



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106315906 A

(43) 申请公布日 2017. 01. 11

(21) 申请号 201510347035. 7

(22) 申请日 2015. 06. 19

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 曹宏斌 宁朋歌 盛宇星 李玉平

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

C02F 9/10(2006. 01)

C02F 9/14(2006. 01)

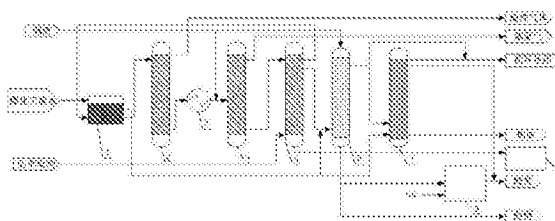
权利要求书4页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置

(57) 摘要

本发明提供了一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置,该脱除方法为:将煤化工废水用煤灰/焦油萃取剂进行萃取脱煤灰脱焦油,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂;将脱煤灰脱焦油废水依次进行脱酸处理和脱氨处理;再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水;部分富酚富油萃取剂用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用。该脱除方法除煤灰/焦油率高,不堵塔,酚/氨/油可分步回收,运行稳定,处理成本低,尤其适用于处理含较高浓度煤灰和焦油的煤化工废水,能够避免废水二次污染,废水中总酚去除率大于 94%,氨去除率大于 99%,油去除率大于 93%,煤灰去除率大于 95%, BOD_5/COD_{Cr} 比原煤化工废水提高 30%,为后续生化处理创造有利条件。



1. 一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法,其特征在于,所述方法为:将煤化工废水用煤灰/焦油萃取剂萃取脱煤灰脱焦油,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂,之后将脱煤灰脱焦油废水依次进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水;其中,部分富酚富油萃取剂用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用。

2. 根据权利要求1所述的脱除方法,其特征在于,所述煤灰/焦油萃取剂通过如下方法得到:

将煤化工废水依次进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到的含酚油物质即为煤灰/焦油萃取剂;

优选地,用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用的富酚富油萃取剂,其体积为富酚富油萃取剂总体积的5-30%;

优选地,除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂进行酚反萃处理,得到酚盐溶液和脱酚萃取剂;

优选地,部分脱酚萃取剂与部分富煤灰富焦油萃取剂混合后进行萃取剂净化处理,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂;

优选地,所述脱酚萃取剂总体积的0-40%进行萃取剂净化处理;

优选地,除了进行萃取剂净化处理以外的脱酚萃取剂用于萃取脱酚脱油循环使用;

优选地,所述富煤灰富焦油萃取剂总体积的20-100%进行萃取剂净化处理;

优选地,除了进行萃取剂净化处理以外的富煤灰富焦油萃取剂进行酚反萃处理;

优选地,所述净化后萃取剂用于萃取脱酚脱油循环使用。

3. 根据权利要求1或2所述的脱除方法,其特征在于,所述煤化工废水进行预处理之后再行萃取脱煤灰脱焦油;

优选地,所述预处理为:将煤化工废水进行重力沉降、焦炭过滤或隔油池除油操作中的一种或至少两种。

4. 根据权利要求1-3之一所述的脱除方法,其特征在于,所述煤化工废水为煤炭热解或加压气化产生的废水,其总酚含量为2000-12000mg/L,挥发酚含量为1000-6000mg/L,煤灰含量为100-1000mg/L,油含量为200-2000mg/L,氨氮含量为2000-6000mg/L, pH值为6.5-10.5, COD_{Cr}值为5000-40000mg/L;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油为:将煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水混合接触;

优选地,所述煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的体积比为(0.1-0.6):1;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油的萃取温度为30-60℃;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油中所述煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的混合接触时间为2-10min;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油的分相时间为10-40min;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油在萃取反应器、混合澄清槽、萃取塔或离心萃取器中的一种或至少两种装置上进行。

5. 根据权利要求1-4之一所述的脱除方法,其特征在于,所述脱酸处理在精馏塔内进行,精馏塔塔顶得到酸性气体,塔釜得到脱酸废水;

优选地,所述精馏塔的塔顶温度为30-60℃,塔釜温度为90-110℃;

优选地,所述脱氨处理在精馏塔内进行;

优选地,所述脱酸废水与脱氨废水进行热交换之后再行脱氨处理;

优选地,向所述脱酸废水中加入碱液后再进行所述脱氨处理;

优选地,所述碱液中溶质的质量百分含量为 20-50%;

优选地,所述碱液为氢氧化钠溶液。

6. 根据权利要求 1-5 之一所述的脱除方法,其特征在于,所述萃取脱酚脱油为:将酚萃取剂与脱氨处理后的废水逆流接触;

优选地,所述酚萃取剂为酮类、酯类、芳香烃、脂肪烃、醚类或脂肪酸中的一种或至少两种的组合;

优选地,所述酚萃取剂为 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯、二(2-乙基己基)磷酸、3-庚酮、环丙基二甲己酯、异戊基二甲戊酯、二氯甲烷、三氯乙烷、丙二醇丁醚、二甲基异丁基酮、二甲基异丙基酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、苯、甲苯、乙苯、异丙苯、二甲苯、十二烷基苯、乙酸苯酯、辛烷、庚烷、正辛醇、乙醚或磷酸三丁酯中的任一种或至少两种的组合;

优选地,所述萃取剂为 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯、环丙基二甲己酯、异戊基二甲戊酯、二(2-乙基己基)磷酸、3-庚酮、二氯甲烷、三氯乙烷或丙二醇丁醚中的一种或至少两种的组合;

优选地,所述酚萃取剂与所述脱氨处理后的废水的体积比为 (0.5-1.5):1;

优选地,所述萃取脱酚脱油中的萃取温度为 30-60℃;

优选地,所述萃取脱酚脱油在萃取塔或混合澄清槽内进行;

优选地,所述萃取塔为板式塔或填料塔;

优选地,所述萃取塔的理论塔板数为 3-6 个。

7. 根据权利要求 2-6 之一所述的脱除方法,其特征在于,所述酚反萃处理为:除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂与氢氧化钠溶液混合接触,得到酚钠水溶液与脱酚萃取剂;

优选地,所述氢氧化钠溶液中溶质的质量百分含量为 20-50%;

优选地,所述酚反萃处理在反萃取塔内进行;

优选地,所述萃取剂净化处理为:将部分富煤灰富焦油萃取剂和部分脱酚萃取剂混合后进行精馏;

优选地,所述萃取剂净化中精馏的操作压力为 0.1-1atm,所述操作压力为绝对压力;

优选地,所述萃取剂净化中精馏的塔顶温度为 60-160℃,塔底温度为 120-200℃。

8. 根据权利要求 2-7 之一所述的煤化工废水的脱除方法,其特征在于,所述处理方法包括以下步骤:

(1) 萃取脱煤灰脱焦油:将体积比为 (0.1-0.6):1 的煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水在 30-60℃混合接触 2-10min,之后进行分相,分相时间为 10-40min,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂;

(2) 精馏脱酸:将脱煤灰脱焦油废水进行精馏脱酸,精馏时塔顶温度为 30-60℃,塔釜温度为 90-110℃,塔顶得到酸性气体,塔釜得到脱酸废水;

(3) 精馏脱氨:将脱酸废水进行热交换,并向热交换后的脱酸废水中加入碱液,之后进行精馏脱氨,塔顶得到浓氨气,塔釜得到脱氨废水;

(4) 萃取脱酚脱油 :将体积比为 (0.5-1.5):1 的酚萃取剂与脱氨废水混合接触,脱氨废水的温度为 30-60℃,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,其中,富酚富油萃取剂总体积的 5-30%用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用,剩余的富酚富油萃取剂进行步骤(5);

(5) 酚反萃 :将除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂与氢氧化钠溶液混合接触,得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂;

(6) 萃取剂净化 :将部分富煤灰富焦油萃取剂与部分脱酚萃取剂混合后进行精馏,精馏的操作压力为 0.1-1atm,所述操作压力为绝对压力,塔顶温度为 60-160℃,塔底温度为 120-200℃,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂,其中,用于萃取剂净化的富煤灰富焦油萃取剂的体积为富煤灰富焦油萃取剂总体积的 20-100%,用于萃取剂净化的脱酚萃取剂的体积为脱酚萃取剂总体积的 0-40%。

9. 实现权利要求 1-8 之一所述的脱除方法的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置,其特征在于,所述脱除装置包括依次连接的萃取脱煤灰脱焦油系统,脱酸系统,脱氨系统和萃取脱酚脱油系统,所述萃取脱煤灰脱焦油系统与萃取脱酚脱油系统相连。

10. 根据权利要求 9 所述的脱除装置,其特征在于,所述脱除装置还包括酚反萃系统,所述酚反萃系统分别与所述萃取脱酚脱油系统和萃取脱煤灰脱焦油系统相连;

优选地,所述脱除装置还包括萃取剂净化系统,所述萃取剂净化系统分别与所述萃取脱煤灰脱焦油系统、酚反萃系统和萃取脱酚脱油系统相连;

