

氯碱装置有害气体的安全环保处理技术的研究与应用

武志富

河南神马氯碱化工股份有限公司 河南平顶山 467000

摘要: 氯气作为危险化学品,具有剧毒性、腐蚀性、反应性、氧化性、刺激性。在液氯生产、储存过程中,诱发危险事故的因素很多,稍有不慎,极易导致灾害,造成人员伤亡和财产损失,甚至导致生态环境的严重破坏。根据国家相关规范和要求,实施氯碱装置有害气体的安全环保处理技术的研究与应用,防止重大安全事故的发生,降低事故造成的损失。

关键词: 有害气体; 剧毒; 安全环保

一、前言

河南神马氯碱化工股份有限公司经过实施老厂区生产装置的搬迁、扩建,新厂区建于在叶县平顶山产业集聚区内,年产22万吨离子膜烧碱、15万吨氯化石蜡、3万吨氯乙酸、10万吨聚合氯化铝、3万吨硫酸镁和7000万标方氢气的生产规模。

氯碱化工是基础化学工业,在国民经济中占有重要地位,同时氯碱行业又是剧毒危化企业。以习近平为核心的党中央和国家领导人一贯强调安全生产事关人民福祉,事关经济社会发展大局,要求牢固树立发展决不能以牺牲安全为代价的红线意识,以防范和遏制重特大事故为重点;坚持严格落实安全生产责任制,完善安全监管体制,不断提高安全生产水平。

就氯碱股份公司而言,氯碱装置有害气体安全环保处理的核心——事故氯系统是事故状态下,保证事故氯气安全处置、处理的最后一道屏障和保护,是安全设施稳定运行和保障中重要一环。

二、液氯性质

液氯为黄绿色。相对密度(空气=1)2.49,沸点(℃)-34.6,溶于水、碱液。在常温、常压下呈黄绿色,有毒气体,比空气重,刺激咽喉及眼睛粘膜,吸入后引起肺水肿、支气管炎,严重的甚至死亡。皮肤接触液氯或高浓度氯,在暴露部位可冻伤或急性皮炎。对眼睛、呼吸系统有刺激作用。可引起迷走神经兴奋、反射性心跳骤停。轻度者出现粘膜刺激症状,中度者出现支气管炎和支气管肺炎,重度者出现肺水肿,可发生昏迷和休克。

作者简介: 武志富(1976.04—),男,工程师,2011年毕业于郑州轻工业学院化学工程与工艺,现任河南神马氯碱化工股份有限公司氯氢厂副厂长。

液氯作为危险化学品,具有急毒性、腐蚀性、反应性、氧化性、刺激性。在液氯生产、储存、使用过程中,诱发危险事故的因素很多,稍有不慎,极易导致灾害,造成人员伤亡和财产损失,甚至导致生态环境的严重破坏。

为加强重大危险源的管理,防止重大安全事故的发生,降低事故造成的损失,氯碱股份公司制定了包含《危险化学品安全管理制度》、《剧毒化学品管理制度》、《特种设备维修保养制度》、《特种作业人员管理制度》、《事故应急救援管理制度》等在内的制度汇编,设置安全管理机构,配备安全管理人员,建立了安全生产责任制,编制有应急预案并备案;重大危险源已经过评估并备案;安全设施已全部建成并投入使用。

三、氯碱装置有害气体的安全环保处理技术分析

随着安全、环保形势发展和国家、省、市、集团安全督查检查等管理的加强,近年来,事故氯系统经过多次技术改造,更新碱液循环罐、更新成品罐、增加半成品罐、优化事故氯二级塔等等。相对而言,事故氯系统随着公司生产能力的扩大,较长时间的事故处理略显不足、不间断电源无缝切换还需检验、新产品次氯酸钠消毒液生产受到制约、事故状态下风机负压调整不太稳定等,成为制约公司整体实力发挥的薄弱环节。因此,对该事故氯系统进行技术改造显得十分必要。

该项目对现有事故氯装置进行优化改造,使事故氯系统与整个装置能力相匹配,并规范优化控制逻辑程序,使事故氯系统同时发挥事故状态下除害能力和非事故状态下生产次氯酸钠产品能力,提高装置效能。利用事故氯装置全天候、无害化、高效处理事故状态下系统内输送氯气及系统开停车前后的氯气处理。工艺设计采用三塔两级处理,高低压分开处置,安全可靠。控制先进安

