

腈纶生产工人技术读本

硫氰酸钠溶剂的 回收和净化

兰州化学纤维厂 马志发 编

纺织工业出版社

腈纶生产工人技术读本

硫氰酸钠溶剂的回收和净化

兰州化学纤维厂 马志发 编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书通俗地介绍了硫氰酸钠一步法腈纶生产中硫氰酸钠溶剂的回收和净化。内容包括工艺流程、主要设备以及操作、工艺计算和事故处理等。

本书可作为新工人培训和自学的教材，也可供从事腈纶生产的工人学习及技术人员参考。

本书经任铃子、王佩华、王志义等同志审阅。

腈纶生产工人技术读本
硫氰酸钠溶剂的回收和净化
兰州化学纤维厂 马志发 编

纺织工业出版社出版
(北京东长安街12号)

保定地区印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：5 12/32 插页：1 字数：119千字

1983年 1月 第一版第一次印刷

印数：1—3,000 定价：0.54元

统一书号：15041·1230

目 录

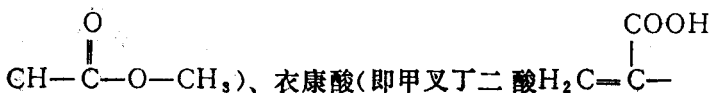
第一章 溶剂回收和净化概述	(1)
第一节 回收硫氰酸钠的重要意义.....	(1)
第二节 回收和净化的主要任务.....	(1)
第二章 硫氰酸钠溶液的蒸发浓缩	(3)
第一节 基本概念.....	(3)
第二节 蒸发工艺流程.....	(6)
第三节 主要设备.....	(7)
第四节 操作说明.....	(14)
第五节 蒸发系统的控制仪表.....	(26)
第六节 控制仪表操作.....	(31)
第七节 蒸发量的平衡计算.....	(33)
第八节 影响蒸发效率的主要因素.....	(35)
第三章 硫氰酸钠溶液中硫酸根的去除	(39)
第一节 硫氰酸钠溶液中硫酸根的来源及其对 腈纶生产的影响.....	(39)
第二节 硫酸钡沉淀法.....	(41)
第三节 除硫酸根离子的工艺流程.....	(42)
第四节 主要设备.....	(44)
第五节 过滤及助滤剂.....	(48)
第六节 操作方法.....	(52)
第七节 工艺计算.....	(61)
第四章 硫氰酸钠溶液中铁离子的去除	(63)
第一节 基本概念.....	(63)
第二节 除铁树脂.....	(64)

第三节	除铁工艺流程	(65)
第四节	主要设备	(67)
第五节	操作说明	(72)
第六节	除铁装置的控制仪表	(91)
第五章	硫氰酸钠溶液的净化	(94)
第一节	概述	(94)
第二节	硫氰酸钠溶液净化工艺	(98)
第三节	主要设备	(104)
第四节	工艺操作	(112)
第五节	事故及其处理	(125)
第六节	萃取工序的控制仪表	(131)
第七节	工艺计算	(147)
第八节	萃取的主要控制参数	(152)
第六章	地面污水及废助滤剂中硫氰酸钠的回收	(155)
第一节	回收地面污水的工艺流程	(155)
第二节	废助滤剂中硫氰酸钠的回收工艺流程	(157)
第三节	主要设备	(158)
第四节	工艺操作	(162)
附表	硫氰酸钠溶液浓度与比重、沸点的关系	(166)
附图	循环使用的硫氰酸钠溶液浓度-比重-杂质的关系图	(167)

第一章 溶剂回收和净化概述

第一节 回收硫氰酸钠的重要意义

以硫氰酸钠 (NaSCN) 为溶剂的腈纶一步法湿法纺丝过程, 是将丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$)、丙烯酸甲酯 ($\text{CH}_2=$



CH_2-COOH) 等单体溶解于硫氰酸钠溶剂中, 使其在一定条件下共聚为聚合原液, 经过混合、脱泡、消光、过滤等工艺过程, 再由计量泵输送, 经烛形过滤器过滤, 从喷丝头的小孔喷出后进入凝固浴。喷出的原液细流因其中的硫氰酸钠不断地扩散到凝固浴中而逐步凝固为纤维——腈纶。

以硫氰酸钠为溶剂的腈纶生产中, 溶剂的用量很大。在年产8000吨(日产30吨)腈纶的工厂中, 为了维持生产, 浓度为52%的硫氰酸钠溶剂的循环量一般要保持在320米³左右。硫氰酸钠价格昂贵, 在酸性条件下转化为硫氰酸 (HSCN), 硫氰酸在还原性介质中遇热会进一步分解为氢氰酸 (HCN), 氢氰酸有剧毒, 且易挥发, 所以提高硫氰酸钠的回收率具有非常重要的意义。

