAPPA S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 267-286.
- [12] AIL Shivananda Snehash, MUKUNDA H S, MAHAPATRA S, et al. Fischer-Tropsch route for the conversion of biomass to liquid fuels: Technical and economic analysis[J]. Energy, 2017, 130: 182-191.
- [13] 李会玲.煤制油技术发展现状及分析[J].山东化工,2017,46(10):59-61.  
LI Huiling. Research progress on coal liquefaction technology [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(10): 59-61.
- [14] 孙启文,吴建民,张宗森.费托合成技术及其研究进展[J].煤炭加工与综合利用,2020(2):35-42,4.  
SUN Qiwen, WU Jianmin, ZHANG Zongsen. Indirect coal liquefaction technology and its research progress[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020(2): 35-42, 4.
- [15] 潘家斌,薛蓉.低温费托合成反应器直排浆液的多级过滤技术[J].化工管理,2020(25):82-84.  
PAN Jiabin, XUE Rong. Multistage filtration technology of direct discharge slurry in low temperature Fischer-Tropsch synthesis reactor[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(25): 82-84.
- [16] 吴建民,孙启文,董满祥,等.高温固定流化床费托合成技术及其产物加工路线[J].化工进展,2020,39(S1):12-20.  
WU Jianmin, SUN Qiwen, DONG Manxiang, et al. High temperature fixed-fluidized bed Fischer-Tropsch synthesis technology and its products processing route[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(S1): 12-20.
- [17] 王峰,郭中山,王铁峰.工业浆态床中温费托合成产品分析与产品加工方案优化[J].煤炭学报,2020,45(4):1267-1274.  
WANG Feng, GUO Zhongshan, WANG Tiefeng. Analysis and processing optimization of products from medium temperature Fischer-Tropsch synthesis in industrial slurry bed reactor [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1267-1274.
- [18] ZHANG Y, YAO Y, CHANG J, et al. Fischer-Tropsch synthesis with ethene co-feeding: Experimental evidence of the CO-insertion mechanism at low temperature[J]. AIChE Journal, 2020, 66(11): e17029.
- [19] MARK E Dry. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138(2): 319-344.
- [20] 武鹏,吕元,郭中山,等.门卓武.煤间接液化及产品加工成套技术开发研究进展[J].煤炭学报,2020,45(4):1222-1243.  
WU Peng, LYU Yuan, GUO Zhongshan, et al. R&D progress of indirect coal liquefaction and product processing integrated technology [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1222-1243.
- [21] 虎保富.白土、硅藻土在费托合成蜡过滤装置的应用[J].当代化工研究,2019(2):80-81.  
HU Baofu. Application of clay and diatomite in Fischer-Tropsch synthetic wax filter [J]. Modern Chemical Research, 2019(2): 80-81.
- [22] ZHANG R, KANG L, LIU H, et al. Crystallite dependence of carbon chain growth mechanism over the Hcp and Fcc Co catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118847.
- [23] 李冰冰,万会军,任柱,等.费托合成油品生产精细化学品加工技术研究进展[J].广州化工,2020,48(19):15-17,21.  
LI Bingbing, WAN Huijun, REN Zhu, et al. Research progress on production technology of fine chemicals from F-Tsynthetic oil

- [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(19): 15-17, 21.
- [24] 孙剑锋, 毕文卓, 王诗语. 费-托合成蜡的性质及应用展望[J]. 当代化工, 2016, 45(12): 2884-2887+2890.  
SUN Jianfeng, BI Wenzhuo, WANG Shiyu. Properties and application prospect of Fischer-Tropsch wax [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(12): 2884-2887, 2890.
- [25] 梁雪美, 袁炜, 罗春桃. 高熔点费托合成蜡的生产概况与应用[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(4): 92-94.  
LIANG Xuemei, YUAN Wei, LUO Chuntao. Production and application of Fischer-Tropsch hard wax [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(4): 92-94.
- [26] 贺飞. 助剂过滤技术在费托合成蜡精制中的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(5): 31-34.  
HE Fei. Application of assistant filtration technology in the wax refining of Fischer-Tropsch synthesis [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2013, 34(5): 31-34.
- [27] 梁鹏, 程乐明, 赵玉龙, 等. 浆态床 FT 合成反应器中内部过滤操作研究[J]. 化学工程, 2004(4): 38-41.  
LIANG Peng, CHENG Leming, ZHAO Yulong, et al. Study on operation of internal filtration in the column slurry reactor of Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chemical Engineering (China), 2004(4): 38-41.
- [28] 陈虎剑, 郑科旺, 李伟, 等. 活性白土对变压器油的吸附脱色[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(3): 80-84.  
CHEN Hujian, ZHENG Kewang, LI Wei, et al. Decoloration of transformer oil with activated clay adsorption [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2020, 51(3): 80-84.
- [29] BENDAHO D, DRISS T A, BASSOU D. Adsorption of acid dye onto activated Algerian clay [J]. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2017, 31(1): 51.
