

学校代号 10532

学 号 G0111011

分 类 号



湖南大学  
HUNAN UNIVERSITY

## 工程硕士学位论文

# 离子交换法在己内酰胺精制脱硫酸铵过程中的应用研究

学位申请人姓名 瞿亚平

培 养 单 位 湖南大学

导师姓名及职称 梁志武 副教授 邓剑如 教授

刘小秦 教授级高工

学 科 专 业 化学工程

研 究 方 向 离子交换

论文提交日期 2006年11月6日

学校代号：10532

学 号：G0111011

## 湖南大学工程硕士学位论文

# 离子交换法在己内酰胺精制脱 硫酸铵过程中的应用研究

学位申请人姓名：瞿亚平

导师姓名及职称：梁志武 副教授 邓剑如 教授 刘小秦 教授级高工

培 养 单 位：湖南大学

专 业 名 称：化学工程

论文提交日期：2006年11月6日

论文答辩日期：2006年11月14日

答辩委员会主席：徐伟箭 教授

The Research on Ion Exchange Process In the Pure Removal of  
Ammonium Sulphate from Caprolactam

by

QU Yaping

B.E.( Jiangsu Chemical Institute)1989

A thesis submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of

Master of Engineering

in

Chemistry Engineering

in the

Graduate School

of

Hunan University

Supervisor

Professor Jianru Deng Xiaoqing Liu and Associate Prof.Zhiwu Liang

November, 2006

# 湖南大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：瞿卫平

日期：2006年11月14日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、不保密 ☒。
  - 2、保密 ☐，在20年解密后适用本授权书。
- （请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：瞿卫平

日期：2006年11月14日

导师签名：邓训如 刘小东

日期：06年11月20日

## 摘 要

本研究在实验室两柱连续离子交换小试装置上，选用了多组牌号树脂在不同的温度、停留时间下进行了条件试验，并在此成果基础上，在工业装置建立的三柱连续交换试验装置上进行了验证试验，其目的是考察不同牌号离子交换树脂对己内酰胺水溶液精制的适应性，并确定了能满足己内酰胺水溶液精制需要的树脂种类，为工业装置生产工艺的优化提供依据。

根据小试、中试结果，对现有工业装置上离子交换工艺存在的问题进行分析，在离子交换树脂的选用、树脂的使用、树脂的再生等方面进行优化，有针对性制订整改措施，收到了较好的效果。实践表明现有工况下最佳的操作条件为：控制进离子交换反应器己内酰胺水溶液电导率  $25 \sim 30 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、消光值在 1.5 以下、交换温度  $45 \sim 48$  、反应停留时间  $35 \sim 40$  分钟。

中国石化巴陵分公司为把握好己内酰胺良好的发展机遇，把己内酰胺做大做强，一方面对原有引进的50kt/a己内酰胺装置进行优化与挖潜，以增加产能，另一方面积极开发己内酰胺生产成套新技术，以降本减费。以钛硅分子筛催化制备环己酮肟化技术解决了环己酮肟化扩能生产技术问题；以离子交换、EDI及磁稳定床等技术解决了己内酰胺水溶液精制脱除杂质的问题。通过采用以钛硅分子筛催化制备环己酮肟化技术为主的成套新工艺实施己内酰胺“七改十四”扩能改造，增加了产品市场份额，增强了产品市场竞争力，更好地满足了用户对己内酰胺产品数量和质量的需求。离子交换树脂与EDI组合工艺解决了扩能后己内酰胺水溶液精制问题，该组合精制工艺与原离子交换工艺比较，具有两大优势：第一，预处理吸附装置对己内酰胺水溶液消光值有更好的除去作用，针对性强，除去率高；第二，EDI的投用可以有效减少再生废水的产生，适应己内酰胺新工艺绿色环保生产的要求。这为巴陵分公司形成有自主知识产权己内酰胺生产新工艺提供了有力的技术支持。

关键词：离子交换工艺、己内酰胺、精制、硫酸铵

## Abstract

This dissertation explored the application of ion-exchange resin in the purification of caprolactam aqueous solution from the industrial set of caprolactam production in Baling Branch, Yingshan Petrochemical Co., SINOPEC. Influencing factors, such as, the temperature, the residence time, and the properties of ion exchange resin, was investigated systematically, via monitoring the changes in the conductance and extinction index of caprolactam aqueous solution after ion-exchanging treatment. The experiments were performed over both a laboratory-based micro ion-exchange device, consisting of two columns in series connection and a simulated minitype ion-exchanger, consisting of three columns in series connection and linking directly to the industrial set of caprolactam production. The results shown that the optimized operation conditions for the purification of caprolactam aqueous solution via ion-exchange process, that are temperature in 43~48 and residence time about 33 ~40 min, with the conductance and extinction index of inlet caprolactam aqueous solution being respectively smaller than 25 $\mu$ S/cm and 1.5.

The operation stability and regeneration of ion-exchange resin in practical runs were tested over the industrial three-columns-in-series-connection ion-exchanger associated with 70 kt/a set of caprolactam production. It was found that the stability and regeneration of ion-exchange resin could be affected seriously by the characteristics of resin, such as, the ion-exchange capacity, the ion-exchange selectivity, the physical and chemical stability, the chemical and textural structure, and the particle size. The integrative control of these factors enables the reduction and even the elimination of issues associated usually with resin in industrial operation, for examples, the frequent regeneration, the long regeneration time, the low coefficient of utilization, and the contamination from metal ions.

Taking into all the above factors, the operation parameters of ion-exchange process were optimized and utilized in the purification of caprolactam aqueous solution from the in-running 70 kt/a industrial set and in-testing 140 kt/a ones of caprolactam production.

Besides the technology of ion-exchange resin, some novel arts were also tested for the purification of caprolactam aqueous solution from the in-testing 140 kt/a industrial set of caprolactam production, such as, the improved ion-exchange

process in continuous operation mode, the membrane separation technology, the electrodeionization (EDI) purification technology. Comparing with the conventional technology of ion-exchange resin, the combination of the above technologies has been found to present at least two advantages: ) the high efficiency of the removal of organic impurities in caprolactam aqueous solution and ) the effective decrease of the production of waste water from the regeneration of ion-exchange resin. It is expected that the research work in this dissertation would be providing a strong technological support to establish a novel art with independent intellectual asset in the form of copyright and/or patent in Baling Branch, Yingshan Petrochemical Co., SINOPEC.

**Keywords: Ion Exchange Process; Caprolactam; Purification; Ammonium Sulphate**

# 目 录

学位论文原创性声明与学位论文版权使用授权书.....	I
摘 要 .....	II
Abstract.....	III
第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 离子交换树脂应用研究的意义 .....	1
1.1.1 离子交换树脂发展沿革 .....	1
1.1.2 离子交换树脂应用现状 .....	2
1.2 己内酰胺工业生产的发展 .....	4
1.2.1 己内酰胺的用途 .....	4
1.2.2 己内酰胺的发展 .....	5
1.2.3 己内酰胺的主要生产方法 .....	6
1.3 离子交换树脂在己内酰胺精制中的作用 .....	6
1.4 本项目的来源、意义 .....	7
1.4.1 项目的来源 .....	7
1.4.2 研究的目的 .....	7
1.4.3 研究的意义 .....	7
1.4.4 研究的内容 .....	8
第 2 章 离子交换树脂连续交换与吸附试验 .....	9
2.1 试验原材料及公用工程条件 .....	11
2.1.1 原材料 .....	11
2.2 己内酰胺水溶液消光值、碱度及电导的分析方法 .....	11
2.2.1 己内酰胺水溶液在 290 nm 处消光值的测定 <sup>[23]</sup> .....	11
2.2.2 己内酰胺水溶液酸值或碱值的测定 <sup>[24]</sup> （参照 DSM 374） .....	12
2.2.3 己内酰胺水溶液电导率的测定 <sup>[25]</sup> .....	13
2.2.3.1 方法原理 .....	13
2.3 两柱连续性试验 .....	14
2.3.1 试验流程 .....	14
2.3.2 试验控制参数 .....	14
2.3.3 试验过程 .....	14
2.3.4 结果与讨论 .....	14
2.4 三柱连续交换试验 .....	18
2.4.1 试验流程 .....	18



2.4.3 试验控制 .....	19
2.4.4 试验过程 .....	19
2.4.5 结果与讨论 .....	21
2.5 小结 .....	23
第 3 章 50KT/A 己内酰胺水溶液三塔串联工业装置 .....	24
3.1 工业装置原材料及公用工程条件 .....	25
3.1.1 原材料 .....	25
3.1.2 公用工程条件 .....	25
3.2 交换产物的分析方法 .....	25
3.3 工作流程 .....	25
3.4 工艺控制参数 .....	25
3.5 控制方法 .....	26
3.6 讨论与分析 .....	26
3.6.1 离子交换树脂使用过程中存在的问题 .....	26
3.6.2 树脂应用理化性能分析 .....	29
3.6.3 树脂使用问题的工业应用分析 .....	31
3.7 小结 .....	34
3.7.1 现有离子交换树脂存在的主要问题 .....	34
3.7.2 影响离子交换运行的原因 .....	35
3.7.3 离子交换树脂的更换 .....	35
3.7.4 新工艺对离子交换树脂提出了新的要求。 .....	35
3.7.5 A - 26 OH 型阴离子树脂具有较高吸附能力 .....	35
第 4 章 工业装置离子交换扩改方案及评价 .....	36
4.1 离子交换扩改内容 .....	36
4.1.1 离子交换操作方法的优化与改进 .....	36
4.1.2 离子交换扩能改造的方案 <sup>[37]</sup> .....	37
4.2 新离子交换装置与原工业装置运行结果对比 .....	40
4.3 EDI 工业装置与现离子交换装置运行技术参数对比 .....	40
4.4 巴陵分公司采用该技术改造现装置前景预测 .....	41
结 论 .....	42
参 考 文 献 .....	43
附录 A 攻读学位期间发表的论文 .....	45
附录 B 两柱连续交换试验流程图 .....	46
附录 C 三柱连续交换试验流程图 .....	47
附录 D 70KT/A 离子交换与吸附装置流程图 .....	48
致 谢 .....	49

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 离子交换树脂应用研究的意义

### 1.1.1 离子交换树脂发展沿革

离子交换剂是一类能发生离子交换的物质，分为无机离子交换剂和有机离子交换剂，有机离子交换剂又叫离子交换树脂。无机离子交换剂早在一百年前就已经发现并应用，但有机离子交换树脂直到 1935 年才在英国的 Chemical Research Laboratory 诞生。Adams 和 Holmes<sup>[1]</sup>首先报道了酚类 - 甲醛缩聚物、苯胺类 - 甲醛缩聚物的合成及其在脱盐、提取等方面的应用。随后，德国 I. G. Farbenindustrie A.G.(I.G.公司)工业生产 Wofatit 离子交换树脂<sup>[2]</sup>；法国 ACFI 公司的磺化煤阳离子交换剂与芳香胺阴离子交换树脂组合而成的复床式脱盐水制造装置开始运转<sup>[3]</sup>。美国 Resinous&Products Chemical Co 根据 Adams 和 Holes 的专利开始工业生产 Amberlite 系列离子交换树脂。

在第二次世界大战中，美国 General Electric Co (G.E 公司) D' Alelio 获得了化学与物理性能较缩聚型离子交换树脂稳定而且经济的苯乙烯系及丙烯酸系加聚型离子交换树脂合成的专利<sup>[4]</sup>，开创了当今离子交换树脂制造方法的基础。德国 I.G.公司用离子交换树脂 Wofatit 进行水的精制，从洗像废液中回收银，给蔗糖溶液脱盐<sup>[5]</sup>。在此期间美国将离子交换树脂除用于水的精制、奎宁的提取<sup>[6]</sup>精制外，还用于铀的核裂变产物<sup>[7, 8]</sup>超铀元素、稀土元素<sup>[9]</sup>的分离提取，特别是第 61 号元素钆的分离<sup>[10]</sup>也取得了成果。

二次大战后，挪威 Skogseid 研制出了对钾具有选择性的树脂，可以从海水中提取钾<sup>[11]</sup>，这是螯合树脂研究的开始。Rohm&Haas 公司苯乙烯季铵型强碱阴离子交换树脂 Amberlite IRA400 和甲基丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂 Amberlite IRAC-50 开始工业生产<sup>[12]</sup>。

50 年代是离子交换树脂合成和工业应用飞速发展的时期，1950 年美国塔径为一米的混合床式纯水制备装置开始实用化<sup>[13]</sup>，采用羧酸型弱酸性阳离子交换树脂 Amberlite IRC-50 来提取精制链霉素也实现了工业化<sup>[14]</sup>。从 1960 年 Rohm&Hass 公司开始生产苯乙烯系 Macroreticular 型 (MR 型) 离子交换树脂<sup>[15]</sup>起，离子交换树脂的合成和工业应用进入了一个新的时期，澳大利亚 Weiss 和 Bolto 等用弱酸性阳离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂的混合床进行锅炉用水脱盐，用 80 热水再生离子交换树脂，提出新的离子交换树脂热再生脱盐方法<sup>[16]</sup>。1973 年 Du Pont 公司研究成功全氟磺酸树脂 (Nafion H 树脂)。解放前，我国的离子交换树脂的科研和生产完全空白，从 50 年代开始，我国在北京、上海和天津的一些科研

单位和高校分别开始了离子交换树脂的研究<sup>[17]</sup>,1953 年酚醛磺化树脂产生,1958 年凝胶型苯乙烯树脂投入生产,并得到初步应用<sup>[18]</sup>。60 年代我国生产了大孔型苯乙烯系、丙烯酸系离子交换树脂,70 年代中、后期又合成了多种吸附树脂、碳化树脂并先后投产。经过 50 多年的努力,我国的离子交换树脂的生产和工业应用得到了迅速的发展,生产厂家已达七十多个,生产的品种已超过八十种,产品的种类和产量日益增多,质量不断提高。

### 1.1.2 离子交换树脂应用现状

离子交换树脂自 1933 年开始合成以来,至今已获得了长足发展。目前,离子交换树脂的商品品种已达二千余种<sup>[19]</sup>,利用离子交换树脂进行交换、吸附、络合,从而达到富集、分离、提纯、脱色、脱盐等效果。因此数十年来,离子交换树脂的研究和应用受到人们的极大关注

在工业应用中,离子交换树脂的优点主要是处理能力强,脱色范围广,脱色容量高,能除去各种不同的离子,可以反复再生使用,工作寿命长,运行费用较低(虽然一次投入费用较大)。以离子交换树脂为基础的多种新技术,如色谱分离法、离子排斥法、电渗析法等,各具独特的功能,可以进行各种特殊的工作,是其他方法难以做到的。目前全世界离子交换树脂市场年增长率为 1.5 ~ 2.5%,专用级产品的市场增长率要更大些。表 1.1 是美国近年离子交换树脂应用增长率预测<sup>[20]</sup>。

表 1.1 近年美国离子交换树脂应用情况

应用领域	1997 ( t )	2001 ( t )	2007 ( t )	年增长率 ( % )
水处理	28579.8	30391.2	33112.8	1.6
制糖	12247.2	13608	16329	2.9
化工工艺	10886.4	13608	18144	3.5
金属工艺	5443.2	6804	9071	4.6
其他	4536	5896.8	7257.6	7.6
合计	61689.6	70308	83916	3.3

离子交换树脂主要应用领域包括以下几个方面：

#### 1.1.2.1 水处理

离子交换树脂用于水处理的量很大,占树脂产量的 90%以上。早期水的软化是使用沸石及磺化煤,现在多用聚苯乙烯 - 二乙烯苯磺酸阳离子交换树脂,它在除去锅炉进料水的阳离子方面,具有稳定、高效率与高交换能力的优点。强碱性季铵阴离子交换树脂是第一个能除去含硅化合物的离子交换树脂,它的发展使得

水处理原先普遍使用的蒸馏法迅速为离子交换树脂所取代。在阴、阳离子交换树脂发展成功后，采用混床技术在离子交换塔内使用阴、阳离子交换树脂，不仅可以大幅提高水的品质，同时也大大提高了锅炉进水流量。目前，离子交换树脂最大消耗量是在发电厂的纯水处理上，其次是在原子能、半导体、电子工业等方面。

#### 1.1.2.2 食品加工

离子交换树脂可以用于制糖、味精、酒的精制、生物制品等工业。例如，从以猪血粉、毛发、酪蛋白、低档明胶、蚕衣、鱼皮鱼鳞等水产废弃物为原料生产氨基酸的溶液中分离出多种纯氨基酸；从动植物和微生物发酵液中提取分离有机酸及酚类化合物；在高果糖浆的制造中，将玉米中萃出的淀粉，经水解反应后，产生葡萄糖与果糖，而后再经离子交换处理，即可以生产高果糖浆。离子交换树脂应用在高果糖浆生产的消耗量仅次于水处理行业。

大孔强碱树脂 Amberlite IRA-900 或弱碱树脂 IRA-93 可降低白葡萄酒中的酒石酸、柠檬酸、水杨酸等的含量，既能脱酸又能改变酒的味道，而且还可增加其存放稳定性，使用弱酸性阳离子交换树脂如 Zerolite 236 或 SRC41 处理，可将白酒、啤酒等酒类中含有的吡啶、吡嗪、噻唑等碱性物质除去，使其含量降低至 1ppm 以下。钠型弱酸树脂 Zerolite225 可清除白葡萄酒中的钙、镁离子，并降低铁、铜等离子的含量和酸度，改进酒的质量。

#### 1.1.2.3 制药工业

离子交换树脂对发展新一代的抗菌素及原有抗菌素的质量改良具有重要作用。抗生素是一大类天然抗菌、抗病毒药物，主要由发酵法生产，在发酵液中，抗生素浓度很低，溶剂提取时消耗高、效率低。利用离子交换树脂可以选择性地吸附分离多种离子型抗生素，不仅回收率较高，而且得到的产品纯度较好，链霉素的开发成功即是突出的例子。羧酸型阳离子交换树脂不仅可以从高浓度发酵液中吸附链霉素，同时可以除去杂质。