第二节 回收和净化的主要任务

硫氰酸钠回收和净化的主要任务是将所有车间内有回收

价值的硫氰酸钠溶液收集起来，进行浓缩，并除去在生产过程中带入的各种杂质，调整其浓度、温度、酸碱度（即pH值）等，供聚合工段作为溶剂使用。

在腈纶生产过程中，有少量硫氰酸钠被纤维带走；部分硫氰酸钠在浓缩时被氧化破坏；冲洗地面后的污水有时含硫氰酸钠太少，没有回收价值，被排入污水系统。因此，硫氰酸钠总要消耗一部分，必须经常给予补充。补充硫氰酸钠也在溶液回收过程中进行。

硫氰酸钠溶剂的回收和净化，在腈纶生产中占有相当重要的地位。如果硫氰酸钠溶剂中断供应，聚合便无法进行；如果硫氰酸钠溶剂质量差，就会影响聚合反应，同时也将影响纤维的质量。

硫氰酸钠溶剂的回收和净化包括蒸发浓缩、硫酸根（ SO_4^{2-} ）的去除、铁离子（ Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）的去除、有机杂质的去除、含硫氰酸钠在1%以上的地面污水及废助滤剂硅藻土中所含硫氰酸钠的回收等工序。

第二章 硫氰酸钠溶液的蒸发浓缩

第一节 基本概念

从车间各部分收集起来的硫氰酸钠溶液，混合后的浓度约为12~14%。但是，作为聚合溶剂时，硫氰酸钠的含量应达到51.8%，所以必须将较稀的硫氰酸钠溶液浓缩，以满足聚合工段的要求。

硫氰酸钠溶液具有两个特点，一是溶质硫氰酸钠在受热时不会挥发，而溶剂水则能够挥发；二是溶质硫氰酸钠在受热时，其性质不会发生变化。因此采用加热的方法可将较稀的硫氰酸钠溶液浓缩。

通过加热使溶液中部分溶剂汽化，因而得到浓缩液的过程叫做蒸发。硫氰酸钠溶液，通过蒸发、水汽化，溶液的浓度便得到提高。

蒸发过程必须具备两个条件，一是不断供给热能，二是将所生成的蒸气不断地排除。工业生产上蒸发的热源一般为具有一定压力的水蒸气，汽化的气体采用引出后冷凝的方法排除。

蒸发在任何温度下都可以进行。但液体必须不断地从周围吸取热量，蒸发才能继续进行。加热温度愈高，蒸发过程愈快，蒸发量也愈大。工业上的蒸发过程一般是在沸腾的情况下进行，因为在沸腾情况下蒸发的速率最高。蒸发单位重量溶剂所需要的热量称为蒸发潜热或汽化潜热。

当蒸气作为热源供给热能时，蒸气叫做加热蒸气。在蒸发过程中水溶液所产生的蒸气叫做二次蒸气。

蒸发可以在常压（大气压）、减压或加压下进行。在常压下进行蒸发时，可用敞口设备，在减压或加压下进行蒸发时，就必须采用密闭设备。

在减压下进行的蒸发过程叫做真空蒸发。真空蒸发与常压、加压蒸发相比，有以下优点：

（1）可降低溶液的沸点，因此加热蒸气和沸腾液体间的温度差加大，蒸发器的传热面积可相应地减小。

（2）可以利用低压蒸气或废蒸气作为加热蒸气。

（3）可以浓缩不耐高温的溶液。

（4）由于溶液沸点的降低，蒸发器损失于外界的热量较小。

蒸发操作一般分为单效蒸发和多效蒸发两种。凡是溶液在蒸发器内蒸发时，其所产生的二次蒸气不再被利用，则这种蒸发操作叫做单效蒸发。在工业生产中，大量蒸发水分时，便需要消耗大量的加热蒸气。为了减少消耗，一般将产生的二次蒸气加以利用，常采用的方法是将其当做加热蒸气，供另一蒸发器用。

将几个蒸发器连接起来进行操作，便组成一个多效蒸发器。在多效蒸发器中，通入加热蒸气的蒸发器称为第一效，利用第一效的二次蒸气加热的蒸发器，叫做二效，以此类推。

无论在常压、加压或减压下进行蒸发，从溶液中蒸发出 1 公斤的水，都需要消耗不少于 1 公斤的加热蒸气。在两效蒸发器中，1 公斤的加热蒸气在第一效中可产生约 1 公斤的二次蒸气，后者在第二效蒸发器中又可以蒸发约 1 公斤的水，因此，1 公斤的加热蒸气，在两效蒸发器中可以蒸发 2

