

双酚 A 生产废水达标排放防范与措施

蒋森森* 刘阳

河南平煤神马聚碳材料有限责任公司, 河南 平顶山 467000

摘要:为解决双酚 A 生产过程中废水 COD 和苯酚含量偏高,对酚水处理工艺进行优化,确保酚水工艺系统的稳定运行,降低苯酚消耗量,增强污水处理废水的能力,防止因为废水处理问题造成系统停车,同时根据装置实际情况,为下一步产能提升废水处理预留空间。本文通过对装置酚水部分装置进行技术改造,重选仪表安装位置,对相关参数进行调整,有效降低废水中 COD 和苯酚含量,使废水达到排放标准。一方面苯酚得到回收,双酚 A 苯酚单耗降低,提高集团公司的双酚 A 和 PC 产品的市场竞争力,进而创造更多的利润,具有重要意义;另一方面 COD 达标排放,提高公司的环保效益和社会效益。

关键词: 稳定运行;技术改造;单耗降低;达标排放

前言

目前,双酚 A 的主要工业化、大规模合成方法是以丙酮和苯酚为原料,在催化剂(酸性离子交换树脂)作用下进行缩合反应生成双酚 A,随着双酚 A 的合成,必然会产生连续性工业废水,废水中含有苯酚等化工原料,如果不进行提纯回收,必然会导致双酚 A 生产成本提高、废水中 COD 和苯酚含量超标,最终导致了资源的浪费和环境的污染。

1 研究背景及目的意义

1.1 研究背景与行业现状

河南平煤神马聚碳材料有限责任公司年产 13 万吨双酚 A 装置于 2021 年 12 月正式投产。目前,双酚 A 的主要工业化、大规模合成方法是以丙酮和苯酚为原料,在催化剂(酸性离子交换树脂)作用下进行缩合反应生成双酚 A。特别是酚水回收系统属于国内第一套,没有其他公司借鉴,从开车以来由于设备的材质,仪表的选型和设计的不合理,造成酚水回收系统异常,废水汽提塔中苯酚和 COD 排放超出正常指标,造成系统中苯酚单耗高,随着苯酚含量不断上升造成污水处理厂无法进行废水处理,最终使装置进行停车处理。通过对装置酚水部分装置进行技术改造,仪表重新进行选型,对相关参数进行调整,有效降低废水汽提塔中 COD 含量低于 6050mg/L,苯酚含量达到 <10 ppm,达到污水处理标准。一方面苯酚得到回收,双酚 A 苯酚单耗降低,提高集团公司的双酚 A 和 PC 产品的市场竞争力,进而创造更多的利润,具有重要意义;另一方面 COD 达标排放,提高公司的环保

效益和社会效益。

1.2 研究目的与意义

本公司双酚 A 项目是集团的新型重点项目之一,在国内外经济形势严峻的情况下,大力开发双酚 A 新项目,是集团公司实现逆势上扬、做强拳头产品的发展之路,符合集团的发展战略。但是在创造利益的同时,也需要考虑回收及废水环保问题,因此生产废水达标排放防范与措施必不可少。目前双酚 A 生产过程中废水中 COD 和苯酚含量偏高,对酚水处理工艺进行优化,目的保证酚水工艺系统的稳定运行,降低苯酚消耗量,增强污水处理废水的能力,防止因为废水处理问题造成系统停车。同时根据装置实际情况,为下一步产能提升废水处理预留空间,为二期项目打下基础,使双酚 A 生产过程中废水中 COD 和苯酚含量达到正常指标,为社会尽职尽责,为环保增添一丝绿色。

2 研究内容

2.1 工艺流程

脱酚装置从双酚 A 工艺装置的废水中回收苯酚,该工艺首先冷却来自 600# 装置的工艺酚水,然后将其与来自残渣回收的酚酸盐再循环混合,并送至脱酚进料缓冲罐(TK-913),用硫酸中废水,使其达到适当的 pH 值,以便提取苯酚。

首先用二异丙醚(IPE)对苯酚进行初步萃取。然后与 IPE 接触以完成苯酚萃取。废水用蒸汽汽提,以降低废水处理的负荷。

IPE 蒸馏塔塔底流含有苯酚和酚渣,通过真空闪蒸操作

和塔顶精馏进行处理，以回收苯酚并回收到主反应段。来自回收反应器 (R-006) 的母液净化被送至第二个闪蒸塔，该闪蒸塔还回收苯酚并产生含有双酚 A 异构体和副产品杂质的底部流。这些重质双酚 A 随后用苛性碱处理，在高温高压下水解，转化为苯酚和丙酮。所产生的含水流出物被冷却和蒸馏。包括 MESH 和戊烷在内的气相从头顶排放到脱酚排气总管。丙酮通过侧线回收并送至储罐 TK-921。废水中的苯酚和未经水解的重质物返回到脱酚进料缓冲罐进行再处理。

