中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

煤炭加工与环保

移动扫码阅读

章丽萍,戴 瑾,魏含宇,等. 煤化工含酚废水高效萃取研究[J]. 煤炭科学技术,2019,47(6):219-224.doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.06.033

ZHANG Liping,DAI Jin,WEI Hanyu,*et al*. Study on high efficiency extraction of phenolic-containing wastewater from coal chemical industry[J]. Coal Science and Technology,2019,47(6):219-224.doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.06.033

煤化工含酚废水高效萃取研究

章丽萍,戴 瑾,魏含宇,宋学京,马项阳

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:针对煤化工含酚废水常用的 MIBK、DIPE 萃取剂对多元酚的萃取效率低等问题,开发出一种新型的酚类物质萃取剂-环己酮,对比了环己酮与 MIBK、DIPE 萃取效果,探讨了萃取相比、萃取温度、pH 等主要影响因素,并进行了萃取剂回收试验。结果表明:环己酮对对苯二酚、间苯三酚的萃取效果分别高达 91.65%、83.52%,远高于 MIBK 的 74.05%、49.77%和 DIPE 的 27.95%和 7.84%;在温度 40 ℃、相比 1∶3、pH 在 8 及以下的最优条件下,环己酮对苯酚、间甲酚、对苯二酚和间苯三酚 4 种典型的酚的萃取率分别为 98.30%、96.83%、96.31%、91.67%;在最优条件下,对按不同配比的初始浓度分别为 750 mg/L、1 000 mg/L 的混合配水进行环己酮萃取,单元酚和多元酚去除率分别高达97.81%、94.74%、96.96%、94.31%;在温度为 155 ℃,常压下对混合废水萃取液进行蒸馏回收试验,环己酮的回收率可达 95.5%以上。新型高效脱酚萃取剂环己酮的开发可以有效降低水中酚的浓度,减轻后续生化处理负担,为该类煤化工废水的处理与综合利用、行业的可持续发展提供技术参考。

关键词:煤化工废水;单元酚;多元酚;环己酮;蒸馏回收

中图分类号:X52 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2336(2019)06-0219-06

Study on high efficiency extraction of phenolic-containing wastewater from coal chemical industry

ZHANG Liping,DAI Jin,WEI Hanyu,SONG Xuejing,MA Xiangyang

(*Institute of Chemical and Environmental Engineering,China University of Mining & Technology(Beijing),Beijing* 100083,*China*)

Abstract:Due to the problems of low extraction efficiency of polyphenols by MIBK and DIPE extractants commonly used in coal chemical phenol-containing wastewater, a new phenolic substance extractant-cyclohexanone was developed.The extraction effects of cyclohexanone and MIBK, DIPE were compared.The main influencing factors such as extraction ratio, extraction temperature, and pH were discussed, and the extractant recovery experiment was carried out.The results showed that the extraction effects of cyclohexanone on hydroquinone and phloroglucin were as high as 91.65% and 83.52% respectively, which were much higher than 74.05%, 49.77% of MIBK and 27.95%, 7.84% of DIPE.Under the optimal conditions such as temperature of 40 ℃,extraction ratio of 1∶3, and pH value of 8, the extraction rate of cyclohexanone for four types typical phenol such as phenol, m-cresol, hydroquinone and phloroglucin were 98.30%,96.83%,96.31%, and 91.67% respectively.Under the optimal conditions, the cyclohexanone extraction was carried out on mixed waters with different initial concentrations of 750 mg/L and 1 000 mg/L, and the removal rates of unit phenol and polyphenol were as high as respectively 97.81%, 94.74%, 96.96%, 94.31%; The distillation of the mixed wastewater extract was carried out at a temperature of 155 ℃ and constant pressure, the results showed the recovery rate of cyclohexanone was over 95.5%.The development of the new high-efficiency dephenolization extractant cyclohexanone could effectively reduce the concentration of phenol in water and reduce the burden of subsequent biochemical treatment, providing a technical reference for the treatment and comprehensive utilization of such wastewater and the sustainable development of coal chemical industry.

