

溶剂回收结晶沉降效果的控制

姚先富

(中国石化股份有限公司安庆分公司生产部, 安徽 安庆 246001)

摘要:介绍了中国石化安庆分公司腈纶部溶剂回收装置结晶沉降系统的工艺流程,原流程在原液制备工序中产生的硫酸钠晶体易堵塞板框过滤机,在纺丝工序易堵塞喷丝孔。分析了影响结晶系统沉降效果各个因素,提出了提高晶体沉降效果的改进措施。工业应用结果表明,调整措施后,成品料液硫氰酸钠中硫酸钠晶体的含量一直控制在指标范围内。

关键词:回收;结晶;控制

中图分类号:TQ026.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0049-03

Control of crystallization and sedimentation effect of solvent recovery unit

YAO Xian-fu

(Production Department, Anqing Branch of SINOPEC, Anqing 246001, China)

Abstract: The process flow of the crystallization and sedimentation system in solvent recovery unit in Anqing Branch of SINOPEC Corporation was briefed. It was pointed out that the sodium sulfate crystal produced in the production of mother liquor could easily clog the plate-and-frame-type filters and spinning poles as well in the process of fibre spinning. The various factors influencing the sedimentation effect of the crystallization system were analyzed, and the measures taken for improving were proposed. The industrial application results indicated that the content of sodium sulfate crystal in sodium sulocyanide liquor was controlled all the way within the range of guideline.

Key words: recovery; crystallization; control

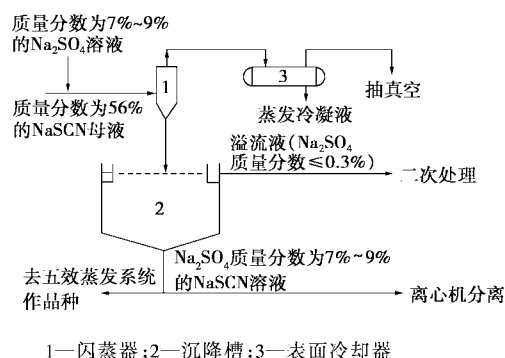
中国石化股份有限公司安庆分公司腈纶部溶剂回收装置采用五效降膜减压蒸发过程,将含硫氰酸钠质量分数为 14% 的纺丝凝固浴,经过蒸发提浓、除杂,向原液提供质量分数为 55.6% 的硫氰酸钠溶液以溶解聚合物,制成供纺原液。在这一循环生产过程中,硫酸根离子的含量不断增加,大部分硫酸钠以微小晶体的形式从硫氰酸钠溶液中析出。这部分硫酸钠晶体在原液制备工序会堵塞板框过滤机,给生产操作带来困难;在纺丝成形工序会堵塞纺丝喷丝板的喷丝孔,造成丝束断头,进而造成后工序缠辊,并导致丝束粉末较多,丝束质量下降。溶剂回收装置的生产任务之一就是要在一定程度上除去硫酸钠,而这一过程是通过浓缩结晶,然后经沉降分离去除硫酸钠晶体的。

1 工艺流程

结晶沉降系统的工艺流程见图 1。

将质量分数为 14% 的硫氰酸钠溶液经过五效蒸发浓缩至其质量分数为 55.5%,并在蒸发第五效中加入一定量的硫酸钠晶体作为晶核,使硫酸钠大部分以比较细的晶体形式从系统中析出(质量分数

保持在 1.0% ~ 1.4%),进入结晶供料槽。在供料槽中停留一段时间后进入闪蒸罐,经闪蒸进一步提高浓度(约提高 1%)。在这一过程中,硫酸钠晶体迅速长大,然后进入沉降槽,在沉降槽中经沉降分离后,上部澄清的料液(Na_2SO_4 质量分数 $\leq 0.3\%$)经溢流至下一道工序;底部含有 Na_2SO_4 质量分数为 7% ~ 9% 的硫氰酸钠料液送离心机进行离心分离,从而去除硫酸钠晶体。



1—闪蒸器;2—沉降槽;3—表面冷却器

图 1 结晶沉降系统工艺流程

2 结晶系统沉降效果的影响因素

在沉降槽内,硫酸钠晶体颗粒由于质量分数较

高,在整个过程中做干扰沉降运动,沉降速度很慢。在颗粒下沉过程中,悬浮物质的有效密度和黏度增大,作用于颗粒上的阻力增加,同时溶液进入沉降槽后的反方向折流使颗粒下降速度减慢,其沉降到底部的时间变长,许多颗粒因来不及沉降或颗粒太小无法沉降而被带出溢流口。因此固体颗粒的沉降速度就成为影响沉降效果的关键因素。根据经验公式,固体颗粒在沉降过程中与流体相对运动的雷诺数 $Re < 1$,处于斯托克斯区,其沉降速度 U_t 为:

$$U_t = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho)g \times 10^3}{18\mu}$$