优选地,所述脱除装置还包括预处理系统,所述预处理系统与所述萃取脱煤灰脱焦油系统相连;

优选地,所述预处理系统为重力沉降池、焦炭过滤池或隔油池;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油系统为萃取反应器(1)、混合澄清槽、萃取塔或离心萃取器;

优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油系统为萃取反应器(1),所述萃取反应器(1)包括混合段和重力分离段,所述混合段设有第一废水进口(1-1)和第一有机相进口(1-2),所述重力分离段设有第一废水出口(1-5)、第一有机相出口(1-3)和中间相排出口(1-4);

优选地,所述脱酸系统为脱酸精馏塔(2),所述脱酸精馏塔(2)塔底用热源加热,塔内装有填料或塔板,所述脱酸精馏塔(2)的顶部或中上部设有第二废水进口(2-1)和酸性气体出口(2-2),底部设有第二废水出口(2-3),所述第二废水进口(2-1)与所述第一废水出口(1-3)相连;

优选地,所述脱氨系统为脱氨精馏塔(4),所述脱氨精馏塔(4)包括精馏段和提馏段,所述脱氨精馏塔用热源加热,塔顶设有浓氨气出口(4-2),上方侧壁设有第三废水进口(4-1),底部设有第三废水出口(4-3),所述第三废水进口(4-1)与所述第二废水出口(2-3)相连;

优选地,所述脱酸精馏塔(2)与所述脱氨精馏塔(4)之间设有热交换器(3),所述热交换器分别与第三废水进口(4-1)和第二废水出口(2-3)相连;

优选地,所述萃取脱酚脱油系统为酚油萃取塔(5)或酚油混合澄清槽;

优选地,所述萃取脱酚脱油系统为酚油萃取塔(5),所述酚油萃取塔(5)顶部设有第四废水进口(5-1)和第二有机相出口(5-3),塔内安装有填料或塔板,塔底部设有第四废水出口(5-4)和酚萃取剂进口(5-2),所述第四废水进口(5-1)与所述第三废水出口(4-3)相

连；

优选地，所述酚反萃系统为酚反萃取塔（6），所述酚反萃取塔（6）的塔底设有第三有机相进口（6-1）和酚钠水溶液出口（6-3），塔顶设有脱酚萃取剂出口（6-2），所述第三有机相进口（6-1）与所述第一有机相出口（1-3）和第二有机相出口（5-3）分别相连；

优选地，所述萃取剂净化系统为萃取剂净化精馏塔（7），所述萃取剂净化精馏塔（7）由精馏段构成，或者由精馏段和提馏段构成，所述萃取剂净化精馏塔（7）用热源加热，塔顶部设有低沸点组分出口（7-2），塔侧壁设有中等沸点组分出口（7-3），侧壁或底部设有第四有机相进口（7-1），底部设有煤灰 / 焦油出口（7-4），所述萃取剂净化精馏塔（7）的第四有机相进口（7-1）分别与所述脱酚萃取剂出口（6-2）和所述第一有机相出口（1-3）相连，所述中等沸点组分出口（7-3）与酚萃取剂进口（5-2）相连。

一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于水处理及资源化利用技术领域,涉及一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置,尤其涉及一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除工艺及装置。

背景技术

[0002] 煤化工废水是炼焦、煤气净化及化工产品精制等过程产生的工业废水,主要含有挥发酚、多环芳烃及氧、硫、氮等杂环化合物,是一种高 COD、高酚值、高氨氮且很难处理的工业有机废水。该类废水水质水量变化大、成分复杂并且生物难降解,国内多采用预处理除油,气提法除氨,萃取法去除酚、氰,生物法处理等工序。

[0003] CN 101913718A 公开了一种煤化工废水萃取脱酚方法,以两种不同的溶剂为萃取剂,采用串联双塔两级萃取脱酚,煤化工过程产生的高浓度含酚废水经重力沉降除油预处理并进行脱酸、脱氨、脱除机械杂质后,首先以第一种溶剂为萃取剂,进行一级萃取脱酚,再以第二种溶剂为萃取剂,进行二级萃取脱酚,之后脱酚水送入生化处理工段;该方法采用两级萃取脱除煤化工废水中的酚,但是废水中的焦油仅采用重力沉降的方式进行预处理,这将会对后续的脱酸、脱氨及萃取脱酚工艺产生影响;CN 101597124A 公开了一种处理含酚氨煤气化废水的方法,该方法包括:单塔加压汽提脱除酸性气体和氨、测线抽出气三级分凝、二异丙醚萃取酚、溶剂回收过程,并得到粗酚产品。该发明溶剂回收塔和溶剂汽提塔回收萃取剂,得到粗酚,并实现了煤气化废水单塔联合脱除酸性气体和氨的过程。CN 102815844A 公开了一种煤化工废水的预处理及其资源化回收方法,技术方案如下:1) 精馏脱酸脱氨:煤化工废水送入精馏脱酸脱氨塔,废水中的氨气和二氧化碳由液相转移到气相,分别回收 15-20%氨水和碳酸氢铵;2) 络合萃取回收酚类物质:先将精馏后釜残液用酸调节废水 $\text{pH} < 3$,再按照一定比例加入已配制好的油相进行络合萃取,萃取平衡后得到负载油相和预处理后废水,并用氢氧化钠溶液作为反萃剂对负载油相进行反萃取,得到浓缩的酚钠水溶液和再生油相,酚钠经酸析得到粗酚,再生油相循环使用;CN 103880242A 公开了一种煤化工废水深度处理工艺及装置,工艺过程包括除油、脱酸脱氨、离心萃取脱酚、催化湿式氧化和生化处理,装置包括依次连接的除油池、脱酸脱氨调节池、蒸氨塔、高速离心机、催化湿式氧化调节池、催化湿式氧化塔、生化调节池、A/O 生化系统;CN 103964544A 公开了一种煤化工领域废水除油的方法,所述油包含可溶性油,所述方法包括废水预处理、萃取除油和萃取剂回收,使用正己烷和/或石油醚作为萃取剂。

[0004] 同时含有焦油、煤灰、酸、氨和酚的煤化工废水比较难处理,主要原因是其中含有大量的焦油和煤灰容易粘附到后续工艺设备及内件上,造成设备无法正常运行,最终导致工艺过程瘫痪。煤化工或焦化废水的处理过程中一般采用重力除油、焦炭除油、陶瓷膜除油等工艺的组合进行除油,这些除油方法无法脱除煤化工废水中大量的焦油和焦粉,导致脱酚萃取塔或脱氨塔堵塔严重,无法正常运行,大大增加后续生化处理设施负荷,且提高处理成本,废水难以达标排放。

[0005] 现有煤化工废水处理工艺多采用过滤等技术将焦油与废水中固体废物同步滤除,不

适用于污染物浓度高,油含量大的煤化工废水,且未见有效回收煤灰的工艺。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置,所述煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置除煤灰及除油率高,不堵塔,酚/氨/油可分步回收,运行稳定,成本低,能够避免废水二次污染,煤化工废水中主要污染物总酚的去除率大于 94%,氨的去除率大于 99%,油的去除率大于 93%,煤灰去除率大于 95%, BOD_5/COD_{Cr} 比原煤化工废水提高 30%,为后续生化处理创造有利条件。

[0007] 本发明中“/”表示和的意思,即煤灰/焦油为煤灰和焦油,酚/氨/油为酚、氨和油。

[0008] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 本发明的目的之一在于提供一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法,所述脱除方法为:将煤化工废水用煤灰/焦油萃取剂进行萃取脱煤灰脱焦油,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂,之后将脱煤灰脱焦油废水依次进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水;其中,部分富酚富油萃取剂用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用。

[0010] 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法在进行脱酸、脱氨和脱酚前,先利用煤灰/焦油萃取剂除去煤化工废水中的煤灰和焦油,并且将废水脱酸和脱氨后再进行萃取脱酚脱油处理,能够避免脱酚效率下降,为后续工艺的顺利运行提供了技术保证;萃取脱酚脱油过程中得到的富酚富油萃取剂用作煤灰/焦油萃取剂循环使用,大大减少了处理煤化工废水过程中萃取剂的用量。

[0011] 所述煤灰/焦油萃取剂通过如下方法得到:

[0012] 将煤化工废水依次进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到的含酚油物质即为煤灰/焦油萃取剂。

[0013] 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法,首先将煤化工废水进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂,将所述富酚富油萃取剂其中的一部分用作煤灰/焦油萃取剂,进行萃取脱煤灰脱焦油,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂,之后将脱煤灰脱焦油废水依次进行脱酸处理和脱氨处理,再将脱氨处理后的废水进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,部分富酚富油萃取剂用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用。所述方法提高了萃取剂的利用率,并大大减少了处理煤化工废水过程中萃取剂的用量。

[0014] 所述富酚富油萃取剂一部分用作煤灰/焦油萃取剂,其余的用于酚反萃处理。

[0015] 用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用的富酚富油萃取剂,其体积为富酚富油萃取剂总体积的 5-30%,如 6%、10%、15%、20%、22%、25%、26%、27%、28%或 29%等。

