

MAA 生产碱洗废液中和调节方法研究

Research on Neutralization Regulation Method of MAA Production

沈红春

Hongchun Shen

上海倍跃企业管理咨询有限公司 中国·上海 201112

Shanghai Beiyue Enterprise Management Consulting Co., Ltd., Shanghai, 201112, China

摘要: 论文分析了在 MAA 的生产过程中的设备碱洗后, 废碱液 pH 调节时的影响因素。找出了解决在废液池上加酸过头又要重复加碱的问题的解决办法, 节约了生产中的等待时间。PID 调节的模式, 既可以从 PID 调节器本身的控制逻辑上对偏差的输入进行调节, 也可以借助系统本身的振荡来完成更好地调节。

Abstract: This paper analyzes the influencing factors of pH adjustment of waste alkali solution after alkali washing of equipment in the production process of MAA. The solution to the problem of adding acid and alkali repeatedly in the waste liquid tank is found out, which saves the waiting time in production. The mode of PID regulation can not only adjust the input of deviation from the control logic of PID regulator itself, but also complete better regulation with the help of the oscillation of the system itself.

关键词: MAA; MMA; 碱洗; 废液; PID 自动控制

Keywords: MAA; MMA; alkaline washing; waste liquid; PID automatic control

DOI: 10.12346/etr.v4i5.5672

1 背景

MMA 为有机玻璃的单体^[1], 广泛用于液晶显示器、汽车、电器、涂料、建筑材料、光学材料、树脂改性、水槽等方面^[2]。用 MMA 做出来的产品 (PMMA) 特征为透明性好、化学稳定性强、耐气候性强、易加工、易染色, 所以应用广泛^[3]。

MMA 在 2012 年世界的产量为 397.5 万 t, 中国的产量 67.6 万 t, 根据目前的投资计划以及每年的增长速率。到 2016 年, 世界 MMA 的需求量将达到 528.7 万 t^[4]。主要用于制造有机玻璃, 也有制造其他塑料, PVC 改性、表面涂料、黏合剂、浸润剂、纸张上光剂、绝缘灌注材料、印染助剂等^[5]。

目前, MMA 的生产工艺有丙酮氰醇法、异丁烯氧化法、丙烯法、异丁醛一步氧化法、混合丁烯氧化法、丙酸酯-甲醛法、异丁烷氧化法、甲基乙炔碳化法、从甲丙烯酸甲酯聚合物中回收法、AlpHa 法^[3]。

目前, 异丁烯氧化制 MAA 工艺是一个比较经济的工艺, 采用的工厂较多。MMA 2012 年全球产量 397.5 万 t, 中国大陆产量达 56.8 万 t, 乙丁烯法占 26%^[3]。中国生产的有赢创

德固赛, 三菱丽阳璐彩特国际公司, 惠菱化成 (三菱丽阳合资) 共三家采用了异丁烯工艺, 年产量计 28.3 万 t^[3]。其他生产工艺有乙烯法 (3.8%), 丙酮氰醇工艺 (69%), 改进的丙酮氰醇工艺 (1.2%)。目前, 国际石油价格一路走高, 异丁烯法生产需要的原料 MTBE 价格也一路上涨, 对异丁烯法的生产商的压力较大。需要从各个方面降成本, 努力提高氧化的收率, 减少废液废固的产生。

MAA 经过氧化后, 有一些酸性的副产物, 主要有 TPA (对苯二甲酸)、乙酸、丙烯酸、丙酸、甲酸等。这些酸性的副产物的 TPA 会在急冷塔和吸收塔中沉淀, MAA (甲基丙烯酸) 和 AA (丙烯酸) 会因为聚合而附着在塔中。经过一段时间后, 就会引起急冷塔和吸收塔堵塞, 而影响急冷塔和吸收塔的正常运行。这时就需要对急冷塔和吸收塔用 5% 的 NaOH 溶液进行碱洗。使得 TPA、MAA、AA 的聚合物从塔中洗出来。清洗后的碱液集中排放到一个 300m³ 的大池子中。大池中的废碱液在送到废水处置厂之前需要将 pH 调节到 6~9 之间。池子的情况如图 1 所示。

【作者简介】沈红春 (1976-), 男, 中国江苏东台人, 本科, 工程师, 从事化工安全研究。

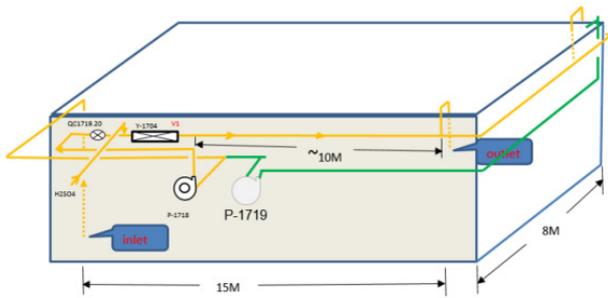


图1 废液池循环和加硫酸路线图

池子内有一个泵 P-1719 打循环, 从图左边的吸起打循环到池子右上方的位置。硫酸加入的管线, 通过 P1718 循环加入到图上池子的右方和右上方位置。循环流量 $50\text{m}^3/\text{hr}$ 。

