



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104676606 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201510032946.0

F22B 1/18(2006.01)

(22)申请日 2015.01.22

B01D 53/78(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 53/56(2006.01)

申请公布号 CN 104676606 A

B01D 53/50(2006.01)

B01D 46/02(2006.01)

(43)申请公布日 2015.06.03

审查员 赵利鹏

(73)专利权人 平湖石化有限责任公司

地址 314204 浙江省嘉兴市平湖市独山港
区兴港路一号

(72)发明人 范昌海 贾红军 杨卫东 黄香胡
孔连琴 陈玉丰 包晗 向永前

(74)专利代理机构 上海开祺知识产权代理有限公司 31114

代理人 崔兆慧 竺明

(51)Int.Cl.

F23G 7/04(2006.01)

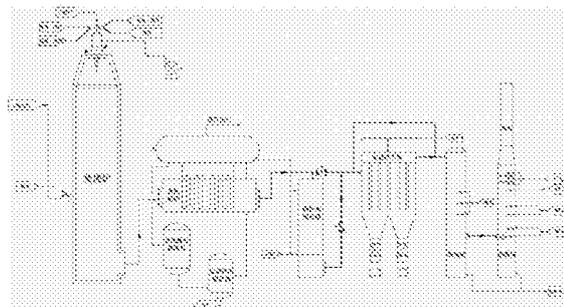
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法,该方法是将丙烯酸及其酯类废液用蒸汽伴热,之后将蒸汽通入丙烯酸及其酯类废液中直接混合并以10~40°角度喷射进入雾化器,再以蒸汽作为雾化介质进行雾化,再经焚烧,同时对焚烧产生的烟气进行脱硝、余热回收、脱硫、除尘处理,从烟气的余热中回收热量产生蒸汽返回到生产线循环使用。本发明突破性地集雾化、焚烧、脱硝、余热回收、除尘、脱硫于一体,全自动控制,劳动强度低,显著降低了操作能耗,烟气排放远低于国家排放标准,具有显著的实用性及经济效益。



1. 一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法,包括如下步骤:

1) 丙烯酸及其酯类废液的前处理

丙烯酸及其酯类废液进行蒸汽伴热处理,丙烯酸及其酯类废液的伴热温度为150~200℃,粘度为100~200cp,雾化输送压力为0.5~0.8MPa;

2) 雾化

将蒸汽通入伴热处理后的丙烯酸及其酯类废液中直接混合,废液的粘度降低至20~100cp,混合后进入焚烧炉的雾化器,以蒸汽作为雾化介质进行雾化,废液雾化颗粒为20~50微米;蒸汽和废液的混合物进入雾化器的喷射角度为10~40°,与废液混合的蒸汽的通入量为废液质量的1~5%,压力为0.2~0.8MPa;作为雾化介质的蒸汽的通入量为废液质量的10~20%,压力为0.2~0.8MPa;

3) 焚烧

在焚烧炉的燃烧室内,雾化后的废液被天然气点燃,充分氧化、热解、燃烧,废液中的有机物完全氧化分解;其中,焚烧温度1000~1200℃、滞留时间1.5~2.5秒;

4) 脱硝

废液燃烧后的烟气进入焚烧炉后段的脱硝区进行脱硝,温度控制在950~1100℃,多点喷入还原剂,将烟气中的氮氧化物还原为氮气;

5) 余热回收

脱硝后的烟气依次进入余热锅炉和锅炉水预热器进行余热回收,从烟气的余热中回收热量产生的蒸汽再返回到生产线循环使用,其中,烟气在锅炉水预热器的出口温度为150~200℃;

6) 除尘:对回收余热后的烟气进行除尘;

7) 脱硫:除尘后的烟气进入脱硫塔;并将洗涤液雾化成雾滴,喷洒于脱硫塔内,烟气与洗涤液充分混合,烟气中残留的酸性气体、粉尘物质被洗涤液中和、吸收,烟气中的饱和水蒸汽经过除雾层去除多余的水分进入烟囱排入大气。

