

防治技术

氯化亚砷生产废气治理

周可英

(煤科集团杭州环保研究院,浙江杭州 311201)

摘要:介绍了氯化亚砷废气处理的原理及工艺流程,采用四级降膜吸收回收浓盐酸及旋流塔吸收二氧化硫等相结合的工艺处理氯化亚砷废气,旋流塔具有气液接触面积大、处理负荷强、脱硫率高、操作弹性宽等优点。

关键词:氯化亚砷废气;降膜吸收器;旋流塔;吸收液

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)06-0026-03

氯化亚砷是一种重要的基础有机化工原料。它具有较强的酰氯化能力,而且具有氯化完全、副反应少等优点,生成的副产物均为挥发性气体,故所得酰氯产品易于纯化,可以显著地提高一些昂贵原料的利用率。被广泛用于农药、医药、染料、颜料、感光材料、电镀和电池行业,主要用于有机合成的氯化剂、氯化物,如羧酸酰氯化去羟基氯化,加成羧基氯化,使活性甲基(包括亚甲基)氯化取代 C、N、P、S、Si 等原子基团氯化。也可以用于闭环反应和噻唑啉、吡咯烷、酰胺等合成的催化剂,还可作脱水剂、干燥剂和溶剂,以及测定芳香胺和脂肪胺的分析试剂。氯化亚砷是硫酸工业和氯碱工业的重要衍生品,具有广阔的应用市场和发展前景。

氯化亚砷在精馏生产过程中有不凝性氯化亚砷和氯气的混合废气产生,常用的方法是用石灰乳鼓泡吸收或用碱液吸收中和,采用石灰乳用水主要缺点是石灰利用率不高,向鼓泡中和池中加石灰出石膏渣不方便,工作环境差,由于盐酸不回收石灰耗量大,渣多,造成处理成本高,废水产生量大,废气不能稳定达到《大气污染物综合排放标准》GB16297-1996 中的二级排放标准。

1 设计处理工艺

1.1 设计处理原则

设计采用资源化、减量化原则,先冷凝回收氯化亚砷,再回收副产品盐酸及净化二氧化硫和氯气。

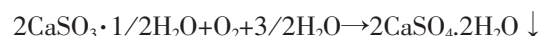
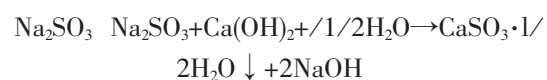
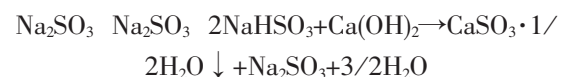
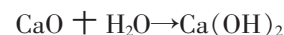
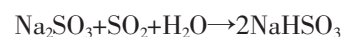
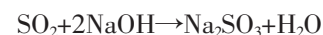
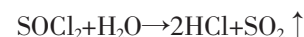
二氧化硫净化钠法与钙法,钠法可以回收亚硫酸钠,钙法一般为生成石膏后抛弃。

考虑副产品的销售及投资效益,经综合分析比较,设计用钙法,为提高净化效果,选择采用双碱法作为本废气处理工艺。

1.2 处理原理

设计利用氯化亚砷沸点 78.8 °C 用冷却水冷凝回收部份氯化亚砷,并利用氯化亚砷遇水水解成氯化氢及二氧化硫的特性,用四级降膜吸收回收副产品盐酸,二氧化硫用氢氧化钠(双碱法制得)二级旋流塔吸收后再加一级填料塔碱液吸收,最后一级碱吸收液自动溢流作为前二级旋流塔的补充液。

吸收二氧化硫后的 Na₂SO₃ 与 NaHSO₃ 混合液与石灰乳反应亚硫酸钙,经沉淀池沉淀后排入氧化池中,氧化后用压滤机固液分离,石膏作为建筑材料或水泥加工原料处置。上清液用泵加压后送旋流塔吸收二氧化硫,如此循环往复,循环液不足部分由后面填料塔碱吸收液补充。

