

化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究 与经济性分析

赵昌永 张晓妮（山东鲁北企业集团总公司，山东 滨州 251900）

姚京裕（山东春满园科技服务有限公司，山东 淄博 255000）

摘 要：化工行业是我国国民经济支柱产业，其产品涉及到医药、印染、化肥、农药、纺织、造纸、建材等多个领域，为国家战略性新兴产业发展提供了重要保障。但是化工企业在生产过程中也产生了大量废弃物。将化工废弃物进行综合利用制成新的产品，可以在消纳废弃物、保护环境的同时，也大大降低了原料的采购成本，给企业带来巨大的经济效益。本文从化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究背景、化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究、化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯经济性分析等方面进行了论述。通过对化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究，不仅能够有效利用化工生产过程中产生的废弃物，减少环境污染，还能为 1,3- 二氯丙烯的生产提供一条经济可行的新途径。

关键词：化工废弃物；二氯丙烯；关键技术；经济性分析

1 引言

化工企业在生产过程中，通常会产生大量化工废弃物。对化工废弃物的有效利用，可以保护生态环境，降低企业运营成本，提高企业经济效益。其中，丙烯高温氯化制氯丙烯是一种重要的化学工艺，在塑料制造、化学品生产和医药工业等多个行业中得到广泛应用。然而，这个过程需要消耗大量能源，并且会产生大量的废弃物 D-D 混剂。D-D 混剂作为丙烯氯化的重要副产物，如果废弃物得不到有效处理就会对环境造成一定的影响。^[1]其中，丙烯高温氯化制氯丙烯的副产物中含有较高含量的 1,3- 二氯丙烯，通过先进制造工艺将 1,3- 二氯丙烯从化工废弃物中分离出来，不仅使废弃物变废为宝，还最大限度的减少了排放，保护了环境。由于废弃物替代了大量原料，使得企业的原料采购成本大大降低、经济效益明显提升。通过研究新的废弃物综合利用技术，可提升化工行业绿色化水平、提高化工企业的产品附加值。

2 化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究背景

氯丙烯是一种重要的有机化工原料，其产能主要集中在亚洲、欧洲和北美地区。随着工业经济的迅速发展，全球氯丙烯的年产量和消费量也有了较大提升。其中，中国作为全球最大的氯丙烯生产和消费国之一，其市场规模尤为突出。随着氯丙烯产业的快速发展，

也产生了大量费废弃物。

山东淄博某企业经过多次实验验证，采用精馏工艺成功从丙烯高温氯化制氯丙烯的氯丙烯高沸物中分离出了 1,3- 二氯丙烯。整个分离制取过程全部在密闭条件下进行，没有对大气、水和土壤等造成二次污染，使得氯丙烯高沸物综合利用率达到了 80% 以上，并对剩余的少量废渣进行深入研究相关再生利用技术，实在不能利用的废料交由第三方危废处置机构进行无害化处置。^[2]1,3- 二氯丙烯主要用作农药中间体（上游原料：氯环氧氯丙烷、N,N- 二甲基乙酰胺、氯化烃；下游产品：2,3- 二氯丙烯、2- 氯丙烯）。1,3- 二氯丙烯可与氯化苦混合作土壤熏蒸剂，也可以用作化学试剂、溶剂，在作物种植前处理土壤，可防治多种作物的根结线虫、短体线虫、胞囊线虫等线虫以及地下害虫，具有良好的市场前景。^[3]比如，为有效防控日趋严重的大姜根结线虫病的危害，山东省淄博市农业科学研究院在沂源县的大姜产区进行了 1,3- 二氯丙烯防效田间试验。结果显示，不同剂量的 1,3- 二氯丙烯 EC 熏蒸处理土壤，均能有效减轻大姜线虫病的发生，降低姜病块和病墩发生率。^[4]

3 化工废弃物制备 1,3- 二氯丙烯关键技术研究

3.1 化工废弃物预处理关键技术研究

化工废弃物的成分相对复杂，为了确保后续反应的顺利进行，必须根据实际情况对废弃物进行过滤、

蒸馏、萃取、吸附等有效的预处理。根据废弃物的具体种类和成分,选择合适的预处理方法至关重要。过滤主要是指通过以机械分离的方式去除固体颗粒和其他不溶性杂质。对于含有较多悬浮物的废弃物,过滤是最常用的方法之一。蒸馏适用于分离沸点差异较大的组分。对于含有低沸点有机物的废弃物,蒸馏可以有效分离出目标化合物,同时去除高沸点杂质。萃取是指通过选择性溶剂将目标化合物从废弃物中提取出来。比如,采用液-液萃取法可以从复杂的有机废液中高效提取 1,3-二氯丙烯,萃取效率可达到 92%。吸附是指利用活性炭、分子筛等吸附剂去除有机污染物和重金属离子。

