

氯化石蜡生产尾气治理***

黄建平 宋宏杰 刘诗飞 黄恩才

(河南省化工研究所)

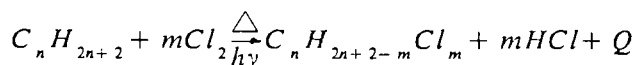
(郑州工学院)

摘 要: 本文提出了氯化石蜡系列产品生产过程中含氯尾气(废气)的几种治理方法,论述了各种治理工艺的特点及选择关键设备应注意的问题,工业生产实践表明治理效果好。

关键词: 氯化石蜡, 尾气, 氯气, 氯化氢, 治理。

中图分类号: X78

氯化石蜡是 $C_{10} - - C_{30}$ 石蜡烃在热或光等作用经氯化、精制等工艺所得产物的总称, 其化学反应通式可表示如下:

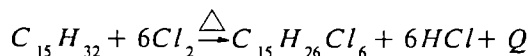


$Q - -$ 化学反应热

通常 n 为 $10 - - 30$, m 为 $1 - - 17$ 之间。

由于含氯量不同, 产物性能亦异, 市场上分为 42、46、52、60、70、等不同型号; 属精细有机化工产品。它们是性能优良的增塑剂、阻燃剂或抗磨剂, 广泛应用于聚氯乙烯树脂、橡胶、润滑油、织物、木材、造纸、特种涂料和油墨等行业^[1], 具有广阔的发展前途。

对市场上应用最广的氯化石蜡 - 52, 通常是用原料为平均含碳数 15 的液体蜡油与氯气进行反应而得到的, 其反应式为^[2]:



生成的氯化氢和未反应的少量氯气从反应后的尾气中排出。若是生产 70 型氯化石蜡^[1, 3], 尾气中尚含有少量的四氯化碳, 由于四氯化碳的沸点较高 ($76.74^\circ C$), 采用冷凝的方法可使之液化回收使用, 工业上多采用经石墨冷凝器冷凝为液体回流入反应器内。其他品种的氯化石蜡生产中不用四氯化碳作溶剂, 也无废渣的产生, 故氯化石蜡生产工艺中的三废主要是含少量氯气的氯化氢废气, 这是不少氯化石蜡生产厂家感到难以解决的棘

* 氯化石蜡生产技术项目 1993 年 12 月获河南省科技进步二等奖

* * 收稿日期: 1994-01-15

手问题。我们曾遇到几个工厂，建厂以来生产不到三年，由于生产工艺设计落后，设备布局不合理，污染十分严重，工人操作环境恶劣，车间厂房和设备在酸性水和酸性气体的侵袭下，设备基础下沉，墙壁、楼板、楼梯、设备框架等多处出现大面积开裂、倾斜的险情，严重地威胁着生产的安全，更为严重地还有个别厂家废气不断外逸，给周围造成损失，被迫赔偿、停产等，所以氯化石蜡生产厂含氯尾气的治理是一个很重要的问题，本文着重加以研究。

众所周知，三废的产生，往往与反应有十分密切的关系，氯化石蜡生产厂形成的三废也是如此，所以从根本上来说必须首先考虑减少反应系统产生的三废。从原则上考虑应选择先进的反应器，使反应器的结构形式最适于反应进行，以保证反应物料在反应器内反应速率大、转化率高、选择性好，即使目的产物的收率尽可能的多（或原料得到充分的利用）。这方面的工作，作者曾专门进行过论述^[4, 5]，这里不再赘述。

1 含氯尾气的治理方法

根据含氯尾气的性质，其治理方法主要有水吸收法、碱液吸收法、吸附剂吸附法、氯化亚铁或铁屑吸收法，此外，还有苯、一氯化硫等溶剂吸收法。治理方法很多，选择什么治理工艺，应根据各厂的具体条件确定不同的对策，做到综合利用，化害为利，变废为宝，在节约投资的情况下，争取获得尽可能大的经济效益的环境效益。对于不同规模的氯化石蜡生产厂家来说，下列治理方案可供选择。