2. 根据权利要求1所述的无害化处理方法,其特征在于,所述焚烧炉为正压,尾段无引风机,炉膛的压力在7~8KPa。

3. 根据权利要求1所述的无害化处理方法,其特征在于,步骤4)中所述还原剂是10~30%氨水或10~20%尿素。

4. 根据权利要求1所述的无害化处理方法,其特征在于,步骤5)中余热锅炉和锅炉水预热器的在线清灰采用多管口式瞬间爆破,所述多管口是指每十排水管设2~6个管口,蒸汽管口的口径为6~10mm,蒸汽的压力为0.4~1.0MPa,每次爆破时间为0.1~1s。

5. 根据权利要求1所述的无害化处理方法,其特征在于,步骤7)中脱硫塔的工作压力为1~3KPa,工作温度80~100℃,洗涤液的pH值8~10。

6. 根据权利要求5所述的无害化处理方法,其特征在于,所述洗涤液为氢氧化钠碱溶液或碳酸氢钠碱溶液。

一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法。

背景技术

[0002] 随着化工行业的迅速发展,石油、煤炭等能源资源的紧缺,环境污染、温室效应等问题的日益严重,丙烯酸行业的节能、降耗已成为企业生存和提高竞争力的关键,越来越受到各方面的重视;丙烯酸及其酯类(甲酯、乙酯、丁酯、异辛酯)装置生产运行过程中有丙烯酸及酯类废液的高沸物产生,在200℃下从生产线反应釜出来的高沸物流动性较好,但温度降低后,呈沥青固状,其在存储、运输转移等环节的环境风险也大幅增加。

[0003] 目前,丙烯酸及其酯类废液多采用固体直接焚烧、或伴热卧式炉焚烧的方法,如采用通常的固态直接焚烧处理,高沸废渣受热熔融,在焚烧炉内流淌,而采用卧式炉焚烧废液中的铜盐无法收集,在燃烧效率及破坏去除率上难以达到较佳的效果;并且,工况恶劣,操作强度大,对环境以及操作人员伤害较大,也制约了丙烯酸行业的持续发展。

[0004] 中国专利CN201320887981提供了的一种丙烯酸废液焚烧系统,包括废液焚烧炉、省煤器和烟囱,直接将产生的废液送至废液焚烧炉,产生的热量再进入省煤器中对废液进行预热处理,废液通过蒸汽雾化后进入焚烧炉,在焚烧炉充分燃烧后,从焚烧炉出口进入省煤器,热量可以循环利用,节省了废液处理的成本;但,对丙烯酸及其酯类废液中的阻聚剂(吩噻嗪C₁₂H₉NS、铜盐C₁₈H₃₆N₂S₄Cu、对甲苯磺酸C₇H₈O₃S、阻聚剂C₉H₁₈N₂O₂)中的硫和氮燃烧生成的二氧化硫和氮氧化物并没有任何的处理,而二氧化硫和氮氧化物的直接排放对大气会带来直接的污染。

[0005] 中国专利CN201010274093提供了含丙烯酸类树脂废液的综合处理方法,包括预处理、蒸发浓缩处理、将得到的浓缩物进行焚烧处理。但去除率只能达到80%,效率低,未进行余热回收经济效益差,且已不能满足日益严格的环保排放要求。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法,克服现有技术的缺点,在常用的焚烧工艺基础上,突破性地集雾化、焚烧、脱硝、蒸汽回收、除尘、脱硫于一体,全自动控制,劳动强度低,显著降低操作能耗,烟气排放远低于国家排放标准,具有显著的实用性及经济效益。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法,包括如下步骤:

