

关于氯乙酸副产氯化氢的净化应用分析

沈云飞 罗汉金 王建芹 (山东民基新材料科技有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 氯乙酸副产氯化氢中, 会夹带一系列杂质, 包括乙酰氯、醋酸以及氯乙酰氯等有机物, 直接水吸收, 加工制作难度较大, 不仅会影响到加工生产活动顺利进行, 还会产生严重的经济损失。氯化氢是氯乙酸生产中的主要副产物, 如何净化氯化氢尾气, 有助于相应节能降耗战略要求, 开发更具节能化的产品, 对于副产氯化氢再应用具有积极作用。本文主要就氯乙酸副产氯化氢尾气进行深度分析, 在结合其性质和节能降耗相关要求基础上, 积极推动氯化氢净化处理, 提升副产处理效果。

关键词: 氯化氢; 氯乙酸; 副产物; 尾气净化

工业化进程不断加快, 涌现出很多新技术、新工艺和新材料, 生产过程变得十分复杂, 如何保证工业品生产质量, 减少资源损耗和环境污染, 成为化工企业新时期发展的主要方向。我国的氯碱装置不断优化改进, 液氯产能量大大增加, 但下游产业发展速度缓慢, 出现氯、碱需求失衡。氯乙酸作为市场上的常见产品, 可以大量消耗氯碱企业不易储存的液氯, 但生产过程中会产生氯化氢尾气, 目前主要处理手段是水吸收氯化氢尾气加工成副产盐酸销售, 由于市场上副产盐酸产量逐步增加, 副产盐酸产品价格低。受目前国家环保政策影响, 盐酸下游企业需求大幅度减少, 极易造成副产盐酸生产企业副产盐酸高库存, 进而导致生产线停工, 对生产企业生存造成极大的威胁。因此, 为了提升企业市场竞争优势, 创造更大的经济效益, 应积极推动氯化氢净化工艺研究, 开发氯化氢尾气产品, 而实现这一目标则需要选择合理有效的净化工艺, 减少副产盐酸产量来维护市场稳定。

1 氯化氢尾气净化工艺流程

以氯碱配套氯乙酸生产企业为例, 氯碱生产主要负责为化工企业生产活动提供化工原料, 对企业以及区域经济发展有着深远影响。配套氯乙酸生产线, 副产氯化氢尾气可经过处理形成副产盐酸, 氯乙酸产品市场需求旺盛, 但是副产盐酸市场销售难度较大, 库存问题影响到氯乙酸生产线进而影响氯碱系统平稳运行。所以, 应加强氯化氢尾气处理工艺优化, 开发氯化氢尾气产品^[1]。

氯化氢尾气净化处理, 可以选择 ADC 发泡剂氯化母液中 16% 稀盐酸, 可以直接吸收处理氯化氢, 吸收氯乙酸副产氯化氢气体后用于副产盐酸加工, 相较于盐酸装置可有效减少资源损耗, 并且盐酸加工成本远远小于氯乙酸副产盐酸装置, 为企业带来可观经济效益同时, 减少企业废水产生量, 缓解企业环保压力, 极大提高了企业核心竞争优势。氯化氢尾气净化处理, 具体流程如下: ①基于循环吸收装置输送母液到 ADC 过滤器中, 通过过滤处理后的微粒进入到母液贮藏来保存; 过滤后的母液通过稀盐酸泵输入到盐酸循环槽, 达到一定液位标准后, 基于循环泵进入到文丘里系统, 充分吸收副产

氯化氢气体, 最后进入到循环槽。循环吸收后, 促使盐酸含量达到 31% 水平, 氯化氢气体阀门关闭后另一套装置同步开启进行生产^[2]。②对于剩下并未吸收的氯化氢气体, 串联两个吸收釜对其进行二次吸收处理, 达到一定浓度后进入到循环槽提升浓度。③经过吸收釜处理的尾气, 输入到碱洗罐, 使用 10% 碱液喷淋吸收、放空, 将次氯酸钠含量控制在 8% 左右, 转送到次氯酸钠生产工段用于加工使用^[3]。

