

文章编号: 1008-1534(2008)03-0165-04

干法乙炔发生器的发展现状

赵宝山¹, 廖勇², 商素平³, 张向京², 杜振雷², 胡永琪²

(1. 石家庄化工化纤有限公司, 河北石家庄 050309; 2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 3. 保定市产品质量监督检验所, 河北保定 071000)

摘要: 综述了国内外近些年来公开报道的各种利用电石水解法制乙炔的干法乙炔发生装置, 其中包括盘式发生器、转笼式发生器、复合式发生器和搅拌式发生器 4 大类。从不同种类发生器所具有的特殊结构及性能方面对这 4 大类干法乙炔发生装置进行了描述, 并结合工业应用的实际情况对它们的优缺点进行了比较, 还对今后干法乙炔发生装置的发展方向, 以及对现有装置的改进方法提出了意见和建议。

关键词: 乙炔; 聚氯乙烯; 干法; 发生器

中图分类号: TQ053.2 **文献标识码:** A

Development status of dry acetylene generators

ZHAO Bao-shan¹, LIAO Yong², SHANG Su-ping³, ZHANG Xiang-jing², DU Zhen-lei², HU Yong-qi²

(1. Shijiazhuang Chemical Industry and Chemical Fiber Company Limited, Shijiazhuang Hebei 050309, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 3. Baoding Supervision and Examination Station of Product Quality, Baoding Hebei 071000, China)

Abstract: This paper presents various kinds of dry acetylene generators in domestic and abroad in recent years, which include discal type generator, cone generator, composite generator and agitator tank generator. Acetylene can be generated through calcium carbide hydrolysis in these generators. These four generators are discussed from their special structures and performances. The advantages and disadvantages of them are also compared in relation with industrial applications. In addition, recommendations about the future trend of development and improvements of existing devices are put forward.

Key words: acetylene; polyvinyl chloride; dry method; generator

乙炔的生产方法比较多, 主要有电石法、烃类裂解法、煤直接制取法等^[1]。烃类裂解法制乙炔受当前国际原油价格不断上涨的影响, 其利润空间变得越来越小。而由煤直接制取乙炔的方法技术难度大, 短期之内还很难大规模地应用于工业生产。在目前及今后一段时间内, 电石法仍将占据主导地位。2006 年, 中国 PVC 年生产能力为 1 260 万 t, 2007 年已达到 1 500 万 t/a, 预计 2008 年末生产能力可

达到 1 650 万 t/a。这其中, 电石法 PVC 的生产能力占 70% 以上^[2]。但是, 长期以来, 利用电石水解法制乙炔生产 PVC 所产生的大量电石渣和废水, 不仅造成了对自然资源的浪费, 增加了企业的生产成本, 而且对自然环境造成了严重污染, 这些弊端严重制约了该行业健康稳定的发展。因此, 加大乙炔生产过程中节能减排关键技术的开发力度, 是保证中国 PVC 行业可持续发展的基础。

电石法乙炔按照用水量的多少又可分为干法与湿法 2 种。湿法乙炔生产工艺采用的是湿法乙炔发生器, 一般来说湿法乙炔发生器的优点是结构简单、操作简便且便于维护。然而, 在生产过程中, 湿法乙

收稿日期: 2007-12-12; 修回日期: 2008-03-18

责任编辑: 张士莹

作者简介: 赵宝山(1964), 男, 河北赞皇人, 高级工程师, 主要从事化工过程开发、生产管理方面的研究。

炔发生器耗水量极大, 1 t 电石耗水量约为 7 t。同时, 由于乙炔在水中的溶解度高, 导致大量乙炔进入水体, 造成乙炔收率降低。更主要的是反应得到的电石渣浆含水量大, 以泥浆状存在, 不便于加工、运输, 难以回收利用, 还会对地下水和土壤造成污染^[3]。随着国家对环保要求的不断加强, 湿法乙炔产生的环境污染问题日益受到生产厂家的重视。