3.2 氯化反应关键技术

氯化反应是制备 1,3-二氯丙烯的关键环节。在催化剂的作用下,预处理后的废弃物与氯气发生反应,生成含有 1,3-二氯丙烯的混合物。研究表明,催化剂的选择对氯化反应的效果至关重要,负载型 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1,3-二氯丙烯的合成中表现出优异的选择性和稳定性,转化率可达 95%,副产物生成量极低。此外,氯化反应的温度、压力、反应时间等参数对产物的收率和纯度有重要影响。适当的搅拌速度可以促进反应物的均匀混合,进一步提高反应效率。氯化反应过程中容易生成多种副产物,如 1,1,3-三氯丙烷、1,2-二氯丙烷等。这些副产物不仅降低了目标产物的收率,还增加了后续分离提纯的难度。为了减少副产物的生成,可以通过调整反应条件、优化催化剂结构等方式来提高反应的选择性。

3.3 分离提纯工艺关键技术

氯化反应后得到的混合物中含有 1,3-二氯丙烯以及其他副产物和未反应的原料。为了获得高纯度的目标产物,必须对反应产物进行分离提纯。常用的分离提纯方法包括精馏、结晶、吸附等。精馏是分离沸点差异较大的混合物的常用方法。对于 1,3-二氯丙烯的分离,常采用减压精馏,以避免高温下产物的分解。精馏塔的设计和参数(如回流比、塔板数等)对分离效果有重要影响,需根据具体情况进行优化。比如,淄博聚利化工有限公司将化工废弃物进行精馏处理可制备二氯乙烷、1,3-二氯丙烯、三氯丙烷、二氯丙烷,聚利化工的化工废弃物回收利用工艺流程图如图 1 所示。此外,对于某些含有较高沸点副产物的混合物,结晶法是一种有效的分离手段。通过冷却或加入晶种,可以使 1,3-二氯丙烯从溶液中结晶析出,从

而与其他组分分离。吸附分离法适用于分离极性差异较大的组分,常用的吸附剂包括活性炭、分子筛、硅胶等。

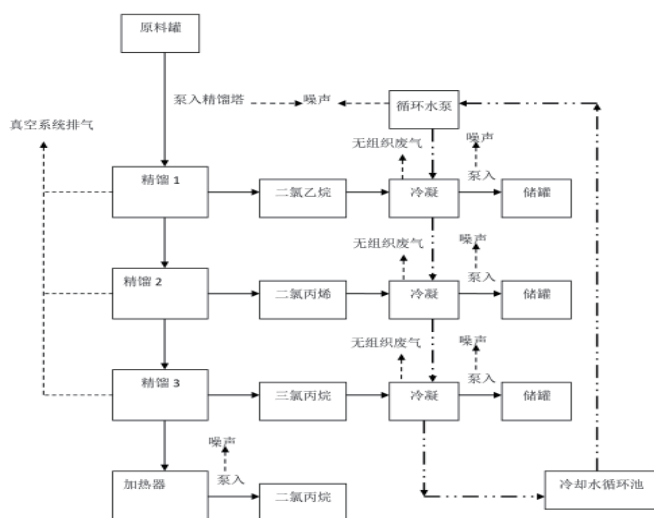


图 1 化工废弃物回收利用工艺流程图

3.4 化工生产废水回收处理关键技术

在 1,3-二氯丙烯的生产过程中产生的废水中含有氯化物、有机物、重金属离子等污染物,若直接排放会对环境造成严重污染。因此,必须对废水进行妥善处理,确保其排放符合环保要求。在化工生产过程中,企业采用的主要废水处理方法有物理处理方法、化学处理方法、生物处理方法等。其中,物理处理方法包括沉淀、过滤、气浮等方式,主要用于去除废水中的悬浮物和大颗粒污染物^[5];化学处理方法包括中和、氧化还原、絮凝等,主要用于去除废水中的溶解性污染物;生物处理方法包括活性污泥法、生物膜法等,主要用于去除废水中的有机物和氨氮,生物处理法具有运行成本低、处理效果稳定等优点,适合大规模废水处理。通过对废弃物的预处理、氯化反应、分离提纯和废水处理等关键步骤的优化,可实现化工废弃物的高效利用。

4 化工废弃物制备 1,3-二氯丙烯经济性分析

化工废弃物制备 1,3-二氯丙烯成功将化工废弃物变废为宝,经济成效显著。我们以淄博聚利化工有限公司(原淄博市临淄聚利化工溶剂厂)15000t/年溶剂提纯项目为例进行经济性分析。

