MIBK 萃取法处理工业酚醛树脂高浓度苯酚废水

连云港沃利工程技术有限公司上海分公司,上海 201199

上海某化工企业在酚醛树脂生产过程中产生了大量废水,若直接排入废水站处理,一方面造成大量苯酚浪费,另外一 墒 方面废水处理站对于高苯酚含量的废水无法处理。因此,根据该企业的废水特性,设计采用甲基异丁酮(MIBK)萃取

法对酚醛废水进行萃取,不仅了回收废水中的苯酚,废水经过处理后苯酚含量小于100ppm,水质满足了废水站的接

收要求。

酚醛废水; 萃取法; 苯酚; 甲基异丁基酮

O658.2 文献标识码: A 文章编码: 2023010020

Treatment of Industrial Phenolic Resin Wastewater by MIBK Extraction

Huang Wenbo

Shanghai Branch of Lianyungang Wally Engineering Technology Co., LTD., Shanghai 201199, China

Abstract: A chemical company in Shanghai produced a large amount of wastewater in the process of

phenolic resin production. If it was directly discharged into the wastewater station for treatment, on the one hand, a large amount of phenol will be wasted, and on the other hand, the wastewater treatment station cannot treat the wastewater with high phenol content. Therefore, according to the characteristics of the wastewater of this enterprise, the extraction method of methyl isobutyl ketone (MIBK) was designed to extract the phenolic wastewater, which not only recovers the phenol in the wastewater, but also makes the phenol content of the wastewater after treatment less than 100ppm,

and the water quality met the reception requirements of the wastewater station.

Key words: phenolic wastewater; extraction method; phenol; methyl isobutyl ketone

酚醛固体树脂为无色或黄褐色透明、块状物质, 易溶于醇、 丙酮等有机溶剂,不溶于水,在高温下,具有良好的稳定性,对 弱酸、弱碱等溶液性质稳定。酚醛树脂具有良好的耐酸、耐热和 力学性能, 酚醛固体树脂作为工业上不可缺少的材料, 在摩擦材 料、铸造行业、绝热绝缘材料、砂轮片制造、涂料行业、轮胎、 防腐等行业具有非常广泛的用途。近年来我国酚醛树脂产能与产 量逐年增长,这样会导致酚醛树脂生产企业也会产生更多的苯酚 废水 [1]。工业酚醛树脂生产时通常苯酚过量, 所以废水中通常含 有高浓度的苯酚。未经过处理的酚类物质难降解,并且毒性大, 对人体、农作物、水体和水生物都具有毒害作用。废水若不经过 处理直接排放不仅造成对自然环境带来严重污染和不可估量的损 失,而且会造成苯酚原料的浪费。

酚醛树脂废水的处理方法综合起来主要包括生物法、萃取分 离法、汽提法、离子交换法、化学还原法、化学混凝法、吸附 法、盐析法、膜处理法、化学氧化法等 [2]。萃取分离法是化工上分 离液体混合物的常用方法,它是利用一种溶质组分在两个互不相 溶的液相中溶解度和分配性不同, 使溶质从一种溶剂内转移到另 外一种溶剂中,从而达到分离和提纯的目的。在高浓度的酚醛废 水处理方面, 萃取更加具有优势, 能有效降低废水中苯酚含量, 实现苯酚的回收, 送回到上游反应器循环使用。此外, 萃取法还 具有操作简便、设备要求低、便于实现自动化控制、对装置负荷 的变化适应性更强等优点。

一、废水来源及水质

酚醛固体树脂主要的原料为甲醛和苯酚,反应原理为:

$$n \mapsto + n \mapsto 0 \mapsto OH_{2} \mapsto OH_{2$$

反应合格后,对反应器抽真空,在真空下,反应器里残留的 水分和未完全反应的苯酚会以蒸汽的形式从反应器里面出来,经 过顶部冷凝器冷凝并收集。由于反应过程中苯酚过量, 甲醛基本 反应完全, 所以废水中包括大量未反应的苯酚和少量的甲醛, 废 水水量约7000吨/年。其水质见表1。

表1 酚醛废水水质

| 组分 | 含量 (wt%) |
|----|----------|
| 苯酚 | 5.00 |
| 甲醛 | 0.15 |
| 水 | 94.85 |
| 总计 | 100.00 |

二、MIBK 萃取法工艺

(一) 萃取剂的选择

在萃取分离法中, 萃取剂的选择是分离的关键, 它对于萃

164 | ART AND DESIGN

艺术与设计23年1期-3.13.indd 164 2023/10/10 12:35:13 (1)对被萃取物的萃取容量大,疏水性强; (2)萃取剂应具有较好的选择性; (3)具有良好的化学稳定性,腐蚀性小,不易分解