2 碱洗废液中和调节的问题

工厂常用的流量自动控制模式是 PID 调节模式。设定 pH 调节目标值为 9。这个流量的自动控制模式是串级控制。调节模式是当 pH 未到 9 时, 会输入一个流量值给流量控制阀, 流量计按流量值加入硫酸, 当 pH 值越来越接近 9 后, 输入的流量值越来越小, 直到 pH 为 9 时, 阀门关闭。

但在实际调节过程中, pH 长时间不下降, 但一旦开始下降后, 调节阀自动关闭后, pH 值还会持续下降到 6 以下。在补充碱液升高 pH 的时候, 关闭加碱阀后, pH 又会升到 9 以后。再加酸, 又会下降到 6 以下。如此往复, 影响设备清洗过程中的废水排放。常常要花三十多个小时来调节 pH, 导致生产等待。如图二所示的一次加硫酸的过程。以 $1000\text{kg}/\text{hr}$ 的还度加入硫酸, 在加到 5h 的时候, pH 值迅速下降。关掉硫酸阀门, pH 继续下降到 6 以下。需要加碱调回来。碱液速度为 $2000\text{kg}/\text{hr}$, 加到第 10h 的时候, pH 迅速上升至 9 以上, 超过了可以外送的废水 pH 值。一直涨到了 10, 然后又需要再加硫酸调, 加酸后, pH 又降到 6 以下。出现如图 2 所示的 pH 调节曲线。一般需要往复 3 至 4 回甚至更多的回合, 才能将 pH 调节到 6~9 之间。耗时约 36h。

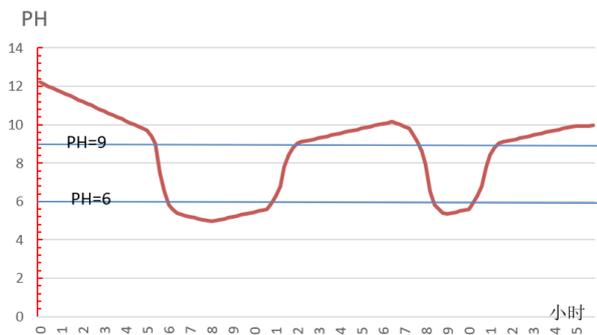


图2 废液池 pH 调节曲线

这种调节方法产生的影响包括以下几点:

①调节耗时, 延误生产时间。MMA 工厂的每小时的 MMA 产量为 10t, 1t 的价格约一万元。延误 1h, 就影响 10

万元的生产产值。

②增加硫酸和碱的加入量, 增加了原料的成本, 增加了废液的处理量。

3 原因分析

3.1 碱性缓冲溶液的影响

TPA、MAA、AA 的钠盐分别是对苯二甲酸钠, 甲基丙烯酸钠, 和丙烯酸钠, 是碱性缓冲溶液。在硫酸加入后, 需要先将废液中的有机酸盐反应掉, 生成有机酸, pH 才能下降。

假设所有的有机酸的盐都有硫酸反应到终点。那么, 溶液是显弱酸性的。因为弱的有机酸会水解生成弱酸。所以如果要调节到 pH 在 6~9 之间, 并不是所有的有机酸的盐都反应完全, 而是还有部分未反应。

所以调节到终点的过程, 可以描述如下:

第一, 硫酸与剩余的无机碱, 就是氢氧化钠反应。

第二, 硫酸与一个有机酸的盐不断反应。pH 值缓慢下降直到 pH 在 6~9 之内。

从理论上, 不会出现一个无机酸碱反应的陡然 pH 值的下降。因为有机酸的盐有一定的缓冲能力, pH 下降略显缓慢。所以当 pH 值急速下降时, 说明已经加过了终点。

3.2 循环不均匀性的影响

P-1719 的循环流量为 $50\text{m}^3/\text{hr}$, 如果废液池装满的话, 理论上需要循环 6h, 才能所有液体循环一遍。

但如果考虑到混合, 则情况非常复杂, 停留在死角的液体可能永远循环不到。循环路径会从循环管线的出口与泵之间建立一个稳定的流场, 流场的中心速度最大, 离流场的中心越远, 循环到地可能越小。

但是, 如果在流场的中心 pH 值比较低的话, 会在流场中心与边缘之间形成浓度梯度, 从而也会促进液体的混合, 有利于整个池子内的 pH 值达到均衡。

因此, 在理论上, 废液池子里的液体在长时间内可以达到 pH 的平衡。在短时间内会受到循环的影响。导致硫酸已经加进去了, 但有可能还没有循环回来, 等到循环回来, 已经加过头了。