#### 1.1.2.4 合成化学和石油化学工业

在有机合成中常用酸和碱作催化剂进行酯化、水解、酯交换、醇醛缩合、水合等反应。用离子交换树脂可以代替无机酸、碱，同样可以进行上述反应，且优点更多。如树脂可以反复使用，产品容易分离，反应器不会腐蚀，不污染环境，反应容易控制等。

许多有机化合物如乙醇和苯等能与水形成恒沸物，采用分馏蒸馏法不能完全去水，另有一些与水互溶的有机物，因沸点与水相近，也难以用蒸馏法得到无水有机物。由于离子交换树脂为聚电解质，在干态时有强烈的吸水倾向，利用这种特性，可用于乙醇、氯仿、苯、二氯乙烷等常用有机溶剂吸附除去微量水。

由阴离子交换树脂和阳离子交换树脂组成的复合床或混合床能达到脱盐的目的，用 001×7<sup>#</sup>阳离子交换树脂和 330<sup>#</sup>阴离子交换树脂从工业甲醛中同时除去甲酸、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和金属离子 Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>等效果良好，产品质量可以达到分析纯；在粗制天然产物和有机化工产品中，经常含有一些有色物质，使产品带有不同颜色，研究表明，有色物质主要是有机离子、两性有机化合物、含多酚羟基的有机物等，在工业生产中往往面临着脱盐、脱色双重问题，用复合床或混合床处理糖汁、奶制品、油脂等，是提高产品质量的有效措施之一<sup>[21]</sup>。

#### 1.1.2.5 环境保护

离子交换树脂已应用在许多非常受关注的环境保护问题上，目前，许多水溶液或非水溶液中含有的有毒离子或非离子物质已可用树脂进行回收使用，如去除电镀废液中的金属离子，回收电影制片废液里的有用物质，除去海水中的苯酚及衍生物以及农药废水的处理等。

#### 1.1.2.6 湿法冶金及其他

由于离子交换树脂能固定阴离子或阳离子，通过离子交换作用能从一种无机物转化为另一种无机物，或从无机化合物本体中除去杂质，因此，离子交换树脂可以用于混合物的分离，如从矿物浸液或矿浆中吸附分离某种或某类金属离子如金、银、铂、钯、铈、钇、铈、钕及稀有金属和稀土金属等，经不同的洗脱剂洗脱，得到含某种金属离子的浓溶液，再经还原可得纯度较高的金属。

动物、植物、微生物及其代谢产物中的某些化学成分是天然药物和天然食品添加剂的重要来源，由于这些有用的成分往往含量较低，并与许多其他化学成分共存，因而其提取分离是一项非常烦琐而艰巨的工作。溶剂提取、分配萃取分离技术是天然产物提取分离的经典技术，但溶剂耗量大，分离效率低，环境污染严重，操作安全性差。使用离子交换树脂分离技术可以大大简化流程，提高收率。

## 1.2 己内酰胺工业生产的发展

### 1.2.1 己内酰胺的用途

己内酰胺是生产锦纶 - 6 纤维、工程塑料和尼龙的单体，随着化学纤维工业发展，以及锦纶纤维的民用、工业用途和工程塑料应用的开发与扩展，己内酰胺的工业生产也随之日益发展起来。己内酰胺在工业方面的应用主要作轮胎帘子线，这是聚酰胺 - 6 纤维的一个重要应用领域，另一个重要的应用领域是聚酰胺工程塑料、薄膜，在民用上，主要利用它的强度高、质轻、易洗快干、不会霉蛀等特性，制成袜子、蚊帐、地毯、绒布、纯纺或混纺各种衣料及针织品。

己内酰胺在高温和引发剂存在下能开环聚合成聚己内酰胺，然后将一定分子

量的聚酰胺 - 6 树脂进行熔体纺丝即可制得聚酰胺 - 6 纤维,聚酰胺 - 6 纤维在我国称为锦纶,国外的商品名称有尼龙 - 6、卡普隆等,它的主要品种有长丝、短纤维、棕丝等。聚酰胺 - 6 纤维的特点是强度高,耐磨性优于其它合成纤维和天然纤维,比重小,染色性能好,可耐碱、海水、不怕虫蛀、不发霉等,

### 1.2.2 己内酰胺的发展

1899 年 S.Gabriel 首先合成出  $\epsilon$ -己内酰胺,以后差不多经历了四十多年,德国的 I.G.Farben 公司、美国的杜邦公司、日本的东丽公司相继建立了工业试验规模的装置。二次世界大战后,德国作为战败国,使 I.G.Farben 公司解体,其己内酰胺工业实验技术公开化。50 年代初期不少国家竞相开发研究己内酰胺工业化连续生产技术,并相继建立了工业规模的生产装置。50 年代是己内酰胺工业化生产的初生时代,大多数厂家以苯酚为原料生产环己酮,以拉西法(HSO)生产羟胺,实现了己内酰胺生产的工业规模。50 年代后期,HSO 生产技术已经成熟,新的生产技术也开始研究。1962 年意大利 SNIA 公司开发研究成功以甲苯为原料经六氢苯甲酸亚硝化生产己内酰胺技术,并建立一套 12 kt/a 的工业装置,1963 年日本东丽公司经 10 年的研究,开发了环己烷光亚硝化法(PNC)己内酰胺生产技术,并首次建成一套 15 kt/a 的工业装置,1961 年德国 BASF 公司第一座 NO 还原法连续生产的工业装置在道 - 巴迪希公司建成投产,1963 年经技术改造后能力达到 65 kt/a。70 年代随着合成纤维市场扩大,合成纤维在纤维需求市场中的比例上升 13%,使己内酰胺工业生产得到了迅速发展,在此期间,荷兰 DSM 公司开发研究出 HPO 法生产技术,并建立单套生产能力为 70 kt/a 工业化规模生产装置,与此同时 BASF 的 NO 还原法单套装置生产能力扩大到 140 kt/a,SNIA 法单套装置能力扩大到 80 kt/a,光亚硝化法单套生产能力扩大到 90 kt/a。到 70 年代末世界己内酰胺生产装置的总能力已到 320 万 t/a,70 年代是己内酰胺工业化生产装置发展的黄金时代,扩大生产能力成为这一时期的主题。

从 70 年代末期开始,到 80 年代,西欧、美国、日本等发达国家化学纤维的消费出现供大于求,加上石油危机、经济衰退的影响,使己内酰胺工业出现下滑趋势。大多数生产装置的开工率维持在 70~80%左右。这一时期己内酰胺厂商不得不改进生产工艺和控制手段,以降低原料消耗、能耗,提高产品质量来适应产品在市场上日益竞争剧烈的需要。在此期间,德国 BASF 公司的 NO 还原法生产工艺实现低能耗生产,每吨己内酰胺苯的消耗也降低到 905kg,荷兰 DSM 公司开发研究出环己烷过氧化物低温分解技术,使 HPO 法的苯耗大幅降低,波兰 Polimex 集团开发研究出赛克洛保尔(Cyclopil)环己酮生产工艺,并采用氨气中和重排产物,采用结晶方式精制己内酰胺降低了消耗和能耗,提高了产品质量和生产装置的安全性。

我国己内酰胺生产技术于 50 年代末 60 年代初开发，采用拉西法先后建设了 1 ~ 5 kt/a 的生产装置，但以后发展缓慢。在世界己内酰胺生产不景气的 80 年代，亚洲发展中国家和地区的己内酰胺工业生产得到了迅速发展，1984 年印度采用 HSO 技术建设了 50 kt/a 生产装置，1987 年，台湾采用波兰技术建设了 120 kt/a 生产装置，1989 年我国在南京和岳阳采用荷兰 HPO 技术同时建设了 2 套 50 kt/a 的生产装置，1998 年在石家庄采用意大利 SNIA 技术建设了一套 50 kt/a 的生产装置，其它两套装置实现了“五改六”、“五改七”。到 2005 年，中国石化巴陵分公司己内酰胺利用自主开发技术将生产能力扩大到了十四万吨，南京利用荷兰 DSM 公司“HPO 加”技术也实现了十四万吨改造，石家庄拟采用组合技术将生产能力扩大到十六万吨。目前，我国己内酰胺实际生产能力已经达到 23 万吨，国内需求在 70 万吨左右，主要仍需从国外进口。

我国人口众多，需用占世界 7% 的耕地来解决占世界 22% 的人口的“温饱”问题，因此大力发展化学化纤工业，加快发展化纤原料生产成为趋势，1990 年，我国人均纤维分得量为 5.7 kg/人，而国际人均纤维分得量为 7.4 kg/人，到 2000 年我国人均纤维分得量到 6.9 kg/人，仍低于世界人均 8 kg 的水平。

### 1.2.3 己内酰胺的主要生产方法

己内酰胺需在一个六碳环上引入一个氧原子和一个氮原子，这种化学结构使得它在三大合成纤维单体生产中其工艺过程最长，生产技术最为复杂。目前已应用于工业规模的生产方法有：以甲苯为原料的意大利 SNIA 工业生产方法、以苯为原料的日本东丽公司光亚硝化（PNC）生产方法、以苯、苯酚等为原料经环己酮 - 羟胺路线的 NO、HSO、HPO 生产方法以及新开发的氨肟化生产方法，在以上工业生产方法中，环己酮 - 羟胺路线的生产装置能力占世界装置总能力的 91.3%，而以苯或环己烷为原料的生产装置能力约占 73.4%，以苯酚为原料的约占 21.6%，以甲苯为原料的约占 5%。

## 1.3 离子交换树脂在己内酰胺精制中的作用

己内酰胺是合成尼龙 6 纤维和尼龙 6 塑料的单体，HPO 法己内酰胺生产方法<sup>[22]</sup>是一种较为典型的己内酰胺工业生产方法。在 HPO 己内酰胺制备过程中，通过环己酮肟贝克曼重排及氨水中和后制得的粗己内酰胺中因还含有大量的肟的衍生物等有机杂质及微量硫酸铵等盐类，必须经过一系列精制纯化过程。离子交换树脂即被用于除去己内酰胺水溶液中微量的硫酸铵盐，同时通过树脂具有的吸附功能除去己内酰胺水溶液中微量水溶性有机杂质，如微量有机胺盐等，降低己内酰胺水溶液的电导率和消光值，以利于己内酰胺的进一步精制。

## 1.4 本项目的来源、意义

### 1.4.1 项目的来源

中国石化巴陵分公司是目前国内最大的己内酰胺生产商，其己内酰胺生产工艺是采用的荷兰 DSM 公司 HPO（磷酸羟胺肟法）专利技术，该生产技术经多年消化吸收、改造挖潜，装置产能从投产之初的 5 万吨逐步提升到 6 万吨（1998 年），并于 1999 年 6 月完成了 70 kt/a 的扩能技术改造，2000 年装置实际己内酰胺生产量达到了 7 万吨以上。近年来，随着己内酰胺应用领域的不断开拓和发展，其市场需求越来越大，目前，国内己内酰胺自产量不到需求量的三分之一，大量己内酰胺需要从国外进口，而国外己内酰胺受己内酰胺反倾销的影响，进入国内市场增加了难度，这给国内己内酰胺的发展创造了有利条件。中国石化巴陵分公司拥有很强的己内酰胺生产专业技术人才，希望能够依托现有己内酰胺生产装置优势，进行己内酰胺技术革新，迅速增加中国己内酰胺生产能力以适应市场的需要，将己内酰胺做大做强。为此，我们确定了走“产、学、研”发展思路，与国内科研院所联手致力于己内酰胺新工艺的开发，中石化石油科学研究院率先开展了以钛硅分子筛催化环己酮肟肟化技术为主的己内酰胺成套新工艺研究工作。

为了尽快将以钛硅分子筛催化环己酮肟肟化为主的己内酰胺成套新工艺的科技成果转化成为生产力，发挥石科院和中国石化巴陵分公司的各自优势，双方通过协商，成立了钛硅分子筛催化环己酮肟肟化生产己内酰胺新工艺成套技术联合开发小组，并于 1998 年签定了技术合作协议，确定了小试以石科院主、巴陵分公司协助，中试以巴陵分公司为主、石科院参与的研究战略。2000 年 9 月，该项目启动中试实质性的联合攻关研究，2003 年正式启动肟肟化工业化试验装置生产，并同步启动己内酰胺精制工艺开发试验。己内酰胺精制工艺开发包括三段重排（气相重排）、离子交换及 EDI、磁稳定床、预蒸馏、杂质萃取等技术，磁稳定床技术荣获 2005 年度国家科技成果发明一等奖，本项目选择了离子交换作为主要研究内容。

### 1.4.2 研究的目的

利用实验室离子交换树脂交换实验，摸索离子交换分离反应工作条件，并在中试装置上进行进一步验证，指导现有工业装置生产与优化，筛选出适应除新工艺杂质种类的阴阳离子交换树脂，考察不同因素对离子交换反应结果的影响，挑选合适的离子交换树脂，确定最佳工艺参数和工艺流程，为该技术工业化应用与新工艺扩能改造提供依据。

### 1.4.3 研究的意义

离子交换树脂选择除去己内酰胺水溶液中无机杂质和有机杂质是一个很复



杂反应体系，实验室研究很难得到准确的、能够用于工业放大动力学模型。离子交换树脂在己内酰胺精制过程中起到相当重要的作用，己内酰胺水溶液经过离子交换作用后，其所含有的微量无机杂质硫酸铵和消光性有机杂质减少，可以大大改善己内酰胺成品质量。由于环己酮肟化新装置于2003年9月份正式投料开车，新装置开车后环己酮肟的质量下降以及环己酮肟所含杂质种类的变化，对己内酰胺精制又提出了新的要求。通过小试、中试研究，验证实验室结果，寻找最佳离子交换树脂和工艺控制参数，有利于充分认识到工业装置扩能改造放大效应。通过本研究为己内酰胺成套新工艺开发并实现工业化提供依据。

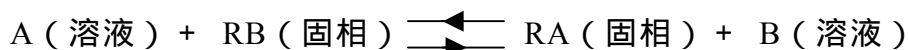
#### 1.4.4 研究的内容

- 1、实验室设计并建立相对连续离子交换小试流程。
- 2、建立中试装置考察连续试验工艺条件。考察温度、停留时间、树脂种类等对己内酰胺水溶液电导和吸附消光性杂质的影响。
- 3、分析现有离子交换反应器运行过程中存在的问题及制订改进措施。
- 4、对己内酰胺新精制 - 离子交换组合技术在扩能改造中的应用评价。

## 第 2 章 离子交换树脂连续交换与吸附试验

离子交换的基本理论主要包括两个方面，一是离子交换反应在一定条件下的反应方向和反应速度，即离子交换热力学，二是离子交换反应的历程和达到平衡的时间，即离子交换动力学。

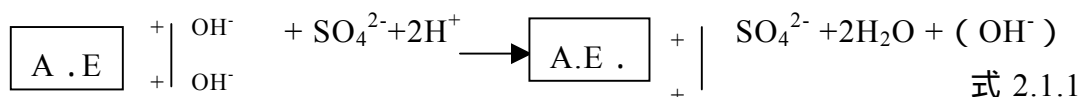
离子交换树脂是具有立体交联结构的高分子电解质，离子交换装置是利用阴阳离子交换树脂对溶液中阴阳离子的吸附作用，而除去溶液中离子的分离过程。离子交换树脂和溶液中的反离子在两相间进行的离子交换反应可表示为下列一般式：



其中 R 为树脂上的固定基团，B 为原树脂上与基团 R 结合的反离子，A 为溶液中的反离子。在交换反应中 A 取代了 B，当反应达到平衡时，A 与 B 在固相与溶液中的组成间有一定的平衡关系，它是使用离子交换法进行分离的依据<sup>[22]</sup>。

己内酰胺水溶液中微量的硫酸铵在离子交换反应器内发生交换反应，离子交换树脂交换过程可简略的表示为式 2.1.1 和式 2.1.2。

在阴离子交换器内发生如下反应：



离子交换的进料是酸性的，即含  $H^+$ ，与  $SO_4^{2-}$  交换的  $OH^-$  一部分被  $H^+$  中和成水，剩下的  $OH^-$  形成略带碱性特点溶液。

阳离子交换塔内发生如下反应：

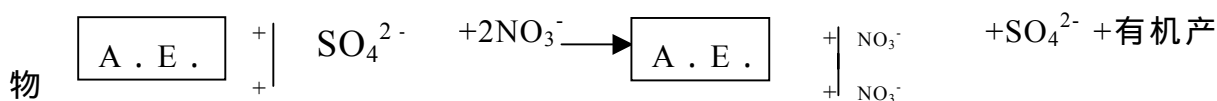


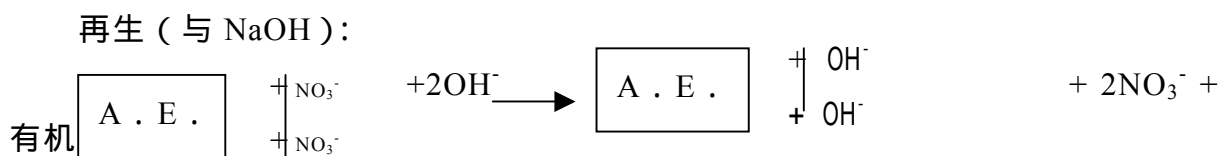
阳离子交换器的进料为碱性，与  $NH_4^+$  交换的  $H^+$  一部分被  $OH^-$  中和，剩下的  $H^+$  形成略带酸性特点溶液。

当离子交换塔达到饱和后，要对其进行再生。

在阴离子交换塔内：

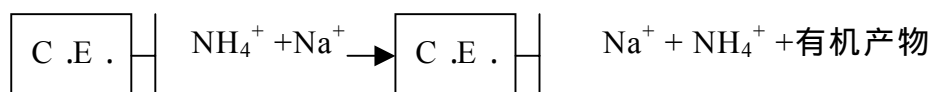
盐形成（与  $HNO_3$ ）：



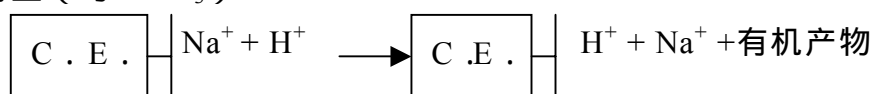


阳离子交换塔内

盐形成 (与 NaOH):



再生 (与 HNO<sub>3</sub>):