[0009] 1) 丙烯酸及其酯类废液的前处理

[0010] 丙烯酸及其酯类废液进行蒸汽伴热处理,丙烯酸及其酯类废液的伴热温度为150~200℃,粘度为100~200cp,雾化输送压力为0.5~0.8MPa。

[0011] 2) 雾化

[0012] 将蒸汽通入伴热处理后的丙烯酸及其酯类废液中直接混合,废液的粘度降低至20

~100cp,混合后进入焚烧炉的雾化器,以蒸汽作为雾化介质进行雾化,废液雾化颗粒为20~50微米;蒸汽和废液的混合物进入雾化器的喷射角度为10~40°,与废液混合的蒸汽的通入量为废液质量的1~5%,压力为0.2~0.8MPa;作为雾化介质的蒸汽的通入量为废液质量的10~20%,压力为0.2~0.8MPa。

[0013] 3) 焚烧

[0014] 在焚烧炉的燃烧室内,雾化后的废液被天然气点燃,充分氧化、热解、燃烧,废液中的有机物完全氧化分解;其中,焚烧温度1000~1200℃、滞留时间1.5~2.5秒。

[0015] 4) 脱硝

[0016] 废液燃烧后的烟气进入焚烧炉后段的脱硝区进行脱硝,温度控制在950~1100℃,多点喷入还原剂,将烟气中的氮氧化物还原为氮气;

[0017] 5) 余热回收

[0018] 脱硝后的烟气依次进入余热锅炉和锅炉水预热器进行余热回收,从烟气的余热中回收热量产生的蒸汽返回到生产线循环使用,其中,烟气在锅炉水预热器的出口温度为150~200℃。

[0019] 6) 除尘:对回收余热后的烟气进行除尘;

[0020] 7) 脱硫:除尘后的烟气进入脱硫塔;并将洗涤液雾化成雾滴,喷洒于脱硫塔内,烟气与洗涤液充分混合,烟气中残留的酸性气体、粉尘物质被洗涤液中和、吸收,烟气中的饱和水蒸汽经过除雾层去除多余的水分进入烟囱排入大气。

[0021] 进一步,所述焚烧炉为正压,尾段无引风机,焚烧炉炉膛的压力为7~8KPa。

[0022] 步骤3)中所述还原剂是10~30%氨水、10~20%尿素等还原性的药剂。

[0023] 又,步骤(4)中余热锅炉和锅炉水预热器的在线清灰采用多管口式瞬间爆破,所述多管口是指每十排水管设2~6个管口,蒸汽管口的口径为6~10mm,蒸汽的压力为0.4~1.0MPa,每次爆破时间为0.1~1s。

[0024] 再,步骤7)中脱硫塔的工作压力为1~3KPa,工作温度80~100℃,洗涤液的pH值8~10。

[0025] 步骤7)中所述洗涤液是氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液或其它碱性溶液。

[0026] 本发明丙烯酸及其酯类废液在蒸汽伴热下保持一定流动性,并从常规的蒸汽二流体雾化改为将蒸汽通往废液中直接混合,蒸汽的喷射角度从常规的90°改为10~40°,将蒸汽与废液的间接接触改进为直接接触,再配以蒸汽的雾化,控制与废液混合的蒸汽的通入量为废液质量的1~5%,作为雾化介质的蒸汽的通入量为废液质量的10~20%,蒸汽的压力都为0.2~0.8MPa,可以直接将废液的粘度从原来的200cp降低至20~100cp,节约蒸汽消耗,雾化颗粒从常规的100微米降低至20~50微米,使得燃烧效果从99%提高至99.99%,燃烧时间短,燃烧效率高(破坏去除率达99.99%以上)、节能降耗、方法可以连续稳定运行。

[0027] 因为丙烯酸及其酯类废液的热值较高,LHV约为6000kcal/kg~8000kcal/kg,除起炉升温时需要消耗天然气,正常运行后,可以依照丙烯酸及其酯类废液的自身热值维持温度进行高温焚烧,天然气的消耗量随着炉膛负荷的变化而变化,如100万kcal的炉负荷消耗的天然气为100万kcal,即115Nm³/h(此时天然气的LHV按8600Kcal/Nm³计算)。