Key words:coal chemical wastewater; phenol; polyphenols; cyclohexanone; distillation recovery

收稿日期:2018-11-12;**责任编辑**:赵 瑞

基金项目:国家环保部标准《煤化学工业污染物排放标准》资助项目(2015-5)

作者简介:章丽萍(1977—),女,江西新余人,副教授,博士。E-mail:haozimei77@163.com

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

0 引　　言

国家《能源发展“十三五”规划》中指出,按照国家能源战略技术储备和产能储备示范工程的定位,合理控制发展节奏,稳妥推进煤制燃料、煤制烯烃等升级示范,增强项目竞争力和抗风险能力。“十三五”期间,煤制油、煤制天然气生产能力达到 1 300 万 t 和 170 m^3 左右[1]。煤制气[2]、煤制油、煤制天然气、煤制烯烃、煤制甲醇、兰炭生产、焦化、煤焦油加氢以及油页岩低温干馏等煤化工生产过程产生大量高浓度有机废水。以煤焦化和煤液化制油装置为例,每生产 1 t 油需分别消耗 11.8 t 和 9~12.6 t 水[3],废水成分复杂、毒性高,除 COD_{Cr} 和色度高之外,还含有大量的氨氮、酚类等对生态环境有极大影响的有害污染物,其中酚浓度往往高达几千到几万 mg/L[4-6]。酚类化合物属于芳烃类化合物,含酚废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一,是检测有机污染的指示物,是我国优先监测的持久性有机物,已经被列入具有致癌性单环芳烃之列。

高浓度含酚废水无法直接用生化法进行处理,目前,国内常用的煤化工废水脱酚处理方法是在生化处理单元前进行溶剂萃取回收酚[7]。溶剂萃取法的关键是萃取剂的选择,萃取剂性质的好坏决定萃取过程的能耗和物耗。何小荣等[8]以煤油和磷酸三丁酯为萃取剂,进行含酚废水的处理,发现苯酚的脱除率可以达到 50%,萃取后再经过离子交换处理,酚的脱除率可达 80%。FREDERICK 等[9]公开了使用乙基叔戊醚从含酚废水中萃取苯酚的方法,直接达到降低废水中苯酚含量的目的。王卓等[10]针对煤化工中高浓含酚废水的特点,选择了 MBK 作为萃取脱酚溶剂,并研究了其萃取性能,发现 MBK 是一种优异的脱酚萃取剂。CHEN 等[11]研究了甲基异丁基酮+酚+水、甲基异丁基酮+对苯二酚+水的脱酚效果,试验表明甲基异丁基酮萃取对苯酚的效率要高于甲基丁基酮。王吉坤等[12]采用体积分数 40%TBP-60%正辛醇为萃取剂,相比 1∶3,经 4 级错流萃取后萃取率稳定在 91%以上、反萃取比 1∶3,经 4 级错流反萃取后反萃取率稳定在 94%。

煤化工废水中,单元酚(以苯酚为主)的含量为 2 900~3 900 mg/L,多元酚的含量为 1 600~3 600 mg/L,多元酚约占总酚的 1/2~1/3[13]。目前,在煤化工行业中应用较成熟的脱酚萃取剂是甲基异丁基甲酮(MIBK)和二异丙醚(DIPE),二异丙醚沸点低,溶剂回收能耗低,对单元酚的萃取效果较好(对苯酚分配系数为 36.5[14]),但对多元酚的萃取效果很差(对苯二酚分配系数为 1.03[14])并不适用于多元酚含量高的废水。MIBK 对单元酚和多元酚都有较高的分配系数(对苯酚分配系数为 100,对对苯二酚分配系数为 9.9[15-16]),存在对多元酚的萃取效果不理想、溶解度略高、能耗高[17]等缺点,其中一个重要原因体现在溶剂汽提塔进行残留溶剂气体回收时,溶剂蒸汽以共沸物的形式从塔顶采出,而 MIBK 与水形成的共沸物含水质量分数达到 24.3%,汽化和冷凝过程中会相应增加能耗。