吸附有机杂质的树脂体积发生膨胀，在树脂与酸、碱进行离子交换的同时，通过用水、酸、碱的冲洗使树脂发生收缩而将有机杂质从树脂表面和毛细孔中挤出除去，使离子交换树脂重新具有吸附功能。

从式2.1.1/2.1.2中可以看出，含硫酸铵的己内酰胺水溶液在阴离子交换反应体系中，阴离子硫酸根在阴离子交换树脂上进行交换反应；含铵离子的己内酰胺水溶液在阳离子交换反应体系中，铵根离子在阳离子交换树脂上进行交换反应。两个反应是分开进行的，己内酰胺水溶液先与阴离子交换剂进行交换反应，再与阳离子交换剂进行交换反应。间歇交换实验过程所表现的是在一定反应温度、反应压力和停留时间条件下，己内酰胺水溶液中硫酸根离子和铵根离子浓度由最大至最小。从间歇反应转变为连续反应，己内酰胺水溶液连续加入，交换反应产物不断排出，交换后己内酰胺水溶液中硫酸铵浓度经过一定稳定期后会缓慢上升，特别是离子交换树脂随着处理己内酰胺水溶液量的增加、进料流量变化、进料组成、树脂装填量及种类不同，交换后的己内酰胺水溶液中杂质浓度是不一样的。对于己内酰胺水溶液精制过程，要实现连续性试验，就必须考虑交换介质中杂质浓度相对稳定。

为了考察己内酰胺水溶液连续交换条件，特设计了阴 - 阳/阴 - 阳 - 阴两种离子交换柱工艺流程，以考察离子交换树脂在不同工艺条件下对交换反应的影响，以及对己内酰胺水溶液中消光性有机杂质选择吸附关系，筛选出适合工业应用的离子交换树脂，确定最佳工艺参数和工艺流程。

## 2.1 试验原材料及公用工程条件

### 2.1.1 原材料

30 % ( wt ) 己内酰胺水溶液：巴陵分公司己内酰胺装置生产；  
离子交换树脂：707/001×7，南开大学校办工厂生产；  
ASP-1P/C-250，美国生产；  
A26/4200Cl/1200Na，Rohm & Haas 公司生产；  
氢氧化钠：巴陵分公司外购，浓度：40 % ( wt ) ，常温；  
硝酸：巴陵分公司羟胺肟化装置生产，浓度：36 % ( wt ) ，常温；

### 2.1.2 公用工程条件

表 2.1 公用工程条件

项 目	入装置条件		入装置方式
	温度,	压力,MPa(G)	
脱盐水	40(max)	0.6	管线送入
新鲜水	25	0.5	管线送入
低压氮气	常温	0.4	管线送入
低压蒸汽	150	0.4	管线送入

## 2.2 己内酰胺水溶液消光值、碱度及电导的分析方法

在以苯为原料生产己内酰胺的工业过程中，需要历经苯加氢、环己烷氧化、环己醇脱氢、环己酮肟化、己内酰胺重排和中和等主要反应，同时还有大量副反应发生，这些副反应产生的杂质在每一工序通过不同的方法如蒸馏、萃取、洗涤，使各种杂质得到了有效清除。根据研究，己内酰胺水溶液中杂质组成较复杂，对产品影响也不一样，通常用消光值、酸碱度及电导等来表征己内酰胺水溶液质量。

表 2.2 介质一览表

产物化学名	英文名称	分子式	分子量	简写标记
己内酰胺	Caprolactam	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	113.16	己
硫酸铵	Ammonium sulphate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132.07	/

### 2.2.1 己内酰胺水溶液在 290 nm 处消光值的测定<sup>[23]</sup>

#### 2.2.1.1 试剂及仪器

试剂：蒸馏水

仪器：751GW 型分光光度计

#### 2.2.1.2 测定方法和步骤

己内酰胺水溶液在 290 nm 处的消光值采用 DSM 标准方法和步骤进行测定，依据己内酰胺水溶液浓度的不同，测定方法和步骤分别为：

A、己内酰胺：在 300ml 锥形瓶中，称取 50 克的样品，加入 50ml 蒸馏水，摇匀并使样品完全溶解，静置 10 分钟。按 DSM 294-1-E 中 5.1-5.3 节所述进行测定，所测消光值即为结果。

B、己内酰胺水溶液：根据分析方法 DSM 290-E，测定出样品中己内酰胺含量  $b\%(m/m)$ 。

(1) 样品中己内酰胺含量大于 50% 时，在 300ml 的锥形瓶中，称取  $5000/b$  克样品，加入  $(100-m)$ ml 的蒸馏水，摇匀后静置 10 分钟。按分析方法 DSM 294-1-E 中第 5.1 至 5.3 节所述进行测定，所得结果即为样品的消光值。

(2) 当样品中己内酰胺含量小于 50% ( $m/m$ ) 时，按分析方法 DSM 294-1-E 中第 5.1 至 5.3 节所述进行测定，所得结果须经计算才为样品的消光值。

#### 2.2.1.3 分析结果计算

消光值用以下公式：

$$E=E_1 \times 50/b$$

$E_1$  — 所测样品的消光值

$b$  — 样品中己内酰胺的百分含量，( $< 50\% m/m$ )

### 2.2.2 己内酰胺水溶液酸值或碱值的测定<sup>[24]</sup> (参照 DSM 374)

#### 2.2.2.1 测定原理

测定方法采用 DSM374 标准，其原理简述为：以甲基红-亚甲基兰为指示剂，用盐酸或氢氧化钠标准溶液滴定己内酰胺水溶液样品中的游离酸或游离碱。

#### 2.2.2.2 仪器试剂

半自动滴定管，20 ml，最小标度 0.02 ml。

盐酸标准溶液： $C_{(HCl)} = 0.01000 \text{ mol/l}$ 。

氢氧化钠标准溶液： $C_{(NaOH)} = 0.01000 \text{ mol/l}$ 。

甲基红-亚甲基兰指示剂：将 28 ml 0.1 % 的甲基红和 7 ml 0.1 % 亚甲基兰液混合摇匀。

准溶液： $C_{(HCl)} = 0.10000 \text{ mol/L}$

### 2.2.2.3 测定步骤

(1) 在两个 500 ml 锥形瓶中 (A 和 B), 分别加入 160 ml 和 200 ml 中性蒸馏水及 8 滴甲基红-亚甲基兰指示剂, 滴加 0.01000 mol/l 的盐酸使溶液呈红色, 放置 30 分钟, 并不时摇动。

(2) 用 0.01000 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定上述两个瓶中溶液呈浅粉红色。

(3) 在 A 瓶中加入 20 克样品, 准确至 0.1 g, 使之溶解, 如果溶液呈酸性(紫红色), 用氢氧化钠滴定, 如果溶液呈碱性(绿色), 则用盐酸滴定至与 B 瓶的颜色一致, 记下消耗的标液体积 V (ml)。

### 2.2.2.4 计算

$$\text{酸值 (mmol/kg)} = \frac{V_{(\text{HCl})} \times C_{(\text{HCl})}}{a} \times 1000$$

$$\text{碱值 (mmol/kg)} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \times C_{(\text{NaOH})}}{a} \times 1000$$

## 2.2.3 己内酰胺水溶液电导率的测定<sup>[25]</sup>

### 2.2.3.1 方法原理

一定量的样品与一定量的水搅拌, 溶液分层后, 测定水层的电导率。

#### 1 仪器:

- (1) 分液漏斗
- (2) 电导率仪

#### 2 测定步骤:

- (1) 用干燥量筒量取 100 ml 样品, 加至分液漏斗中, 然后加 25 ml 水。
- (2) 充分振荡分液漏斗 1 分钟, 静置, 待分层完全, 将水层转移到一 50 ml 高型烧杯中。
- (3) 用蒸馏水清洗电导率仪的测量电极, 然后将电极放入水层中, 使电极完全垂直地浸入水中。
- (4) 将温度校准电极同时插入水中。
- (5) 将电极周围气泡赶尽。
- (6) 按 DSM110—02 标准 6.4 节所述的步骤操作。

(7) 仪器显示的电导率即为溶液在 20 ℃ 下的电导率。

(8) 电导率单位用  $\mu\text{S}/\text{cm}$  或  $1/\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  表示。

## 2.3 两柱连续性试验

### 2.3.1 试验流程

从巴陵分公司己内酰胺装置取 30 % (wt) 己内酰胺水溶液 2 立方米存放在储料罐 V01 内, 连接离子交换柱, 使其与 V01 保持 1 米以上位差。从 V01 内引 30 % (wt) 己内酰胺水溶液经过热交换器 E01 换热后自上而下流经离子交换柱, 己内酰胺水溶液中微量的无机盐硫酸铵等杂质在 1#/2# 离子交换柱中进行交换与吸附, 己内酰胺水溶液流量由出口阀控制, 交换后的反应液由 2# 柱底部进入收集罐 V02, 然后倒进装置内产物回收储罐 V7404。流程图见附录 B。

### 2.3.2 试验控制参数

己内酰胺水溶液流量: 0 ~ 50 L/h

进料己内酰胺水溶液电导: 25 ~ 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$

进料己内酰胺水溶液消光值: 1.0 ~ 1.5

交换器系统压力: 常压

交换器反应温度: 10 ~ 90

### 2.3.3 试验过程

首先在 1# 柱中装填 1 升阴离子交换树脂, 在 2# 柱中装填 0.5 升阳离子交换, 高径比均为 1.5, 配制浓度为 3.5 ~ 4.0 % (wt) 的硝酸对阳离子交换树脂活化, 配制浓度为 4.0 ~ 4.5 % (wt) 的氢氧化钠对阴离子交换树脂活化, 使用脱盐水建立自 V01 → 1# → 2# → V02 的流程, 清洗阴阳离子交换树脂中残留的无机盐至电导小于 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 活化和清洗期间的废酸碱及水液排至中和池。再从巴陵分公司己内酰胺生产装置取己内酰胺水溶液建立自 V01、1#、2# 到 V02 的流程, 通过出料阀考克控制己内酰胺水溶液流量 0 ~ 50 L/h。从 V01 和 2# 出口分别取样分析己内酰胺水溶液的电导、消光值和酸碱度。

### 2.3.4 结果与讨论

#### 2.3.4.1 温度对交换反应的影响

30% (wt) 己内酰胺水溶液在 1# 至 2# 离子交换柱中进行离子交换过程中, 操作压力基本为常压, 进料温度通过 E01 进行热交换, 温度在 10 到 90 ℃ 调节。由于离子交换树脂为有机合成物电解质, 对温度较敏感, 操作温度过高, 会损坏离子交换树脂, 并在再生期间的某些情况下 (如酸碱作用下), 会导致树脂的迅速分

解；温度过低，己内酰胺水溶液粘度增大，树脂交换能力下降。因此，将离子交换器操作温度一般控制在 43 ~ 48 较为合适。试验情况见表 2.3。

表 2.3 温度对离子交换分离效果的影响

温度	试验现象	结论与讨论
10	物料进出电导、消光值变化不大。	离子交换树脂分离效果差。
45	物料进出电导变化大 ,出料消光值变化大。	树脂交换与吸附好。
90	物料进出电导变化大 ,出料己内酰胺水溶液颜色加深，消光值变化不大。	树脂交换效果好，但树脂吸附性能不好，影响树脂热稳定性能。

试验表明 :试验所选择的离子交换树脂分离最佳温度为 43 ~ 48 ,低于 20 ,树脂交换效果变差，高于 80 ,树脂吸附性能变差，因此，控制交换反应温度对离子交换效果相当重要。

#### 2.3.4.2 停留时间对交换与吸附反应的影响

在连续性试验过程中，通过用进料或出料控制停留时间来考察对交换与吸附反应的影响。

己内酰胺水溶液的交换与吸附反应在交换柱 1#、2#中进行，控制进料温度为 45 ,通过控制出料拷克开度调节己内酰胺水溶液的量在 0 ~ 50L/h,分析出料己内酰胺水溶液电导、消光值。

停留时间与电导率的关系（以 1200Na、4200Cl 树脂为例）见图 2.1。

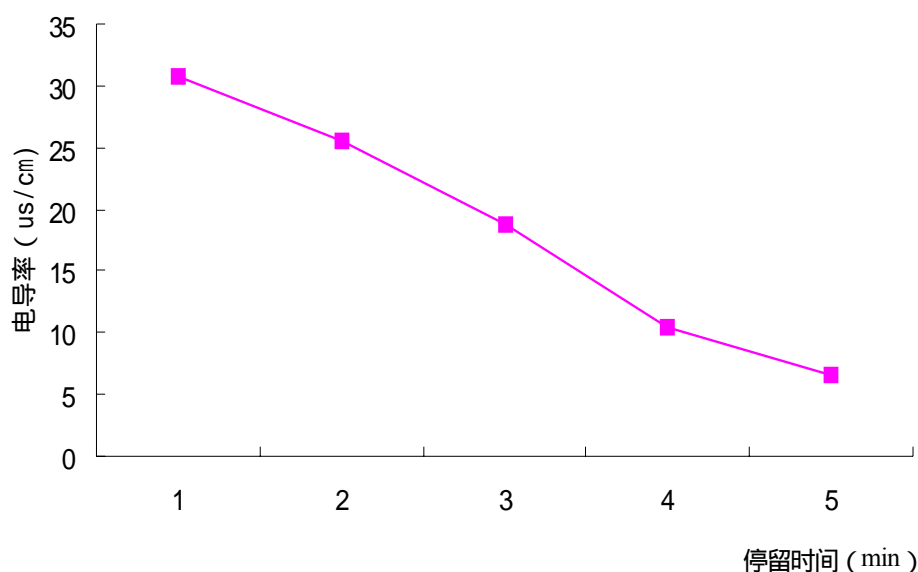


图 2.1 出料中电导率与停留时间的关系

消光值与停留时间关系（以 1200Na、4200Cl 树脂为例）见图 2.2。



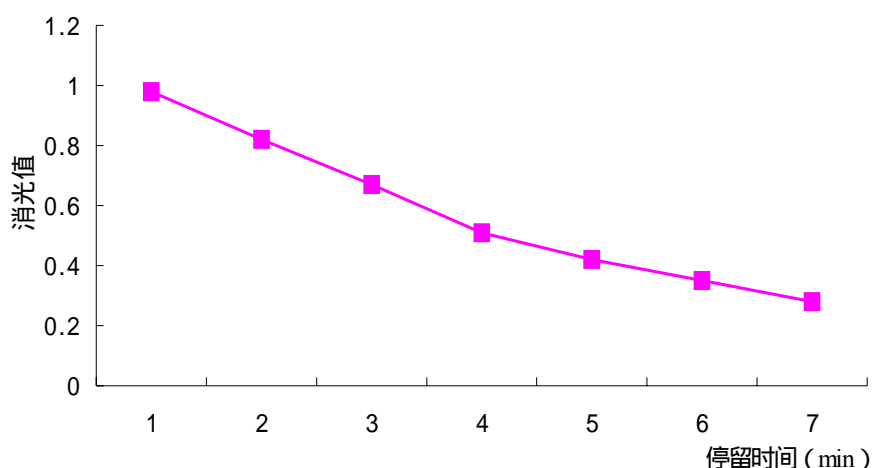


图 2.2 出料中消光值与停留时间关系

试验表明：(1) 随着交换反应停留时间的延长，离子交换树脂交换反应程度愈深，表现出出料溶液内被交换后的离子愈少，电导率降低。在试验条件下，当停留时间达到五分钟后，己内酰胺水溶液电导率可以降低  $5 \text{ us/cm}$  以下。由于受试验条件所限，没有将停留时间无限延长，但可以推断：随着停留时间延长，电导率下降的幅度会越来越小，当离子交换树脂交换容量达到饱和后，交换性能将会下降，出料溶液中电导率将上升。(2) 随着交换反应停留时间的延长，离子交换树脂吸附程度愈深，表现出出料中溶液消光值降低，在试验条件下，当停留时间达到两分钟后，己内酰胺水溶液消光值可以降到 0.8 以下，但随着停留时间足够长，消光值降低的幅度会越来越小，当离子交换树脂吸附达到饱和后，吸附性能将会下降，出料溶液中消光值将上升。离子交换树脂交换与吸附停留时间必须控制在合理的范围内，停留时间长，有利于交换与吸附反应，但影响树脂处理能力，在实际应用中可以通过增加树脂装填量来解决。

#### 2.3.4.3 不同种类离子交换树脂连续性的影响

本试验选用三组树脂作为研究对象，第一组为 707/001 $\times$ 7，第二组为 ASP-1P/C-250，第三组为 4200Cl/1200Na，调节己内酰胺水溶液的流量为  $20 \text{ L/h}$ ，试验共运行 5 小时。测定不同时间段出料溶液消光值和电导率，见图 2.3、图 2.4。

