

三氯乙醛尾气中氯乙烷的产生及处理对策

吉 伟

南通江山农药化工股份有限公司 江苏南通 226017

摘 要: 本文着重对三氯乙醛生产工艺中尾气氯乙烷的产生和处理进行研究。指出其反应过程中存在的问题和处理方法,同时提出进一步措施和对策。

关键词: 氯乙烷; 安全风险; 对策

Production and treatment countermeasures of chloroethane in trichloroacetaldehyde exhaust

Wei Ji

Nantong Jiangshan Pesticide Chemical Co., Ltd Nantong, Jiangsu 226017

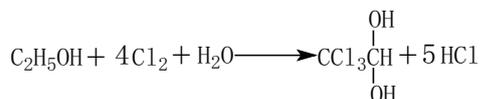
Abstract: This paper focuses on the production and treatment of tail gas chloroethane in the production process of trichloroacetaldehyde. The problems and treatment methods in the reaction process are pointed out, and further measures and countermeasures are put forward.

Keywords: chloroethane; safety risk; countermeasures

1、氯乙烷的产生情况

化工中间体三氯乙醛合成过程中,氯化反应生成水合三氯乙醛(俗称氯油)的过程中产生大量的氯化氢;参与主反应的原料之一:乙醇与主反应产生的氯化氢同时接触,发生副反应生成氯乙烷。其反应方程式如下:

氯化总反应:

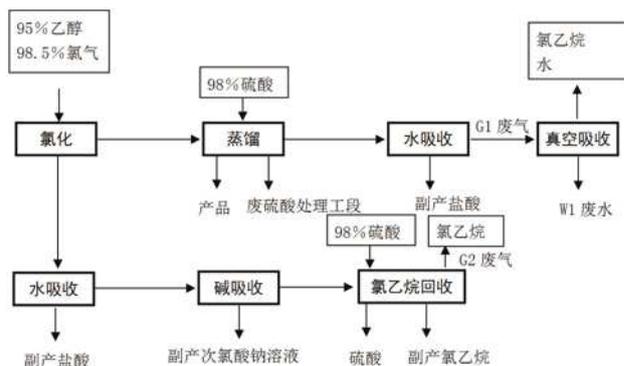


副反应:



从上面化学反应的机理来看,三氯乙醛合成过程产生副产物氯乙烷是不可避免的。如何减少氯乙烷的产生、以及后续氯乙烷的控制、尾气氯乙烷的治理一直以来都是三氯乙醛生产厂家研究的重点和难点。

三氯乙醛生产工艺流程图如下:



2、氯乙烷物质特性的分析

通过查找相关资料了解,氯乙烷具有如下特点:

外观与性状: 常温常压下为无色气体,有类似醚样的气味。在低温或加压下为无色、澄清、易流动液体。与乙醚混溶,溶于乙醇(48.3g/100ml),微溶于水(20℃溶解度0.574g/100ml)。

液体的相对密度0.9214(0/4℃)。

蒸气相对密度2.22(空气=1)。

熔点-138.7℃。

沸点12.3℃。

临界温度187.2℃。

作者简介: 吉伟(1985.11-),男,江苏海安人,工程师,现从事农药制造管理方面的工作。

临界压力 5.2689MPa。

蒸气压 134.788kPa (20℃)。

闪点 -43℃ (开杯), -50℃ (闭杯)。

自燃点 519℃。

与空气形成爆炸性混合物, 爆炸极限 3.16% ~ 15% (体积)。

化学性质: 极易燃烧, 燃烧时生成氯化氢, 火焰的边缘呈绿色。干燥的氯乙烷稳定, 无腐蚀性, 在水和碱存在下会水解成醇, 氯原子易发生取代反应, 热稳定性好, 类似氯甲烷。

主要用途: 大部分用作聚丙烯的催化剂, 也可作为医药、农药、染料有机合成生产过程中的重要中间体和溶剂。

3、从燃烧、爆炸角度浅析氯乙烷的安全风险

燃烧爆炸的三要素为: 可燃物、助燃物、着火源。从上一章节中氯乙烷的特性来分析: 氯乙烷无疑为可燃物, 且由于氯乙烷闪点极低, 受热后也会发生爆炸, 因此所需的点火能量非常低。在三氯乙醛生产过程中, 尾气往往含有少量未反应结束的氯气, 从氯气的特性来看, 氯气本身具有强氧化特性, 氯气与水反应后生成的次氯酸受热或者光照情况下极易分解产生游离的氧, 因此次氯酸分解就有可能点燃氯乙烷。