其中: ρ_p 为硫酸钠晶体密度, g/cm^3 ; ρ 为硫氰酸钠溶液密度, g/cm^3 ; d_p 为晶体颗粒直径, mm ; μ 为溶液的黏度, $Pa \cdot s$ 。

颗粒沉降速度随着颗粒直径的增加而增加,在沉降槽尺寸一定的情况下,颗粒直径的大小直接决定了颗粒沉降的时间。在实际生产中,提高结晶沉降效果的关键也就是提高结晶系统硫酸钠晶体颗粒的直径。

2.1 结晶过程的影响

目前溶剂回收装置所采用的结晶沉降分离法除去硫酸钠可分为 4 个过程,每个过程都直接影响硫酸钠结晶沉降效果。

2.1.1 晶种加入量的影响

为了促进硫酸钠结晶,在结晶的前道工序——五效蒸发的第五效中加入一定量的硫酸钠晶体作为晶种。其加入量的多少至关重要:加入量过少,形成的晶核数量少,大量硫酸钠难以结晶;加入量过多,晶种数量多,形成的晶核过多,使晶核较小,在后工序不容易长大,因此不利于沉降分离。

2.1.2 结晶加料罐液位的影响

料液加入硫酸钠晶种后由五效蒸发装置出口进入结晶加料罐,停留一段时间后,经自身循环和搅拌,料液中的晶体状硫酸钠与溶解在溶液中的硫酸钠充分接触,进行吸附结晶,从而使晶粒长大。所以在加料罐体积一定的情况下,液位的高低就成为影响晶粒停留时间的关键。表 1 是在结晶真空度、晶种加入量、离心进料量比较稳定的情况下,结晶加料罐液位的变化对沉降槽溢流液中 Na_2SO_4 含量的影响。

表 1 结晶加料罐液位对成品 $NaSCN$ 溶液中 Na_2SO_4 质量分数的影响

结晶加料罐液位 ^① /%	39	50	56	60
溢流液中 Na_2SO_4 质量分数/%	0.29	0.27	0.25	0.23

注:①指所控制的液位占全部罐容的百分比。

2.1.3 闪蒸冷却器真空度的影响

料液进入闪蒸冷却器经闪蒸后,其质量分数提高 1% 左右,温度降低 1~2℃,使溶解于料液中的硫酸钠在晶核上进一步析出结晶,晶粒进一步长大。闪蒸罐真空度过高,易造成雾沫夹带而带走硫氰酸钠溶液,造成跑料;闪蒸罐真空度过低,则起不到浓缩料液、促使晶粒长大的作用。

2.1.4 沉降槽工况的影响

沉降槽是硫酸钠晶体与溶液充分分离的场所。硫酸钠晶体在下降过程中不断长大,最后沉降到底部。澄清的料液则从上部溢流口溢出。在正常情况下,液固两相达到分离平衡,一旦工况发生变化,平衡即被破坏,最终分离效果将受到影响。

另外由于沉降槽底部 Na_2SO_4 含量较高,极易堵塞管道。如果清理不及时,沉降槽底部 Na_2SO_4 越积越多,必然会破坏沉降槽上下部的 Na_2SO_4 平衡,进而导致溢流物料中 Na_2SO_4 的含量过高。

2.2 料液温度的影响

进入沉降槽内的料液通过保温,温度一般维持在 $(60 \pm 2)^\circ C$ 。温度过低,料液黏度大,料液内部应力较大,较小的颗粒因质量轻而不易沉降,造成溢流液中固体含量高;料液温度较高虽然有利于晶体的沉降分离,但是随着温度的升高,硫酸钠在溶液中的溶解度增大,反而不利于硫酸钠的去除。

2.3 油污的影响

系统中的油污对沉降效果主要存在以下 2 个方面的影响:①油污包裹硫酸钠晶体,使晶体整体密度降低,影响沉降效果。②油污裹住晶核后,经浓缩而析出的硫酸钠微小晶体不能吸附在硫酸钠晶种表面,从而不易沉降,影响结晶效果。

2.4 其他杂质的影响

在结晶沉降工序,如果硫氰酸钠溶液中含有其他不溶性小颗粒杂质,同样起到与加入硫酸钠晶种相同的晶核作用,过饱和的硫酸钠析出后,聚集于晶核表面,使颗粒越来越大,只要小颗粒杂质的密度大于硫酸钠溶液的密度,就不会影响结晶效果。目前该公司腈纶部溶剂回收装置在结晶沉降工序混入的杂质颗粒主要是硅藻土,由于其吸湿后密度较大,对结晶沉降效果影响不大,故可不予考虑。

