

PTA精制母液余热回收技术研究

邱永宁^{1,2*}, 赵旭^{1,2}, 王天宝^{1,2}, 路原睿^{1,2}

(1. 天华化工机械及自动化研究设计院有限公司, 甘肃兰州 730060;

2. 国家干燥技术及装备工程技术研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要: PTA(精对苯二甲酸)行业生产过程中产生大量150℃精制母液废水, 废水中携带大量高附加值成分和大量废热。创新性提出应用多级闪蒸塔结合第二类吸收式热泵技术进行PTA精制母液余热回收, 有效回收热量制备压力0.20~0.27 MPa、温度120~130℃的蒸汽, 并降低母液温度到40℃。利用低温结晶技术回收高附加值成分TA固体及PT酸, 回收率分别为92.0%、92.2%。废水达到后续处理要求, 处理后的PTA母液进入到后续的膜处理系统。

关键词: PTA精制母液; 余热回收; 多级闪蒸塔; 吸收式热泵

中图分类号: TQ021

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0174-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.041

Research on technology of recovering heat from mother liquor in PTA refining unit

QIU Yong-ning^{1,2*}, ZHAO Xu^{1,2}, WANG Tian-bao^{1,2}, LU Yuan-rui^{1,2}

(1. Tianhua Institute of Chemical Machinery & Automation Co., Ltd., Lanzhou 730060, China;

2. National Drying Technology & Equipment Engineering Technology Research Center, Lanzhou 730060, China)

Abstract: A plenty of 150℃ mother liquor wastewater generated in the production process of PTA (refined terephthalic acid) contains considerable high value-added components and carries a lot of heat. In this paper, the multi-stage flash tower combined with the second type absorption heat pump technology is innovatively used to recover waste heat carried by mother liquor of PTA refining unit, which effectively produces steam with a pressure of 0.20-0.27 MPa and a temperature of 120-130℃ and reduce the mother liquor temperature to 40℃. The high value-added solid terephthalic acid and p-methylbenzoic acid (PT acid) can be recovered from mother liquor by the low temperature crystallization technology, with a recovery rate of 92% and 92.2% respectively. The remaining wastewater meets the requirements of subsequent processing, and then enters the subsequent membrane treatment system.

Key words: mother liquor in PTA refining unit; waste heat recovery; multi-stage flash tower; absorption heat pump

PTA(精对苯二甲酸)行业是石油化工行业中重要的组成部分, 对应的上游企业是石化行业, 下游企业是化纤行业。其主要用途是生产聚酯纤维(涤纶)、聚酯瓶片和聚酯薄膜等, 广泛应用于化学纤维、轻工、电子、建筑等国民经济的各个方面^[1]。PTA在生产过程中产生大量150℃精制母液废水, 废水中携带大量高附加值成分和大量废热, 如何对高附加值成分和大量废热进行回收对企业实现节能减排和盈利工作至关重要^[2]。精制母液废水为酸性废水, 主要成分包括PTA、PT酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、乙酸、偏苯三酸等有机物以及钴、锰离子等, 废水高附加值成分的回收工作需要母液降温析出结晶, 进而采用其他工艺调节水质、水量、中和酸碱等方法进行高附加值成分的回收。

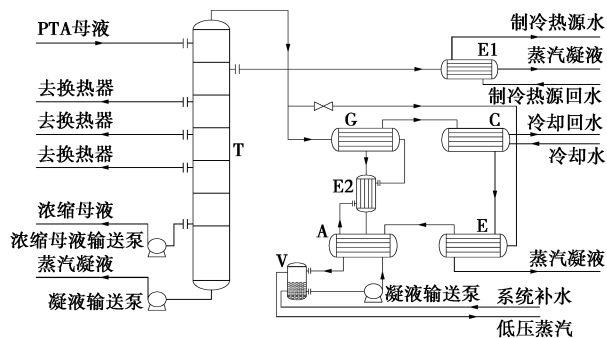
传统工艺中的PTA母液降温方式有沉淀池降温、减压闪蒸降温、板式换热器等方式^[3], 这些高浓度酸性废水在温度降低的过程中会出现结晶现象, 进而堵塞设备, 增加设备更换维修费用, 给后续污水处理增加了许多难度。这种PTA母液的处理工艺造成了PTA母液中大量的热量浪费, 在生产区域形