1.1 水和碱液串联吸收含氯废气工艺流程如图 1。

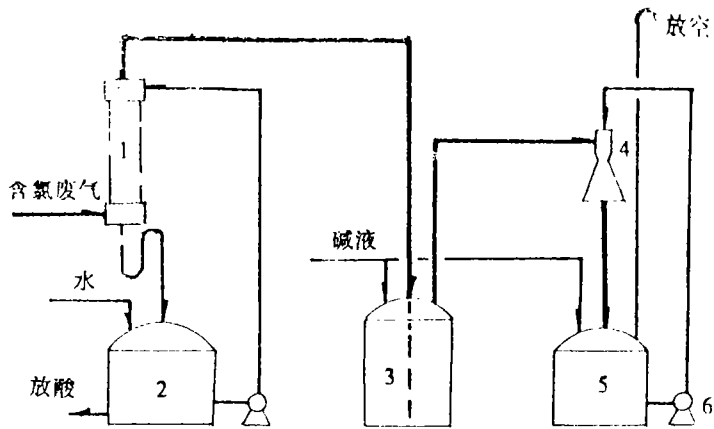


图 1 水和碱液串联吸收含氯废气工艺流程示意图

- 1、石墨膜式吸收器； 2 盐酸循环槽； 3、氯气吸收槽；
- 4、玻璃喷射泵； 5、碱液循环槽； 6、泵。

含氯废气从石墨膜式吸收器（1）下部进入，与顶部下流的水（或稀盐酸）逆流接触吸收，在这里大部分氯化氢被水吸收变成盐酸入盐酸循环球槽(2)，剩余的尾气从膜式吸收器顶部出来进入氯气吸收槽（3），与碱液接触吸收氯气和未被膜式吸收器吸收完的氯化氢后，从吸收槽（3）顶部出来进入玻璃喷射泵（4），含氯废气再次被碱液吸收，喷射泵并

使吸收管路系统维持微弱的负压,以防止含氯废气泄漏。经过以上三次吸收,在正常操作条件下,尾气中的氯化氢和氯气可几乎全部被吸收,最后尾气经碱液循环槽上的放空管排空,排空气体基本不含氯化氢和氯气。

该法的优点是所需设备少,流程简单、易操作,投资省,较适于中、小规模生产厂家。但液碱用量较大,并且不能制备较高浓度的盐酸,因为在膜式吸收器内气液吸收的过程中,随着盐酸浓度的提高,水对氯化氢的吸收速率不断随之下降,盐酸中氯化氢的挥发度也不断增加,为保证水对氯化氢的充分吸收,盐酸浓度一般控制在不超过 25% 为宜。

1.2 多塔串联水吸收法

若三塔串联,示意流程图如下:

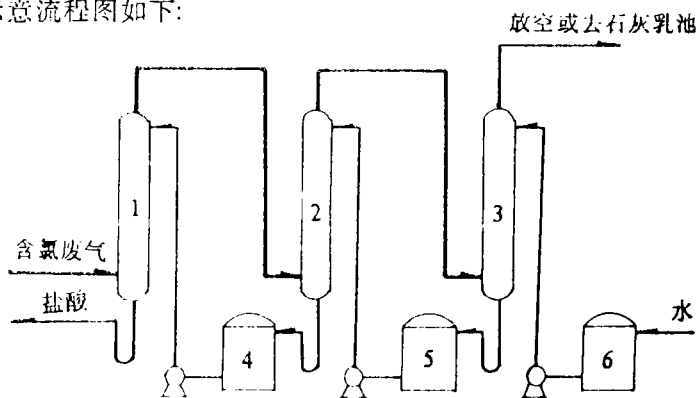


图 2 三塔串联水吸收含氯废气示意图

含氯废气依次进入三个串联的塔设备,而水与废气逆流而行,在三个塔设备内相互进行逆流吸收。从第 1 吸收塔至第 3 吸收塔,废气中氯化氢和氯气逐级被吸收,在放空前低浓度的废气在第 3 吸收塔内与新鲜清水逆流吸收,所以放空尾气基本上不含氯化氢和氯气(需要时尾气又可经过石灰乳吸收以保证符合排放要求)。盐酸的浓度则由第 3 至第 1 吸收塔逐渐增高,在第 1 吸收塔与含氯化氢浓度高的废气吸收使盐酸浓度达最大后流入盐酸贮槽内。

该工艺的优点是在每个吸收设备内,吸收剂水和被吸收气体均保持较高的浓度梯度,吸收速率大,效果好,并且不用或很少用碱。其缺点是操作要求较严格,动力设备较多,投资略大。如若根据上述原则,使用简单的耐腐蚀设备进行多级串联吸收,并且在安装中保持吸收设备合理的位差,使水与废气自然逆流吸收,上述缺点可以克服。

