



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105016552 B

(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201410162170.X

CN 102285729 A,2011.12.21,

(22)申请日 2014.04.22

CN 103663842 A,2014.03.26,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105016552 A

刘小波.乙烯废碱液苛化-结晶组合工艺技术研究.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》.2006,(第8期),B027-235页 正文第12页-18页第二章实验部分.

(43)申请公布日 2015.11.04

审查员 刘悦

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

(72)发明人 周彤 邓德刚 许莹 秦丽姣

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 102452672 A,2012.05.16,

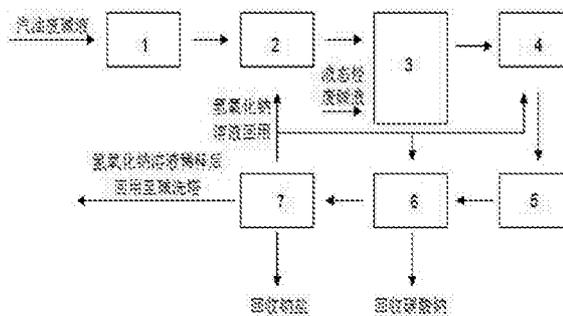
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种油品精制废碱液的处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种油品精制废碱液的处理方法,包括:(1)向汽油废碱液中加入硫酸酸化,回收粗酚;(2)向回收粗酚后的酸性溶液中加入氢氧化钠调节pH大于12;(3)将步骤(2)的汽油废碱液与含有机氮的液态烃废碱液混合,进行气浮除油;(4)对除油后废碱液进行高温湿式氧化处理;(5)对混合废碱液进行气液分离;(6)向气液分离后废碱液中加入氢氧化钠,并回收析出的碳酸钠;(7)对步骤(6)处理后的废碱液进行蒸发浓缩。本发明可以经济回收汽油废碱液中的粗酚,高效去除混合废碱液中的COD、有机氮、酚及硫化物,并循环回用废碱液处理后产生的氢氧化钠溶液,减少了试剂使用量,实现了废碱液的零排放。



1. 一种油品精制废碱液的处理方法,其特征在于包括如下内容:
 - (1) 酸化中和,向汽油废碱液中加入硫酸进行酸化,回收粗酚;
 - (2) 调节碱浓度,向回收粗酚后的酸性溶液中加入步骤(7)得到的氢氧化钠溶液,调节pH大于12;
 - (3) 气浮除油,将步骤(2)的汽油废碱液与含有机氮的液态烃废碱液混合,进行气浮除油;
 - (4) 高温湿式氧化,对除油后的混合废碱液进行高温湿式氧化处理;
 - (5) 气液分离,对步骤(4)处理后的混合废碱液进行气液分离,除去废碱液中的氨氮;
 - (6) 调节碱浓度,向经气液分离后的废碱液中加入氢氧化钠,提高废碱液中氢氧化钠的浓度,并回收析出的碳酸钠;
 - (7) 蒸发浓缩:对步骤(6)处理后的废碱液进行蒸发浓缩,回收析出的钠盐,产生的高浓度氢氧化钠溶液回用到步骤(2)、(6)和/或上游的碱洗塔。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)的酸化中和是向汽油废碱液中加入浓硫酸,将溶液的pH调为2~9。
3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)将调节pH后的汽油废碱液和含有机氮液态烃废碱液按照1:1~1:5的比例混合。
4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)气浮除油后废碱液中的油含量降至25mg/L以下,满足高温湿式氧化工艺对于进水油含量的要求。
5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)高温湿式氧化处理的条件为:控制反应温度为250~300℃,反应压力为6.5~15MPa,反应时间为40~90分钟;控制进入湿式氧化反应器的进水COD在120000mg/L以下。
6. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于:高温湿式氧化处理的条件为:控制反应温度为270~290℃,反应压力为9~13MPa。
7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中往废碱液中加入氢氧化钠,使进入高温湿式氧化处理的废碱液中的氢氧化钠浓度在6wt%以上,并使其出水中氢氧化钠浓度在0.5wt%~4.0wt%。
8. 按照权利要求7所述的方法,其特征在于:所述的氢氧化钠采用步骤(7)经过蒸发浓缩后得到的高浓度氢氧化钠溶液。
9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)气液分离的条件为:控制气液分离塔温度为80~120℃,压力为0.25~0.35MPa。
10. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(6)调节碱浓度后溶液中氢氧化钠浓度为10wt%~20wt%。
11. 按照权利要求1或10所述的方法,其特征在于:步骤(6)调节碱浓度后根据回收碳酸钠后出水中碳酸根的浓度,向废碱液中投加固体氧化钙或氢氧化钙进行苛化处理。
12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(7)蒸发浓缩后废碱液中氢氧化钠浓度为25wt%~60wt%。