为了克服湿法乙炔生产工艺的缺点, 国外早在 20 世纪初便开始了对干法乙炔发生装置的探索与研究, 并逐渐开发出了一系列具有不同结构特点的干法乙炔发生器, 这些发生装置采用雾化水为汽化剂, 喷洒在一定粒度的电石上, 反应完毕后, 生成的氢氧化钙废渣以干态从反应器中排出。生产实践表明, 干法乙炔发生器节能、节水效果显著, 设备占地面积小, 节约投资, 能够有效地解决湿法生产过程中所产生的电石渣浆污染问题。中国在这一领域的研究与开发也已经起步, 并于 2006 年建成了发气量为 2 500 m³/h 的工业实验性装置。

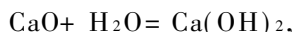
1 反应原理

电石水解的主要反应为



与雾化水作用时, 反应按收缩为反应芯模式进行, 反应生成的热量靠水部分汽化带出。因此, 只要保证生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 适时从电石表面剥落, 反应即可快速进行。

此外, 电石中含有的杂质也可发生水解反应:



2 干法乙炔发生器的结构特点

到目前为止, 文献报道的干法乙炔发生器按照其构造原理的不同大致可分为盘式发生器、转笼式发生器、复合式发生器和搅拌式发生器 4 大类。

2.1 盘式发生器

盘式发生器是将破碎到一定粒度的电石从发生器的顶部加入到发生器内, 进入发生器的电石物料首先落入第 1 层物料盘, 借助于安装在每层物料盘上料耙的移送作用, 电石将沿着盘内的特定轨迹逐盘下落, 电石在盘内的移送过程中与喷入发生器的雾化水发生反应释放出乙炔气体。

20 世纪 70 年代, 北京化工二厂曾从日本引进一条盘式乙炔发生工艺生产线, 该生产线要求电石颗粒粒径大约为 3 mm, 经过螺旋输送机将此粉状电石送至干法乙炔发生器进行水解。发生器为立式设置, 共分为 11 层, 第 1 层和第 2 层分别装有 12 个莲蓬形喷水器, 喷头可以转动喷水, 每层装有无级调速刮板, 使电石粉料下移, 粉料从顶层到底层大约需要 15 min。这条生产线的缺点是下层的电石粉料与水不能充分接触, 反应不完全, 致使乙炔收率较湿法发生器低约 5%; 此外, 所产生乙炔气中伴随有大量粒径较小的电石渣, 分离困难, 从而影响乙炔气的质量。由于上述无法解决的技术问题, 这条生产线于 1987 年被淘汰^[4]。

1984 年, 美国专利公开了一种盘式乙炔发生器^[5], 其主体结构见图 1, 其是在器壁上加装了用于散热的翅片, 进而保证乙炔生产更加安全。

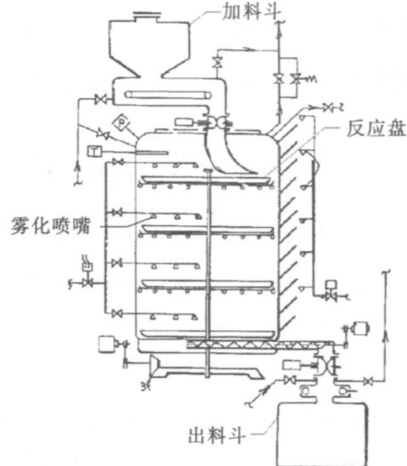


图 1 盘式乙炔发生器示意图

Fig. 1 Diagram of discal acetylene generator

德国 Hoechst 公司开发的工业盘式乙炔发生装置见图 2。它利用了 3 mm 的电石为原料, 最多可安装 13 个圆盘, 产气量可达 3 750 m³ · h⁻¹。

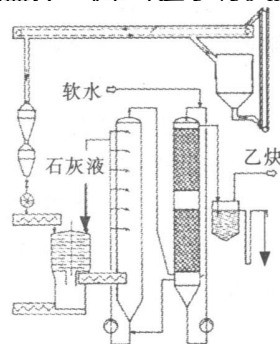


图 2 Hoechst 公司盘式乙炔发生装置示意图

Fig. 2 Diagram of discal acetylene generator of Hoechst

2.2 转笼式发生器

转笼式发生器是将较大粒度的电石加入到发生器内的转笼中,转笼在电机的作用下带动电石不断旋转,在旋转过程中电石与喷入转笼的雾化水接触并发生水解反应释放出乙炔气体,反应生成的电石渣随着转笼连续旋转而被甩离转笼,从而电石物料的表面得以不断的更新,反应能够顺利进行。

