

丁苯橡胶生产中苯乙烯脱气塔的改造

秦传高,何承全,战德生,刘文权

(中国石油兰州石化公司合成橡胶厂,甘肃兰州 730060)

摘要:通过对苯乙烯脱气塔的综合改造,降低了胶浆中游苯和污水中苯乙烯的含量,同时减少了蒸汽消耗,达到了节能减排的目的,取得了较好的经济效益和社会效益。

关键词:苯乙烯脱气塔;改造;节能减排

中图分类号:TQ333.1;TQ241.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0071-03

Modification of styrene degassing tower in styrene butadiene rubber production

QIN Chuan-gao, HE Cheng-quan, ZHAN De-sheng, LIU Wen-quan

(Synthetic Rubber Plant of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: After the comprehensive reformation of the styrene degassing tower, the content of styrene in the mucilage and sewage has been reduced, and the steam consumption is decreased, the transformation purpose of energy-saving and emission reduction is achieved, the good economic efficiency and the social efficiency is obtained.

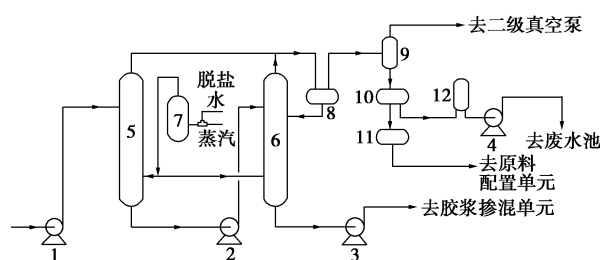
Key words: styrene degassing tower; reformation; energy-saving and emission reduction

苯乙烯脱气塔是丁苯橡胶装置中苯乙烯单体回收系统的关键设备,为降低其能耗,降低胶浆中游苯和污水中苯乙烯含量,提高设备利用率,一直是国内外合成橡胶行业科技人员不断研究、探索的课题之一^[1-2]。中国石油兰州石化公司 100 kt/a 丁苯橡胶装置自 2008 年 3 月 27 日聚合 A 线开车后,出现了脱气胶乳中苯乙烯含量偏高、污水中夹带苯乙烯的现象。针对该情况,该厂组织相关人员对苯乙烯脱气塔进行了综合改造,改造后既降低了胶浆中游苯和污水中苯乙烯含量,又减少了蒸汽消耗,达到了节能减排的目的,取得了较好的经济效益和社会效益。

1 脱气工艺流程

该工艺采用筛板脱气塔脱除胶浆中的苯乙烯,其工艺流程如图 1 所示。

聚合系统来的胶浆首先经过常压和真空二级闪蒸脱除丁二烯后,由泵打进第一脱气塔塔顶,经过蒸汽汽提后,到第一脱气塔塔釜,然后由泵打入第二脱气塔塔顶继续蒸汽汽提,完毕后由泵送入胶浆掺混单元。从塔顶部蒸出的气相除含有苯乙烯外还含有一定的水和丁二烯,经气液分离器分离后液体回流到第二脱气塔,气相经过水冷和氨冷后,进入苯乙烯抽吸罐,在抽吸罐内分离出的气相去二级真空泵,分离出的液相流入苯乙烯滗析器,经沉降分离后



1,2,3,4—泵;5—第一脱气塔;6—第二脱气塔;7—蒸汽配制槽;
8—气液分离器;9—抽吸罐;10—滗析器;11—苯乙烯贮槽;
12—苯乙烯废水槽

图 1 苯乙烯脱气工艺流程

苯乙烯进入苯乙烯贮槽,而污水由泵打入废水池。

2 脱气塔的改造

2.1 塔板的改进

由于脱气塔塔板开孔率较大,造成塔盘漏液,饱和湿润蒸汽与胶浆的传质效率低,苯乙烯汽提不充分,造成游苯含量偏高。因此将脱气塔的一塔各塔板开孔数减少 2 000 个,二塔各塔板开孔数减少 3 000 个,由于孔数减少,蒸汽使用量降低,产生的凝液减少,使滗析器中的凝液停留时间加长,苯乙烯与水分离更加充分,同时筛孔数量减少,减少了漏液,进而降低游苯含量。

