

研究与开发(385~ 387)

膜分离除杂工艺在腈纶生产上的应用研究

袁华斌¹, 金珍²

(1. 中国石油兰州石化公司 化纤厂, 甘肃 兰州 730060; 2. 中国石化齐鲁石化公司 炼油实业部, 山东 淄博 755434)

摘要: 结合 NaSCN 一步法腈纶生产工艺, 对比了同类装置的几种除杂工艺; 针对腈纶生产除杂工艺要求进行了中试实验, 结果表明, 膜分离除杂工艺对腈纶溶剂(13% NaSCN 稀溶液) 中的杂质如二价离子、有机杂质及低聚物等有很好的脱除作用, 可部分替代现有萃取除杂工艺; 同时, 探讨了几种膜分离除杂工艺如蒸发馏出液的净化、溶剂蒸发预浓缩等在腈纶生产上的应用情况。

关键词: 膜分离; 杂质; 腈纶

中图分类号: TQ342. 3⁺ 1 文献标识码: A 文章编号: 1009- 0045(2002) 06- 0385- 03

膜分离技术自 20 世纪 60 年代以来得到了迅速发展, 形成了自身较为系统的理论体系, 并且成功地应用于金属工艺、纺织、造纸、食品、医药卫生、化工、水处理等各个领域。现代工业尤其是化学工业迫切需要节能、低品位原材料再利用、能消除环境污染的新技术, 而膜分离过程正是最有效的分离方法之一。腈纶一步法生产工艺的关键之一就是如何解决溶剂 NaSCN 的除杂问题。本文结合 NaSCN 一步法腈纶生产工艺, 探讨了膜分离除杂工艺代替萃取工艺的可行性及其应用。

1 腈纶除杂工艺^①

兰州石化公司化纤厂腈纶生产工艺为一步法湿纺工艺, 其所用溶剂为 NaSCN。除杂是该工艺的关键技术之一, 该厂长期以来一直采用液-液相萃取工艺除去溶剂中的杂质, 但这种技术工艺流程长, 物料腐蚀性强, 能耗、物耗高, 容易对环境造成二次污染。目前国内同种工艺的腈纶装置采用了不同的除杂工艺, 如离子交换法、真空重结晶法、延迟树脂除杂法等。

1.1 液-液相萃取除杂工艺

兰州石化公司化纤厂腈纶装置是 1965 年从英国考陶尔茨公司全套引进的, 所采用的 NaSCN 一步法湿纺工艺对溶剂要求较高, 当 NaSCN 溶液中总杂质含量超过要求指标时, 将影响聚合反应的顺利进行, 造成原液过滤及纺丝困难, 影响工

艺的稳定和纤维的质量, 因此, 必须将杂质控制在一定范围内。

从腈纶装置运行情况来看, 溶剂里的杂质含量一直居高不下, 一方面造成纤维发黄, 丝束的物理指标如强力、疵点、粉末丝等质量指标都受影响; 另一方面, 该装置每小时要排出 3 t 酸性污水, 这些污水若用碱中和, 每年需花费 100 多万元, 同时, 装置运行费用高, 且消耗大量的 H₂SO₄、NaOH、异丙醚(IPE), NaSCN 的损失也大。

腈纶一步法工艺中, 溶剂中的杂质主要是因各种原料带入以及在聚合、溶剂蒸发等过程中产生的, 包括无机杂质(Fe²⁺、SO₄²⁺、Cl⁻、SO₃²⁻) 和有机杂质(低聚物、磺酸盐、二氧化硫脲与单体的加成物) 2 类。原工艺设计要求溶剂杂质应控制在 3. 5%。目前, 溶剂 NaSCN 质量分数以 52% 计, 含杂在 5% ~ 5. 5%, 溶剂每循环一次, 杂质含量增加 0. 13%。