为提高煤化工废水中多元酚的萃取效果,本研究以煤化工废水为研究对象,以废水中单元酚、多元酚的去除率为研究重点,提出高效萃取性能的萃取剂,并确定最佳工艺参数,为该类煤化工废水的处理与综合利用、行业的可持续发展提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验药剂

试验中所用环己酮、甲基异丁基甲酮(MIBK)、二异丙醚(DIPE)萃取剂理化性能见表 1。

表 1 环己酮、MIBK 与 DIPE 的理化性质

Table 1 Physical properties of cyclohexanone, MIBK and DIPE

萃取剂 理化性质	环己酮	MIBK	DIPE
相对分子质量	98.14	100.16	102
密度/(g·mL^{-1})	0.947	0.801	0.725
沸点/℃	155	117	68
分配系数	—	苯酚 100 对苯二酚 9.9 间苯三酚 5.0	苯酚 36.5 对苯二酚 1.03 间苯三酚 0.18
价格/(元·t^{-1})	12 000	14 000	17 000

1.2 试验用水

配制一定浓度的苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚配水,并将 4 种酚按一定比例配制混合配水,试验用水浓度见表 2。

表 2 试验配水的性质

Table 2 Property of experimental water

项目	苯酚配水	间甲酚配水	对苯二酚配水	间苯三酚配水	混合配水(苯酚∶间甲酚∶对苯二酚∶间苯三酚)	
质量比	—	—	—	—	2∶2∶1∶1	1∶1∶1∶1
质量浓度/(mg·L^{-1})	500	250	250	250	750	1 000
pH	6.46	7.24	6.45	7.36	6.49	6.58

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

1.3　单元酚和多元酚的测定

含酚废水中苯酚、间甲酚采用国标法 HJ503-2009 4-氨基安替比林分光光度法,分光光度计型号为 UV-3000PC,于 510 nm 波长测定吸光度,测得其吸光度与酚浓度的关系如图 1 所示。

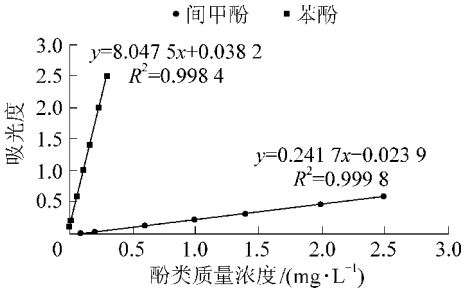


图 1　吸光度与苯酚、间甲酚浓度关系

Fig.1 Relationship among absorbance and pheno, metacresol concentration and absorbance

对苯二酚及间苯三酚采用高效液相色谱法(美国 Agilent 1200 series/6130)对其浓度进行分析,液相色谱柱为 Wondasil C18 column (150 mm×4.6 mm),色谱条件:流速 0.5 mL/min,柱温 30 ℃,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为水,波长 289 nm(对苯二酚)和215 nm(间苯三酚),测得其峰面积与酚浓度的关系如图 2 所示。

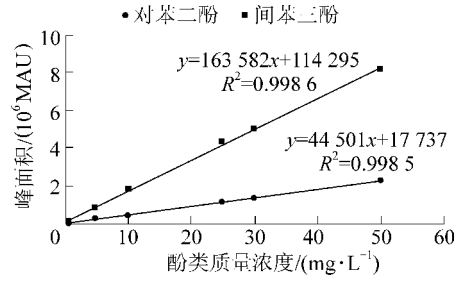


图 2　峰面积与对苯二酚、间苯三酚浓度关系

Fig.2　Relationship between peak area and quinol, phloroglucin concentrate

1.4　环己酮的测定[18]

准确移取环己酮溶液 28 mL,用去离子水配制 1 000 mL 储备溶液,其摩尔浓度为 0.276 8 mol/L,其他浓度的溶液用此储备液按比例稀释而成,在 274 nm 波长处测吸光度,以环己酮溶液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线,如图 3 所示。