一种油品精制废碱液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,具体涉及一种油品精制废碱液的处理方法,所述废碱液为汽油精制废碱液和含有机氮的液态烃废碱液。

背景技术

[0002] 在我国的炼油厂,许多油品精制过程中采用碱精制工艺,即利用NaOH溶液吸收H₂S、碱洗油品,这个过程中产生了含有大量污染物的废碱液,包括常压柴油废碱液、催化汽油废碱液、催化柴油废碱液、液态烃废碱液等。对于炼油废碱液,目前国内主要处理工艺主要包括:直接处理法,化学处理法和生物处理法。

[0003] CN02130781.4公开了一种炼油碱渣的处理方法,在101~115℃下蒸发含有蒸发促进剂的炼油碱渣,蒸发出的气相冷凝液循环使用,浓缩后的碱渣进焚烧炉在750~950℃下燃烧生成碳酸钠和硫酸钠。该发明可满足炼油工业清洁生产的要求,但该工艺能耗大,操作成本高。

[0004] CN201010205763.1公开了一种高温湿式氧化处理废碱液的方法,在220℃~260℃和使废碱液保持液相的压力下,利用空气中的氧气氧化废碱液中的无机硫化物和有机物。该方法对S²⁻的去除率达到100%,COD的去除率达75%~85%,但其出水中COD浓度在20000mg/L以上,且含有大量的钠盐,需经大量稀释后方可进入生化系统。

[0005] CN200910193759.5公开了一种炼油碱渣高效生化无害化处理方法,将碱渣用10~20倍体积的自来水进行稀释,稀释后的碱渣污水采用浓硫酸进行中和,稀释中和后的碱渣污水进行生物氧化二级预处理,经过滤后再进入氧化塔进行催化氧化,碱渣污水被臭氧催化氧化后,经后续第三级生物氧化处理后排放。该方法虽具有处理效率高的优点,但其稀释过程中需要消耗大量的自来水;并且,废碱液在稀释中和过程中会放出大量的硫化氢气体,严重污染环境。

[0006] 汽油废碱液中主要含有高浓度的酚和硫化物等有机和无机污染物;液态烃废碱液中的主要污染物为硫化物,由于其中含有的可回收物料(酚等)的浓度较低,通常与催化裂化汽油废碱液混合后进行处理。但这样混合后处理,若考虑回收粗酚,则酸化过程中产生的硫化氢将大大提高,而酚的回收量却提高不多;并且盐浓度的提高使后续工艺的处理成本将大大增加。此外,在常规的液态烃精制过程中,常采用醇胺法溶剂脱硫醇工艺,即利用MDEA(N-甲基二乙醇胺)抽提塔脱除其中的硫化氢、硫醇等无机和有机污染物,并利用氢氧化钠溶液对MDEA进行再生,此过程中产生的液态烃废碱液除含有上述污染物外,还有一定量的有机氮。随着目前污水排放标准的提高,有机氮作为一种重要的水体污染物,其处理效果的好坏也受到广泛的重视和关注。而传统的处理方法只是考察废碱液中COD、硫化物的去除效果,对其中所含的有机氮的去除并未作为考察指标。因此,如何较好的处理这两种废碱液具有重要意义。