2.2 增加挡板

胶浆在脱气塔内脱除苯乙烯的过程中,随着苯乙烯的蒸发,少量的乳化剂以小液滴的形式被吹散到气相中,进入滗析器,由于乳化剂的进入,部分苯乙烯与水乳化,难以分层,排入化污池时苯乙烯含量超标,造成环境污染。

为了消除雾沫夹带,在各塔塔顶部加 2 块挡板,由于附着效应,当蒸汽夹带的胶乳雾沫经过时,小液滴附着在挡板上,顺塔壁流下,进而降低了凝液的乳化程度,使得苯乙烯更好的分离,从而降低污水中苯乙烯的含量,减少污染。其内部结构如图 2 所示,由图 2 可知,含雾的气流一部分碰撞到第一块挡板上,聚集形成液膜,并富集越来越多的液滴,当液滴聚集到一定程度时,过多的液滴沿塔壁流下来,液膜继续来捕集液滴。另一部分含雾的气流在两挡板之间空隙间流过,其中大部分雾沫被两板捕集除去,最后,经过除去雾沫的胶浆蒸汽离开挡板^[3-4]。

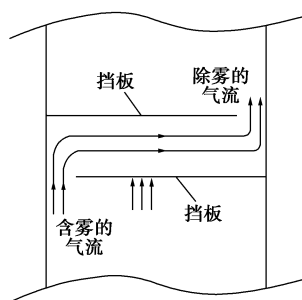


图 2 挡板间气流的流动方式

2.3 增加喷淋设施

在脱气塔顶部增加 2 块折流板后,污水中苯乙烯浓度虽有一定程度的下降,但未达到环保排放的标准,为此在塔顶部加入喷淋水设施,更好地消除雾沫夹带。采用新型不锈钢螺旋喷嘴进行喷雾,其结构如图 3 所示。该喷嘴是一种空心锥形喷雾喷头,有着畅通的流道设计,可以最大程度地减少液体阻塞,使液体在给定尺寸的管道上达到最大流量。

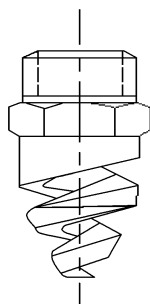


图 3 喷嘴的结构示意图

为了确定喷淋水流量大小对喷雾效果的影响,采用流体动力学软件 Fluent 模拟了不同喷淋水流速下的挡板以上塔顶内部的二维流场情况。先运用其前处理器 Gambit 建立脱气塔喷淋模型,并进行合理的网格划分,然后对建立的模型定义边界条件和物理模型,并进行求解,模拟结果如图 4 所示^[5-6]。

