

环保与三废利用

炼厂净化水挥发酚成因及处理

陈保华, 胡于中, 陶文杰

(中国石化广西石化公司, 广西 钦州 535008)

摘 要: 炼厂净化水中挥发酚对污水处理场的运行造成冲击。分析了渣油催化裂化反应过程中挥发酚的生成机理, 总结了常减压装置电脱盐对含酚净化水的处理效果, 介绍了国内外含酚废水预处理工艺的进展。

关键词: 挥发酚; 成因; 处理

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2013)04-0048-03

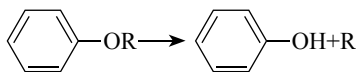
酚类化合物在水污染中的严重性主要在于它对水生生命的极高毒性和难以生物降解, 对一切生物个体具有毒害作用, 其中毒性以苯酚为最大。通常炼厂含酚废水中又以苯酚和甲酚的含量最高。目前环境监测常以苯酚和甲酚等挥发性酚作为污染指标。炼厂净化水中的挥发酚对后续生化处理单元冲击严重, 影响污水处理场的正常运行。

炼厂净化水中挥发酚主要来源于重油加工装置, 挥发酚含量占全厂酚含量的 70%~80%, 而且其排放浓度随着加工原料的变化而变化。渣油催化裂化酸性水经蒸汽汽提处理后, 虽然脱除了大部分硫、氮化合物, 但挥发酚却难以脱除。

1 挥发酚生成的机理

油品中的酚可以通过以下途径产生: 一是油品中具有 $-H$ 的芳烃通过过氧化作用而产生^[1], 目前工业生产苯酚主要就是通过这种方法; 二是可以通过烷基芳基醚键的裂解而产生^[2], 以苯基芳基醚为模型化合物, 在 600 进行裂解实验, 酚的产率为 30%~45%(对醚)。

在渣油催化裂化原料中, 含有较多烷基芳基醚键的化合物的结构单元。这类醚键结构单元在催化裂化条件下可以裂解生成酚。特别是以渣油为原料的催化裂化反应得到的产品中含有较多的挥发酚。其反应方程式如下:



实际上, 酚类化合物在催化裂化油品中含量极高, 它的存在对油品的安定性有不利的影响。通过对催化汽油和催化柴油的酚类化合物进行分离分

析^[3], 发现催化汽油中酚类化合物占 0.1% 左右, 主要为苯酚及其衍生物, 其中 C_1 、 C_2 苯酚占 90% 左右; 催化柴油中的酚类化合物占 0.2%~0.5%, 主要为烷基苯酚和烷基萘酚。

由此可见, 渣油催化裂化在反应过程中通过烷基芳基醚的裂解反应, 会生成挥发酚。催化裂化酸性水中的挥发酚主要是指苯酚和甲酚。

在实际生产运行过程中, 可以发现加工原油环烷基比例越高, 特性因素越低, 渣油催化裂化酸性水中的挥发酚含量也就越高。加工原油环烷基比例与催化裂化酸性水挥发酚的关系见图 1。

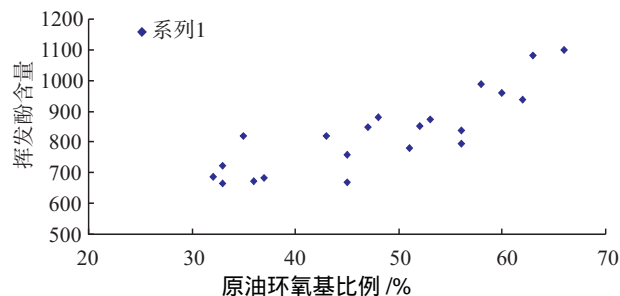


图 1 催化裂化酸性水与加工原油性质关系图

由图 1 分析可见, 随着加工原油中环烷基原油的增加, 催化裂化原料中芳烃含量增高, 催化裂化酸性水中挥发酚含量也呈现增长趋势。

2 电脱盐对含酚净化水的处理效果

实验室条件下, 在 95 的恒温箱中, 取非加氢净化水样与原油以不同体积比混合, 振荡 20min, 静置分层, 水中酚的含量不再发生变化, 两相间达到平衡, 单位时间内酚从净化水向原油扩散的分子数等于它从原油向汽提水扩散的分子数, 取下萃余液 -

