

排水无色透明,含乙酸量为 0.02~0.05%,接近排放标准,也可供生产回用。浓缩室得到 20% 的乙酸,作为萃取、精馏后浓缩的原料,每吨耗电 175.3~218.1kW·h。

采用较成熟的萃取、精馏工艺,对 20% 的电渗析浓缩酸进行再浓缩。溶剂为乙酸乙酯。来自往复振动筛板萃取塔的萃取相,于填料塔内共沸脱水后,得到 99% 的粗乙酸,再通过间歇塔精制,产出工业一级乙酸(符合 GB1628-79 指标)。萃取、精馏过程中乙酸的回收率为 90% 左右

本方法除具有明显的社会效益、环境效益外,也有一定的经济效益,粗估利润率为 20% 左右。在中型试验基础上,目前已转入工业化实施。

参 考 文 献

- [1] Eaglesfield, P. et al., *Ind. Chemist*, **29**(4), 273(1953).
- [2] Brown, W.V., *Chem. Eng. Progr.*, **59**(10), 65 (1963).
- [3] 周广浚等,太原工业大学学报,(1),79(1986).

(收稿日期:1990 年 3 月 29 日)

液膜乳化法处理炼油厂精制石蜡废白土*

朱 宪

朱志平

朱秉耕

(上海科学技术大学)

(太仓石油化工研究所)

(太仓颜料化工二厂)

摘要 稀碱液在蒸汽搅拌作用下与含蜡废白土接触反应以减弱和破坏废白土的表面能、孔结构及酸性吸附中心的活性,使石蜡充分释出,同时,反应生成物构成的表面活性剂所产生的乳化作用,促使石蜡充分转入水相,形成水包油的不稳定液膜,加水稀释后自然破乳化,石蜡回收率可达 90%。

关键词 乳化;液膜;废白土;石蜡回收

炼油厂在石蜡精制生产工艺中,最后一道工序通常是采用活性白土进行精制脱色和纯化,其排出的废白土中吸附了大量的胶质、盐类、色素及 20% 左右的残蜡,成为一种褐色粉状体(有时粘结成块)的工业固体废渣,又称废白土。由于废白土中杂质多而含蜡量少,同时缺少简易有效的手段进行石蜡回收,因此,废白土至今仍为石油化工棘手问题。目前,国内外一般均采用填埋或焚烧法进行废渣处理,既费工又无经济效益。有人曾采用加温、水洗等方法,试行回收残蜡,但回收率只有 25%,无经济效益而作罢。若用溶剂抽提,回收率较高,但工艺设备复杂,成本高,且有防爆等难题。为了较好地解决废白土的处理及石蜡回收,我们于 1986 年着手了该项目

的研究,开发成功了液膜乳化法新工艺,并于 1987 年实现了工业化。

一、基本原理

液膜乳化法是采用一种稀碱液,在蒸汽加热搅拌作用下与废白土充分接触反应,以减弱和部分破坏废白土的表面能、孔结构及酸性吸附活性中心,并利用反应生成物构成的表面活性剂所产生的乳化作用,形成水包油的乳液膜,将废白土中吸附的石蜡充分回收。

石蜡精制所用的活性白土,是天然原土经酸化活化处理而得,主要是 Al_2O_3 和 SiO_2

* 于 1988 年 12 月通过江苏省科委技术鉴定,并获得中国专利。

的混合物,其中 Al_2O_3 含量在 10%—15% 之间,水分含量约 8%—12%,白土微观结构是一种颗粒结构, Al_2O_3 颗粒较小, SiO_2 颗粒较大,当 Al_2O_3 和 SiO_2 聚集在一起时,形成许多小孔,产生极大吸附作用。在 Al_2O_3 和 SiO_2 颗粒的接触点还会产生一个活性中心,因为四价 Si 处在四个氧配位键的四面体中,当 Si 被三价 Al 取代后,在四面体中会形成一个负电场,使之呈酸性活性中心,它能吸附带正电荷的离子,与此同时, Al 原子取代 Si 原子后也能形成配位键,具有空轨道的 Al 活性中心,能络合带有孤对电子的分子或离子,精制石蜡后的废白土其小孔中及表面上主要以物理吸附方式吸附了石蜡,而活性中心上则主要吸附了一些石油磺酸盐类、胶质、色素和一些极性有机化合物^[1]。

石油磺酸盐是一种阴离子表面活性剂,它能使石蜡相与水相的界面张力减低,从而使石蜡与水产生乳化作用,而胶质等有机化合物能与碱反应,生成物也都构成表面活性剂,能促进石蜡在水相中的乳化。另外,酸性白土也能与碱起反应,使活性中心、颗粒结构及表面能被部份破坏和解体,相应地减弱了白土对石蜡的表面吸附,同时酸性白土与碱的反应生成物也是一种天然的乳化剂,这三者共同作用的结果,使石蜡从白土表面及小孔中脱附出来进入水相,并在蒸汽的加热和搅拌下生成不稳定的乳状液膜。由于水的量大大多于石蜡的量,所以形成的是一种水包油的乳状液膜,这一过程必需使其充分完成,以便让尽可能多的石蜡转入水相,然后加水稀释,在一定的温度和蒸汽搅拌速度下,使不稳定乳状液膜自然被乳化,释出石蜡,保温静止沉降分离,白土在最低层,石蜡浮于最上层,水居中间层,使石蜡与水及白土得到很好的分离。