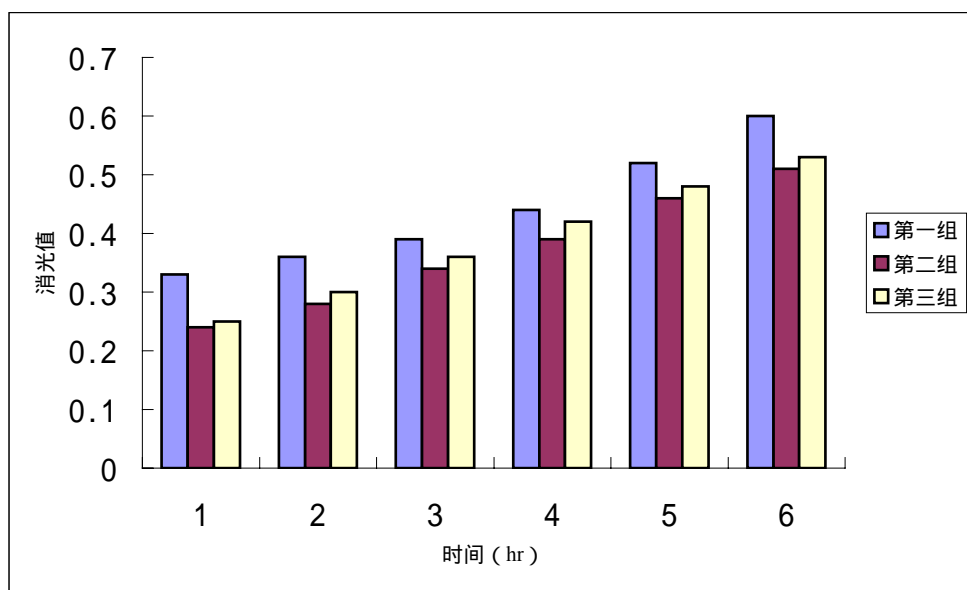


图 2.3 树脂交换液消光值改变量与时间的关系

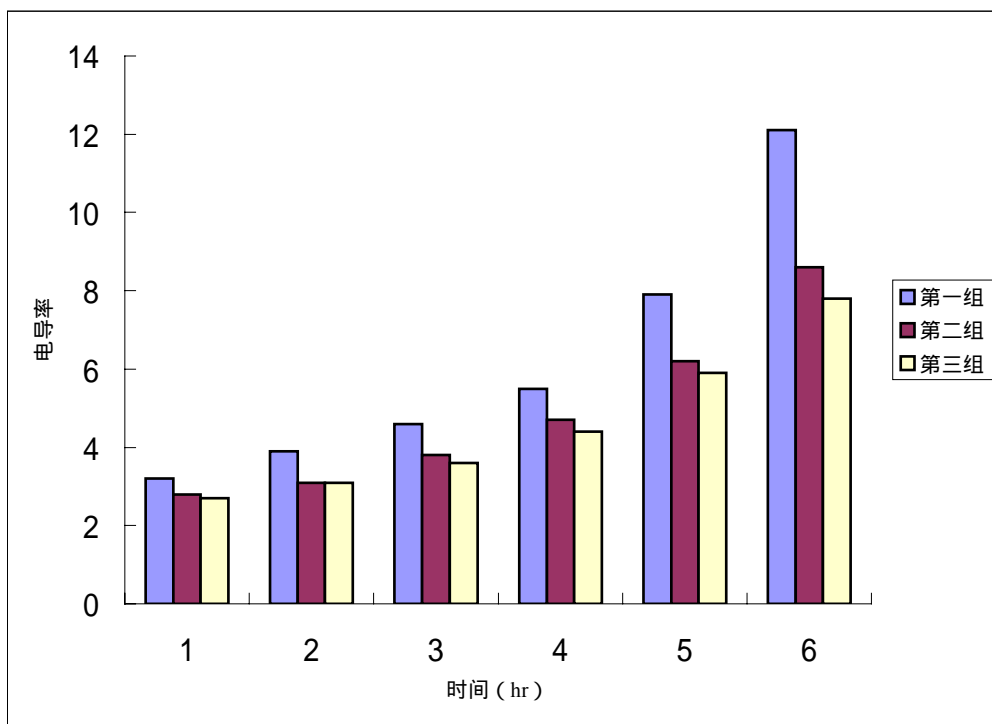


图 2.4 树脂交换液电导率改变量与时间的关系

从试验结果比较来看，在相同浓度的己内酰胺水溶液、相同的停留时间试验条件下，不同树脂组交换与吸附反应后己内酰胺水溶液电导率和消光值存在一定的区别，为工业试验装置树脂选择提供了参考。

#### 2.3.4.4 A26-OH 与 4200-CL 阴离子树脂吸附性能比较

利用该装置单独比较 A26-OH 与 4200-CL 阴离子树脂吸附性能。试验条件为：分次在 1#柱中装填 1 升 A26-OH 与 4200-CL 阴离子交换树脂，高径比均为 1.5，

配制浓度为 4.0 ~ 4.5 % (wt) 的氢氧化钠对阴离子交换树脂活化 , 使用脱盐水建立自 V01 → 1# → V02 的流程 , 清洗阴阳离子交换树脂中残留的无机盐至电导小于 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  , 活化和清洗期间的废酸碱及水液排至中和池。再从巴陵分公司己内酰胺生产装置取己内酰胺水溶液建立自 V01、1# 到 V02 的流程 , 通过出料阀拷克控制己内酰胺水溶液流量 0 ~ 50 L/h。从 V01 和 V02 出口分别于不同时间取样分析己内酰胺水溶液的消光值。

分析树脂交换后溶液消光值 , 见表 2.4、表 2.5。

表 2.4 交换 4000 ml 己内酰胺水溶液溶液后消光值

树脂型号	1 (h)	2 (h)	3 (h)	4 (h)
A26OH 阴离子树脂	0.594	0.601	0.603	0.744
4200CL 阴离子树脂	0.744	0.846	0.849	0.867

表 2.5 交换 8500 ml 己内酰胺水溶液溶液后消光值

树脂型号	1 (h)	2 (h)	3 (h)	4 (h)	5 (h)	6 (h)	7 (h)	8 (h)
A26OH 阴离子树脂	0.72	0.746	0.74	0.75	0.73	0.63	0.973	1.06
4200CL 阴离子树脂	0.93	1.00	0.98	1.00	0.98	1.02	0.93	1.06

注 : 试验用己内酰胺水溶液消光值分别为 0.95 和 1.13 , 当交换床进出口溶液消光值相近时停止实验 , 此时 A26-OH 阴离子交换树脂己内酰胺水溶液量为 7000 ml , 4200CL 阴离子树脂交换己内酰胺水溶液量 4500 ml。

从表 2.4 看出 : 能使出料己内酰胺水溶液消光值保持在 0.8 以内的时间 A26-OH 型是 4200-CL 型的 4 倍以上。

从表 2.5 看出 : 能使出料己水溶液消光值保持在 0.8 以内的时间 A26-OH 型是 4200-CL 型的 6 倍以上。

两组实验均可看出 : A26-OH 型树脂吸附能力远在 4200-CL 型之上。

## 2.4 三柱连续交换试验

### 2.4.1 试验流程

在巴陵分公司己内酰胺装置现场建立三柱连续交换模拟流程 , 与工业离子交换装置流程并联。从工业装置 P-7402 出口引 30% (wt) 己内酰胺水溶液依次流过热交换器 E101、1# 阴离子交换柱、2# 阳离子交换柱、3# 阴离子交换柱。己内酰胺水溶液自上而下流经离子交换柱 , 含微量的无机盐硫酸铵己内酰胺水溶液在交换柱内进行交换与吸附。己内酰胺水溶液流量由入口阀门控制 , 交换后的反应液回原离子交换进料罐 V - 7404 , 流程图见附录 C。1#、2#、3# 离子交换柱直径为 90 mm ,

有效高度为 1000mm，单个交换柱有效容积为 5L，根据需要，进料换热器可利用蒸汽或管道夹套循环水调节进料温度。

在 1#、3#离子交换柱内分别装填 5L 阴离子交换树脂，在 2#离子交换柱装填 5L 阳离子交换树脂。

## 2.4.2 试验工艺参数

己内酰胺水溶液进料量：10 ~ 100 L/h

进料温度：45 ~ 50

进料己内酰胺水溶液电导：25 ~ 30 us/cm

进料己内酰胺水溶液消光值：1.5

交换器系统压力：0.45±0.05 MPa(G)

交换器反应温度：45 ~ 50

离子交换树脂分组；

第 组：阴树脂 707、阳树脂 001×7，南开大学校办工厂生产；

第 组：阴树脂 ASP-1P、阳树脂 C-250，美国生产；

第 组：阴树脂 4200Cl、阳树脂 1200Na，Rohm & Haas 公司生产；

第 组：阴树脂 A-26 - 4200Cl、阳树脂 1200Na，Rohm & Haas 公司生产

## 2.4.3 试验控制

(1) 在工业装置正常生产期间，从工业装置泵 P-7402 出口引己内酰胺水溶液，通过调节加热器蒸汽，保证进交换柱己水液温度为 45，如温度无法保证，可通过调节管道夹套循环水来控制。

(2) 通过控制进料截止阀调节进离子交换柱己内酰胺水溶液的流量，摸索出满足实际生产需要的最佳停留时间。

(3) 通过对不同组离子交换树脂试验，考察树脂对己内酰胺水溶液交换与吸附效果。

## 2.4.4 试验过程

### 2.4.4.1 第 组国产树脂 707/001×7 试验

(1) 在 1#、3#离子交换柱分别装填 5L 707 阴离子交换树脂，在 2#离子交换柱装填 5L 001×7 阳离子交换树脂。

(2) 分别使用浓度为 4.0 ~ 4.5%(wt)的氢氧化钠对 1#、3#阴离子交换柱进行活化，并使用脱盐水清洗阴离子交换树脂中残留的碱至电导小于 1 us/cm，废碱及水液排至中和池。

(3) 使用浓度为 3.5 ~ 4.0%(wt)的硝酸对 2#阳离子交换树脂进行活化，并使用脱盐水清洗树脂中残留的酸至电导小于 1 us/cm，废酸及水液排至中和池。

(4) 建立自 P-7402→E-101→1#→2#→3#→V7404 己内酰胺水溶液流程，控制进料温度在 45℃。

(5) 通过进料截止阀控制己内酰胺水溶液流量分别为 20 L/h、40 L/h、60 L/h、80 L/h，在每组流量下维持四天，每天三次分析检测 3#离子交换柱出口电导率和消光值，取平均值。试验数据见表 2.6。

#### 2.4.4.2 第 II 组美国树脂 ASP-1P/C-250 试验

在 1#、3#离子交换柱分别装填 5 L ASP-1P 阴离子交换树脂，在 2#离子交换柱装填 5 L C-250 阳离子交换树脂，重复 2.4.4.1 ~ 操作，试验数据见表 2.6。

#### 2.4.4.3 第 III 组国产树脂 4200Cl /1200Na 试验

在 1#、3#离子交换柱分别装填 5 L 4200Cl 阴离子交换树脂，在 2#离子交换柱装填 5 L 1200Na 阳离子交换树脂，重复 2.4.4.1 ~ 操作，试验数据见表 2.6。

#### 2.4.4.4 第 IV 组国产树脂 A-26 - 4200Cl/1200Na 试验

在 1#、3#离子交换柱分别装填 2 L A - 26/3 L 4200Cl 阴离子交换树脂，在 2#离子交换柱装填 5 L 1200Na 阳离子交换树脂，重复 2.4.4.1 ~ 操作，试验数据见表 2.6。

表 2.6 己内酰胺水溶液离子交换连续性试验数据

序号	进料温度	进料量 L/h	第 1 组 电导率 us/cm 消光值	第 2 组 电导率 us/cm 消光值	第 3 组 电导率 us/cm 消光值	第 4 组 电导率 us/cm 消光值
1	45	20	3.0	0.41	2.3	0.37
2	45	20	3.0	0.58	2.3	0.39
3	45	20	3.2	0.66	2.9	0.45
4	45	20	3.5	0.83	3.5	0.52
5	45	20	4.1	0.92	3.9	0.65
6	45	40	3.0	0.45	2.6	0.38
7	45	40	3.1	0.61	2.8	0.41
8	45	40	3.2	0.76	3.0	0.48
9	45	40	4.2	0.85	3.7	0.55
10	45	40	5.8	0.99	4.1	0.62
11	45	60	3.2	0.48	2.9	0.41
12	45	60	3.7	0.51	3.4	0.43
13	45	60	4.3	0.67	4.0	0.55
14	45	60	4.8	0.95	4.3	0.68
15	45	60	5.2	1.19	4.9	0.77
16	45	80	4.6	0.58	3.2	0.53
17	45	80	7.1	0.64	3.8	0.57
18	45	80	9.0	0.79	4.4	0.65
19	45	80	11.8	1.05	5.9	0.88
20	45	80	15.2	1.33	7.5	1.04

实验过程中发现，在相同浓度的己内酰胺水溶液、相同的离子交换条件下，不同离子交换树脂组合试验结果是不一样的。

## 2.4.5 结果与讨论

### 2.4.5.1 同一组离子交换树脂交换液电导率和消光值随交换时间的变化

以第二组离子交换树脂 ASP-1P/C-250 为例，控制进料量流量为 40 L/h，考察交换反应后己内酰胺水溶液消光值与电导率的变化，见图 2.5。

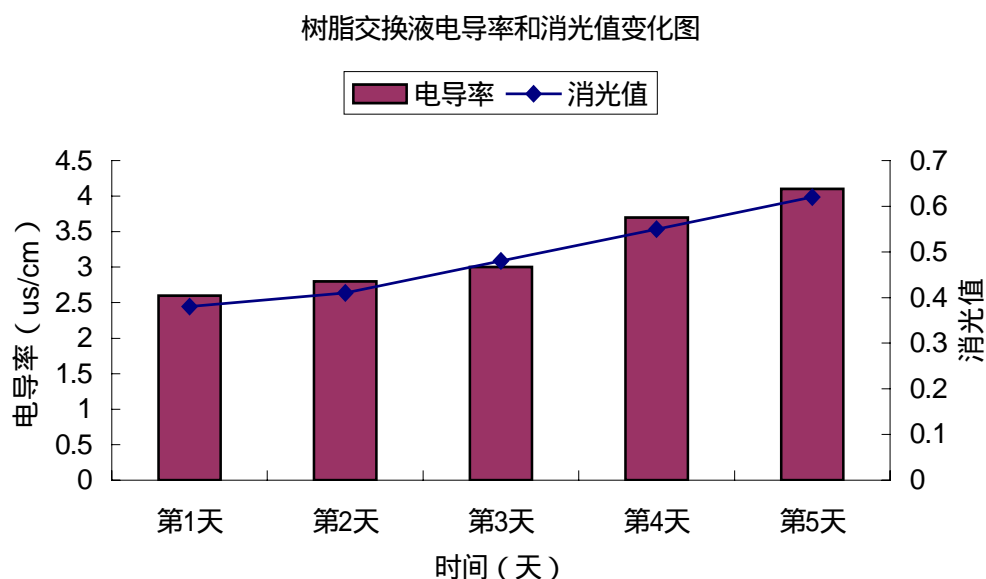


图 2.5 同组离子交换树脂电导率与消光值变化趋势

从 ASP-1P/C-250 树脂(在进料量流量为 40 L/h)交换与吸附后己内酰胺水溶液消光值与电导率的变化来看，随着交换时间的延长，电导率和消光值均呈上升趋势，图中表明第二天树脂交换与吸附效果明显下降，当离子交换树脂交换与吸附效果进一步变差时，说明树脂的交换容量和吸附容量接近饱和，需要对树脂进行再生或更换。

### 2.4.5.2 同一组离子交换树脂交换液电导率和消光值随进料流量的变化

同样以第二组离子交换树脂 ASP-1P/C-250 为例，以每组进料流量下交换反应第二天己内酰胺水溶液消光值与电导率来考察其的变化，见图 2.6。

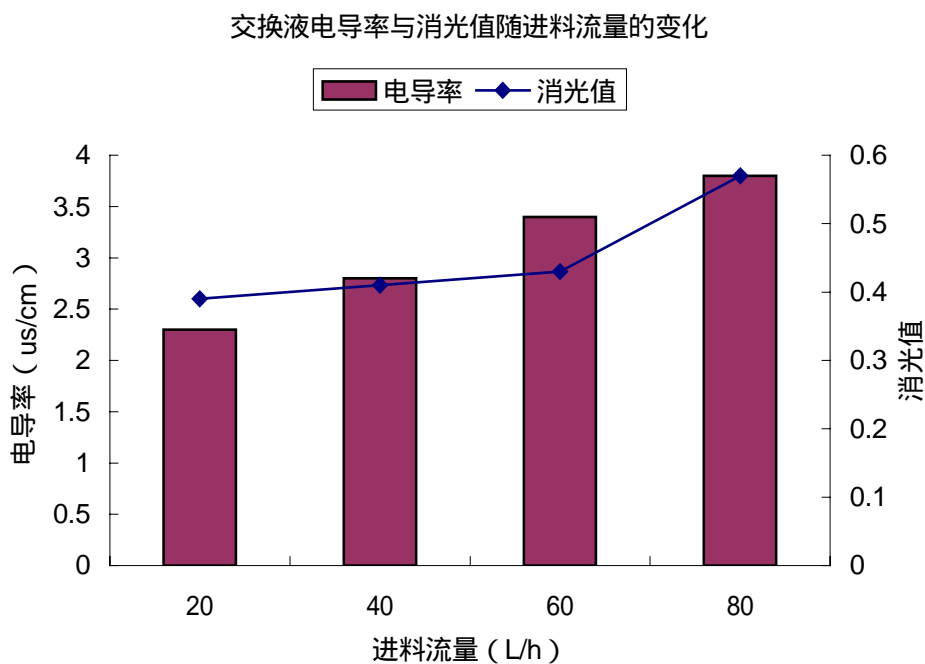


图 2.6 同组树脂电导率和消光值与进料流量变化趋势

从图中可用清楚看出：随着己内酰胺水溶液进料流量的提高，离子交换树脂与交换液接触时间缩短，即停留时间减少，交换与吸附后己内酰胺水溶液消光值与电导率也均呈上升趋势，表明随着进料量的增加，交换与吸附效果变差，说明在实际操作中必须控制一定的进料流量即交换停留时间。从图中可以看出，当进料量小于 60 L/h，树脂吸附与交换效果较好。

#### 2.4.5.3 不同离子交换树脂组合交换性能的比较

在本研究条件下，取进料量 40 L/h 运行数据，四组离交树脂除电导率的变化趋势见图 2.7。

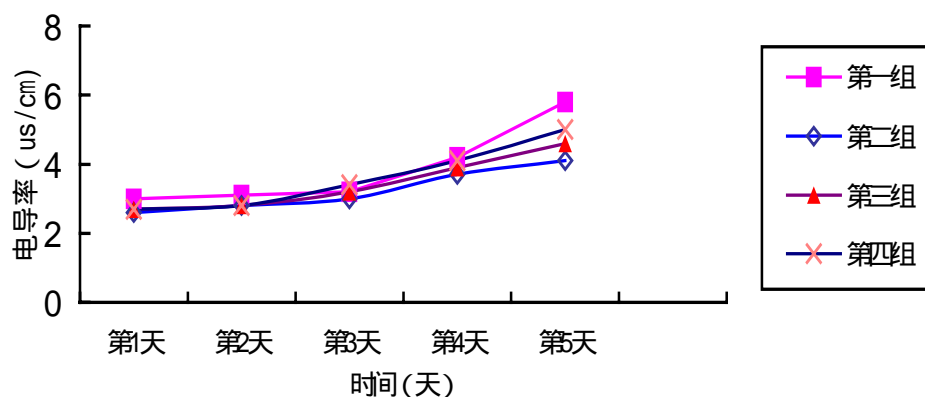


图 2.7 不同树脂组合交换液电导率变化趋势

试验结果表明，在相同浓度的己内酰胺水溶液、相同的交换条件下，不同性能的离子交换树脂所表现出来的交换性能不同，第 组树脂 707/001×7 交换性能较第 、 、 组树脂要差，特别是试验到第三天后，第一组树脂交换液电导率呈快速上涨趋势，其它三树脂交换性能较好。