公斤的水。同理，在三效蒸发器中，1公斤的加热蒸气约可蒸发3公斤的水。但实际上由于热量的损失等原因，并不能达到如此好的效果。根据经验数据，蒸发1公斤水分所消耗的加热蒸气量（公斤数）不小于下列数值：单效蒸发设备为1.1，双效蒸发设备为0.57，三效蒸发设备为0.4，四效蒸发设备为0.3，五效蒸发设备为0.27。由此可见，将单效改为双效蒸发时，加热蒸气的节省程度约为50%，将四效改为五效蒸发时，其节省的程度降为约10%。所以多效蒸发器节约加热蒸气是有限度的，且增加蒸发器效数，还需增加设备费用。当再增加一效蒸发器的费用不能与所节省的加热蒸气的收益相抵时，即达到效数的限度，蒸发器的效数便不宜再增加。

对于任何一效蒸发器来说，为了使热量由加热蒸气传给被加热的沸腾溶液，加热蒸气的温度 T 必须高于被蒸发溶液的沸点 t ，否则，蒸发便不能进行。 $\Delta t = T - t$ 叫做该效的温度差。在不考虑任何热量损失的情况下，单效蒸发器的温度差等于加热蒸气的温度和被加热溶液的沸点（也可以看做二次蒸气的温度）之差。多效蒸发器的总温度差（各效温度差的总和）等于第一效的加热蒸气的温度和最末一效二次蒸气的温度的差。但是，由于温度损失，多效蒸发器的温度差远较前述总温度差为小，两者间的差额称为温度差损失。

多效蒸发器中的温度差损失，主要由以下原因造成：

- (1) 溶液的蒸气压强较纯溶剂（如水）在同一温度下的蒸气压强为高，致使沸点升高。
- (2) 蒸发器中液体静压强的影响，致使溶液的沸点升高。
- (3) 各效间导管中的流体阻力，致使二次蒸气的温度降低。

在多效蒸发器中，总温度差减去温度差损失，其差叫做

有效总温度差。当有效总温度差确定以后，此温度差必须分配到各效蒸发器。当然，有效总温度差在各效蒸发器的分配不能任意指定，而是根据操作情况进行自动调节。当某一效蒸发器中情况有了变化而影响温度差时，其他各效蒸发器也将随之而受到影响。

有效总温度差既然必须分配到多效蒸发器的各效，那末效数愈多，各效蒸发器可能分配到的有效温度差愈小。根据经验数据，各效蒸发器分配到的有效温度差最少不得小于 $5 \sim 7^{\circ}\text{C}$ ，才能保证被蒸发溶液保持在沸腾状态。因此，多效蒸发器的效数也受温度差损失的限制，有效温度差等于零或负值时，蒸发便无法进行。

第二节 蒸发工艺流程

为了经济地进行硫氰酸钠溶液的浓缩，一般可采用多效蒸发流程，较常用的是双效，也有采用多效的，最多的达五效。

硫氰酸钠溶液的双效蒸发浓缩工艺流程如图 2-1 所示。根据硫氰酸钠溶液的特征，其浓度愈大，沸点就愈高，所以采用逆流加料的方式。

将生产过程中所产生的稀硫氰酸钠溶液和车间内有回收价值及补充的硫氰酸钠溶液全部收集到蒸发加料槽中，经过充分混合后，成为 13% 左右的硫氰酸钠稀溶液，由蒸发加料泵以一定的流量（随着生产负荷的变化而变化）送入蒸发加料预热器，料液被加热至 65°C 左右，进入二效蒸发器，在减压下（真空度为 250~300 毫米汞柱）进行蒸发，料液浓度浓缩至 20~22%，再经效间泵输送到一效蒸发器中，在 760~860 毫米汞柱的压力下进行蒸发，使料液浓度浓缩至 52~

54%，此时的料液叫做粗溶剂。刚出一效的粗溶剂温度比较高（130℃左右），所以由冷却器循环泵送入粗溶剂冷却器进行冷却，使其温度降至50℃左右，最后进入粗溶剂贮槽。