[0028] 本发明燃烧效率及破坏去除率都达99.99%以上,焚烧原理如下:丙烯酸,酯类废液+O₂→CO₂+H₂O+SO₂+CuO+NO_x。焚烧炉后段设脱硝区,先通过喷入冷却水来将脱硝区温度控

制在950~1100℃,再多点喷入还原剂,使其和烟气混合均匀,将烟气中的氮氧化物还原为氮气,反应如下: $\text{NO}_2+\text{NO}+2\text{NH}_3=2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NO}+\text{O}_2+4\text{NH}_3=4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NO}_2+\text{O}_2+4\text{NH}_3=3\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ 。脱硝过程中要严格控制脱硝温度,当温度过高时(>1100℃),会发生如下的副反应,又会生成NO: $4\text{NH}_3+5\text{O}_2=4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$;当温度过低时,会减慢反应速度,影响脱硝速率。

[0029] 本发明余热回收中,完全燃烧的烟气进入余热锅炉,回收蒸汽(0.4~2.0MPa),同时降低烟气温度。烟气从余热锅炉出来,进入锅炉水预热器,利用烟气的余热提升锅炉水至一定温度,以提高蒸汽的产量。采用水管锅炉及锅炉水预热器,在锅筒外部设水管受热面,高温烟气在管外流动放热,水在管内吸热,由于管内横断面比管外小,因此汽水流速大大增加,受热面上产生的蒸汽立即被冲走,这就提高了锅水吸热率。与烟管锅炉相比水管锅炉锅筒直径小,工作压力高,锅水容量小,一旦发生事故,灾害较轻,锅炉水循环好,蒸发效率高,适应负荷变化的性能较好,热效率较高。同时余热锅炉及锅炉水预热器的设计考虑到了铜盐的在线清灰,自动吹扫提高锅炉热效率,以及运转的稳定性。铜盐的在线清灰采用多管口(每十排水管设2~6个管口)式瞬间爆破,提高锅炉热效率5~10%,设备的连续运转时间延迟2~3倍,运转的稳定性高。

[0030] 本发明所述余热锅炉及锅炉水预热器为热集成,锅炉水预热器加热的锅炉给水供锅炉产蒸汽用,锅炉产的蒸汽供生产线、废液伴热、雾化以及锅炉内部清灰用,使得从烟气的余热中回收产生的蒸汽返回到生产线循环使用。

[0031] 本发明回收余热后的烟气进入布袋除尘器除尘,烟气在经过滤袋时细微粉尘粘附在滤袋表面,聚积至一定差压(1~1.5KPa)时脉冲清灰仪自动启动,压缩空气的脉冲清灰压力为0.4~0.6MPa,压缩空气将滤袋上的灰分吹落至灰箱,布袋除尘器内的工作温度150~200℃,除尘器的除尘效率为99~99.9%。

[0032] 经检测,本发明所述丙烯酸及其酯类废液的无害化处理过程中产生的废气等各项指标都远低于国家环保排放标准,具体参见表1。

[0033] 表1

污 染 物	法规最高允许排放浓度限值 (Mg/Nm ³)	本发明排放浓度 (Mg/Nm ³)
烟气黑度	林格曼 I 级	林格曼 I 级
烟尘	65	<50
一氧化碳(CO)	80	<50
二氧化硫(SO ₂)	200	<150
氟化氢(HF)	5.0	<4.0
氯化氢(HCl)	60	<40
氮氧化物(以 NO ₂ 计)	500	<400
二噁英	0.5	<0.1

[0034] [0035] 本发明的有益效果:

[0036] 1、本发明的焚烧炉分为燃烧段和脱硝段，焚烧、脱硝为一体，即保证了充分燃烧又保证了脱硝的滞留时间，提高了燃烧效率，燃烧效率99.99~99.9999%，也保证了脱硝效率，从常规的40%提高至50%。