3 改造措施

3.1 严格控制晶种加入量

按设计,晶种中 Na_2SO_4 质量分数应为 13%~15%,晶种加入量控制在 $(1.0 \pm 0.2)m^3/h$,以使蒸发

出料中硫酸钠质量分数保持在 1.0% ~ 1.4%。但在生产实践中发现,如按这一指标进行操作,沉降槽溢流物料中 Na_2SO_4 的质量分数经常超标,造成后续生产极不稳定。经调整发现,当五效蒸发出料中 Na_2SO_4 的质量分数为 0.6% ~ 0.8% 时,沉降槽溢流物料中 Na_2SO_4 的质量分数在控制范围之内。结晶系统设计与实际生产操作情况见表 2。

表 2 结晶系统设计与实际生产操作情况对照表

	品种加入量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Na_2SO_4 质量分数/%		
		品种中	蒸发出料中	沉降槽溢流液中
设计值	0.80 ~ 1.20	13.0 ~ 15.0	1.0 ~ 1.4	0.28 ~ 0.33
实际值	0.55 ~ 0.75	7.0 ~ 9.0	0.6 ~ 0.8	0.25 ~ 0.28

3.2 控制好结晶加料罐液位

为保证料液中的晶体硫酸钠与溶解在溶液中的硫酸钠充分接触,进行吸附结晶,使晶粒长大,必须对结晶加料罐液位加以控制,以保证晶粒必要的停留时间。目前液位控制指标为 $(50 \pm 5)\%$,但在非正常情况下,有必要将其提高至 60% 甚至更高,以延长结晶过程的时间。建议在停工后的开车过程、五效蒸发水洗后开车过程以及蒸发处理量变化造成结晶处理量增大时,采用这种方法进行调节。

3.3 保持结晶真空度稳定

从以上分析可知,结晶真空度必须稳定在一定的范围内,才有利于保证晶核进一步生长,同时也可避免真空度的大幅度变化造成对沉降槽平衡的破坏。目前真空度控制指标为 7.5 ~ 9.5 kPa。

当闪蒸冷却器工作一定时间后,由于容器壁及管线结垢层厚度的增加,导致其真空度下降,闪蒸效果差,故必须及时清洗。但因开停车时的清洗会对系统产生影响,所以清洗不宜过于频繁,一般以每月一次为宜。另外应及时调节闪蒸冷却器循环冷却水的压力和温度,以确保真空度稳定。

3.4 调整沉降槽工况

沉降槽是液固相分离的场所,维持液固相平衡、控制各参数的稳定一方面要稳定沉降槽的进料量,防止出现大的波动,进料量增加或减小时要小流量缓慢进行,以免造成冲击;另一方面要使闪蒸冷却器的真空度保持稳定,防止真空度波动造成料液和冷却器壁结垢物脱落对沉降槽的冲击。

为了防止因 Na_2SO_4 含量高而堵塞管道,采取适当降低沉降槽底部 Na_2SO_4 含量(即提高离心机进料量)、提高品种加入量的方法来达到平衡。

3.5 料液温度的控制

要维持沉降温度在 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$,在五效蒸发温度一定的情况下,关键是控制闪蒸冷却器的真空度。在生产过程中主要是通过观察冷却器出口的温度表和密度表显示值的大小,小范围缓慢地调整真空度,避免造成波动。

3.6 油污的控制

油污主要是由纺丝的稀料带入,为此在 2 个稀硫氰酸钠储罐上安装了除油装置。当储罐液位太低时,除油用的胶管接触不到料液而无法除油;储罐液位太高时,胶管又容易打结、弯曲而无法工作。因此储罐液位的控制是决定除油系统能否正常工作的关键。根据胶管长度,笔者将储罐液位控制在 40% ~ 50%,主要通过调整处理量来满足要求。

采取以上调整措施后,目前结晶沉降槽沉降除杂效果较好,成品浓料液 NaSCN 中 Na_2SO_4 的含量一直稳定在控制指标范围内,见表 3。

表 3 参数调整前后效果对照表

	离心机进料 量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	品种加入 量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Na_2SO_4 质量分数/%	
			沉降槽下部	沉降槽上部
调整前	0.8 ~ 1.0	0.5 ~ 0.7	13 ~ 15	0.28 ~ 0.30
调整后	0.5 ~ 0.7	0.6 ~ 0.8	7 ~ 9	0.20 ~ 0.24