发明内容

[0007] 针对汽油废碱液和含有机氮液态烃废碱液的性质,本发明提供了一种油品精制废碱液的处理方法。本发明方法可以经济回收汽油废碱液中的粗酚,高效去除混合废碱液中的COD、有机氮、酚及硫化物,并循环回用废碱液处理后产生的氢氧化钠溶液,减少了试剂使用量,实现了废碱液的零排放。

[0008] 本发明油品精制废碱液的处理方法,包括以下内容:

[0009] (1) 酸化中和,向汽油废碱液中加入硫酸进行酸化,回收粗酚;

[0010] (2) 调节碱浓度,向回收粗酚后的酸性溶液中加入步骤(7)得到的氢氧化钠溶液,调节pH大于12;

[0011] (3) 气浮除油,将步骤(2)的汽油废碱液与含有机氮的液态烃废碱液混合,进行气浮除油;

[0012] (4) 高温湿式氧化,对除油后的混合废碱液进行高温湿式氧化处理;

[0013] (5) 气液分离,对步骤(4)处理后的混合废碱液进行气液分离,除去废碱液中的氨氮;

[0014] (6) 调节碱浓度,向经气液分离后的废碱液中加入氢氧化钠,提高废碱液中氢氧化钠浓度,并回收析出的碳酸钠;

[0015] (7) 蒸发浓缩:对步骤(6)处理后的废碱液进行蒸发浓缩,回收析出的钠盐,产生的高浓度氢氧化钠溶液回用到步骤(2)、(6)和/或上游的碱洗塔。

[0016] 本发明中,步骤(1)的酸化中和是向汽油废碱液中加入浓硫酸,将溶液的pH调为2~9,优选为3~6,搅拌20~40分钟,静止12~24小时后,粗酚与废碱液沉降分层,分离得到粗酚和水相,粗酚经过进一步精制后可加工为粗酚产品。酸化过程中产生的硫化氢气体排入上游的油品碱洗装置,不造成大气污染。酸化后,COD的去除率可达65%以上。

[0017] 本发明中,步骤(2)的调节碱浓度是向经酸化中和处理后的汽油废碱液中加入步骤(7)经过蒸发浓缩后得到的高浓度氢氧化钠溶液,使废碱液的pH大于12,防止其在酸性条件下与液态烃废碱液混合的过程中产生硫化氢气体,造成大气污染,而且不会额外增加氢氧化钠的使用量。

[0018] 本发明中,步骤(3)将回收粗酚后的汽油废碱液和含有机氮液态烃废碱液按照1:1~1:5的比例混合。对混合废碱液进行气浮除油处理,向混合废碱液中通入空气,使水中产生气泡,从而使分散在水中的油粘在气泡上,随气体浮在水面上加以去除。用气浮除油代替重力除油,除油效率大幅提高,经气浮除油后废碱液中的油含量降至25mg/L以下,满足高温湿式氧化工艺对于进水油含量的要求。

[0019] 本发明中,步骤(4)高温湿式氧化处理的条件为:控制反应温度为250~300℃,优选为270~290℃;反应压力为6.5~15MPa,优选为9.0~13.0MPa;反应时间为40~90分钟;控制进入湿式氧化反应器的进料COD(Cr法,下同)在120000mg/L以下。步骤(4)中可以往废碱液中加入氢氧化钠,使进入高温湿式氧化处理的废碱液中的氢氧化钠浓度在6wt%以上,并使其出水中氢氧化钠浓度在0.5~4.0wt%,优选为1.5~3.0wt%,一方面保证湿式氧化过程对于COD的高效去除,另一方面为后续的气液分离提供有利条件。所述的氢氧化钠优选采用步骤(7)经过蒸发浓缩后得到的高浓度氢氧化钠溶液。高温湿式氧化处理可以高效去除废碱液中的二价硫离子(S^{2-})和有机氮,大幅度去除废碱液中的COD。 S^{2-} 去除率可达99.9%以上, S^{2-} 几乎全部转化为 SO_4^{2-} ,二价硫化物氧化彻底,操作过程不产污染大气的气体。