1.5　试验方法

1)萃取试验。量取一定量配水与一定量的萃取剂于 100 mL 锥形瓶中,以 200 r/min 于水浴恒温振荡箱(40 ℃)中对其进行振荡 10 min,转移至分液漏斗,静置 2.5 h 分层,取下层清液测定酚类物质浓度。试验数据取 3 次平行试验的平均值。

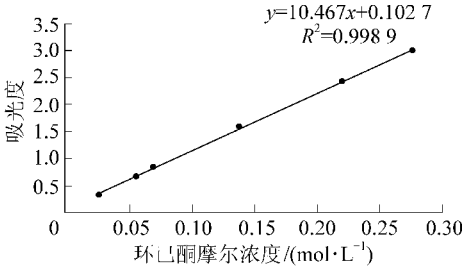


图 3　吸光度与环己酮浓度关系

Fig.3　Relationship between absorbanceand cyclohexanone concentration

2)环己酮回收试验。多级逆流萃取后萃余液中的萃取剂回收试验采用蒸馏法,蒸馏装置如图 4 所示。确认装置的气密性后,将萃取脱酚后的萃余液放入圆底烧瓶中,加热圆底烧瓶使萃余液沸腾,收集温度为有机物沸点的上升蒸汽,待蒸馏平衡后,取冷凝蒸汽,量取其体积。

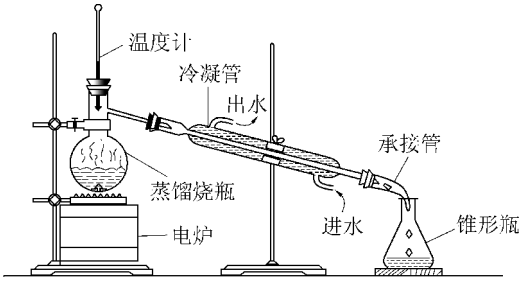


图 4　蒸馏装置示意

Fig.4　Schematic of distillation unit

2　试验结果与讨论

2.1　3 种萃取剂对酚类物质萃取效果对比

按第 1.4 节所述试验方法,分别采用环己酮、MIBK、DIPE 对苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚的单组分试验用水进行萃取试验,萃取级数 $n=1$,萃取温度 40 ℃,对比 3 种萃取剂对单元酚、多元酚的萃取效果,结果如图 5 所示。

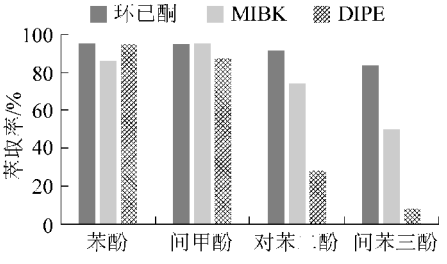


图 5　3 种萃取剂对酚类物质萃取效果对比

Fig.5　Comparison of extraction effects of three extractants on phenols

由图 5 试验结果可知,环己酮和 DIPE 对苯酚的萃取效果优于 MIBK,3 种萃取剂的萃取效率分别

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

达 95.53%、95.28%、86.19%;环己酮和 MIBK 对间甲酚的萃取效果优于 DIPE,3 种萃取剂的萃取效率分别达 94.86%、95.70%、87.78%;而 3 种萃取剂对对苯二酚、间苯三酚的萃取效果为环己酮>MIBK>DIPE,环己酮对对苯二酚、间苯三酚的萃取效果分别高达 91.65%、83.52%,而 MIBK 对对苯二酚、间苯三酚的萃取效果分别为 74.05%、49.77%,DIPE 对对苯二酚、间苯三酚的萃取效率更低,分别仅为 27.95%和 7.84%,由此可见,对于废水中的酚类物质,尤其是对多元酚的萃取,环己酮的萃取效率远高于 MIBK、DIPE。

2.2　环己酮萃取酚类物质影响因素优化

2.2.1　温度

按第 1.5 节的试验条件,由于煤化工企业现场废水温度约为 40 ℃,试验取其相近温度,采用水浴恒温振荡箱控制试验用水的温度分别为 30、40、50、60、70 ℃,环己酮与废水的萃取体积比为 1∶3,对苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚试验配水进行萃取,结果如图 6 所示。

