

◆ 研究与开发 ◆

乙磷铝生产中氯乙烷尾气回收工艺的改进

许宜伟, 尚鸿艳, 李林虎*

(利民化工股份有限公司 江苏新沂 221400)

摘要:将乙磷铝生产中产生的氯乙烷及氯化氢尾气经三级水吸收后进入气液分离器进行气液分离,采用一级冷凝器对分离所得氯乙烷尾气进行冷凝处理,获得氯乙烷气体;对该气体进行压缩后,将其通入二级冷凝器进行深冷处理,得到成品氯乙烷。本回收方法流程简单、操作简便、成本低、回收率高、绿色环保,能够解决尾气排放对环境的污染问题,创造良好的经济效益和社会效益。

关键词:乙磷铝;氯乙烷;尾气回收;冷凝处理

中图分类号:X 786 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.06.004

Improvement of Recovery Technology of Ethyl Chloride in Ethyl Phosphine Production

Xu Yi-wei, Shang Hong-yan, Li Lin-hu*

(Limin Chemical Co., Ltd., Jiangsu Xinyi 221400, China)

Abstract: The chlorine-ethane gas was separated from the gas-liquid separator, then was passed into the primary condenser to carry out the condensation treatment, and obtained the chloroethane gas that treated by caustic washing, drying, then compressed ethyl chloride into the secondary condenser for cryogenic treatment, finally ethyl chloride was obtained. This approach had the advantages of simple process, convenient operation, lower cost, and higher recovery rate, which provided a green method to recycle ethyl chloride and solved the environmental impact of tail gas emission. It also created good economic and social benefits.

Key words: ethyl phosphine; ethyl chloride; exhaust gas recovery; condensation treatment

氯乙烷主要用于染料中间体、乙基纤维素、杀菌剂、杀虫剂等的合成,具有非常广泛的用途。近年来,随着我国染料、香料、农药等产业的快速发展,各生产线对氯乙烷的需求量与日俱增。目前获得氯乙烷的主要方法为副产物回收法和合成法,回收氯乙烷的废气原料主要为合成乙磷铝和亚磷酸二乙酯的副产物。回收和利用好乙磷铝和亚磷酸二乙酯尾气中的氯乙烷,不仅能够解决尾气排放对环境的影响问题,还可以带来可观的经济效益,客观上实现变废为宝的目的^[1-2]。但由于技术的限制,国内大部分乙磷铝和亚磷酸二乙酯生产企业对氯乙烷不能进行有效地回收利用^[3-4]。

现有工业生产技术中,氯乙烷尾气的回收方法主要有以下两种:①加压冷凝法^[5]。尾气经气体冷凝

器除去大部分水蒸汽,再进入硫酸干燥器脱水,经纳氏泵加压通过分离器除去酸雾后依次进入2个串联的粗氯乙烷冷凝器,冷凝后的粗氯乙烷液体进入贮槽,最后通入蒸馏塔精制,塔顶出来的气相组分经成品冷凝器后进精氯乙烷贮槽。②低温吸收法^[6-7]。将尾气通入2个串联的鼓泡吸收器,将吸收所得残液冷却后作为吸收剂,溶解吸收尾气中的氯乙烷,再将所得吸收液置于贮槽中,最后通入蒸馏塔精制,塔顶出来的气相组分经成品冷凝器冷凝后进精氯乙烷贮槽。

采用上述两种方法回收氯乙烷,不仅回收率较低(一般为50%~60%),且回收的氯乙烷质量不稳定。为了弥补现有工业技术存在的不足,本文提供一种乙磷铝生产中氯乙烷尾气的回收方法,该方法

收稿日期:2019-10-15

作者简介:许宜伟(1974—),男,江苏省新沂市人,大专,工程师,主要从事化工生产技术及管理工作。E-mail: 996678196@qq.com

通信作者:李林虎(1987—),男,山东省德州市人,博士,工程师,主要从事药物化学工程与工艺研究。E-mail: lilinhu@chinalimin.com

流程简单、操作简便、成本低、回收率高、绿色环保,可获得良好的经济效益和社会效益。

1 尾气组分及参数

乙磷铝生产过程中生成的含氯乙烷尾气排放量 $1\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$,沸点 $12.5\ ^\circ\text{C}$,为无色可燃气,含组分氯化氢55%、氯乙烷44%、氮气1%,可作为燃料原料、烟雾剂和冷冻剂等。