[0020] 本发明中,步骤(5)气液分离的条件为:控制温度为80~120℃,优选为90~110℃;压力为0.25~0.35MPa。在上述温度、压力和碱性溶液环境的共同作用下,氨自发进入气相中,并随尾气排出,经冷凝器冷却至30~40℃,实现气液分离,尾气经塔顶排空,冷凝物(氨水)由冷凝器下部排出至酸性水罐集中处理,该工艺可去除废碱液中99%以上的氨氮。

[0021] 本发明中,高温湿式氧化处理后的废碱液经气液分离除氨氮后,废碱液中主要含有碳酸钠、硫酸钠和氢氧化钠。根据碳酸钠和硫酸钠在不同浓度氢氧化钠溶液中的溶解度不同,且在一定温度范围内($\leq 250^{\circ}\text{C}$),随着氢氧化钠浓度的提高,碳酸钠和硫酸钠在其中的溶解度逐渐降低这一特点,考虑到对湿式氧化出水中钠盐的高效回收以及对经本发明处理后的氢氧化钠溶液的回用,采用调节碱浓度和蒸发浓缩两个步骤对湿式氧化出水作进一步处理。步骤(6)的调节碱浓度和步骤(7)的蒸发浓缩,均是为了提高溶液中氢氧化钠的浓度并回收钠盐,但考虑到以下三个问题:1)充分回收钠盐;2)步骤(7)的节能问题;3)蒸发浓缩分离钠盐后,高浓度氢氧化钠溶液中溶解的碳酸钠和硫酸钠不会对后续操作产生影响,可以回用到步骤(2)、(4)、(6)和/或上游的碱洗塔,且不产生浪费。因此,步骤(6)所述的氢氧化钠可以采用固体氢氧化钠和/或步骤(7)经过蒸发浓缩后得到的高浓度氢氧化钠溶液,优选采用步骤(7)经过蒸发浓缩后得到的高浓度氢氧化钠溶液,从而减少试剂使用量。步骤(6)调节碱浓度后溶液中氢氧化钠浓度为10wt%~20wt%。为了高效回收硫酸钠,根据调节碱浓度后出水中碳酸根的浓度,向废碱液中投加固体氧化钙或氢氧化钙进行苛化处理,碱液中的碳酸钠与加入的氧化钙或氢氧化钙反应,彻底转化为碳酸钙沉淀,回收碳酸钙;使碳酸根从溶液中彻底除去,从而在下一工序中可以回收高纯度的硫酸钠;反应过程中产生的氢氧化钠使废液中的氢氧化钠浓度得到进一步提高,可以降低蒸发浓缩的能耗。在本发明限定的氢氧化钠浓度和温度范围内,实现了钠盐的有效分离和回收。

[0022] 本发明中,控制步骤(7)蒸发浓缩后废碱液中氢氧化钠浓度为25wt%~60wt%,优选为35wt%~55wt%。冷却至室温后,废碱液中碳酸钠浓度降至0.1wt%~1.1wt%,硫酸钠浓度降至0.14wt%~2.9wt%,钠盐去除率在95wt%以上。回收钠盐后,剩余的高浓度氢氧化钠溶液可以回用到步骤(2)的调节碱浓度段、步骤(4)的高温湿式氧化段、步骤(6)的调节碱浓度段和/或经稀释后回用至碱洗塔,废碱液中残余的有机物、硫酸钠和碳酸钠不会影响碱液回用。

[0023] 本发明首先向汽油废碱液中加入硫酸,回收粗酚,酸化过程中产生的硫化氢气体排入油品碱洗装置,回收粗酚后的汽油废碱液经过提高溶液碱浓度后与液态烃废碱液混合,去除混合废碱液中的油类物质,经高温湿式氧化处理后,使废碱液在90℃~110℃条件下进行气液分离,除去废碱液中的氨氮,气液分离后的废碱液经调节碱浓度和蒸发浓缩处理提高溶液中的碱浓度,从而回收钠盐,并回用经处理后的废碱液。