#### 2.4.5.4 不同离子交换树脂组合吸附性能的比较

取进料量 40 L/h 运行数据，四组离子交换树脂吸附液消光值变化趋势见图 2.8。

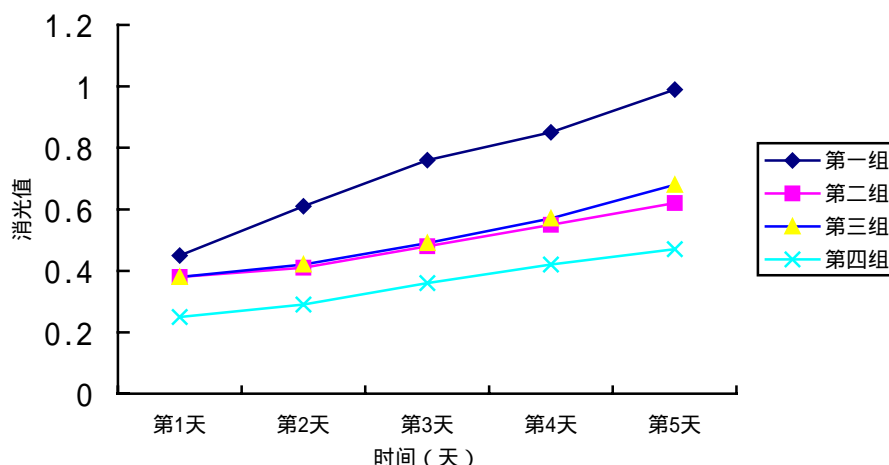


图 2.8 不同树脂组合吸附液消光值变化趋势

从图 2.8 可以看出，在相同浓度己内酰胺水溶液的条件下，不同的离子交换树脂吸附性能有差异，且随着时间延长，吸附性能下降。四组树脂中以第四组表现出较好的吸附性能，而且随时间延长，吸附能力下降较慢，以第一组吸附性能表现较差。

## 2.5 小结

从上述试验结果及讨论，可以得到以下结论：

(1) 适合己内酰胺水溶液离子交换的条件为：交换与吸附反应温度 43 ~ 48 ，停留时间 4 ~ 8 分钟。

(2) 国产树脂 707/001×7 交换与吸附性能较 ASP-1P/C-250、4200Cl/1200Na、A-26 - 4200Cl/1200Na 差，ASP-1P/C-250 与 4200Cl/1200Na、A-26 - 4200Cl/1200Na 交换性能相当。

(3) A-26 - 4200Cl/1200Na 同时具有较好的交换与吸附性能，工业上使用更具优势。

(4) 由于国产树脂 707/001×7 交换与吸附性能不能满足己内酰胺工艺生产需要，且其抗氧化性能较差，不能用于己内酰胺水溶液精制。



### 第 3 章 50kt/a 己内酰胺水溶液三塔串联工业装置

50kt/a 己内酰胺水溶液离子交换装置采用两组三塔串联形式，一组投用期间，另一组再生备用，树脂交换流程见图 3.1。

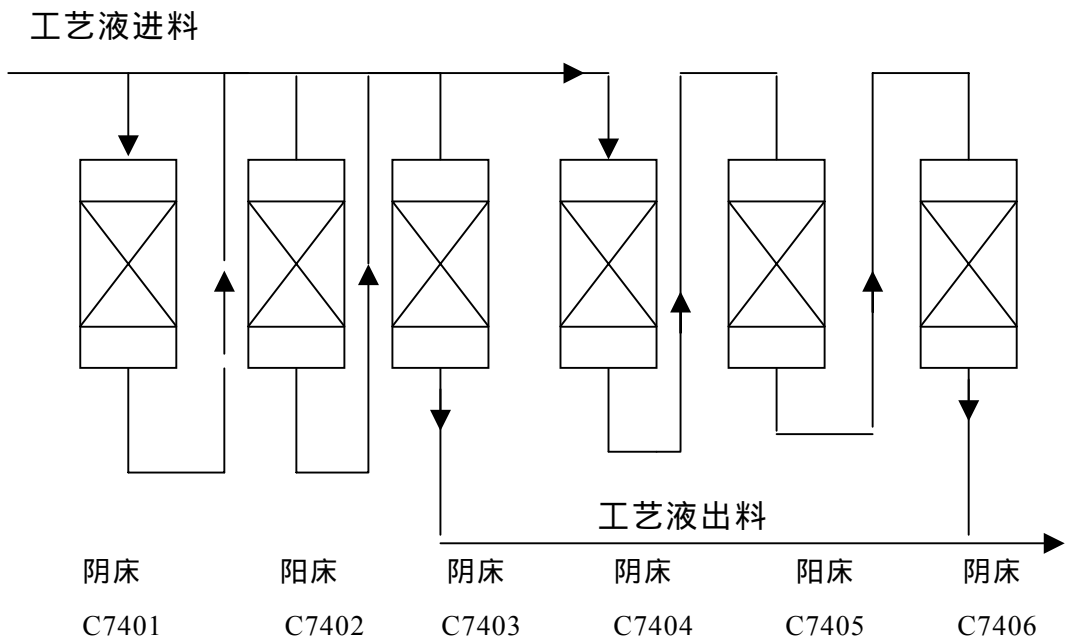


图 3.1 离子交换工艺流程

首先在 C-7401/ C-7403/ C-7404/ C-7406 中各装填 5 立方阴离子交换树脂，在 C-7402/ C-7405 中各装填 5 立方阳离子，交换树脂高径比均为 1.5，分别依次配制浓度为 3.5 ~ 4.0% (wt) 的硝酸对阳离子交换树脂活化，然后再分别依次配制浓度为 4.0 ~ 4.5 % (wt) 的氢氧化钠对阴离子交换树脂活化。

树脂再生流程见图 3.2。

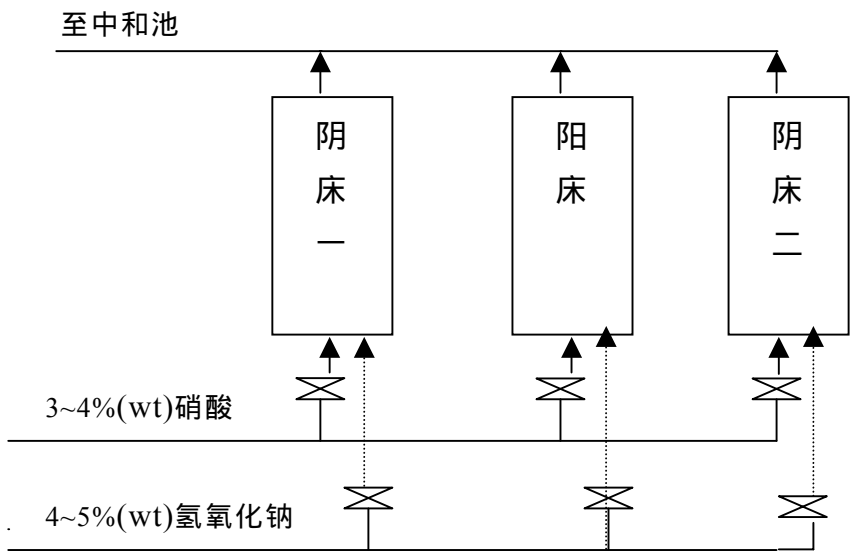


图 3.2 离子交换树脂再生工艺流程图

当运行树脂达到饱和切出后，首先将塔内己内酰胺水溶液用脱盐水顶出，然后对树脂进行破碎，待板结的树脂完全破碎后，紧接着对阴床一和阳床分别用 3~4%(wt)硝酸和 4~5%(wt)氢氧化钠处理形成盐类，水洗合格后再对阳床用 3~4%(wt)硝酸进行再生，同时对阴床二用 4~5%(wt)氢氧化钠处理形成盐类，水洗合格后，再对阴床一、阴床二分别用 4~5%(wt)氢氧化钠和 3~4%(wt)硝酸进行再生，最后水洗合格及完成树脂再生过程。

### 3.1 工业装置原材料及公用工程条件

#### 3.1.1 原材料

同 2.1.1。

#### 3.1.2 公用工程条件

同 2.1.2。

### 3.2 交换产物的分析方法

同 2.2。

### 3.3 工作流程

含微量硫酸铵盐的己内酰胺的水溶液，依次流经阴—阳—阴离子交换塔（见图 3.1），己水溶液从塔顶进入，塔底流出。在离子交换器内，己内酰胺的水溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^{+}$  与树脂发生离子交换而被除去。由于阳离子交换树脂的交换容量（处理能力）是阴离子交换树脂的两倍，因此，在工艺过程中设计了两个阴离子交换器和一个阳离子交换器，并设置了两套离子交换系统，可以切换，以实现生产的连续性。当一套离子交换树脂处理能力下降不能满足生产需求后（见表 3.1），启用另一套离子交换塔运行，同时将该套交换塔切出进行树脂再生。

表 3.1 离子交换前后主要物性指标变化情况

树脂状况	消光值 290nm	酸碱度 meq/kg	电导率 us/cm
离子交换前	$\leq 1.5$	$\leq 5$	$\leq 30$
离子交换后	$\leq 0.8$	$\leq 0.5$	$\leq 5$

### 3.4 工艺控制参数

己内酰胺水溶液进料量：40 ~ 60  $\text{m}^3/\text{h}$

进料己水电导：25 ~ 30 us/cm

进料己水消光值：1.5

交换器系统压力：0.45±0.05 MPa(G)

交换器反应温度：45 ~ 50

### 3.5 控制方法

(1) 根据三柱连续试验结果,在工业装置正常生产期间,在 C-7401/ C-7403/ C-7404/ C-7406 中各装填 5 立方 ASP-1P 阴离子交换树脂,在 C-7402/ C-7405 中各装填 5 立方 C-250 阳离子,用酸碱对树脂进行活化再生。通过泵 P-7402 将己内酰胺水溶液送入其中一套离子交换塔,通过调节换热器水量,保证进交换柱己水液温度为 45 。当一套离子交换树脂处理能力下降到不能满足生产需求后,启用另一套离子交换塔运行,同时将该套交换塔切出进行树脂再生。

(2) 当上述树脂运行一段时间后,由树脂频繁再生,在酸碱及己内酰胺水溶液等介质溶释下,树脂容易破碎,其交换与吸附性能逐渐下降而不能满足生产要求,最终进行整体更换。

(3) 按步骤(1),将原 ASP-1P 阴离子交换树脂改为 4200Cl<sup>-</sup>,将原 C-250 阳离子交换树脂改为 1200Na 阳离子交换树脂,投入正常生产。

(4) 按步骤(3),将原 4200Cl<sup>-</sup> 阴离子交换树脂改为 A-26 - 4200Cl<sup>-</sup> (2 : 3 体积比),阳离子交换树脂仍使用 1200Na 阳离子交换树脂,投入正常生产。

(5) 比较不同树脂使用性能。

### 3.6 讨论与分析

#### 3.6.1 离子交换树脂使用过程中存在的问题

己内酰胺精制离子交换工序担负着除去己内酰胺水溶液中少量的盐类及部分有机杂质的任务,它是通过阴阳离子交换树脂与水溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  进行离子交换达到去除  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的目的,在水溶液通过离子交换塔进行离子交换的同时,少量的水溶性有机杂质被树脂吸附。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的交换效果主要通过测定水溶液的电导率来衡量,而有机杂质被树脂吸附程度则通过分析出离子交换己内酰胺水溶液的消光值来表征。

在实际生产中,离子交换器出料液中电导率、酸碱度和消光值不一定同时出现超标,有时电导率往往仍很低,但由于吸附性能下降使消光值、酸碱度出现超标,为保证己内酰胺产品质量,离子交换器出料液中的电导率、酸碱度和消光值都必须严格控制,即要考虑树脂交换容量和吸附容量匹配的问题,这也是离子交换树脂的切换的依据。

### 3.6.1.1 离子交换树脂运行周期较短，树脂再生频繁。

生产工艺条件的变化是决定离子交换树脂运行周期长短的关键因素，在生产正常稳定情况下，单套离子交换树脂运行周期一般在一周左右，而随着生产负荷提高或生产出现波动时，离交树脂的交换容量将快速达到饱和，这时离子交换树脂运行周期会缩短到四天左右，甚至另一套再生树脂尚未完成备用，在运离子交换树脂已不能满足生产要求。

尤其是 2003 年巴陵分公司氨肟化装置投产后，由于氨肟化制环己酮肟反应杂质组分与 HPO 法的不一样，环己酮肟质量下降，影响了重排反应，造成重排产物杂质增加，导致离子交换运行周期缩短，对比情况见表 3.2、表 3.3。

表 3.2 正常与工艺波动时离子交换树脂运行周期对比

状态	工艺波动时			正常生产时
项目	C7305 泛塔严重	进料电导过高	中和酸度低	/
天/运行周期	3	3	3	7
切换原因	离交后消光值超	离交后电导高	离交后碱度高	/

表 3.3 氨肟化单独运行时离子交换树脂运行周期与 HPO 工艺的对比

项 目	HPO 工艺运行	氨肟化单独运行
天/运行周期	7	2
切换原因	离子交换后消光值超	离子交换后消光值超

### 3.6.1.2 离子交换树脂利用率低

由于本工艺采用固定床离子交换设备，固定床中有效的交换传质区只占整个床高的一部分，饱和区与未作用区中的树脂都未起到作用，树脂利用率低，同时也导致再生剂与洗涤液用量较大；而且，由于固定床离子交换器使用逆流再生，离子交换树脂的密度与水很接近，当溶液向上流动时很易使树脂上浮形成流化状态，不能保证交换与再生实现完全逆流。正常情况下，树脂的再生程度只能达到原来的 60-80%，但有时也会在 60%以下，主要表现为，树脂的工作交换容量严重下降，不能满足生产负荷。同时再生过程中正洗所需时间延长，再生剂消耗增大，导致装置运行不稳定，同时使己内酰胺生产成本增加。

### 3.6.1.3 离子交换树脂树脂铁污染<sup>[26]</sup> 严重

阳树脂的铁污染主要来自重排原料烟酸中，烟酸中正常含铁离子在 50 ~ 150 ppm，经中和反应后，大部分从硫铵母液中带走，但仍有一定量残留在己内酰胺水溶液中；阴树脂铁污染主要来自再生液，一般来说，烧碱中含有 0.01 ~ 0.03 %

的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  , 另外在储存或输送过程中与铁制容器接触也可能带入铁。

铁离子对树脂的污染主要有三种情况

A : 铁离子以胶态悬浮体污染阳离子树脂。

B : 铁以二价离子的形式交换到树脂上 , 随后被氧化成三价铁离子 , 从而在树脂颗粒上形成不溶于水的铁的氢氧化物<sup>[27]</sup>。

C : 可能交换到树脂上的二价铁离子在树脂的交换基团上直接转化成三价铁离子 , 但在再生过程中不能完全除去而残留在树脂中。

如果发生 A 污染 , 可用反冲洗的方法将树脂层中累积的胶态悬浮体除去 , 如果发生了 A 和/或 B 污染导致整个树脂层都发生了铁离子的累积 , 可用亚硫酸钠或亚硫酸氢钠处理树脂 , 这样可将三价铁离子变为更易溶解的二价铁离子 , 而后者对树脂的亲合力小于前者。

水中的铁离子可能和有机物形成复杂的络合物 , 带有负电荷 , 可通过阳离子交换树脂影响后面的阴树脂。通过灼烧树脂<sup>[28]</sup>可判断铁离子污染的程度。

前苏联的学者曾经对有机物污染阳离子交换树脂进行了研究。研究认为 , 水中的溶解性有机物主要是依靠范德华力吸附在阳离子交换树脂上。此时所吸附的基本上是酸性基团的有机物 , 而这些有机物在水中的溶解性有机物中占主要成分。Harries<sup>[29]</sup>曾经对凝结水处理系统混床中的阳离子交换树脂受到有机物污染的情况进行了研究 , 发现阳离子交换树脂交换能力的下降与阴离子交换树脂在运行中所释放出来的低分子量聚合物有关。

#### 3.6.1.4 离子交换树脂性价比

在工业生产中 , 在满足工艺生产需要前提下 , 尽量降低原辅材料采购费用 , 可以有效地降低生产成本。对于适用于己内酰胺精制的离子交换树脂而言 , 选用不同厂家、不同牌号的离子交换树脂 , 其价格相差较大 , 特别是进口和国产树脂价格相差尤为悬殊。一套与七万吨己内酰胺精制相配套的离子交换器 , 采用国产离子交换树脂的总费用约为 22 万元左右 , 而采用相同数量的进口树脂的总费用在 45 万元左右。不过 , 选用国外技术国内生产的树脂 ( 如 Rohm&Haas 上海公司的 4200/402Cl 阴离子交换树脂和 1200Na/H 阳离子交换树脂 ) , 其性能既可达到进口树脂水平 , 而价格又接近于国产树脂的价格 , 具有较大的优越性。

#### 3.6.1.5 树脂再生时间较长 , 操作过程较复杂 , 再生费用较高

根据统计 , 一套离子交换树脂每再生一次需要历时 27 小时 , 共有 15 个步骤 , 使用工艺水 600 吨、硝酸 15 吨、烧碱 10 吨 , 同时产生工业污水 700 吨 , 并造成部分己内酰胺流失。按照每次树脂再生 2 ~ 3 万元费用计算 , 一年树脂再生 60 ~ 70 次的直接总费用将到达 150 ~ 200 万元 , 仅此一项己内酰胺生产成本每吨增加 20 元左右。

