

皂化废碱液双效蒸发设计

曹 军

(中石化南京工程有限公司,江苏南京211100)

摘要:以10万t/a环己酮生产装置操作数据为基础,结合化工模拟软件计算,开发出高效的双效皂化废碱液蒸发工艺。与单效皂化废碱液蒸发工艺相比,采用双效蒸发工艺处理皂化废碱液,扣除初期建设投资费用,每年可节省费用855.6万元。

关键词:皂化废碱液;双效蒸发;环己酮

中图分类号:TQ244.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0100-03

Double-effect evaporation design of waste saponification lye

CAO Jun

(Sinopec Nanjing Engineering & Construction Inc., Nanjing 211100, China)

Abstract: A highly efficient double-effect evaporation process for waste saponification lye has been developed based on operational data of 100 kt/a cyclohexanone plant and chemical process simulation software calculation. In comparison with one-effect evaporation of waste saponification lye, the double-effect evaporation process can save 8.556 million yuan per year, deducting the initial construction expenses.

Key words: waste saponification lye; double-effect evaporation; cyclohexanone

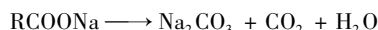
环己酮是生产合成树脂、合成纤维的原料,是优良的工业溶剂。工业上生产环己酮一般采用环己烷液相氧化生产工艺。该工艺在生产过程中产生一种化学耗氧量高达300~700 g/L, pH为10~14的废碱液,又称环己酮皂化废水,其量大,若直接排放将会造成严重的环境污染^[1-2]。国内外采用的皂化废碱液处理方法主要有焚烧法与酸中和回收有机物方法。酸中和处理工艺会产生大量难以治理的酸化污水,排放出较重的恶臭气味,若处理不当会对周围的生活环境造成严重的二次污染;焚烧法则可以彻底消除污染,副产纯碱和高品位的蒸汽^[3-7]。

目前国内大多数环己酮厂家采用焚烧法处理皂化废碱液。处理工艺为升膜蒸发,悬浮燃烧。现行技术皂化废水浓缩后废碱液含固量(质量分数,下同)达到40%~42%,由于需要将22%废碱进行蒸发浓缩故而消耗大量的蒸汽。笔者在设计若干套环己酮装置后,开发出新型废碱液双效蒸发工艺,减少蒸汽耗量超过40%,经济效益提高明显。

1 废碱液焚烧工艺简介

从环己烷氧化装置高压分解设备送来的未经浓缩的皂化废碱液一般总固含量为20%~22%,(其中NaOH 0.8%, Na₂CO₃ 2.2%, 有机酸钠盐19%),经蒸发器蒸发闪蒸浓缩到总固含量40%~42%的废碱液。废碱液入炉皂化液泵加压至2.5 MPa,在

废碱加热器加热至120℃,经皂化喷枪雾化,喷入废碱焚烧炉。废液一部分以微小的颗粒悬浮在炉膛内,在辅助燃料助燃下,进行悬浮燃烧,燃烧后细小颗粒经过静电除尘,得到质量分数在85%以上Na₂CO₃;一部分落到炉底燃烧(即垫层燃烧),炉膛温度约100℃使皂化废碱液中有有机酸钠转化成Na₂CO₃,其反应式:



在皂化液燃烧过程中,烟气中的二氧化碳与皂化废碱液中的苛性碱发生化学反应生成碳酸钠,其反应方程式为:



皂化废碱液在炉内悬浮燃烧生成固碱(主要成分为碳酸钠)随烟气带出,经静电除尘器捕集予以回收,较重部分的颗粒在锅炉尾部沉积和省煤器底部沉降,由星形排灰阀排出回收。一部分落入炉底呈熔融状从溜子口流入容器内冷却成块状回收。

皂化液中有有机成分燃烧时产生的热量经废热锅炉副产1.25~1.47 MPa饱和蒸汽进入蒸汽管网,燃烧后的烟气经除尘器由烟囱排出。

2 废碱液单效蒸发工艺

现行废碱蒸发工艺见图1(以10万t/a环己酮装置为例)。该工艺由废碱蒸发器、废碱闪蒸罐、回收冷凝器和回收水罐等组成,废碱液来自废碱储罐,温

度为 105℃, 经过增压泵进入废碱蒸发器加热后, 进入闪蒸罐闪蒸, 控制产物总固含量不超过 45% (根据生产经验, 总固含量超过 45% 时容易结晶, 堵塞管道设备)。

以 10 万 t/a 环己酮装置为例, 装置每吨环己酮苯耗 0.973 t, 环己酮产量为 12.5 t/h, 每吨环己酮消耗烧碱 (NaOH) 量 438 kg (32% NaOH 溶液)。产废碱量 20 318 kg/h, 其中固含量 22% (其中 NaOH 0.8%, Na₂CO₃ 2.2%, 有机酸钠盐 19%), 蒸发浓缩至 45% 固含量 9 933 kg/h, 蒸出水 10 385 kg/h。考虑到热量损失, 需要消耗蒸汽约 11 t/h。