[0024] 与现有技术相比较,本发明方法具有以下突出特点:

[0025] 1、根据汽油废碱液的性质,采用硫酸进行酸化中和处理,不仅可以高效回收废碱液中的粗酚,大幅度降低炼油废碱液中酚浓度和COD;而且可以提高废碱液中的硫酸根,采用氢氧化钠调节碱浓度后,提高了硫酸钠的含量,有助于后续处理中盐浓度的降低。

[0026] 2、针对混合后废碱液的水质特点,采用酸化中和-调节碱浓度-气浮除油-高温湿式氧化-气液分离-调节碱浓度-蒸发浓缩的处理工艺,其COD去除率可达85%以上,酚的去除率大于99%; S^{2-} 去除率可达99.9%以上, S^{2-} 全部转化为 SO_4^{2-} ,有机氮的去除率大于97%,氨氮

去除率可达99%，汽油废碱液中的酚得到有效回收，与液态烃废碱液混合后废碱液中的COD、硫化物、酚和有机氮去除比较彻底，操作过程不产生污染大气的气体。

[0027] 3、本发明通过高温湿式氧化工艺高效去除废碱液中的有机氮，并针对有机氮的转化产物氨氮的性质，在高温和碱性溶液条件下，通过废碱液自发的气液分离过程，去除其中的氨氮，氨氮的去除率可达99%以上，与其他除氨氮工艺相比，具有处理效果好，能耗低，工艺简单等特点。

[0028] 4、本发明在碱性条件下采用高温湿式氧化工艺对废碱液进行处理，在适宜的氢氧化钠浓度范围内，可以最大量的氧化废碱液中高浓度的有机物和 S^{2-} ，使出水中 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度大幅升高，为后续分离和回收钠盐提供了有利条件。分离回收钠盐后，废碱液中残余有机物浓度不会对后续氢氧化钠溶液回用造成影响。

[0029] 5、本发明在处理液态烃废碱液的操作过程不产生对环境有害的污染物，处理成本较低，在回收和回用有用物质的同时，实现废碱液的零排放，具有较高的环境效益和经济效益。

附图说明

[0030] 图1是本发明方法的工艺流程示意图。

[0031] 其中：1-酸化中和，2-调节碱浓度，3-气浮除油，4-高温湿式氧化处理，5-气液分离，6-调节碱浓度，7-蒸发浓缩。

具体实施方式

[0032] 下面通过实施例进一步说明本发明的技术方案。本发明中，wt%为质量分数。

[0033] 实施例1

[0034] 一股汽油废碱液，其COD为536000mg/L， S^{2-} 浓度为12700mg/L，酚浓度为196000mg/L，碳酸钠浓度为23760mg/L，氢氧化钠浓度为2.6wt%，油190mg/L。一股含有机氮液态烃废碱液，其COD为179000mg/L，有机氮浓度为8730mg/L， S^{2-} 浓度为35800mg/L，酚浓度为32300mg/L，碳酸钠浓度为10800mg/L，氢氧化钠浓度为3.5wt%，油150mg/L。采用本发明方法在下列条件下进行处理：

[0035] (1) 酸化中和：向汽油废碱液中投加浓硫酸，当废碱液的pH值为3~4时，停止加酸，搅拌30分钟，静置24小时。酸化处理后，废碱液分为上下两层，上层为有机相粗酚，需回收进一步精制后利用，下层废液为回收粗酚后的含有大量硫酸盐的高盐废水。酸化中和后，出水中酚浓度为41930mg/L，COD为114840mg/L，硫酸钠浓度为88190mg/L。

[0036] (2) 调节碱浓度：向回收粗酚后的酸性汽油废碱液中加入步骤(7)得到的50wt%氢氧化钠溶液。每 $1m^3$ 废碱液中投加50wt%的氢氧化钠溶液2.25L，溶液pH为13。