案例: 我公司在老生产基地也曾发生过因玻璃管吸收尾气时, 次氯酸见光燃烧将尾气氯化氢吸收后 PVC 管道烧坏的事件。

原因分析: 次氯酸在透明的玻璃管中, 经太阳光照射后, 分解产生了游离氧; 且温度逐渐升高, 点燃了玻璃管上部混合气体 (氯乙烷和空气的混合气体)。

初步措施: 将玻璃管涂黑的措施基本解决了这一问题。

不少文献中提到三氯乙醛氯化尾气中氯化氢含量约 85 ~ 94%; 氯乙烷含量约 2 ~ 2.5%, 工艺控制不稳定的时候, 有可能达到 10%, 其余为过量的氯气、少量的氢、氧、氮、二氧化碳等, 因此氯化过程的尾气极易进入爆炸范围。在尾气处理过程中, 氯化氢经吸收后, 氯乙烷含量会上升至 40% 左右。由于氯乙烷的爆炸上限较低, 因此在氯化氢吸收过程正好是穿过爆炸极限的过程, 也是最危险的过程, 发生爆炸的可能性也就很大, 许多厂家对此都十分重视。

氯化氢和尾气吸收后生成盐酸和次氯酸钠。由于氯乙烷微溶于水的性质, 导致其从溶液中部分析出。因此在吸收后的盐酸槽和次钠槽以及槽车装卸盐酸、次钠时

发生爆炸也变得非常容易。

4、持续改进, 本质安全提升的对策

为防止氯乙烷爆炸或降低氯乙烷爆炸产生危害, 通过从源头控制, 本质提升的角度进行控制。

4.1 本质安全、材质升级

采用非透明的 PVC 等非金属和钢衬塑管道, 在管道中加耐盐酸的金属丝将可能产生的静电导出。从本质上减少静电的产生和光照的可能性。

4.2 机理研究, 减少副产

合理控制过氯量, 将氯气与乙醇的摩尔比有效的控制。一方面减少乙醇消耗的同时, 减少副反应的发生, 从而减少氯乙烷产生的机会, 另一方面氯气过量过多, 势必增加了氯气消耗, 增加尾气吸收碱的用量, 增加次氯酸钠的产量, 大多数情况下三氯乙醛副产的次氯酸钠或次氯酸钙产生量越多即意味着三氯乙醛成本的增加。

4.3 反应保护, 工艺控制

生产过程开车前系统采用氮气进行置换, 降低系统中的氧含量, 同时确保氯化塔正压反应, 必要时进行氮气保护。在开车之初, 氯化塔中混入空气, 反应初期氯化氢含量低、氯乙烷含量高将会十分危险, 在开停车前、后, 单套氯化检修都应进行氮气置换, 因此氯化系统开车前用氮气进行彻底的置换显得十分重要。

4.4 参数控制, 按规程操作

4.4.1 采用 -10℃ 盐水控制二次冷凝器出口温度, 温度低减少尾气中乙醇的夹带, 同时使氯乙烷冷却液化回流至塔顶, 从反应平衡的角度看, 氯乙烷的存在会减少或抑制生成氯乙烷的可能。

4.4.2 氯化氢吸收中由于氯化氢吸收为放热反应, 吸收器往往采用了夹套冷却及时移走反应生成热。然而过低的温度和过低的盐酸浓度会使得吸收后产生的工业盐酸中的氯气和氯乙烷溶解量增大。一方面需要控制好氯化氢吸收液的温度和浓度, 经过摸索和试验, 将盐酸吸收温度控制在 35 ~ 55℃ (夏季高, 冬季低)、工业酸浓度控制在 32 ~ 33% 为宜。另一方面也需控制吸收碱液温度、浓度, 防止次氯酸钠分解。