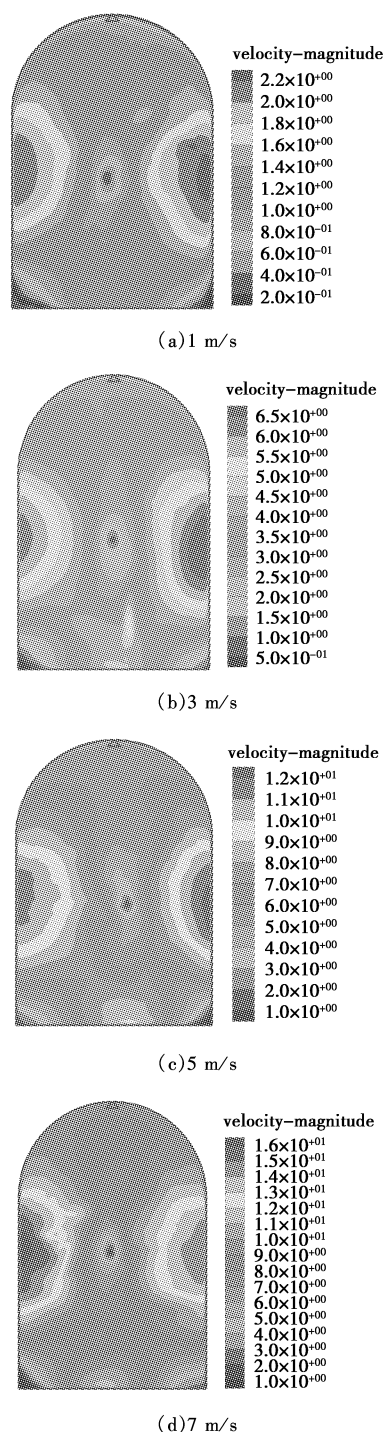


图 4 不同喷淋水流速度下的塔顶内的流场

图 4 中分别模拟了喷淋水流速在 1、3、5 m/s 和 7 m/s 下,挡板以上塔顶内的流场情况。由图 4 可以

看出,在塔顶内部形成3个漩涡中心,在挡板附件的左右两侧形成死区,水流的速度较小,不能很好地消除雾沫。随着喷淋速度的增大,死区水流的速度也变大,在喷淋水流速达到5 m/s时,死区附近水流速度达到1 m/s左右,可以有效地消除雾沫的影响。由于喷嘴的当量直径为10 mm,所以喷淋水的流量为:

$$Q = 3600\pi D^2 v / 4 = 900 \times 3.14 \times 0.01^2 \times 5 = 1.413 \text{ m}^3/\text{h} \quad (1)$$

喷淋水的流量控制在1.4 m³/h左右,可以有效地消除塔顶的雾沫夹带,继续增大喷淋水的流量,可以更好地消除雾沫夹带的影响,但会影响胶浆的品质。

3 改造的结果

3.1 游苯含量的变化

胶浆中游苯含量如表1所示,由于对塔板的改造在2008年8月中旬完成,2008年前几个月游苯的平均质量分数都在0.080%以上,2008年8月开始有所减少,平均质量分数为0.070%,2008年9月游苯的平均含量明显减少为0.053%,低于设计标准0.060%。

表1 胶浆中游苯含量 质量分数/%

时间/年-月	最大值	最小值	平均值	测定次数
2008-4	1.299	0.010	0.081	246
2008-5	1.993	0.028	0.082	262
2008-6	0.200	0.027	0.106	239
2008-7	0.196	0.020	0.082	361
2008-8	0.186	0.016	0.070	293
2008-9	0.136	0.011	0.053	240

3.2 污水中苯乙烯含量的变化

污水中苯乙烯含量见表2,由于喷淋设施的加入是在2008年10月,所以在10月之前污水中苯乙烯含量较高,平均质量分数均超过设计标准

表2 污水中苯乙烯含量 质量分数/%

时间/年-月	最大值	最小值	平均值	测定次数
2008-4	2.830	0.016	0.554	23
2008-5	1.480	0.035	0.529	31
2008-6	0.480	0.014	0.214	30
2008-7	0.250	0.020	0.140	31
2008-10	0.280	0.020	0.160	25
2008-11	0.112	0.013	0.033	29
2008-12	0.055	0.010	0.031	17

0.060%,喷淋设施引入后,污水中苯乙烯含量明显降低,2008年11月和12月污水中苯乙烯平均质量分数分别为0.033%和0.031%,均低于设计标准0.060%。

3.3 蒸汽使用量的变化

由于蒸汽的使用量与塔盘的开孔率有关,塔盘的改造在2008年8月完成,从表3可以看出,塔盘改造后于2008年9月和10月一塔的蒸汽使用量明显减少,二塔的蒸汽使用量也有一定的减少。