[0037] (3) 气浮除油：将回收粗酚后的汽油废碱液和含有机氮液态烃废碱液按1:1比例混合，混合废碱液中COD为146920mg/L，酚浓度为37115mg/L，有机氮浓度为4365mg/L， S^{2-} 浓度为17900mg/L，碳酸钠浓度为5400mg/L，硫酸钠浓度为44100mg/L，氢氧化钠浓度为1.8wt%，油170mg/L。向混合废碱液中通入空气，使废碱液中产生气泡，废碱液中夹带的微量轻油粘在气泡上，随气体浮在水面上加以去除，废碱液中油含量降至19mg/L。

[0038] (4) 高温湿式氧化处理：湿式氧化处理的反应温度为290℃，反应压力12.0MPa，反

应停留时间60min。向混合废碱液加入稀释水和步骤(7)得到的50wt%氢氧化钠溶液。每 1m^3 废碱液中投加入稀释水90L、50wt%的氢氧化钠溶液140L,调节废碱液中氢氧化钠浓度升至8wt%。经高温湿式氧化处理后,出水中 S^{2-} 未检出(硫化物检出限 0.4mg/L ,下同),酚浓度为 96mg/L ,COD为 8470mg/L ,有机氮浓度为 87mg/L ,氨氮浓度为 3370mg/L ,碳酸钠浓度为 287460mg/L ,硫酸钠浓度为 101260mg/L ,氢氧化钠浓度为2.1wt%。

[0039] (5)气液分离:控制气液分离温度 90°C ,压力 0.25MPa ,氨汽化并随尾气排出,经冷却器冷却至 40°C ,实现气液分离,尾气经塔顶排空,冷凝物(氨水)由冷凝器下部排出至酸性水罐集中处理,气液分离后的废碱液进入下一处理单元,废碱液中氨氮浓度降至 19mg/L 。

[0040] (6)调节碱浓度:向经高温湿式氧化处理后的废碱液中加入固体氢氧化钠(每 1m^3 废碱液中加固体氢氧化钠 247kg),使溶液中氢氧化钠浓度升至20wt%。冷却至室温后,溶液中碳酸钠浓度降至 64050mg/L ,回收析出的碳酸钠。

[0041] (7)蒸发浓缩:将废碱液蒸发浓缩至溶液中氢氧化钠浓度为50wt%。冷却至室温,溶液中碳酸钠浓度降至 2239mg/L 、硫酸钠浓度降至 3407mg/L ,大量钠盐析出,溶液中钠盐的去除率为99.4%(即去除率 $=1-(\text{蒸发浓缩后溶液中钠盐总浓度}/\text{浓缩倍数}/\text{高温湿式氧化后溶液中钠盐浓度},\text{下同})$)。处理后将一部分50wt%氢氧化钠溶液回用到步骤(2)和步骤(4)中,另一部分溶液可以经稀释后回用至上游的碱洗塔。

[0042] 实施例2

[0043] 一股汽油废碱液,其COD为 396800mg/L , S^{2-} 浓度为 9360mg/l ,酚浓度为 147000mg/L ,碳酸钠浓度为 18390mg/L ,氢氧化钠浓度为2.9wt%,油 173mg/L 。一股含有机氮液态烃废碱液,其COD为 158200mg/L ,有机氮浓度为 7240mg/L , S^{2-} 浓度为 29320mg/l ,酚浓度为 28240mg/L ,碳酸钠浓度为 9920mg/L ,氢氧化钠浓度为3.8wt%,油 135mg/L 。采用本发明方法在下列条件下进行处理:

[0044] (1)酸化中和:向汽油废碱液中投加浓硫酸,当废碱液的pH值为5~6时,停止加酸,搅拌30分钟,静止24小时。酸化处理后,废碱液分为上下两层,上层为有机相粗酚,需回收进一步精制后利用,下层废液为回收粗酚后的含有大量硫酸盐的高盐废水。酸化中和后,出水中酚浓度为 43900mg/L ,COD为 136900mg/L ,硫酸钠浓度为 66170mg/L 。

[0045] (2)调节碱浓度,向回收粗酚后的酸性汽油碱渣中加入步骤(7)得到的40wt%氢氧化钠溶液。每 1m^3 废碱液中投加40wt%的氢氧化钠溶液 0.3L ,溶液pH为12。

