

【产 品】

氯化石蜡生产中尾气的治理

https://www.cilvsuanna.com

袁建华¹, 叶启亮², 齐鸣斋²

(1. 上海天原集团华胜化工有限公司, 上海 200241; 2. 华东理工大学化工学院, 上海 200237)

【关键词】氯化石蜡; 尾气; 治理

【摘 要】详细介绍了3种治理氯化石蜡生产过程中产生的大量尾气(主要成分是氯化反应中生成的氯化氢和未反应的氯气)的方法—吸收法、合成炉法、生产氯甲醚法, 给出了相应的流程示意图, 指出了它们的优缺点。

【中图分类号】TQ222 【文献标识码】A 【文章编号】1008-133X(2004)03-0026-03

Treatment of tail gases produced in chlorinated paraffin production

YUAN Jian-hua¹, YE Qi-liang², QI Ming-zhai²

(1. Huasheng Chemical Industry Co., Ltd. of Shanghai Tianyuan Group, Shanghai 200241, China;

2. Chemical Industry College of Huadong University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Key words: chlorinated paraffin; tail gas; treatment

Abstract: A great quantities of tail gases are produced during chlorinated paraffin production, the major components in them are hydrogen chloride produced from chlorination and unreacted chlorine gas. This paper introduces three methods to deal with the tail gases produced from chlorinated paraffin in detail, ie, absorption method, synthesis-furnace method and monochloro-methylether production method, gives out the corresponding process flow diagrams, and points out the merits and demerits of them.

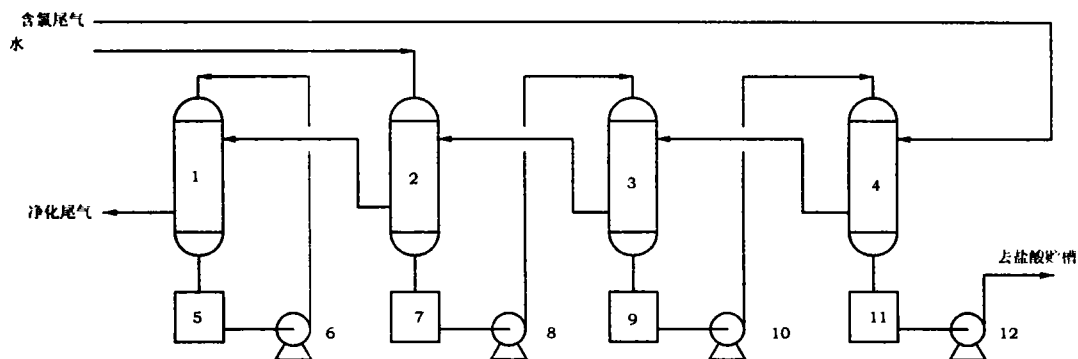
前 言

氯化石蜡(简称氯蜡, CP)是指 $C_{10} \sim C_{30}$ 正构烷烃的氯代产物, 其含氯量一般为 10% ~ 72%^[1,2]。我国氯蜡产品主要有3种: 氯蜡-42(数值表示氯蜡中氯的质量分数)、氯蜡-52、氯蜡-70。氯蜡是氯碱厂平衡氯气的理想产品之一, 同时其应用范围也十分广泛, 用作阻燃剂、高压润滑油、金属加工切削的添加剂、粘结纸和PVC包装袋的防虫剂、光亮剂、渗透剂和乳化剂等^[1,2]。其中氯蜡-70与 Sb_2O_3 混合能形成高效阻燃剂^[3], 是一种市场长期紧俏的含氯阻燃剂产品。1995年以后, 发达国家执行《蒙特利尔协定书》, 用四氯化碳法生产氯蜡的装置纷纷关闭, 致使国际市场高质量氯蜡紧缺^[4,5]。我国已有相当部分氯蜡出口到西欧、北美、日本、韩国、俄罗斯等国家和地区^[5,6], 出口潜力很大, 而且我国氯蜡的生产规模不断扩大。但在氯蜡的生产过程中产生大量尾气, 其中主要是氯化反应中生成的氯化氢和未

反应的氯气。随着人们环保意识的增强及国家对环保要求的提高, 对氯蜡生产过程中产生的大量含氯尾气进行综合治理已迫在眉睫。工业企业设计卫生标准规定: 氯气在空气中允许质量浓度为 1 mg/m^3 , 氯化氢浓度为 15 mg/m^3 。氯蜡尾气中氯化氢和氯气含量远远超标, 不能直接排放, 必须进行治理。根据氯蜡尾气的组成及各厂的实际情况, 尾气治理方法主要有吸收法^[7-10]、合成炉法^[9-12]、生产氯甲醚法^[13]等。

1 吸收法

吸收法主要是用水和碱液为吸收剂, 串联吸收废气中的氯化氢和氯气, 典型流程见图1。来自氯化反应釜的尾气经换热后, 进第一降膜吸收塔, 用由顶部进入的稀盐酸进行降膜吸收; 从吸收塔出来的废气进入第二降膜塔进行第2次降膜吸收, 再经填料塔与水进行第3次吸收; 从填料塔出来的废气进碱液填料吸收塔, 与碱液(氢氧化钠或氢氧化钙溶液)接触, 尾气中氯化氢和氯气基本被吸收, 之后可直接排放。