正常降雨、装置冲洗和泵密封冲洗产生的水从工艺装置的收集系统流向脱酚进料缓冲罐 (TK-913)。来自 V-602 的工艺水和来自 P-002 的反应器冲洗水在 PWC 流出物冷却器 (E-809) 中与冷却水进行冷却。来自丙酮回收塔 (C-804) 底部的酚酸盐流通过 IPE 塔进料换热器 (E-810) 冷却，并与 PWC 流出物混合，然后输送至 TK-913。TK-913 内容物的混合通过内部喷射器来防止有机层的形成，喷射器使用脱酚进料泵 (P-821A/B) 排放的分流作为动力流体。来自 TK-913 的混合水随后通过 P-821A/B 通过脱酚进料过滤器 (S-801A/B) 泵送至中和系统，该过滤器去除粗悬浮物。对进料流进行中和处理，以中和酚酸盐流中存在的苛性碱，并添加两级硫酸。第一级硫酸添加在一级中和混合器 (M-803) 的上游。中和器容器 (V-800) 中提供了保留时间。第二阶段中和由硫酸注入组件 (A-800) 提供，将容器中的溶液调节至苯酚萃取的最佳 pH 值。容器由中和剂混合器 (M-800) 搅拌。pH 值由中和器容器下游的在线探针控制为 5.5。中和剂进料泵送至萃取系统，中和剂泵 (P-801A/B) 被冷却，中和剂产物冷却器 (E-805) 冷却水。

苯酚的初始提取在 IPE/ 苯酚分离器 (V-801) 中进行。来自 V-800 的组合进水流被泵送至 V-801，在 V-801 中，通过 IPE/ 苯酚分离混合器 (M-805) 与富酚溶剂进行在线混合。分离 V-801 中的两种液相后，约 30wt% 苯酚的富酚提取物由 IPE/ 苯酚泵 (P-804A/B) 泵送至 IPE 塔进料罐 (TK-922) 进行进一步处理。在设计条件下，苯酚含量可提高到 40%。通过 IPE 柱蓄能器 (V-804) 从顶部冷却的 IPE 塔 (C-802) 的水层，通过流出物汽提塔冷凝器 (E-801) 从流出物汽提塔的顶部排出。

来自 V-801 的水相通过萃取器水进料泵 (P-802A/B) 泵送至萃取器进料过滤器 (S-802A/B)。然后，蒸汽进入

填充段上方的苯酚萃取器 (C-800)。来自 IPE 储槽 (TK-924) 的 IPE 被送入填料下方的苯酚抽提器。在塔内逆流液-液接触法脱除下行水中的苯酚。抽出的水流入流出物汽提塔 (C-801)。

萃取步骤中的残液 (脱酚水) 在进入流出物汽提塔 (C-801) 之前由流出物汽提塔进料 / 底部换热器 (E-800) 加热。除节约能源外，换热器还用于冷却汽提塔的底部气流。通过直接低压蒸汽注入汽提塔，从脱酚水中除去溶解和夹带的 IPE 和一些丙酮。水进入汽提塔填料顶床上方，而蒸汽注入填料底床下方，以代替再沸器，因为再沸器容易因盐而污染。

汽提塔的塔顶蒸汽部分冷凝在流出物汽提塔冷凝器 (E-801) 中的冷却水中。未浓缩的 IPE 和丙酮 (以蒸汽形式) 进入脱酚排气总管。含有水、丙酮和 IPE 的冷凝液被送入 IPE/ 苯酚分离器 (V-801) 进行进一步处理。

流出物汽提塔 (C-801) 为双床填料塔。来自汽提塔的底部流通过流出物汽提塔底部泵 (P-803 A/B) 泵送，通过流出物汽提塔进料 / 底部换热器 (E-800)，在那里，它与汽提塔进料相对冷却，在流出物底部冷却器 (E-812) 中与冷却水进行冷却，最后送入水处理车间进一步处理后排向污水处理厂。

