包钢降低粗酚含水量过程控制研究[*1]

曹雪燕,周凤利,黄 勇,图 雅,蔡宗伟

(内蒙古包钢钢联股份有限公司焦化厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 通过对分解反应过程的分析,找到了影响粗酚含水量的因素。分解后溶液pH值偏高、压缩空气搅拌速度不稳定、静置时间短、管道乏水串漏等都对粗酚含水量高有很大的影响。通过调整溶液的pH值5~7之间,缓慢调节风速、延长静置时间、改造管道等措施,粗酚含水量明显降低,已由16%以上降至14%以下,取得了良好的效果。

关键词: 粗酚含水量; 降低; 分离; 硫酸钠

中图分类号: TQ523.59 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2018)02-0033-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.02.010

Study on Process Control of Reducing Crude Phenol Moisture Content in Baotou Steel

CAO Xue-yan, ZHOU Feng-li, HUANG Yong, TU Ya, CAI Zong-wei

(*Coking Plant of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Inner Mongolia*, *China*)

Abstract: Through the analysis of the decomposition reaction process, the factors affecting the crude phenol moisture are found. The high pH value of solution after decomposition, the unstable stirring speed of compressed air, the short standing time and the water leakage of the pipeline have great influence on the high moisture content of crude phenol. By adjusting the pH value of solution 5~7, slowly adjusting the wind speed, prolonging the standing time and reforming the pipeline, the moisture content of crude phenol is significantly reduced from more than 16% to less than 14%, good results having been achieved.

Key words: crude phenol moisture content; reducing; separation; sodium sulfate

包钢焦化厂具有设计能力为15万t/a的焦油蒸馏加工装备,采用切取酚、萘、洗三混馏分的连续蒸馏工艺,配套间歇洗涤脱酚装置、改质沥青加工装置、工业萘蒸馏装置,生产改质沥青、蒽油、工业萘粗酚等多种产品。多年来,粗酚含水量一直较高,最高时可达到20%以上。2017年为了达到降本增效的目的,同时提高粗酚产品质量,对影响粗酚含水量的因素加以调研分析,并采取了相应的措施。

1 粗酚生产概况

包钢焦化厂高温煤焦油通过蒸馏工段加工处理后得到酚、萘、洗三混馏分,并送至洗涤工段,用10%~14%的氢氧化钠溶液对三混馏分进行洗涤,酚类化合物可与碱反应生成酚钠和水,其反应式如下:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$C_6H_4CH_3OH + NaOH \rightarrow C_6H_4CH_3ONa + H_2O$$ [1]

* 收稿日期:2017-12-25

作者简介:曹雪燕(1989-),女,内蒙古乌兰察布市人,工程师,现从事焦化工艺管理工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

得到的中性酚钠送入蒸吹釜进行蒸吹，将中性酚钠中的油性杂质进行脱除，得到净酚钠。在分解器中净酚钠与硫酸进行中和反应，得到粗酚产品，反应式如下：

$$2C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_4$$

$$2C_6H_4CH_3ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2C_6H_4CH_3OH + Na_2SO_4$$

通过反应方程式可以计算出理论上酚钠消耗硫酸的质量，见式(1)。

$$\text{硫酸理论加入量} = \sum\left(49 \times \frac{\text{苯酚钠量}}{\text{苯酚钠相对分子质量} \times \text{硫酸浓度}} + \frac{\text{甲酚钠量}}{\text{甲酚钠相对分子质量} \times \text{硫酸浓度}} + \cdots\cdots\right) \quad (1)$$

2016年1～12月粗酚含水量量平均值见表1。

表1 2016年粗酚发货含水量平均值统计 %

时间	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
含水量	16.9	15.9	16.9	15.2	18.7	15.0	15.3	15.3	16.0	14.9	18.0	15.6