1 碱液吸收塔;2 填料塔;3 第二降膜吸收塔;4 第一降膜吸收塔;5、7、9、11 贮槽;6、8、10、12 泵

图1 吸收法治理氯蜡尾气工艺流程示意图

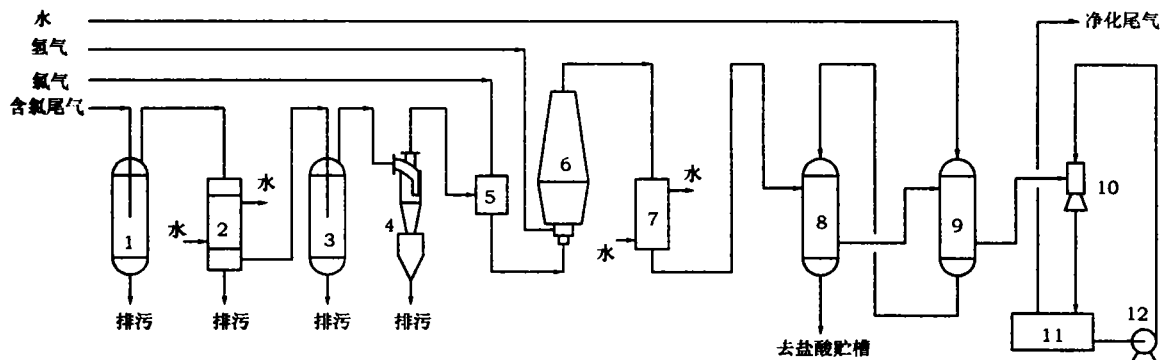
此法先用水在填料塔及石墨降膜吸收塔中吸收氯化氢制成盐酸,盐酸的质量分数一般被控制在20%~30%。碱液吸收氯气后可生产次氯酸盐产品。吸收法处理氯化反应尾气工艺较成熟,常被非氯碱厂采用,但副产品次氯酸盐性质不够稳定,需保证产品销路的畅通。采用吸收法的生产单位有锦西炼化渤海集团公司等。

不同厂家情况不同,其尾气吸收工艺流程又稍有不同。有的厂家因氯蜡生产规模较小,采用吸收法处理含氯尾气时,只用水吸收而无碱液吸收^[10]。显然尾气中夹带的氯气不能被完全回收,排放后必然污染环境。有的厂家^[8]在碱液吸收塔后再加一个喷射泵,用碱液再次吸收含氯尾气,同时使管路系统维持微负压,防止含氯废气泄漏,避免工厂周围大气

环境受到污染。

2 合成炉法

合成炉法又称为燃烧法,其典型工艺流程见图2。氯化反应的尾气经缓冲、换热、旋风分离,再在混合器内与氯气混合后,送至合成炉。在合成炉的灯头中,尾气与氯气混合气走内管,氢气走外管,氯气与氢气在合成炉中充分燃烧,生成氯化氢。火焰的中心温度可达2000℃。为了使氯完全燃烧,实际操作中一般使氢过量10%。出合成炉的富含氯化氢尾气经冷却后经过两级降膜吸收塔,尾气中的大部分氯化氢被水吸收制成商品盐酸,剩余的含有少量氯化氢的尾气再经喷射泵,用循环水进行吸收后排放。此外,在喷射泵中吸收少量氯化氢所得酸性水进循环水槽,然后进入水处理系统。

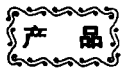


1、3 缓冲罐;2、7 换热器;4 旋风分离器;5 混合器;6 燃烧炉;8 降膜吸收器;9 吸收塔;10 喷射泵;11 贮槽;12 循环泵

图2 合成炉法治理氯蜡尾气工艺流程示意图

该工艺也是多年来采用的成熟技术,特别适合氯碱企业采用,可用来平衡厂里的氯气。其优点是对过剩的氯气可全部回收;其缺点是,因尾气中含有烷烃,尾气在输送过程中易造成管道和设备的堵塞,出现合成炉灯头结焦、视镜上积碳等问题,需要经常检修视镜、更换石英灯头。而且燃烧所产生的碳粒

对盐酸产品有污染,影响产品的质量。针对尾气含烷烃对合成炉法的影响,通常采取的办法为在氯化尾气进入合成炉前进行预处理,尽量除去尾气中夹带的烷烃液滴。采用合成炉法的生产单位有甘肃省盐锅峡化工厂^[11]、开封东大化工集团^[12]、山东济宁中银电化公司^[9]等,但各单位根据自身的特点,设计



