

氯碱行业废硫酸回收利用项目环境影响分析

魏莉 唐梦洁

新疆辰光启航环保技术有限公司

DOI:10.12238/eep.v6i4.1788

[摘要] 氯碱行业是以原盐和电为原料生产烧碱、氯气等的基础原材料产业。氯碱行业生产过程中产生大量的氯气干燥废硫酸。本文通过氯碱行业某化工企业废硫酸回收利用项目,介绍废硫酸回收利用的技术,分析该项目对区域大气环境、水环境、声环境以及土壤的影响及相应保护措施,阐明了废酸回收利用可行性以及其对生态环境影响与保护措施的重要性。

[关键词] 废硫酸回收利用; 生态环境; 保护措施

中图分类号: X171.1 **文献标识码:** A

Analysis on the Environmental Impact of the Waste Sulfuric Acid Recycling and Utilization Project of Chlor-alkali Industry

Li Wei Mengjie Tang

Xinjiang Chenguang Qihang Environmental Protection Technology Co., Ltd

[Abstract] Chlor-alkali industry is the basic raw material industry of raw salt and electricity. A large amount of chlorine gas dry waste sulfuric acid is produced in the production process of chlorine-alkali industry. This article introduces the technology of waste sulfuric acid recycling and utilization in a chemical enterprise in the chlor-alkali industry, and analyzes the impact of the project on the regional atmospheric environment, water environment, acoustic environment, and soil, as well as corresponding protective measures, which clarifies the feasibility of waste acid recycling and utilization, as well as the importance of its impact on the ecological environment and protective measures.

[Key words] waste sulfuric acid recycling and utilization; ecological environment; protection measures

引言

氯碱行业离子膜烧碱车间的氯氢处理工序一般采用浓硫酸对氯气进行干燥,浓硫酸使用后产生废硫酸,废硫酸游离氯含量大约0.5%左右。干燥氯气产生的废硫酸属于危险废物,须按照危险废物进行管理。根据调查,现有氯碱行业的化工企业多数将废硫酸集中收集至厂内废硫酸储罐暂存后,定期交有资质单位处置。首先,废硫酸中的游离氯伴随着灌区暂存,转移和下游企业利用,以氯气无组织形式溢散,造成环境污染。其次,废硫酸中所含氯气属于剧毒化学品,对职工造成职业危害,对设备腐蚀,用户少且使用量少。再次,部分氯气作为氯碱行业化工企业的生产副产品次氯酸钠的原料,随废硫酸带出,又对企业造成氯气资源的浪费。为减少环境污染,A化工企业拟投资建设废酸回收利用项目,将废物资源转化利用,变废为宝,将废硫酸通过脱氯净化处理后,生产硫酸产品用于下游厂家,最大限度结合上下游,打通了废硫酸综合利用渠道,拓宽硫酸利用市场。

当然,废硫酸脱氯过程中产生的废氯气和生产废水以及硫酸、氯气等危险化学品暂存、使用等过程可能发生的环境风险

等对周围生态环境带来了一定的影响。本文结合A化工企业废酸回收利用项目阐述氯碱行业废酸回收利用技术及其生态环境保护策略。

1 项目概况

在A化工企业二期PVC项目区内的电解车间二次盐水分厂内建设一套脱氯塔装置,处理来自离子膜烧碱氯气干燥工段产生的废硫酸。硫酸暂存利用公司现有3个废硫酸罐,其中一期工程现有的1个180m³废酸罐仍做为废硫酸贮罐,二期工程的两个废硫酸罐(180m³和475m³)则改为本项目脱氯后的硫酸产品贮罐。根据该公司统计台账,2019年全厂产生氯气干燥废硫酸5380t,废硫酸经脱氯塔脱氯后,转化为副产硫酸质量分数72%以上,游离氯质量分数小于0.008%的无害化稀硫酸产品,满足相应产品标准,可作为副产品进行销售^[1]。

本项目建设后完全实现了公司废硫酸的无害化、资源化和减量化,符合节能减排、资源综合利用的产业政策。

2 工艺原理

本项目在真空条件下破解氯气在硫酸溶液中的溶解度,使

氯气从液态逸出,产生的稀硫酸经过空气吹脱、密闭真空等一系列工艺过程,将废硫酸转变为游离氯质量分数为0.008%以下、硫酸质量分数72%以上的稀硫酸产品,满足下游硫酸需求企业的生产要求。