表 1 皂化废碱液单效蒸发工艺模拟结果

参数	流体				
	1	3	6	8	10
温度/℃	105	122	123	152	32
压力/kPa	300	80	80	400	400
汽化分率	0	1	0	1	0
质量流量/(kg·h ⁻¹)	20318	10457	9861	11793	453592
质量分数					
H ₂ O	0.78	1	0.555	1	1
R ⁻	0.19	痕量	0.384	0	0
Na ⁺	0.014	0	0.029	0	0
OH ⁻	0.003	0	0.007	0	0
CO ₃ ²⁻	0.012	0	0.025	0	0

从上面计算结果可以看出产品物料水含量 55.5%, 总固含量 44.5%, 消耗蒸汽约 11.8 t/h, 消耗循环水约 454 t/h。

3 废碱液双效蒸发工艺

结合某废碱焚烧装置现场操作数据进行工艺优化, 开发出双效废碱蒸发工艺, 流程示意图见图 2, 该工艺主要设备有一级蒸发器、二级蒸发器、碱液一级分离器、碱液二级分离器、回收冷凝器、冷凝液回收罐、碱液一级循环出料泵、碱液二级循环出料泵、冷凝液回收罐和真空泵等。来自废碱储罐的 105℃

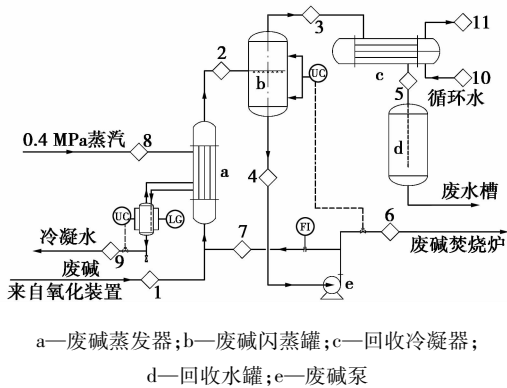


图 1 皂化废碱液单效蒸发工艺流程示意图

结合 10 万 t/a 环己酮装置废碱焚烧现场操作数据和 Aspen Plus 数据模拟计算得到单效蒸发操作数据, 见表 1。

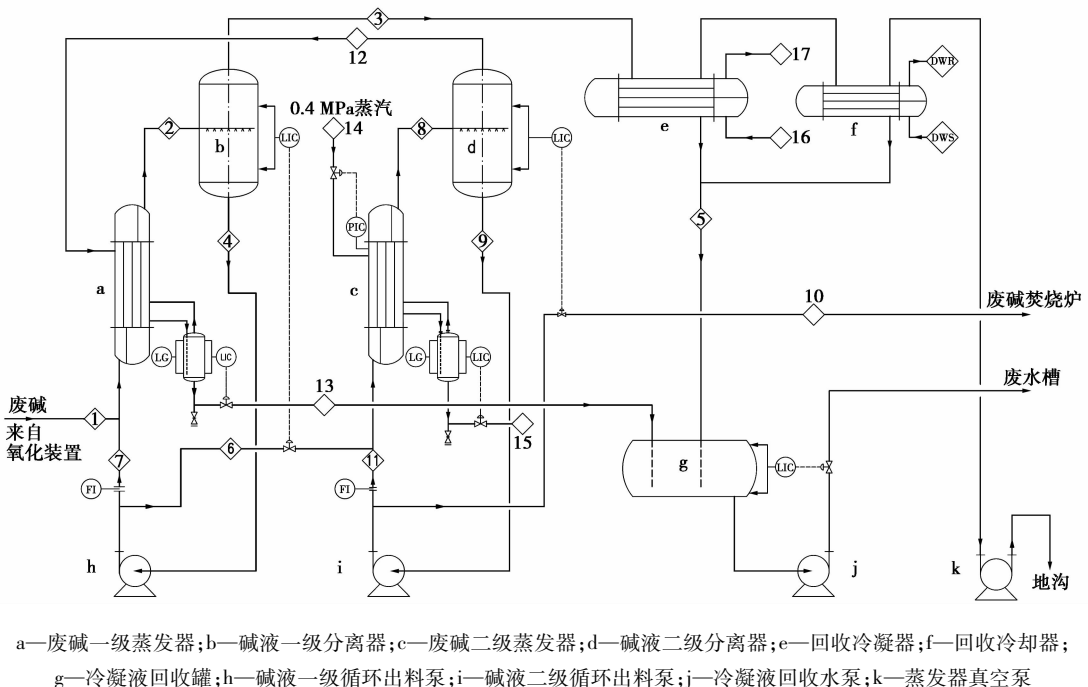


图 2 皂化废碱双效蒸发工艺流程示意图

废碱液经过增压泵进入一级蒸发器,由二段产生的蒸汽加热到 110℃,绝热闪蒸,控制闪蒸出水量 5 t/h,底液量 15 t/h,在碱液一级循环出料泵增压至二级蒸发器,用 0.4 MPa 蒸汽加热到 147℃ 闪蒸,产生 115℃ 蒸汽加热一段物料,控制出料总固含量不超过 45%。