表3 蒸汽使用量 t/h

时间/年-月	一塔使用量	二塔使用量
2008-4	4.2	3.5
2008-5	4.0	3.2
2008-6	3.9	2.9
2008-7	3.5	2.3
2008-8	3.6	2.4
2008-9	3.0	2.3
2008-10	2.8	2.0

4 改造后取得的经济效益

4.1 原料苯乙烯损耗的减少

苯乙烯的损耗主要由脱气后胶浆带走部分苯乙烯和污水中夹带苯乙烯,改造完毕后,二者带走的苯乙烯的量均有所减少。改造前胶浆中游苯和污水中苯乙烯平均质量分数分别为0.080%和0.320%,改造后分别为0.060%和0.030%。由于丁苯年产量为10万t,年操作时间为8000h,干物质含量为25%,污水的产生量为7t/h,胶浆的生成量为50t/h,所以改造后每年多回收的苯乙烯的量为242.4t,苯乙烯按当前市场价5000元/t计算,可产生121.2万元的效益。

4.2 蒸汽使用量减少

改造前脱气一塔和二塔蒸汽用量分别为4.2t/h和3.5t/h,改造后蒸汽使用量平均为2.9t/h和2.2t/h。年操作时间为8000h,共有2套脱气塔,所以改造后每年减少蒸汽用量为41600t,蒸汽价格为65元/t时,可产生270.4万元的效益。

5 结语

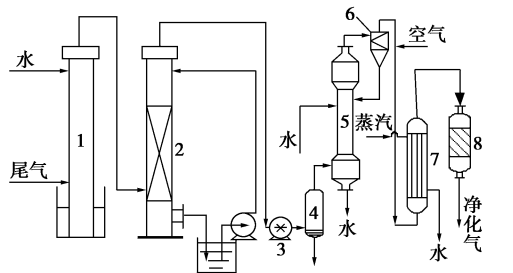
通过减少脱气塔塔板的开孔数,在塔顶增加挡板和喷淋设施,有效地降低了胶浆中游苯和污水中

(下转第75页)

到工业应用的基本要求,仅可用作烧结磷矿石和泥磷制酸的燃料^[4],但这部分尾气仅占黄磷尾气量的20%左右。

1.2 洗涤-氧化净化工艺^[4]

该工艺是在前一工艺的基础上再增加1个氧化塔(如图2),以进一步除去磷、硫化物等杂质。根据氧化塔中填充物的不同,可分为:浓硫酸氧化法、氧化钙高温床法、氧化铜氧化法、氧化铁及氢氧化铁氧化法、次氯酸钠氧化法、活性炭催化氧化法^[1,4-9]。工业上经常采用的是活性炭固定床催化氧化法,它能够同时有效地脱磷、脱硫。该工艺需在尾气中配入体积分数约1%的 O_2 并预热到110℃左右通过活性炭床层,磷在活性炭的作用下被氧化为 P_2O_3 和 P_2O_5 。由于活性炭对 P_2O_3 和 P_2O_5 的吸附力远比 P_2 和 PH_3 大,所以 P_2O_3 和 P_2O_5 被活性炭所吸附,从而使尾气得以净化。尾气中的 H_2S 也可发生氧化反应生成单质S而被活性炭吸附。吸附了 P_2O_3 和 P_2O_5 和S的活性炭可以通过水蒸气直接加热再生,干燥后重复使用。通过该工艺制得的CO可满足一碳化工的要求,但该工艺有如下一些不足:①碱洗时 CO_2 消耗了大量的NaOH(有75%~93%的NaOH是与 CO_2 反应而被消耗),这使碱洗工序的投资和操作费用主要消耗在脱除 CO_2 上。碱洗负荷大也增加了废碱液处理的难度,容易造成二次污染。②活性炭的消耗量大。虽然活性炭可以再生,但由于活性炭对 P_2O_3 和 P_2O_5 的吸附能力很强,再生十分困难,实际



