

浅谈过氧化氢生产中氧化残液的回收处理

马佳佳 王维兵 郭庆军 成丽鹏

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

摘 要: 蒽醌法生产双氧水的过程中氧化残液的产生是必不可少的一部分,此部分氧化残液中含高浓度双氧水、高浓度磷酸以及少量的工作液,就目前行业内处理氧化残液的方法各有不同,我们装置通过一些技术改造,实现了氧化残液的有效回收利用。

关键词: 过氧化氢、氧化残液、氧化塔、思路、回收处理、降低成本

0 引言

蒽醌法生产过氧化氢是以氢气为原料,2-乙基蒽醌和2-乙基四氢蒽醌为载体,芳烃和磷酸三辛酯为溶剂,经过氢化、氧化反应后得到过氧化氢产品。生产工序包括氢化工序、氧化工序、萃取净化工序以及工作液后处理工序等。其中氧化工序主要是由来自空压机送来的压缩空气和氢化工序经过过滤的氢化液在氧化塔内进行氧化反应,在反应过程氢蒽醌被氧化为蒽醌同时产生了一部分过氧化氢,所产生的过氧化氢大部分通过氧化液泵送入萃取塔,经纯水萃取后得到过氧化氢产品(浓度27.5%)。在氧化塔中,由于存在部分水分,使得一部分过氧化氢得到了局部萃取,萃取出的这部分溶液称为氧化残液。

此部分氧化残液中含高浓度双氧水、高浓度磷酸以及少量的工作液,本身存在不稳定性,在生产过程中为保证安全,必须对其进行处理,就目前行业内处理氧化残液的方法各有不同,我们装置通过一些技术改造,实现了氧化残液的有效回收利用。

1 氧化残液的产生

过氧化氢生产过程中,氧化残液的产生是由氧化塔内过氧化氢得到部分萃取,萃取出的过氧化氢比工作液的密度大,从而沉淀在氧化塔底部,需定期排放以保证生产安全。

氧化塔内水分的主要来源有以下几点:

1.1 空气中的水分

生产过程中,氧化系统利用的空气是通过空压制氮送来的压缩空气,此压缩空气是没有通过干燥的自然空气,空气中自带的水分进入氧化塔后,形成了少量的萃取液,对过氧化氢进行了部分萃取。

1.2 工作液中自带的水分

过氧化氢生产过程中,工作液是循环使用的,工作液中饱和蒸汽在压力变化的过程中会释放一部分水分,再者工作液本身会带微量的水分(日常分析水分大约0.25g/l),这部分水分也会萃取少量的过氧化氢形成氧化残液。

1.3 氧化塔中微量过氧化氢分解产生的水分

在生产过程中,氧化塔中有过氧化氢生成,由于过氧化氢的不稳定性,会有少部分的过氧化氢出现轻微分解,分解所产生的产物为水和氧气,这部分微量的水也会对过氧化氢进行萃取形成氧化残液,过氧化氢分解反应方程式如下: $H_2O_2=H_2O+O_2+54.4KJ/mol$ 。

1.4 氧化液泵前加酸带入的水分

过氧化氢极易分解,在酸性条件下,相对比较稳定,生产过程中为保证生产的安全稳定,必须在工作液进氧化塔前加入一定数量的稀酸以保证过氧化氢的稳定性,保证安全。稀酸的加入带入了一部分水分,在氧化塔内对过氧化氢进行了部分萃取,形成了部分氧化残液。

2 氧化残液的特性以及对系统的影响

2.1 氧化残液的特性

(1)过氧化氢含量为16%~24%;

(2)稳定度低,容易分解,经日常分析,氧化残液的稳定度大约为50%~70%,大大低于合格过氧化氢指标,极易分解;

(3)磷酸含量和杂质较高,游离酸浓度为3%~

4%,颜色较为浑浊,且含有部分氧化铝粉以及杂质,不挥发物可高达0.3%;

(4)残液中夹带部分工作液以及蒽醌降解物。

2.2 氧化残液对系统的影响

(1)氧化残液在过氧化氢生产过程中是不可避免的存在,介于其本身的特性,容易分解产生水和大部分热量。在氧化塔中已经有大量过氧化氢产生的情况下,如果温度上涨控制不当,会使过氧化氢在受热的情况下,大量分解,以致发生安全事故。故氧化残液的存在增加了过氧化氢生产的不稳定性,降低了安全生产的系数,可谓是一大安全隐患;