取产品的质量有重要的影响。萃取剂的选择应满足如下几点:

聚合; (4) 无毒或毒性小,挥发性小,操作安全性高以防萃取事故的发生; (5) 经济性好,原料来源丰富,价格低廉。(6) 具备良好的物理性质,与原溶剂有较大的密度差,与被萃取物的有较大的沸点差,粘度低。(7) 良好的反萃取性。

在苯酚废水萃取技术方面可以查阅到很多关于甲基异丁基酮 (MIBK)、磷酸三异戊酯、苯、取代乙酰胺 $N_{50\equiv}$ 、异丙醚、4-甲基 -2-戊酮、磷酸三甲酚和碳酸二甲酯等有机溶剂对苯酚的萃取性能的文献。在以上的萃取剂中甲基异丁基酮 (MIBK) 是常用的萃取剂,其性质如表 2 所示。

表2 甲基异丁基酮的物理化学性质及对酚的分配系数

| 溶剂 | 甲基异丁基酮 |
|-------------|--------|
| 分子量 | 100.2 |
| 沸点 / ℃ | 116.5 |
| 密度 /kg・m³ | 800.0 |
| 20℃蒸汽压 /Kpa | 2.1 |
| 与水共沸点 /℃ | 88.0 |
| 水溶性 | 微溶于水 |
| 对苯酚的分配系数 | 70~100 |
| 对间苯二酚的分配系数 | 17.9 |
| 对间苯三酚的分配系数 | 5.0 |

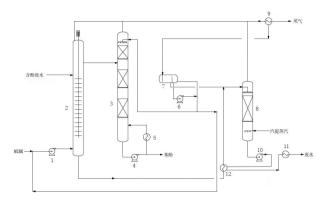
从以上数据可以看出,甲基异丁基酮对苯酚的分配系数达到70~100,具有较好的萃取效果,而对间苯二酚和间苯三酚分配效果明显降低,该企业的废水中主要成分是苯酚,所以使用甲基异丁基酮可以达到较好的分离效果。此外,甲基异丁基酮与水的共沸点是88℃,萃取操作时可在低于共沸点温度下进行,有着较宽的萃取操作温度。综上可以看出,甲基异丁基酮可以作为首选的萃取剂。

(二) MIBK 萃取法工艺路线

由图1可见,该系统主要由萃取塔系统、精馏塔系统和汽提塔 系统组成。

酚醛树脂产生的含酚废水被输送到萃取塔,废水从萃取塔的顶部进入。萃取剂甲基异丁基酮通过泵输送到萃取塔,从底部进入。由于废水和甲基异丁基酮密度不同,废水密度较大,从塔顶向塔底流动,甲基异丁基酮密度相对较小,向塔顶流动,溶剂和含酚废水在萃取塔内进行对流传质。甲基异丁基酮被塔内搅拌器转动的转子分散成细小颗粒,从而极大地增加了传质面积,苯酚在萃取塔内被甲基异丁基酮不断的萃取出来。富含苯酚的萃取相从萃取塔顶部溢流输送到精馏塔,脱除了苯酚的萃余相从塔金采出,并被输送到汽提塔。

精馏塔的作用是回收萃取剂,并同时获得苯酚产品。蒸馏塔精馏段装有一段高效规整填料,提馏段为两段高效规整填料。回



> 图 1 甲基异丁基酮萃取流程简图

1- 溶剂泵 2- 萃取塔 3- 精馏塔 4- 苯酚产品输送泵 5- 再沸器 6- 回流泵 7- 回流 罐 8- 汽提塔 9- 冷却器 10- 废水输送泵 11- 废水冷却器 12- 进料加热器

收的甲基异丁基酮从精馏塔的顶部采出,经过回流罐将水和甲基 异丁基酮分离出来,水通过重力流入汽提塔内脱除甲基异丁基 酮。精馏塔塔釜采出苯酚产品,回收的苯酚产品作为原料被输送 到酚醛树脂生产的上游工段。

汽提塔用于脱除萃余相中溶解的甲基异丁基酮, 塔内安装有高效规整填料。进料从汽提塔的顶部进入, 汽提蒸汽从塔的底部进入。经过汽提处理后的废水从塔釜采出并与汽提塔的进料换热, 冷却后送到污水处理站进行处理。