3 工艺流程

A企业氯碱生产过程中,干燥氯气后的废硫酸质量分数约72%,游离氯质量分数约0.1%。目前废硫酸储存于废硫酸储罐。利用循环泵将其打入脱氯塔。进入脱氯塔的稀硫酸由塔顶的液体分布装置均匀分布下落至脱氯塔中的填料处(脱氯塔为填料塔)。当稀硫酸进料至脱氯塔内保持一定的液位后,自流进入稀硫酸的循环酸罐。利用废硫酸循环泵使其循环并保持一定循环时间。为了降低氯气在硫酸中的溶解度,稀硫酸循环过程中脱氯塔塔顶通过水喷射真空机组对塔内液体抽真空,使溶解在稀硫酸中的氯逐步解析,然后通过真空系统,利用加压风机抽吸将脱除的氯气抽入现有电解车间的二级碱液吸收系统进行处理,最终生产次氯酸钠副产外售。设计单位为提高脱氯塔的脱氯效果主要采取以下措施:①在脱氯塔内设置一个空气吹脱装置。利用真空抽力将空气抽入塔底,自下而上对稀硫酸进行空气吹脱。因为硫酸在25~30℃左右具备更好的脱除效果,所以进入系统空气温度要求45℃左右。设计单位设计在引风机进口设置空气预热器,通过空气预热器的蒸汽把抽入的冷空气加热到工艺要求温度,进而使得稀硫酸的一部分氯更容易解析出来。②通过循环泵,保持脱氯塔中稀硫酸回流循环停留时间3~5min,可一定程度提高稀硫酸中游离氯脱除效果。另外,由于项目原料具有腐蚀性,脱氯塔、进料泵和循环泵均使用耐酸CPVC材质^[2]。

4 项目主要污染物产排情况

4.1废气。运营期废气主要是脱氯过程中产生的废氯气。脱氯塔操作温度为常温(25~30℃),根据风机风量为1250m³/h,因此空气吹入量1250m³/h,根据物料衡算,本项目脱除氯气0.2t/a,尾氯产生速率0.44kg/h,产生浓度350mg/m³,进次钠装置进行尾氯吸收。根据现有工程次钠装置验收监测,该装置处理氯气吸收效率99.9%。尾气脱氯后氯气排放量0.2t/a,尾氯产生速率0.44kg/h,产生浓度350mg/m³。

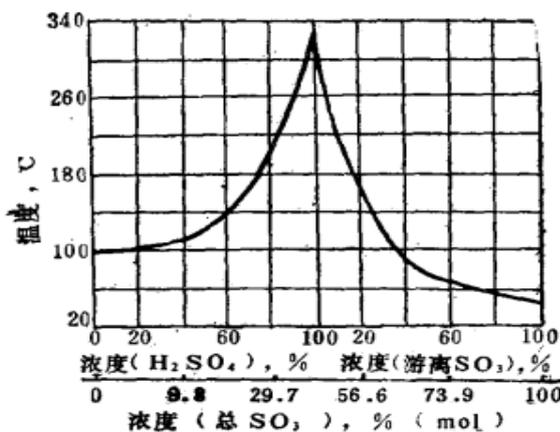


图1 硫酸和发烟硫酸的沸点曲线

根据氯碱工业理化常数手册,硫酸是高沸点难挥发的酸,98%浓硫酸溶液的沸点332℃,30℃时95%浓硫酸的总蒸气压仅0.0015mmHg,30℃时70%浓度硫酸溶液上的总蒸气压1.03mmHg(0.137Kpa),其挥发性极小,可忽略装置及储罐(本项目为依托现有的拱顶储罐)的硫酸无组织排放,而仅考虑氯气的无组织泄露。