1.3 水—蜡油作吸收剂串联吸收法

蜡油是生产 52 型氯化石蜡的主要原料之一,将其作为吸收剂与水相结合,实质上是将未反应的氯气返回到反应系统循环使用。其示意工艺流程如下:

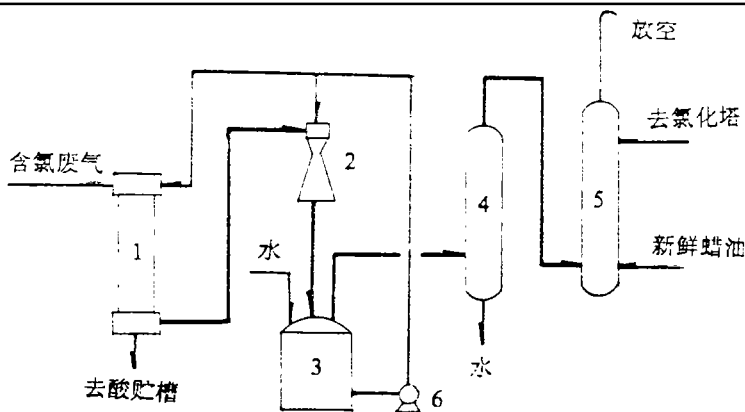


图 3 水与蜡油串联吸收含氯尾气示意流程图

- 1、石墨降膜式吸收器； 2、玻璃喷射泵； 3、稀酸循环槽；
4、干燥器； 5、吸收塔； 6、泵。

从氯化塔出来的含氯废气，经分离除去夹带的氯化液滴进入石墨降膜式吸收器 1，在吸收器内，氯化氢被由泵 6 送来的适量的稀酸水吸收成需要浓度的盐酸，作为副产品放入酸贮槽内；尾气再经水冲泵 2 进一步吸收氯化氢，除去氯化氢后的尾气（主要含氯）入干燥器 4 除水雾后到吸收塔 5，被不断送入一定温度的原料蜡油吸收其中的游离氯，蜡油与氯还可能同时发生反应，所以该塔实际上起着预氯化作用，也可称其为预氯化塔，最后很少含氯的尾气从塔顶放空。而预氯化液由塔上部溢流去氯化塔进一步氯化。

水冲泵需要的水是由水槽 3 中的水通过泵 6 提供（循环）的，由于其中的一部分水也要供给降膜吸收器，所以需从外界不断适量地补充新水。

该法的优点是适用于生产规模较大的连续氯化反应后尾气的治理，未反应的氯循环使用、利用率高、并且不需用液碱。但所需设备较多、流程较前两种复杂，操作要求严格。

2 材料和设备的选择

2.1 材料选择

氯化氢和氯气在有微量水存在时，对钢铁设备和管道腐蚀十分严重，必须选用耐腐蚀的材料，可供选择的材料有玻璃、搪瓷、陶瓷、石墨、聚氯乙烯塑料等。玻璃、石墨制品都具有优良的耐酸性能，使用温度较高，但较易破损。PVC 制品耐酸性能亦好，并且易于加工、价格较便宜，但易老化变脆、使用温度也较低。

根据对材料综合性能的考虑、并参照使用场合和价格等因素，我们在对一些厂的含氯废气治理设计中，主要选择了 PVC 管、玻璃管、及其阀门等。

2.2 设备选择

氯化氢吸收设备可选用石墨制降膜吸收器，也可选用或自制其他耐腐蚀的塔设备，为了对自制吸收设备提高吸收效果，塔内可适当装入耐腐蚀填料，如瓷环、废 PVC 短管等。循环泵和其他动力泵选用耐酸泵，如玻璃泵、陶瓷泵、塑料泵等。盐酸循环槽可用 PVC 板焊接制成，顶盖做成一定弧度的封头，以防操作过程中因微小的压力变化而开