过低的含碱量, 不仅增加了操作频次而且易造成产品次氯酸钠的有效氯达不到要求, 而过高的含碱量, 会使得次氯酸钠的有效氯过高, 反应过程中产生的氯化钠过多, 前者会使得次氯酸钠易分解, 增加了与氯乙烷反应的可能, 后者会堵塞管道造成吸收塔前压力上升影响安全同时吸收效果下降。

吸收液温度过低会使得氯乙烷在与碱液接触后液化,

大量液化的氯乙烷会浮在吸收液的上方，在反应终止更换吸收液时，由于新鲜碱液温度高而使氯乙烷大量汽化，影响吸收压力的同时也存在一定的安全隐患。

因此，碱液温度宜控制在20℃左右，浓度在16~18%左右。

4.5 储存环节控制，严控操作流程

4.5.1 控制次氯酸钠的贮存温度。由于吸收碱液温度控制在20℃左右，而这一温度下次氯酸钠分解很快，因此须将成品次氯酸钠及时降温，减少次氯酸钠的有效氯损失，同时降低次氯酸钠分解产生的氧与氯乙烷反应爆炸的危险。

4.5.2 控制盐酸贮槽的压力。盐酸槽贮存采用正逆水封，实际使用过程中由于盐酸中有一定的量游离氯，采用正压水封的工艺会使得酸槽上方析出的氯气逸出影响环境，同时逆水封补气并不能解决空气进入的问题，利用水喷射泵抽气控制盐酸贮槽在微负压，可能比较合适。同时为防止混合气在水喷射泵处发生爆炸，采用敞口容器碱循环吸收会降低氯乙烷燃烧或爆炸的后果。

4.5.3 严把车辆进厂关，切实做到专车专用，杜绝混装。酸碱混装、酸和次氯酸钠混装，会发生化学反应导致槽内局部温度上升，引发氯乙烷爆炸；其次控制装车速度，减少静电产生，同时避免氯乙烷富集快速；第三增加氮气置换，减少槽车氧气含量，降低氯乙烷爆炸的可能。

案例：我公司曾发生过二起盐酸装车、一起次氯酸钠装车鸣爆事故。

原因分析：1、槽车酸碱混装、酸和次氯酸钠混装，会由于槽车清洗不净，装车时发生化学反应导致槽内局部温度上升，引发氯乙烷爆炸；2、装车速度过快可能会导致静电的产生，同时车内空间减少过快，氯乙烷富集速度快；

改进措施：1、装车前及装车中用氮气置换，这样可以减少槽车氧气含量，降低氯乙烷爆炸的可能；2、增加防静电措施，例如用铜棒插入槽内将静电导出，可能意义不大，但操作起来并不繁琐，且不会增加风险，不妨一试。

5、探讨和需要进一步解决的问题

5.1 尽管氯乙烷具有良好的溶解性，并不能溶解PVC；实际生产过程中，往往氯气吸收塔管道会发生严重的PVC被溶解现象。有资料显示，铁的存在有利于卤代烃氯化，是否考虑氯乙烷继续氯化生成二氯乙烷，（二氯乙烷具有溶解PVC的能力）从而导致PVC溶解的情况，有待进一步研究。

5.2 氯化氢吸收器一级进二级之间氯乙烷含量正好是穿过爆炸极限，尽管是正压不易发生爆炸，是否需增加防护措施，尚需研究。

5.3 氯化氢吸收后压力：-4~+3kPa左右，负压可能会引入空气，是否需要增加调节阀以控制氯气吸收塔压力不低于3kPa。

5.4 分析盐酸贮槽、次氯酸钠贮槽上方气相氯乙烷含量在20%左右，水喷射泵抽气排空，可能仍存在不小的风险。

5.5 次氯酸钠主副塔吸收工艺，人为操作很难绝对避免操作失误的情况，从而导致氯气吸收塔后管道腐蚀，是否考虑氯气吸收后增加碱封。同时对碱封含碱量、温度进行监控，含量下降或温度上升及时采取措施。

5.6 氯化氢吸收采用的二级组合塔工艺，氯化氢吸收后少量水和盐酸带入氯气吸收塔，因而生成的次氯酸钠有效氯含量实际仅为10-12%，是否考虑在氯气吸收塔前增加一只旋风分离器，将分离下来液体收入盐酸槽，这样可以将碱浓度降低至16%以下，在提高氯气吸收塔的安全性的同时降低了碱的消耗。