

氯磺化装置尾气治理项目技术方案分析

曾晓丹^{1*}, 王原钦², 姜城², 奚昊², 朱琳¹

(1. 吉林化工学院, 吉林 吉林 132022; 2. 中国石油吉林石化公司电石厂, 吉林 吉林 132022)

摘要:通过对回收尾气中四氯化碳方式的对比,找出适合的回收工艺,达到降低四氯化碳消耗的目标。主要评价了四氯化碳的回收技术,为装置尾气治理,增产降耗提供技术支持。

关键词:四氯化碳;活性炭;发散;吸附

中图分类号:TQ315

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0156-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.038

Evaluation of tail gas treatment in the chlorosulfonated polyethylene production

ZENG Xiao-dan^{1*}, WANG Yuan-qin², JIANG Cheng², XI Hao², ZHU Lin¹

(1. Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Calcium Carbide Factory of Jilin Petrochemical company, Jilin 132022, China)

Abstract: To decrease the consumption of tetrachloromethane and obtain an appropriate recycling technology, the comparative experiments of recycling tetrachloromethane from tail gas in the chlorosulfonated polyethylene production are carried out. The recycling technologies are evaluated. It provides the technical supports for the tail gas treatment, improvement of chlorosulfonated polyethylene production and reduction of consumption.

Key words: tetrachloromethane; activated carbon; divergency; adsorption

氯磺化车间在生产过程中使用四氯化碳(CTC)作为溶剂,由于原料投料、升温、溶解、反应、压料等环节均是在接近四氯化碳沸点下进行,因此有大量的四氯化碳挥发;此外,溶剂储罐、计量罐、胶液储罐、分层器、热水罐等设备在备料、投料过程中,凝胶工序胶液在热水中凝聚及脱溶剂过程中,尾气洗涤中也都有部分四氯化碳挥发排入到大气中,这不但浪费了资源,同时,因为四氯化碳是有毒、破坏大气臭氧层的物质,直接排放将造成环境污染^[1-3]。而由于四氯化碳为国家环保总局配额制供给,每年只有180 t配额,因此,对四氯化碳进行回收利用,既可净化空气,保护环境,又可提高装置生产负荷,增加装置效益。

本文中通过对尾气中四氯化碳回收工艺的对比,得到适合的回收工艺。同时为装置尾气治理以及增产降耗提供了技术支持。

1 吸附装置建设依据

氯磺化聚乙烯(CSM)生产工艺主要包括合成、水凝聚以及挤压干燥3个过程。其中合成反应过程中,投料、氯化、串料、氯磺化、压料存在着溶剂以及其他气体的排放。水凝聚过程中,凝聚釜的尾气中

存在溶剂的排放。挤压干燥过程中,挤压机脱气中存在溶剂排放。

四氯化碳在挤压机出口、凝聚釜尾气以及反应釜尾气3部分发散量最大,所以考虑将这3部分尾气进行回收处理。但是,通过实际测量发现,反应釜尾气属于间断性排放,并且尾气中含有氯气、二氧化硫以及氯化氢等腐蚀性气体,对吸附装置材质的要求比较高,势必会增加投资,经核算经济性较低。所以,对挤压机出口尾气、凝聚釜尾气以及热水罐这3部分不凝气进行活性炭吸附回收处理,既可以满足回收大部分四氯化碳的要求,又降低了设备投资。

2 活性炭吸附技术对比

目前对于含有如四氯化碳、三氯甲烷有机物的尾气,工业上通常采用吸附-解吸的工艺对其进行治理。尾气吸收的吸附剂通常使用活性炭或活性炭纤维,其工作原理是利用微孔活性物质对有机分子或分子团有一定的吸附力的特点,当工业尾气通过吸附介质时,其中的有机物质被“阻留”下来,从而使工业尾气得到净化处理。本装置确定使用活性炭吸附体系对溶剂进行吸附。目前国内常见有以下4种技术方案:椰壳活性炭、煤质活性炭、椰壳活性炭、

活性炭纤维(以下简称 A、B、C、D 技术方案)。

2.1 吸附剂选择

通过吸附剂对比可以看出:

(1) A、B、C 方案使用活性炭(GAC)作为吸附剂,只有 D 方案使用活性炭纤维(ACF)作为吸附剂。相比 GAC, ACF 吸附接触面积更大,孔径分布均匀,吸附选择性较好;体积密度小,阻率是 GAC 的 1/3;耐破损和撕裂;易再生,具有较强的工艺灵活性。但是对于使用 ACF 吸附 CTC 还没有成功案例装置,所以无法进行相应考察。相比椰壳活性炭,煤质活性炭为大分子结构,含灰分较高,但在吸附效果没有明显差距。在相同更换周期(2 年)的前提下,活性炭纤维的更换费用要高于活性炭,长远考虑,活