二、工 艺 流 程

根据实验室小试的结果,由于废白土的

结构在碱性溶液中遭到部份破坏,因此,原来被活性中心吸附的盐类,色素等将部份得到脱附并有一小部份进入石蜡相,使回收的石蜡色度变差。因此在实际生产过程中增加了一道工序,采用少量活性白土对经水洗的粗石蜡进行脱色精制,精制后的废白土渣与沉淀池中的废白土沉淀物一起作烧砖的添加物。由于废白土中几乎不含可燃物,因此作为添加物与粘土混合后制砖并不增加废气污染。另外,由沉淀池排放的废水是预先撇去浮蜡的, $\text{pH}=7$,呈中性,也不会造成污染,整个工艺流程见图 1。回收的石蜡经上海高化公司炼油厂中心化验室分析,其质量符合国标 58° 黄石蜡的指标 (GB-1202-87),见表 1。

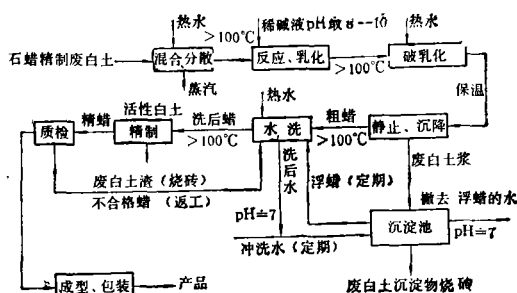


图 1 液膜乳化法处理废白土及回收石蜡工艺流程简图

表 1 回收石蜡质量化验结果

化验项目	质量指标	试验方法	化验结果
熔点(°C)	>58.0	GB 2539	59.0
含油量(%)	<2.0	GB 3554	1.36
色度(号)	>-10	GB 3555	>-10
嗅味(号)	<3	SY 2864	无
水份及机械杂质	无		无

三、技术经济分析

液膜乳化法处理炼油厂精制石蜡废白土及回收石蜡的工业生产装置于 1987 年 1 月开始建造,共进行了四个月的安装及土建施工,于 1987 年 4 月正式试车,经一星期的调试,按照工艺操作要求成功地生产出 58° 合

格的黄石蜡,该品市售价为 2800 元/吨。工业装置的土建工程及化工工程投资见表 2,工厂每回收 1 吨石蜡的成本核算见表 3。

表 2 土建工程及化工工程投资分配表

项 目	费用(万元)
设备	16.2
安装	0.9
化验室设备	2.3
土建	1.13
原厂房折旧、改建	5.1
土地征购	1.75
技术咨询	0.3
其它	0.32
共计	28

表 3 回收 1 吨石蜡的成本核算

成本项目	单耗量	单价	金额(元)
液碱	1.2t	360 元/t	443
煤	2.2t	150 元/t	330
润滑油	3kg	2.4 元/kg	7.2
添加剂			12.4
活性白土	0.2t	400 元/t	80
汽油	200L	1.06 元/L	212
电费	200kW·h	0.4 元/kW·h	80
工资	50I	4 元/I	200
税金	销售额的 12.5%	2800×12.5%	350
管理费,福利费,教育事业费,折旧费,建农费,大修费			196.07
合计			1899.47

根据回收成本和销售价格的差额可知,每回收一吨石蜡能获纯利润 900.53 元。而从 1987 年 4 月至 1988 年 4 月,工厂共回收石蜡 480t,总处理废白土 2700t,平均回收率约为 90%,创产值 134.4 万元,获纯利润 43.225 万元。从表 2 可知,建装置投资 28 万元,因此工厂当年就收回全部投资。另外,回收石蜡后的废白土浆(约含蜡 2.5%)以及二次精制石蜡后剩下的废白土渣(约含蜡 7%)均出售给窑厂掺入泥中烧砖,废白土既作内燃料和原料,又增强了机砖强度。废白土浆(含蜡 2.5%)售价 1 元/t,废白土渣(含蜡 7%)售价 6 元/t,每年可增加净收入约 3720 元。

根据全国炼油厂石蜡精制生产装置 1985 年的调查(见表 4),1985 年全国炼油厂至少有含蜡 4468t 的废白土被白白烧掉和填埋处理。根据生产发展的趋势,到 1988 年全国炼油厂每年将有至少含蜡 8000t 的废白土被焚烧或填埋,若采用液膜乳化法来回收石蜡,将创产值 2000 多万元。因此,液膜乳化法处理废白土及回收石蜡这一技术具有较大实用价值和应用前景。

表 4 1985 年全国炼油厂石蜡精制度白土含蜡调查*

厂名	废白土量 (t/a)	废白土含蜡量 (t/a)	废白土含蜡 百分率(%)
一厂	2851	1247	43.7
二厂	773	134	17.3
锦西	901	346	38.4
七厂	3038	822	27.0
兰炼	341	134	38.1
大庆	549	158	28.7
玉门	246	61	24.7
上炼	898	196	21.8
南充	480	192	40
茂名	3096	1178	38

