

重油萃取炭黑水悬浮物

吴 玉 通

(化工与生化工程系)

摘 要

本文介绍用重油萃取法回收炭黑的生产性试验情况,并实现了工业化生产.文中对工艺流程、主要设备和工艺条件加以探讨.

一、前 言

在重油部分氧化制合成氨原料气的工艺生产过程中,伴有3%左右的炭黑生成.这些炭黑的颗粒极微细,又不易被水所润湿,除了会增加原料气净化的困难和影响生产操作外,并在净化系统中产生大量的炭黑污水.这样,既造成国家资源的浪费,并且严重的影响环境卫生,污染江河,危害人体健康.因此,炭黑及其污水的处理就成为重油制气能否迅速发展的关键问题.

炭黑虽然不易溶于水,但却具有较大的亲油性,藉此便可将含炭黑的污水,直接用轻油或重油来萃取,使水中的炭黑转入油相中,并利用油水的重度差在分离器中使油炭物与水分离澄清.含炭黑重油能保持较高的流动性,可直接送油气化循环作制气原料或作为锅炉的燃料,澄清的净化水循环回净化系统洗涤煤气或排入江河,达到自身循环.也就是说,重油先作洗涤萃取介质,再作制气原料,把气化、净化和污水处理过程在内部联结起来,从而使流程简化、设备紧凑、操作也较简便.

我们对广州氮肥厂年产 6×10^4 t 重油气化合成氨系统的炭黑污水(每小时处理炭黑污水量为20 t 及10 t 两种规模)系统进行以重油文丘里萃取工艺的生产试验.经几年的实践,积累了一定的经验,取得了不少数据.在设备结构、工艺流程安排等方面也作了必要的改进,使连续性生产操作稳定,系统的煤气及排放水中的炭黑含量均达到设计指标,实现了工业化生产.

二、生产实验工艺流程及主要设备

1. 工艺流程

由重油气化文氏管分离器排出的 120°C 166.7Pa 含炭黑约9 g/l 的炭黑污水,经炭黑污水

本文1987年10月21日收到.

冷却器冷却至90℃后，进入容积为15m³的常压中间贮槽，再用泵加压至 58.8Pa 进入文丘里萃取管。重油贮槽中的重油经泵加压至117.6Pa后进入重油加热器加热至85℃后，按油/炭比为 8—10的重油量进入文丘里萃取管与炭黑污水剧烈混合，从而将炭黑污水中的炭黑萃取之。

从文丘里萃取管出来的炭黑 油 水 混合物，进入机械混合器，进一步混合后从底部进入分离塔。由于比重的不同，油炭浆水混合物在塔内产生澄清分层，含水约15%的油炭浆从塔上部溢流口流入油炭浆贮槽，在槽内加热至90—95℃由油炭浆泵送往油气化作制气原料或到燃油锅炉作 燃料。含炭黑量 <50ppm 的净化水从塔底出水口经液位调节器进入净化水贮槽，再用泵加压至 294.2Pa 经净化水冷却器冷却至常温后送往油气化文氏管洗涤器。循环使用（图 1）。

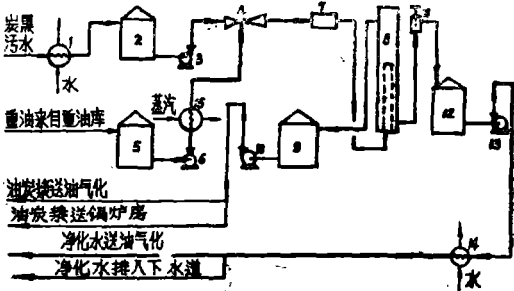


图 1 重油萃取炭黑工艺流程简图
1—炭黑污水冷却器；2—炭黑污水中间槽； 3—炭黑污水泵；4—文丘里萃取管；5—重油贮槽； 6—重油泵；7—混合器；8—立式分离塔； 9—油炭浆贮槽；10—油炭浆泵；11—液位调节器；12—净化水槽；13—净化水泵；14—净化水冷却器；15—重油加热器

2. 主要设备

(1) 文丘里萃取管：结构的主要参数如表 1 所示。

表 1 文丘里萃取管结构参数*

文丘里管 编号	处理水量 (m³/h)	喉管直径φ (mm)	喉管长度 (mm)	油 孔		扩散角 (°)	收缩角 (°)	油孔与喉 管夹角(°)
				个数	直径(mm)			
1#	20	24	96	12	2.1	5.1	14.6	3
2#	10	17	68	8	1.9	5.1	14.6	3

*文丘里萃取管材质为 1 Cr18Ni9Ti.