1—水洗塔;2—碱洗塔;3—纳氏泵;4—气液分离器;5—泡沫除尘器;6—旋风分离器;7—预热器;8—催化氧化反应器

图2 黄磷尾气的洗涤-氧化净化工艺示意图

(上接第73页)

苯乙烯含量,并且减少了蒸汽使用量,达到了节能减排的目的,每年可节约生产成本391.6万元,取得了较好的经济效益和社会效益。

参考文献

[1] 王东亮,金朝晖. 乳聚丁苯橡胶装置生产工艺的优化[J]. 弹性体, 2003, 13(5): 35-38.

的再生效果并不理想,部分黄磷厂没有再生使用。此外,因受原料气中硫、磷含量波动和碱洗工序操作的影响,活性炭失效很快。③需要在尾气中配入 O_2 ,由于生产过程的波动性, O_2 的引入量较难精确控制,容易混入新的杂质。

1.3 低温催化氧化净化工艺

昆明理工大学对传统净化工艺进行了改进,开发了黄磷尾气的低温催化氧化净化工艺。该工艺与传统净化工艺在流程上基本一致,该工艺的核心是采用了不同于传统工艺的催化剂。传统净化工艺采用活性炭作为催化剂,新工艺采用经酸、碱或金属盐溶液浸渍改性后的活性炭作为催化剂^[10-17]。该系列催化剂具有低温起活好、选择性高等特点。在生产中可根据净化要求不同,选装不同的催化剂。该工艺已成功在云南昆阳磷肥厂和云南江磷集团进行了中试。该工艺具有操作简单、反应温度低(95℃左右)、净化成本低(CO净化成本低于0.4元/ m^3)的优点,经处理后的CO可满足一碳化工对原料的要求。该工艺的不足之处在于改性活性炭对 P_2O_3 和 P_2O_5 的吸附能力仍很强,催化剂的再生仍是该工艺的弱点。开发长寿命、易再生催化剂是进一步完善该工艺的关键。

1.4 变温变压吸附分离工艺^[18-19]

变温变压吸附分离工艺由西南化工设计研究院开发,其工艺流程如图3所示。水洗工序与传统工艺完全相同,为脱除尾气中的磷,其他工艺一般是将磷氧化为 P_2O_3 和 P_2O_5 ,然后用活性炭吸附,此法可以较彻底地将磷脱除,但这也造成了吸附剂再生困难。 P_2 和 PH_3 在吸附剂上吸附能力要比 P_2O_3 和 P_2O_5 小,相对来说吸附了 P_2 和 PH_3 的吸附剂比吸附了 P_2O_3 和 P_2O_5 的吸附剂的再生要容易得多。基于此,该工艺中采用变温吸附直接脱除尾气中的杂质磷。

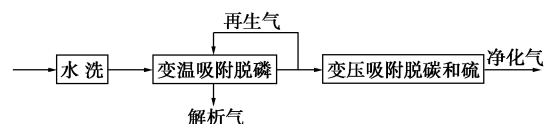


图3 黄磷尾气的变温变压吸附工艺示意图

- [2] 单景年. 苯乙烯脱气塔节能改造[J]. 化工科技, 1998, 6(3): 55-57.
- [3] 魏化中,郭丽华. 折流板式除沫器技术分析与应用[J]. 湖北化工, 1999(2): 52-53.
- [4] 侯经纬,兰仁水,王树楹,等. 气体折流塔板流体力学和传质实验研究[J]. 化学工程, 2005, 33(5): 1-4.
- [5] 郭劲松,张永东,方芳,等. 基于Fluent软件的旋流池分离效果数值模拟[J]. 重庆建筑大学学报, 2006, 28(4): 79-82.
- [6] 王瑞金,张凯,王刚. Fluent技术基础与应用实例[M]. 北京:清华大学出版社, 2007. ■