(2)由于氧化残液中含有部分磷酸,长时间的存在会腐蚀设备,造成次生危害。

故系统所产生的氧化残液需要定期排放,我装置原设计工艺流程的氧化残液是进行油水分离后,直接排入废水池,再外送至污水处理系统进行处理,最终达标后排放。在此过程中,一方面损失了部分过氧化氢产品(大约2.5t/d),减少了产量,增加了生产成本;另一方面由于残液中含有大部分磷酸,直接送入我厂污水处理系统,大大增加了处理含磷废水的压力。

3 氧化残液的回收利用

由于氧化残液对系统生产的影响较大,特别是在环保及安全的高压态势下,各厂家对氧化残液的处置都绞尽脑汁。我装置通过一系列的研究论证,通过对氧化塔排污管线的改造,实现了氧化残液零排放回收利用并降低了相应的磷酸消耗,增加了一定的过氧化氢产能。

3.1 回收思路

由于过氧化氢遇碱性物质会发生分解,在过氧化氢生产中磷酸的加入是为了保证过氧化氢在酸性

条件下的安全性,防止分解。氧化残液中含有部分磷酸,这部分含磷酸的残液可设法加入氧化塔内,为氧化塔创造酸性环境,减少氢化液泵前加酸量,既保证了过氧化氢的稳定性,降低了磷酸的消耗,节约了生产成本,又切实地减轻了污水处理系统处理高磷废水的压力。

顺着这个思路,我们对氧化残液回收进行了初步试验,通过排污互串的方式,将氧化上塔、氧化中塔排污同时排入氧化下塔中,一部分为氧化反应提供了酸性条件,一部分通过至氧化液泵前管线送至氧化液泵,最终送往萃取塔。经过初步试验,我们得出了在不影响安全运行的情况下,可以将氧化残液有效回收利用的结论。

3.2 具体改造方法

自氧化上塔排污处增加一条管线至氧化中塔工作液进料管线,自氧化中塔排污处增加一条管线至氧化下塔工作液进料管线,使氧化上塔底部的氧化残液送入氧化中塔为之提供酸性条件,氧化中塔底

部的氧化残液送入氧化下塔为之提供酸性条件,最终如果氧化下塔有残液产生,通过氧化下塔至氧化液泵前管线排至氧化液泵,同氧化液一同送入萃取塔内,实现了氧化残液的零排放回收利用。

改造流程图见图1。

3.3 残液回收的风险以及控制措施

介于氧化残液本身的不稳定性,按上述方法回收氧化残液时,会有一些的风险,故我们在生产过程中必须控制得当,才能真正地做到本质安全。

- (1)在系统开停车时,需切出氧化残液回收;
- (2)巡检过程中发现萃取塔内有气泡产生时,需及时切出氧化残液回收;
- (3)氧化塔温度异常升高时,需及时切出氧化残液回收;
- (4)系统遇到大降解时,需及时切出氧化残液回收;

如遇上述情况切出氧化残液回收时,均改为原流程排放,并且及时调整氢化液泵前加酸流量,以保

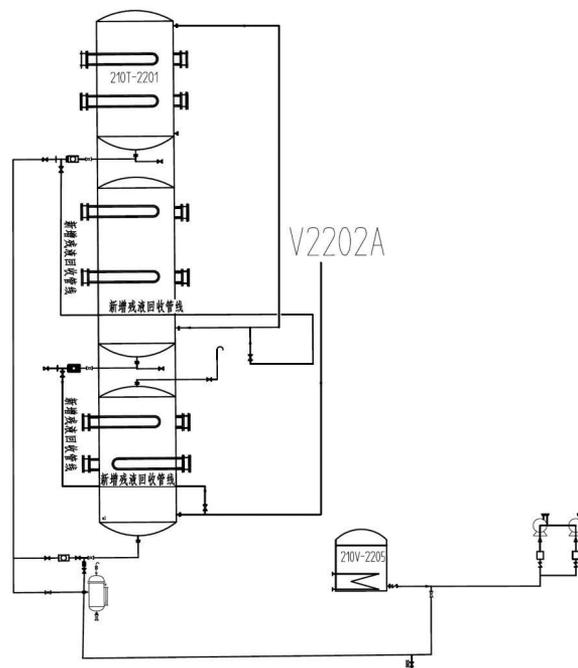


图1 氧化塔残液回收改造流程简图

证氧化反应的稳定性,最终确保安全生产。

4 氧化残液回收利用后带来的效益

4.1 环保效益

通过氧化残液的回收利用,在保证系统安全的前提下,减少了系统磷酸的加入量,减少了高磷废水的产生,缓解了污水处理系统的处理压力。

系统废水总磷以及废水中化学需氧量(COD)指标下降幅度较大,大大减轻了废水处理系统的压力。(具体指标见表1)