成多条“白龙”, 由于蒸汽中含有少量的PT酸, 造成了对环境的污染, 另外, PTA母液中含有一定量的可溶性固体, 在后续的膜处理系统中由于固体的析出, 造成膜易堵塞, 操作频繁, 处理费用高。因此, 合理利用PTA母液中的热量, 解决膜处理系统易堵塞的问题, 对于进一步降低PTA生产成本, 降低能耗具有至关重要的作用。目前, 国内外尚未发现有关PTA母液余热合理回用的应用及报道。本文中提出应用多级闪蒸塔结合第二类吸收式热泵技术对PTA精制母液余热回收, 有效回收热量制备压力0.20~0.27 MPa、温度120~130℃的蒸汽, 并降低母液温度到40℃以下, 方便后续高附加值成分回收工作的进行。

1 工艺流程简介

PTA母液余热回收系统主要是将PTA母液中的热量进行分级利用, 实现能量的最大化, PTA母液中的热量一部分利用热泵系统将热量转化为高品质的蒸汽, 一部分用于加热去离子水, 另一部分用于制冷, 同时, 在低温的情况下回收PTA母液中的TA

固体及PT酸,处理后的母液随后再进入后续的膜处理系统。工艺流程如图1、图2所示。



A—吸收器;C—冷凝器;E—蒸发器;G—发生器;V—制热凝液缓冲罐;E1—制冷热源换热器;E2—溶液换热器;T—多级闪蒸塔

图1 PTA母液余热回收工艺简图

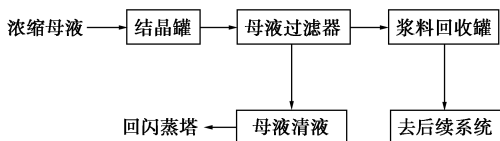


图2 PTA母液低温结晶工艺简图

PTA精制母液从多级闪蒸塔顶部进入,在负压环境下发生闪蒸,产生不同压力温度的闪蒸蒸汽。来自多级闪蒸塔的部分闪蒸蒸汽进入溴化锂吸收式热泵系统的发生器中,将其中的溴化锂稀溶液蒸发产生工质蒸气,冷凝后的蒸气凝液进入到多级闪蒸塔底部的储液段,工质蒸气进入到冷凝器中,并通过循环冷凝水进行冷凝,冷凝后的工质凝液通过制热工质泵输送至制热蒸发器中,并与来自多级闪蒸塔部分闪蒸蒸汽进行换热,将工质凝液进行蒸发,产生工质蒸气,冷凝后的蒸气凝液进入到多级闪蒸塔底部的储液段,工质蒸气进入到吸收器中,被其中的溴化锂浓溶液吸收,在此过程中放出大量的热量,并被来自制热凝液输送泵的凝液吸收,凝液被加热并被送进制热凝液缓冲罐中发生闪蒸,产生低压的饱和蒸汽。

来自多级闪蒸塔的PTA浓缩母液进入到结晶罐中,结晶后的溶液通过结晶溶液输送泵输送至母液过滤器中,在此,溶液中的TA固体及PT酸固体被截留下来,通过过滤后的PTA母液清液再进入到多级闪蒸塔中,部分PTA浆料进入到PTA母液浆料回收罐中,并通过PTA母液浆料输送泵输送至后续系统。

该PTA母液余热回收装置中,除机泵需要少量电能外,无需消耗其他能源,多级闪蒸塔第一闪蒸段出来的95℃的闪蒸蒸汽作溴化锂吸收式热泵中发生器与蒸发器的热源;第二闪蒸段90℃的闪蒸蒸汽与制冷热源换热器换热作为溴冷机制冷热源。第