[0016] 优选地,除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂进行酚反萃处理,得到酚盐溶液和脱酚萃取剂。

[0017] 优选地,部分所述脱酚萃取剂与部分所述富煤灰富焦油萃取剂混合后进行萃取剂净化处理,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂。

[0018] 所述脱酚萃取剂一部分用作萃取脱酚脱油中的萃取剂循环使用,其余的进行萃取

剂净化处理。

[0019] 优选地,所述脱酚萃取剂总体积的 0-40% 进行萃取剂净化处理,如 5%、8%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 或 38% 等。

[0020] 优选地,除了进行萃取剂净化处理以外的脱酚萃取剂用于萃取脱酚脱油循环使用。

[0021] 所述富煤灰富焦油萃取剂一部分进行酚反萃处理,其余的进行萃取剂净化处理。

[0022] 优选地,所述富煤灰富焦油萃取剂总体积的 20-100% 进行萃取剂净化处理,如 25%、30%、35%、40%、50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 或 100% 等。

[0023] 优选地,除了进行萃取剂净化处理以外的富煤灰富焦油萃取剂进行酚反萃处理。

[0024] 优选地,所述净化后萃取剂用于萃取脱酚脱油循环使用,以减少萃取剂的使用量。

[0025] 所述煤化工废水进行预处理之后再进一步进行萃取脱煤灰脱焦油。

[0026] 优选地,所述预处理为:将煤化工废水进行重力沉降、焦炭过滤或隔油池除油操作中的一种或至少两种。

[0027] 所述煤化工废水为煤炭热解或加压气化产生的废水,其总酚含量为 2000-12000mg/L,挥发酚含量为 1000-6000mg/L,煤灰含量为 100-1000mg/L,焦油含量为 200-2000mg/L,氨氮含量为 2000-6000mg/L, pH 值为 6.5-10.5, COD_{Cr} 值为 5000-40000mg/L 的废水。

[0028] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油为:将煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水混合接触。

[0029] 优选地,所述煤灰/焦油萃取剂与所述煤化工废水的体积比为:(0.1-0.6):1,如 0.2:1、0.3:1、0.4:1、0.5:1 或 0.6:1。

[0030] 萃取过程中的相比极大地影响萃取剂的萃取率,在萃取脱煤灰脱焦油过程中,萃取的目的主要是脱除煤化工废水中的煤灰和焦油,不关心酚的脱除率,而废水中煤灰和焦油的含量较酚少,因此可以用少量的煤灰/焦油萃取剂把煤灰和焦油从水相捕获到有机相,而在脱除过程中,部分富酚富油萃取剂能够替代煤灰/焦油萃取剂,从而减少煤灰/焦油萃取剂的使用量。

[0031] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油中萃取温度为 30-60℃,如 35℃、40℃、45℃、50℃、55℃ 或 58℃ 等。萃取温度的改变能够改变萃取平衡常数,使平衡发生移动,从而影响萃取效果,当萃取温度为 30-60℃ 时,温度对萃取反应的影响不明显。

[0032] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油中煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的混合接触时间为 2-10min,如 3min、4min、5min、6min、7min、8min 或 9min 等。

[0033] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油中的分相时间为 10-40min,如 15min、20min、25min、30min、35min 或 38min 等。

[0034] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油在萃取反应器、混合澄清槽、萃取塔或离心萃取器中的一种或至少两种装置上进行。

[0035] 所述脱酸处理在精馏塔内进行,精馏塔塔顶得到酸性气体,塔釜得到脱酸废水。

[0036] 优选地,所述精馏塔的塔顶温度为 30-60℃,如 35℃、40℃、45℃、50℃、55℃ 或 60℃ 等,塔釜温度为 90-110℃,如 92℃、93℃、95℃、100℃、105℃ 或 109℃ 等。

[0037] 优选地,所述脱氨处理在精馏塔内进行。

[0038] 优选地,所述脱酸废水与脱氨废水进行热交换之后再进一步进行所述脱氨处理。

- [0039] 优选地,向所述脱酸废水中加入碱液后再进行所述脱氨处理。
- [0040] 优选地,所述碱液中溶质的质量百分含量为 20-50%,如 22%、28%、30%、35%、39%、42%或 49%等。
- [0041] 优选地,所述碱液为氢氧化钠溶液。
- [0042] 所述萃取脱酚脱油为:将酚萃取剂与脱氨处理后的废水逆流接触。所述萃取脱酚脱油的目的是深度脱酚除焦油。
- [0043] 所述酚萃取剂为 CN 103848468A 所公开的萃取剂。
- [0044] 优选地,所述酚萃取剂为酮类、酯类、芳香烃、脂肪烃、醚类或脂肪酸中的一种或至少两种的组合。
- [0045] 优选地,所述酚萃取剂为:2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯、环丙基二甲己酯、异戊基二甲戊酯、二(2-乙基己基)磷酸、3-庚酮、二氯甲烷、三氯乙烷、丙二醇丁醚、二甲基异丁基酮、二甲基异丙基酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、苯、甲苯、乙苯、异丙苯、二甲苯、十二烷基苯、乙酸苯酯、辛烷、庚烷、正辛醇、乙醚或磷酸三丁酯中的任一种或至少两种的组合,典型但非限制性的组合有:2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯、环丙基二甲己酯、二(2-乙基己基)磷酸与 3-庚酮,异戊基二甲戊酯、二氯甲烷、三氯乙烷与丙二醇丁醚,二甲基异丁基酮与二甲基异丙基酮,乙酸丁酯、乙酸戊酯与苯,甲苯、乙苯、异丙苯与二甲苯,十二烷基苯、乙酸苯酯、辛烷、庚烷、正辛醇、乙醚与磷酸三丁酯等。
- [0046] 优选地,所述酚萃取剂为 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯、环丙基二甲己酯、异戊基二甲戊酯、二(2-乙基己基)磷酸、3-庚酮、二氯甲烷、三氯乙烷或丙二醇丁醚中的一种或至少两种的组合物。
- [0047] 优选地,所述酚萃取剂与所述脱氨处理后的废水的体积比为 (0.5-1.5):1,如 0.6:1、0.8:1、0.9:1、1.0:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1 或 1.4:1 等,此时的萃取效果较好。
- [0048] 优选地,所述萃取脱酚脱油中的萃取温度为 30-60℃,如 35℃、40℃、45℃、50℃、55℃或 58℃等。萃取温度的改变能够改变萃取平衡常数,使平衡发生移动,从而影响萃取效果,当萃取温度为 30-60℃时,温度对萃取反应的影响不明显。
- [0049] 优选地,所述萃取脱酚脱油在萃取塔或混合澄清槽内进行。
- [0050] 优选地,所述萃取塔为板式塔或填料塔。
- [0051] 优选地,所述萃取塔的理论塔板数为 3-6 个,如 3 个、4 个、5 个或 6 个等。
- [0052] 在所述较优的温度区间条件下,所述酚萃取剂在萃取脱酚脱油过程中经过 3-6 级萃取,可将挥发酚降低至 10mg/L 以下,总酚降低至 500mg/L 以下,增加塔板数,分离效率不再显著增加,因此,优选地,萃取脱酚脱油过程中萃取塔的塔板数为 3-6 个。
- [0053] 所述酚反萃处理为:除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂与氢氧化钠溶液混合接触,得到酚钠水溶液与脱酚萃取剂。
- [0054] 所述酚钠水溶液还可与二氧化碳等酸性物质反应得到粗酚。
- [0055] 优选地,所述氢氧化钠溶液中溶质的质量百分含量为 20-50%,如 22%、25%、26%、27%、28%、29%、35%、40%、45%或 48%等。
- [0056] 优选地,所述酚反萃处理在反萃取塔内进行。
- [0057] 优选地,所述萃取剂净化处理为:将部分富煤灰富焦油萃取剂和部分脱酚萃取剂混合后进行精馏。

[0058] 优选地,所述萃取剂净化中精馏的操作压力为 0.1-1atm,如 0.2atm、0.3atm、0.5atm、0.7atm、0.8atm 或 0.9atm 等,所述操作压力为绝对压力。

[0059] 优选地,所述萃取剂净化中精馏的塔顶温度为 60-160℃,如 65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、130℃、140℃、150℃ 或 155℃ 等,塔底温度为 120-200℃,如 125℃、130℃、140℃、150℃、155℃、160℃、170℃、180℃、190℃ 或 195℃ 等。

[0060] 萃取剂净化的目的是回收负荷了酚等污染物的萃取剂,并使之循环使用,根据所用萃取溶剂的沸点,萃取剂净化中精馏塔的塔釜温度为 120-200℃,塔顶温度为 60-160℃。

[0061] 作为优选的技术方案,所述煤化工废水的脱除方法包括以下步骤:

[0062] (1) 萃取脱煤灰脱焦油:将体积比为 (0.1-0.6):1 的煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水在 30-60℃ 混合接触 2-10min,之后进行分相,分相时间为 10-40min,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂;