聚利化工是山东淄博的一家从事溶剂精馏提纯的化工企业。公司拥有精馏、聚合等多套生产装置,主要产品为二氯乙烷、二氯丙烯等。该公司现有 D-D 加

工、高低沸物、焦油分离及 C9 混合物提纯项目已于 2006 年 3 月份通过环境影响评价手续及相关验收工作。为了适应企业 DCS 改造, 该公司对原有生产设备进行技术改造, 建设了 15000t/ 年溶剂提纯项目。该企业计划项目总投资 300 万元, 新建 8 个原料、产品储罐, 新建废矿物油提纯设施一套。依托现有生产装置, 建设 D-D 混剂分离提纯、有机及树脂类废物分离、废矿物油分离提纯、苯乙烯焦油提纯项目, 年总处理量 15000t。2009 年 9 月 14 日, 淄博市环保局对该项目进行了验收, 并出具了“经现场检查并核实有关资料, 淄博市临淄聚利化工溶剂厂 15000t/ 年溶剂提纯项目, 环境保护设施、措施已按要求落实, 各项污染物的排放达到了审批要求, 符合竣工环境保护验收条件, 同意通过竣工环境保护验收, 准予投入正式生产”的验收意见。

据分析, 该项目年平均投资利润率为 127%, 投资回收期 1.9 年。该项目技术成熟, 原料充足, 市场较好, 以上技术经济指标显示, 本项目各项经济指标较好, 项目的财务盈利能力强, 具有较好的经济效益及抗风险能力, 且可为企业带来可观的经济效益。目前, 该企业通过不断提升技术研发能力, 对设备、工艺、人员进行了进一步的优化, 并对市场进行了开拓, 确保了产品销量有了较大提升。

该项目的环保效益和社会效益也非常显著。项目采用环保、高效的精馏工艺, 在设备选型方面着眼于节能降耗减污选用先进的生产设备, 在节能环保上采取了多种措施, 大大减少了能源的消耗和污染物的排放, 在对废弃物进行综合利用的同时不会对生态环境产生二次污染。项目主要产品 1,3- 二氯丙烯具有很广的应用领域, 具有很好的经济社会效益, 市场需求量大, 项目的建设不仅缓和市场缺口, 同时可为企业带来显著的经济效益, 为国家节约大量的外汇。该项目采用原料易得、产品附加值高、三废量少的工艺技术路线, 有利于降低成本。该项目的建设, 在使得企业创收的同时, 也对推动淄博当地经济的快速增长起到了重要作用。

目前, 该项目进展顺利。为了提升该项目产品质量品质, 减少生产运营风险, 该公司还特别重视标准化管理工作。2023 年 9 月 11 日, 淄博聚利化工有限公司主持起草的团体标准《1,3- 二氯丙烯》(T/SDAS 723—2023) 正式发布。该标准中对 1,3- 二氯丙烯技术要求作了详细要求, 具体如表 1 所示。

表 1 1,3- 二氯丙烯技术要求

项目	指标
1,3- 二氯丙烯含量, w/%	≥ 90.0
总杂质含量, w/%	≤ 8.0
水分, w/%	≤ 0.2
色度 /Hazen 单位 (铂 - 钴色号)	≤ 50

5 结束语

近年来, 1,3- 二氯丙烯作为一种重要的有机化工原料, 在全球化工市场中逐渐显现出其独特的地位和价值, 尤其在农药、医药和化工领域, 1,3- 二氯丙烯的需求正稳步增长。随着中国“双碳”战略的推进, 将化工废弃物替代传统原料制备 1,3- 二氯丙烯, 大幅降低了传统原料制备 1,3- 二氯丙烯的成本, 不仅能够实现较大的经济效益, 其社会、环保效益也非常显著, 具有良好的工业应用前景。

参考文献:

[1] 史雪芳, 盛俊, 宋佳, 田宇. 反式-1,3- 二氯丙烯的合成研究 [J]. 广州化工. 2023,51(07):80-82.

[2] 于海宝, 王永利, 解婷婷, 熊志雷. 提高工业化工产品质量监督有效性的研究与分析 [J]. 中国质量监管. 2024,(02):96-97.

[3] 王晓宁, 曹勘程, 黄斌, 等. 美国加利福尼亚州农药使用情况分析及对我国的启示 [J]. 农药市场信息. 2017-04-11.

[4] 孙慧博, 耿波, 李娜. 1,3- 二氯丙烯防治大姜根结线虫病试验研究 [J]. 农业科技通讯. 2018(08):2.

[5] 翟继鹏. 洗煤工艺优化研究 [J]. 能源与节能. 2024,(12):55-57+61.

作者简介:

赵昌永 (1991-), 男, 汉族, 山东滨州人, 毕业于德州学院。研究方向: 化工工程、电力工程、机械工程、固废资源循环利用。

张晓妮 (1991-), 女, 汉族, 山东烟台人, 毕业于德州学院, 工程师, 研究方向: 化工工程、化学分析、化工机械设计及质量管理。

姚京裕 (1987-), 男, 汉族, 山东淄博人, 毕业于国家开放大学, 研究方向: 质量管理、环保工程、化工工程、机械工程、标准化及成果转移转化。