(2) 其它设备：其主要结构参数见表 2。

表 2 其它设备主要参数

设备名称	型号及规格	数量
分离塔(mm)	φ内1000, H10564, 中心管直径325×8, 中心管高度5010	1
混合器(mm)	φ412×6, L=1160, φ362×6, L=1056	各 1
重油泵*	CBZ-70A型, 流量4.2m³/h, 排出压力127.5Pa	2
油炭浆泵	同重油泵	2
净化水泵**	DG25—50×6, 流量25m³/h, 扬程300m	2

*附电动机JO42-4, 2.8kW.

**附电动机JO₂-91-2, 55kW.

三、工艺条件和主要技术指标

重油萃取炭黑污水中的炭黑的生产试验工作，经设计、施工安装、设备仪表调试后，于 1976 年 6 月开始。曾在试验中作了少量的设备修改后连续运转几年，其运行期间的主要工艺条件和操作指标：油炭重量比为 7—10 kg/kg；炭黑水萃取温度 88—90℃；重油萃取温度 90—92℃；炭黑污水进文丘里萃取管压力 63.7—73.5Pa；重油进文丘里萃取管压力 88.3—117.7Pa；分离塔油层厚度 500—600mm。详细操作数据均取自实验当天的实测数据（表 3、4）。

表 3 启用 1*文丘里萃取管操作数据

萃取前炭 黑水浓度 (g/l)	炭黑水 流量 (m³/h)	重油 流量 (m³/h)	油/炭 (重量 比)	入文氏管压力 (Pa)		萃取温度 (°C)		净化水纯度 (ppm)		萃取 效率 (%)
				炭黑水	重油	炭黑水	重油	含炭黑	含油	
11.9	15.0	1.4	7.5	70.6	117.7	82	78	24	24	99.98
12.0	16.5	1.32	6.4	69.6	93.2	86	86	83	40	99.94
10.2	19.5	2.0	9.6	68.6	78.5	78	90	33.8	9.7	99.97
14.2	18.5	2.3	8.4	60.0	70.6	73	75	20	—	99.99
14.6	19.0	2.0	7.0	66.7	68.6	71	75	30	—	99.98
11.3	14.0	2.4	14.5	39.2	83.4	80	94	20.7	16.7	99.98
14.1	17.0	2.6	10.4	53.9	100.0	79	90	10	—	99.99

表 4 启用 2*文丘里萃取管操作数据

萃取前 炭黑水浓度 (g/l)	炭黑水 流量 (m³/h)	重油 流量 (m³/h)	油/炭 (重量 比)	入文氏管压力 (Pa)		萃取温度 (°C)		净化水纯度 (ppm)		萃取 效率 (%)
				炭黑水	重油	炭黑水	重油	炭黑水	重油	
14.0	8.5	1.4	11	70.6	98.1	80	81	70	70	99.95
15.2	8.75	1.5	10.8	71.6	93.2	78	80	34	42	99.98
13.0	9.0	1.8	14.7	70.6	103.0	74	84	30	—	99.98
10.7	9.0	1.8	18.0	70.6	103.0	78	84	34	8.3	99.97
13.5	9.0	1.6	12.5	70.6	93.2	87	86	30	—	99.98
11.0	10.0	1.2	10.5	68.6	88.3	83	90	49	23	99.96
12.4	9.5	1.6	13.0	70.6	83.4	76	78	33	35	99.97
13.1	10.0	1.48	9.6	68.6	83.4	82	77	47	17	99.96
10.6	10.0	1.4	12.7	68.6	83.4	78	86	71	4	99.93
14.1	8.5	2.0	16.0	63.7	88.3	92	96	10	—	99.99
15.2	8.0	2.0	15.8	58.8	96.1	85	72	33	3.3	99.93
13.2	9.0	1.9	15.8	69.6	107.9	82	79	13	5.6	99.99
14.1	9.0	1.96	15.4	66.7	107.9	77	85	42	7.4	99.97
15.2	8.5	2.2	16.4	69.6	117.4	80	90	37	10.0	99.98
16.3	8.5	2.16	14.9	70.6	126.8	76	90	78	14.7	99.95