[0063] (2) 精馏脱酸:将脱煤灰脱焦油废水进行精馏脱酸,精馏时塔顶温度为 30-60℃,塔釜温度为 90-110℃,塔顶得到酸性气体,塔釜得到脱酸废水;

[0064] (3) 精馏脱氨:将脱酸废水进行热交换,并向热交换后的脱酸废水中加入碱液,之后进行精馏脱氨,塔顶得到浓氨气,塔釜得到脱氨废水;

[0065] (4) 萃取脱酚脱油:将体积比为 (0.5-1.5):1 的酚萃取剂与脱氨废水混合接触,脱氨废水的温度为 30-60℃,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,其中,富酚富油萃取剂总体积的 5-30% 用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用,其余的富酚富油萃取剂进行步骤 (5);

[0066] (5) 酚反萃:将除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂与氢氧化钠溶液混合接触,得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂;

[0067] (6) 萃取剂净化:将部分富煤灰富焦油萃取剂与部分脱酚萃取剂混合后进行精馏,精馏的操作压力为 0.1-1atm,所述操作压力为绝对压力,塔顶温度为 60-160℃,塔底温度为 120-200℃,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂,其中,用于萃取剂净化的富煤灰富焦油萃取剂的体积为富煤灰富焦油萃取剂总体积的 20-100%,用于萃取剂净化的脱酚萃取剂的体积为脱酚萃取剂总体积的 0-40%。

[0068] 本发明的目的之二在于提供一种利用所述脱除方法的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置,所述脱除装置包括依次连接的萃取脱煤灰脱焦油系统,脱酸系统,脱氨系统和萃取脱酚脱油系统,所述萃取脱煤灰脱焦油系统与萃取脱酚脱油系统相连。

[0069] 作为优选的技术方案,所述脱除装置还包括酚反萃系统,所述酚反萃系统分别与所述萃取脱酚脱油系统和萃取脱煤灰脱焦油系统相连。

[0070] 优选地,所述脱除装置还包括萃取剂净化系统,所述萃取剂净化系统分别与所述萃取脱煤灰脱焦油系统、酚反萃系统和萃取脱酚脱油系统相连。

[0071] 优选地,所述脱除装置还包括预处理系统;所述预处理系统与所述萃取脱煤灰脱焦油系统相连。

[0072] 优选地,所述预处理系统为重力沉降池、焦炭过滤池或隔油池。

[0073] 所述脱除装置进行煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除过程为:将预处理之后的煤化工废水通过萃取脱煤灰脱焦油系统,将煤化工废水中的焦油、煤灰及少量的酚脱除,得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂;之后脱煤灰脱焦油废水进入脱酸系统进行脱酸

处理,得到酸性气体和脱酸废水;脱酸废水进入脱氨系统进行脱氨处理,得到浓氨气和脱氨废水;脱氨废水进入萃取脱酚脱油系统,通过酚萃取剂进行萃取脱酚脱油,脱除脱氨废水中的酚,并进一步脱除脱氨废水中的油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,所述脱酚脱油废水满足进行生化处理的水质要求;所述富酚富油萃取剂一部分用作萃取脱煤灰脱焦油中的煤灰/焦油萃取剂,剩余的富酚富油萃取剂在酚反萃系统中进行酚反萃处理,得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂;将部分脱酚萃取剂与部分富煤灰富焦油萃取剂在萃取剂净化系统中进行萃取剂净化,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂,净化后萃取剂流入萃取脱酚脱油系统用于酚萃取剂循环使用;除了用于萃取剂净化以外的脱酚萃取剂流入萃取脱酚脱油系统用于酚萃取剂循环使用,除了用于萃取剂净化以外的富煤灰富焦油萃取剂流入酚反萃系统进行酚反萃处理。

[0074] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油系统为萃取反应器、混合澄清槽、萃取塔或离心萃取器。

[0075] 优选地,所述萃取脱煤灰脱焦油系统为萃取反应器,所述萃取反应器包括混合段和重力分离段,所述混合段设有第一废水进口和第一有机相进口,所述重力分离段设有第一废水出口、第一有机相出口和中间相排出口。

[0076] 所述煤灰/焦油萃取剂及煤化工废水分别通过第一有机相进口和第一废水进口进入萃取反应器,在萃取反应器中进行混合和重力分离,得到富煤灰富焦油萃取剂和脱煤灰脱焦油废水,富煤灰富焦油萃取剂通过第一有机相出口排出,脱煤灰脱焦油废水通过第一废水出口排出,所述富煤灰富焦油萃取剂一部分流入酚反萃系统,其余的流入萃取剂净化系统。

[0077] 优选地,所述脱酸系统为脱酸精馏塔,所述脱酸精馏塔塔底用热源加热,塔内装有填料或塔板,所述脱酸精馏塔的顶部或中上部设有第二废水进口和酸性气体出口,底部设有第二废水出口,所述第二废水进口与所述第一废水出口相连。

[0078] 所述脱煤灰脱焦油废水通过第二废水进口进入精馏塔,在塔内进行精馏脱酸,得到酸性气体和脱酸废水,脱酸废水从第二废水出口排出。

[0079] 优选地,所述脱氨系统为脱氨精馏塔,所述脱氨精馏塔包括精馏段和提馏段,所述脱氨精馏塔用热源加热,塔顶设有浓氨气出口,上方侧壁设有第三废水进口,底部设有第三废水出口,所述第三废水进口与所述第二废水出口相连;

[0080] 优选地,所述脱酸精馏塔与所述脱氨精馏塔之间设有热交换器,所述热交换器分别与第三废水进口和第二废水出口相连。

[0081] 所述脱酸废水经过热交换器与脱氨废水进行热交换之后从第三废水进口进入脱氨精馏塔,进行脱氨处理,得到浓氨气和脱氨废水,脱氨废水从第三废水出口排出。

[0082] 优选地,所述萃取脱酚脱油系统为酚油萃取塔或酚油混合澄清槽。

[0083] 优选地,所述萃取脱酚脱油系统为酚油萃取塔,所述酚油萃取塔顶部设有第四废水进口和第二有机相出口,塔内安装有填料或塔板,塔底部设有第四废水出口和酚萃取剂进口,所述第四废水进口与所述第三废水出口相连。

[0084] 所述脱氨废水及酚萃取剂分别通过第四废水进口和酚萃取剂进口进入酚油萃取塔,在酚油萃取塔中进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,所述脱酚脱油废水从第四废水出口排出,所述富酚富油萃取剂从第二有机相出口排出,一部分流入萃

取脱煤灰脱焦油系统使用,其余的流入酚反萃系统。

[0085] 优选地,所述酚反萃系统为酚反萃取塔,所述酚反萃取塔为填料塔或板式塔,所述酚反萃取塔的塔底设有第三有机相进口和酚钠水溶液出口,塔顶设有脱酚萃取剂出口,所述第三有机相进口与所述第一有机相出口和第二有机相出口分别相连。

[0086] 除了流入萃取脱煤灰脱焦油系统以外的富酚富油萃取剂与部分所述富煤灰富焦油萃取剂通过第三有机相进口进入酚反萃取塔进行酚反萃处理,得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂,所述脱酚萃取剂一部分流入萃取脱酚脱油系统,用作萃取脱酚脱油处理的酚萃取剂循环使用,其余的流入萃取剂净化系统。

[0087] 优选地,所述萃取剂净化系统为萃取剂净化精馏塔,所述萃取剂净化精馏塔由精馏段构成,或者由精馏段和提馏段构成,所述萃取剂净化精馏塔用热源加热,塔顶部设有低沸点组分出口,塔侧壁设有中等沸点组分出口,低沸点组分包括从废水中萃取得到的低沸点油和酚,中等沸点组分包括酚萃取剂组分和从废水中萃取得到的酚,侧壁或底部设有第四有机相进口,底部设有煤灰/焦油出口,所述萃取剂净化精馏塔的第四有机相进口分别与所述脱酚萃取剂出口和所述第一有机相出口相连,所述中等沸点组分出口与酚萃取剂进口相连。

[0088] 除了流入萃取脱酚脱油系统以外的脱酚萃取剂与除了进行酚反萃处理以外的富煤灰富焦油萃取剂混合后通过第四有机相进口进入萃取剂净化精馏塔,进行萃取剂净化,净化后的萃取剂通过酚萃取剂进口流入萃取脱酚脱油系统,用作酚萃取剂循环使用。

[0089] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0090] (1) 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置能够深度脱除并回收煤灰和焦油,为蒸氨和脱酚提供有利条件:本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法将萃取脱酚脱油过程中的富酚富油萃取剂提取一部分用于萃取脱除废水中的煤灰和焦油,利用富酚富油萃取剂携带分离煤化工废水中的煤灰和焦油,最终在萃取剂净化过程中脱除煤灰和粗焦油,消除了废水中经常导致蒸氨塔堵塞和萃取脱酚中间层积累的煤灰和焦油,为后续蒸氨和萃取能够顺利进行提供技术保障,同时避免了焦油的浪费现象,增加了废水处理中产品的经济产出。