水相测定其挥发酚浓度。实验结果如表 1 所示。

表 1 萃余液 - 水相中挥发酚的浓度

原油 汽提水 (体积比)	萃余液酚含量 /mg · L ⁻¹	去除率 /%
0 1	493.42	0
1 1	155.92	68.40
2 1	69.57	85.90
3 1	33.85	93.14
4 1	22.89	95.36
5 1	乳化	0

从表 1 可以看出,原油对汽提水中的挥发酚具有良好的汽提效果,萃余相中挥发酚含量显著降低。当原油与净化水含量的体积比为 5 : 1 时出现乳化现象,这是由实验条件造成的。

在实际生产过程中,将非加氢净化水用作常减压装置高速电脱盐注水。电脱盐电场置于 19kV 档位,原油加工量为 1150t · h⁻¹,电脱盐注水量为 35t · h⁻¹。分别测定注入净化水和外排含盐污水的挥发酚含量,测定数据如表 2 所示。

表 2 净化水和外排含盐污水中的挥发酚含量

样品序号	净化水中挥发酚 /mg · L ⁻¹	含盐污水中挥发酚 /mg · L ⁻¹	去除率 /%
1	420.67	3.29	99.22
2	492.23	4.03	99.18
3	389.17	12.83	96.70
4	342.76	6.57	98.08
5	488.4	6.23	98.72
6	469.31	16.35	96.52
平均	433.93	8.22	98.1

从表 2 中可以看出,当原油与净化水比例为 38 : 1 (体积比),将净化水回用于电脱盐,将有 98% 的挥发酚萃取下来,进一步作为二次加工的原料,在二次加工过程中被氧化成有利于油品安定性的物质。而萃取后的含盐污水挥发酚含量降至污水处理场容许的范围,避免造成生化处理单元的挥发酚负荷冲击,为污水处理场的稳定运行提供了可靠保障。

3 含酚污水预处理的措施

由于净化水量较大,而常减压电脱盐回注量相对较小,只占净化水的 30% 左右,因此还有大部分净化水需要直接排放至污水处理场。为控制污水处理场的挥发酚含量不超标,还需要采取催化裂化酸性水预处理以降低挥发酚含量。

3.1 含酚废水的处理方法

含酚污水处理办法主要分为物理方法、化学方

法、生化方法。物理法包括萃取法、吸附法、精馏法、盐析法、超声波降解法、离子交换法等;化学方法包括化学氧化法、湿式空气氧化法、超临界氧化法、缩聚法、焚烧法、催化氧化法以及光催化氧化法;生化法有活性污泥法、生物膜法、流化床法、接触氧化法、厌氧法等。目前应用较多的是吸附法、萃取法、生化法。这些方法处理效果已经相当理想,设备简单、操作方便,但这些方法还存在着不足。

3.1.1 吸附法

吸附法主要利用吸附剂本身具有较高的吸附比和大量的微孔结构,对废水中的苯酚进行选择性的吸附以达到脱除苯酚的目的,吸附剂再生处理后可重复使用。目前,工业上使用的吸附剂主要包括活性炭和专业性的吸附树脂。吸附法处理含酚废水优点在于操作方便、能耗低,比较适合于含酚量较低的废水,缺点是设备一次性投资较大,含酚量高的废水吸附剂再生频繁。

3.1.2 萃取法

萃取法主要是利用不溶于水的有机溶剂与含酚废水充分混合,将废水中的苯酚从水相转移到有机相,达到从废水中分离苯酚的目的。常用的有机溶剂有烃类、酯类、酮类和醚类。

萃取法处理含酚废水优点在于过程简单,萃取剂经过再生可重复使用,对于含酚较高的废水,使用该方法可以产生一定的经济效益,缺点在于能耗高,萃取剂容易残留在废水中,影响后续的处理过程。

3.1.3 生化法

生化法处理含酚废水的原理是:在生化池投加定向驯化获得的细菌,在有氧和无氧的条件下,使酚污染物作为好氧菌或厌氧菌的营养基质而被氧化分解,达到降低废水中酚污染物的目的。目前,生化法是公认的处理低浓度含酚废水的有效方法,其处理工艺成熟,运行成本低。但是生化法对废水中挥发酚含量要求严格,挥发酚含量偏高会造成细菌中毒,活性被抑制,导致菌群崩溃。