[0046] (3)气浮除油:将回收粗酚后的汽油废碱液和含有机氮液态烃废碱液按1:1比例混合,混合废碱液中COD为 147550mg/L ,酚浓度为 36070mg/L ,有机氮浓度为 3620mg/L , S^{2-} 浓度为 14660mg/l ,碳酸钠浓度为 4960mg/L ,硫酸钠浓度为 33090mg/L ,氢氧化钠浓度为1.9wt%,油 154mg/L 。向混合废碱液中通入空气,使废碱液中产生气泡,废碱液中夹带的微量轻油粘在气泡上,随气体浮在水面上加以去除,废碱液中油含量降至 13mg/L 。

[0047] (4)高温湿式氧化处理:处理的反应温度为 270°C ,反应压力 9.0MPa ,反应停留时间60min。向废碱液中加入步骤(7)得到的40wt%氢氧化钠溶液。每 1m^3 废碱液中投加40wt%的氢氧化钠溶液 230L ,调节废碱液中氢氧化钠浓度升至9.1wt%。经高温湿式氧化处理后,出水中 S^{2-} 未检出,酚浓度为 75mg/L ,COD为 10760mg/L ,有机氮浓度为 62mg/L ,氨氮浓度为 2745mg/L ,碳酸钠浓度为 273900mg/L ,硫酸钠浓度为 79790mg/L ,氢氧化钠浓度为2.8wt%。

[0048] (5)气液分离:控制气液分离塔温度 110°C ,压力 0.35MPa ,氨汽化并随尾气排出,经

冷却器冷却至40℃,实现气液分离,尾气经塔顶排空,冷凝物(氨水)由冷凝器下部排出至酸性水罐集中处理,气液分离后的废碱液进入下一处理单元,废碱液中氨氮浓度降至15mg/L。

[0049] (6) 调节碱浓度:向经高温湿式氧化处理后的废碱液中加入步骤(7)得到的高浓度氢氧化钠溶液使溶液中氢氧化钠浓度升至14wt%。冷却至室温后,溶液中碳酸钠浓度降至88350mg/L,回收析出的碳酸钠。

[0050] (7) 苛化处理:根据调节碱浓度后废碱液的浓度,以每1m³废碱液投加固体氧化钙46.7kg的量向溶液中加入氧化钙固体,使溶液中的碳酸根全部转化为碳酸钙沉淀,并回收碳酸钙,处理后溶液中氢氧化钠浓度为21wt%。

[0051] (8) 蒸发浓缩:将废碱液蒸发浓缩至溶液中氢氧化钠浓度为40wt%。冷却至室温,溶液中硫酸钠浓度降至9670mg/L,大量钠盐析出,溶液中钠盐的总去率为98.6%。处理后将一部分40wt%氢氧化钠溶液回用到步骤(2)、步骤(4)和步骤(6)中,另一部分溶液可以经稀释后回用至上游的碱洗塔。

[0052] 比较例1

[0053] 处理同实施例1相同的废水,不同之处在于在高温湿式氧化处理步骤不加入氢氧化钠溶液,向溶液中加入稀释水,每1m³废碱液投加入稀释水230L,控制溶液COD小于120000mg/L。

[0054] 经高温湿式氧化处理后,出水中未检出S²⁻,有机氮浓度为460mg/L,氨氮浓度为2980mg/L,酚浓度为2920mg/L,COD为28300mg/L,硫酸钠浓度为101260mg/L,溶液pH为3。经气液分离处理后,废碱液中氨氮浓度降至2210mg/L。向气液分离后的废碱液中加入固体氢氧化钠(每1m³废碱液中加固体氢氧化钠280kg),使溶液中氢氧化钠浓度升至20wt%,氨氮浓度为180mg/L,处理过程中部分氨氮进入大气中,污染环境。