[0091] (2) 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置对萃取剂的利用率,工艺稳定性好:利用部分富酚富油萃取剂与经过预处理的煤化工废水接触,脱除废水中的煤灰和焦油,产生的富煤灰富焦油萃取剂很容易排出,相当于将蒸氨和萃取塔中堵塔和产生的中间层无法分离的问题提前至萃取反应器中进行,保证了后续工艺的顺利运行;同时萃取反应器中有机相与水相相比小,能够充分利用萃取剂脱煤灰除油性能而减少萃取剂在废水中的损失。

[0092] (3) 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置对废水中难生物降解、强毒性的有机污染物脱除效果好,有利于后续的生化处理:煤化工废水经该工艺处理后,其中的难生物降解的多元酚、醌、杂环化合物和多环化合物全部得到较大程度脱除,使得废水中有机物对后续生物处理中的微生物毒性作用大大降低,有利于后续生化处理。

[0093] (4) 本发明提供的煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除方法及装置中使用的萃取剂水溶性远低于目前市场上使用的萃取剂二异丙醚和萃取剂甲基异丁基酮,萃取后的废水无需进行精馏处理回收萃取剂,大大降低运行成本。

附图说明

[0094] 图 1 是本发明一种实施方式提供的一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除工艺流程图。

[0095] 图 2 是本发明一种实施方式提供的一种煤化工废水中油氨酚的脱除装置的结构示意图。

[0096] 图 3 是本发明一种实施方式提供的萃取反应器的结构示意图。

[0097] 图 4 是本发明一种实施方式提供的脱酸精馏塔的结构示意图。

[0098] 图 5 是本发明一种实施方式提供的脱氨精馏塔的结构示意图。

[0099] 图 6 是本发明一种实施方式提供的酚油萃取塔的结构示意图。

[0100] 图 7 是本发明一种实施方式提供的酚反萃取塔的结构示意图。

[0101] 图 8 是本发明一种实施方式提供的萃取剂净化精馏塔的结构示意图。

[0102] 其中：1，萃取反应器；1-1，第一废水进口；1-2，第一有机相进口；1-3，第一有机相出口；1-4，中间相排出口；1-5，第一废水出口；2，脱酸精馏塔；2-1，第二废水进口；2-2，酸性气体出口；2-3，第二废水出口；3，热交换器；4，脱氨精馏塔；4-1，第三废水进口；4-2，浓氨气出口；4-3，第三废水出口；5，酚油萃取塔；5-1，第四废水进口；5-2，酚萃取剂进口；5-3，第二有机相出口；5-4，第四废水出口；6，酚反萃取塔；6-1，第三有机相进口；6-2，脱酚萃取剂出口；6-3，酚钠水溶液出口；7，萃取剂净化精馏塔；7-1，第四有机相进口；7-2，低沸点组分出口；7-3，中等沸点组分出口；7-4，煤灰/焦油出口；8，生化处理系统；9，酚钠储罐。

具体实施方式

[0103] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0104] 图 1 是本发明提供的一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除工艺流程图。所述工艺流程为：

[0105] (1) 萃取脱煤灰脱焦油：将煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水混合，进行分相，得到脱煤灰脱焦油废水和富煤灰富焦油萃取剂，所述富煤灰富焦油萃取剂部分用于酚反萃处理，其余的进行萃取剂净化处理；

[0106] (2) 精馏脱酸：将脱煤灰脱焦油废水精馏脱酸，塔顶得到酸性气体，塔釜得到脱酸废水；

[0107] (3) 精馏脱氨：向脱酸废水中加入碱液，之后进行精馏脱氨，塔顶得到氨气，塔釜得到脱氨废水；

[0108] (4) 萃取脱酚脱油：将酚萃取剂与脱氨废水逆流接触，得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水，部分富酚富油萃取剂用于萃取脱煤灰脱焦油中循环使用，其余的富酚富油萃取剂进行步骤 (5)；

[0109] (5) 酚反萃：将除了用于萃取脱煤灰脱焦油循环使用以外的富酚富油萃取剂和部分富煤灰富焦油萃取剂混合后与氢氧化钠溶液逆流接触进行酚反萃取，得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂，部分脱酚萃取剂用于萃取脱酚脱油中循环使用，其余的脱酚萃取剂进行步骤 (6)；

[0110] (6) 萃取剂净化:将除了用于酚反萃处理以外的富煤灰富焦油萃取剂与除了用于萃取脱酚脱油循环使用以外的脱酚萃取剂混合后进行精馏,得到轻油、重焦油、煤灰和净化后萃取剂,所述净化后萃取剂用于萃取脱酚脱油循环使用。

[0111] 图2是本发明提供的一种煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置。

[0112] 所述煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置包括依次连接的萃取脱煤灰脱焦油系统,脱酸系统,脱氨系统,萃取脱酚脱油系统,酚反萃系统和萃取剂净化系统,所述萃取脱煤灰脱焦油系统分别与所述萃取脱酚脱油系统、酚反萃系统和萃取剂净化系统相连,所述酚反萃系统还分别与所述萃取脱酚脱油系统和萃取剂净化系统相连。

[0113] 所述萃取脱煤灰脱焦油系统为萃取反应器1,如图3所示。所述萃取反应器1包括混合段和重力分离段,所述混合段设有第一废水进口1-1和第一有机相进口1-2,所述重力分离段设有第一废水出口1-5、第一有机相出口1-3和中间相排出口1-4。

[0114] 所述脱酸系统为脱酸精馏塔2,如图4所示。所述脱酸精馏塔2塔底用热源加热,塔内装有填料或塔板,所述脱酸精馏塔2的顶部或中上部设有第二废水进口2-1和酸性气体出口2-2,底部设有第二废水出口2-3,所述第二废水进口2-1与所述第一废水出口1-5相连。

[0115] 所述脱氨系统为脱氨精馏塔4,如图5所示。所述脱氨精馏塔4包括精馏段和提馏段,所述脱氨精馏塔用热源加热,塔顶设有浓氨气出口4-2,上方侧壁设有第三废水进口4-1,底部设有第三废水出口4-3,所述第三废水进口4-1与所述第二废水出口2-3相连;

[0116] 所述脱酸精馏塔2与所述脱氨精馏塔4之间设有热交换器3,所述热交换器3分别与第三废水进口4-1和第二废水出口2-3相连。

[0117] 所述萃取脱酚脱油系统为酚油萃取塔5,如图6所示。所述酚油萃取塔5顶部设有第四废水进口5-1和第二有机相出口5-3,塔内安装有填料或塔板,塔底部设有第四废水出口5-4和酚萃取剂进口5-2,所述第四废水进口5-1与所述第三废水出口4-3相连。

[0118] 所述酚反萃系统为酚反萃取塔6,如图7所示。所述酚反萃取塔6的塔底设有第三有机相进口6-1和酚钠水溶液出口6-3,塔顶设有脱酚萃取剂出口6-2,所述第三有机相进口6-1与所述第一有机相出口1-3和第二有机相出口5-3分别相连。

[0119] 所述萃取剂净化系统为萃取剂净化精馏塔7,如图8所示。所述萃取剂净化精馏塔7由精馏段构成,所述萃取剂净化精馏塔7用热源加热,塔顶部设有低沸点组分出口7-2,塔侧壁设有中等沸点组分出口7-3,低沸点组分包括从废水中萃取得到的低沸点油和酚,中等沸点组分包括酚萃取剂组分和从废水中萃取得到的酚,侧壁或底部设有第四有机相进口7-1,底部设有煤灰/焦油出口7-4,所述萃取剂净化精馏塔7的第四有机相进口7-1分别与所述脱酚萃取剂出口6-2和第一有机相出口1-3相连,所述中等沸点组分出口7-3与酚萃取剂进口5-2相连。

[0120] 所述煤灰/焦油萃取剂及煤化工废水分别通过第一有机相进口1-2和第一废水进口1-1进入萃取反应器1,在萃取反应器1中进行混合和重力分离,得到富煤灰富焦油萃取剂和脱煤灰脱焦油废水,富煤灰富焦油萃取剂通过第一有机相出口1-3排出,脱煤灰脱焦油废水通过第一废水出口1-5排出,所述富煤灰富焦油萃取剂一部分流入酚反萃系统,其余的流入萃取剂净化系统。

[0121] 所述脱煤灰脱焦油废水通过第二废水进口2-1进入脱酸精馏塔2,在塔内进行精

馏脱酸,得到酸性气体和脱酸废水,脱酸废水从第二废水出口 2-3 排出。

[0122] 所述脱酸废水经过热交换器 3 与脱氨废水进行热交换之后从第三废水进口 4-1 进入脱氨精馏塔 4,进行脱氨处理,得到浓氨气和脱氨废水,脱氨废水从第三废水出口 4-3 排出。