三、四、五级用于其他加热,热量梯度利用,可以有效解决PTA精制母液降温过程的技术问题。

2 工艺与设备参数确定

2.1 多级闪蒸塔设计

闪蒸塔又称“防堵塞换热器”,恰好适用于含有可溶性固体的PTA精制母液降温处理。多级闪蒸塔从上往下依次布置7段,进行多级连续闪蒸,最后一段为储液段。闪蒸段设计中要考虑内部空间必须足够大,以提高气液分离效果。各段液体利用重力自流,液位高低可控,闪蒸塔诸段设置抽负压装置,做到压力可控,保证闪蒸工作按照计算量高效进行^[4]。

150℃母液进入多级闪蒸塔进行多级闪蒸,根据工艺工况需求进行多级定量操作。闪蒸技术如今已相当成熟,可以做到定量闪蒸。闪蒸在负压环境下进行,计算公式如下:

$$h_1 = (1-x)h_2 + x(h_2 + r) = h_2 + rx \quad (1)$$

$$x = (h_1 - h_2)/r \quad (2)$$

式中, h_1 为进入闪蒸器的热水比焓,kJ/kg; h_2 为从闪蒸器出来未被闪蒸的水比焓,kJ/kg; r 为闪蒸压力下对应气化潜热; x 为闪蒸气化率。

2.2 第二类吸收式热泵

吸收式热泵技术在电力、石化、建筑等行业的废热回收利用已有相关案例^[5-6]。第二类吸收式热泵又称为升温型热泵,是利用大量的中温热能制取少量的高温热能^[7]。中低温热源作驱动,利用大量中温热源与低温热源的热势差,制取少量温度高于中温热源的热量,提升热能的利用品位。PTA装置产出母液含有大量废热,现有技术难以回收,利用多级闪蒸塔结合第二类吸收式热泵,可以实现废热的多级梯度回收利用。第二类吸收式热泵工作原理如图3所示。

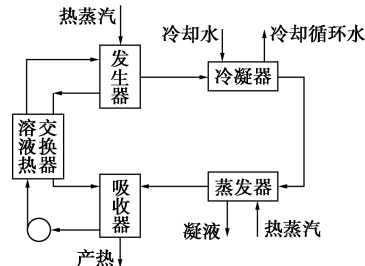


图3 第二类吸收式热泵工作原理

第二类吸收式热泵机组中,发生器吸收热源热量产生蒸汽,其中溴化锂稀溶液变为浓溶液,利用重力作用与来自吸收器的溴化锂稀溶液发生热交换后

进入吸收器;发生器产生的蒸汽在冷凝器中冷凝,变为冷凝液;冷凝液进入蒸发器,在负压环境下吸热蒸发进入吸收器;吸收器内浓溶液吸收蒸汽放出大量热量,并将来自外界的水进行加热闪蒸,产生高温低压的蒸汽。吸收器中产生的溴化锂稀溶液经溶剂热交换器升温后,再次进入到发生器中产生工质蒸气,在此过程中实现工质蒸气与溴化锂溶液的循环过程,连续产生高温高压的蒸汽,实现热泵制取高品质蒸汽的过程。

热泵制热系数是吸收式热泵的重要能效指标,是从吸收器获得的热量与发生器、蒸发器中消耗的热量总和之比^[8],即:

$$\varphi = Q_{as} / (Q_{gs} + Q_{es}) \quad (3)$$

第二类吸收式热泵制热系数小于 1,一般在 0.4~0.5,本设计中热泵制热系数为 0.49。温度提升幅度越大,制热系数越小。但是机组利用的是废热,所以仍然是有价值的^[9]。

2.3 蒸汽制取量的计算

溴化锂吸收式热泵机组中制热吸收器放出大量的热量,被来自制热凝液输送泵的凝液吸收,凝液被加热至 135~140℃,被加热的蒸汽凝液进入到制热凝液缓冲罐中,并发生闪蒸,产生 120~130℃ 的饱和蒸汽。吸收器的热负荷计算如下:

$$Q_A = g \times [h_7 + (\eta - 1) \times h_6 - \eta \times h_5] \quad (4)$$

式中, g 为工质蒸汽循环量; h_7 为蒸发器出口工质蒸汽的焓值,kJ/kg; h_6 为溶剂热交换器出口浓溶液焓值,kJ/kg; h_5 为吸收器出口稀溶液焓值,kJ/kg; η 为热泵循环倍率。