- [30] 郑彦芳. 油脂脱色废白土的循环利用[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014: 54-58.  
ZHENG Yanfang. Circulation utilization of spent bleaching clay from bleaching of oil [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2014: 54-58.
- [31] 赵汇川, 赵超群, 赵敏仲, 等. 一种废白土无害化处理新工艺: CN104801266 [P]. 2015-07-29.
- [32] 韩德奇, 洪国忠, 李萍, 等. 废白土无害化处理[J]. 石化技术, 1999(2): 3-5.  
HAN Deqi, HONG Guozhong, LI Ping, et al. Study on the un-harmful disposal of waste clay [J]. Petrochemical Industry Technology, 1999(2): 3-5.
- [33] 莫婵南, 郭大光. 表面活性剂法回收废白土中的油分[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006(1): 19-21, 25.  
MO Yanan, GUO Daguang. Recovering oil from used waste clay by surfactant method [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2006(1): 19-21, 25.
- [34] 刘伯约. 含油废白土处理工艺探索[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2014: 32-38.  
LIU Boyue. Study on treatment technology of oily waste clay [D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2014: 32-38.
- [35] 李天鸣, 贾英. 过热蒸汽喷射技术在含油废白土处置中的应用[J]. 石油化工安全环保技术, 2012, 28(2): 62-64, 6.  
LI Tianming, JIA Ying. Application of superheated steam injection technology in the disposal of oil waste clay [J]. Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology, 2012, 28(2): 62-64, 6.
- [36] 张晓丹, 高满仓, 高路军, 等. 超声波处理含油污泥室内实验分析[J]. 石油石化节能, 2019, 9(1): 5-8, 7.  
ZHANG Xiaodan, GAO Mancang, GAO Lujun, et al. Laboratory test analysis of ultrasonic treatment of oily sludge [J]. Energy Conservation in Petroleum & Petrochemical Industry, 2019, 9(1): 5-8, 7.
- [37] 张小庆, 王枫, 匡民明, 等. 超声波辅助破乳法回收石化罐底油泥中的原油[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 399-403.  
ZHANG Xiaoqing, WANG Feng, KUANG Mingming, et al. Recovery of oil from tank bottom oily sludge in petrochemical plant by ultrasound-assisted demulsification process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35(4): 399-403.
- [38] 马德刚, 赵鹏程, 王宁. 原油罐底污泥特性分析与资源回收实验研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2014, 47(10): 919-922.  
MA Degang, ZHAO Pengcheng, WANG Ning. Properties analysis of oil tank sludge and experimental study on resource cyclization [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2014, 47(10): 919-922.
- [39] 罗宽勇, 韩冬云, 曹祖宾. 油泥与油砂尾砂共混萃取回收油泥油的工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(10): 66-70.  
LUO Kuanyong, HAN Dongyun, CAO Zubin. Co-extraction process of oil sludge and tailings to recover oil [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2017, 48(10): 66-70.
- [40] 陆语, 张峰, 王振宇, 等. 国内含油污泥处理技术的研究进展[J]. 当代石油石化, 2020, 28(10): 39-45.  
LU Yu, ZHANG Feng, WANG Zhenyu, et al. Research process of oily sludge treatment technology in China [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2020, 28(10): 39-45.
- [41] 朱志平, 朱秉耕. 从精制石蜡的废白土中提取石蜡的方法: CN88105504 [P]. 1998-04-09.
- [42] 姚媛媛, 孙宇瑶, 刘新亮, 等. 含油污泥的萃取脱油[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2020, 32(2): 103-107.  
YAO Yuanyuan, SUN Yuyao, LIU Xinliang, et al. Extraction and deoiling of oily sludge [J]. Journal of Shenyang University (Natural Science), 2020, 32(2): 103-107.
- [43] 王臻延. 一种再生废白土的方法: CN103394339 [P]. 2013-07-26.
- [44] AL-ZAHRANI A A, ALHAMED Y A. Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2000, A35(9): 1577-1590.
- [45] BIALES J M, WAN Y D, KILPATRICK P K. Separation of Fischer-Tropsch wax from catalyst using near-critical fluid extraction: Analysis of process feasibility [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(3): 667-677.
- [46] KHAKDAMAN H R, SADAGHIANI K. Separation of catalyst particles and wax from effluent of a Fischer-Tropsch slurry reactor using supercritical hexane [J]. Chemical Engineering Research & Design 2007, 85(2): 263-268.

- [47] SHEN L, ZHANG D K. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production[J]. *Fuel*, 2005, 84(7/8):809-815.
- [48] 褚志炜, 巩志强, 王振波, 等. 含油污泥热处置技术研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(2):526-531.  
CHU Zhiwei, GONG Zhiqiang, WANG Zhenbo, et al. Study on heat treatment technology of oily sludge[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(2):526-531.
- [49] 黄静, 刘建坤, 蒋廷学, 等. 含油污泥热解技术研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(S1):232-239.  