裂。氯气吸收制次氯酸钠（或次氯酸钙）系统设备采用 PVC 板制吸收缶；若采用钢制设备，在操作中要严格控制吸收液的 PH 值，使之不要低于 8，否则必须重新更换碱液。喷射泵选用玻璃或玻璃钢材质均可。盐酸贮槽用钢制内衬耐酸涂层；亦可用砖和耐酸水泥砌成并内衬 PVC 板，衬板要特别注意接头部分的焊接质量，经验表明，设备常常因接头焊接漏液而损坏。对石灰乳池无特殊要求。

3 治理效果

氯化石蜡厂含氯尾气的治理不仅对保证工厂的正常、安全生产是一个重要问题，并且对提高工厂的经济效益和环境效益都十分重要。作者设计出的三种尾气治理工艺，各厂可根据自己的具体条件选择其中之一，对其他非氯化石蜡生产厂家相关尾气的治理，也具有重要的参考价值。某氯化石蜡厂，原设计年生产 42 型和 52 型氯化石蜡 600 吨，由于尾气治理技术落后，工艺和设备布置不合理，严重地影响了反应系统的正常进行，为使放空尾气达到环保要求，只有被迫大大减少向氯化反应器的通氯速度，使生产周期长达 70 小时以上，生产能力大大减小，年产量不足 300 吨，严重地影响了工厂的经济效益。同时还经常出现尾气含氯量很高，含氯有毒气体把工厂周围庄稼、树木熏死，每年赔偿群众损失和被罚款在万元以上。并且生产的副产品盐酸浓度不到 20%，难以出售，被近以每吨 50 元左右的售价抛出。由于上述原因，致使该厂连年亏损，工厂濒临倒闭。1992 年 3 月，该厂采用我们设计的含氯尾气治理工艺进行改造，投资不到 5 万元，改造任务半月完成，大大提高了氯化反应器的通氯速度，生产周期缩短到 25 小时左右，放空尾气含氯甚微，符合环保要求，当年生产氯化石蜡 600 余吨，达到设计规模，副产 30% 的浓盐酸 700 余吨，仅此一项增收近 20 万元，当年除收回全部治理投资外，并使工厂扭亏为盈。1993 年氯化石蜡年产量已达 800 吨，副产品 30% 浓度的盐酸 1000 余吨，在原料蜡不断涨价的不利条件下，工厂仍盈利 30 多万元，现在该厂正准备把盈利的一部分钱用于扩大再生产。

4 结论

4.1 化工厂三废治理是一个重要问题，本文设计出的氯化石蜡厂含氯尾气治理的三种工艺技术，对相关工厂含氯尾气的治理亦具有重要价值。

4.2 论述了含氯尾气三种治理工艺的特点、应用范围和材料、设备选择、水和碱液串联吸收法适用于中小生产规模的工厂，水—蜡油作吸收剂串联吸收法适用于连续氯化反应的大厂；多级串联水吸收法，各种生产规模的厂家均可适用。选用设备和材料必须考虑酸性介质的腐蚀特性，满足对材质的防腐蚀要求。

4.3 工业生产应用表明，几种治理工艺技术先进，操作可靠，安全，投资少、上马快，对尾气的治理效果好，做到了变废为宝。

参 考 文 献

- 1 黄恩才等. 石蜡光氯化合成氧蜡-70 的研究 I. 反应过程影响因素考察. II 反应过程的动力学探讨. 化学反应工程与工艺. 1992, 1:24—31; 1992, 2:214—218.
- 2 黄恩才等. 塔式法合成氯化石蜡最佳工艺的研究. 郑州工学院学报. 1989. 1:80—86.
- 3 黄恩才等. 塔式法合成氯化石蜡-70 的研究. 郑州工学院学报. 1992. 1:53—57.
- 4 黄恩才等. 刘诗飞等. 石蜡氯化过程的液体软科学和动力学探讨. 化学工程. 1992. 5:23—27.
- 5 Huang Encai and others, I.P.S.—9, 23—28 AUGUST (1992)103.

Treatment of Taci Gas in Production of Chlorinated Paraffin

Huang Janping Song Hongjie Lui Shifei Huang Encai

(Chemical Engineering Research Institute of Henan Province) (Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In the article, Several treatment ways of component of chlorine-containing tail gas in production of a series of chlorinated paraffin is presented. The technological characteristics of the treatment ways and problems which should be paid attention to selection of Key equipments are discussed. The result in production process is proved up to the hilt to be satisfactory.

Keywords: chlorinated paraffin; tail gas; chlorine; hydrogen chloride; treatment