表 1

残液回收前废水		残液回收后废水	
总磷 (mg/l)	COD(mg/l)	总磷(mg/l)	COD(mg/l)
2234.7~4554	3000~6000	115~173	1000以下

4.2 经济效益

通过此次残液回收利用的改造,为我公司带来了可观的经济效益。

(1)通过改造,使生产过程中加入系统的磷酸得以充分利用,磷酸加入量大幅下降,磷酸消耗降幅达到了41.75%,大大降低了过氧化氢的生产成本;

(2)通过此次改造,增加了过氧化氢产量,一年大约可增加720吨过氧化氢成品,为公司带来了可观的收入;

(3)自氧化残液回收后,系统中几乎不产生高磷废水,减轻了废水处理的处理费用,大约为污水处理系统节约了60%左右的处理成本。

附:氧化残液回收利用后,我公司过氧化氢产品质量没有太大的波动。(详见图2、图3)

改造前的产品质量分析

兰花科新材料分公司 双氧水质量检验报告单			
编号: LHXCD-8.2-41-02			
取样日期	2020.2.4	班次	三班
报告日期	2020.2.4	批号	20202441
取样地点	200-V202A		
执行标准	GB/T 1616-2014		
分析项目	质量指标		分析结果
	27.5%	50%	
过氧化氢 (H ₂ O ₂) w/%	≥ 27.5	27.5	50.0
游离酸 (以H ₂ SO ₄ 计) w/%	≤ 0.040	0.050	0.040
不挥发物 w/%	≤ 0.06	0.10	0.08
稳定性 w/%	≥ 97.0	90.0	97.0
总磷 (以C计) w/%	≤ 0.030	0.040	0.035
硝酸盐 (以NO ₃ 计) w/%	≤ 0.020	0.020	0.025
备注	符合20%合格品指标		

图 2

改造后的产品质量分析

兰花科新材料分公司 双氧水质量检验报告单			
编号: LHXCD-8.2-41-02			
取样日期	2020.9.10	班次	三班
报告日期	2020.9.10	批号	2020091001
取样地点	200-V202A		
执行标准	GB/T 1616-2014		
分析项目	质量指标		分析结果
	27.5%	50%	
过氧化氢 (H ₂ O ₂) w/%	≥ 27.5	27.5	50.0
游离酸 (以H ₂ SO ₄ 计) w/%	≤ 0.040	0.050	0.040
不挥发物 w/%	≤ 0.06	0.10	0.08
稳定性 w/%	≥ 97.0	90.0	97.0
总磷 (以C计) w/%	≤ 0.030	0.040	0.035
硝酸盐 (以NO ₃ 计) w/%	≤ 0.020	0.020	0.025
备注	符合20%合格品指标		

中国兰花 兰花科新材料分公司 双氧水质量检验报告单			
编号: LHXCD-8.2-41-02			
取样日期	2021.1.15	班次	四班
报告日期	2021.1.15	批号	2021011501
取样地点	200-V202A		
执行标准	GB/T 1616-2014		
分析项目	质量指标		分析结果
	27.5%	50%	
过氧化氢 (H ₂ O ₂) w/%	≥ 27.5	27.5	50.0
游离酸 (以H ₂ SO ₄ 计) w/%	≤ 0.040	0.050	0.040
不挥发物 w/%	≤ 0.06	0.10	0.08
稳定性 w/%	≥ 97.0	90.0	97.0
总磷 (以C计) w/%	≤ 0.030	0.040	0.035
硝酸盐 (以NO ₃ 计) w/%	≤ 0.020	0.020	0.025
备注	符合20%合格品指标		

图 3

参考文献:

- [1]张国臣.过氧化氢生产技术[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [2]姚冬龄.蒽醌法过氧化氢安全技术.无机盐工业,2007,(5):47.
- [3]晏昭欣.浅谈过氧化氢生产中氧化残液的控制.中国无机盐协会过氧化物分会年会论文集,2010.
- [4]马建永,蒋岳芳.蒽醌法生产过氧化氢氧化残液回收处理.杭州化工,2016.46(2).