性炭纤维的经济性不如活性炭。

(2) 相比 4 个方案的吸附剂,在比表面积、孔径、粒径以及强度均无明显差别。

(3) 四氯化碳吸附值相比较, B 方案的吸附值较高,达到 90%,对于这一数据,需要进行相应的验证与考察。

(4) 使用活性炭的厂商中, C 方案活性炭装填量最大,在更换周期相同的前提下,会使运行成本有所提高。活性炭纤维装填量最低,但是由于没有装置进行考证,所以无法验证使用情况。

2.2 工艺流程对比

氯磺化车间尾气治理项目在工艺流程分为预处理过程、吸附过程、解析过程以及冷却干燥过程。

表 1 尾气方案技术对比表

工艺单元	A	B	C	D
工艺路线	活性炭吸附 + 蒸汽解吸	活性炭吸附 + 真空解吸	活性炭吸附 + 蒸汽解吸	活性炭吸附 + 蒸汽解吸
预处理	将 3 种气体混合均匀之后,经过粗效过滤去除大颗粒物,然后经过风机加压进入吸附器	将 3 股尾气汇集后进入吸附罐	系统废气入口处设置应急三通阀门,通过阀门实现直排和进入系统之间的切换,确保系统故障时能及时停车	将 3 种气体混合后通过风机,经由高效过滤器后,进入吸附器,进入吸附器前装有事故排放通道
吸附	经过预处理之后的废气经过风机加压后进入活性炭吸附器进行吸附处理,有机成分被活性炭吸附,达标后的废气经过高空烟囱排放	通过活性炭床层,四氯化碳/三氯甲烷被活性炭吸附,净化气体直接排放	通过活性炭床层将尾气中的气相溶剂进行吸附,净化后的气体直接排放	通过六芯活性炭纤维,保证一定的过气速度和停留时间,使得吸附剂对尾气中的有机溶剂有效地、充分地吸收
解析	活性炭吸附饱和后,利用减压后的水蒸汽进入吸附器进行解吸再生。解吸后,蒸汽进入冷凝器冷凝,不凝气进入吸附风机前再次进行吸附;冷凝液进入分层槽分层,下层溶剂自流进入储液槽,上层废水进入废水处理系统	解吸时真空泵开启,降低吸附罐内的压力,吸附在活性炭上的四氯化碳/三氯甲烷被解吸下来送入冷凝器,解吸后期通过吹扫阀送入少量空气,吹扫活性炭床层,以更大限度地将四氯化碳/三氯甲烷解吸下来,同时完成活性炭床层再生	吸附塔完成吸附过程后,采用水蒸汽热吹对吸附剂进行解析,解析所得的四氯化碳及三氯化碳产品经冷凝器冷却回收后收集于分相罐	吸附后的吸附材料通过自力式调节阀减压后的蒸汽使其增温,将吸附浓缩在活性炭纤维层上的有机溶剂脱附下来,同时依靠蒸汽的吹扫,将含有水蒸汽和有机蒸气的混合蒸气吹出,送入回收系统
冷却干燥	解吸后活性炭颗粒的温度以及含水量都很高,为避免影响下一步的吸附效果,故需要将活性炭上解吸时残余的水汽吹出,并降低吸附器内的温度	解吸下来的高浓度气体由真空泵直接送入冷凝器,将蒸气变成液态,不凝气通过管道送回吸附系统重新吸附,液体进入分层槽分层,下层为回收的成品,上层排入污水系统	水蒸汽热吹解析完全的吸附塔,先自然冷却,而后采用吸附尾气串联吹扫冷却,吸附塔温度降至吸附操作温度,投入下一个吸附循环	当脱附完成后,用新鲜冷空气对其进行吹扫,达到对活性炭纤维/颗粒吸附剂的降温干燥的目的,使活性炭颗粒恢复最佳吸附能力
吸附罐使用情况	2 台吸附器 1 台吸附,另一台解析、干燥、等待	3 个吸附罐并联工作,2 个吸附,1 个解吸,定时切换	主吸附塔 3 台,采用两塔串联吸附,而第三塔此时正处于解析状态	3 台吸附器并联工作,2 个吸附,1 个再生,定时切换

通过流程对比(表 1)可以看出:

(1) 预处理过程中,应该增加高效过滤器以及事故管线,这样可以保证突发状况的出现以及气相

的均匀混合。

(2) 吸附器采用并联结构,可以相互切换,进行吸附解析干燥,保证了生产平稳运行。3 台吸附器

交替运行,更利于吸附器的检修以及维护。

(3) A、C 以及 D 方案均采用蒸汽热吹的方式对吸附器进行解析。根据分子热运动理论,从外界加给吸附体系热能,提高被吸附分子或分子团的运动能量,当分子热运动力足以克服吸附力时,有机物质分子从吸附体系中“挣脱”出来,有机物得到回收,吸附介质得到再生蒸汽解析使用比较普遍,经验证,解析效果明显。但公共工程消耗上升,并且蒸汽解析过程中,伴随产生高温水,容易产生酸性物质造成腐蚀,所以必须将其干燥完全。由于装置解析频繁,周期密集,所有必须设置一键切换,避免人为误操作影响装置安全。B 方案采用的真空解析是通过降低活性炭床层的压力,使吸附在活性炭孔隙中的有机物在外力的作用下脱离下来,再辅以微量空气或氮气吹扫进行深度解吸,以达到良好的再生效果。

真空解析与蒸汽解析工艺相比,优点是操作过程不升温、不水洗,工艺过程相对简单,避免由于高温水存在产生的酸性物质带来的腐蚀,延长设备及活性炭的使用寿命,装置的运行成本会有所降低。缺点是由于不对活性炭(活性碳纤维)直接作用,脱除效果无法得到保证。增设 2 台真空泵会提高投资

成本。

(4) 使用蒸汽解析的厂商中,A 方案以及 D 方案干燥过程采用新鲜空气吹扫降温的方式进行,C 方案使用吸收尾气进行吹扫。这样降低了干燥成本,但是容易造成降温干燥的前期二次排放超标,不利于环保。尤其是使用吸附尾气吹扫,更容易造成污染。B 方案采用真空泵产生的气流进行解析加干燥,在干燥后期通入新鲜空气,这样会避免二次排放超标。

(5) 由于活性炭纤维在吸附床层的填充密度不到颗粒活性炭的 1/5,造成设备庞大,无效空间大量增加,影响解吸的效果,因此 D 方案需要进行考察决定是否可以选择范围。其他 3 家均为活性炭。

2.3 运行费用

真空解析技术能避免由于高温水存在产生的酸性物质带来的腐蚀,大大延长设备及活性炭的使用寿命,同时真空解吸减少了蒸汽的消耗,降低了运行成本。因此,使用真空解析技术方案的运行费用要明显低于蒸汽解析技术。

2.4 主要设备

通过设备对比(表 2)可以看出:

表 2 尾气方案设备对比表

项目	A	B	C	D
主要设备/台	11	14	10	33
主要设备规格	①空气过滤器 $\Phi 600$ (1 台) ②吸附风机 $7200 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 台) ③干燥风机 $4000 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 台) ④吸附器 $\Phi 2900 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$ (2 台) ⑤空气加热器 500×500 (1 台) ⑥冷凝器 $F = 80 \text{ m}^2$ (1 台) ⑦储液槽 $\Phi 800 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ (1 台) ⑧分层槽 $\Phi 1500 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ (1 台) ⑨溶剂泵 $Q = 0.7 \text{ m}^3/\text{h}$ (2 台)	①过滤器 $F = 2 \text{ m}^2$ (1 台) ②尾气风机 $7511 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 台) ③活性炭吸附罐 $\Phi 1800 \text{ mm} \times 3000 \text{ mm}$ (3 台) ④真空泵真空度 -0.097 MPa (2 台) ⑤冷凝器 $F = 80 \text{ m}^2$ (1 台) ⑥气液分离器 $V = 0.2 \text{ m}^3$ (1 台) ⑦分层槽 $V = 0.8 \text{ m}^3$ (1 台) ⑧溶剂槽 $V = 1 \text{ m}^3$ (1 台) ⑨溶剂泵 $Q = 0.7 \text{ m}^3/\text{h}$ (2 台) ⑩过滤器 $5 \mu\text{m}$ (1 台)	①原料气压缩机 $7500 \text{ m}^3/\text{h}$ (2 台) ②吸附塔(3 台) ③分相器 $V = 2 \text{ m}^3$ (1 台) ④储罐 $V = 2 \text{ m}^3$ (1 台) ⑤蒸汽分汽包 $\Phi 133$ $\text{mm} \times 600 \text{ mm}$ (1 台) ⑥冷凝器 $F = 5 \text{ m}^2$ (2 台)	①过滤器 $F = 1.2 \text{ m}^2$ (1 台) ②高压风机 $7511 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 台) ③ACF 吸附罐 6 芯(3 台) ④吸附芯(18 台) ⑤冷凝器 $F = 80 \text{ m}^2$ (1 台) ⑥冷凝器 $F = 10 \text{ m}^2$ (1 台) ⑦冷凝器 $F = 5 \text{ m}^2$ (1 台) ⑧气液分离器 $\Phi 500 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ (1 台) ⑨干燥风机 $3300 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 台) ⑩过滤器 $600 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ (1 台) ⑪溶剂储罐 $\Phi 1200 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ (1 台) ⑫分层槽 $\Phi 1200 \text{ mm} \times 900 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ (1 台) ⑬磁力泵(2 台)
占地面积/ m^2	50.0	31.5	20.0	36.0
设备重量/t	20	22	10	20
设备性能保证	设备使用寿命不低于 20 年	设备使用寿命不低于 20 年	设备使用寿命不低于 20 年	设备使用寿命不低于 20 年