2.2 存在的问题

目前双酚 A 生产过程中废水中 COD 和苯酚含量偏高，需要对酚水处理工艺进行优化，目的保证酚水工艺系统的稳定运行，降低苯酚消耗量，解决污水处理废水的能力，防止因为废水处理问题造成系统停车。同时根据装置实际情况，为下一步产能提升废水处理预留空间，为二期项目打下基础。以下是几方面问题的详细说明：

(1) TK-913/V-801 内温度低造成废水排放中苯酚含量高。

由于苯酚与水在 50℃ 进行互溶，只有苯酚和水成为互融的液体时，IPE 才能在废水中萃取出来苯酚；当温度低时，苯酚成固态悬浮物，IPE 无法对苯酚进行萃取回收。

(2) TK-913 内苯酚浓度高造成系统中的苯酚萃取回收效果差

TK-913 内苯酚浓度高，造成 IPE 无法完全对苯酚进行萃取，造成废水排放的超标。

2.3 总体思路

通过对酚水中和、萃取的生产过程进行分析、研究和

验证,找出影响酚水排放系统中的苯酚和 COD 超标的影响因素,并进行相应的技术改造和工艺操作优化调整,降低酚水系统中的 COD 和苯酚含量。

2.4 技改方案

(1) TK-913 新增 DN20 蒸汽加入,保证 TK-913 温度达到 61℃,有效降低苯酚在酚水中凝固。

浓度为 10% 苯酚与水在 50℃ 进行互溶,只有在液体状态下, IPE 才能在废水中萃取出来苯酚。TK-913 罐体没有伴热、换热器,特别是在环境温度低的季节,温度降到 45℃ 以下,苯酚在液体中形成絮状物, IPE 无法进行萃取,就会有大量的苯酚进入废水,造成废水中 COD 和苯酚含量偏高,污水处理厂无法及时处理,严重情况会造成停车。现在通过 E-809 配制蒸汽管线给酚水加热,保证 TK-913 中酚水温度在 61℃,可以有效防止苯酚凝固造成系统停车。

(2) V-800 缓冲罐内新增 DN20 的脱盐水管线,降低 V-801 内苯酚浓度。

TK-913 罐中苯酚来源有 C-102 的排放,有物料总的排放,使系统中的苯酚含量超标,这样也会造成系统中的苯酚凝固,通过向 V-800 注水,使系统中的苯酚含量在 10% 左右,这样 800# 处理后的 COD 和苯酚才不会超标。

(3) V-800 后换热器由 CWS 管线新增一根蒸汽管线,通过蒸汽加热使液体温度升高到 55-60℃ 左右。

TK-913 的温度高会造成苯酚和水挥发严重,造成 TK-913 的气相管堵塞,因此 TK-913 温度控制在 61℃ 左右,TK-913 到 800# 的过滤器、管线、罐体都没有伴热和保温。物料到达 800# 后,温度就会降到 40℃ 以下,因此在 V-800 到 V-801 的换热器 E805 处增加蒸汽管线,使 V-801 内的温度控制在 55-60℃,达到生产工艺要求。

(4) 调整 V-801 的温度计安装位置,更好监控 V-801 的温度。

V-801 内的温度是直接监控萃取液的温度,由于设计安装不合适,经常造成主控对温度的监控失效,有时候造成系统的温度低, IPE 无法对苯酚进行萃取;有时候温度高造成 IPE 挥发严重, IPE 的含量降低,最终导致废水中 COD 和苯酚含量偏高。因此现场对温度计的位置进行重新安装,现在能准确显示 V-801 内的温度,中控能够更好的通过温度显示进行相应调节,降低废水中 COD 和苯酚含量。

2.5 技改达到的目标

双酚 A 生产装置产生的我废水外排进入水处理车间指标为 COD: $\leq 6050\text{ppm}$, 苯酚: $\leq 10\text{ppm}$ 。

2.6 技改后测试结果

双酚 A 生产废水达标排放防范与措施项目技改完成投用后,从废水汽提塔 C-801 出口取样分析废水中 COD 和苯酚含量,数据如下:

表 1 排放废水分析记录表

样品	COD	苯酚 (ppm)	备注
样品 1	679	7.6	
样品 2	824	6.9	
样品 3	768	7.2	
样品 4	789	7.4	
样品 5	802	6.8	

通过以上表格数据分析,有效降低废水中 COD 含量低于 6050mg/L,苯酚含量达到 $<10\text{ppm}$,达到污水处理标准,保证酚水工艺系统的稳定运行,降低苯酚消耗量,增强污水处理废水的能力。