的流程不尽相同。

开封东大化工集团公司^[12]氯蜡-52原尾气处理工艺是:尾气经过一级缓冲罐、冷却器、二级缓冲罐后,再经填料塔,最后进合成炉。由于气体流速大,缓冲分离除去的杂质少,气体夹带的液体石蜡经过填料塔时粘附在填料上,系统阻力增大,无法正常生产,只能清除填料塔内填料,空塔运行。这样,气体夹带的液体石蜡进入燃烧炉燃烧,燃烧后生成的碳渣就覆盖在视镜、灯头上,不得不经常停炉清渣。2000年,该公司进行了改进,尾气经过一级缓冲罐、冷却器、二级缓冲罐后,再进入一个(CLT-A型)旋风分离器,进口速度控制在15 m/s。1年多的运行证明此次改进效果明显,对合成炉视镜的检修由原来的半月1次延长到几个月1次,而且操作压力稳定,减轻了检修人员的劳动强度,减少了环境污染,对生产的安全和稳定起到了积极作用。

山东济宁中银电化公司^[9]原流程是尾气经冷却、两级缓冲后进合成炉。1997年,该公司对此作了改进:尾气经冷却后,经两级缓冲和两级填料塔过滤后进合成炉。尾气中的液滴随着气体高速运动而撞击在瓷环填料上,形成液膜而滴下。改进后,合成炉灯头寿命延长,视镜附着物减少。

甘肃省盐锅峡化工厂^[11]原工艺是尾气经水吸收后进漂液池,同时向漂液池中加入电石渣。在这种方法中,饱和吸收液在排放后会污染环境;而且在漂液吸收饱和后,若新液更换不及时也易跑氯污染环境,严重腐蚀周围生产装置。1991年该公司采用合成炉法处理含氯尾气,使环境污染得到根治,氯气得到充分回收,也获得了一定的经济效益。

3 合成氯甲醚法

合成氯甲醚法^[13]就是利用阴树脂生产中的废液与氯蜡生产中的尾气生产氯甲醚的方法。阴树脂生产中氯化母液蒸馏液中含有大量的氯甲醚、甲缩醛、含氯甲缩醛、甲醇、水等,甲醇洗涤液中主要含有甲醇、水、甲缩醛等。利用氯甲醚与甲醇能生成甲缩醛的原理,将两种液体按合适比例混合生产甲缩醛,再将甲缩醛与浓缩甲醛按比例混合,通入氯蜡尾气,经反应可制得氯甲醚。氯甲醚作为重要的氯甲基化试剂,又可用于阴离子交换树脂的生产。此方法充分利用了阴树脂和氯蜡两种产品生产过程中产生的废物,变废为宝,同时也为氯化尾气的综合利用开辟了一条新的途径。

4 结语

综上所述,含氯尾气治理方法主要有吸收法和

合成炉法。吸收法常采用水(稀盐酸)、碱液为吸收剂分别对尾气进行吸收,同时副产盐酸及次氯酸盐。此流程相对比较短,比较适合非氯碱企业采用。合成炉法对反应过剩的氯气可充分回收,对氯碱企业生产的氯气有一定的平衡作用,比较适合氯碱企业采用,但尾气中夹带的少量低沸点烃类在燃烧炉中燃烧后,易产生合成炉灯头结焦、视镜上积碳等问题,因此氯化尾气进入合成炉之前需进行预处理,从而使得工艺流程比较长,设备比较多。总之,在氯蜡的生产过程中,产生的大量含氯尾气必须得到治理。各氯蜡厂家可根据自身特点,选择合适的尾气治理方案,争取做到发展经济的同时不污染环境,使得人与自然和谐发展。

参考文献

- [1] 蔡建得. 氯化石蜡-70的生产、市场和技术进展[J]. 中国氯碱, 2000, (9): 22-26.
- [2] Koh I O, Thiemann W. Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2001, 139: 205-215.
- [3] Kaloustian J, Arfi C, Pauli A, M, et al. Thermal analysis of Sb_2O_3 -chlorinated paraffin mixtures used for the fireproofing of polystyrene[J]. Thermochimica Acta, 1992, 204: 179-186.
- [4] 李学富. 氯化石蜡-70的生产及市场分析[J]. 中国氯碱, 1998, (8): 33-36.
- [5] 梁诚. 浅析氯碱工业的精细化工发展对策[J]. 江苏氯碱, 2000, (1): 1-6.
- [6] 常世伦. 2000年氯蜡行业面临机遇和挑战[J]. 氯碱工业, 1996, (6): 1-5.
- [7] 岳广烈. 氯化石蜡装置尾气吸收新工艺[J]. 辽宁化工, 1997, (9): 265-267.
- [8] 蒲恩奇, 董俊吉. 氯化石蜡尾气治理[J]. 河北化工, 1993, (1): 60-61.
- [9] 孙西宁. 氯化石蜡生产中尾气净化[J]. 增塑剂, 1997, (1): 28-29.
- [10] 石铁金. 浅谈国内氯化石蜡-52尾气处理方法[J]. 中国氯碱, 2001, (6): 33-39.
- [11] 张喜涛. 燃烧法处理氯化石蜡尾气[J]. 甘肃化工, 1992, (3): 36-37.
- [12] 张凌, 冯清真. 氯化石蜡-52尾气治理技术改造[J]. 河南化工, 2000, (9): 40-41.
- [13] 李爱民. 用阴树脂生产中的废液和氯化石蜡生产中的尾气生产氯甲醚[J]. 离子交换与吸附. 1996, 12(1): 80-84.

[编辑:高旭东]