运用 Aspen Plus 计算电解质模型得到双效蒸发物流数据,见表 2。

表 2 皂化废碱液双效蒸发工艺模拟结果

参数	流体						
	1	3	6	10	12	14	16
温度/℃	105	75	75	126	126	152	32
压力/kPa	300	-66	200	300	100	400	400
汽化分率	0	1	0	0	1	0	0
质量流量/ (kg·h ⁻¹)	20318	5885	14433	9744	4689	6350	253125
质量分数							
H ₂ O	0.78	1	0.692	0.549	1	1	1
R ⁻	0.19	痕量	0.266	0.389	痕量	0	0
Na ⁺	0.014		0.02	0.029		0	0
OH ⁻	0.003		0.005	0.007		0	0
CO ₃ ²⁻	0.012		0.017	0.026		0	0

从上面计算结果可以看出产品物料水含量 54.9%,总固含量 45.1%,消耗蒸汽约 6.4 t/h,消耗循环水约 253 t/h。

4 主要消耗和投资比较

根据已建成的 10 万 t/a 环己酮装置皂化废碱液单效蒸发装置操作数据和双效蒸发装置计算数据进行比较,以目前的市场价为计算基准,比较结果详见表 3。

表 3 单效蒸发和双效蒸发投资和主要消耗比较

	单效 蒸发	双效 蒸发	节省消耗
消耗			
蒸汽/(t·h ⁻¹)	11.8	6.4	5.4
循环水/(t·h ⁻¹)	454	253	折合电 20 kW·h
电/(kW·h)	10	45	-35
节省消耗费用/(万元·a ⁻¹)			855.6
建设投资费用/万元	1200	1500	-300

对比双效蒸发与单效蒸发消耗数据可做如下说明和分析:

(1)从节能方面考虑,双效蒸发的蒸汽消耗、循环水用量都优于单效蒸发,节省消耗 855.6 万元/a。

(2)单效蒸发流程简单,操作容易,投资成本低;双效蒸发流程复杂,物料两次循环,操作复杂,投资成本较高。初期建设费用增加 300 万元,扣除其他未考虑到因素,约半年即可收回增加的投资费用。

5 结论

(1)采用双效蒸发设计,一效在真空状态下进行,蒸发温度较低,而废碱此时的浓度也低;二效蒸发在常压下进行,废碱的浓度较高而蒸发温度也相应升高,有效地阻止了废碱的结晶析出,并且拉开了一、二级蒸发的温差,使得一次、二次蒸汽的能源得到了很好的应用。

(2)为使二效蒸发的废碱液不汽化,直接到分离罐去闪蒸,必须要求小的温差,有要求满足闪蒸蒸发的量,碱液一级、二级循环出料泵流量设计为 400 m³/h。

(3)根据环己酮装置废碱蒸发生产经验一级、二级蒸发器的流速只要大于 0.4 m/s 就可以保证换热管不结焦,不堵塞管道,设计废碱液进一级、二级蒸发器流速为 0.6 m/s,2 台蒸发器均为三管程。

(4)在今后的设计中,要寻找一种新型降凝剂应用于浓缩废碱液中,使浓缩后的废碱液固含量提高至 55%~60%,这样可以进一步降低废碱焚烧炉的耗油量,使废碱焚烧炉达到更加节能的效果。

参考文献

- [1] 张家森,姜雨土. 皂化废碱液蒸发浓缩技术的改进[J]. 化工生产与技术,2006,13(3):59-61.
- [2] 刘文岗,陈志斌. 环己酮生产中皂化废碱液处理新工艺[J]. 化学与生物工程,2012,29(5):78-81.
- [3] 何建辉. 一种皂化废碱液蒸发浓缩干燥方法;CN,1293223A [P]. 2001-05-02.
- [4] 谢方友,刘建青,王峰涛,等. 用于环己酮皂化废水浓缩中的蒸发方法;CN,1415554A [P]. 2003-05-07.
- [5] 刘建青,朱明乔,陈幼坚,等. 用于环己酮皂化废水浓缩中的蒸发助剂及制备方法;CN,1415555A [P]. 2003-05-07.
- [6] 危自燕,刘跃进,孟岩,等. 环己酮皂化液蒸发浓缩技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2008,29(3):16-18.
- [7] 陶沙. 环己酮生产中皂化废碱液的资源优化利用及处理[J]. 化学工业与工程技术,2010,31(5):58-60. ■