(1)在主要设备相同的前提下,采用活性炭纤维吸附的D方案,装置设备数量为33台,比较其他方案设备数量明显增加。

(2)工艺流程要求本项目位于氯磺化车间厂房内,利用氯磺化车间二层+6.00 m平面集中布置预处理、吸附、解析和后处理单元,设备采用撬装形式进行安装。结合考虑装置安装地点,4个方案给出的占地面积均可。

(3)安装位置均有房屋主梁,所以设备重量均在可承受范围之内。

通过对4种技术方案的对比,可以得出:

(1)对比吸附剂的使用,活性炭纤维虽然比活性炭有一定的优势,但在吸附四氯化碳、三氯甲烷等有机溶剂中并没有成功使用的案例。还有由于活性炭纤维在吸附床层的填充密度不到颗粒活性炭的1/5,造成设备庞大,无效空间大量增加,影响解吸的效果。因此,活性炭纤维吸附不适合车间使用。

(2)在吸附工艺相同的情况下,解析工艺中,真空解析技术能避免由于高温水存在产生的酸性物质带来的腐蚀,大大延长设备及活性炭的使用寿命,同时真空解析减少了蒸汽的消耗,降低了运行成本。并且,真空解析技术相对于蒸汽解析技术工艺过程简单。四氯化碳尾气吸收虽完成了实验和小试,但至今没有工业化应用,真空解析四氯化碳的实际应用效果有待验证,风险性较大;而蒸汽解析技术已广泛应用于工业化装置中,工艺技术成熟,风险性小,可选择的厂家较多。综合考虑上述对比分析,为确保本项目工艺方案的稳妥可行,最终方案选择活性炭颗粒吸附、蒸汽解析工艺方案。

(3)对比设备数量以及仪表数量,在工艺技术选择相同的前提下,C方案的设备占地面积以及装置总重都有一定的优势。

(4)对比运行成本,采用真空解析运行成本最低。使用蒸汽解析的方案,B方案的优势比较明显。

综上所述,采用活性炭纤维吸附方案不适合本车间,真空解析技术方案需要进行进一步考证,综合考虑上述对比分析,为确保本项目工艺方案的稳妥

可行,最终方案选择活性炭颗粒吸附、蒸汽解析工艺方案。

2.5 尾气装置吸附量对比

通过对装置尾气的吸附,装置尾气排放结果列于表3。

表3 装置尾气排放结果

溶剂发散去向	实施前/ (t·a ⁻¹)	实施后/ (t·a ⁻¹)	回收量/ (t·a ⁻¹)	回收率/ %
废气	170.25	36.65		
有组织1	140.27	6.67	133.6	95.2
有组织2	22.75	22.75		
无组织	7.23	7.23		
系统	5.93	5.93		
检修	1.3	1.3		
废水	67.21	73.65	-6.44	
废渣	55.7	55.7		
产品	66.84	66.84		
活性炭残留	0	0.1	-0.1	
溶剂回收量	0	127.06		
合计	360	360	127.06	

3 结论

增设尾气回收系统后,装置每年可以节约溶剂127.06 t,回收溶剂循环使用,装置的溶剂消耗得到进一步的降低,一方面实现氯磺化聚乙烯产品的可持续稳定生产,实现增产创效;同时降低四氯化碳、三氯甲烷排放量以减少对环境的影响。

参考文献

- [1] 梁峙,韩宝平,马捷,等.双金属介质反应并对地下水四氯化碳污染治理[J].环境科学与技术,2014,37(11):141-146.
- [2] 黄文锋,徐丽宜.测定水中三氯甲烷和四氯化碳的毛细管柱气相色谱法的优化[J].中国卫生检验杂志,2015,25(15):2469-2451.
- [3] 梁峙,韩宝平,肖扬,等.四氯化碳在包气带的迁移机理及动态降解[J].工业安全与环保,2015,41(1):88-91. ■