## 3.6.2 树脂应用理化性能分析

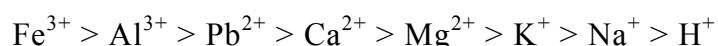
### 3.6.2.1 树脂的离子交换容量

离子交换树脂进行离子交换反应的性能,表现在它的“离子交换容量”,其包含三个不同的概念,即总交换容量(或理论交换容量)、再生交换容量和工作交换容量,工作交换容量小于总交换容量。工作交换容量与树脂结构和溶液组成、温度、流速、流出液组成以及再生条件等操作因素有关。离子交换树脂在交换容量达到饱和或者树脂吸附能力饱和后,必须对树脂进行再生,从上一次再生完毕投用到下一次再生切出离子交换树脂所经历的时间称为离子交换树脂运行周期。己内酰胺精制工艺中选用的树脂必须要优先考虑其交换容量,具有高总交换容量、高再生交换容量和高工作交换容量的离子交换树脂可以有效地提高离子交换器的处理能力。己内酰胺生产设计选用阴离子交换树脂的理论交换容量(或总交换容量)为 1200meq/L 左右,阳离子交换树脂的理论交换容量为 2000meq/L 左右。生产中先后使用的阴阳树脂 ASP-1P/C-250、4200Cl/1200Na 其交换容量均能达到设计要求。

在己内酰胺精制离子交换工序中,离子交换器出料液中电导率往往仍很低,由于己内酰胺水溶液中有有机杂质含量高,使得己内酰胺水溶液的消光值、碱度或挥发性碱等其他关键指标出现超标,不能满足生产要求,而此时工作交换容量可能远未达到设计要求,但不得不提前对离子交换树脂进行切换和再生,从而大大降低了离子交换树脂的利用率。

### 3.6.2.2 离子交换树脂的选择性<sup>[30]</sup>

离子交换树脂的选择性是对不同反离子亲和力强弱的反映,其与树脂本身所带的功能基、骨架结构和交联度有关,也与溶液中离子浓度、价数有关<sup>[28] [29]</sup>,表现为与树脂亲和力强的离子其选择性高。树脂的交联度也是影响树脂选择性的的重要因素,交联度越大,对树脂的选择性就越大。各种离子受树脂交换吸附作用的强弱程度有一般的规律,但不同的树脂可能略有差异。高价离子通常被优先吸附,而低价离子的吸附较弱。在同价的同类离子中,直径较大的离子的被吸附较强。一些阳离子被吸附在阳离子树脂上的顺序如下:



强碱性阴离子树脂对无机酸根的吸附的一般顺序为:



对于己内酰胺水溶液中的硫酸铵盐,进口阴离子交换树脂 ASP-1P、Amberlite-4200Cl/402Cl 和国产 707/717/711/204×4/201×7 对  $\text{SO}_4^{2-}$  均有较好的交换选择性,而进口阳离子交换树脂 C-250、Amberjet-1200Na 和国产 732/735/001×7 对  $\text{NH}_4^{+}$  有较好的交换选择性。

### 3.6.2.3 离子交换树脂的稳定性

离子交换树脂的稳定性包括物理稳定性和化学稳定性，树脂的稳定性在应用中是非常重要的。在物理稳定性中最重要的是树脂的机械稳定性，其次是，在有机化工中对有机溶剂的稳定性，化学稳定性是指树脂对酸、碱、氧化物和还原剂的稳定性。由于离子交换树脂在使用中要经历交换、再生周期操作，使树脂球体不断受到反复的膨胀 - 收缩作用，树脂间和树脂与器壁间不断摩擦碰撞及流体的压力作用，会使树脂粉碎；而且再生剂对树脂的影响，特别是本工艺所采用的再生剂硝酸是强氧化剂，对离子交换树脂的机械强度、热稳定性与抗化学氧化剂和各种溶剂的能力要求很高。所以在选用适合于本工艺离子交换树脂时，要选用交联度大、机械强度高、抗热稳定性与化学氧化剂强的强酸、强碱性阴阳离子交换树脂。整体来说，阳离子交换树脂稳定性较阴离子交换树脂高，而其他性能相近的进口离子交换树脂比国产离子交换树脂稳定性要好。ASP-1P、Amberlite-4200Cl/402Cl 和 C-250、Amberjet-1200Na 有较强的机械强度、热稳定性与抗硝酸氧化能力。正因如此，离子交换树脂的稳定性往往成为选用离子交换树脂的重要参考依据。

### 3.6.2.4 离子交换树脂的物理结构

离子交换树脂常分为凝胶型和大孔型两类。凝胶型树脂的高分子骨架，在干燥的情况下内部没有毛细孔，它在吸水时润胀，在大分子链节间形成很微细的孔隙，通常称为显微孔(micro-pore)。湿润树脂的平均孔径为  $2 \sim 4\text{nm}$  ( $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}\text{mm}$ )，这类树脂较适合用于吸附无机离子，它们的直径较小，一般为  $0.3 \sim 0.6\text{nm}$ 。大孔型树脂是在聚合反应时加入致孔剂，形成多孔海绵状构造的骨架，内部有大量永久性的微孔，再导入交换基团制成。它并存有微细孔和大网孔(macro-pore)，润湿树脂的孔径达  $100 \sim 500\text{nm}$ ，其大小和数量都可以在制造时控制。孔道的表面积可以增大到超过  $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。这不仅为离子交换提供了良好的接触条件，缩短了离子扩散的路程，还增加了许多链节活性中心，通过分子间的范德华引力(van de Waal's force)产生分子吸附作用，能够象活性炭那样吸附各种非离子性物质，扩大它的功能。

大孔树脂内部的孔隙又多又大，表面积很大，活性中心多，离子扩散速度快，离子交换速度也快很多，约比凝胶型树脂快约十倍。使用时的作用快、效率高，所需处理时间缩短。大孔树脂还有多种优点：耐溶胀，不易碎裂，耐氧化，耐磨损，耐热及耐温度变化，以及对有机大分子物质较易吸附和交换，因而抗污染力强，并较容易再生。

离子交换树脂用于分离时，主要是利用它的离子交换性能。与一般非离子型吸附剂一样，离子交换树脂（特别是大孔型树脂）也具有吸附性能。马丁诺那

( Martinola ) 等人<sup>[33]</sup>认为树脂的吸附效果依赖于树脂的孔径、孔度和表面积。在本工艺中，利用离子交换树脂的物理吸附作用除去己内酰胺水溶液中有有机杂质是相当重要的。

#### 3.6.2.5 离子交换树脂的粒径大小与离子的性质

离子交换树脂通常制成珠状的小颗粒，它的尺寸也很重要。树脂颗粒较细者，反应速度较大，但细颗粒对液体通过的阻力较大，需要较高的工作压力；树脂颗粒的大小应选择适当。如果树脂粒径在 0.2mm(约为 70 目)以下，会明显增大流体通过的阻力，降低流量和生产能力。

离子交换树脂的粒径大小影响离子在树脂颗粒内的扩散速率，而离子的性质，特别是其尺寸以及所带电荷量对扩散系数有很大影响。离子交换树脂颗粒半径小，内扩散途径短，内扩散快；分子量大的离子扩散系数小，交联度大的树脂，结构紧密，扩散系数小，内扩散慢。

树脂粒度与交换过程的水力学行为和离子交换动力学有紧密的联系，粒度愈小，水流阻力愈大，流速降低，但离子交换速度加快，这是由于离子在粒子内扩散控制作用降低的结果。

#### 3.6.3 树脂使用问题的工业应用分析

离子交换树脂从正常投用→切出→再生→备用→投用为一个完整的循环，在己内酰胺精制工序中，离子交换再生大致可分为切换顶料、反冲洗、盐形成、水洗、再生、水洗、盐形成、水洗、再生、水洗、盐形成、水洗、再生、水洗备用等多个过程，再生过程中的每一步都可能对再生的效果产生直接的影响。

##### 3.6.3.1 树脂的再生

离子交换树脂在使用过程中，待处理溶液中所含的有机物和无机物胶体会污染树脂，使树脂的交换基团被覆盖，孔道被堵塞，特别是经过酸、碱多次再生后，树脂由于污染、降解、破损及反冲洗流失等原因，其交换能力降低，导致运行周期缩短。为了保持离子交换树脂的交换能力，一方面可以用提高再生水平的方法，另一方面可以及时补充或更换树脂。树脂对某种离子的选择性系数越高，对树脂的交换过程越有利。但从再生树脂的角度，选择性系数越大，再生越困难。因此，在再生树脂时采用改变再生溶液中离子浓度或改变 pH 值的方法以降低选择性系数，使树脂再生完全。由于离子交换树脂以盐的形式供货，在使用前，阳离子树脂必须用硝酸活化，用  $H^+$  取代金属离子，而阴树脂则用烧碱活化，用  $OH^-$  取代酸根离子。当离子交换树脂运行一段时间后，离子交换树脂上离子超过饱和时，也需要对离子交换树脂进行再生，使树脂的交换能力得以恢复。再生是交换的逆过程，其目的是使离子交换树脂还原到交换反应前的状态，再生过程的平衡和传质动力



学原理与交换过程相同，再生操作的效果决定树脂的工作交换容量。正常情况下树脂的再生程度只能恢复到原来的 60-80%左右，相对而言，树脂再生程度高，工作交换容量高。对于一定的树脂，再生程度与树脂破碎程度、再生剂浓度、用量、温度、流动方式与接触时间等操作条件有关。

### 3.6.3.2 树脂破碎程度对再生效果的影响

离子交换树脂在再生前必须进行树脂破碎，以反冲洗的方式进行，破碎主要是为了将树脂分离，防止形成短路通道和清除细小的树脂颗粒以避免树脂层的压降过大。床层分离要保证足够的反冲洗水，使树脂床层分离破碎成碎粒，但又不能让树脂颗粒随着反冲洗水排出来；在反冲洗过程中，离子交换树脂层应得到充分分离和混合。在保证反冲洗水量的同时还必须对反冲洗的时间进行控制，对现有工业装置交换塔，一般反冲时间为 4 小时/个离子交换塔。

在实际运行中，经常存在反冲洗不充分而使再生效果受到影响，大大缩短树脂运行周期。表 3.4 显示了树脂破碎程度对再生效果的影响。

表 3.4 树脂破碎程度对再生效果的影响

树脂破碎程度	破碎充分	破碎不够
再生程度	充分	不够
运行周期（天）	7	5

### 3.6.3.3 再生过程中水洗程度对再生效果的影响

再生过程中，水洗是为了将盐形成、再生等步骤中带入阴阳离子交换塔内的盐类洗去，因为盐类的存在直接干扰树脂再生，甚至可能使树脂吸附部分盐类。同时，在盐形成阶段进入阴阳离子交换塔的硝酸、氢氧化钠由于洗涤不充分而残留在塔内，与再生阶段进入的氢氧化钠、硝酸发生反应，不能保证再生剂应有的浓度，更会出现塔内温度局部过高，使部分树脂失活，损耗树脂，降低再生质量。

在己内酰胺装置开车十多年的历程中，由于生产负荷的提升，离子交换树脂很容易达到饱和，运行周期缩短至 4 天，在优化再生工艺的进程中每次都对水洗过程和水洗流量进行了调整，并取得了一定效果。表 3.5 为各阶段水洗过程调整状况。

表 3.5 水洗调整状况比较

时间段	生产负荷	调整前	整后	结果
1995 年	95%	10M <sup>3</sup> 树脂	15M <sup>3</sup> 树脂	好转
1997 年	105%	两塔同时进行	单塔	好转
1999 年	120%	时间 2 小时	延长为 3 小时	好转
2001 年	130%	时间 3 小时	缩短至 2 小时	影响不大

#### 3.6.3.4 盐形成过程对再生的影响

在整个再生过程中，盐形成是再生过程的准备阶段，在此过程中，与树脂交换的铵、硫酸根等离子与氢氧化钠、硝酸结合生成有机钠盐和有机硝酸盐，以利于再生阶段与氢离子、氢氧根离子结合完成整个树脂的再生，因此盐形成不充分，即与树脂结合的铵、硫酸根等离子与氢氧化钠、硝酸中的钠离子、硝酸根离子交换不充分，则会出现无论再生过程控制再好，也不能保证整个树脂的再生效果，同时也导致再生剂的消耗增加。

#### 3.6.3.5 再生过程

再生过程是整个树脂再生最关键的一步，它实现了与树脂结合的杂质离子与再生剂含有的氢离子、氢氧根离子的交换。再生过程控制的好坏同样会影响树脂再生的效果，也影响到再生剂的消耗。

另外，在盐形成和再生阶段，氢氧化钠和硝酸的配比也是一个很重要的影响因素。如果配比不当，则会出现阴树脂再生完全，但阳树脂不完全，或者是阳树脂再生完全，但阴树脂不彻底的现象，最终导致整套树脂再生不完全，从而使得离子交换塔提前切换，消耗增加。在己内酰胺装置上时常有此类现象发生。

#### 3.6.3.6 树脂再生时的流动方式

再生时的流动方式对再生效果、再生液消耗量有较大影响。本工艺采用的逆流再生方式，其再生液的流动方向与原溶液相反。逆流再生与并流再生、混合式流动再生方式相比，具有树脂再生程度高，再生液耗量少、再生后树脂的工作交换容量高等特点，但由于再生液逆向流动易使树脂流化反混，对设备与操作要求较高，再生过程比较复杂。由于逆流再生工艺具有明显优点，因此在己内酰胺精制中大多采用逆流再生，只是在树脂再生效果不是很好的 96~98 年间对再生工艺进行改进时尝试过并流再生技术，但效果不好。

#### 3.6.3.7 再生剂的用量

用于树脂再生的再生剂用量通常用实际用量与理论用量（需再生的反离子当量数）之比表示，即再生水平。如果再生水平不高，传质推动力小，再生不充分，树脂的运行时间缩短；相反，如果再生水平高，传质推动力大，但会增加再生剂的消耗量。本工艺所选用的再生剂为硝酸和烧碱，通常硝酸浓度范围控制在 4.5~5.5% (wt)，氢氧化钠浓度范围控制在 3.5~4.5% (wt)。硝酸浓度过高，会由于氧化而缩短离子交换树脂的寿命，且过高的硝酸浓度和过高的温度以及硝酸根状态存在下的阴树脂，可能还会导致吸附在阴树脂的有机物与硝酸发生不可控制的激烈反应；烧碱浓度过高，树脂寿命也会缩短。

再生过程中，为保证树脂再生充分，在控制再生剂浓度的同时，必须对再生

时间也进行控制，再生时间过长，虽然保证再生效果，但再生剂消耗增加；再生时间短则不能保证再生效果，树脂运行周期缩短，影响生产。

实际再生过程中，盐形成和再生阶段控制时间均为 3 小时，表 3.6 为再生剂用量对再生效果影响

表 3.6 再生剂用量效果比较

再生剂用量	酸多碱少	酸少碱多	酸碱配比适当
再生效果	一般	一般	较好
运行周期	5	5	7

### 3.6.3.8 再生相关操作方式

(1) 如果使用正常质量的己内酰胺水溶液，离子交换装置运行时间缩短，这主要是由于未能充分有效地进行反冲洗或盐生成或再生。在反冲洗过程中，离子交换树脂层应得到充分分离和混合保证再生质量。

(2) 在再生期间，在几次冲洗步骤完成以后，必须检查洗涤水量是否足够，检查塔中的酸度和碱度，检查用于盐生成的硝酸和烧碱的数量和浓度，还要对每一步的时间进行检查，以确保反冲洗或盐生成和或再生各阶段有效的工作时间。

(3) 每次再生完成以后，应将塔上的排空阀打开，以便将存在塔顶的空气排入大气，因为空气的存在会对再生液的流动产生影响，从而干扰正常再生；如果再生后的装置未立即投入使用或在充满水时受阻，也必须打开每个塔排空阀，以防止从水中溢出的气体对塔产生压力。

### 3.6.3.9 离子交换工艺操作的影响

当己内酰胺装置出现较长停车时间时，停车后应立即将己内酰胺溶液排出离子交换塔，并使离子交换塔内充满水。因为如果离子交换树脂中留有己内酰胺，则会与树脂发生反应形成氨基己酸，从而降低离子交换装置的效率和运行寿命，另外，那些被物理吸附的有机杂质还可能会从树脂表层中解吸出来，再次进入到己内酰胺水溶液中并带入后工序，对成品己内酰胺质量产生不利影响。

## 3.7 小结

### 3.7.1 现有离子交换树脂存在的主要问题

现有离子交换树脂使用中存在的主要问题是：离子交换树脂交换容量不能充分利用，离子交换树脂的交换容量下降较快，机械强度不够高及化学与热稳定性不够好，树脂消耗量大，离子交换树脂运行周期较短，树脂再生时间较长，操作过程较复杂，再生费用较高等。

### 3.7.2 影响离子交换运行的原因

影响离子交换运行的原因是：离子交换树脂的交换容量、选择性、稳定性、溶胀性、离子交换树脂的吸附性能等离子交换树脂自身性能；离子交换树脂再生过程和工艺操作条件等。

### 3.7.3 离子交换树脂的更换

己内酰胺精制过程中，树脂由于污染、降解、破损及反冲洗流失等原因，其交换能力降低，导致运行周期缩短，为了保持离子交换树脂的交换能力，一方面可以用提高再生水平的方法，另一方面可以及时补充或更换树脂。在实际运行中，无论是阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂，当离子交换树脂交换能力下降为原有能力的 60%后，从经济运行角度出发，都应考虑离子交换树脂的整体更换。

### 3.7.4 新工艺对离子交换树脂提出了新的要求。

随着己内酰胺装置生产能力的提升，现有离子交换树脂已不能满足生产要求，特别是氨肟化新工艺带来的己内酰胺水溶液内在质量上的变换，对离子交换工艺优化提出了新的要求。通过前期试验，在己内酰胺生产装置上对树脂进行了改型，2001/02 年连续对树脂进行了整体更换，将原来采用的 ASP-1/C-250 型离子交换树脂，改为 4200/402Cl 阴离子交换树脂和 1200Na 阳离子交换树脂。从运行情况看取得明显的效果，树脂运行周期有效延长。