[0123] 所述脱氨废水及酚萃取剂分别通过第四废水进口 5-1 和酚萃取剂进口 5-2 进入酚油萃取塔 5,在酚油萃取塔 5 中进行萃取脱酚脱油,得到富酚富油萃取剂和脱酚脱油废水,所述脱酚脱油废水从第四废水出口 5-4 排出,所述富酚富油萃取剂从第二有机相出口 5-3 排出,一部分流入萃取脱煤灰脱焦油系统循环使用,其余的流入酚反萃系统。

[0124] 除了流入萃取脱煤灰脱焦油系统以外的富酚富油萃取剂与部分所述富煤灰富焦油萃取剂通过第三有机相进口 6-1 进入酚反萃取塔 6,并与氢氧化钠溶液混合接触,进行酚反萃处理,得到酚钠水溶液和脱酚萃取剂,所述脱酚萃取剂一部分流入萃取脱酚脱油系统,用作脱酚脱油处理的酚萃取剂循环使用,其余的流入萃取剂净化系统。

[0125] 除了流入萃取脱酚脱油系统以外的脱酚萃取剂与除了进行酚反萃处理以外的富煤灰富焦油萃取剂混合后通过第四有机相进口 7-1 进入萃取剂净化系统,进行萃取剂净化,净化后的萃取剂通过酚萃取剂进口 5-2 流入萃取脱酚脱油系统,用作酚萃取剂循环使用。

[0126] 实施例 1 :

[0127] 利用图 2 所示的脱除装置进行煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除。原料煤化工废水的组成见表 1,所述原料煤化工废水水质呈红褐色,pH 值为 8.9,水温为 62℃,BOD₅/COD_{Cr} 值为 0.22,流量 102 吨 / 小时。

[0128] 表 1 :原料煤化工废水性质表

[0129]

	苯酚	总酚	氨氮	COD _{Cr}	油	煤灰
[0130]						
浓度 (mg/L)	2022	6799	3600	31167	1521	998

[0131] 所述原料煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除过程为 :

[0132] 煤化工废水流经混合澄清槽之后进入萃取反应器 1 脱除煤灰、焦油、焦粉和少量酚,其中,煤灰 / 焦油萃取剂与煤化工废水的相比为 1:5,反应温度 50℃;经过萃取反应器 1 之后的废水通过脱酸精馏塔 2 进行脱酸处理,脱酸精馏塔 2 的塔顶温度为 50℃,塔釜温度为 100℃;向脱酸处理之后的废水中加入质量百分含量为 20%的氢氧化钠溶液后再流入脱氨精馏塔 4 进行脱氨处理;从脱氨精馏塔 4 排出的废水进入酚油萃取塔 5 进行萃取脱酚脱油,酚油萃取塔 5 中塔板数为 4 块,有机相和水相相比为 1:1,从酚油萃取塔 5 中流出的富酚富油萃取剂,其总体积的 20%流入萃取反应器 1 循环使用,剩余的富酚富油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中,酚反萃取塔 6 中所用碱液为氢氧化钠,质量百分含量为 26%;经酚反萃取塔 6 反萃后得到的酚钠水溶液排出进入酚钠储罐 9,得到的脱酚萃取剂约 80%流入酚油萃取塔 5 循环使用,其余的脱酚萃取剂与萃取反应器 1 排出的 30%的富灰富焦油萃取剂一起流入萃取剂净化精馏塔 7 进行萃取剂净化处理,其余的富煤灰富焦油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中进行酚反萃处理,萃取剂净化精馏塔 7 塔顶温度为 120℃,中间馏分温度为 105-120℃,

塔釜温度为 160℃,操作压力为 0.5atm,所述操作压力为绝对压力。

[0133] 其中,萃取剂的制备方法为:取 14g 异戊基二甲戊酯,4g 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯,5g 二(2-乙基己基)磷酸,2g 3-庚酮,0.3g 丙二醇丁醚,74.7g 煤油,40℃下混合均匀,冷却至室温即为本发明的萃取剂。

[0134] 分别对萃取反应器 1 的入口和出口废水、酚油萃取塔 5 出口水质进行随机取样分析,其分析结果见表 2 和表 3。

[0135] 表 2:萃取反应器水质信息表(随机取样)

[0136]

样品	一次取样 1			一次取样 2		
	入口水样 (mg/L)	出口水样 (mg/L)	去除率(%)	入口水样 (mg/L)	出口水样 (mg/L)	去除率 (%)
煤灰	971	18	98.15	926	25	97.30
油	1501	1022	31.91	1576	1046	33.63
总酚	6706	6125	8.60	6745	6146	8.88
苯酚	2013	1823	9.44	2035	1801	11.5

[0137] 表 3:酚油萃取塔出口水质信息表(随机取样)

[0138]

样品	二次取样 1			二次取样 2		
	出口水样 (mg/L)	总去除率 (%)	回收率 (%)	出口水样 (mg/L)	总去除率 (%)	回收率 (%)
煤灰	13	98.69	--	20	98	--
油	16	98.95	94.49	17	98.93	94.47
氨氮	10	99.72	--	12	99.67	--
总酚	356	94.76	94.1	320	95.29	94.2
苯酚	5	99.75	99.7	2	99.9	99.9
BOD ₅ /COD _{Cr}	0.286	--	--	0.29	--	--

[0139] 由表 2 与表 3 可知,所述脱除方法能有效脱除焦油,去除率大于 94%。

[0140] 经过所述煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置后,原料煤化工废水中总酚去除率达 94.76%,焦油去除率大于 98%,回收利用率大于 94%,氨氮去除率大于 99.2%,煤灰去除率大于 98.1%,BOD₅/COD_{Cr}比原料煤化工废水提高 30%。

[0141] 酚油萃取塔 5 出口排出的废水流入生化处理系统 8,此处生化处理系统 8 为常规系统,即由厌氧池、一级好氧池和二级好氧池组成的厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统,酚油萃取塔 5 出口排出的废水在厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统中的停留时间分别是:厌氧池 20 小时,一级好氧池 35 小时,二级好氧池 10 小时,二级好氧池出水 COD 为 160mg/L,可进入后续深度处理。

[0142] 实施例 2:

[0143] 利用图 2 所示的脱除装置脱除表 1 所述的原料煤化工废水中的煤灰和油氨酚,脱除过程为:

[0144] 原料煤化工废水流经混合澄清槽之后进入萃取反应器 1 脱除煤灰、焦油、焦粉和

少量酚,其中,煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的相比为 1:4,反应温度 40℃;经过萃取反应器 1 之后的废水通过脱酸精馏塔 2 进行脱酸处理,脱酸精馏塔 2 的塔顶温度为 60℃,塔釜温度为 110℃;向脱酸处理之后的废水中加入质量百分含量为 50%的氢氧化钠溶液后再流入脱氨精馏塔 4 进行脱氨处理;从脱氨精馏塔 4 排出的废水进入酚油萃取塔 5 进行萃取脱酚脱油,酚油萃取塔 5 中塔板数为 5 块,有机相和水相相比为 1:2,从酚油萃取塔 5 中流出的富酚富油萃取剂,其总体积的 25%流入萃取反应器 1 循环使用,剩余的富酚富油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中,酚反萃取塔 6 中所用碱液为氢氧化钠,其质量百分含量为 20%,经酚反萃取塔 6 反萃后得到的酚钠水溶液排出进入酚钠储罐 9,得到的脱酚萃取剂约 80%流入酚油萃取塔 5 循环使用,其余的脱酚萃取剂与萃取反应器 1 排出的 50%的富灰富焦油萃取剂一起流入萃取剂净化精馏塔 7 进行萃取剂净化处理,其余的富煤灰富焦油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中进行酚反萃处理,萃取剂净化精馏塔 7 的塔顶温度为 150℃,中间馏分温度为 105-120℃,塔釜温度为 180℃,操作压力为 0.8atm,所述操作压力为绝对压力。

[0145] 经过所述煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置后,原料煤化工废水中总酚去除率达 95.20%,油含量去除率大于 95%,回收利用率大于 94%,氨氮去除率 99.72%,煤灰去除率大于 98.5%, BOD_5/COD_{Cr} 比原料煤化工废水提高 32%。

[0146] 酚油萃取塔 5 出口排出的废水流入生化处理系统 8,此处生化处理系统 8 为常规系统,即由厌氧池、一级好氧池和二级好氧池组成的厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统,酚油萃取塔 5 出口排出的废水在厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统中的停留时间分别是:厌氧池 20 小时,一级好氧池 35 小时,二级好氧池 10 小时,二级好氧池出水 COD 为 140mg/L,可进入后续深度处理。

[0147] 实施例 3:

[0148] 利用图 2 所示的脱除装置脱除表 1 所述的原料煤化工废水中的煤灰和油氨酚,脱除过程为:

[0149] 原料煤化工废水流经混合澄清槽之后进入萃取反应器 1 脱除煤灰、焦油、焦粉和少量酚,其中,煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的相比为 1:4,反应温度 30℃;经过萃取反应器 1 之后的废水通过脱酸精馏塔 2 进行脱酸处理,脱酸精馏塔 2 的塔顶温度为 30℃,塔釜温度为 90℃;向脱酸处理之后的废水中加入质量百分含量为 30%的氢氧化钠溶液后再流入脱氨精馏塔 4 进行脱氨处理;从脱氨精馏塔 4 排出的废水进入酚油萃取塔 5 进行萃取脱酚脱油,酚油萃取塔 5 中塔板数为 3 块,有机相和水相相比为 1:2,从酚油萃取塔 5 中流出的富酚富油萃取剂,其总体积的 30%流入萃取反应器 1 循环使用,剩余的富酚富油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中,酚反萃取塔 6 中所用碱液为氢氧化钠,其质量百分含量为 30%,经酚反萃取塔 6 反萃后得到的酚钠水溶液排出进入酚钠储罐 9,得到的脱酚萃取剂约 80%流入酚油萃取塔 5 循环使用,其余的脱酚萃取剂与萃取反应器 1 排出的 25%的富煤灰富焦油萃取剂一起流入萃取剂净化精馏塔 7 进行萃取剂净化处理,其余的富煤灰富焦油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中进行酚反萃处理,萃取剂净化精馏塔 7 的塔顶温度为 160℃,中间馏分温度为 105-120℃,塔釜温度为 190℃,操作压力为 0.8atm,所述操作压力为绝对压力。

[0150] 经过煤化工废水中煤灰和油氨酚的脱除装置后,原料煤化工废水中总酚去除率达 96.10%,油含量去除率大于 95.4%,回收利用率大于 94.1%,氨氮去除率 99.5%,煤灰去除率大于 95.2%, BOD_5/COD_{Cr} 比原料煤化工废水提高 30%。

[0151] 酚油萃取塔 5 出口排出的废水进入生化处理系统 8, 此处生化处理系统 8 为常规系统, 即由厌氧池、一级好氧池和二级好氧池组成的厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统, 酚油萃取塔 5 出口排出的废水在厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统中的停留时间分别是: 厌氧池 20 小时, 一级好氧池 35 小时, 二级好氧池 10 小时, 二级好氧池出水 COD 为 160mg/L, 可进入后续深度处理。

[0152] 实施例 4:

[0153] 利用图 2 所示的脱除装置脱除表 1 所述的原料煤化工废水中的煤灰和油氨酚, 脱除过程为:

[0154] 原料煤化工废水流经混合澄清槽之后进入萃取反应器 1 脱除焦油、焦粉和少量酚, 其中, 煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的相比为 1:10, 萃取温度为 60℃; 经过萃取反应器 1 之后的废水通过脱酸精馏塔 2 进行脱酸处理, 脱酸精馏塔 2 的塔顶温度为 60℃, 塔釜温度为 110℃; 向脱酸处理之后的废水中加入质量百分含量为 50% 的氢氧化钠溶液后再流入脱氨精馏塔 4 进行脱氨处理; 从脱氨精馏塔 4 排出的废水进入酚油萃取塔 5 进行萃取脱酚脱油, 酚油萃取塔 5 中塔板数为 8 块, 有机相和水相相比为 3:2, 从酚油萃取塔 5 中流出的富酚富油萃取剂, 其总体积的 15% 流入萃取反应器 1 循环使用, 剩余的富酚富油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中; 酚反萃取塔 6 中所用碱液为氢氧化钠, 其质量百分含量为 50%, 经酚反萃取塔 6 反萃后得到的酚钠水溶液排出进入酚钠储罐 9, 得到的脱酚萃取剂约 60% 流入酚油萃取塔 5 循环使用, 其余的脱酚萃取剂与萃取反应器 1 排出的 20% 的富灰富焦油萃取剂一起流入萃取剂净化精馏塔 7 进行萃取剂净化处理, 其余的富煤灰富焦油萃取剂流入酚反萃取塔 6 中进行酚反萃处理, 萃取剂净化精馏塔 7 的塔顶温度为 60℃, 中间馏分温度为 105-120℃, 塔釜温度为 120℃, 操作压力为 0.1atm, 所述操作压力为绝对压力。

[0155] 经过煤化工废水中油氨酚的脱除装置后, 原料煤化工废水中总酚去除率达 96.30%, 油含量去除率大于 96.4%, 回收利用率大于 94.5%, 氨氮去除率 99.3%, 煤灰去除率大于 98.0%, BOD_5/COD_{Cr} 比原料煤化工废水提高 32%。

[0156] 酚油萃取塔 5 出口排出的废水进入生化处理系统 8, 此处生化处理系统 8 为常规系统, 即由厌氧池、一级好氧池和二级好氧池组成的厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统, 酚油萃取塔 5 出口排出的废水在厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统中的停留时间分别是: 厌氧池 20 小时, 一级好氧池 35 小时, 二级好氧池 10 小时, 二级好氧池出水 COD 为 150mg/L, 可进入后续深度处理。

[0157] 实施例 5:

[0158] 利用图 2 所示的脱除装置脱除表 1 所述的原料煤化工废水中的煤灰和油氨酚, 脱除过程为:

[0159] 原料煤化工废水流经混合澄清槽之后进入萃取反应器 1 脱除煤灰、焦油、焦粉和少量酚, 其中, 煤灰/焦油萃取剂与煤化工废水的相比为 3:5, 反应温度 50℃; 经过萃取反应器 1 之后的废水通过脱酸精馏塔 2 进行脱酸处理, 脱酸精馏塔 2 的塔顶温度为 40℃, 塔釜温度为 110℃; 向脱酸处理之后的废水中加入质量百分含量为 40% 的氢氧化钠溶液后再流入脱氨精馏塔 4 进行脱氨处理; 从脱氨精馏塔 4 排出的废水进入酚油萃取塔 5 进行萃取脱酚脱油, 酚油萃取塔 5 中塔板数为 6 块, 有机相和水相相比为 4:5, 从酚油萃取塔 5 中流出的富酚富油萃取剂, 其总体积的 5% 流入萃取反应器 1 循环使用, 剩余的富酚富油萃取剂流入

酚反萃取塔 6 中,酚反萃取塔 6 中所用碱液为氢氧化钠,其质量百分含量为 45%,经酚反萃取塔 6 反萃后得到的酚钠水溶液排出进入酚钠储罐 9,得到的脱酚萃取剂全部流入酚油萃取塔 5 循环使用;萃取反应器 1 排出的所有的富灰富焦油萃取剂进行净化处理,萃取剂净化精馏塔 7 的塔顶温度为 150℃,中间馏分温度为 105-120℃,塔釜温度为 200℃,操作压力为 1.0atm,所述操作压力为绝对压力。

[0160] 经过煤化工废水中油氨酚的脱除装置后,原料煤化工废水中总酚去除率达 95.10%,油含量去除率大于 94.4%,回收利用率大于 94.1%,氨氮去除率 99.1%,煤灰去除率大于 96.5%, BOD_5/COD_{Cr} 比原料煤化工废水提高 31%。

[0161] 酚油萃取塔 5 出口排出的废水进入生化处理系统 8,此处生化处理系统 8 为常规系统,即由厌氧池、一级好氧池和二级好氧池组成的厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统,酚油萃取塔 5 出口排出的废水在厌氧-一级好氧-二级好氧处理系统中的停留时间分别是:厌氧池 20 小时,一级好氧池 35 小时,二级好氧池 10 小时,二级好氧池出水 COD 为 150mg/L,可进入后续深度处理。

[0162] 综上所述,本发明公布的一种煤化工废水中煤灰和油氨酚深度脱除系统与方法,煤化工废水经处理总酚去除率大于 94%,焦油去除率大于 93%,氨氮去除率大于 99%,煤灰去除率大于 95%。