现有萃取净化工艺选用异丙醚作为萃取剂, 该工艺先将部分稀 NaSCN 溶液与硫酸在萃取塔中反应, 生成的硫氰酸用异丙醚进行萃取, 杂质与硫酸钠随残液排出, 再用氢氧化钠与硫氰酸在中和塔中反应, 生成不溶于异丙醚的纯净 NaSCN 溶液, 从而达到溶剂净化的目的。萃取净化工艺

① 收稿日期: 2002- 08- 21; 修回日期: 2002- 08- 30
作者简介: 袁华斌(1968-), 男, 四川简阳人, 工程师, 现从事腈纶纤维方面的技术开发工作。

参数及消耗水平见表 1。

表 1 萃取净化工艺参数及消耗水平

项 目	NaSCN	H ₂ SO ₄	NaOH	IPE
加入量/(kg·h ⁻¹)	320	500	200	7000
平均消耗/(kg·t ⁻¹)	1. 5	130	65	13
分离效率/ %	> 95			
残液流量* /(m ³ ·h ⁻¹)	3			

* : 残液中平均含有 6% 的 H₂SO₄ 及 600× 10⁻⁶ 的 NaSCN。

从表 1 中可以看出, 这种萃取净化工艺物料消耗高(每日运行费用约为 3 万元), 涉及的物料较多, 其中 IPE 挥发性强、易燃易爆; NaSCN、H₂SO₄、NaOH 均为强腐蚀性物料, 对设备要求高; 另外萃取单元操作中工艺要求 H₂SO₄ 过量 100% 加入, 造成反应残液中 H₂SO₄ 含量高, 残液中 H₂SO₄、NaSCN、IPE 等物料对环境造成污染。

1.2 其他除杂工艺

近年来, 国内外相继探索并开发出了不同的除杂工艺, 各有特点。

美国氰胺公司 20 世纪 80 年代开发出了去除 NaSCN 中杂质的两性延迟树脂除杂工艺, 大庆腈纶厂在引进该公司腈纶生产技术的同时, 也引进了这种除杂工艺, 其原理是利用树脂对各种阴、阳离子吸附能力的差异, 即对 SCN⁻ 的吸附力最强, 对其他杂质的吸附力较弱(BSPN⁻ < SO₄²⁻, SO₃²⁻ < NO₃⁻, Cl⁻ < SCN⁻), 经过对料液的分段处理而达到净化除杂的目的。这种除杂工艺杂质脱除率为 70% ~ 75%, 原料消耗少, 但脱盐水和蒸汽使用量大, 污水排放量大, NaSCN 损失约 5%, 随污水排出, 形成新的环境污染, 初期建设投资大, 树脂需进口, 运行成本高。

分步结晶法利用 NaSCN 和其他杂质在水中溶解度的差异, 经过蒸发、冷却、分步骤结晶等过程将 NaSCN 与其他杂质分离开来。这种工艺的优点是无需任何化工原料, 仅耗用部分蒸汽, 运行成本较低; 但只能处理 75% 左右的溶剂, 分离效率较低。

离子交换法除杂工艺是由上海金山石化公司研究院开发的, 类似于现有的离子交换树脂除铁工艺, 即利用树脂与 SCN⁻ 结合而不与杂质结合的特点分离出杂质, 再用 NaOH 再生, 从而得到纯净的 NaSCN 溶液。但这种工艺仍然存在投资高、腐蚀大、污水排放量大、不能实现连续化生产

的缺点。

2 膜分离除杂工艺

针对腈纶装置运行现状, 本着降低成本、提高产品质量、简化操作的原则, 兰州石化公司化纤厂先后多次与有关科研院所、生产单位进行合作, 探索新的除杂工艺。

2.1 针对腈纶溶剂除杂的膜分离实验

该厂曾于 1988 年与兰州铁道学院合作进行了 NaSCN 溶液的膜分离除杂实验, 实验中首先测试了不同质量分数 NaSCN 溶液的通量变化, 选择测试了不同的成膜材料的耐溶剂性以及除杂性能, 初步探索了膜分离除杂代替萃取除杂工艺的可行性。实验结果见表 2、表 3。实验膜为 PSUF 膜, 工作压力 0. 17 MPa, 膜面积为 78. 5 cm², 时间为 2 min。结果表明, 选择萃取进料液(质量分数 13%) 时的膜通量要远远高于蒸发后的浓溶液(质量分数 52%), 这主要是因为料液质量分数越高, 粘度越高, 而膜通量与料液质量分数有直接关系, 在膜和工作压力选定的条件下, 料液粘度越高, 通量越低。