安庆分公司腈纶部溶剂回收装置有 A、B、C 共 3 条五效蒸发线,有 2 条 Na_2SO_4 结晶沉降处理系统,其中 A、B 线对应 1 条 Na_2SO_4 结晶沉降处理系统。经过物料衡算,沉降槽去除 Na_2SO_4 的效率见表 4(以单系列 A、B 线计算)。

表 4 沉降槽去除杂质 Na_2SO_4 的效率

蒸发处理 量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	蒸发加料罐 中 Na_2SO_4 质量分数/%	蒸发进料中 Na_2SO_4 质量/kg	离心机分离 的 Na_2SO_4 质量/kg	Na_2SO_4 去除率/%
121.20	0.12	155.36	101.86	64.95

4 结论

溶剂回收装置在回收溶剂硫氰酸钠的生产循环过程中,不断增加的杂质硫酸钠通过结晶沉降从系统中除去。提高结晶沉降效果,就是要为晶核的生成、长大、沉降分离创造条件,为此在实际生产过程

(下转第 54 页)

3.2 改造效果

中压放空尾气装置改造前后的生产效果对比见表 1。

表 1 中压改造前后生产效果对比

改造前		改造后	
负荷/ $10^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	NH_3 质量分数/%	负荷/ $10^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	NH_3 质量分数/%
27.5	17.20	28.5	3.00
28.0	21.02	29.0	4.05
28.6	19.13	29.5	2.95
27.9	18.20	29.6	2.04
29.5	22.00	29.7	2.12
29.4	20.04	28.7	3.24

经过生产检验,改造效果十分明显,中压放空尾气中的 NH_3 质量分数由改造前的 20% 左右降至改造后的 5% 以下,每吨尿素的氨耗降低约 1.4 kg,降低了生产成本,消除了氨雨现象,避免了放空污染。

另外,分析数据表明,低压放空尾气中 NH_3 质量分数达 95%,生产过程中由于低压系统压力较高,不易控制,故低压放空量大,氨气损失严重。经过计算和试验,设计了 1 套喷射装置,以高压气液分离器的出气为动力,压力为 145 MPa,将低压放空尾气引至中压系统,经过冷凝、洗涤,将其中的 NH_3 吸收,从而可以大大降低氨耗。

4 操作方法的改进

针对以前开停车操作时废水、废气排放量大的现象,改进了操作方法。

4.1 实现无污染合成塔的物料排放

尿素装置停车需要排放高压系统的物料时,以前的操作方法是:高压系统液相排完后,压力约为 5.0 MPa 的气相 NH_3 向大气放空,卸压排放。同样,

中低压系统无液相后,气相也是向大气放空卸压,浪费和污染都比较严重。为此,改进了合成塔物料排放的操作方法:

(1)高压系统液相排完后,气相不放空,而是向中压系统排放,并加碳铵液吸收。

(2)增加液氨外送管线,将回收的液氨外送至合成氨装置。

(3)中低压系统气相向蒸发系统排放。

(4)投运蒸发抽真空系统,将高中低压系统来的氨气抽出冷凝,回收到工艺冷凝液储槽中,或再由泵送往碳铵液储槽,待系统投运后再送回系统。

4.2 开停车过程中解吸气相不放空

以往开停车过程中,系统没有稳定运行时,为了不影响前系统,解吸气相要对大气放空,其中的 NH_3 、 CO_2 也就浪费掉了,同时由于放空后解吸系统压力降低,解吸效果不能保证,排出的工艺废水容易超标。改进的操作方法是:解吸、水解系统分离出的 NH_3 、 CO_2 不再放空,而是仍回收到低压碳铵液储槽中,同时将系统做相应的调整,虽然增加了操作难度,但是降低了污染。

4.3 开车过程中废水、废气的回收

开车过程中,由于系统不稳定,经常有超压、超温现象,故不得不向系统外排放废气。另外,设备引液排液时,废液经常就地排放,现场氨味大,污染重,为此做了以下改进:

(1)开车时严格控制投料负荷,尽量保持系统平稳,待流程打通、运行稳定后,再逐渐增加负荷。

(2)将系统压力控制在较低范围内,严禁超压,以免压力高时被迫向系统外排放废气。

(3)提前抽真空,一方面降低前系统压力,另一方面将前系统排来的物料冷凝下来,及时回收。

(4)改造各现场排放点,使各排放点都能通过密闭排放管线排入密闭储槽。■

(上接第 51 页)

中应力争做到:

①严格控制结晶过程中晶种加入量、结晶真空度以及沉降槽工况的稳定,确保料液有一定的停留时间;

②尽可能完全地除去纺丝稀料带入的油污,避免将其带入下一道工序;

③严格控制沉降槽温度的恒定;

④加强离心机的维护,使其有良好的运行工况。■