

双氧水装置工作液质量管控及氧化铝性能研究

李康琦

山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司 山西晋城 048000

摘要: 在生产过程中, 双氧水设备工作液的质量控制和活性氧化铝再生特性的控制, 直接关系到新建双氧水装置能否顺利投产和长期稳定运行。对化学原料的选择进行了初步的实验, 确保了一次投料成功。

关键词: 双氧水; 工作液; 质量管控; 氧化铝

Quality control and Alumina properties of hydrogen peroxide unit

Kangqi Li

Shanxi Orchid Science and Technology Entrepreneurship Co., Ltd. New materials Branch, Jincheng, Shanxi Province, 048000

Abstract: The quality control of the working solution of hydrogen peroxide equipment and the control of the regenerative characteristics of activated alumina during the production process are directly related to the successful commissioning and long-term stable operation of newly-built hydrogen peroxide plants. This paper presents preliminary experiments on the selection of chemical raw materials to ensure successful initial feeding.

Keywords: hydrogen peroxide; working fluid; quality control; alumina

引言

蒽醌法双氧水的生产过程中, 蒽醌、芳烃等化学物质的质量控制和活性氧化铝再生特性是影响该装置安全及长周期稳定运行的关键因素, 特别是新建装置的正常运转, 其稳定运行主要是由于工作液合理的配制和化学原料的质量控制。

一、工作液简介

(一) 工作液的组成

蒽醌法制备双氧水装置中的工作液, 以2-乙基蒽醌为溶质, 以磷酸三辛酯和重芳烃为溶剂。工作液采用混合溶剂的原因是: 重芳烃主要用于溶解2-乙基蒽醌和4-氢-2-乙基蒽醌, 而不能溶解2-乙基氢蒽醌和4-氢-2-乙基氢蒽醌。磷酸三辛酯主要溶解2-乙基氢蒽醌和4-氢-2-乙基氢蒽醌。

其原材料的技术要求是:

重芳烃(AH)系指在石油行业经铂转化而成的馏分, 其无色或淡黄色, 密度 $\leq 0.878\text{g/cm}^3$ (20℃), 沸程150~180℃, 芳香族化合物 $\geq 96\%$, 硫 $< 5\text{ppm}$ 。磷酸三辛酯(TOP)是一种无色透明的液体, 其密度在0.918—0.924克/毫升(25℃)、折光度1.441~0.001(25℃)、粘度 $\leq 13\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25℃)、对水的界面张力 $18\times 10^{-3}\text{牛/m}$ 、二乙基己醇 $< 0.5\%$ 、酸性 $< 0.2\text{mgKOH/g}$ 、总卤素 $< 10\text{ppm}$ 、硫 $< 2\text{ppm}$ 、P酸三辛酯 $\geq 99\%$ 。2-乙基蒽醌

类化合物为淡黄色或鳞片状晶体, 蒽醌类含量 $\geq 98\%$, 熔点在170℃以上, 不溶性为0.1%, 灰分为0.06%^[1]。

(二) 工作液的溶剂比例

若芳烃与磷酸三辛酯的配比不当, 会直接引起蒽醌或四氢蒽醌的沉淀, 不仅会造成出料不顺畅, 而且还会引起过热反应而发生降解, 从而影响整个系统的正常运行。

一般情况下, 芳烃与磷酸三辛酯比例为75:25。如果工作液中的芳烃浓度较低, 则会使工作液的比重增加, 也就是工作液和纯水的密度差变小, 从而使萃取过程中的氧化液升高速率降低, 从而使萃取塔内的积料减少; 在后处理过程中, 由于碱液和工作液的分离困难, 导致后处理过程中的碱度较高, 系统带碱, 出现安全隐患。在高芳烃浓度的情况下, 工作液中的氢蒽醌很容易沉淀, 导致固定床、气液分离器的出料不顺畅、液面上升、固定床阻力增大等问题, 进而影响加氢效率, 影响产量, 甚至导致系统停车。磷酸三辛酯的用量越大, 粘度越大, 比重越大, 氢化反应和氧化反应所产生的副产物(氧化反应中有空气, 提取物中有氧)就会与磷酸三辛酯形成泡沫。这种泡沫也会对萃取塔中氧化液的上升速率产生影响。因此, 当磷酸三辛酯的含量达到一定的标准时, 应尽量增加其重芳烃的含量。