不同的成膜材料的耐溶剂性能见表 3。

表 2 不同膜材料的耐 NaSCN 溶剂性能

膜材料	NaSCN 质量分数/ %				
	10	20	30	40	50
PS	良好	良好	良好	良好	良好
PAS	良好	良好	良好	良好	良好
CA	良好	良好	一般	差	差
PAN	良好	良好	一般	差	差

表 3 不同脱盐率膜(CA) 的除杂、脱色、除有机物效果

脱盐率/ %	平均除杂率/ %	平均脱色率/ %	平均除有机物/ %
50~ 60	88	81~ 88	70
60~ 70	95	86	68
70~ 80	98	85	76

从表 3 可以看出, 脱盐率在 50% ~ 80% 时, 除杂、脱色、除有机物效果相差不大, 但在实验中发现, 脱盐率提高后, 在相同操作压力下, 膜通量下降较多, 因此从降低能耗的角度出发, 应选用脱盐率较低的膜。实验选用 CA 膜制备具有低脱盐性能的反渗透膜, 用 PS 制备具有高通量的超滤膜对料液进行二级处理。结果表明, 一级处理(PS 膜) 可处理难溶物、胶体和低聚物, 除杂率在

20% 左右, 经二级处理(CA 膜) 后, 总除杂率可在 85% 以上, 脱色率为 80% 左右, 有机物去除率约为 70%。

2002 年, 该厂又与甘肃省膜科院合作进行了膜分离除杂实验。实验过程中对膜分离除杂在现有工序中的插入点进行了探讨, 初步确定了膜分离除杂工艺与现有工艺的整合。实验设备包括中空纤维式膜组件 (CA 或 PS 膜)、精密过滤器、高压泵 (CRN2 型)、换热器等, 其流程是先将料液过滤后再经高压泵加压通过膜分离组件, 透过膜的清液经换热器降温后进入生产系统, 浊液收集后进入萃取工序。实验过程中分别选择了萃取料液 (质量分数 13%) 和浓溶剂 (质量分数 52%) 进行实验, 重点考察了 NaSCN、Fe²⁺、杂质总量的变化情况 (因生产任务较紧, 未考察 Na₂SO₄ 指标)。实验过程离线处理, 部分实验数据见表 4。

表 4 膜分离除杂实验结果 / %

实验 批次	进口料液各组分含量			出口清液各组分含量		
	NaSCN	Fe ²⁺	杂质	NaSCN	Fe ²⁺	杂质
1	16.5	7.7×10 ⁻⁴	5.5	22.9	2.2×10 ⁻⁵	0
2	43.4	7.0×10 ⁻⁴	4.9	45.1	1.2×10 ⁻⁴	0.5
3	48.5	6.1×10 ⁻⁴	8.2	52.0	1.7×10 ⁻⁴	1.3
4	48.2	5.0×10 ⁻⁴	9.0	52.2	1.1×10 ⁻⁴	1.2
5	29.1	6.0×10 ⁻⁴	7.2	33.2	2.1×10 ⁻⁴	1.0

从表 4 中可以看出, 经过膜分离处理后, NaSCN 料液被浓缩, Fe²⁺、总杂质含量不同程度地下降。同时发现, 浓溶液由于质量分数较高, 粘度大, 膜通量小, 衰减快; 而对稀溶液的处理较为容易, 膜通量大, 衰减慢, 杂质的分离率在 85% 左右。