通常化工企业无泄漏工厂要求:保持静密封点泄漏率在万分之五以下,动密封点泄漏率在千分之二以下,并无明显的泄漏点,依此测算项目氯气无组织量为0.1t/a。

4.2废水:本项目运营期产生少量生产废水,排放量为5.63m³/a,来自水力真空泵,送一次盐工段用于化盐。无新增生活污水产生。

选择水力真空泵的原因及优势:①、采取负压操作,无外泄氯气。②、真空脱氯产生的氯气纯度较高,可回收及氯气总管再利用与氢气反应生产氯化氢,减少氯气去尾气吸收塔吸收的量,进而减少尾排氯气的量。③、空气吹除法空气中带有水分,在一定程度上会导致废硫酸继续吸收空气中的水分且产生热量,不利于系统的稳定运行。④、空气含有二氧化碳气体,如使用空气吹除法会导致后期在使用尾气吸收塔时,发生化学反应生成碳酸钠沉淀,易在管道处结晶堵塞管路。

4.3噪声:本项目主要噪声源为风机和泵,声级为75dB(A)~110dB(A)之间。

4.4固废:废硫酸属于HW34类危险废物(代码261-058-34),经脱氯后硫酸中的卤素元素降低到较微量的水平,满足相应标准要求,可不作为危险废物而直接作为产品外售,项目可减少本厂2000t/a废硫酸排放。因此本项目运营期不产生固体废物^[3]。

4.5环境风险:本项目涉及的主要危险性物质主要为氯气和稀硫酸,其中氯气是毒性最大的,氯气的人吸入最低致死剂量(LD10)500ppm·5min。

本项目运行过程中存在的环境风险因素有:①氯气管线泄漏风险:氯气输送管道泄漏孔径为30mm时,15min产生的氯气泄漏量为0.05g/s*15*60=45.54g。可见由于管线泄漏面积较小,管线压力较低,泄漏量较小。②脱氯塔泄漏风险。③循环槽泄漏风险。

5 环境影响及保护措施研究

5.1 环境空气保护措施

脱氯塔处理后排放的氯气,通过引风机将氯气在负压状态下抽至现有碱液吸收装置,经二级碱液吸收装置吸收后经25m高排气筒排放,满足氯碱行业污染物排放标准浓度限值要求。

无组织废气防控措施:为减少本项目无组织废气排放,要求采取以下措施:①尾氯吸收系统保持负压状态,防止氯气外逸到外环境。设置氯气泄露收集装置,发生氯气泄露时,泄露氯气引入碱液吸收装置处理。②在厂房内设置氯气泄漏监测仪,并建立报警连锁,控制氯气外逸。项目区氯气无组织排放满足《氯碱工业污染物排放标准》浓度限值要求。

5.2 水环境保护措施

废水治理措施: 本项目运行期产生的废水仅为少量水力真空机组产生的废水, 排放量为 $22.52\text{m}^3/\text{a}$, 来自水力真空泵, 水与吹脱氯气接触, 水中含 Cl^- , ClO^- , 属于酸性废水, 次氯酸含量不超过 $3\text{mg}/\text{L}$, 可用于一次盐水工段化盐, 不排入外环境。本项目事故状态下产生的废水为消防废水, 废水产生量为 486m^3 。A化工企业二期PVC项目厂区现有一座 9800m^3 事故池。本项目事故废水排放量仅为 486m^3 , 可利用厂区现有消防废水收集池及事故池, 无需新建事故池。

地下水污染防治措施:

①分区防渗源头控制: 项目位于A化工企业二期PVC项目的电解车间内, 项目区已采用防渗措施。装置区具体防渗方式为: 由上到下采用 150mm 厚C30 钢筋抗渗混凝土、 10cm 细沙保护层、 $600\text{g}/\text{m}^2$ 长丝无纺土工布、HDPE 土工膜、 $600\text{g}/\text{m}^2$ 长丝无纺土工布、水泥基渗透结晶型钢筋涂层、 200mm 厚C30抗渗钢筋混凝土、 100mm C15钢筋混凝土垫层、 1500mm 厚三合土分层夯实、素土夯实, 其防渗层的防渗性能不低于 6.0m 厚渗透系数为 $1.0\times 10^{-7}\text{cm}/\text{s}$ 的黏土层的防渗性能, 满足重点污染防治区的要求。循环酸罐设置围堰尺寸为 $7\text{m}\times 4\text{m}\times 0.6\text{m}$ (容积为 16.8m^3), 脱氯塔围堰尺寸为: $2\text{m}\times 2\text{m}\times 0.5\text{m}$ (容积为 2m^3), 废硫酸罐区已建设 0.5m 高围堰, 严防事故硫酸外溢; 同时现有工程二期工程已设置了 9800m^3 废水事故池, 5000m^3 消防水收集池。事故水池可将本项目产生的事故水截留在厂区范围内, 不会外排造成污染。②实施地下水污染监控。利用企业现有厂区上游、厂区内以及厂区下游已布设的对照井、扩散井和监控井, 监测污染物迁移程度。监测项目为pH、硫酸盐和氯化物等, 纳入全厂监测计划中。

