

工艺与设备

三聚氯氰含氰尾气治理工艺研究

梁海¹, 吴丹¹, 王婉婷^{2*}

(1. 营创三征(营口)精细化工有限公司研发中心, 辽宁 营口 115000;

2. 营口理工学院材料与化学系, 辽宁 营口 115000)

摘要:为解决三聚氯氰生产过程中尾气含氰污染物问题, 提出采用甲烷燃烧、氨催化、水吸收 3 步处理技术。分析结果表明, 三聚氯氰结晶尾气中的氯化氰和氯气首先与甲烷发生氧化还原反应生成 CO₂、NO_x、H₂O、HCl, 再进一步与氨气混合后经脱盐、氨催化反应生成 CO₂、N₂, 尾气中微量活性炭经水吸收去除, 最终实现了三聚氯氰尾气的无害化排放。

关键词:三聚氯氰; 尾气; 无害化; 氨催化

中图分类号: X701.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0189-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.042

Study on harmless chemical process for cyanuric chloride tail gas

LIANG Hai¹, WU Dan¹, WANG Wan-ting^{2*}

(1. R&D Center, Ynnovate Sanzheng (Yingkou) Fine Chemical Co., Ltd., Yingkou 115000, China;

2. Department of Materials and Chemistry, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115000, China)

Abstract: In order to solve the problem of cyanides contamination in the tail gas of cyanuric chloride production, a three-step treatment technology including methane combustion, ammonia catalysis and water absorption is proposed. Analysis results indicate that cyanogen chloride and chlorine gas in tail gas from cyanuric chloride crystallization proceed firstly REDOX reaction with methane to generate CO₂, NO_x, H₂O and HCl, which further mixes with ammonia and then performs desalination and ammonia catalytic reaction to generate CO₂ and N₂. Traces of activated carbon remaining in tail gas can be removed by water absorption. The harmless emission is realized finally.

Key words: cyanuric chloride; tail gas; harmless; ammonia catalysis

三聚氯氰是重要的农药^[1-3]、染料^[4-7]、抗茵剂^[8]、阻燃剂^[9-10]中间体, 其下游产品近千种, 三聚氯氰全球需求量每年在 50 万 t 左右。现有三聚氯氰生产工艺中, 利用氰化钠与过量氯气反应得到氯化氰气体, 氯化氰进一步在反应器内高温自聚得到气相三聚氯氰, 经冷却结晶得到固体三聚氯氰。生产过程中连续产生大量尾气, 含有未反应氯化氰、氯气等有害气体^[11]。

传统三聚氯氰生产工艺过程中, 利用氢氧化钠溶液吸收尾气, 生成氯化钠、次氯酸钠、氯化铵^[12], 使吸收后的尾气达到环保排放标准, 但碱液吸收尾气后的液体中含有大量的有害物质, 也无法直接排放, 仍需要进入废液环保处理系统中进一步进行无害化处理, 且较难完全处理。营创三征(营口)精细化工有限公司(简称营创三征)现有年产 9 万 t 三聚氯氰生产装置, 采用传统氯碱工

业生产的碱液吸收尾气, 由于处理成本高, 提出尾气项目技改方案。

本项目围绕三聚氯氰尾气处理难度大问题, 开展了攻关研究, 三聚氯氰尾气经燃烧后转变为二氧化碳、氮气、水和氯化氢, 与氨气混合后经脱盐、氨催化、水吸收转化为二氧化碳和氮气, 实现了三聚氯氰尾气的无害化处理, 过程三废少、工艺简单。

1 三聚氯氰尾气组成与指标要求

营创三征三聚氯氰生产装置产生的尾气, 主要成分(质量分数)为氯气(7.1%)、氯化氰(2.4%)、氮气(72.2%)、氧气(17.0%)及其他微量 VOCs, 经处理后三聚氯氰尾气的排放标准见表 1。

表 1 三聚氯氰尾气的排放标准 mg/m³

名称	氯化氰	氯化氢	氯气
排放标准	1	30	5

收稿日期: 2018-08-08; 修回日期: 2019-01-02

基金项目: 辽宁省重点研发计划指导计划项目(2018230009); 辽宁省工程中心实验室项目(2018105003)

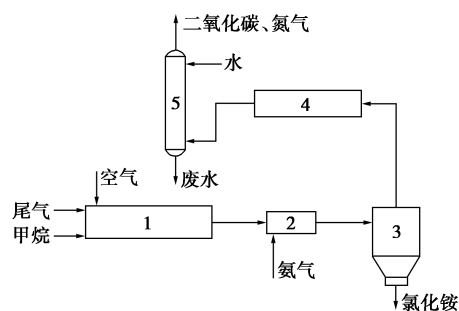
作者简介: 梁海(1987-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为精细化工研究与开发, lianghaipost@163.com; 王婉婷(1988-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, wwt_yklg@163.com。