[0055] 比较例2

[0056] 处理同实施例2相同的废水,不同之处一在于向溶液中加入稀释水和步骤(6)得到的40wt%氢氧化钠溶液,每1m³废碱液投加稀释水150L、40wt%的氢氧化钠溶液80L,使废碱液中氢氧化钠浓度升至4.9wt%;不同之处二在于:控制气液分离塔温度70℃,压力0.25MPa。

[0057] 经高温湿式氧化处理后,出水中未检出S²⁻,有机氮浓度为148mg/L,氨氮浓度为2710mg/L,酚浓度为395mg/L,COD为16460mg/L,碳酸钠浓度为257370mg/L,硫酸钠浓度为75440mg/L,溶液pH为8。经气液分离后,废碱液中氨氮浓度降至615mg/L。向气液分离后的废碱液中加入步骤(7)得到的高浓度氢氧化钠溶液使溶液中氢氧化钠浓度升至14wt%,氨氮浓度为89mg/L,处理过程中部分氨氮进入大气中,污染环境。

[0058] 比较例3

[0059] 处理同实施例1相同的废水,不同之处在于,将两种废碱液按1:1混合后进行酸化中和处理。混合废碱液中,COD为357500 mg/L,S²⁻浓度为24250mg/L,酚浓度为114150mg/L,碳酸钠浓度为17280mg/L,氢氧化钠浓度为3.1wt%,油170mg/L。

[0060] 经酸化中和处理后,出水中酚浓度为39950mg/L,COD为120980mg/L,硫酸钠浓度为131050mg/L。在处理量相同条件下,与单独酸化中和处理炼油废碱液相比,处理混合废碱液产生的硫化氢量增加了一倍,而酚的回收率仅由78.6%降至65%。

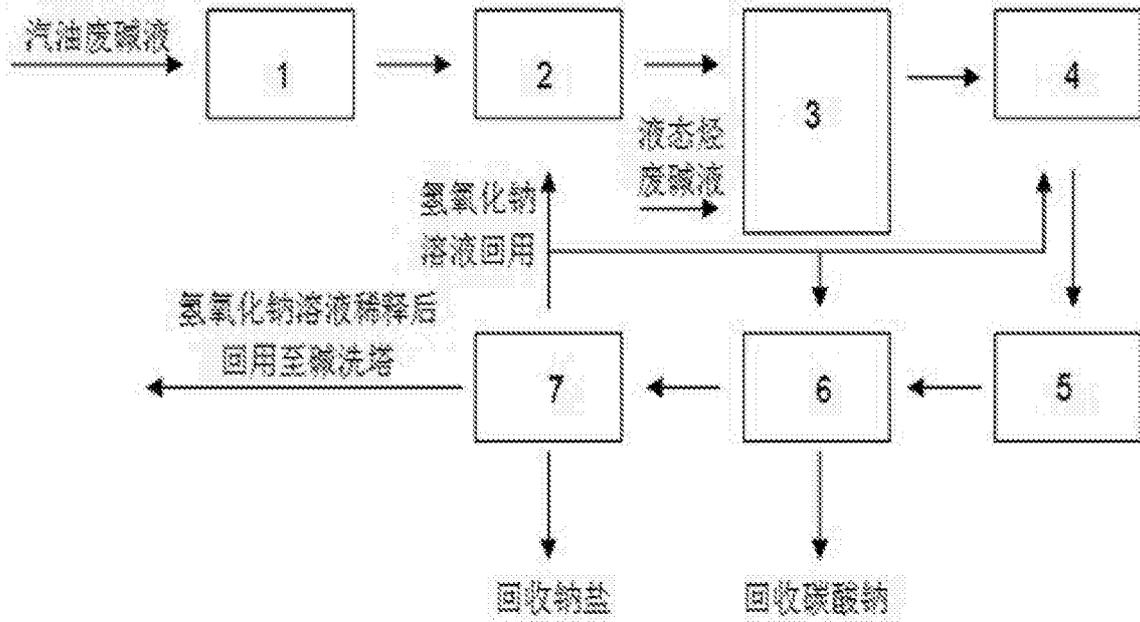


图1