5.3 降噪措施

该项目主要噪声源为风机和泵, 设计中尽量选用低噪声设备, 对高噪声设备采用隔声或消声降低噪声, 合理配管, 减少阀门和管道噪声。采用以上措施后, 本次技改产生的噪声可以达到《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008)中的3类标准要求。

5.4 固废废弃物处置措施

本项目本身属于危险废物综合利用项目, 含氯废硫酸经脱氯后达到企业及行业质量标准, 可被下游企业有效利用。项目生产中无工业固体废物产生。为了进一步规范本厂危险废物处理处置的行为, 特要求如下:

①建立危废台账, 做好废硫酸的内部台账记录。及时记录废硫酸处理、处置、设备运行情况及污染防治措施。定期检查废

硫酸储罐, 发现破损立即采取措施防止废硫酸泄漏。②严格处理处置过程污染物排放: 应当加强各环保设施运行维护, 确保危险废物处置设施的稳定安全运行, 确保污染物稳定达标排放。③本厂根据危险废物管理(转移)计划备案要求, 结合本厂废硫酸产生、贮存及处置等情况, 按照有关备案程序执行并报上级主管的生态环境部门备案。④本厂须按相关要求编制突发环境事件应急预案, 定期应急演练。

5.5 环境风险及防范措施

①在项目区设置氯气自动检测和报警装置, 报警信号送至中央控制室, 随时进行监控。装置的平面布置、防火间距及消防通道的设置均按有关法规执行。②外售硫酸产品运输时, 尽量按照既定的运输路线, 避开人口稠密区及居民生活区; 同时对槽车的驾驶员要进行严格的培训和资格认证。危险品硫酸的装运应做到定车、定人。③制定废气和废硫酸环境风险事故应急、救援措施, 建立了全厂应急联动体系, 确保项目安全稳定运行。④硫酸贮罐区四周须设围堰, 围堰高度 0.5m , 发生泄漏事故时, 事故水通过围堰、收集系统、事故水池进行截流收集, 严禁未经处理的水外排。

6 结论

该项目以A化工企业生产中干燥氯气工段所产生的含氯废硫酸为原料, 采取真空脱氯方法将含氯废硫酸转变为仅含微量游离氯的净化稀硫酸产品, 品质满足《氯碱工业回收硫酸》(HG/T5026-2016)及下游厂家副产稀硫酸的要求。含氯废硫酸经脱氯后实现无害化、资源化目标, 脱氯尾气经碱液吸收后满足污染物达标排放要求。该项目的建设符合当前国家产业政策, 工艺合理; 项目的建设对周围环境影响较小, 在严格落实报告书中提出的各项环保措施下, 能做到污染物达标排放, 不会降低当地环境质量, 能为环境所接受。

[参考文献]

- [1]王英俊, 刘俊岐, 朱红利, 等.《浅析氯碱行业环保技术工艺的对比研究》[J]. 中国科技财富, 2010(18):214.
- [2]孔增瑞.《氯碱行业环保技术工艺流程和主要应用的设备》[J]. 海峡科学, 2005(6):41.
- [3]王庆祥, 金冲.及《让环保技术工艺与氯碱行业发展相得益彰》[J]. 经济导刊, 2007(5):23-24.

作者简介:

魏莉(1981-), 女, 汉族, 新疆昌吉州呼图壁县人, 本科, 中级, 研究方向: 生态环境保护。