2 工艺流程及说明

回收乙磷铝生产过程中产生的氯乙烷工艺流

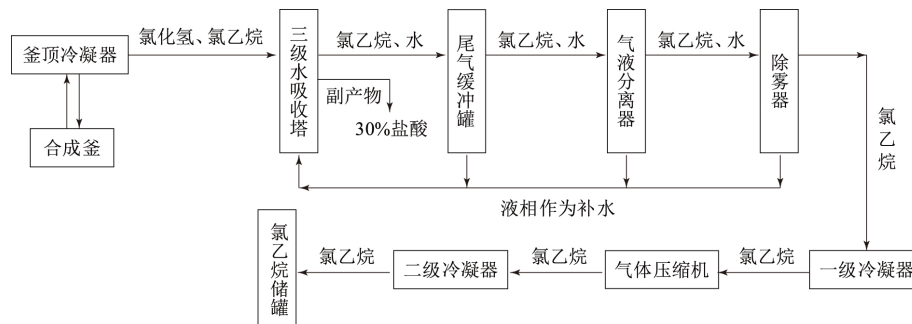


图1 氯乙烷尾气回收工艺流程

经过一级冷凝器处理获得的氯乙烷气体经氯乙烷气体压缩机进行压缩处理,该气体压缩机的结构形式为无油润滑水冷活塞式,排气压力为 $0.8\sim 1.2\ \text{MPa}$,吸气压力为常压,传动方式为弹性联轴器。

将经过压缩处理的氯乙烷通入二级冷凝器中,经过冷凝温度为 $-10\sim -15\ ^\circ\text{C}$ 的深冷处理,最终得到成品氯乙烷。将经过深冷处理获得的成品氯乙烷输送到氯乙烷液体贮槽,完成乙磷铝生产过程中氯乙烷尾气的回收。氯乙烷的回收率达到99.6%以上,含量达到99.8%以上。

3 主要设备设计参数

本处理工艺主要设备设计参数见表1。

4 运行效果

含氯乙烷废气处理设施安装调试完成后,实现连续稳定运行。含氯乙烷废气处理过程中产生非甲烷总烃的质量浓度为 $10\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$,产生速率为 $0.2\ \text{kg}/\text{h}$,处理后排放非甲烷总烃的质量浓度为 $36\ \text{mg}/\text{m}^3$,产生速率为 $0.1\ \text{kg}/\text{h}$ 。尾气排放非甲烷总烃符合《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 32/3151—2016),执行标准为非甲烷总烃质量浓度 $80\ \text{mg}/\text{m}^3$,产生速率 $38\ \text{kg}/\text{h}$ 。工艺设计为DCS控制系统,三级

程见图1。首先,将乙磷铝生产过程中排放的含有氯化氢及氯乙烷混合废气通入釜顶冷凝器冷凝,冷凝液回流釜中,冷凝后的混合气体依次通入三级水吸收塔,去除混合气体中的氯化氢并回收副产物30%盐酸;经水吸收后的废气进入氯乙烷尾气缓冲罐中,将含有氯乙烷的尾气从尾气缓冲罐输送到气液分离器、除雾器,分别进行气液分离处理,分离出的水分回到三级水吸收塔作为补水,将经过气液分离处理的氯乙烷尾气送入一级冷凝器进行冷凝,冷凝温度 $0\sim -2\ ^\circ\text{C}$,使气体中的水分冷凝分离,并收集氯乙烷气体。

水吸收塔液位、pH值监测均设远传装置,pH值监测、自动加药阀和进出料均实现智能化操作;设置尾气在线监测装置,实时监测尾气排放情况;设定预警范围,及时反馈系统运行问题并适时调整。调试时将关键参数设置好,严格限定废气进气量和排气量、吸收塔pH值和液位、压缩机运行功率、冷凝器冷介质温度、水相分离器液位等,可达到设计指标要求,且有效回收副产物盐酸用于生产,氯乙烷可出售。

表1 主要设备设计参数

设备名称	数量	材质
釜顶冷凝器	1	石墨
一级水吸收塔	1	钢衬四氟
一级循环泵	2	衬氟磁力泵
二级水吸收塔	1	钢衬四氟
二级循环泵	2	衬氟磁力泵
三级水吸收塔	1	钢衬四氟
三级循环泵	2	衬氟磁力泵
尾气缓冲罐	2	钢衬四氟
气液分离器	2	钢衬四氟
除雾器	1	钢衬四氟
一级冷凝器	1	304不锈钢
气体压缩机	2	
二级冷凝器	2	304不锈钢
氯乙烷储罐	2	304不锈钢
真空机组	1	碳钢