2002 年 7 月, 兰州石化公司化纤厂还与厦门三达膜科技有限公司合作进行了膜分离除杂中试, 结果见表 5。

表 5 膜分离除杂实验部分数据

项目	各组分含量 / %				色度	pH 值
	NaSCN	Fe ²⁺	杂质	Na ₂ SO ₄		
进口料液	13.1	1.2×10 ⁻⁴	0.80	0.030	12.3	5.0
净化液 1	14.9	3.2×10 ⁻⁵	0.15	0.010	5.8	5.0
净化液 2	15.1	2.9×10 ⁻⁵	0.18	0.008	4.5	5.0
净化液 3	14.6	2.7×10 ⁻⁵	0.13	0.013	5.1	5.0

从表 5 可以看出, 溶液透过过程中产生了浓

缩, 另外 Fe²⁺、杂质、Na₂SO₄、色度等指标均有不同程度的下降, pH 值未发生变化。

2.2 膜分离除杂中应考虑的几个问题

膜分离技术应用中通常会遇到的几个关键问题有: 膜的堆砌密度、浓差极化、膜清洗、使用寿命等。膜的堆砌密度、浓差极化问题与设备的设计形式和组装形式有关。膜清洗、膜的使用寿命与操作条件有很大关系。一般来说, 对原料液的预处理是必不可少的环节, 同时, 应减少各种物质在长期分离过程中, 在膜表面和内层的吸附与沉淀而造成对膜的污染。对于膜的清洗, 实验过程中用原料液直接冲洗或用化学清洗, 也取得了一定的效果。在今后的应用中, 还要针对最终确定的膜的材质、运行过程中膜的污染情况、沉淀物的性质, 再确定出较佳的工艺。

3 膜分离除杂在腈纶生产上的应用

3.1 膜分离与萃取工艺的结合

参考目前的实验成果, 将独立的膜分离除杂与现行萃取除杂工艺相结合对料液进行分段处理, 即膜分离除杂作为主要的除杂手段, 萃取除杂工艺作为补充, 应是现阶段腈纶溶剂除杂较为可行的方法。

工艺过程为: 将纺丝浴经过初过滤和精密过滤后, 进行两级膜分离处理, 第一级超滤处理除去难溶物胶体及低聚物, 第二级纳滤处理除去上述其他杂质。两级膜分离的浓缩液再用萃取工艺进行回收处理, 萃取后的净化液与膜分离净化液合并进入五效蒸发系统进行蒸发浓缩。经过这种流程整合后, 杂质含量大大降低。因膜分离浓缩液中杂质被大大浓缩, 料液体积小, 这时萃取作为膜分离工艺的补充, 可以使 NaSCN 的损失降到最低, 同时节省了大量的酸、碱、醚等原料; 萃取工序排出的残液大为减少, 环保处理简单, 运行费用降低。

3.2 水洗水的净化

为节约水资源, 近年该厂试用了部分五效蒸发系统的二次蒸汽冷凝液用于丝束水洗, 但在使用过程中发现, 随着冷凝液中的低聚物及其他在高温蒸发过程中分解产生的有机杂质的循环浓缩, 溶剂内的杂质含量增加, 影响了整个生产过程的稳定。

(下转第 391 页)

表 3 数学模型检验结果

序号	温度 / ℃	液体空速 / h ⁻¹	水油比	压力 / MPa	y ₁ 理论值 / %	y ₁ 理论值 / %	y ₂ 实际值 / %	y ₂ 实际 值 / %
1	620	1.0	1.7	0	81.0	95.6	80.2	96.7
2	620	1.0	1.5	0	80.3	95.4	79.9	95.9
3	620	1.0	1.3	0	76.6	95.9	76.1	95.3
4	620	1.0	2.0	0	73.1	96.3	73.0	96.0
5	600	1.0	1.7	0	72.8	96.7	71.0	97.3
6	570	1.0	2.0	0	55.0	97.2	54.2	96.1
7	580	1.0	2.0	0	65.2	96.5	67.2	97.7
8	590	1.0	2.0	0	71.1	95.8	70.9	94.2
9	600	1.0	1.3	0	69.36	95.65	68.2	95.4
10	585	1.0	2.0	0	70.73	95.88	70.1	95.9
11	550	1.0	2.0	0	39.19	98.31	39.9	98.3
12	530	1.0	2.0	0	26.2	98.79	24.7	98.7

