

## · 生产实践 ·

## 葱醌法双氧水生产中延长活性氧化铝使用寿命的措施

王建辉, 张文兵

(河南省中原大化集团双氧水厂, 河南濮阳 457004)

**摘要:** 阐述葱醌法生产双氧水工艺中活性氧化铝的应用, 分析影响活性氧化铝使用寿命的因素, 提出了延长其使用寿命的措施。

**关键词:** 活性氧化铝; 双氧水; 使用寿命

**中图分类号:** TQ123.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1672-2191(2005)01-0047-02

## 1 活性氧化铝的作用和对生产的影响

活性氧化铝在双氧水生产过程中, 所起的作用主要有两个方面, 一是对工作液在氢化工序和氧化工序所生成的降解物进行再生, 增加工作液中的有效葱醌含量, 稳定工作液组分; 二是吸附后处理工序中工作液夹带的少量碱液, 避免因工作液中碱度过高而使钨催化剂中毒和引起氧化以及萃取工序的双氧水分解。

当活性氧化铝丧失对工作液中降解物的再生能力后, 就不能继续再生工作液中的降解物; 当活性氧化铝吸附工作液中的碱液达到饱和状态后, 也不能继续吸附工作液中的碱液, 此时活性氧化铝应及时更换。活性氧化铝超期使用将对系统造成以下影响: ①导致工作液碱度超标, 使氢化钨催化剂中毒, 氢化效率降低, 催化剂消耗增高, 同时引起工作液氧化以及萃取工序的双氧水分解。②工作液中降解物不断增加, 葱醌含量不断降低, 这样导致葱醌消耗增加, 产量降低, 质量下降。③随着降解物在系统中积累, 工作液黏度大大增加, 易引起萃取塔液泛和干燥塔大量带碱, 危及系统安全。因此延长活性氧化铝的使用寿命, 对系统安全稳定运行尤为重要。

## 2 影响活性氧化铝使用寿命的因素

2.1  $K_2CO_3$ 

$K_2CO_3$  是双氧水生产过程中的重要化工原料, 它的水溶液主要用在干燥塔内, 其作用是分解  $H_2O_2$ , 中和生产过程中所加入的  $H_3PO_4$  并吸收水分。双氧水装置所用  $K_2CO_3$  溶液质量浓度设计指标为 1.3~1.4 g/mL, 而生产中有时配碱或蒸碱密度过高, 达到 1.45~1.5 g/mL, 甚至更高。由于碱液浓度过高, 黏度增大, 当工作液经过干燥塔时带碱增

多, 导致工作液再经白土床时, 碱液吸附在活性氧化铝球粒表面, 使其表面的毛细孔堵塞, 降低了活性, 严重时结块, 导致活性氧化铝消耗高。而当  $K_2CO_3$  溶液浓度低时, 干燥塔起不到吸收水分和分解  $H_2O_2$  作用, 水分和  $H_2O_2$  进入白土床, 使活性氧化铝再生能力下降, 甚至粉化, 同样增加活性氧化铝消耗, 减少其寿命。

## 2.2 工作液流量

当系统工作液流量超过设计指标时, 即超过干燥塔负荷, 工作液经干燥塔停留时间缩短, 带碱增多, 进而再经白土床时, 碱液被吸附在活性氧化铝球粒表面, 沉积于白土床底部, 使活性氧化铝失效, 导致消耗增加。

## 2.3 温度

干燥塔一般操作温度控制在 40~50℃。每次开车初期, 干燥塔温度都低于此指标, 冬季温度更低。温度低工作液黏度增大, 导致工作液经干燥塔时带碱多, 于是将会重复上述现象使活性氧化铝消耗增加。此外, 温度对活性氧化铝的再生能力也有一定影响。

## 2.4 萃余液

萃余液中  $H_2O_2$  残留质量浓度设计指标  $\leq 0.3$  g/L。每次开车初期或萃取塔液泛时, 萃余液中  $H_2O_2$  残留量明显高于指标值, 有时高达 0.4~0.45 g/L, 在经过干燥塔时,  $H_2O_2$  分解产生的气泡较多, 也导致工作液经干燥塔时带碱较多, 同样导致活性氧化铝消耗偏高。另外, 当萃余液中  $H_2O_2$  残留量高时, 进入白土床的  $H_2O_2$  也将增加, 活性氧化铝分解  $H_2O_2$  也使其消耗增加。