四、油炭浆返烧结果

萃取炭黑污水的油炭浆由于含水量不多,为返回气化炉作制气原料创造了良好的条件。经近几年连续试验,油炭浆可以返回气化炉造气,其各项技术指标均满足要求,工艺条件控制正常,油炭浆返燃油锅炉作燃料效果良好。详细操作分析数据见表5—8。

表 5 气化炉返烧油炭浆情况(1987年)

项 目	9月5日	9月7日	9月12日	9月18日	9月23日
入车间高压蒸汽(t)	119	141	186	113	137
入车间低压蒸汽(t)	90	43	17	45	65
入车间软水(t)	504	604	684	568	651
投油量(t)	155.9	167.8	157.4	103.5	152.0
含氢(%)	92.5	92.1	92.3	92.5	92
产量(km ³)	381	391	407	301	371
总氢(km ³)	352	360	376	278	341
氨产量(t)	159.3	171.4	175.0	116.9	150.1
油耗(t油/t氨)	0.98	0.98	0.899	0.885	1.008

表 6 油炭浆返气化炉烧前后技术经济指标情况

阶段	产量 (kg/h)	技术经济指标(以t NH ₃ 计)		
		油(kg)	汽(kg)	氧(m ³)
返烧前	4550	860	3654	1003
	3845	875	3794	1094
	4273.5	875	3197	1057
	4423.8	868	3739	890
	434	900	3833	1009
	2138	883	3886	1010
	5671	875	2490	920
部分返烧*	5397	837	2280	
	3460	872	2580	1067
	2910	856	2431	1013
全部返烧	4207	842	2531	935
	4297	830	2326	977
	4362	850	2440	1026
	2357	825	2150	863
	3331	867	4220	1107**

*部分返烧指70%油炭浆和30%重油混烧;

**合成氨计量出故障,影响消耗指标数值升高。

表7 文丘里萃取管测定数据

测定次数	水量 (m ³ /h)	浓度 (g/l)	喉速 (m/s)	油量 (m ³ /h)	孔速 (m/s)	水温 (°C)	油温 (°C)	入压 (Pa)	出压 (Pa)	油/炭 (重量比)
1	13	6.5	10	1.2	7	83	90	20.6	16.6	13
2	13	6.2	10	1.2	7	87	90	20.6	16.6	13
3	16	6.6	12.5	1.3	3	88	85	25.5	20.2	11
4	16	7.1	12.5	1.2	8	89	85	26.5	19.7	10
5	10	8.5	8	1.1	6	96	96	16.7	16.6	10
6	10	8.0	8	1.2	7	87	87	17.7	14.5	13

表3 油炭浆返烧前后工艺条件对照表

原料	流 量				煤气成分分析					
	重油 (m ³ /h)	蒸汽 (kg/h)	氧气 (m ³ /h)	氧/油 (m ³ /kg)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ S (mg/m ³)
油炭浆	3.570	1184	2100	0.53	4.7	0.3	43.2	46.0	0.5	2457
	3.570	1184	2050	0.54	4.5	0.1	47.1	47.3	0.4	2859
	3.590	1184	2100	0.53	4.6	0.2	47.0	46.8	0.6	2213
	3.590	1184	2100	0.53	4.9	0.2	47.1	47.1	0.5	2279
重 油	3.595	1344	2100	0.54	4.4	0.2	48.1	46.2	0.7	1647
	3.595	1344	2100	0.54	4.8	0.2	47.5	46.3	0.4	2300
	3.622	1344	2100	0.54	4.4	0	47.5	47.0	0.6	1703
	3.622	1344	2100	0.54	4.3	0.1	47.6	47.4	0.3	1430
油炭浆*	3.600	960	1700	0.57	5.9	0.1	46.2	47.0	0.4	
	3.600	960	1700	0.57	5.7	0.2	46.2	46.7	0.4	
	3.600	960	1700	0.59	6.2	0.3	46.9	46.1	0.3	
	3.600	928	1700	0.53	6.1	0.1	47.2	46.2	0.3	
	3.600	896	1650	0.57	5.3	0.2	47.1	46.8	0.4	