全,风量稳压控制。电源双回路供电外加EPS不间断电源,安全可靠。

四、主要研究内容

1.事故氯气的无害化安全环保处理。

氯碱装置有害气体安全环保处理的核心——事故氯系统是事故状态下,保证事故氯气安全处置、处理的最后一道屏障和保护,是安全设施稳定运行和保障中重要一环。

2.事故氯塔更新扩能改造,氯气分级精准处理。

原事故氯塔型号较小,随着达产满产项目的实施,需进行扩能改造,并针对不同氯气来源进行分级精准处理。

3.泵塔分离布设,分区管理,通道规范。

根据现场实际情况和管理需要,循环泵、风机和事故氯塔分离布设,分区管理,规范巡检和操作。

4.事故氯塔直接生产制作次氯酸钠产品及次氯酸钠消毒液。

原事故氯塔只能生产半成品次氯酸钠,无法直接生产成品,改造后,直径更大、处理能力更强的新塔,可以满足既高质量生产成品次氯酸钠,又能有效处理事故氯气。

5.事故氯负压的稳压及串级控制。

事故氯系统变频器的应用,可有效控制风机变频,根据生产实际适时调节频率,保持系统负压,稳定抽取能力。

五、主要技术经济指标及效果

1.次氯酸钠成品控制指标

含有效氯:10~15%,残留碱:0.5~1%,PH值:9~11。

次氯酸钠消毒液(84)控制指标

含有效氯:5.5~6.5%,残留碱:<1%,PH值:9~11。

2.生产控制过程实现

(1)事故氯塔更新扩能改造,氯气分级精准处理;

(2)板式换热增片调温,恒定反应温度;

(3)泵塔分离布设,分区管理,通道规范;

(4)扩容改造备用电源;

(5)管道更新重布。

六、项目具体实施要点

1.改造前存在的问题

(1)改造前事故状态下处理能力存在的问题

原有事故氯塔一级两塔并联再与二级塔串联,一级塔为 $\Phi 1800 \times 13400$,二级塔为 $\Phi 1800 \times 11500$,一级、二级循环碱泵 $50\text{m}^3/\text{h}$,电机功率 11kw 。在碱液循环槽内

配置12—15%烧碱溶液,用循环液泵打压,碱液在吸收塔内循环,吸收前面岗位送来的氯气,反应后的热溶液经板式换热器换热后,再进入塔内进行吸收氯气,一直循环直至循环液的PH值为9—10时,残留碱低于1%时,做成合格的次氯酸钠销售。

反应方程式如下: $2\text{NaOH}+\text{Cl}_2=\text{NaClO}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$

填平补齐项目实施后,生产系统达产满产,事故状态下,安全保障系数降低,处理能力略显不足。

(2)改造前不间断电源无缝切换存在的问题

改造前不间断电源采用双回路供电,分别是1#叶碱供电线路和2#叶碱供电线路,另外EPS电池容量仅能维持改造前设备蓄电能力,改造后无法满足备用。如遇特殊情况,1#叶碱和2#叶碱双回路供电均出现问题时,可能导致事故氯系统电器设备无法正常工作,事故氯气无法有效吸收处理,导致跑氯事故发生。

(3)改造前次氯酸钠消毒液生产和事故应急备用处理存在的问题

为保障生产系统安全稳定,事故氯系统需要24小时不间断运行,改造前,事故氯系统基本满足事故状态下处置能力。如果生产需要次氯酸钠消毒液时,该生产系统做好成品生产同时,无法有效兼顾处理事故氯气的作用,一旦有事故发生,事故氯塔无法同时有效吸收生产用氯气和事故氯气,极易发生跑氯事故。

(4)改造前事故氯系统风机抽负压系统存在问题

改造前事故氯系统压力调节需人工调节,操作工通过人工调节风机前补气阀调节压力。在有紧急情况时,大量氯气进入事故氯系统,造成系统内负压发生变化,若操作工到现场调节不及时,负压系统变小甚至出现正压情况,事故氯气无法有效处置,并从系统溢出,会造成人员伤亡和环境破坏,安全环保风险较大。

2.系统改造的解决方案

(1)事故状态下处理能力改造方案

事故氯塔一级两塔扩能为 $\Phi 2600 \times 16050$,二级塔为 $\Phi 2000 \times 15900$,一级循环碱泵更换为 $200\text{m}^3/\text{h}$,电机功率 45kw ,二级循环碱泵利旧。一级双塔并联,基本能吸收上游工序送来的事故氯气和生产废气,二级单塔与一级串联,可吸收剩余尾气,确保完成有效处置事故氯气和生产废气。