[0037] 2、本发明以废治废，利用废液自身热值完全燃烧，并充分回收余热，再配以脱硝脱硫除尘，使各项指标都远低于国家环保排放标准，自动化程度高，可以显著操作劳动力，降低劳动力50%以上，回收蒸汽量大，具有显著的实用性及巨大的经济效益，应用前景广阔。

附图说明

[0038] 图1为本发明实施例的工艺流程图。

具体实施方式

[0039] 本发明的具体实施方案参照附图详细说明如下，但仅作说明而不是限制本发明。

[0040] 本实施例的丙烯酸及其酯类废液的无害化处理方法，主要步骤如下：

[0041] 1) 丙烯酸及其酯类废渣在蒸汽伴热下保持一定流动性，丙烯酸及其酯类废液的伴热温度为150~200℃，粘度为100~200cp，雾化输送压力为0.5~0.8MPa。

[0042] 2) 将蒸汽通入丙烯酸及其酯类废液中直接混合，废液的粘度降低至20~100cp，混合后进入焚烧炉的雾化器，以蒸汽作为雾化介质进行雾化，废液雾化颗粒为20~50微米；蒸汽和废液的混合物进入雾化器的喷射角度为10~40°，与废液混合的蒸汽的通入量为废液质量的1~5%，压力为0.2~0.8MPa；作为雾化介质的蒸汽的通入量为废液质量的10~20%，压力为0.2~0.8MPa。

[0043] 3) 本实施例雾化后的废液被天然气点燃，在焚烧炉内燃烧依三T原则(温度、时间、涡流)在燃烧室内1100℃充分氧化、热解、燃烧，废液中的有机物完全氧化分解，滞留时间2秒，破坏去除率达99.99%以上。

[0044] 焚烧炉后段设脱硝区，温度控制在1000℃，分四点喷入30%浓度氨水，使其和烟气混合均匀，将烟气中的氮氧化物还原为氮气。

[0045] 本实施例的焚烧炉为立式，焚烧炉上设防爆门、燃烧器、温度和压力检测仪表。

[0046] 4) 完全燃烧的烟气进入余热锅炉，回收蒸汽(2.0MPa)，同时降低烟气温度至350℃。烟气从余热锅炉出来，进入锅炉水预热器降低烟气温度至170℃，利用烟气的余热提升锅炉水至104℃，以提高蒸汽的产量。铜盐的在线清灰采用多管口(每十排水管设2~6个管口)式瞬间爆破，提高锅炉热效率5%~10%，连续运转时间延迟2~3倍，运转的稳定性高。

[0047] 5) 本实施例回收余热后的烟气进入布袋除尘器除尘使粉尘达标排放，烟气在经过滤袋时细微粉尘粘附在滤袋表面，聚积至一定差压(1~1.5KpA)时脉冲清灰仪自动启动，压缩空气的脉冲清灰压力为0.4~0.6MPa，压缩空气将滤袋上的灰分吹落至灰箱，布袋除尘器内的工作温度150~200度，除尘器的除尘效率为99~99.9%。

[0048] 6) 烟气进入布袋除尘器后进入脱硫塔，循环泵将氢氧化钠碱溶液(pH值8~10)经洗涤塔内的雾化喷嘴送入脱硫塔内，溶液被雾化器雾化成雾滴，均匀喷洒于塔内，烟气与碱溶液在充分润湿、相互接触，烟气中残留的酸性气体、粉尘物质穿过此区域时发生中和及吸收反应，达成除污染物质的目的，烟气中的饱和水蒸汽经过洗涤塔顶部的除雾层去除多余的水分后进入烟囱排入大气中。