来自萃取塔系统、精馏塔系统和汽提塔系统的尾气经换热器 冷却,回收其中夹带的液滴,冷却后送去装置内的尾气处理系统 进一步处理。

甲基异丁基酮萃取装置的关键设备是萃取塔,萃取塔的性能决定了萃取装置的效率。萃取塔具有特殊的内部结构,特点如下^[3]:

- (1)萃取塔的内部被固定的隔板分割成独立腔室,在每个独立的腔室内均设置搅拌桨,甲基异丁基酮被塔内搅拌桨转动的转子分散成细小颗粒,从而极大地增加了萃取的传质面积,保证萃取塔能够高效率运行。
- (2)由于每个腔室内独立的搅拌桨,并且不断转动,使得其内部的液体也在不断循环,从而增加了甲基异丁基酮在萃取塔内的停留时间,为甲基异丁基酮和废水在萃取塔内进行对流传质提供了足够的接触时间。
- (3)萃取塔内搅拌浆的转速可调。酚醛树脂的生产工艺是间歇的操作过程,废水流量并不是一个恒定的数值,这样会导致萃取装置负荷的变化,搅拌桨的转速可调,使其能够更好地适应装置负荷的变化。
 - (4) 纯逆流传质, 高效, 溶剂比低。

三、废水和苯酚规格

对于该装置主要的产品有苯酚和废水,其中苯酚流量约为 43kg/h,回收的苯酚被送回到反应器重新参与反应,避免了苯酚的浪费;废水流量约为 856kg/h,经过 MIBK 萃取后,废水中的有机物含量明显下降,满足废水处理站的接收标准,被送到厂区的废水处理站进一步处理。苯酚和废水规格分别见表 3 和表 4。

2023.1 **| 165**

工业设计 | INDUSTRIAL DESIGN

表3 苯酚产品规格

| 组分 | 含量 | |
|------|------------------------|--|
| 苯酚 | ≥99% wt(其他低聚物等效苯酚含量考虑) | |
| MIBK | ≤ 200ppm | |

表4 废水规格

| 组分 | 含量 |
|------|---------|
| 苯酚 | ≤100ppm |
| MIBK | ≤100ppm |

四、能耗和物耗

萃取装置主要的公用工程消耗包括循环水、冷冻水、蒸汽、 导热油、氮气、仪表空气、工厂风及电。其消耗量见表5。

表5 公用工程消耗量

| -1,14-1-1141-0-1 | | | |
|------------------|------------|------------------|--|
| 项目 | 消耗量 (kg/h) | 用途 | |
| 循环水 | 11283 | 冷却器、泵机封和萃取塔搅拌器机封 | |
| 冷冻水 | 500 | 尾气冷凝器 | |
| 蒸汽 (4.5Barg) | 43.3 | 汽提塔汽提 | |
| 导热油 | 2316 | 精馏塔再沸器 | |

| 项目 | 消耗量 (kg/h) | 用途 |
|------|------------|--------------|
| 氮气 | 5 | 系统控压、停车时系统保护 |
| 仪表空气 | 20 | 仪表 |
| 电 | 8.1(kw) | 泵、萃取塔搅拌器 |
| 工厂空气 | 50 | 溶剂卸料泵 |

MIBK 萃取法属于物理萃取,萃取剂 MIBK 在系统内不断循环,溶剂几乎无损耗,只在尾气和废水有少量损失,定期监测溶剂罐的液位,需要补充溶剂时,通过溶剂卸料泵加入溶剂罐中。

五、结果与讨论

酚醛废水的治理是该企业废水处理中的一项主要任务,它既可以消除污染、降低危害,同时又可以实现废物的回收,减少了经济损失。结合该企业酚醛废水的特性,选择 MIBK 萃取法对其进行处理是有效可行的。通过 MIBK 萃取装置每年可回收的苯酚约341吨,经济效益显著。MIBK 萃取装置投资较低,流程简单,操作稳定,效果理想。苯酚回收率较高,萃取剂在系统内循环使用,物耗极低。

参考文献:

[1] 刘佳琦. 含酚废水处理技术研究 [J]. 环境科学与管理, 2018, 43(9): 115-118.

[2] 杨鹏飞,李瑞深,高艳芳等. 工业含酚废水离心萃取脱酚工艺研究[J]. 工业用水与废水,2018,49(1):28-31.

[3] 陈劲;祁常伟;王修涛,等. 一种含苯酚废水处理系统. CN202121438564.5[P].2021-06-28.

166 | ART AND DESIGN

艺术与设计23年1期-3.13.indd 166 2023/10/10 12:35:14