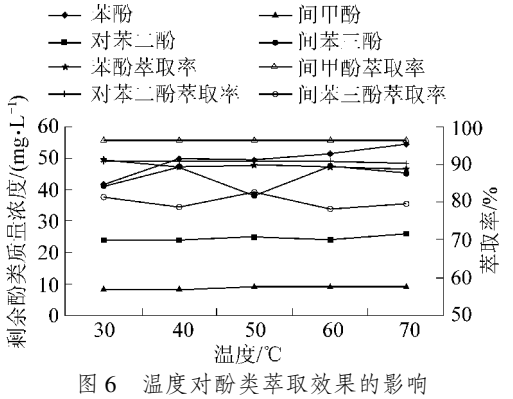


图 6　温度对酚类萃取效果的影响

Fig.6　Effect of temperature on phenol extraction

图 6 的试验结果表明,随温度的升高环己酮对苯酚的萃取效率稍有降低,在 40 ℃时,萃取率为 89.75%,剩余苯酚质量浓度为 49.96 mg/L,分析主要原因是该反应为放热反应,温度较低时有利于萃取进行;环己酮对间甲酚和对苯二酚的萃取效果影响不显著,在 40 ℃时对间甲酚和对苯二酚的萃取效率分别为 96.59%、90.99%。结合煤化工废水排放时的温度,为便于现场操作,选取 40 ℃作为最佳的工艺参数。

2.2.2　相比

按第 1.5 节的试验条件,环己酮与废水体积比分别为 1∶1、1∶2、1∶3、1∶4、1∶5 条件时,对苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚进行萃取,试验结果如图 7 所示。

由图 7 试验结果可知,环己酮对酚类物质的萃取与相比呈正相关,相比为 1∶1 时,环己酮对苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚的萃取率分别可达 97.39%、97.40%、96.13%、94.38%;相比为 1∶3 时,对苯酚、间甲酚、对苯二酚、间苯三酚的萃取率分别可达 94.82%、96.02%、88.52%、82.44%,废水中剩余酚类物质的质量浓度为 10~40 mg/L。结合煤化工企业实际操作相比一般为 1∶5[19],并综合考虑萃取后的酚类浓度不影响后续生化处理及处理成本,确定最佳相比为 1∶3。

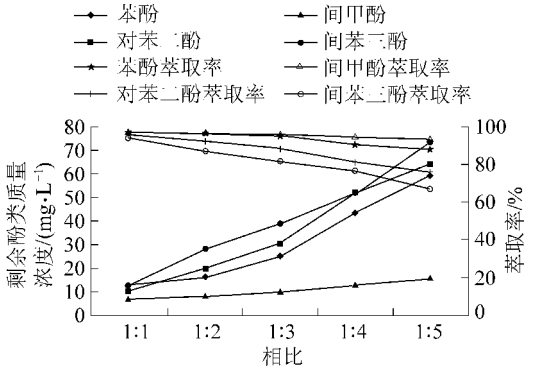


图 7　相比对酚类萃取效果的影响

Fig.7　Effect of phase ratio on phenol extraction

2.2.3　pH 值

按第 1.5 节的实验条件,相比为 1∶3,分别用 H_2SO_4、NaOH 溶液对试验用水的 pH 调节到 2~12,对苯酚、间甲酚进行萃取,萃取结果如图 8 所示。

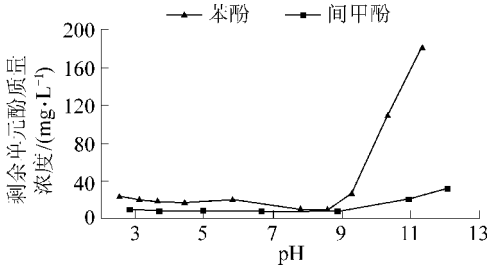


图 8　pH 对挥发酚萃取效果的影响

Fig.8　Effect of pH on extraction of volatile phenols

由图 8 可知,当废水的 pH 由 2 逐渐升高到 8 时,对萃取效果影响不显著,pH 为 8.59 时,对苯酚、间甲酚的萃取率分别为 97.84%、96.83%;随着 pH 的进一步升高,环己酮对苯酚、间甲酚的萃取效率明显降低,当 pH 提高为 12 时,萃取后的剩余浓度分别高达 182.34 mg/L、31.63 mg/L,这是由于在碱性条件下,酚类转化成酚盐,难以萃取。对于对苯二酚和间苯三酚,在酸性到中性条件下,环己酮萃取效率变化较小,而在碱性条件下会被氧化生成衍生物。故萃取时废水 pH 应在 8 及以下进行。