3.2 催化柴油萃取法工艺

综上所述,目前处理含酚废水的各种工艺都存在一定的局限性。结合炼油行业的优势,因地制宜,张洪林、蒋林时等人^[4]采用焦化柴油作为萃取剂,对催化裂化污水中的挥发酚进行预处理。其流程见图 2。

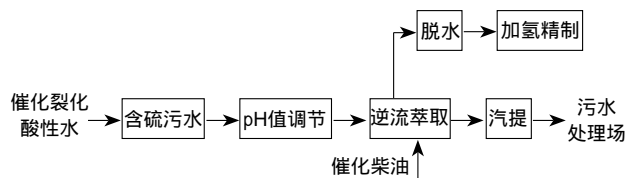


图2 污水中酚的预处理流程

在实验室条件下,在 pH=9.4、40 的恒温箱中,取催化裂化酸性水样与催化柴油以不同体积比混合,振荡 20min,静置分层,取下萃余液测定其挥发酚浓度,油水比对酚的萃取效果见图 3。

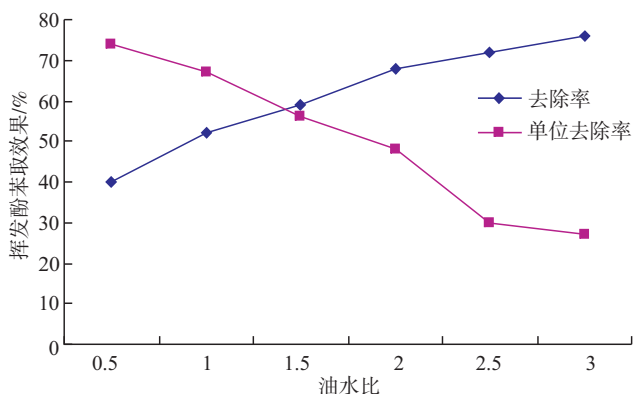


图3 油水比对挥发酚萃取效果的影响

从图 3 可以看出,水中残余挥发酚的浓度随油水比的增加而减少,去除率随油水比的增加而增加。但油中挥发酚及单位用油量的去除率皆随油水比的增加而降低,说明一味增加萃取剂会造成萃取剂利用率的降低。

萃取后的催化柴油挥发酚含量略有增加外,其他组分变化不大,可继续进入后续的加氢精制工

序,不影响柴油质量。萃取后的污水除挥发酚含量大幅降低外,COD 含量也有较大降低,其他有关成分变化不大,不影响继续进入后续的汽提工艺。

4 结论

(1) 渣油催化裂化在反应过程中通过烷基芳基醚的裂解反应会生成挥发酚,导致催化裂化分馏塔顶酸性水中含有较高含量的酚类物质。

(2) 常减压高速电脱盐装置通过原油的萃取作用对于净化水中的挥发酚有较好的脱除效果。

(3) 为控制污水场总入口的酚类物质含量,避免对污水场生化池运行造成冲击,建议采取萃取的工艺对催化裂化酸性水进行预处理,萃取剂采用催化柴油,可以有效解决挥发酚对污水处理场冲击的问题。

参考文献:

- [1] Schulz, William D. The role of phenols in turbine engine deposit formation [J]. Preprints Div Petro Chem., 1994, 39(2):30-36.
- [2] Siskin M, Agzel T. Pyrolysis studies on the structure of ethers and phenols in coal [J]. Fuel, 1983(62):1321-1326.
- [3] 姜文选, 马学良, 闫光绪. 催化裂化汽提净化水回用于电脱盐的可行性研究 [J]. 辽宁城乡环境科技, 2000 (5): 22-23.
- [4] 张洪林, 蒋林时, 李春富, 姚力力. 高芳烃原料催化裂化废水脱酚预处理研究 [J]. 水处理技术, 2001, 27(3): 174-177.

Formation and Treatment Technology of Volatile Phenolic in Refinery Purifying Water

CHEN Bao-hua, HU Yu-zhong, TAO Wen-jie

(Guangxi Petrochemical Company, CNPC, Qinzhou 535008, China)

Abstract: Volatile phenol of refinery purifying water was impacted on the operation of wastewater plant. The formation for phenolic mixtures in RFCC reaction was analyzed, the extraction performance of crude for phenol in purifying water was studied, the different treatment technology for phenol-containing waste water was introduced.

Key words: purifying water; volatile phenol; formation; treatment technology