表 3.7 离子交换树脂更换前后参数对照表

树脂型号	ASP-1/C-250 型	4200 /1200Na 型	402Cl/1200Na 型
运行周期（天）	5	7	7

### 3.7.5 A - 26 OH 型阴离子树脂具有较高吸附能力

A - 26 OH 型阴离子树脂吸附能力很强，远在 4200CL 型之上，能使出料己内酰胺溶液消光值保持在 0.8 以内的时间是阴离子树脂 4200CL 的 4 倍<sup>[34]</sup>。A26 与 4200 混装或在离子交换塔之前单独增加一吸附塔，可以较好解决由于氨肟化装置开车后环己酮肟的质量下降以及环己酮肟所含杂质种类的变化带来的影响，满足己内酰胺质量对降低消光值的需要。

## 第 4 章 工业装置离子交换扩改方案及评价

### 4.1 离子交换扩改内容

随着环己酮肟肟化装置建成投产，环己酮肟生产能力达到了十四万吨，己内酰胺精制部分处理能力必须从原有的七万吨扩改到十四万吨，使其在产能上与其它工序相匹配，并确保己内酰胺改造后在质量上达到或优于原有产品质量指标。己内酰胺新精制的扩能改造是在现有装置优化操作基础上分步实施的，包括两个方面的内容，一是现有装置操作的优化，满足年产七万吨己内酰胺精制的需要；二是增设新的精制装置，与新增七万吨己内酰胺精制配套。

#### 4.1.1 离子交换操作方法的优化与改进

离子交换工序控制情况直接对己内酰胺质量产生影响，因此，优化离子交换工艺、延长离交树脂运行周期成了己内酰胺装置优质高产的保证。优化工艺操作可从以下几方面入手。

##### 4.1.1.1 现有工艺操作优化

(1) 加强离子交换前己内酰胺苯萃取过程控制，避免苯萃塔乳化夹带，并根据苯-己内酰胺溶液含盐情况，适量加大苯-己溶液在进入反萃取工序以前的洗涤用水量，保证苯-己内酰胺溶液中电导率降到  $10 \sim 20 \mu\text{S}/\text{cm}$  左右，可使离子交换树脂运行周期有效延长。

(2) 针对己内酰胺水溶液中有有机杂质，在阴树脂床层上部（一塔或三塔），装填适当的专用吸附离子交换树脂，使离子交换器的离子交换能力和有机杂质吸附能力同时达到终点<sup>[35]</sup>，解决原阴阳树脂因吸附能力不够过早饱和而提前再生的问题。

(3) 在现有离子交换树脂逆流再生操作中引入混合再生操作，即在逆流再生操作时，在通入再生液的同时鼓入空气搅拌<sup>[36]</sup>，使树脂处于均匀混合状态，可以改善操作性能，另外，为减少冲洗用水量及顶料中物料的损失，还可以在再生的各个阶段采用用气压水或物料的方法来优化运行。减少己内酰胺水溶液浪费，减少工业废水。

(4) 增加离子交换树脂数量，选择交换容量高、选择性高、稳定性好、吸附性能好而价格适当的新型离子交换树脂，进一步提高离子交换器处理能力。2006 年 3 月份，对原离子交换塔进行改造，将六个塔全面加高一米，以增加交换树脂装填量。从技改后的运行情况看，效果较明显，树脂运行周期延长，塔利用率得

到提高。

(5) 环己酮氨氧化装置开车后, 由于环己酮肟所含杂质组分的变化, 整个精制工序所需除去的杂质种类发生了变化, 而且杂质总量增加, 去除难度增大, 影响了离子交换的效果。为保证离子交换器的运行周期, 在精制工序里, 单独增设了一套吸附树脂床, 用意在对离子交换后己内酰胺水溶液中的有机杂质进行吸附, 从而降低了离子交换器因消光值等有机杂质过高而提前进行离交切换的可能。另外, 在现有工艺条件的基础上, 采用环己烷 - 苯混合溶剂萃取工艺对粗己内酰胺进行萃取, 有效降低苯 - 己内酰胺溶液消光值, 同时增设萃取剂苯蒸馏塔, 加大苯回蒸流量, 改善了循环苯的质量, 降低进离子交换工序的有机杂质含量, 可以有效改善离子交换运行状况, 满足原七万吨己内酰胺水溶液精制的需要。

#### 4.1.2 离子交换扩能改造的方案<sup>[37]</sup>

##### 4.1.2.1 方案一: 采用改进性连续操作的离子交换工艺

目前国外较典型的连续离子交换工业装置有希金斯 (Higgins) 连续离子交换装置和 Avco 连续移动床离子交换装置<sup>[38]</sup>; 国内较典型的连续离子交换工业装置为双塔式移动床离子交换装置, 该装置由两塔组成, 在两个塔中溶液与树脂均呈连续逆流接触, 自动循环操作。无论是国外技术还是国产装置, 连续式移动床离子交换器与固定床比较, 在工作条件相同情况下, 可以减少树脂用量约 70 %、减少化学药品、洗脱剂的用量约 30 %、减少废水排放量的 40 ~ 75 %、减少占地面积 40 ~ 60 %, 且能提高产量和产品纯度, 保持产品的成分与浓度的稳定性, 降低运行成本和设备投资。

另一种连续操作工艺是将阴阳离子交换树脂装在同一个交换器内直接进行离子交换即混和床离子交换系统, 由于在混和床中, 阴阳离子交换树脂均匀地混和在一起, 组成了数万级复床, 此时 H 型阳树脂交换反应游离出  $H^+$  与 OH 型阴树脂交换反应游离出来的在 OH<sup>-</sup> 交换器内立即得到中和, 不存在反离子的干扰, 因此可获得很好的去盐效果, 甚至可以达到理论纯度, 失效的混和床树脂的再生方法利用阴阳树脂的湿密度差异, 用水力反洗方法将两种树脂分开, 然后用酸、碱分别进行再生。再生结束后用除盐水清洗至合格, 再用压缩空气将两种树脂混和均匀, 即可继续运行。

作为新建的己内酰胺离子交换装置, 应充分考虑利用现有公用设施、现有人员习惯操作, 可以有效减少投资和避免日后操作上出现问题, 对于混和床离子交换系统, 其除盐效果要优于希金斯 (Higgins) 连续离子交换装置和 Avco 连续移动床离子交换装置, 但对树脂再生要求较高, 过程较复杂。从积极稳妥角度考虑, 采用已成熟的原三塔连续离子交换工艺, 是行之有效的方案, 在现有处理量基础上, 将塔容积加大, 增加离子交换树脂的数量, 可解决扩能除杂问题。

#### 4.1.2.2 方案二：采用膜分离技术<sup>[39]</sup>

膜分离技术是上世纪崛起的与低温超导、光纤等齐名的六大高新技术之一，其工作原理主要是区别分子量大小来进行截留及浓缩，该技术由于具有常温下操作、无相态变化、设备简单、操作方便、容易控制，在生产过程中减少了产品在废水、废气中的流失等特点，因而可以降低成本，增加效益，减少污染，符合清洁生产工艺的要求与规范。将膜分离技术取代原有离子交换工艺，并应用到己内酰胺精制过程中，以除去己内酰胺水溶液中微量的硫酸铵，为提高产品质量和回收率提供了一个极为简便、有效的途径。膜分离在己内酰胺精制工序的条件试验还需要一个过程，如能达到预期效果，可为下一步工业化应用奠定基础。

#### 4.1.2.3 方案三：采用电去离子技术

电去离子 (electrodeionization, 简称 EDI) 净化技术<sup>[40]</sup>，是一种将离子交换和电渗析膜技术相互有机地结合在一起、只用电来除去溶液中离子的新方法，国内称之为填充床电渗析脱盐法。其工作原理主要是利用电解质在电场作用下带离子选择通过离子交换树脂膜来进行截留及浓缩分离。将溶液置于直流电场中，它所含的带电离子就向带相反电荷的电极移动。如果在溶液中装设离子交换树脂膜将溶液隔开成几部分，这些膜会选择性地让某些离子通过，而将另一些离子阻挡住。这样就使被树脂膜隔开的某些部分含电解质较多，而另外的部分则相反。这就是电渗析作用，藉此可以分离和除去溶液中的电解质。

电渗析所用的离子交换树脂膜有两类：一类只能透过阳离子，简称为阳膜，它通常含有带负电的活性基团，能透过阳离子，但它的负电基则将溶液中的负离子排斥在外并阻挡其通过。另一类膜只能透过阴离子，简称阴膜，它通常含有带正电的活性基团，能透过阴离子，但排斥和阻挡阳离子。将阳膜和阴膜交替排列成多个组合，两侧置电极，就成为电渗析器。

在电渗析器的两端装阳极和阴极，中间交替地平行放置阳膜和阴膜。在通入直流电后，溶液中的离子受相反电荷的电极吸引而相它移动，阳离子透过阳膜而被阴膜所阻挡，阴离子透过阴膜而被阳膜所阻挡。这样在阳膜与阴膜之间就积聚较多的电解质，成为浓缩液，该室就是浓缩室；而在阴膜与阳膜之间则较少离子，成为淡化液，该室就是淡化室。

在电渗析器的阳极发生几种化学反应， $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  放出电子，形成初生态氯和氧，放出氯气和氧气，一些氯溶于水中生成次氯酸使水呈酸性。在电渗析器的阴极发生另几种化学反应， $\text{H}^+$  和  $\text{Na}^+$  吸收电子，形成氢气和氢氧化钠，使溶液呈碱性。溶液中存在的其他离子亦发生相应的反应，如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  等沉淀物。

电极反应消耗的电能为定值，与电渗析器中串联多少对树脂膜的关系不大，

为充分发挥电流的脱盐作用，常在两电极之间串联装置很多对膜，一般为 200 ~ 300 对，甚至多达 1000 对(膜对多时要用较高电压)。

在电渗析器通入直流电后，淡化室中的盐类浓度逐渐降低(以至趋近于零)；浓缩室中的盐类浓度则逐渐升高。将各个淡化室的液体引出，是含电解质很少的溶液；各浓缩室的液体引出，是集中了盐类的溶液。两端电极的液体引出混合，使它们互相中和。

离子交换膜是电渗析器的关键部件。它的化学结构与一般的离子交换树脂相同，分为基膜和活性基团两大部分。基膜是具有立体网状结构的高分子化合物，活性基团是由具有交换作用的阳(或阴)离子和与基膜相连的固定阴(或阳)离子所组成。阳膜的材质通常是磺酸型树脂，活性基团为强酸性的磺酸基 -  $\text{SO}_3\text{H}$ ，它容易离解出  $\text{H}^+$ 。阳膜表面有大量的负电基  $\text{SO}_3^-$ ，故排斥溶液中的阴离子。阴膜的材质通常是季胺型树脂，活性基团为强碱性的季胺基 -  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ，它容易离解出  $\text{OH}^-$ 。阴膜表面有大量的正电基 -  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ，故排斥溶液中的阳离子。

基膜的立体网状结构的高分子骨架中存在许许多多网孔，这些网孔相互沟通形成微细的、迂回曲折的通道，通道的长度远大于膜的厚度。在电场作用下，溶液中的阳离子可通过阳膜的微细孔道进入膜的另一侧(向阴极方向)，阴离子则通过阴膜进入相反的另一侧(向阳极方向)。电渗析器中有许多阳膜和阴膜交错排列，配对成许多个组合。在每一对阳膜和阴膜之间，离子从它的两侧进入，就形成离子集中的浓缩室，而在它的外侧就形成淡化室。

上述两类膜统称为通用膜，是用得最多的。它的缺点是不耐氧化和高温。在两端的电极室，温度较高且有氧化反应，要用特殊材料的离子交换膜、惰性多孔膜或纤维布。

离子交换膜的各项性能是影响电渗析器工作质量的关键因素，对它有严格要求。要求树脂膜应平整、均一、光滑，无针孔，厚度要适当，有良好的强度和韧性，能承受一定的压力和拉力，能承受一定的温度不变形，要能耐受一定的酸、碱，适应用稀酸清洗除垢的需要。还要有较高的离子交换容量、良好的导电性和选择透过性，即它对同名的离子(阳膜对阳离子及阴膜对阴离子)有很高的透过性，让它们畅顺通过；但膜对另一类离子的透过性应尽量少，将它们有效地阻挡隔离。

离子交换膜使用前应保存在湿润的环境或用清水浸泡，以防干燥变形。若保存时间长，需加入少量防腐剂如甲醛于水中，防止细菌滋生。在一定的工艺和操作条件下，当膜或树脂与水的界面上极化过程发展到一定程度时，水就电离为  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子，从而对树脂实现动态电再生，这一过程是 EDI 技术的核心和基础。天津大学的王建友等<sup>[41]</sup>曾在自制的 EDI 净水设备中填充盐基型混床树脂试验树脂



电再生的可行性，以电导率为 10 ~ 18 us/cm 的 RO 出水作为该 EDI 净水设备的进水，通电运行约 18 h，产品水电导率由 3.3 us/cm 下降至 0.067 us/cm 以下，使混床树脂得到有效的再生。因此，在一定的工艺条件下，用 EDI 净水设备可将 Na、Cl 型树脂电再生处理到接近乃至超过酸、碱再生的程度<sup>[42]</sup>。

将 EDI 净化技术应用到己内酰胺精制过程中取代现有离子交换工艺，以除去己内酰胺水溶液中微量的硫酸铵，满足除电导和消光值同时减少废水需要，提供了一个简便而有效途径。在己内酰胺精制工序通过 EDI 净化技术中试在线试验，获得了成功的经验，确定了在新建的己内酰胺精制上使用 EDI 净化技术与新增离子交换塔并联使用，实现己内酰胺“七改十四”扩产的需要。EDI 净化技术应用流程见附录 D。

## 4.2 新离子交换装置与原工业装置运行结果对比

新增离子交换塔与原工艺装置相比，工业流程上未作变换，仅将离子交换塔单塔容量进行了放大，原塔有效体积从 5 立方改到 10 立方，树脂装填数量增加一倍，工艺操作和再生沿用原有程序，比较改造效果。

表 4.1 新旧离子交换装置运行数据对照表

项 目	己水处理量(m <sup>3</sup> /h)	运行周期(天)	消光值	电导率(us/cm)
扩改前	40	3	0.6	10
扩改后	60	5	0.6	5

表 4.1 中数据表明：离子交换装置扩改后，在保证离子交换后己内酰胺水溶液消光值和电导率合格的前提下，装置处理能力增加，运行周期延长。

## 4.3 EDI 工业装置与现离子交换装置运行技术参数对比

EDI 净化技术本身具备同时除离子降电导和吸附部分有机杂质的作用，但由于受进料己内酰胺水溶液质量不稳定的影响，EDI 抗冲击能力相对较弱，特别是出现进料电导严重超标时，EDI 会完全失去交换和吸附作用，因此，为确保己内酰胺水溶液质量，在十四万吨己内酰胺新精制流程上考虑在 EDI 前增加一个离子交换吸附床，重点吸附有机杂质降消光值。通过 EDI 与吸附床结合，达到己内酰胺除杂效果。EDI 与离子交换两种工艺运行数据对比见表 4.2。

表 4.2 EDI 与吸附床结合与离子交换塔数据对比表

项 目	己水处理量(m <sup>3</sup> /h)	运行周期(天)	消光值	电导率(us/cm)
离子交换	40	3	0.6	10
EDI	40	连续	0.8	10

试验结果表明 EDI 与吸附床结合，基本可以达到离子交换的作用，在己内酰胺水溶液质量较稳定的情况下，除消光值和电导的能力可以满足工艺要求，并能实现连续运行，避免了离子交换树脂再生产生大量的废水，既降低了资源浪费，又减少了污染。

#### 4.4 巴陵分公司采用该技术改造现装置前景预测

巴陵分公司己内酰胺精制装置是引进荷兰 DSM 公司技术，采用苯/水萃取、离交、加氢及蒸发蒸馏提纯生产己内酰胺。目前，该工艺生产提纯己内酰胺质量上在工业生产领域中居于国际领先水平。

武汉大学与巴陵分公司合作，将 EDI 与吸附床结合取代离子交换，生产过程中的“三废”的产生量可大幅减少，将产生十分显著的经济效益和社会效益。

新的己内酰胺水溶液除盐是将 EDI 与吸附床进行组合并与新增离子交换塔互为备用。

表 4.3 经济效益估算数据表（单套装置一个月运行周期内）

项 目	离子交换塔	EDI 与吸附床结合
再生次数	5	连续（5）
再生废水总量（吨）	5×700	24×30（5×100）
再生费用总计（万）	5×3	5×2

以上经济效益估算的条件是：在一个月运行时间内，单套离子交换或 EDI 与吸附床，在 DSM 公司设计的处理量的基础上，装置产能扩为 100t/a。（效益没有包括因产能扩大带来的管理费用、人工成本等的降低部分）

## 结 论

离子交换树脂交换与吸附实验及工业装置试验研究表明，离子交换树脂的选用与使用，对树脂性能的发挥起到重要作用。本课题在实验室试验基础上，设计和安装了两柱连续性试验装置、三柱串联试验装置。根据试验结果，对现行工业装置进行了优化，并指导扩能改造，得到了以下结论：

（1）通过实验室连续试验，表明离子交换树脂交换与吸附和停留时间、温度的关系。增加停留时间有利于交换与吸附；增加树脂量，可以提高处理能力；在一定的温度范围内，提高温度有利于交换与吸附反应，树脂交换反应的最佳温度为 43 ~ 48 。

（2）离子交换树脂两柱、三柱串联试验验证了不同种类的树脂其交换和吸附性能存在的区别，试验所选（具有代表性的树脂中 707）国产树脂，在水处理中大量应用，但用于较特殊场合存在一定的问题，进口树脂在同等运行条件下，其交换与吸附性能优于国产树脂。在己内酰胺水溶液吸附试验中，A26 具有较优越的理化性能和使用效果，尽管在价格上没有优势，但树脂运行周期较长，可大大减少再生次数。

（3）原有三塔离子交换装置在己内酰胺精制过程中由于离子交换树脂污染、降解、破损及反冲洗流失等原因，其交换能力降低，导致运行周期缩短，为了保持离子交换树脂的交换能力，可以用提高再生水平的方法，或及时补充或更换树脂以改善使用效果。