2 副产氯化氢的应用

2.1 生产有机氯产品

氯乙酸副产氯化氢净化处理后, 可以用于生产有机氯产品, 具体包括氯乙醇、氯甲基甲醚、盐酸乙腈以及环氧氯丙烷等产品, 基于氯化氢与甲醛等物质进行化学反应, 生成氯甲基甲醚。在化工产品生产中, 作为一种不可或缺的化工生产原料, 环氧氯丙烷是环氧树脂生产的主要原料, 依据原料配比将氯化氢和甘油混合在一起后在设定温度下进行生产。盐酸乙腈外观表现为棱形晶体、无色, 在食品、饲料和化工品生产中应用范围较广, 具体的原料包括甲醇、乙腈、氯化氢与液氨等原料^[4]。

副产氯化氢尾气净化处理, 首先用水吸收加工为盐酸产品, 然后对产品脱析处理, 形成符合标准的三氯氢硅、PVC 等行业使用的高纯度盐酸物质。此项工艺能耗较高, 操作较为复杂, 氯化氢脱析处理会产生一定的废液, 处理难度较高, 会增加处理成本。通过工艺评估分析, 上述工艺可以满足氯化氢气体合格产品制取需要, 但成本高, 难以满足现有生产需要^[5]。

氯乙酸装置副产的氯化氢尾气成分多样, 包括乙酰氯和醋酸等有机物, 想要进一步加工生产下游产品, 需要对其净化处理。乙酰氯和醋酸的沸点是 117.9℃、51℃, 容易液化; 选择冷冻盐水对有机物降温处理, 多数的有机物液化回收处理, 提升资源利用率; 然后降温处理后将氯化氢尾气输入到除雾器中, 精准拦截 1 μm 以上的雾滴^[6]。经过尾气有机物成分分析, 可得到有机物含量 2.3%, 游离氯含量 2.7%, 氯化氢含量则是 95% 左右, 有机物含量和沸点偏低。综合考量实际情况, 基

于冷冻工艺联合除雾工艺,选择温度为 -20°C 盐水与尾气换热反应,快速降低尾气温度,有机组分冷冻液化;使用酸雾捕集器拦截 $1\mu\text{m}$ 以上的颗粒,高效回收乙酰氯、醋酸以及氯乙酰氯等有机物,净化处理后的尾气投入到下游产品生产中。试验验证后,尾气有机物组分 0.02% ,其含量相较于处理前下降幅度达到100倍。由于此项工艺操作简单、便捷,多数有机物可以高效回收,可以减少生产氯乙酸的原料损耗,也可以满足尾气净化处理需要^[7]。

2.2 生产高纯盐酸

副产氯化氢尾气可以回收利用,加工生产高纯盐酸。企业生产高纯盐酸,需要配备离子膜烧碱装置与合成盐酸装置,借助石墨合成炉来加工提取。盐酸作为副产品销售,由于内部杂质含量过高,应用范围较为狭窄。尤其是当前经济转型背景下,副产盐酸需求不断下降,甚至出现大规模库存积压的问题,所以为了减少资源损耗和企业运营成本,应当减少副产盐酸产量,寻求新的开发途径是必然选择。高纯盐酸品质更高,杂质少,可以满足医药和食品加工产品需要,应用范围更广^[8]。有别于传统的副产盐酸经济效益更高,需要企业积极改进氯化氢副产盐酸净化处理工艺,优化生产流程,突破氯乙酸生产瓶颈,实现资源高效回收利用的同时,创造更加可观的经济效益和社会效益。

通常情况下,盐酸的生产主要是选择直接合成法与有机产品加工的副产品法。对于高纯盐酸产品生产,结合工艺标准,可以通过三合一石墨法加工处理;使用铁制合成炉生产氯化氢,洗涤时选择高纯水吸收处理;普通工业盐酸脱析,然后使用脱盐水吸收处理^[9]。