蒸汽制取量:

$$G = Q_A / (h_4 - h_3) \quad (5)$$

式中, h_4 为产生蒸汽焓值,kJ/kg; h_3 为制热凝液焓值,kJ/kg。

3 技术及经济分析

以中石化某 40 万 t/a PTA 装置 63 000 kg/h 母液废水,温度 99.6℃、压力 0.1 MPa、流量 4 239 kg/h 废热蒸汽余热回收为依托工程,提出 PTA 母液废水处理新工艺。该系统由多级闪蒸塔系统、溴化锂吸收式热泵系统、PTA 母液结晶回收系统 3 套子系统组成。母液成分变化如表 1。

由表 1 得到,该系统在回收母液余热的同时,结晶析出 TA 固体及 PT 酸。PTA 母液中存在 TA 固体和 PT 酸,在母液温度降低过程中,即由 PTA 母液向浓缩母液转变过程中,析出的 TA 固体及 PT 酸含量

增多,在 PTA 母液结晶回收系统中得到回收,回收率分别为 92.0%、92.2%。

表 1 PTA 母液成分变化分析表

| 物质 | 原母液 | 浓缩母液 | 母液浆料 |
|--------|--------|----------|--------|
| 质量流量 | 63059 | 50103.99 | 277.53 |
| 水 | 62000 | 49045.01 | 194.20 |
| TA 固体 | 307.82 | 416.68 | 33.33 |
| TPA | 111 | 2.37 | 0.01 |
| PT 酸固体 | — | 624.05 | 49.92 |
| PT 酸 | 639.93 | 15.88 | 0.06 |

根据表 1 数据计算如下,饱和蒸汽 4 500 kg/h,按照 150 元/t 计算,年可产生直接经济效益 540 万元。蒸汽凝液 17 000 kg/h,按照 2 元/t 计算,年可产生直接经济效益 27.2 万元。初期设备投资 1 100 万元,投资回收期为 2.6 年。

4 结论

针对现有的 PTA 母液废水处理主要采用常压闪蒸和膜处理的工艺技术缺点,创新性地提出多级闪蒸塔结合第二类吸收式热泵技术进行母液热量回收。该技术不仅实现 PTA 母液废水中的热量多级梯度利用,一部分热量用于制取 0.20~0.27 MPa 的饱和蒸汽,一部分热量用于制冷机制取低温水,另外的热量用于 PTA 生产装置中的去离子水预热。降低废水温度的同时,有效回收 PTA 母液中的 TA 固体及 PT 酸,回收率分别为 92.0%、92.2%。使得废水水质达到后续膜处理系统处理要求。另外,本技术可以应用到类似物性的热量回收和利用。

参考文献

- [1] 李玉芳,伍小明.精对苯二甲酸国内市场分析[J].化学工业,2015,32(11):27-30.
- [2] 王海滨.国内对苯二甲酸(PTA)产业发展方向研究[J].合成纤维,2010,3(13):1-4.
- [3] 曹超.PTA 母液回收利用技术[J].聚酯工业,2011,4(24):36-38.
- [4] 江号叶,朱喜军,周大坤.闪蒸器与废热回收系统[J].电站辅机,2012,(2):17-20.
- [5] 周振起,马玉杰,王世勇,等.吸收式热泵在锅炉暖风器中的应用研究[J].节能,2010,(6):72-75.
- [6] 薛岑,由世俊,张欢,等.利用蒸汽双效溴化锂吸收式热泵回收热电厂余热的研究[J].暖通空调,2014,44(1):101-104.
- [7] Inoue Naoyuki.Absorption heat pump for low temperature heat recovery[J].Journal of the Japan Institute of Energy,2009,88(11):979-991.
- [8] Morosuk T,Tsatsaronis G.A new approach to the exergy analysis of absorption refrigeration machines[J].Energy,2008,33:890-907.
- [9] Zhao Xiling,Fu Lin,Zhang Shigang.General thermodynamic performance of irreversible absorption heat pump[J].Energy Conversion and Management,2011,52:494-499. ■