(下转第41页)

2.2 方法的准确度、精密度

添加回收率测定结果见表2。在5、10、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平下,磺酰磺隆在玉米植株中的平均回收率为94.48%~96.92%,相对标准偏差为1.42%~

3.60%。

磺酰磺隆在土壤中的平均回收率为93.96%~95.73%,相对标准偏差为1.99%~3.28%。方法的准确度和精密度满足试验质量控制要求。

表2 玉米植株和土壤中磺酰磺隆的添加回收率

基质	添加水平/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/%					平均值	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
玉米植株	5	92.80	95.40	96.10	93.50	94.60	94.48	1.42
	10	92.22	98.66	98.03	98.17	97.53	96.92	2.73
	100	100.25	91.89	95.29	92.25	93.90	94.72	3.60
土壤	5	89.22	94.18	95.82	97.28	93.28	93.96	3.28
	10	93.37	93.35	95.24	97.01	91.74	94.14	2.21
	100	94.56	97.18	96.03	93.05	97.85	95.73	1.99

3 结论

利用LC-MS/MS法测定玉米植株和土壤中磺酰磺隆残留量,准确度、精密度和灵敏度较高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,符合磺酰磺隆定量分析要求。

参考文献

- [1] 冯坚. 2002年世界除草剂时常新品种掠影[J]. 杂草科学, 2003(2): 11-14.

- [2] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 64-65.
- [3] 高兴祥, 高宗军, 房锋, 等. 磺酰磺隆的室内除草活性及对小麦田杂草田间防除效果[J]. 农药, 2013, 52(3): 219-221.
- [4] 李美, 高兴祥, 高宗军, 等. 75%磺酰磺隆WDG对麦田杂草防除效果及后茬作物的安全性[J]. 麦类作物学报, 2013, 33(4): 795-799.
- [5] 万宏剑, 王俊, 王金菊, 等. 磺酰磺隆高效液相色谱法定量检测和研究[J]. 现代农药, 2017, 16(6): 34-35; 40.
- [6] 于伟. 磺酰磺隆免疫分析化学研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.

(责任编辑:徐娟)

(上接第14页)

5 结论

采用冷凝→三级水吸收→气液分离→压缩冷凝方式处理氯化氢及氯乙烷废气,解决废气处理过程中氯化氢及VOCs污染问题,有效地将氯化氢及氯乙烷进行回收分离并用于生产,实现了变废为宝的目的。

对气液分离后的水进行循环利用,有效降低水的使用量,减少废水外排量。

整个流程通过DCS进行有效控制,多处设置连锁,实现生产自动化并有效节能降耗。

装置运行后,可回收30%盐酸2.5万t/a,回收氯乙烷0.6万t/a。排气筒非甲烷总烃在线监测值可连续稳定小于80 mg/m^3 。此工艺对含氯化氢及氯乙烷的废气处理效果好,自动化操作,有效解决了现有处理技术对含氯乙烷废气处理运行成本高且无经济

效益的问题。同时,实现回收副产物的目的,使经济效益与环保效益相统一。

参考文献

- [1] 王洋, 张迎宾. 气相色谱法测定环境空气中的一氯乙烷[J]. 广州化工, 2014, 42(16): 95-96.
- [2] 李莉波. 氯乙烷泄漏事故应急预案演练探究[J]. 中国化工贸易, 2014, 34: 244.
- [3] 李朝波, 卓江涛, 梁化萍. 乙磷铝工艺改进的应用[J]. 山东化工, 2012, 41(12): 89-91.
- [4] 尹惟清. 乙磷铝生产过程优化的可行性分析[J]. 精细化工化纤信息通讯, 2001(3): 10-12.
- [5] 胡南英. 氯油尾气的处理与综合利用[J]. 氯碱工业, 2000(6): 31-32.
- [6] 刘国定. 溶剂低温吸收法回收氯油生产尾气中氯乙烷的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [7] 刘克斌, 曹卓. 氯油尾气中氯乙烷的回收新工艺研究[J]. 化工科技市场, 2008, 31(8): 21-23; 34.

(责任编辑:石凌波)