[0049] 实施例

[0050] 本实施例的工艺流程图参见图1,本实例为处理2000kg/h的丙烯酸及酯类废液,废液燃烧计算及雾化燃烧工艺操作参数如表2所示,焚烧工艺条件如表3所示,其他工艺条件如表4所示。

[0051] 表2 废液雾化燃烧工艺条件

[0052]

序号	名称	单位	数值
1	废液处理量	Kg/h	1972
2	废液的低位发热量	kcal/kg	7116.8666
3	理论空气量	Nm ³ /kg	7.6657
4	空气过剩系数		2.0000
5	实际空气量	Nm ³ /kg	15.3315
6	20℃下干空气中饱和水蒸气含量	kg/Nm ³	0.0177
7	与废液混合的蒸汽耗量	Kg/h	59.16
8	作为雾化介质的蒸汽耗量	Kg/h	591.6
9	废液烟气发生量	Nm ³ /kg	16.426

[0053] 表3 焚烧工艺条件

[0054]

序号	名称	单位	数值
1	燃烧温度	℃	1100.00
2	环境温度	℃	-20-40.00
3	废液发生热量	Kcal/h	14034460.94
4	沼气发生热量	Kcal/h	8650859.8
5	废水发生热量	Kcal/h	-104546.74
6	总发生热量	Kcal/h	22580774
7	废液发生烟气量	Nm ³ /h	32392
8	沼气发生烟气量	Nm ³ /h	14516
9	废水发生烟气量	Nm ³ /h	2416
10	总烟气量	Nm ³ /h	49324
11	烟气平均比定压热容	Kcal/m ³	0.375
12	炉壁热损失	%	5-10
13	焚烧炉单位热负荷	kcal/m ³	200000

[0055]

14	燃烧容积1(以热负荷计算)	m ³	141
15	滞留时间	S	2
16	燃烧容积2(以滞留时间计算)	m ³	140

17	最终燃烧容积选取	m ³	157
18	燃烧效率	%	≥99.9
19	焚毁去除率	%	≥99.99
20	焚烧残渣的热灼减率	%	<5

[0056] 表4 其它工艺条件

[0057]

序号	名称	单位	数值
一	温度		
1	燃烧温度	°C	1100
2	脱硝温度	°C	1000
3	余热锅炉入口温度	°C	1000
4	余热锅炉出口温度	°C	350
5	锅炉水预热器入口温度	°C	350
6	锅炉水预热器出口温度	°C	170
7	冷却塔出口温度	°C	85
8	烟囱出口温度	°C	70
二	压力		
1	送风机	KPa	8-10
2	焚烧炉	KPa	7-8
3	余热锅炉	KPa	5-6
4	省煤器	KPa	4-5
5	布袋除尘器	KPa	3-4
6	冷却塔	KPa	2-3
7	脱硫塔	KPa	1-2
三	烟气排放浓度		
1	粉尘	Mg/Nm ³	50
2	SO ₂	Mg/Nm ³	150
3	HCl	Mg/Nm ³	40
4	NO _x	Mg/Nm ³	400
5	CO	Mg/Nm ³	50

[0058]

6	O ₂	%	6
7	HF	Mg/Nm ³	4.0
8	二噁英	Mg/Nm ³	0.1

[0059] 采用本发明提供的采用焚烧、余热回收、尾气处理于一体的工艺方法来处理丙烯酸及其酯类废液,以上述实例处理量装置计算的公用工程消耗和经济收益如表5:

[0060] 表5 公用工程消耗和经济收益

[0061]

序号	名称	消耗量/吨废液	单价	总价(元)
一	系统运行消耗			
1	工业水	5.0 m ³	3.4 元/m ³	17
2	过热蒸汽	0.5t	190 元/吨	95
3	20%NaOH	0.03t	700 元/吨	21
4	压缩空气	1789Nm ³	0.18 元/Nm ³	322
5	仪表风	277Nm ³	0.35 元/Nm ³	96
6	15%氨水	0.12t	450 元/吨	54
7	电	203KWH	0.9 元/度	182
8	消石灰	0.07t	700 元/吨	49
9	PAM	1.5Kg	12 元/Kg	18
	消耗计			854 元
二	蒸汽回收及消耗			
1	锅炉用水消耗	14t	25 元/吨	350
2	蒸汽回收(不含系统内部消耗)	11t	190 元/吨	2090
	总计			1740 元