通过表1可以发现，2016年粗酚发车时粗酚含水量量平均值基本上都大于15%，只有个别时候能低于15%。

2 影响因素

通过对现场生产工艺的分析，并结合实际生产情况，找到了影响粗酚含水量的重要原因。

2.1 分解反应后溶液pH值高

式(1)是根据各酚类化合物的含量进行计算得到的硫酸理论消耗量，在实际生产中，精制钠中苯酚钠、甲酚钠等产品的量难以准确化验出来，计算时需要通过全碱量来计算硫酸使用量。进行分解反应时，加入的硫酸量计算方法如式(2)，硫酸过量系数取1.225。

$$\text{硫酸加入量} = \frac{\text{硫酸过量系数} \times \text{酚钠装入量} \times \text{全碱量}\%}{\text{硫酸浓度}} \quad (2)$$

全碱量计算方法：将10 ml精制钠加水稀释得到250 ml溶液，从250 ml稀释后的溶液中量取10 ml酚盐，用0.1 mol/L硫酸标准溶液进行滴定，消耗的硫酸为全碱量。

由式(2)计算出来的硫酸量为实际加入量，在分解反应完成后得到的产品是粗酚与硫酸钠废水，理论上讲，反应后溶液的pH值呈中性时，反应完全，但溶液的pH值呈中性时，硫酸与酚钠的反应并不完全，导致粗酚产率下降，同时硫酸钠废水与粗酚分离不完全，造成粗酚含水量较高，因此要求分解反应后期溶液呈弱酸性。在实际生产中，为降低粗酚耗酸，分解反应后期，pH值呈中性时即停止加酸，反应完成后，溶液pH值达不到5～7，因此，分解后pH值应略低。

2.2 分解反应时搅拌程度及静置时间不够

包钢焦化厂对三混萘油碱洗后得到的精制钠进行分解反应时，在分解器底部通过风管通入压缩空气进行搅拌，分解反应完成后，在分解器内需进行静置分离。包钢焦化厂在此工序使用的分解试剂为浓硫酸，虽然稀硫酸有利于反应的进行[2]，但容易导致设备腐蚀加剧，且分解反应完成后硫酸钠溶液浓度降低，使得硫酸钠溶液密度随之降低，反而不利于粗酚分离。因此，包钢焦化厂使用的试剂为浓硫酸。浓硫酸遇水，会放出大量热量，反应剧烈，因此搅拌程度对分解反应的完成情况有重要影响，搅拌程度低，硫酸与酚钠不能完全接触，反应不完全，搅拌程度太高，会使硫酸与酚钠反应激烈，有使溶液从分解器顶喷出的危险，并且尾气过大，携带的硫酸、酚类物质的量增大，影响硫酸消耗量及粗酚产率，同时造成污染加剧，尾气洗涤系统腐蚀加剧。因此在做分解反应时，需要严格控制通入压缩空气的流速。此外，硫酸流速过大，会导致反应器内反应加剧，系统温度升高，尾气排放加大，影响产率，同时温度升高对静置分离也有一定影响。因此控制浓硫酸加入速度是关键。

反应完成后，在分解器内，需静置一定时间，使硫酸钠废水与粗酚产品较好的分离，静置一段时间后，将分解器底部的硫酸钠废水排入硫酸钠槽中，静置时间的长短严重影响粗酚与硫酸钠废水的分离效果。静置时间短，粗酚分离不好，静置时间长，容易导致硫酸钠废水温度降低有结晶析出，会影响正常生产，并且对分离效果也有一定影响。