一效蒸发器用12公片/厘米²的饱和中压蒸气进行加热。加热蒸气进入第一效加热器与冷料液进行热交换，因其温度降低而冷凝成水，通过疏水装置进入闪蒸器，由于压力突然降低，所以部分气化，生成蒸气，将其引入低压蒸气系统加以利用，其余冷凝水输入冷凝水箱。一效的二次蒸气（约100℃）引入第二效加热器加热二效的料液，其温度降低并部分冷凝成水（应全部冷凝成水，但实际很难做到），将此气水混合物引入第二效蒸气冷凝液冷却器中冷却，使其全部变成50℃以下的冷凝水后，引入蒸发冷凝水接受槽，用冷凝水输送泵送入混合液冷却器，使其温度降至30℃以下，送入地沟或作为除铁树脂再生（详见第四章第四节）时的冲洗水。

二效的二次蒸气引入蒸发加料预热器加热料液后进入蒸发器蒸气冷凝液冷却器冷却成50℃左右的冷凝水，经气液分离器排入蒸发冷凝水接受槽。

第二效蒸发器的真空度主要依靠蒸发器蒸气冷凝液冷却器将蒸气凝缩来维持，部分空气等不凝性气体由二效蒸发器真空泵从气液分离器顶部抽出，以保证第二效蒸发器的真空度。

第三节 主要设备

一、蒸发加料槽

蒸发加料槽是一个由碳钢板焊接而成的立方体形贮槽，顶盖和槽体焊接在一起，顶盖上留有人孔。整个槽的内壁衬

有橡胶，保护槽体不被硫氰酸钠溶液腐蚀。

高温及频繁的温度变化，对于衬有橡胶的设备非常不利，因为这可促使橡胶老化，缩短设备使用寿命。因此，当粗溶剂冷却器的出料浓度偏低需重新引入蒸发加料槽时，一定要避免温度较高的硫氰酸钠溶液进入。

二、蒸发加料预热器

蒸发加料预热器全部由含钼不锈钢制造，它和第二效蒸气冷凝液冷却器、混合液冷却器、粗溶剂冷却器及蒸发器蒸气冷凝液冷却器一样，都是多程列管式热交换器。多程列管式热交换器的构造为一圆筒形壳体，装有很多平行管子（列管）组成的管束，管束安装在器身两端的花板上，器盖用螺栓固定在外壳上，必要时可将器盖拆除，以清洗列管。在器盖和花板间的空间（分配室）内增置若干隔板，将全部管子分为若干组，料液每次只能流过一组管子，然后回流而进入另一组管子，最后由出口流出。每流过一组管子叫做一程。图2-2为七程列管式热交换器。

多程列管式热交换器的构造较复杂，但对传热却十分有利。就相同量的流体（硫氰酸钠溶液、蒸气或冷却水等）而言，流体流过的程数愈多，流速愈大，则流体的给热系数也愈大，对于同样的传热任务，热交换器所需要的传热面积也就愈小。但在另一方面，程数愈多，流速愈大，则流体的摩擦阻力损失也愈大。程数愈多，进出口处的局部摩擦损失也增多，这些均使能量消耗加大，增加操作费用。所以多程列管式热交换器的程数有一定的限度。

三、第一效加热器

第一效加热器和第二效加热器结构相同，并都是用含钼不锈钢制造，但加热面积不同。它们是一种单程列管式热交换

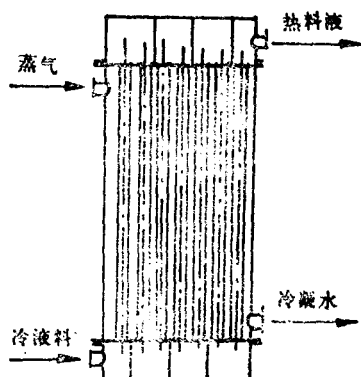


图2-2 七程列管式热交换器

器，其构造和上述多程列管式热交换器相同，唯有分配室不同，单程列管式热交换器分配室不装置隔板，如图2-3所示。

加热时，冷的硫氰酸钠溶液由加热器的下端连接管e进入器内，在分配室分配到各个管内，然后通过各管进入加热器的上端分配室，汇合后由上部连接管e引出。加热蒸气则从靠近上端花板处的侧面连接管f引入，在外壳和管束间的空隙内流动并冷却冷凝，其冷凝水由靠近下端花板处的连接管f流出。

因为硫氰酸钠溶液具有一定的腐蚀性，故走管内，而且列管采用抗腐蚀性的含钼不锈钢制造。硫氰酸钠溶液中含有一定量的杂质，运行一段时间后，会沉淀结垢，可打开器盖b，捅洗列管，除去污垢。