4 调节原理

第一, 为了防止硫酸加入还没有循环回来的情况, 将硫酸的加入点靠近循环泵吸入口, 让加入的硫酸尽快循环到 pH 计的显示上。硫酸的加入路径如图 3 所示。再循环管线上设立了一个 V2 阀门, 将 V2 阀门关闭, V1 阀门打开, 硫酸加入点就靠近循环管线吸入口的。硫酸加入点在离泵多远为好, 可以通过试验来确定。

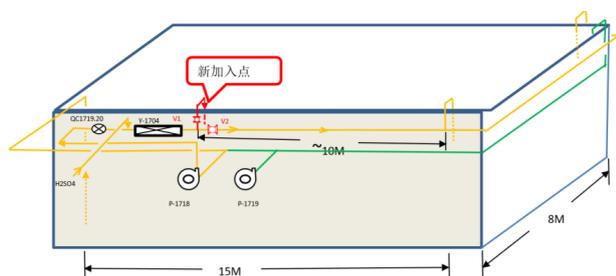


图3 废液池改造加硫酸路线图

第二，PID控制原理是根据测量值与设定值之间的偏差，利用偏差的比例、微分、积分三种形式中的不同组合计算出被控对象的控制量。理想的PID自动调节过程不是缓慢接近调节设定值，而是快速缩小振幅以达到设定值。我们需要创造这样的一个振荡形式，以达到调节效果。这种调节形式用PID自动控制中的增量型控制或位置型控制都不能做到。但如果在循环系统中创造出pH值波动的形式，也可以弥补PID控制阀门本身的不足，达到理想的调节效果。根据碱液中加入酸调节pH值的特点。可以在局部位置加酸加过头，导致pH值下降到设定值以下，再通过循环混合的作用，pH值会自动调上来。所以再循环管线上的V2阀门的设置需要选择在酸加过头后，通过循环的作用能自动调节上来的位置。同样V2的选择位置可以通过试验来确定。

第三，300立方的碱液池，循环流量50m³/hr，最大的循环时间是液位最大的时候，大约需要6h，碱液池中的废液才能循环一个轮回。但实际情况可能不是如此。可能有的料循环了不止一个轮回，有的料在死角，并没有循环到。但是pH调节主要是酸碱物料之间的相互接触混合，以及高低pH值之间的自主的扩散作用。所以虽然由于加酸是在局部加入，循环流量也不足够大，但pH会最终达到平衡。在靠近泵入口的位置加酸，会优于原来的最远处加酸。

第四，在pH值自动调节时，可以逐步降低设定值到9，每降低一个设定值设定最大流量不超过一个最大值，以控制硫酸流量的输出，防止一下子降到6以下。

5 调试结果

根据以上理论，进行了几次的调试试验。试验结果记录见表1。

根据以上结果进行整理调节。确定了比较理想的调节形式为以下几点：

① V1阀门在离泵约5米时，调节时，pH调节时会形

成振幅，并快速缩小振幅，达到终点。

②符合当pH大于12时，最大值1000kg/h。

③当pH大于11.5时，最大值500kg/h。

④当pH大于9时，最大值200kg。

⑤ pH最终的设计值为9。

经过对这个调节方法的几次尝试，最终能pH能快速调节到6~9之间。用时约4h。一般在6h之内都能完成。

表1 pH值调节试验记录

序号	废液池液位 (%)	废液 pH 值	H ₂ SO ₄ 加入开始时间	H ₂ SO ₄ 加入联锁关闭时间	H ₂ SO ₄ 流量 (kg/h)	H ₂ SO ₄ 总加入量 (Ton)	稳定后 pH
1	87.00%	11.9	21:33	21:46	1000.00	0.2	11.8
2	81.3%	11.4	21:33	23:00	500.00	0.72	10.7
3	76.90%	12	22:48	23:40	600.00	0.56	11.4
4	73.20%	11.5	23:34	0:14	600.00	0.4	7.5

6 结语

虽然MAA生产的碱洗液有机酸副产物成分复杂，也没有好的循环系统。但经过工艺摸索，废液池的pH的还是能够很快调节的。这种方法在6h内，都能够调节完。每次清洗，节约时间30h。一年清洗两回，增加产值600万元。同时一年节约4t的碱液和硫酸2t。

加酸点的位置、pH值在不同点的最大值还可以进一步优化。调节思路是对比加入后的pH值曲线，达到快速缩小振幅，以达到设定值的形式。

PID调节的模式，既要从PID调节器本身的控制逻辑上对偏差的输入进行调节。也可以借助系统本身的振荡来完成更好地调节。

参考文献

- [1] 邹盛欣.MMA生产技术及其动向[J].石油化工动态,1996,4(7):31-34.
- [2] 张延忠.2-甲基丙烯酸甲酯的合成工艺[J].广西化工,1996(2):23-27.
- [3] 蔡杰.PMMA生产应用及市场前景分析[J].中国化工信息,2001(25):10.
- [4] 周春艳,吴晨波,等.甲基丙烯酸甲酯的生产与市场[J].化工科技,2013,21(5):79-82.
- [5] 蔡杰.甲基丙烯酸甲酯生产技术及市场前景[J].化工商品科技,1999(3):8-11.