

己二酸装置酸性废水节能减排技术研究及经济效益分析

王春燕（潞安集团太原化工新材料有限公司，山西 太原 030400）

摘要：己二酸在生产过程中产生大量的酸性废水，具有 COD、氨氮浓度高且废水呈酸性等特点。通过对己二酸工艺研究，己二酸装置酸性废水主要来源有硝酸浓缩系统产生的酸性废水、活性炭过滤器等清洗废水、己二酸结晶器喷淋等废水、机泵冷却及液封排水等。根据己二酸酸性废水特点，实施酸性废水节能减排项目，通过分类改造，采取针对性技术措施，实现酸性废水的减排，减少了污染物排放，减轻化工园区的废水处理压力，同时降低了装置生产的综合能耗、降低生产成本，为公司带来了可观的经济效益，为立足市场创造了优势，对占领下游市场产生了积极作用。

关键词：己二酸；酸性废水；节能减排；降低成本

0 引言

在工业生产中，己二酸是重要的化工中间体，具有很大的应用价值。己二酸用途非常广，主要用于生产聚酯多元醇和尼龙材料，其中聚酯多元醇是用作生产鞋底原液、聚酯类 TPU、PU 革浆料等。除此之外，己二酸在其他方面，例如食品添加剂、粘合剂、杀虫剂、染料、香料及医药、高级润滑油等同样有广泛应用^[1]。

当前己二酸行业市场竞争激烈，不断降低成本、提高品质是制胜法宝。同时随着工业化生产步伐加快，降低能耗、减少污染物排放是实现工业化经济可持续发展的核心问题。经过研究挖掘，己二酸在生产过程中产生大量的酸性废水，通过分类改造，采取针对性技术措施，实现酸性废水的减排，不仅减少了污染物排放，取得良好的节能减排效果，而且降低了装置生产的综合能耗、降低成本，带来可观的经济效益。

1 己二酸工艺介绍

国内大部分己二酸装置均是用苯作为初始原料进行己二酸生产的。环己烯水合法或 KA 油法产出环己醇或环己醇酮以苯为初始原料生产己二酸的工艺路线有两条，第一条是以河南神马、华鲁恒升、太化新材料为代表的环己烯水合路线，第二条是以辽阳石化、重庆华峰为代表的 KA 油路线。

环己烯水合路线是苯通过部分催化加氢生成环己烯，环己烯经过水合反应生成环己醇，环己醇与硝酸氧化反应得到己二酸。KA 油路线是传统氧化工艺，苯加氢生成环己烷，环己烷空气氧化生成环己醇和环己酮的混合物（KA 油），KA 油与硝酸氧化反应得到己二酸^[2]。两条路线都是通过硝酸氧化反应生成己二酸，氧化反应是放热反应，己二酸氧化反应是瞬间完

成的强放热反应^[3]，属于危险工艺。两条路线均是通过过量硝酸实现氧化反应稳定，同时己二酸易溶于硝酸中，不会结晶出来堵塞设备和管线。这也导致了己二酸生产过程中，产生大量酸性废水。

己二酸生产的具体流程如下：

己二酸装置主要分为氧化单元、粗结晶单元、精结晶单元、干燥单元、吸收单元、硝酸浓缩单元、催化剂回收单元等。己二酸装置氧化单元以铜和钒作催化剂，用硝酸氧化环己醇或 KA 油生成己二酸，在粗结晶单元经结晶、增浓、离心分离得到粗己二酸。在精结晶单元及干燥单元中粗己二酸再经溶解、活性炭脱色、过滤、结晶、增浓、离心、干燥、包装后得到成品己二酸。后续吸收单元、硝酸浓缩单元、催化剂回收单元等为辅助单元。吸收单元将来自氧化反应单元的氮氧化物气体及其他单元产生的不凝气，与空气混合后，经压缩机压缩后进入吸收塔，喷淋吸收得到稀硝酸。硝酸浓缩单元将来自粗结晶单元的母液酸等稀硝酸在二级硝酸蒸馏塔中浓缩后，送回反应单元循环使用。催化剂回收单元对催化剂铜、钒进行回收。见图 1。

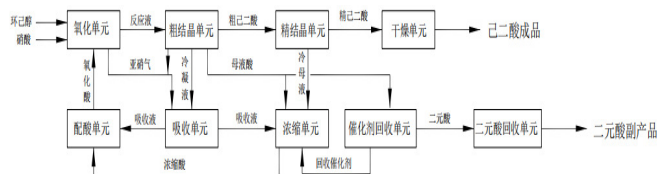


图 1 己二酸工艺流程图

2 酸性废水处理系统

14 万 t/a 己二酸装置生产污水排放量约为 108m³/h，具有 COD、氨氮浓度高且废水呈酸性等特点。根据己二酸酸性废水特点，其处理系统由环形水沟、集水坑、