[0062] 从表5可以看出,处理每吨丙烯酸及其酯类废液的经济收益为(1740-854=886元);如按每年8000小时的运行时间计算,每年可以产生蒸汽约(11吨/吨×2吨/小时×8000小时/年=17.6万吨/年。

[0063] 本发明采用焚烧、余热回收、尾气处理于一体进行处理丙烯酸废液的工艺方法,具有极其显著经济效益;通过结合实施例加以具体说明,相关领域的人员完全可以根据本专利提供的方法进行适当改动或变更与组合,来实现本专利技术。需要特别说明的是,所有这些通过对本发明提供的工艺流程进行相类似的改动或变更与组合,对本领域技术人员来说是显而易见的,都被视为在本发明的精神、范围和内容中。

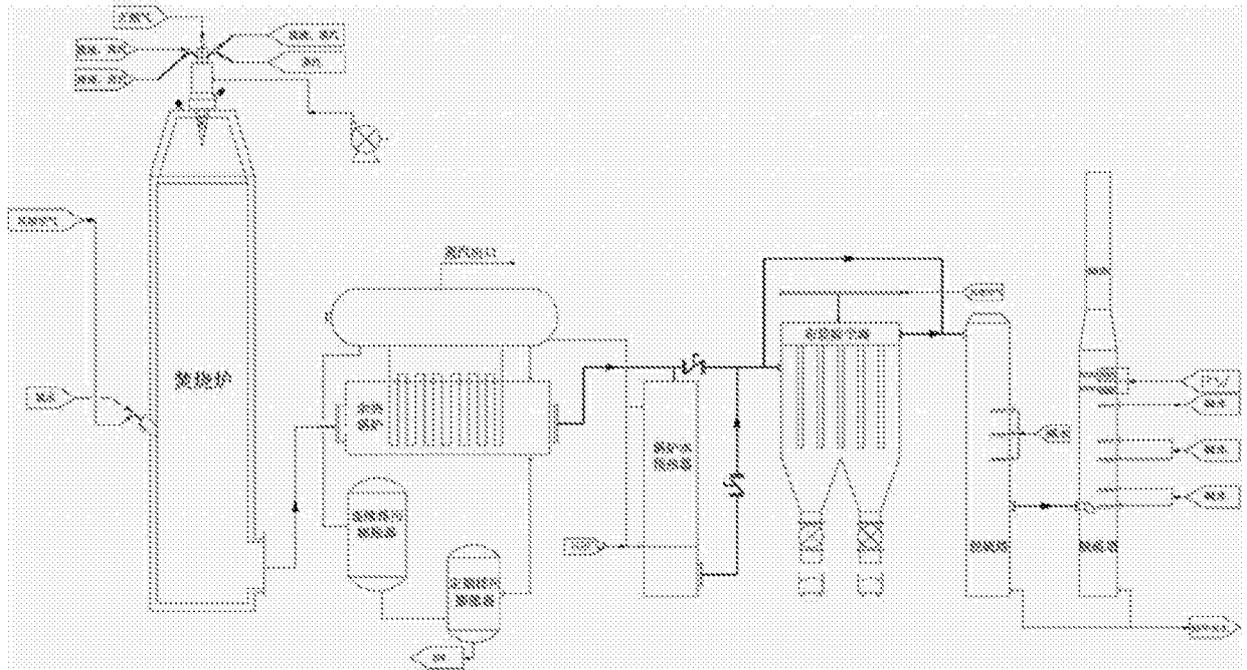


图1