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

2.3　环己酮对混合配水的萃取试验

按前述第 1.2 节进行混合水样的配制,苯酚:间甲酚:对苯二酚:间苯三酚质量比为 2:2:1:1 及 1:1:1:1,按第 1.5 节的试验条件,相比为 1:3,对混合水样进行萃取,对比环己酮、MIBK、DIPE 的萃取效果,试验结果如图 9 所示。

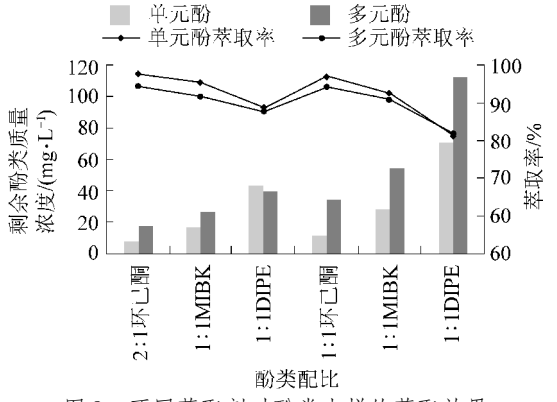


图 9　不同萃取剂对酚类水样的萃取效果

Fig.9　Effect of different extractants on phenolic water samples

由图 9 可知,对于 2:2:1:1 混合水样,环己酮对单元酚、多元酚的萃取率分别 97.81%、94.74%,高于 MIBK 的 95.46%、91.88%与 DIPE 的 88.61%、87.92%。对于 1:1:1:1 混合水样,环己酮对单元酚、多元酚的萃取率分别为 96.96%、94.31%,高于 MIBK 的 92.46%、91.00%与 DIPE 的 81.12%、81.85%。

取环己酮萃取后的 2:2:1:1 混合水样、1:1:1:1 混合水样的萃余相,对比第 1.4 节的环己酮标准曲线,测得萃余相中的环己酮平均质量浓度为 15.99 g/L。

2.4　萃取剂的回收

从实际生产考虑,萃取剂不仅要有高效的萃取效率,同时还应能简单、高效地反萃回收。理论上,萃取剂可以无限循环使用[20],但由于萃取过程中的不确定因素,并且循环使用可能会损失部分萃取剂。煤化工废水经萃取剂逆流萃取后,形成萃取相与萃余相,萃取剂回收包括 2 个部分:萃取相中萃取剂与分类的分离和萃余相中溶解的萃取剂的回收。萃取相中环己酮与酚类物质沸点相差较大,采用精馏的方式分离[21];萃余相中萃取剂的回收在实际生产中利用萃取剂与水共沸的原理,在汽提塔中萃取剂与水形成共沸物作为轻组分由塔顶排除,从而回收萃余液中的萃取剂并循环使用[22]。

环己酮的沸点为 155 ℃,本研究按照第 1.5 节的试验方法进行常压蒸馏,在温度为 40 ℃、相比 1:3、pH 在 8 及以下的最佳条件,取环己酮萃取后的 2:2:1:1 混合水样、1:1:1:1 混合水样的萃取相液体,采取蒸馏回收的方法在 155 ℃对萃取相中的环己酮与酚类物质进行分离,取接收瓶中的蒸馏冷凝液体,对其体积进行精准测量,回收率=蒸馏冷凝液体积/萃取液体积,测得平均回收率可达 95.5%以上。