* 油炭浆制气H₂S含量未分析。

五、结果与讨论

1. 用重油在文丘里萃取管对炭黑污水进行萃取处理在技术上是可行的。喉管流体的流速8—10m/s合适,萃取效率达99.95%以上。萃取后净化水清静透明,水中含炭量<50ppm可以循环回气化系统文丘里洗涤器作洗涤剂,每天可节约软水用量300t。油炭浆(含水15%)返回气化炉造气,操作稳定、生产正常,能实现长周期连续运转,控制正常。裂化气中(CO+H₂)的含量仍超过92%以上,CO₂含量略有增加。气化油炭浆比气化重油经济指标先进,即油耗减少20—30kg/t NH₃,汽耗减少500—600kg/t NH₃,氧气消耗减少80—100m³/t NH₃。使用油炭浆作燃油锅炉燃料时,按初步测定结果,可以节约重油量为5—8kg/t汽,效果明

显。

2. 气化油炭浆, 由于油内含水量15%左右, 使喷嘴口的燃烧反应较气化重油时缓慢, 有利于保护喷嘴及喷嘴周围的衬砖。炭黑水的萃取及油炭浆的返烧应是实现自身闭路循环, 使炉中炭黑生成量减少, 炭黑水浓度下降, 有利于提高萃取时的油炭比及降低油炭浆的含水量, 保证萃取和返烧的稳定、正常。

3. 萃取时, 油/炭的重量比对萃取效率及油炭浆含水量的影响: 对不同浓度的炭黑污水, 其萃取效率随着重油加入量的增加而提高, 即萃取效率随油/炭比的增加而增加, 但有一适应范围。当油/炭 <6 时, 炭黑粒子没有吸附足够的重油, 因而不能转化为重度比水轻、疏水性强的油炭物, 使油炭物不易与水分离, 萃取后的净化水中炭黑含量 $>50\text{ppm}$, 达不到炭黑污水处理的要求, 并且所形成的油炭浆比较稠厚, 流动性差。油炭比在7—10范围内, 重油全被炭黑所吸附, 正好能形成重度比水轻、疏水性强的油炭物, 该油炭物容易与水分离, 因此净化水清彻透亮, 水中残炭 $<50\text{ppm}$, 油炭浆流动性好。当油炭比再增加时, 其萃取效率不再增加, 反而使萃取时重油的耗用量增加, 且澄清水中含油增加, 使水发黑。因此, 如何及时、准确地测定炭黑水浓度, 从而及时调节油炭比是个突出的问题。目前采用离心法和重量法测定, 使调节出现滞后, 应该改进。

4. 萃取温度的影响: 温度的影响主要是重油在炭黑污水中的分散性及萃取时形成油炭浆的流动性。炭黑污水经用重油萃取后, 炭黑便与重油形成油炭浆, 油炭浆的比重比净化水要小些(当油炭比足够大时), 藉此可使两者分离。当萃取温度在 $88-85^{\circ}\text{C}$, 油炭比达7以上时, 能使萃取后形成的油炭浆始终保持浮在水面上, 否则放置一段时间后部分油炭浆便会沉到塔底, 影响萃取后油炭浆和水的分离, 有时将造成塔底和管道堵塞。但要注意, 若温度过高, 由于水的气化加剧, 引起油炭浆与水上下翻腾, 也不利于分离。因此, 萃取温度应控制在 $90-92^{\circ}\text{C}$ 比较适宜。

现在该厂炭黑污水处理已实现工业化生产。

参 考 文 献

- [1] 上海化工研究院氮肥室, 轻油循环萃取炭黑, 化肥工业, 2(1982)。
- [2] 姜圣阶等编著, 合成氨工学(第一卷, 第二版), 石油化学工业出版社, (1978)。

The Reclamation of Carbon Black from Suspending Water by Extracting with Heavy Oil

Wu Yutong

Abstract

This paper presents the facts of production test in relation to the reclamation of carbon black from suspending water by extracting with heavy oil.

It goes further into the process flow, cardinal equipments, and technological conditions of the relevant industrial production.