* 根据生产发展,目前全国废白土量已比 1985 年大大增加,例如,上海炼油厂 1985 年为 898t/a,而 1987 年已达 2800t/a。

四、结 论

1. 液膜乳化法处理废白土及回收石蜡,经工业装置的长期实际运行,证明是一种设备简单,工艺操作安全方便,无污染,回收率高,经济效益与社会效益显著的新方法。

2. 液膜乳化法既解决了炼油厂长期难以解决的废白土污染问题,又回收了市场紧缺的化工原料石蜡,同时又为国家增加了税收,是一种化害为利,变废为宝的综合治理技术。

致谢 朱人义先生对本研究给予了直接指导和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

[1] 朱宪,李立新,环境科学,6(3),43(1985)。

(收稿日期: 1990 年 5 月 1 日)

wastewater containing 1—25%(weight) acetic acid has been developed with electrodialysis. In pilot-plant-scale operation, after the wastewater passed through a 400×800 mm electrodialyzer equipped with 30—80 pairs of membrane modules, the concentration of recovered acetic acid reached 20%(weight), and only 0.02—0.05% of it remained in wastewater, which could be discharged or reused. Furthermore, the recovered acetic acid could be utilized to produce industrial-graded acetic acid by means of extraction and distillation.

Key Words: tuffural wastewater, membrane separation, recovery, electrodialysis.

Reclamation of Wax from the Waste Clay in Oil Refining by the Method of Liquid Membrane Emulsification. Zhu Xian (Shanghai University of Science and Technology); Zhu Zhi-ping (Taicang Petrochemical Engineering Institute, Shanghai); Zhu Bing-geng (Taicang Pigment Chemical Factory No. 2, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 49—51.

The process of recovering wax is as follows: The dilute alkaline solution reacts on the waste clay to weaken or destroy its surface energy, pore structure and activation so as to release wax fully. The surfactants produced from the reaction cause spontaneous emulsification to make wax transform water-phase with unstable liquid membrane. When water is diluted to it, the membrane will break and then wax is released. The rate of wax recovery reaches 90%.

Key Words: emulsification, liquid membrane, waste clay, wax, recovery.

Chemiluminescent Method for Determination of Chromium in Natural Water by Reversed Flow Injection Analysis. Li Guang-hao (Benxi Metallurgy Training School, Liaoning Province); Yu Zan-an (Dept. of Chemistry, Northeast China University of Technology, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 52—55

The determination of chromium in natural water by reversed flow injection technology combined with ABEI-H₂O₂-Cr(III) chemiluminescent system is reported in this paper. The detection limit of this method is 4.5×10^{-12} g/ml for Cr(III), its linear range is in 1×10^{-10} — 8×10^{-6} g/ml, and the relative standard deviation is 1.1%. The sample throughput is 100 samples per hour.

Key Words: chromium, natural water, chemiluminescence, Reversed Flow Injection Analysis.

An Investigation on Aerosol Size Distribution around the Area of Xiguan Powerplant, Nan-

jing, Liang Bao-ying, Ma Ying (Environmental Protection Institute of Electrical Industry, Ministry of Energy, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 55—59.

The main intent of this work is to survey aerosol size distribution around the area of the powerplant with a vehicular instrument PC-2 Typed Aerosol Analyzer. The aerosol sizes downwind and upwind of stack plumes were monitored. The data obtained in comparison with those by other measurements demonstrated the distributive variations of suspended particulate sizes in the air of the said area and the impact of the powerplant to a certain extent.

Key Words: powerplant, aerosol size distribution, plumes.

A Simple Method for Determination of Diluted Multiple of Water Samples in Analysis of BOD₅. Yang Han (Environmental Monitoring Station of the Dongtinghu Lake, Yuanjiang, Hunan Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 60—62.

Presented in this paper is a simple, speedy and reliable method for determining BOD₅ in water samples. After the values of COD_{Cr} have been determined, three proper diluted multiples are calculated in accordance with the general formula for evaluating the coefficients of dilution:

$$C_n = \text{COD}_{Cr} / 6.5 \times 2^{n-1} \quad (n = 1, 2, 3)$$

Key Words: water sample, BOD₅, determination.

Application of Photosynthetic Bacteria (PSB) to the Treatment of Organic Wastewater. Liu Ru-lin (Department of Biology, Nankai University, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 63—67.

This paper reports the research on PSB in treating organic wastewater. Some heterotrophic bacteria decompose complex organic compounds into low molecular substances such as lower fatty acid, and then PSB utilize them. Some strains of *Rhodospirillaceae* have been found to utilize low the conditions of light or dark, aeration or un-aeration. Low molecular compounds and to multiple rapidly under the Conditions of light or dark, aeration or un-aeration. By means of the PSB, BOD₅ in sewage massively decreases from more than 10000 mg/L to less than 1000 mg/L. In addition, the bacteria protein can be used as by-product.

Key Words: photosynthetic bacteria, sewage, organic compound.

Photochemical Transformation of Pesticides and Its Environmental Implication. Wan Yi-