5.3 用 6 万 t/a 绝热负压苯乙烯装置进行检验

兰州石化公司合成橡胶厂 1999 年新建 6 万 t/a 苯乙烯装置, 反应温度为 618 ℃, 空速为 0.25 h⁻¹, 水油比为 1.6:1, 出口压力为- 0.04 MPa, 装

置正常运行转化率为 58.5%, 选择性为 97.5%。

用此装置进行模型检验, 乙苯转化率为 59.4%, 选择性为 96.5%, 与实际值之间的差值在误差允许范围之内。

(上接第 387 页)

具体体现为: 当五效蒸发系统的二次蒸汽冷凝液用于丝束水洗时, 蒸发过程中溶剂内的低聚物在高温处理后生成具有强共轭键的聚合物。该聚合物具有较强的阻聚作用, 造成引发剂用量增加, 分子质量分布变宽, 纺丝工艺难于控制, 进而影响到产品的质量。

经对膜分离工艺的研究可以发现, 采用超滤除杂工艺可以首先除去这种特殊的聚合物, 工艺插入点可以选择在五效蒸发系统二次蒸汽冷凝液的出口, 经处理后的冷凝液直接用于纺丝洗水工序, 再回收时, 杂质对系统的影响将大为减少。

3.3 预浓缩蒸发料液

目前, 该厂腈纶装置溶剂回收工序蒸发浓缩单元采用五效喷膜蒸发工艺, 料液与蒸汽为逆向进料方式, 工艺要求进料质量分数为 13%, 二次蒸汽作为真空蒸发过程的热源, 蒸发过程为系统自平衡形式。原认为蒸发时进料质量分数不宜高, 否则蒸发难于进行, 但后来发现, 当进料质量分数达到 20% 左右时, 蒸发过程仍能很好地进行。因此, 在现行的工艺中加入膜分离单元, 选择合适的膜, 将 13% 料液预浓缩到 20% 左右再进行蒸发, 这样可以节约大量的蒸汽。

•读者•作者•编者•

下 期 要 目

- 线性低密度聚乙烯的发展现状和技术创新
- 面层涂布白板纸用胶乳的合成
- 裂解汽油一段加氢 LY- 8601 催化剂载体工业焙烧工艺研究
- 应用 Markov 链研究颗粒 RTD 曲线的测定
- 含季铵碱基及丙烯酸酯基的酚醛树脂的感光性能
- 氧化铝改善 FCC 催化剂抗镍性的机理研究
- 丙纶磁性纤维充磁条件的探讨
- 一种 PVC 耐热改性剂的研究

- RFCCU 结焦对装置长周期运行的影响分析
- 硫铵装置总氰脱除试验
- 兰州石化公司 ABS 树脂研究开发历程
- 世界乙烯工业及其进展
- 偏苯三酸酐的生产及市场
- TEM 测定 α- Al₂O₃ 载体的二次粒子堆积孔大小及分布
- 聚合物 蒙脱土纳米复合材料的制备与表征
- 尿素解吸水处理技术

Analysis on optimization usage of ethylene raw material

LIN Tai- ming, LI Ji- chun

(Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou, 730060, China)

Abstract: The optimization usage of ethylene raw material in China and abroad was analyzed. The suggestion for the optimization of ethylene raw material was proposed based on the evaluation results of cracking of usable ethylene raw material. It was considered that by using light oil, topped oil and high quality naphtha as the raw materials of ethylene, the energy consumption, material consumption and cost for the ethylene production could be reduced.