2.7 解决的关键问题和创新点

关键问题:通过对酚水中和、萃取的生产过程进行分析、研究和验证,找出影响酚水排放系统中的苯酚和 COD 超标的影响因素,并进行相应的技术改造和工艺操作优化调整,降低酚水系统中的 COD 和苯酚含量。

创新点:

(1) TK-913 新增 DN20 蒸汽加入管线,保证 TK-913 温度达到 61℃,有效降低苯酚在酚水中凝固。

(2) V-800 缓冲罐内新增 DN20 的脱盐水管线,降低 V-801 内苯酚浓度。

(3) V-800 后换热器由 CWS 管线新增一根蒸汽管线,当 V-800 内温度低时,通过蒸汽加热使液体温度升高到 55-60℃ 左右。

(4) V-801 内的温度计安装不合适,造成 V-801 内部温度指示异常,现场对温度计位置进行重新安装,现在能准确表示 V801 内的温度。

3 效益分析

双酚 A 生产废水达标排放防范与措施项目实施完后,每小时多回收苯酚约 0.1t,按照双酚 A 装置全年运行时间 8000h 计算,全年多回收苯酚 $0.1\text{t}/\text{D} * 8000\text{h} = 800\text{t}$;按当前苯酚价格 0.66 万元/t 计算。节省成本约为 $0.66\text{万元} * 800\text{t} = 528$

万元。

双酚 A 生产废水达标排放后,水处理车间接收后每年可节省脱盐水约 30000t,脱盐水价格为 6 元/t,节省生物菌成本约 60 万元,水处理车间每年节省成本约为 $30000 \times 6 \text{元} / \text{t} / 10000 + 60 \text{万元} = 78 \text{万元}$ 。

双酚 A 生产废水达标排放防范与措施项目实施完后,大大降低双酚 A 生产成本,减轻水处理车间处理废水的负担,充分验证了技术创新的可靠性、经济性与稳定性。

4 结论与展望

4.1 研究结论

通过对装置酚水部分装置进行技术改造,仪表重新进行选型,对相关参数进行调整,有效降低废水中 COD 含量低于 6050mg/L,苯酚含量达到 <10 ppm,达到污水处理标准。一方面苯酚得到回收,双酚 A 苯酚单耗降低,提高集团公司的双酚 A 和 PC 产品的市场竞争力,进而创造更多的利润,具有重要意义;另一方面 COD 达标排放,提高公司的环保效益和社会效益。

在国内外经济形势严峻的情况下,大力发展新型产业产品的开发与应用,是集团公司实现逆势上扬、做强拳头产品的发展之路,符合集团的发展战略。生产废水达标排放防范与措施的成功实施对公司、集团的发展壮大具有重大意义,实现了企业自身与经济的双赢,促进了中国经济的快速发展。

4.2 研究不足

双酚 A 装置酚水回收系统属于国内第一套,没有其他公司借鉴,在进行技术改造时没有成熟的方案,只有通过不

断改进探索出一条最优方案进行技术创新。

4.3 未来展望

基于研究不足与行业发展需求,可提出后续可深入研究的方向,拓展研究范围、优化研究方法、深化技术应用或探索新的研究视角等,为该领域后续研究提供参考。

参考文献:

- [1] 司文豪,王康军,齐菲,等. 硼改性气化渣活化过硫酸盐降解高盐废水中双酚 A 的研究[J]. 煤炭转化, 2025, 48(4): 152-165;
- [2] 李熠明,焦昭杰,张贤明,等. 典型内分泌干扰物双酚 A 废水处理研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 4019-4031;
- [3] 周静,马宏瑞,李红,等. NTA - 零价铁 / 过碳酸钠非均相类 Fenton 体系去除水中双酚 A[J]. 现代化工, 2025, 45(10): 172-176;
- [4] 赵雪,杨鑫,赵保卫,等. 改性蒙脱土吸附 - 光催化协同去除废水中双酚 A[J]. 环境工程学报, 2024, 18(5): 1321-1329;
- [5] 田晴,郭建博,刘会娟,等. 厌氧 - 好氧耦合工艺处理含双酚 A 化工废水的效能[J]. 化工环保, 2022, 42(6): 667-672;
- [6] 程凡,王嘉露,杨春平. 双酚 A 生物降解的微生物资源与代谢机制研究进展[J]. 环境工程学报, 2024, 18(10): 2697-2712。

作者简介: 蒋森森(1990—),男,1990.05,汉族,本科,化工。