2.3 外部水分混入粗酚槽

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3.1　蒸汽吹扫管道进入粗酚槽中

包钢焦化厂副产精制部生产的粗酚产品统一送至成品油库进行储存管理并负责发货，外发装车后需要对管道进行吹扫，吹扫使用的蒸汽部分进入粗酚槽中冷凝成水。

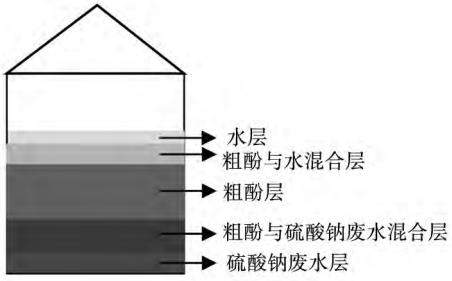


图 1　粗酚槽内液体物质的分层情况

对粗酚槽内各成分的密度进行化验：粗酚密度 1.048 g/cm^3，硫酸钠废水密度 1.16 g/cm^3，蒸汽冷凝水密度按 1.0 g/cm^3，冷凝下来的水分密度小于粗酚密度，这部分水在粗酚上部，硫酸钠废水在粗酚下部，见图 1。排水时无法将上部的水分排出，造成粗酚含水量较高。

2.3.2　粗酚槽底部加热器串漏

粗酚槽原设计有伴热管道，以防止温度太低，造成粗酚冷凝，流通不畅的现象，在对粗酚槽进行检查时，发现粗酚槽底部加热器有漏点。由于在分解反应完成后溶液呈弱酸性，因此在粗酚槽中易腐蚀管道，造成蒸汽冷凝水窜漏，进入粗酚槽中，导致下部硫酸钠废水浓度降低，密度也随之降低，与粗酚的比重差减小，导致分离效果下降，影响粗酚含水量量。

3　改进措施

3.1　改善分解操作降低分解后 pH 值

分解反应本质上是强酸弱碱反应，当加入的硫酸速度太快，反应激烈，且局部反应完全。在实际操作中，要求职工在进行分解反应时，缓慢加入硫酸，严格控制搅拌速度，实时监测溶液的 pH 值。原操作规程中要求 pH 值在 5 ~ 9 之间，范围太大，且 pH 值大于 7，不合理。因此在本次攻关过程中，对操作规程进行了修改，将 pH 值范围修改为 5 ~ 7 之间，当溶液的 pH 值在 5 ~ 7 之间，偏弱酸性时，停止加酸。缓慢加入硫酸，能够使硫酸与净酚钠混合均匀，反应完全，且减少了磺化反应的发生，保证了粗酚产品的质量。当反应后溶液 pH 值达到 5 ~ 7 之间时，说明硫酸与净酚钠反应完全，生成的粗酚产品的密度与硫酸钠废水密度有一定的差距，容易分离。

3.2　稳定风速搅拌延长静置时间

改善分解工艺过程，分解反应刚开始时，通入的风量要缓慢，防止搅拌程度太大，造成酸沫窜出分解器。当分解反应进行一段时间后，反应逐渐稳定，适当加大风速，使硫酸与净酚钠混合均匀，反应完全。在此次改善工艺过程中，对加酸时间做了明确的要求，每次加酸时间不得低于 1 h，防止加酸速度太快，导致反应剧烈。当反应结束后，继续搅拌 1 h，使分解反应彻底完成。并且通过持续搅拌的过程，降低分解器内部的温度。在分解器中温度降至 50 ~ 60 ℃时，排放硫酸钠废水。

反应结束后，静置时间的长短对粗酚与硫酸钠的分离有很大的影响，将在分解器内的静置时间由原来的 2 h 提高至 4 h，并将废弃的两个卧式储槽用来存放硫酸钠废水，分解器底部的硫酸钠废水排入储槽中，在排放时，要求见到粗酚方可以停止排放。排放至储槽中的硫酸钠废水顶部有一部分粗酚，定期将硫酸钠废水槽顶部的油类物质倒入分解器内，在进行分解反应时，重新加酸进行还原酚的工作。

3.3　改造管道

3.3.1　更换吹扫介质

对成品油库粗酚槽扫气管道改造。将蒸汽管道断开，改造成用氮气吹扫。为避免氮气温度低，吹扫不干净，增加了氮气预热器，将氮气预热到一定温度后，再进行吹扫。

3.3.2　恢复加热器

粗酚的熔点较低(40.6 ℃)，结冰现象不明显，为了防止粗酚槽内加热器有漏点造成串漏蒸汽乏水，暂时将粗酚槽底部加热器加盲板断开。另一方面，对粗酚槽加装保温，减少热量损失。为避免冬季长时间不发货造成硫酸钠结晶，堵塞管道，在停产检修期间，清除库存的情况下，对加热器进行了恢复。