（4）随着己内酰胺装置生产能力的提升，以及环己酮氨肟化新工艺带来的己内酰胺水溶液内在质量上的变化，将原有 ASP-1/C-250 型离子交换树脂改为 4200/402Cl 阴离子交换树脂和 1200Na 阳离子交换树脂，满足了新工艺对己内酰胺水溶液精制处理的要求，树脂运行周期得到有效延长。将 A26 与 4200 混装或在离子交换塔之前单独增加一吸附塔，可以较好解决由于氨肟化装置开车后环己酮肟的质量下降以及环己酮肟所含杂质种类的变化带来的影响。

（5）采用已成熟的原三塔连续离子交换工艺，充分考虑利用现有公用设施、现有人员习惯操作，是己内酰胺精制扩能改造行之有效的方案。在现有处理量基础上，将塔容积加大，增加离子交换树脂的数量，可积极稳妥解决扩能除杂问题。

（6）将 EDI 净化技术取代现有离子交换，以除去己内酰胺水溶液中微量的硫酸铵，满足除电导和消光值同时减少废水需要。新建的己内酰胺精制上使用 EDI 与吸附床结合，可以更好地保证己内酰胺水溶液除消光值和电导效果，与新增离子交换塔并联使用，可以满足己内酰胺“七改十四”扩产的需要。

## 参 考 文 献

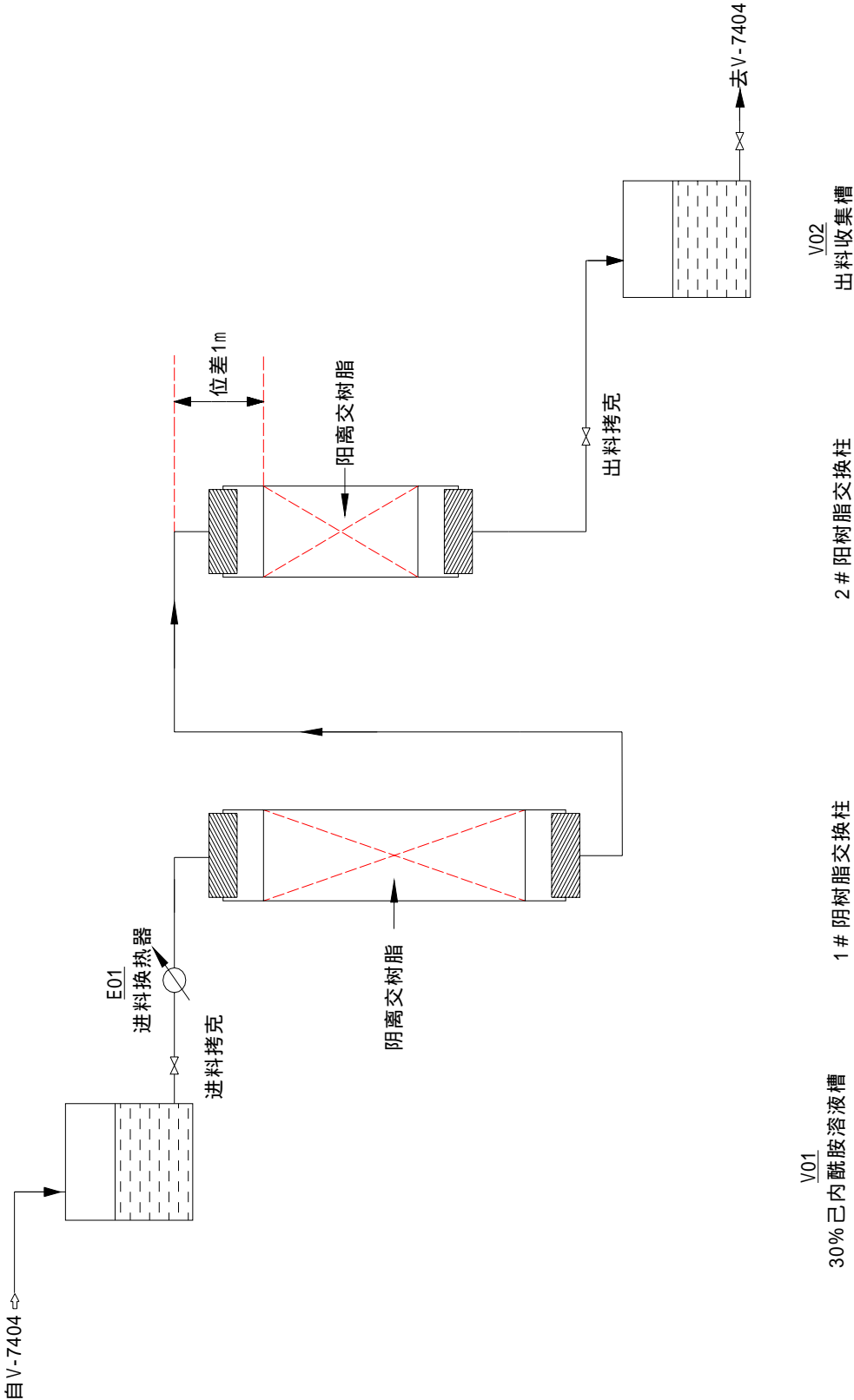
- [1] Adams, B. A.,Holmes, E. L. J.Soc.Chem.Ind., 1935,54: 1-6
- [2] Griessbach, R.. Austauschadsorption in Theorie and Praxis. Akademic-Verlag: Berlin, 1957: 7
- [3] Austerweil, G.. Rev. genmat, color.,1958,2:41
- [4] D'Alelio. G. F. .U. S. Pat. :2,340,110,1960:
- [5] British. Interlligence Overseas Service Rept.621,Intern.,1966:22
- [6] Applezweig, N., Ronzone, S. E., Ind. Eng.Chem.,1966,38:576
- [7] Harris, D. H., Tompkins, E. R., J.Am.Chem.Soc., 1967,69(2):292
- [8] Mayer, S. W., Tompkins, E. R., J.Am.Chem.Soc., 1967,69(2):866
- [9] Spedding, F. H., Voigt, A. F., Sleight. Am.Chem.Soc.,1967,69(2):777.
- [10] Marinsky, J. A., Glendenin L. E., Coryell. J.Am.Chem.Soc., 1967, 69(2):781.
- [11] Skogseid. A.. Norway Pat.:73, 344 ,1966:
- [12] Rohm.制造离子交换树脂的历史, Rohm :Rohm & Haas Co.,1965:1-8
- [13] Hull ,W. Q., Ind. Eng.Chem.,1971,43:17-20
- [14] Taylor. R. J.. U.S.Pat. : 528,188, 1971:
- [15] Kunin, R., Meitzner E. F., Burtnick, N., J. Am.Chem.Soc.,1972,84:305
- [16] Weiss, D. E., Bolto, B. A., McNeil, R., J.Inst.Eng., 1965, 37:193
- [17] 何炳林. 高分子通讯. 南开大学学报 , 1969,3(5):219
- [18] 何炳林. 离子交换与吸附. 天津:南开大学出版社, 1985: 1
- [19] 钱庭宝,刘组琳. 离子交换树脂应用手册. 天津:南开大学出版社,1989:22
- [20] 龚云表,石安富. 合成树脂与塑料手册. 上海:上海科学技术出版社,1993:367
- [21] 钱庭宝,朱常英. 离子交换与吸附.现代化工 北京 :科学出版社 , 1987,7(4):57
- [22] 蒋维钧. 离子交换应用技术. 北京 : 化学工业出版社 , 1997:104-105
- [23] 黄彬,冯正坤等. 巴陵分公司产品标准汇编. 湖南:巴陵分公司,2005:13
- [24] 黄彬,冯正坤等. 巴陵分公司产品标准汇编. 湖南:巴陵分公司,2005:14-15
- [25] 黄彬,冯正坤等. 巴陵分公司产品标准汇编. 湖南:巴陵分公司,2005:8-9
- [26] Kunin, R., Meitzner E. F., Burtnick, N., J. Am.Chem.Soc.,1972,84:325
- [27] Leonard, J Lefevre. Ionexchange.problems and trouble shooting. 1986, 93(13): 73-75
- [28] 贾波, 周柏青. 阳离子交换树脂的污染与复苏. 工业用水与废水, 2003, 5(3): 4-5

- [29] Richard ,R. Harris .Ion Exchange Kinetics in ultra pure water system.Chem Tech Biotechol, 1991, 2(51):437-447
- [30] 钱庭宝. 新型传质分离技术. 天津：天津科学技术出版社，1988:77
- [31] 夏笃伟. 离子交换树脂. 北京：化学工业出版社，1983:42-47
- [32] Dorfner,K., Ion Exchangers. Am.Arbor:Science Publishers,1982: 44-48
- [33] 天津大学化工原理教研室编. 化工原理. 天津：天津科学技术出版社,1993: 98
- [34] 朱怀谨. 鹰山石化厂离子交换数值吸附实验. 湖南:巴陵分公司,2002:10
- [35] 瞿亚平.利用“KS”法实现己内酰胺装置催化剂国产化.巴陵石化科技, 2000 , 18(1):39-42
- [36] 鲁金辉,梁志武,瞿亚平. 羟胺肟化装置无机液净化和废水汽提系统流程模拟. 化工进展,2004,23(6):677-679
- [37] 瞿亚平,梁志武. 离子交换树脂在HPO法己内酰胺精制中的应用. 合成纤维工业,2003,26(2):48-50
- [38] 王方. 电去离子净水技术 . 膜科学与技术 , 2001, 21 ( 2 ) : 50-54
- [39] 何炳林 , 黄文强. 离子交换与吸附树脂. 上海：上海科技教育出版社,1988:23
- [40] 王方. 电去离子净水技术的新进展. 工业水处理, 2000 , 20 ( 7 ) : 4-10
- [41] 王建友,王世昌.反渗透/电去离子 ( RO/EDI ) 集成膜过程制备高纯水的研究.化工进展,2002年,增刊:172-177
- [42] Rubin, A., J. chem.of waste water technology,1988:16

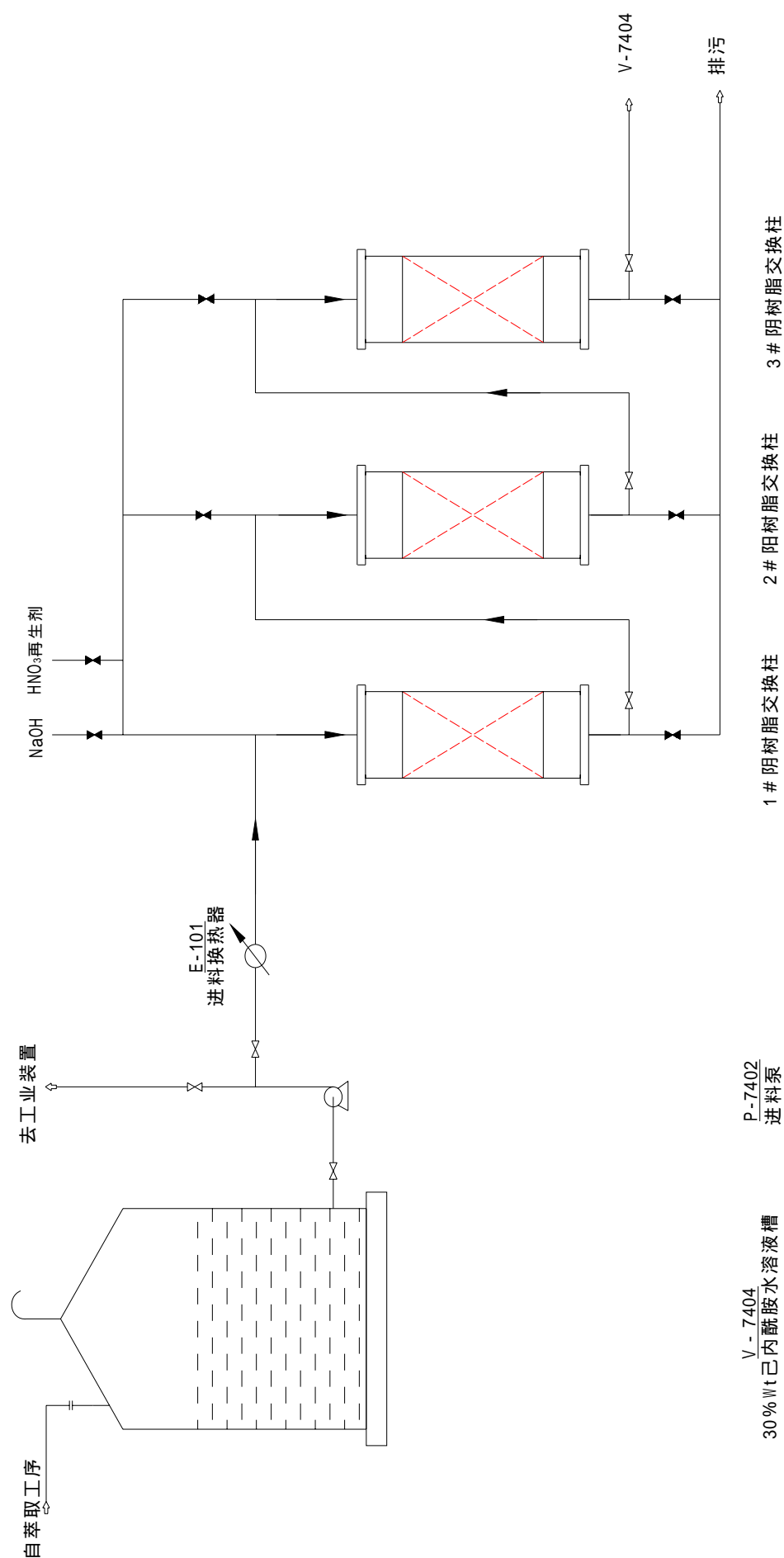
## 附录 A 攻读学位期间发表的论文

- [1] 瞿亚平.国产Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>甲烷化催化剂的工业应用与探讨.化工进展, 2003, V22 (4): 417-420
- [2] 瞿亚平, 梁志武.离子交换树脂在HPO法己内酰胺精制中的应用.合成纤维工业, 2003, V26 (2): 48-50
- [3] 鲁金辉, 梁志武, 瞿亚平.羟胺肟化装置无机液净化和废水汽提系统流程模拟.化工进展, 2004, V23 (6): 677 - 679

附录 B 两柱连续交换试验流程图

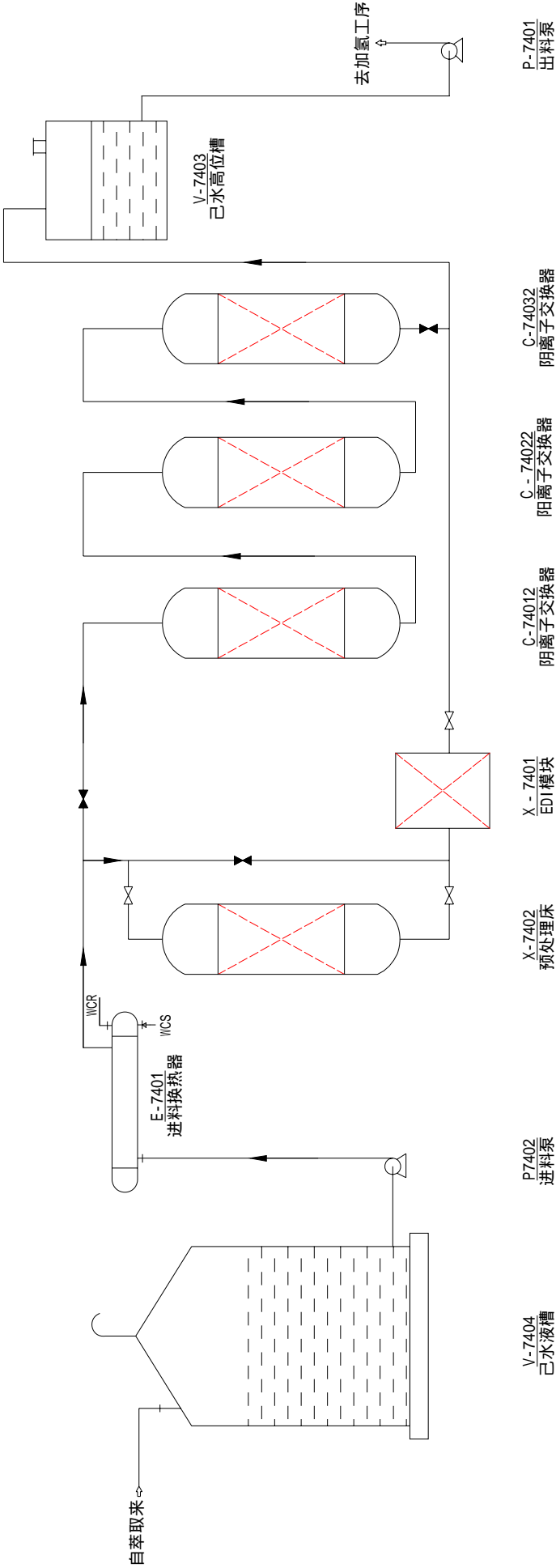


附录 C 三柱连续交换试验流程图





附录 D 70Kt/a 离子交换与吸附装置流程图



## 致 谢

本论文的论文的选题、试验过程及论文的书写总结是在梁志武、邓剑如教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。导师在学术上要求严格，治学态度严谨。渊博的知识和对学生诲人不倦的敬业精神使本人受益非浅。在此谨向梁老师、邓老师表示诚挚的谢意！

本文在选题、资料搜索和试验过程中，自始至终得到了刘小秦教授级高工的悉心指导和关怀。导师求真务实的工作作风，实事求是的科学态度，开拓创新的精神，让本人备受裨益，在此深表谢意！

在试验过程中得到了中石化股份公司、湖南大学的支持。刘小秦付经理等直接参与方案设计，分析、数据整理。同时，巴陵分公司分别成立了试验小组协同开展工作，如卢世健、朱怀谨、徐萍等都作出突出成绩。在此，深深地感谢他们的关心和支持！

感谢中石化股份公司为该项目提供的试验经费的支持！

瞿亚平

2006年11月