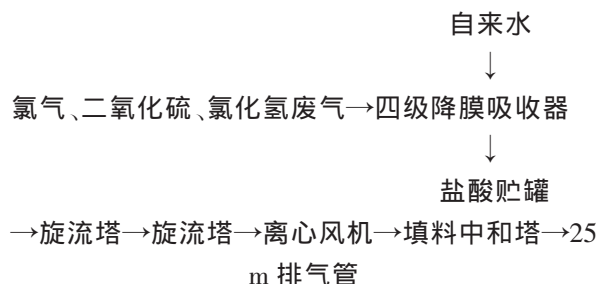


1.3 处理工艺流程

本项目设计中采用四级降膜吸收回收浓盐

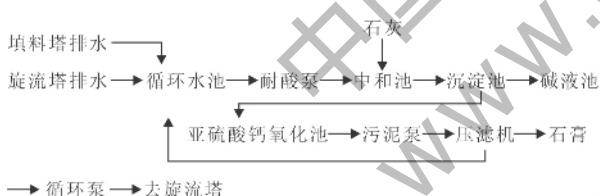
酸,多级串联的目的是为提高盐酸的浓度,降低回收盐酸中的 SO_2 含量,因为吸收温度高时 SO_2 在盐酸中的溶解度很低,可以提高回收盐酸的质量。回收盐酸后的废气再经碱法二级旋流塔中和 SO_2 及 Cl_2 ,最后用液碱喷淋经高效填料塔吸收后 25 m 高空排放。

1.3.1 废气净化工艺流程



流程说明:生产车间出来含氯气、二氧化硫、氯化氢有组织、无组织废气先用 4 级降膜吸收器(用冷却水冷却)串联回收高浓度的盐酸,后级吸收液作为前级降膜吸收器的吸收液,降膜出来的废气再用双碱法二级脱硫,脱硫塔用旋流塔。尾气再经填料塔用 5% 碱中和吸收净化,净化后废气经管道在 25 m 高空放散。喷淋水进行循环回用,循环水质到一定浓度后(pH 低于 9.5)排入双碱法污水循环系统。

1.3.2 吸收液循环工艺流程



处理流程说明:旋流塔排水与填料塔循环液排水,排入地下循环水池,用泵提到用搅拌机搅拌的中和池,中和池内投加石灰,与废水中的亚硫酸钠反应,生成亚硫酸钙沉淀,经沉淀池固液分离,上清液 NaOH 经碱液池收集后用循环泵送去旋流塔脱硫,沉淀物亚硫酸钙经曝气池曝气,把亚硫酸钙氧化成硫酸钙,用污泥泵加压,压滤机脱水后售给水泥厂作原料或送填埋场,滤液排入循环水池,整个过程循环往复,水量不够用自来水补充。

2 主要工艺参数的试验及选择

2.1 降膜吸收器的选择

采用石墨降膜式吸收器,该吸收器实际上是

一种垂直安装的列管式或园块孔式换热器,换热器的列管(或块体上的纵向孔道)相当于许多并列的水冷湿壁塔,在其上方设置有分配吸收液的溢流管,下方是气液分离器。

降膜吸收器在吸收过程中,不断地将溶解热移走,其传热传质效果好,它与填料塔的绝热吸收比较有着显著的优点,降膜式吸收器具有以下优点:1)吸收效率高,对 HCl 的吸收效率可达 99.9% 以上;2)在吸收系统内的压力降低;3)原料气体的温度高,几乎吸收器可立即被吸收,并不影响成品酸浓度;4)所产生的酸温度低,一般比冷却水高 3-15 $^{\circ}\text{C}$,所以不需要有后冷却,简化生产流程;5)无需附加专门的辅助设备,可以生产出试剂级的盐酸;6)操作弹性大,开停车和调整容易控制,有利于改善操作条件;7)设备耐腐,维修方便,使用寿命长;8)结构紧凑质量轻,不需要大的操作工作面。

2.2 旋流塔的选择

旋流塔作为气液接触吸收装置,气体通过旋流塔的各块塔板螺旋上升(塔板固定),液体从盲板流到板片上形成薄液层,同时被高速气流喷洒,液滴随气流运动在离心力作用下到达塔板反应区,进行气液吸收,吸收液再通过溢流装置到下一块的盲板上。从液体流到板片开始到形成液环沿溢流装置下流为止,气液得以充分接触。