[0163] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

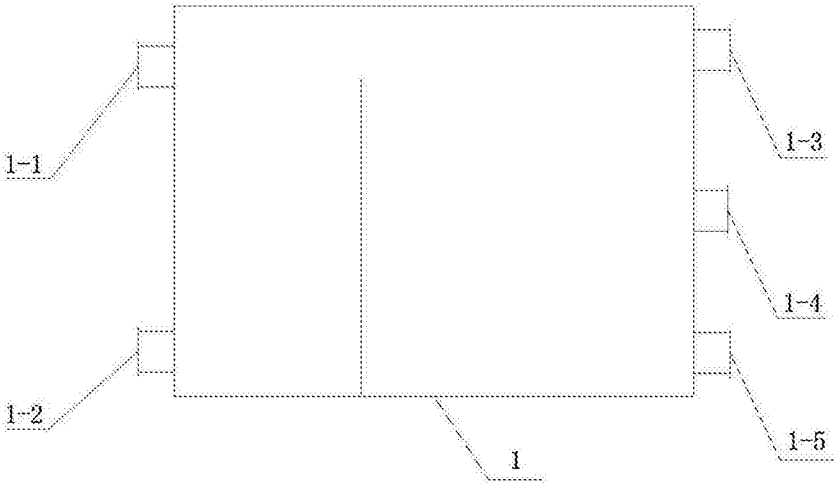


图 3

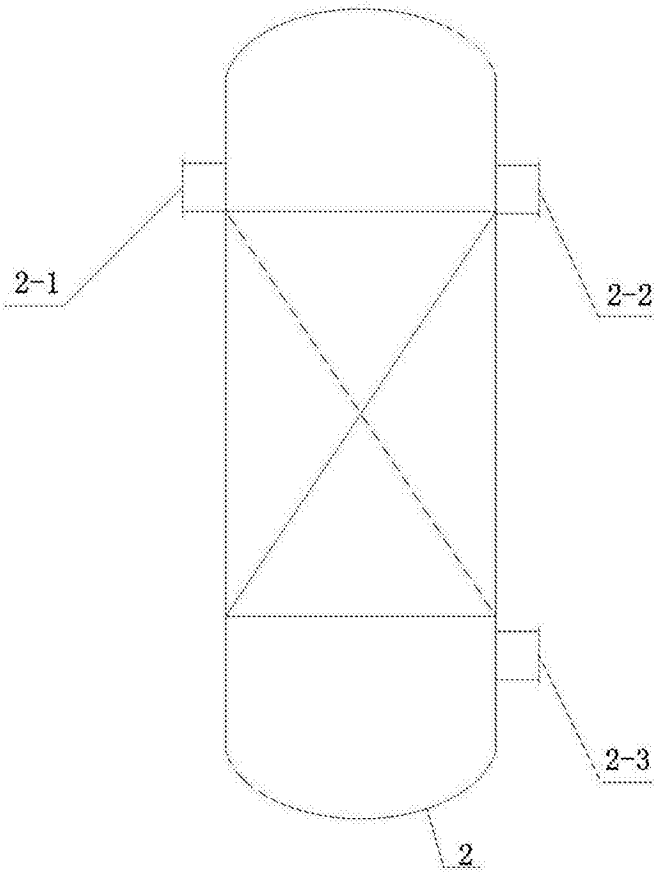


图 4

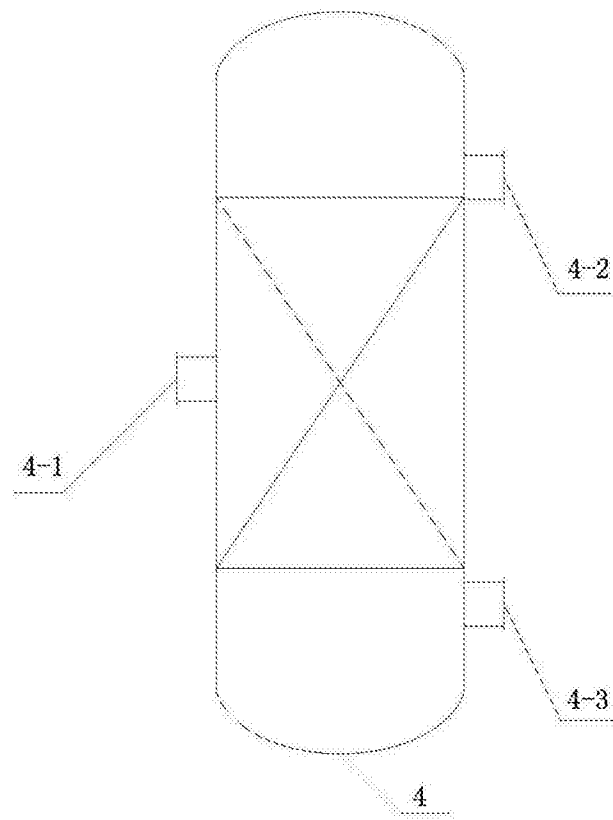


图 5

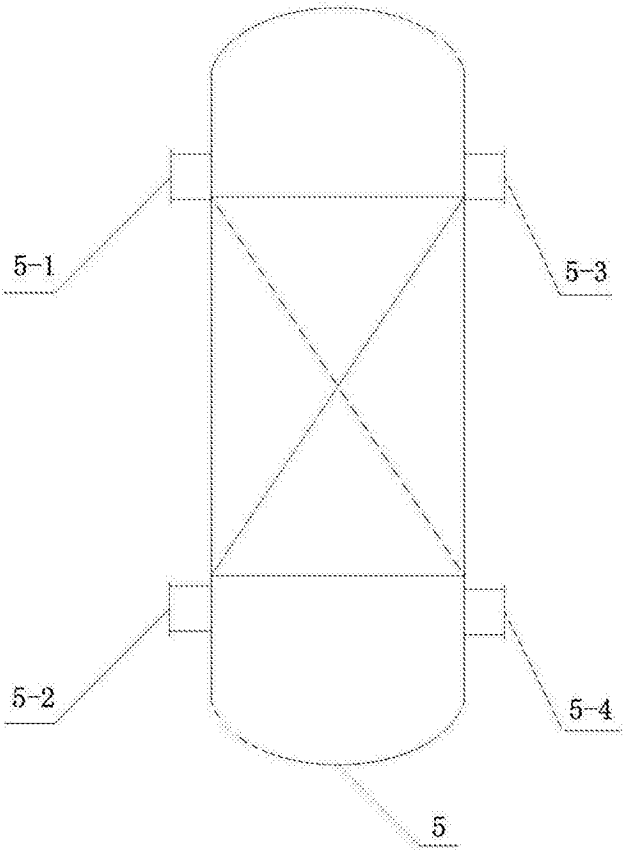


图 6

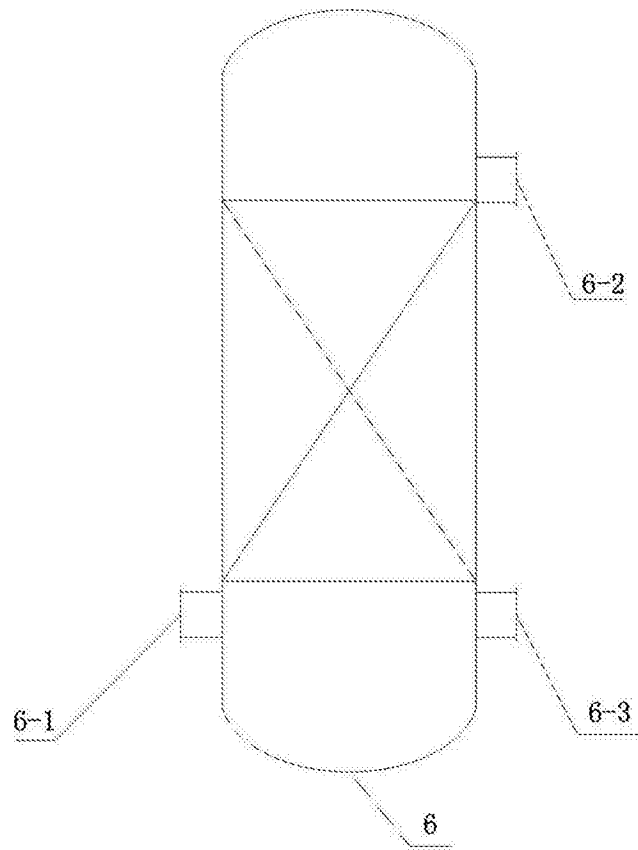


图 7

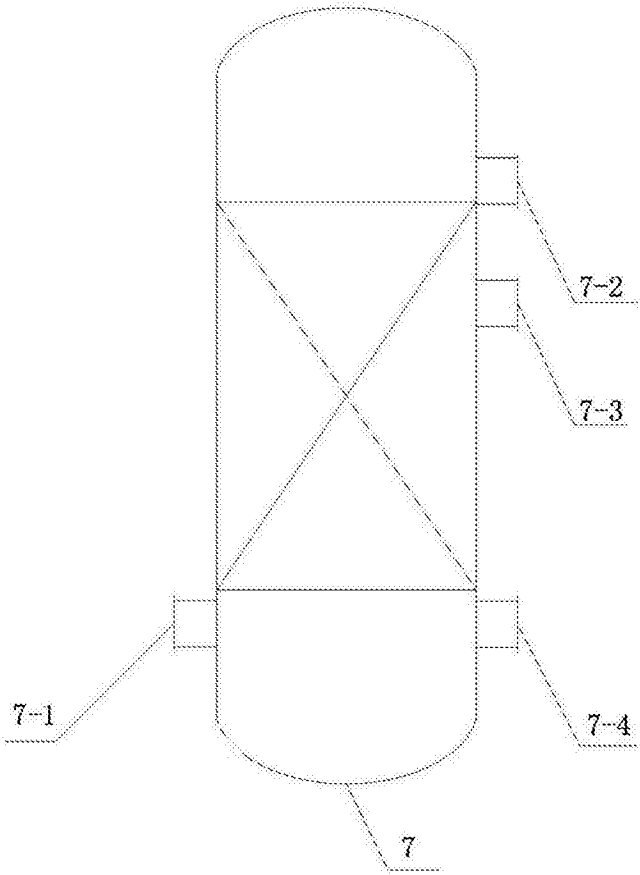


图 8