二、工序危险性分析及预防措施

(一) 氢化工序

风险分析:本工艺过程中,工作液体与氢发生反应,并通过钨催化剂进行催化。氢化液需要用氧化铝在白土中进行氧化还原,如有异常,则用钨触媒或氧化铝进行后续的氧化处理、萃取净化。最后,通过这种方法,氧化氢气会被分解。从性质上来看,氢化反应属于还原或放热反应。在此过程中,将采用催化加氢。要知道,催化加氢无论是在设备上,还是在运行中,都有着极高的要求。在加氢过程中,如果氧和双氧水的比例超过某一特定的浓度,就会引起爆炸。

可以采取的防范措施:确保在氢气加氢前,系统中的氧含量用氮气置换为 $\leq 0.5\%$ 。此外,氢化工作液中的双氧水含量必须严格控制,以保持萃取率 ≤ 0.25 克/升为宜。此外,为了避免氧含量过高而造成的危害,还应严格控制工作液的入口流量和尾氢的排放^[2]。

(二) 氧化工序

在氧化时,系统会产生双氧水。在过氧化氢含量低时,可以提取。通过这种方法,可以在塔的底部积聚氧化残留液,而且残留液中含有杂质,极其不稳定,很容易分解。如果过氧化氢的浓度很高,就会有危险。为此,应采取以下措施:及时调节前酸,控制酸度,防止其分解。同时,要定期进行排水、残留液,避免氧化塔中的杂质和腐蚀剂的生成。同时,要对污水观察镜的温度进行调解,如果出现氧化反应,要及时进行处理。

(三) 萃取净化工序

在提取提纯工艺中,要避免出现过氧化氢快速分解的现象,特别是在此期间,要避免杂质的侵入。为防止安全隐患,必须保证提取提纯体系中没有任何杂质,同时要对每一层的视镜进行监视,一旦发现有什么问题,就必须立即进行处理。如果镜片破碎,请立即停止工作,并立即进行修复。如果有氧化氢气泄漏,可以用自来水反复冲洗。此外,由于两座塔楼顶部存在着气态间隙,会使氧在塔内积聚,从而造成爆炸,因此必须采取氮封法^[3]。

(四) 纯化工序

萃余液中的过氧化氢,带到氢化塔遇到催化剂会分解产生氧气,是威胁安全生产的重要因素,必须进氢化塔之前将其尽可能的分解掉,过氧化氢有一个特性,是在碱性条件下快速分解,因此才用溶液为碳酸钾的干燥塔。在工作液纯化过程中,将萃取工序的萃余液进行脱水,经过干燥塔分解萃余液中的微量的过氧化氢,以及分解酸性物质,再经过白土床内的氧化铝,吸附夹带的碱液,再生部分降解物。

三、双氧水装置生产采取的安全措施

(一) 材料选用

由于双氧水的特殊性质,它具有一定的自降解能力,而且具有一定的腐蚀性,因此在运输和贮存过程中必须采用奥氏体不锈钢。通常选用,304 L,316 L,321。由于原料的制造困难,必须选用适当的原料。而且要注意保证

高品质的焊接。在焊接过程中,必须使用惰性气体,防止金属的纯度不足。在完成时,要对焊缝表面进行处理,特别是在制造前要进行钝化。

(二) 双氧水存储

双氧水的火灾危害等级为B类。所以,要合理安排好双氧水储罐间的消防间隔。在进行双氧水贮存时,应注意将其置于与其他有机贮罐不同的罐体中。另外,防火堤内部的有效容积也要设定好,并对其进行防腐处理。

在双氧水贮槽装置中,还应安装液面报警器,当液面高度低于一定或超过一定数值时,就会发出警报。此外,合适的温度计可按容量大小设定,其主要作用是探测和报警。双氧水贮槽也必须配备一个水喷射系统,当温度升高时,这个系统可以冷却双氧水。

四、化工原料的对比研究

(一) 研究理论

双氧水生产工艺是以两种溶剂工作液体系的葱醌法为基础,将工作液中的溶质分成2-乙基葱醌,溶剂组分芳烃、磷酸三辛酯。由于葱醌的存在,一旦进入工作液,就会对工作液的溶解度、界面张力等物理指标产生一定的影响;同时,不同的溶剂成分、不同的分层时间、分离效果也会对体系的提取效果和产物中的有机物含量产生一定的影响。所以,对各种化学原料进行质量控制,是确保该装置正常生产和长期稳定生产的前提。