HAUNG Jing, LIU Jiankun, JIANG Tingxue, et al. Research progress on pyrolysis of oily sludge[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(S1):232-239.
- [50] 孙东, 王越. 含油污泥热解处理技术研究进展[J]. *山东化工*, 2019, 48(13):62-63, 66.  
SUN Dong, WANG Yue. Review on research progress of pyrolysis treatment of oily sludge[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(13):62-63, 66.
- [51] 谢江浩, 马蒸钊, 郭兵, 等. 油气田含油固废热解技术应用现状[J]. *现代化工*, 2018, 38(9):36-39.  
XIE Jianghao, MA Zhengchao, GUO Bing, et al. Application situation of pyrolysis technology for oily solid waste in oil and gas field[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(9):36-39.
- [52] SAPAWE N, HANAFI M F. Analysis of the pyrolysis products from spent bleaching clay[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(10):21940-21947.
- [53] 王文杰, 王万福, 屈一新, 等. 润滑油废白土的热解处理[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6):2067-2071.  
WANG Wenjie, WANG Wanfu, QU Yixin, et al. Pyrolysis treatment of waste clay from lubricating oil production[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(6):2067-2071.
- [54] 沈文锋, 曹永璋, 张扬, 等. 链烷烃的热解性质研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2018, 24(5):68-72.  
SHEN Wenfeng, CAO Yongxuan, ZHANG Yang, et al. Experimental and modeling study of chain alkanes pyrolysis[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2018, 24(5):68-72.
- [55] KOUHI M, SHAMS K. Bulk features of catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and a hydrogen-rich waste: The case of waste heavy paraffin[J]. *Renewable Energy*, 2019, 140:970-982.
- [56] PEVNEVA G S, VORONETSKAYA N G, GRIN'KO A A, et al. Influence of resins and asphaltene on thermal transformations of hydrocarbons of paraffin-base heavy crude oil[J]. *Petroleum Chemistry*, 2016, 56(8):690-696.
- [57] BOEY P L, SALEH M I, SAPAWE N, et al. Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC-MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1):199-204.
- [58] RAMACHANDRARAO B, NARESH K, PANDAY A, et al. Rapid Py-GC/MS study for linear alpha olefin production from fast pyrolysis of wax and waste polyethylene[J]. *Chemistry Select*, 2019, 45(4):13245-13249.
- [59] XU Lujiang, CHEN Shijia, SONG He, et al. Comprehensive utilization of spent bleaching clay for producing high quality bio-fuel via fast pyrolysis process[J]. *Energy*, 2020, 190:116371.
- [60] ELICHE-QUESADA D, CORPAS-IGLESIAS F A. Utilisation of spent filtration earth or spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10):16677-16687.
- [61] 姚机林, 姚机霞, 姚机艳. 煤基费托蜡达标处理中所产废渣的回收利用[J]. *炼油与化工*, 2020, 31(5):71-72.  
YAO Jilin, YAO Jixia, YAO Jiyan. Recycling of waste residue produced by coal-based Fischer-Tropsch wax in reaching standard[J]. *Refining And Chemical Industry*, 2020, 31(5):71-72.
- [62] 宣超, 高丽, 孔令裕, 等. 炼油废白土的综合利用[J]. *山东化工*, 2018, 47(6):163-164, 167.  
XUAN Chao, GAO Li, KONG Lingyu, et al. Comprehensive utilization of waste clay from refinery[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(6):163-164, 167.
- [63] NG K F, NAIR N K, LIEW K Y, et al. Surface and pore structure of deoiled acid- and heat-treated spent bleaching clays[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1997, 74(8):963-969.
- [64] SABOUR M R, SHAHI M, DEZVAREH G A. Reactive dye extraction utilizing regenerated bleaching earth[J]. *Global Journal of Environmental Science & Management*, 2017, 3(3):299-310.
- [65] AL-ZAHRANI A A, DAOUS M A. Recycling of spent bleaching clay and oil recovery[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2000, 78(3):224-228.
- [66] 王月华, 刘玉兰, 李超群, 等. 油脂脱色废白土二次煅烧再生工艺的研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(11):116-117.  
WANG Yuehua, LIU Yulan, LI Chaoqun, et al. Regeneration of spent bleaching clay by secondary calcination[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(11):116-117.
- [67] MERIKHY A, HEYDARI A, ESKANDARI H, et al. Revalorization of spent bleaching earth a waste from vegetable oil refinery plant by an efficient solvent extraction system[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(10):3045-3055.
- [68] 汤超, 熊小伟, 蔡文良, 等. 含油污泥热解残渣中热解炭的回收及应用研究[J]. *石油与天然气化工*, 2021, 50(1):124-128, 134.  
TANG Chao, XIONG Xiaowei, CAI Wenliang, et al. Recycling of pyrolytic carbon in oily sludge residues[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2021, 50(1):124-128, 134.