列管式热交换器结构紧凑，坚固耐用，检修方便，每单

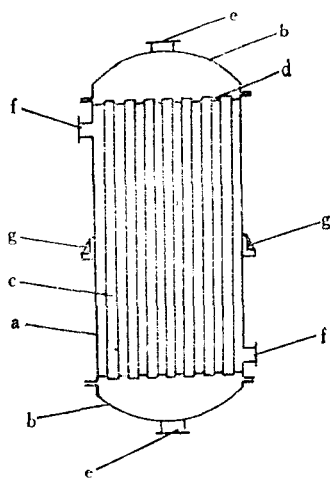


图2-3 单程列管式热交换器

a—外壳 b—器盖 c—管束 d—花板
e、f—连接管口 g—支架（器耳）

位体积能提供的传热面积大，所以这种热交换器在硫氰酸钠浓缩中得到广泛应用。

四、加热器在外的自然循环式蒸发器

如图2-1所示，第一效蒸发器、第一效加热器和第二效蒸发器、第二效加热器分别组成两组加热器在外的自然循环式蒸发器。两个加热器分别用管子与蒸发器壳体相连接，加热器上端连接管和蒸发器连接时，应该是沿蒸发器壳体的切线方向连接，同时两个连接部位要对称。这样不但有利于料液的循环，而且可以避免蒸发器振动。

第一、二效蒸发器都是圆筒形的壳体，上端的弧形大盖用螺栓和器体固定在一起，器内上部装有一个捕沫网（捕沫

器),以防止因料液沸腾剧烈而飞溅的硫氰酸钠溶液液滴被二次蒸气带出。捕沫网是由多层含钼不锈钢网组成。在器体的不同部位安装着4个视镜,以便观察器内料液液面位置。另外,器体上端焊接着一个引出二次蒸气的比较大的管接头。下部焊接一个进料和两个料液循环管接头。下端封头上有两个料液循环管(出料管)和一个倒空管接头,上部大盖上焊接一个安装安全阀门的管接头。图2-4表示蒸发器的简单构造。

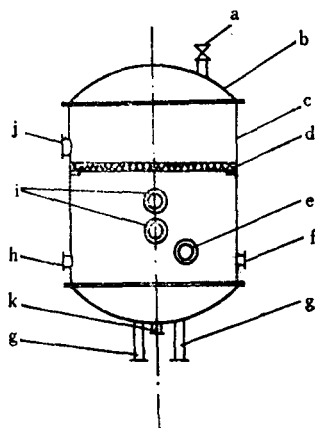


图2-4 蒸发器的结构示意图

a—安全阀门 b—大盖 c—器体 d—捕沫器 e—进料管接头
f、h—循环管接头 g—出料液循环管接头 i—视镜 j—二次蒸气引出管接头 k—排料管接头

由于蒸发器以及加热器所接触的料液都是硫氰酸钠溶液,所以它们都用含钼不锈钢制造。

这种蒸发器的特征在于加热管很长而且加热器安装在蒸发器外面,这便可降低蒸发器的总高度,同时循环管没有受

到蒸气加热，料液的自然循环速度较大。另外，加热器内管子结垢以后，可打开盖进行清洗。

五、粗溶剂贮槽

图2-5为粗溶剂贮槽的结构示意图。该槽为一圆筒形的立式贮槽，全部由含钼不锈钢制造。槽内有搅拌器和冷却蛇管。搅拌器的作用在于使料液温度均匀，同时使碳酸钡 (BaCO_3) 粉末均匀地分布于硫氰酸钠溶液之中，并和硫酸钠 (Na_2SO_4) 充分进行化学反应。类似于“漏斗”的附属罐

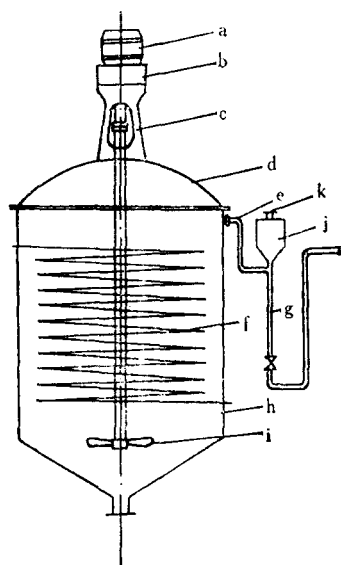


图2-5 粗溶剂贮槽示意图

- a—电机 b—变速箱 c—变速箱支架 d—大盖 e—料液管
f—冷却蛇管 g—料液旁通管 h—槽体 i—搅拌器 j—附属罐 k—料液入口