(二) 研究方法

首先,对每一种溶剂化学品的特性进行了测试。将各生产厂家供应的化学原料依次与水(或过氧化氢)混合,测定原料与水的分层时间,检验原料与水的层间接触面是否透明,并在分离后水中沉淀的杂质。采用平行比较法,筛选出最优的原材料供应商。其次,通过对溶剂化学原料的分析,根据工作液的调配,将葱醌的杂质情况、葱醌的溶解温度和时间、工作液的操作参数(工作液密度、粘度、界面张力、组分和含水量)进行了比较。最后,根据工业上的工作液清洗工艺,对工作液的清洗效果、界面的清晰度、工作液的清洁和透明度进行了进一步的检验^[4]。

(三) 研究小结

通过实验,可以从分层时间和浑浊程度等几个角度对各种溶剂化学原料进行提取和质量的分析;工作液中含有少量的葱醌类物质(不同的生产厂家会带来不同的杂质),可以通过对工作液进行清洗,从而控制杂质的质量。

五、氧化铝的对比研究

(一) 研究理论

在葱醌法生产全流程中,工作液反复地产生过氧化氢,并伴随着“废物”的排放。白土中的氧化铝质量直接影响到工作液质量和设备的消耗。氧化铝是路易斯酸,它的反应活性取决于其表面生成的酸基,在双氧水装置中,它的作用主要是碳氢化合物的异构化和脱氢。同时,

氧化铝粒子的脱出状况也会严重地影响到整个设备的工作。尽管在流程中设置了更精细的过滤设备,但是氧化铝粉末仍然会进入到催化剂的床层,从而对催化剂的性能产生一定的影响。应从控制原材料质量着手,防止氧化铝粉末脱落,从而影响到产品的质量。

(二) 研究方法

采用不同生产厂家生产的氧化铝制品,进行了脱粉和再生性能的对比实验。脱粉实验是:将氧化铝在工作液中浸泡,静置一段时间后,用肉眼观察,观察氧化铝粉的色泽和粉体脱落、开裂或破碎等情况。为了使再生性能测试更加精确,以工作液为实验介质,采用搅动和静置(12小时)交替进行再生实验,采用液相色谱法测定工作液中总活性萘醌(EAQ+HEAQ)的含量,并比较其添加量后的作用^[5]。

(三) 研究结论

通过粉末脱落测试和活性测试,发现氧化铝粉的脱粉问题与其再生能力并存,再生性能好的氧化铝难免会出现脱粉问题,因此要结合实验室小试结果和行业应用情况,选用合适的氧化铝厂家,在白土床更换氧化铝期间尽可能的将灰分吹出,投用之前,通过自循环降低氧化铝粉末,并在白土床工序后增加精滤器的方式对氧化铝粉进行拦截,防止粉末进入系统,从而避免对催化剂产生不良影响,保证固定床的长周期稳定运行。

六、结束语

对不同生产企业的化学原料进行了性能测试和预配比实验,弥补了单一的分析仪器所能提供的指标的缺陷,并对各个化学原料的性能进行了初步的检验。为业界人士提供了一些理论和实际基础。在对化学原料进行质量控制的同时,对其进行清洗和预处理也是十分必要的,在生产过程和操作过程中,对工作液和氧化铝进行清洗控制,可以确保双氧水装置的长期稳定运转。

参考文献:

- [1] 李娜. 双氧水装置工作液质量管控及氧化铝性能研究[J]. 氮肥与合成气, 2023,51(01):1-2.
- [2] 刘海弟, 李伟曼, 岳仁亮, 陈运法, 周宏宇, 王华堂. 双氧水工业废弃氧化铝小球吸附剂再生研究[J]. 环境影响评价, 2018,40(06):71-75.
- [3] 刘继前. 双氧水生产中氧化铝内残留工作液的回收技术研发. 湖北省, 湖北三宁化工股份有限公司, 2016-12-21.
- [4] 项翔, 余林源, 徐春和. 从双氧水废氧化铝中回收萘醌的研究[J]. 化工技术与开发, 2015,44(03):48-50.
- [5] 余建强, 萘醌法生产双氧水用孔径非线性分布钨氧化铝催化剂. 陕西省, 陕西开达化工有限责任公司, 2013-04-25.