污水收集池、废水输送泵以及废水预处理单元和中水深度处理单元等组成。

己二酸装置在装置各分区单元内设置了环形排水沟，酸性废水通过环形排水沟、集水坑收集流至厂区生产污水管道，生产污水排至己二酸装置污水收集池。污水收集池设有两台废水输送泵，当污水收集池内达到一定液位时，启动废水输送泵将废水送至己二酸废水预处理单元。

己二酸装置酸性废水经过污水收集池送往己二酸废水预处理单元，经过调酸中和絮凝沉淀、厌氧缺氧好氧生物脱氮除磷等处理后送至中水深度处理单元。通过预处理+超滤+部分反渗透工艺，处理达标后清净淡水送入循环水系统回用，浓盐水送浓盐水处理站，见图2。

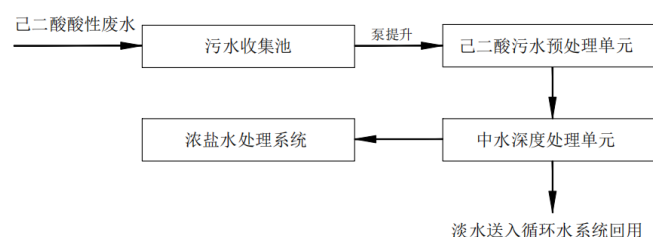


图2 己二酸酸性废水处理系统流程图

3 酸性废水主要来源及特点

通过对己二酸工艺研究，己二酸装置酸性废水主要来源有四类：

- ①硝酸浓缩系统产生的酸性废水；
- ②活性炭过滤器等清洗废水；
- ③己二酸结晶器喷淋等废水；
- ④机泵冷却及液封排水等。

3.1 硝酸浓缩系统酸性废水

硝酸浓缩系统酸性废水主要由两部分组成，大部分是来源于硝酸浓缩塔塔顶气相冷凝液，小部分来源于催化剂回收单元的树脂反应器水洗液。

硝酸浓缩系统通过二级硝酸蒸馏塔实现对前单元稀硝酸的浓缩回用。1#硝酸浓缩塔塔底出料在液位计控制下进入2#硝酸浓缩塔，2#硝酸浓缩塔通过控制各塔层进料，蒸发浓缩得到所需回收酸。2#硝酸浓缩塔塔顶气相经2#浓缩塔塔顶冷凝器用循环水冷却，冷凝液进入一元酸排出罐，经一元酸泵排入己二酸污水收集池。此部分就是硝酸浓缩系统酸性废水主要来源。

小部分酸性废水是树脂反应器在脱附催化剂时进行的水洗液，同样排入一元酸排出罐，与浓缩塔冷凝

液一起排入己二酸污水收集池。

3.2 活性炭过滤器等清洗废水

精结晶单元设有三台活性炭过滤器，己二酸溶液需经活性炭过滤器脱色，来满足产品质量指标。活性炭过滤器通过时序控制，完成进料、过滤、反洗步骤。随活性炭不断进入活性炭过滤器，滤饼厚度增加，进出口的压差也随之增加，压差达到一定值后需清洗活性炭过滤系统。清洗后的含活性炭和己二酸废水的通过沉淀，送往己二酸污水收集池。

3.3 己二酸结晶器喷淋等废水

己二酸结晶器气相冷却器排出的冷凝液和结晶尾气真空泵被置换的液环水，收集到酸水接收罐，循环用作气相冷却器的喷淋水，经过闭路循环使用硝酸浓度不断提高，需补加新鲜水置换酸水接收罐中部分水，以控制其酸浓度，多出的酸液溢流至地沟集中后送至污水处理。

3.4 机泵冷却及液封排水

机泵冷却及机封水由化学水直接供应，排出的机封水通过地沟排至己二酸污水池。

3.5 酸性废水特点

主要废水排放情况如下：①硝酸浓缩系统产生的酸性废水，排水量为45~55m³/h，主要污染物为HNO₃、乙酸、丙酸、丙二酸、硝酸、微量Cu²⁺和V₂O₅等；②活性炭过滤器等清洗废水，排水量为60~65m³/d，主要污染物为HNO₃、己二酸、含少量活性炭颗粒等；③己二酸结晶器喷淋等废水，排水量为12~20m³/h，其中主要污染物为HNO₃、己二酸、COD等；④机泵冷却及液封排水，排放量为10~15m³/h。详见表1。

表1 主要废水排放情况

序号	单元名称	排放源	排放规律	排放量 m ³ /h	水质		
					pH	COD _{Cr}	氨氮
1	硝酸浓缩单元	硝酸蒸馏塔	连续	45~55	2	3000	500
2	精结晶单元	活性炭过滤器	连续	2.5~2.7	5	8000	-
3	精结晶单元	结晶器真空系统	间歇	12~20	1	4000	-
4	-	机封冷却水、液封	连续	10~15	-	-	-
5	-	其他	-	20	-	-	-
				89.5~112.7			

4 节能减排项目实施内容

由表1可见，己二酸装置有四类酸性废水，具有COD、氨氮浓度高且废水呈酸性等特点。针对己二酸装置酸性废水特点考虑对其中三类进行分类改造，以

实现节能减排的目的。具体实施内容如下:

通过研究己二酸装置硝酸回收系统,发现在运行过程中,运行负荷大时,对硝酸浓缩塔塔板的冲击增大,塔板被冲翻,之后影响到排放酸性废水硝酸含量,硝酸含量超出1%,最高达到9%。存在跟大弊端。对硝酸回收系统进行改造,降低酸性废水硝酸含量,硝酸得到有效回收,实现节能减排目的。

在2#硝酸浓缩塔硝酸蒸汽DN800和DN900进口分别进行改进。2#硝酸浓缩塔硝酸蒸汽DN800进口增加厚度为10mm的不锈钢板,成直角焊接,硝酸蒸汽进入后,气相通过不锈钢直角板侧面上升至塔顶,凝液沿不锈钢板进入下层塔盘。在2#硝酸浓缩塔硝酸蒸汽DN900进口弯管上部开孔,硝酸蒸汽通过DN900管口进入2#硝酸浓缩塔后,气相通过弯管开孔上升至塔顶,凝液沿弯管管壁进入下层塔盘。

改造后,高负荷运行下,硝酸浓缩系统排放的酸性废水含酸量由1%降到0.3%,提高硝酸浓缩塔浓缩效果,保证硝酸浓缩塔的长时间稳定运行,降低酸性废水硝酸含量,硝酸得到有效回收,实现节能减排目的。

活性炭过滤器在滤饼厚度增加、压差增加到一定程度后,进行清洗,以保证活性炭过滤效果。针对活性炭过滤器等清洗废水,首先固定活性炭过滤器清洗时间,每天两次,保证活性炭过滤器运行稳定。其次对系统时序进行调整,保证过滤器运行效果的同时,进一步减少清洗用水,实现废水减排目的。

针对机泵冷却及液封排水,通过梳理己二酸装置机泵用水系统,对不接触物料的机泵,如活性炭悬浮液进料泵、粗酸增稠器水抽出泵、溶解水泵、冷母水泵等机封水通过收集管线及收集池,实现机封水循环使用,定期置换,有效减少机封水排水。对机封水直接接触物料的己二酸结晶器进出料泵机封进行改造,将其机封由单端面机械密封改为双端面机械密封,冲洗方案由PLAN32改为PLAN54。使其采用自循环运行,不需再补充机封水,避免循环机封水污染后,通过己二酸结晶器进出料泵进入物料系统,造成物料污染,影响产品质量。

其他方面:可在保证己二酸产品质量的前提下,减少粗己二酸离心机冲洗水,边观察边减少,逐步实现每台离心机每小时减少 2m^3 冲洗水。

5 节能减排项目实施效果及经济效益分析

上述节能减排措施实施后,通过观察装置运行,

记录对比分析数据,己二酸装置酸性废水明显下降,酸性废水产生量由平均 $108\text{m}^3/\text{h}$ 减少至 $89\text{m}^3/\text{h}$,减少 $19\text{m}^3/\text{h}$,全年减排 166440m^3 。

酸性废水节能减排项目实施后,酸性废水减排效果明显,降低了化工园区运行成本,为企业带来了可观的经济效益。以废水处理价格15元/t计算,全年减少废水处理费约249万元;零排放平均处理价格18元/t,全年减少零排放处理费约299万元;己二酸装置化学水用量由 3.1t/t 减少至 1.8t/t ,按每吨化学水12元计算,年产己二酸14万t为例,则节约成本约214万元。通过己二酸装置酸性废水节能减排项目实施,企业全年共节约762万元。

6 结论

己二酸装置酸性废水节能减排项目的特点及创新点有:

①研究、明确了己二酸反应机理,梳理产生废水环节,分类进行研究改造,实现减少废水目的;

②研究了己二酸装置硝酸回收系统,提出了硝酸回收系统改造,降低酸性废水量;

③提出了活性炭过滤器时序优化技术,减少清洗水量;

④创新结晶进出料泵机封选型,对机封水系统改造,机封水循环使用。

通过酸性废水节能减排项目实施,己二酸装置减少了污染物排放,减轻了化工园区废水处理压力,同时提高硝酸回收量,降低装置运行成本,实现了化工装置的节能降耗,为企业带来了可观的经济效益,为公司己二酸产品立足市场创造了优势,对占领下游市场产生了积极作用。

参考文献:

- [1] 王常有,李忠.己二酸.化工百科全书(第7卷)[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [2] 吴济民,戴新民,陈聚良,郭卫东.环己烯水合反应生成环己醇工艺条件的优化[J].化工进展,2003(11):1222-1224.
- [3] 徐淑媛,李宁.硝酸氧化醇酮生产己二酸反应机理和影响因素[J].工业催化,2007(10):24-26.

作者简介:

王春燕(1990-),女,河北保定人,2012年毕业于中北大学信息商务学院,本科,化工工程师,从事化工生产及技术管理工作。