4　改进效果

采取改进措施后，粗酚含水量明显下降，见表 2。

2017 年年初开始对降低粗酚含水量进行技术攻关，由表 2 可以看出，采取措施后，从 3 月份开始，粗酚含水量降低至 15% 以下。目前，粗酚含水量基本稳定在 14% 以下，较 2016 年粗酚含水量的平均值降低 2% 以上，取得了理想的效果。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 2017年粗酚发货含水量平均值统计 %

时间	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
含水量	15.3	15.0	14.5	12.2	11.6	12.2	11.7	13.9	13.6	12.2	12.4	10.8

通过对2016年、2017年粗酚含水量对比，2016年粗酚含水量基本上都在15%以上，只有个别时候低于15%，而经过对各方面进行改善后，2017年粗粉含水量由15%以上降至15%以下。

5 结束语

通过降低分解后溶液pH值至5～7之间、缓慢调节风速、延长静置时间、改造管道等措施的实施，明显提高了粗酚与硫酸钠废水的分离效果，粗酚含水量降至15%以下，效果显著。采用了废弃的两个储槽用来盛装硫酸钠废水，可以回收少量的粗酚，减少了粗酚产品的损失，又减轻了生化系统的处理废水的压力。在攻关期间，对操作规程进行了修改及完善，将操作过程及操作参数与现场操作相结合。在改善过程中，要求一旦发现粗酚含水量大，在下一次做分解反应时，加大加酸量，送至粗酚槽中进行搅拌，经过处理后，粗酚含水量符合要求。通过改造虽然降低了粗酚含水量，但由于分解反应完成后，溶液偏弱酸性，对管道、阀门、储槽的腐蚀性强，时常出现漏点，需要进行补焊或更换，腐蚀问题还有待于今后进一步研究解决。下一步将对pH值与粗酚含水量的关系进行深度研究，在保证粗酚含水量靠近15%的情况下，尽可能提高pH值，来控制腐蚀程度。

参 考 文 献

[1] 何建平，李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京：冶金工业出版社，2013.
[2] 肖瑞华. 炼焦化学产品生产技术问答[M]. 北京：冶金工业出版社，2011.

(上接第10页)

4 弯头耐磨处理及吸尘点密封

(1) 将所有重要部位进行耐磨处理。由于除尘管网的风速达到16～18 m/s，又含有较多的烧结矿、焦炭等粉尘，对除尘管道的磨损腐蚀较为严重，为了延长除尘管网的使用周期，减少日常维护量，将所有重要部位进行耐磨处理，所有弯头使用耐磨弯头。进行耐磨处理的弯头有20余处，重要直管段3处。

(2) 吸尘点密封。受工艺布局的影响，扬尘点较多，点多面广，物料种类多。皮带机的密封挡板和密封皮使用不规范，因定修周期长，更换难度大，经常因密封不好造成冒灰。本次优化改造，通过设计标准密封挡板，规范吊耳间距和密封皮，将密封标准化。将吸尘罩与皮带、溜槽间进行软联系密封，形成负压，减少了系统阻力。

5 结束语

通过重新优化设计改进新老管网总体布局和消除局部阻力，提高了老区高炉供料系统的除尘效率，解决了3#转运站、4#转运站粉尘污染严重的问题，改造后，整个生产现场环境焕然一新，岗位粉尘浓度达到8 mg/m^{3}以内，特别是3#转运站负一层、4#转运站二层平台实现零冒灰，大量粉尘被回收利用，除尘工艺实现突破，达到了预期目标。

参 考 文 献

[1] 王学军，刘长春，谭松涛. 烧结整粒电除尘系统优化[J]. 冶金丛刊，2014，(5)：1－3.
[2] 张殿印，王纯. 除尘器手册[M]. 北京：化学工业出版社，2005.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net