通过不同碱性吸收液在旋流塔中脱硫的研究表明,旋流塔脱硫器具有气液接触面积大、处理气量大、脱硫率高、操作弹性宽、经济有效等优点。

2.3 吸收液的选取

实验中分析采用 10% NaOH (重量比)5% NaOH 、5% Na_2CO_3 、 Na_2S 作为吸收液。

2.4 吸收液的吸收效果

控制一定气速,改变吸收液流量,测定不同吸收液在不同液体流量下对 SO_2 的吸收率,结果见表 2、表 3。

从表 2、3 可知,吸收率随着吸收液流量的增加而增加,当气速从 $u=1.1\text{m/s}$ 增至 $u=2\text{m/s}$ 时,在相同吸收液流量条件下,吸收率没有减小,反而出现增加的趋势,这是因为气速较低时,其动能不足以引起吸收液发生旋转,从而使部分吸收液直接泄漏,没有与 SO_2 进行充分接触。当气速较高时,吸收液在气速作用下,高速旋转,进入贮液槽与 SO_2 进行充分反应,同时由于气体对液相的破

表 2 u=1.1m/s 时 ηSO₂-L 关系

SO ₂ 去除率 η 吸收率	吸收液流量 l/hr					
	10	20	30	40	50	60
10%NaOH	98.01	99.60	99.70	99.70	99.70	99.70
5%NaOH	63.49	69.62	78.96	83.26	83.68	87.74
5%Na ₂ CO ₃	51.97	61.72	69.52	79.58	81.87	87.14
5%Na ₂ S	64.48	64.74	68.66	71.48	77.20	82.40
2.5%Na ₂ S+2.5%Na ₂ CO ₃	52.07	56.88	57.50	58.12	64.71	71.25

表 3 u=2m/s 时 ηSO₂-L 关系

SO ₂ 去除率 η 吸收率	吸收液流量 l/hr					
	10	20	30	40	50	60
10%NaOH	>98	>99	>99	>99	>99	>99
5%NaOH	91.7	94.0	95.0	95.8	96.3	97.2
5%Na ₂ CO ₃	45.3	48.6	67.1	73.3	81.6	84.1
5%Na ₂ S	62.4	68.1	71.8	76.6	79.3	80.8

碎作用,增加了气液接触面积。

3 治理实效

经检测废气抽吸量为 2 000 m³/h 时,二氧化硫排放浓度为 3 040 mg/m³,氯化氢排放浓度为 5 185mg/m³。经上述工艺设备处理后氯化亚砷车间废气处理设施出口废气二个周期氯化氢最高排放浓度分别为 3.34 mg/m³、1.93 mg/m³,排放速率分

别为 1.76×10⁻³ kg/h、8.96×10⁻⁴ kg/h; 二氧化硫最高排放浓度分别为 1.02 mg/m³、8.33 mg/m³,排放速率分别为 5.10×10⁻⁴ kg/h、2.07×10⁻³ kg/h; 氯气最高排放浓度分别为 0.13 mg/m³、0.15 mg/m³,排放速率分别为 5.22×10⁻⁵kg/h、6.16×10⁻⁵ kg/h;均低于《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)表 2 中的二级标准相应限值要求,达标排放。

(上接第 25 页)

表 1 瓦斯涌出量计算过程中各阶段参数

计算参数	T0(h)	T1(h)	C(t)	C ₀	Q'(t) (m ³ /min)
第一阶段	3.5159	10.5547	$f(x)=460.53x^{-1.539}$	0.2	380
第二阶段	10.5547	34.5622			
第三阶段	34.5622	47.3352			

$$Q = \frac{1}{100} \int_{3.5159}^{10.5547} (460.53x^{-1.539} - 0.2)452dt + \frac{1}{100} \int_{10.5547}^{34.5622} (460.53x^{-1.539} - 0.2)380dt + \frac{1}{100} \int_{34.5622}^{47.3352} (460.53x^{-1.539} - 0.2)680dt$$

经计算,本次瓦斯突出事故共涌出瓦斯量约 84130m³。

4 结论

通过实际案例对采用积分法计算发生煤与瓦斯突出事故后,瓦斯涌出量计算过程中时间取值、风量校正以及选择合理的监控数据,并对其进行数据拟合,推算事故发生时事故巷道内最高瓦斯

浓度,最终计算出瓦斯涌出量的大小。为同类事故发生时,计算瓦斯涌出量提供了参考。

参考文献

[1]MT639-1996 煤与瓦斯突出矿井鉴定规范[S]
 [2]刘秉钧.利用监测系统推算突出瓦斯量的方法[J].矿业安全与环保,1995(4).
 [3]赵旭生.梁开武.煤与瓦斯突出强度和瓦斯量的计量方法[J].煤炭科技技术,2008(3)