氯乙酸副产氯化氢净化处理,用于加工生产高纯盐酸,目前面临着—系列问题,其中较为典型的问题当属盐酸物质中游离氯脱除难度大,以及氯乙酸副产氯化氢有机物脱除难度大的两个问题。对于此类问题的处理,通常是借助饱和盐酸洗脱工艺进行氯化氢气体净化处理,将其中有机物杂质最大程度上去,提升产品纯度,然后使用脱盐水吸收氯化氢气体来制备盐酸。环节至此,仅仅是生产常规的盐酸产品,纯度还有所不足,还需要使用二氧化硫脱出其中游离氯物质,最终得到高纯盐酸物质。在这个过程中,副产氯化氢气体先通过原本的盐酸处理工序,然后借助洗涤塔饱和盐酸洗脱杂质后,送入氯化氢吸收系统处理,制备盐酸,最后将二氧化硫气体通入到 31% 盐酸,以此将普通盐酸产品中的游离氯物质脱除,生成高纯盐酸物质。

2.3 氯化铵

氯化铵同样是副产氯化氢净化的一个主要方向,该产品可以充当肥料满足农业生产需要,也可作为蓄电池与干电池加工材料,或是充当金属焊接的助溶剂,应用范围较广,在满足需要的同时减少资源损耗和污染。目

前氯化铵生产工艺水平较高,并不会产生三废污染,在副产HCl产品生产中可以取得较为可观的效果。

具体加工生产有以下两种方法:其一,气相合成法,气态HCl与气态氨反应获取氯化铵物质,表现形态为烟雾状,颗粒粒径小,沉淀难度较大,收集难度大,并且会产生较大的粉尘,对生态环境产生严重的污染,威胁到最终产品品质。其二,气液相合成法,此种方法基于气氨同氯化铵溶液混合反应,释放热量来升高溶液温度,氯化铵溶解度也将大大提升。在此基础上,伴随温度变化逐渐降低溶液温度,实现氯化铵从过饱和溶液中充分析出,获取高品质的氯化铵产品。

加工生产中,降膜吸收塔中经过分离处理后,氯化铵母液可以高效吸收HCl气体,获取过饱和HCl氯化铵溶液,与气氨进行化学反应,将气氨量的pH值控制在8左右;使用离心分离方式得到的母液冷量换热,送入达到冷析结晶器,在结晶器内循环将温度冷却到 10°C 左右。通过此种方式,可以获取过饱和和氯化铵晶体,送入到稠和器冷却处理,分离得到氯化铵固体物质,经过振动流化床干燥进一步处理后,获取高品质氯化铵产品。

3 结论

总之,氯乙酸副产氯化氢净化处理,可以在基于原有工艺处理基础上,进一步优化升级,提升产品附加值的同时,实现资源高效回收利用,提升产品质量和效益,对于推动氯下游企业健康可持续发展意义深远。

参考文献:

- [1] 朱炳梅,刘毅,周贤国,等.氯烃-52生产中副产氯化氢的净化工艺研究[J].河南化工,2016,33(12):43-44.
- [2] 韩东利.二甲基二氯硅烷水解制备的氯化氢净化方法研究[J].中国氯碱,2021(4):12-14.
- [3] 吴德康,水洗塔.水洗泡沫塔逆流部分循环吸收氯化氢净化工艺[J].贵州化工,2005,30(6):44-46.
- [4] 任希堂.国外废物焚烧炉尾气中氯化氢气体净化技术[J].辐射防护通讯,2018(6):20-25.
- [5] 陈德珍.干法净化垃圾焚烧烟气中氯化氢气体的实验与理论研究[D].上海:同济大学,2014.
- [6][1] 豆斌林,申文琴,沙兴中,等.高温煤气氨,有机硫,焦油,氯化氢,碱金属的脱除[J].煤气与热力,2001,021(003):195-198.
- [7] 孟庆曦,周君立,王勇,等.斜置布-改性树脂砖胶复合对氯化氢中硅烷烷雾滴的吸附研究[J].山东化工,2019,48(5):224-225.
- [8] 申文琴,熊利红,沙兴中.煤基热气体净化技术的新进展--多功能高温气体净化剂的开发[J].洁净煤技术,2018,4(2):47-49,56.
- [9] 赖鼎东.烟道喷射消石灰脱除垃圾焚烧炉烟气中的氯化氢[J].福建师大福清分校学报,2019(5):5-9.