(2)不间断电源改造方案

除了保留现有1#叶碱和2#叶碱双回路供电线路以外,扩容改造EPS电池供电电源,如遇特殊情况,可按1#叶碱、2#叶碱互相切换,如果直供电双回路线路均出

现问题时,可无缝切换为电池供电,增加安全环保系数,确保事故氯系统正常工作。

(3) 次氯酸钠消毒液生产和事故应急备用优化方案

事故氯系统扩容改造后,处置能力扩大,系统可精准分别吸收处理高压、低压氯气。操作人员通过调节进塔阀门,控制一级双塔分别对应泵前低压和泵后高压氯气系统进行吸收处置。如有需要,可一级单塔制作次氯酸钠成品或消毒液,另一塔备用吸收事故氯气,二级塔处理吸收一级剩余尾气,确保次氯酸钠消毒液生产和事故应急同时进行。

(4) 事故氯风机负压系统改造方案

通过给事故氯风机加装变频器,与泵前氯气和泵后氯气压力连锁。通过设定负压值,自控调节连锁变频器从而带动风机改变转速,始终保持设定的负压和系统抽力稳定,减少人工操作频次,增加系统主动干预,达到智能操控的目的。

七、运行效果

该项目于2021年10月正式投入运行,经过3个多月的实践表明:该装置运行稳定,各项工艺控制指标均达到设计要求,从系统投运前的2021年3月、4月、5月和投运后的2021年10月、11月、12月对比中,可得出如下结论:

1. 系统事故氯气处理率100%,排放符合国家环保标准。
2. 双回路备用电源与EPS实现无间隙自动切换,保障事故氯全天候稳定运行。
3. 抽负压处置系统可靠稳定。
4. 直接生产产品次氯酸钠消毒液合格率大幅度提升。
5. 设备运行更稳定,减少了设备切换维修的频次。
6. 泵塔分离布设,分区管理;现场巡检操作更加安全便捷。
7. 板式换热增片调温,恒定反应温度;大幅度降低原材料消耗。
8. 大幅减少人工的操控,实现自动化操作。

八、经济效益和安全环保效益

经过三个月的试运行,显现出显著的经济价值、安全环保效益,根据实际数据计算,效益如下:

1. 经济效益

(1) 系统改造前,次氯酸钠月产量为100吨,销售价格:300元/吨,月销售额为:100吨×300元/吨=30000元。

(2) 系统改造完成后,次氯酸钠月销售量为50吨,

销售价格:300元/吨,月销售额为:50吨×300元/吨=15000元;次氯酸钠消毒液月销售量为50吨,销售价格:2000元/吨,月销售额为:50吨×2000元/吨=100000元。

(3) 改造后每月增加利润:15000元+100000元-30000元=115000元。

综上所述每年可增加经济效益近115000元×12=1380000元。

2. 安全环保效益

事故氯系统的改造,全天候、无害化、高效处理事故状态下系统内输送氯气及系统开停车前后的氯气处理,增强应对事故的处理能力,最大限度的防止安全事故和环保事故的发生,其安全环保效益显著。

(1) 该系统实施后,事故氯气处理率100%,排放符合国家环保标准。

(2) 双回路备用电源与EPS电源可实现无间隙自动切换,延长事故氯气处理时间,确保处置系统全天候稳定运行。

(3) 风机及抽负压处置系统更加可靠稳定。

(4) 优化设计后,减少了设备切换维修的频次,设备运行更可靠稳定。

(5) 泵塔分离布设,分区管理;现场巡检和操作专职管理,更加安全可靠。

(6) 板式换热增片调温,碱液循环过程控制更加精准,反应温度恒定可控,大幅度降低原材料消耗,增加安全系数。

(7) 大幅减少人工的操控,自动化程度增加,减少人为因素操作失误。

3. 社会效益

对现有事故氯装置进行优化改造,使事故氯系统与整个装置能力相匹配,并规范优化控制逻辑程序,使事故氯系统同时发挥事故状态下除害能力和非事故状态下生产次氯酸钠产品能力,提高装置效能,较改造前生产次氯酸钠产品能力提升2倍,社会效益显著。