3　结　　论

1)根据氢键作用、疏水作用和结构相似原理,开发了一种用于煤化工含酚废水的新型高效脱酚萃取剂,即环己酮。

2)在温度为 40 ℃、相比 1:3、pH 在 8 及以下时,环己酮对苯酚、间甲酚、对苯二酚和间苯三酚 4 种典型的酚的萃取率分别为 98.30%、96.83%、96.31%、91.67%,验证了环己酮的萃取性能优于工业用传统萃取剂 MIBK、DIPE。

3)对苯酚:间甲酚:对苯二酚:间苯三酚质量比为 2:2:1:1,pH=6.49,初始质量浓度为 750 mg/L 的混合配水,环己酮对混合水样中的挥发酚和多元酚去除率分别高达 97.81%、94.74%;对苯酚:间甲酚:对苯二酚:间苯三酚质量比为 1:1:1:1,pH=6.58,初始质量浓度为 1 000 mg/L 的混合配水,环己酮对混合水样中的挥发酚和多元酚去除率分别高达 96.96%、94.31%。

4)在温度为 155 ℃,常压下,对萃取液进行蒸馏回收试验,环己酮的回收率可达 95.5%以上。环己酮用于煤化工含酚废水的萃取不仅具有优异的萃取效率,尤其对多元酚的萃取效率远高于企业常用的 MIBK、DIPE 两种萃取剂,同时萃取后环己酮的回收率可达 95.5%以上。新型高效脱酚萃取剂环己酮的开发可以有效降低水中酚的浓度,减轻后续生化处理负担,为该类煤化工废水的处理与综合利用、行业的可持续发展提供技术参考。

参考文献(References):

[1]　网　文.煤炭深加工"十三五"规划:煤制油产能目标 1300 万 t[J].煤炭加工与综合利用,2017(2):64-68.
WEN Wang.The 13th five-year plan for coal deep processing:the target of coal-to-oil production capacity is 13 million t[J].Coal Processing & Comprehensive Utilization,2017(2):64-68.

[2]　何绪文,张晓航,李福勤,等.煤矿矿井水资源化综合利用体系与技术创新[J].煤炭科学技术, 2018, 46(9): 4-11.
HE Xuwen,ZHANG Xiaohang,LI Fuqin,*et al*.Comprehensive utilization system and technical innovation of coal mine water resources [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 4-11.

[3]　刘艳丽,刘　戈.煤化工行业高水耗问题分析与探讨[J].煤炭

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

科学技术,2016,44(4):189-195.
LIU Yanli, LIU Ge . Analysis and discussion on high water consumption problem of coal chemical industry. Coal Science and Technology,2016,44(4):189-195.

[4] 陈　赟,王　卓.煤气化污水酚氨回收技术进展、流程优化及应用[J].煤化工,2013,41(4):44-48.
CHEN Yun, WANG Zhuo. Application research status of the chemical process of ammonia/phenol recovery from coal - gasification wastewater[J]. Coal Chemical Industry,2013,41(4):44-48.

[5] 石广梅.煤气化废水的水质分析特性[J].哈尔滨建筑工程学院学报,1993(2):69-76.
SHI Guangmei. The analytical characteristics of the coal gasification waste water[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture,1993(2):69-76.

[6] LI H Q, HAN H J, DU M A, *et al*. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor.[J]. Bioresour Technol,2011,102(7):4667-4673.

[7] 周　伟,陈　赟,李秀喜,等.煤气化废水处理中双侧线汽提塔的应用[J].化学工程,2013,41(3):63-66.
ZHOU Wei, CHEN Yun, LI Xiuxi, *et al*. Application of double side- draw stripper process in coal - gasification wastewater treatment [J]. Chemical Engineering (China), 2013, 41(3):63-66.

[8] 何小荣.高浓度含酚废水处理方法研究[J].石油化工应用,2009(2):28-29.
HE Xiaorong. High concentration of phenol waste water treatment method[J]. Petrochemical Industry Application, 2009, 28(2): 28-29.

[9] BONDY Frederick, GRADINARU Apostol, HILDRETH James Mason. Phenolic wastewater treatment with ethers for removal and recovery of phenolics, 6071409[P]. 2000-07-06.