Key words: ethylene raw material; cracking; optimization

Preparation of rubber protective wax

WEN Ju- sheng¹, WANG Yong- ge¹, YU Qi- de¹, YANG Jun- ping², CAO Zhen- gang²

(1. Research Institute of Jingmen Company, SINOPEC, Jingmen, 448002, China; 2. Beijing Research Institute of Rubber Industry, Beijing, 100029, China)

Abstract: The molecular structures and carbon distributions of rubber protective waxes and their mechanism played in antiozone attack were introduced. Two series of rubber protective waxes, RPW- I series made from V- 4 fraction and RPW- II series made by blending waxes of V- 3, V- 4, and microwax, were developed. Both series of products performed excellent antiozone attack ability.

Key words: rubber protective wax; special wax; rubber antioxidant; antioxidant; carbon distribution

Preparation of peroxysuccinic acid from mixture of binary acids

SHEN Guo- liang, TANG Li- hua (School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang, 111003, China)

Abstract: The process and operating conditions for preparing peroxysuccinic acid from the mixture of binary acids which was the by- product of preparing adipic acid were studied. Using acetic anhydride as dewater agent, the succinic anhydride was firstly prepared, and using hydrogen peroxide as oxidant, the peroxysuccinic acid was obtained. The optimum operating conditions for reaction and separation processes were established. Both yield and product purity of succinic anhydride and peroxysuccinic acid were more than 90%.

Key words: adipic acid; peroxysuccinic acid; by- product; mixed binary acid

Kinetics of hydrolysis of methyl acetate catalyzed by cation exchange resin

LI Ju- mei, XIA Dai- kuan

(Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China)

Abstract: The kinetics of hydrolysis of methyl acetate catalyzed by cation exchange resin G- 6104 was measured in a stirred batch reactor. The hydrolysis rate data and kinetic model equation were obtained. The rate determining step was the surface reaction

between the absorbed molecules of methyl acetate and the unabsorbed molecules of water. The effects of reaction temperature, catalyst amount and mole ratio of water to methyl acetate on conversion were investigated.

Key words: methyl acetate; hydrolysis; cation exchange resin; kinetics

Research on freeze- thaw stability of carboxylated styrene- butadiene latex

LU Yong- wei, YAN Zeng- tao

(Latex Development Center of Lanzhou Chemical Industry Corporation, CNPC, Lanzhou, 730060, China)

Abstract: The effects of types and amounts of emulsifiers added, alcohols, pH values and solids content on the freeze- thaw stability of carboxylated styrene- butadiene latex were investigated. The recipe of antifreezer was 70% antifreezer I and 30% antifreezer II. By using this antifreezer, the carboxylated styrene- butadiene latex frozen at - 25 ~ - 20 °C, and thawed at 20 ~ 25 °C without the change in physical properties.

Key words: carboxylated styrene- butadiene latex; freeze- thaw stability; antifreezer

Application of membrane separation impurity removal process in PAN production

YUAN Hua- bin¹, JIN Zhen²

(1. Chemical Fiber Plant of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou, 730060, China; 2. Refinery Industrial Department of Qilu Petrochemical Corporation, SINOPEC, Zibo, 755430, China)

Abstract: The impurity removal process was tested combined with the one- step process for PAN fiber and several removal processes were compared. The results showed that the membrane separation had good effect on impurity of NaSCN solution, and the extraction process could be replaced by membrane process. The application of membrane separation impurity removal process, such as the purification of distillate, preconcentration in solvent evaporation, was discussed.

Key words: membrane separation; acrylic fiber; impurity

Establishment of mathematical model for ethylbenzene dehydrogenation

HU Hai- hua, XIE Wei

(Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou, 730060, China)

Abstract: The multielement regression on ethylbenzene dehydrogenation was established by the method of numerical analysis. The model with a highly reliability was proved by the goodness of fit and the significance test. The results showed that the temperature was the most important factor affected on the conversion of ethylbenzene, and the output pressure was the most important factor affected on the selectivity of styrene. The catalyst for ethylbenzene dehydrogenation had the most effectiveness by adjusting the factors according to the results mentioned above in the experiment and the production.

Key words: ethylbenzene dehydrogenation; catalyst; mathematical model

Application of hydrofining regenerated catalyst

NI Xiao- liang, HUANG Jing- yuan, DAI Bao- hua