## 2.5 降解物

双氧水生产中氢化、氧化反应十分复杂, 控

制不当,会产生大量降解产物,使系统工作液中降解物含量增多。这些降解物一旦超过白土床的再生能力,将缩短活性氧化铝使用寿命,更换频繁而使其消耗增加。

## 2.6 工作液杂质

正常按时排污是双氧水操作中重要的一步。如果排污不及时、不彻底、不规范,将导致工作液中杂质含量较多。此外在向系统补加工作液时,如清洗不彻底也会使杂质污染系统。当杂质含量较多的工作液经过白土床时,杂质吸附在活性氧化铝表面,使其活性降低甚至失效,直接导致消耗增加。

## 2.7 活性氧化铝质量

活性氧化铝在使用过程中经水、酸、碱长期腐蚀和浸渍而粉碎,铝粉增多,使白土床阻力增大,导致其消耗增加。

## 3 延长活性氧化铝使用寿命的措施

影响活性氧化铝寿命的因素有多种,通过合理调节控制工艺参数,最大限度提高活性氧化铝对降解物的再生能力和对碱的吸附能力,就可延长其使用寿命。如工作液流量和界面调节要平稳,以防止因工作液流量和界面调节等参数波动而导致后处理工序带水带碱,增加白土床内活性氧化铝负荷。萃余液中双氧水残留量不能过高,温度调节要适当,氢化温度应稳定且不能过高,防止因温度波动导致系统降解物急剧增加。同时要求按时排污,并应规范排污程序,以减少工作液中的污染物。

延长活性氧化铝使用寿命可采取以下措施:

①控制干燥塔的  $K_2CO_3$  溶液质量浓度为 1.3~1.4 g/L,这就要求在配制碱液或蒸馏碱液时一定要控制好浓度,并按时检测,发现  $K_2CO_3$  溶液质量浓度 < 1.3 g/L 应及时更换,以降低  $K_2CO_3$  溶液中磷酸盐含量,减少活性氧化铝消耗。

②正常生产时干燥塔温度应控制在 40~55℃。在生产中,后处理中工作液温度是各工序中最低的,白土床再生温度通常只有 40℃。每次开车初期,干燥塔温度较低,为防止带碱,需提前对工作液预热,逐步提高干燥塔温度,冬季更是如此。

③控制萃余液中  $H_2O_2$  残留量,使其质量浓度低于 0.3 g/L,这样减轻了干燥塔负荷,使工作液在经干燥塔时带碱量大为减少。

④按要求控制干燥塔界面在 1/3~2/3,防止干燥塔界面波动过大。

⑤严格控制影响氢化和氧化工序化学反应的诸多因素,尽量减少降解物生成,以减轻白土床活性氧化铝再生负荷,延长活性氧化铝使用寿命。

⑥活性氧化铝质量应符合工艺要求,在水、 $K_2CO_3$  溶液及工作液中长期浸泡不变软、不粉碎。

### 参考文献

- [1] 王福生. 浅谈活性氧化铝对双氧水生产的影响[J]. 贵州化工, 1999(1): 40-42.
- [2] 姚冬龄. 蒽醌法生产过氧化氢工艺中活性氧化铝的应用[J]. 无机盐工业, 2001(5): 16-18.

## Measures to Prolong Service Life of Activated Alumina in Hydrogen Peroxide Production by Anthraquinone Process

WANG Jian-hui, ZHANG Wen-bing

(Hydrogen Peroxide Plant, Zhongyuan Dahua Group Ltd. of Henan, Puyang 457004, China)

**Abstract:** Applications of activated alumina in hydrogen peroxide production by anthraquinone process were expounded. Factors affecting service life of activated alumina were analysed. Measures to prolong service life of activated alumina were put forward.

**Keywords:** activated alumina; hydrogen peroxide; service life

### 锦化引资建设国债 TDI 项目

在辽宁省老工业基地振兴 1 周年之际,葫芦岛市传来喜讯,全省首批 52 个国债项目之一的锦化 TDI 项目,正式签订合资建设协议。

当日,锦化化工集团公司与中国兵器工业集团公司分别以 40% 和 60% 的资本金出资比例,签下了以股份制形式合作建设 5 万 t TDI 项目协议。TDI 学名甲苯二异氰酸酯,是世界上用量最大的异氰酸酯类产品之一,是生产聚氨酯的主要原料之一。该产品目前国内市场年需求 30 万 t 左右,且

年均以 20% 的速度递增,由于年生产能力仅有 4 万 t,国内化工企业需要的该产品 90% 依赖进口,市场前景极佳。该项目总投资 9.6 亿元,投资双方还将吸收新的合作伙伴,预计将于 2005 年 4 月开工,2006 年底生产。

兵器集团为国内仅有的具有 TDI 成熟生产技术的 2 家企业之一,技术优势充分;锦化集团既可为项目提供生产所需的  $Cl_2$  和  $H_2$ ,还可接纳合资厂副产品的 HCl 以生产 PVC,做到一氯多用,既有资源优势,又能实现循环经济。

(郭智臣供稿)