九、改造后效果试验

1. 试验目的

对河南神马氯碱化工股份有限公司氯碱装置有害气体无害化处理状况进行试验,检验事故氯系统分级精准处理事故氯气和开停车期间废气、运行电源与备用电源切换、生产合格次氯酸钠成品和消毒液、事故氯负压稳定情况,以判断河南神马氯碱化工股份有限公司氯碱装置有害气体无害化处理是否满足改造需要。

2. 试验对象

2.1 精准吸收事故氯气和开停车期间废气

试验对象为事故氯系统吸收能力,因试运行期间无事故和开停车,故2021年10月25日,试验采用泵前吸收脱氯工序废氯气,泵后通过氯化氢合成工序送氯气生产次氯,通过同时处理泵前低压氯气、泵后高压氯气,吸收效率良好。

2.2 运行电源与备用电源切换

试验对象为氯碱股份公司烧碱变电所运行电源和备用电源,2021年10月20日,调度中心、动力厂、氯氢厂、工程部门共同参与事故氯系统电源切换,上午10整,值班电工停送事故氯系统1#整流变进线开关,系统自动切换为事故氯系统2#整流变进线开关,现场运行循环碱泵1#、4#、5#、1#风机自动切换,运行状态良好;10点05分,值班电工停送事故氯系统2#整流变进线开关,现场运行循环碱泵1#、4#、5#、1#风机自动切换为备用电池运行,运行状态良好。10点15分,值班电工恢复事故氯系统1#整流变进线开关,2#整流变进线开关合闸,为进行第二轮试验做准备。10点20分,现场操作工切换备用循环碱泵2#、3#、6#、2#风机运行,值班电工停送事故氯系统1#整流变进线开关,系统自动切换为事故氯系统2#整流变进线开关,现场运行循环碱泵1#、4#、5#、1#风机自动切换,运行状态良好;10点05分,值班电工停送事故氯系统2#整流变进线开关,现场运行循环碱泵2#、3#、6#、2#风机自动切换为备用电池运行,运行状态良好。

2.3 直接生产次氯酸钠消毒液

试验对象为事故氯系统是否具备生产次氯酸钠消毒液的能力,2021年10月10日上午8:30,氯化氢合成工序送氯气进事故氯一级B塔,脱氯废气进事故氯一级A塔,10点35分,B塔对应4#循环碱罐次氯酸钠消毒液指标为有效氯13%,残留碱0.5%,PH值9。下表为2021年10月-12月次氯酸钠消毒液指标情况。

2.4 事故氯稳压情况

试验对象为事故氯系统负压稳定情况,2021年10

月8日,调度中心、动力厂、氯氢厂、工程部门共同参与事故氯系统稳压情况。上午9:00,液氯操作人员打开液氯储槽DN50抽空阀门,事故氯风机变频从48%升为51%,进塔负压由-1.5降至-1.3,9:01分负压又恢复为-1.5;9:05分,液氯操作工又打开一个DN150抽空阀门,事故氯风机变频从51%升为55%,进塔负压由-1.5降至-1.2,9:07分负压又恢复为-1.5。

经过对河南神马氯碱化工股份有限公司氯碱装置有害气体无害化处理状况进行试验,事故氯系统分级精准处理事故氯气和开停车期间废气、运行电源与备用电源切换、生产合格次氯酸钠成品和消毒液、事故氯负压稳定情况,河南神马氯碱化工股份有限公司氯碱装置有害气体无害化处理完全满足改造需要,具有良好的社会效益和经济效益。

十、结语

项目的研究与实施符合习近平总书记建设“美丽中国”及国家安全环保的政策要求;项目的完成保障了氯碱生产事故状态下氯气处理的安全环保;事故塔的“先并后串”高低压分控处理工艺解决了氯碱不同压力氯气处理的安全问题;EPS不间断电源及变频稳压技术的应用保障了事故率装置全天候稳压运行的可靠问题。

参考文献:

- [1]薛卫东,赵驰峰,席引尚,等.氯碱生产高盐废水深度处理技术的研究及应用[C]//cnki.cnki,2018:7.
- [2]辛加国.低温等离子技术治理氯碱装置废气可行性研究[C].度中国氯碱行业环保工作年会.中国氯碱工业协会,2014.
- [3]郑志刚.氯碱化工氯气废气处理系统安全环保研究[J].区域治理,2021(23):2.
- [4]樊庆需,韩巍,殷杰.烧碱副产废硫酸真空脱氯专用装置创新技术应用[J].中国氯碱,2018(8):3.
- [5]张建平,国昌哲.化工厂生产废气异味处理工艺的应用研究[C].第六届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集,2016.