2 工艺技术方案

本项目在营创三征 1 个工段中尾气出口进行试验调试。三聚氯氰尾气先经过加入甲烷氧化燃烧生成二氧化碳、氮氧化物、水和氯化氢的混合气体,进一步与氨气混合、脱盐、催化生成二氧化碳、氮气,经水吸收尾气中主要成分为二氧化碳、氮气,实现无害化处理。

尾气分析方法:氯化氰,有毒气体探测器(GHTCQ-CNCl,江苏吉华电子科技有限公司),检测尾气中氯化氰的含量;氯气,固定污染源排气中氯气的测定甲基橙分光光度法(HJ/T 30—1999);氯化氢,固定污染源排气中氯化氢的测定硫氰酸汞分光光度法 HJ/T 27—1999。

三聚氯氰尾气处理工艺流程如图 1 所示。



1—燃烧反应器;2—氨气混合器;3—脱盐装置;
4—氨催化反应器;5—水吸收塔

图 1 三聚氯氰尾气处理工艺流程

(1) 三聚氯氰结晶尾气甲烷燃烧处理

将三聚氯氰尾气与甲烷混合得到混合气,将混合气通入燃烧反应器中,在燃烧器首端通入少量空气,使甲烷及尾气在反应器内进行燃烧,燃烧反应器内的温度维持在 600~800℃,燃烧反应生成的二氧化碳、氮氧化物、水和氯化氢的混合气体与氨气在氨气混合器内混合后进入脱盐装置内,混合过程中氯化氰与氨气生成少量氯化铵,在装置底部出氯化铵,尾气经上端进入氨催化反应器内。

(2) 三聚氯氰结晶尾气氨催化处理

在催化剂的作用下,将燃烧、脱盐后的二氧化碳、氮氧化物的混合气体通入氨催化反应器中,同时将氨气也通入氨催化反应器中,混合气体与氨气接触,发生氨催化反应;氨催化反应过程控制氨气催化炉中的温度为 700℃,混合气体中的氧化氮转化为氮气,得到含有二氧化碳、氮气的混合气体。

(3) 三聚氯氰结晶尾气水吸收

将氨催化得到的混合气体通入水吸收塔中,混合气体中的活性炭颗粒用水捕集;尾气从塔顶排放,主要成分为二氧化碳和氮气,其中的氯化氰、氯化氢、氯气含量见表 2,尾气中的有害物质含量符合表 1 中排放标准。

表 2 三聚氯氰尾气处理后技术参数 mg/m^3

名称	氯化氰	氯化氢	氯气
含量	0.02	3.4	1.2

3 结论

首次采用燃烧-催化-吸收法对三聚氯氰尾气进行了无害化处理,工艺简单,原料及处理过程成本低。研究结果显示,三聚氯氰尾气经甲烷燃烧、氨气催化、水吸收将三聚氯氰尾气中氯气、氯化氰、三聚氯氰、VOCs 等有害物质转化为环境友好的二氧化碳、氮气,为三聚氯氰尾气处理提供了新的研究思路,同时得到副产氯化铵,实现了变废为宝,达到了节能减排的效果。

参考文献

- [1] 郝凌霄,姚立国.西玛津的生产工艺研究[J].精细与专用化学品,2018,(4):40-42.
- [2] 陈静波,张玉顺,刘宇,等.灭蝇胺的合成与应用研究[J].云南大学学报:自然科学版,2008,30(4):392-395.
- [3] 邢兆伍,毕立国,王红星,等.草净津合成工艺[J].农药,2006,45(1):26-28.
- [4] 于锦亮,彭洁,杨宗义,等.一种双三嗪氨基二苯乙烯型荧光增白剂合成研究[J].信息记录材料,2013,14(4):23-27.
- [5] 张光华,徐海龙,郭锦鸽,等.具有荧光增白作用的新型返黄抑制剂的合成及性能[J].化工学报,2012,63(10):3358-3364.
- [6] 孙海洋,张健飞,巩继贤,等.复合型耐酸增白剂的合成与应用[J].印染,2013,(22):15-18.
- [7] 孙保国,徐立新.双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂[J].造纸,2003,(5):42-44.
- [8] 蒋之铭,朱平,任学宏,等.基于三聚氯氰的反应型抗菌剂及其抗菌整理研究[J].现代化工,2017,37(6):107-111.
- [9] 李果,胡新利,俞春雷,等.阻燃剂三嗪三苯基次膦酸乙酯的合成及应用[J].塑料科技,2015,43(2):90-94.
- [10] 杨珂珂,胡新利,王彦林.阻燃剂三嗪三苯基次膦酸异丙酯的合成与应用研究[J].塑料工业,2015,43(2):15-18.
- [11] 耿世义.应用塑料尾气烟囱效果显著[J].辽宁化工,1983,(3):43-44.
- [12] 任晖.三聚氯氰生产尾气的处理[J].辽宁化工,2009,38(6):407-408. ■