[10] 王　卓,王慧敏,刘　东,等.煤化工高浓含酚废水萃取脱酚实验研究[J].化学工程,2016(2):7-11.
WANG Zhuo, WANG Huimin, LIU Dong, *et al*. Experimental study on removal of phenols from coal chemical wastewater. Chemical Engineering(China),2016(2):7-11.

[11] CHEN Yun, WANG Zhuo, LI Libo. Liquid-liquid equilibria for ternary systems: methyl butyl ketone + phenol + water and methyl butyl ketone + hydroquinone + water at 298.15 K and 323.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(9): 2750-2755.

[12] 杜　松,金文标,王吉坤,等.非均相催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水[J].煤炭科学技术,2018,46(9):49-53.
DU Song, JIN Wenbiao, WANG Jikun, *et al*. Study on heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high-salt wastewater from coal chemical industry[J]. Coal Science and Technology,2018,46(9):49-53.

[13] 王吉坤,董卫果,杜　松,等.气化废水络合萃取脱酚影响因素的研究[J].煤炭加工与综合利用,2015(8):39-43.
WANG Jikun, DONG Weiguo, DU Song, *et al*. Study on the factors affecting the dephenolization of gasification wastewater by complex extraction[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization,2015(8):39-43.

[14] 单欣昌,戴猷元,秦　炜,等.有机物络合萃取技术(修订版)[M].北京:化学工业出版社,2007.

[15] 盖恒军,江燕斌,钱　宇,等.煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析[J].化学工程,2007(8):57-60.
GAI Hengjun, JIANG Yanbin, QIAN Yu, *et al*. Analysis and debottlenecking retrofits for the coal - gasification watewater treatment process[J]. Chemical Engineering(China),2007(8): 57-60.

[16] 钱　宇,周志远,陈　赟,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J].化工学报,2010(7):1821-1828.
QIAN Yu, ZHOU Zhiyuan, CHEN Yun, *et al*. Process retrofit and industrial implementation of phenol and ammonia recovery from coal-gasification wastewater[J]. CIESC Journal,2010(7):1821-1828.

[17] LIAO Mingsen, ZHAO Yuehong, NING Pengge, *et al*. Optimal design of solvent blend and its application in coking wastewater treatment process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(39): 15071-15079.

[18] 薛　斌,李月华,郭英伟,等.$Ti/SnO_2-Sb_2O_5/PbO_2$阳极电催化降解含环己酮废水的研究[J].沈阳工业大学学报,2007(4):477-480.
XUE Bin, LI Yuehua, GUO Yingwei, *et al*. Electro-catalytic degradation of cyclohexanone-containing wastewater using $Ti/SnO_2-Sb_2O_5/PbO_2$ as anode [J]. Journal of Shenyang University of Technology,2007(4):477-480.

[19] 陈庆俊.鲁奇炉气化废水处理工艺突破方向探讨[J].化学工业,2012(12):9-13.
CHEN Qingjun. Exploration of breakthroughs in Lurgi gasification wastewater treatment process[J]. Chemical Industry,2012(12): 9-13.

[20] 江燕斌,钱　宇,李秀喜,等.高浓含酚炼油碱渣碳化液萃取脱酚的研究 2:连续逆流萃取实验[J].炼油技术与工程,2001,31(5):45-49.
JIANG Yanbin, QIAN Yu, LI Xiuxi, *et al*. Extraction dephenol for caustic phenolic sludge ing refinery—2: Continuous Counterflow Extraction Test [J]. Petroleum Refinery Engineering, 2001, 31(5):45-49.

[21] 鲁　辉.萃取精馏在甲醇精馏中的应用[J].化工设计通讯,2018(8):10.
LU Hui. Application of extractive distillation in methanol distillation[J]. Coal Chemical Methanol,2018(8):10.

[22] 杨　猛,严文强.炼油厂焦化装置脱钙废水回收工艺研究[J].现代化工,2018(6):195-197.
YANG Meng, YAN Wenqiang. Research on recovery process for decalcification wastewater in coking unit of refinery[J]. Modern Chemical Industry,2018(6):195-197.