1958 年,研究人员开发了一种转笼式乙炔发生器(见图 3),这种发生器的壳体内包括孔眼及容积尺寸均大小相同且相互包覆的 3 个转笼^[6]。电石物料在随转笼的旋转过程中与雾化水发生反应并不断地从内层转笼转移到外层转笼。该反应器通过转笼的不断筛选能够使电石表面快速更新,从而使反应更加充分,乙炔收率更高。

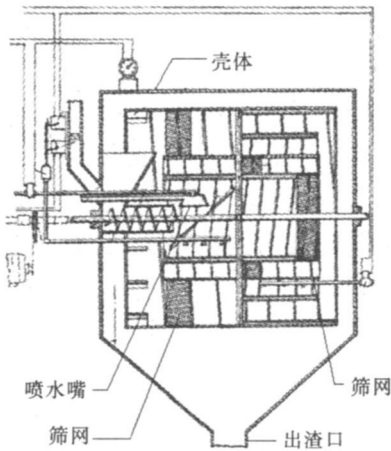


图 3 转笼式乙炔发生器示意图

Fig. 3 Diagram of circumgyrating acetylene generator

2.3 复合式发生器

复合式发生器是采用串联在一起的 2 种或 2 种以上不同类型的乙炔发生器来生产乙炔。目前,公开报道的主要是转笼式发生器与盘式发生器串联的复合。其工作原理主要是较大粒度的电石首先在转笼式发生器内初步分解释放出乙炔气体,同时电石颗粒将会变小,当电石颗粒粒度减小到一定程度时,电石颗粒将从转笼式发生器中分离出来进入到盘式发生器中。进入到盘式发生器的电石颗粒在逐盘下落的过程中进一步发生水解反应释放出乙炔气体。

1939 年,美国公开了一种复合式干法乙炔发生器^[7],见图 4。这种发生器是目前公开报道的最早的复合式发生器。该装置采取旋转筛式发生器与盘式发生器竖直排布的串联方式,使电石在先后通过 2 个相对独立的发生器的过程中发生反应。美国专利还公开了一种复合式干法乙炔发生器^[8],此种发

生器的工作原理与图 4 基本相同,但在细节上进行了很多改进,从而使得该反应器更加适合工业生产。

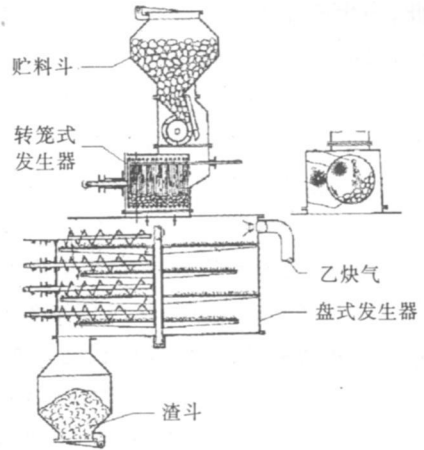


图 4 复合式乙炔发生器示意图

Fig. 4 Diagram of complex acetylene generator

2.4 搅拌式发生器

搅拌式发生器的主体结构是一个带有进料口和出料口,并能对物料进行强烈搅拌的圆筒形密封容器。搅拌式发生器的主要工作原理是将一定粒度的电石加入到密闭的反应器中,在强烈搅拌的条件下,电石与定量的雾化水充分接触发生反应,生成的电石渣粉末在部分循环的乙炔气体夹带下进入除尘室进行净化,其示意图见图 5^[9]。这种发生器以回流的乙炔气体为载气,循环的乙炔气体夹带反应所需的雾化水进入发生器,与电石发生反应并将反应生成的电石渣粉末夹带出发生器。

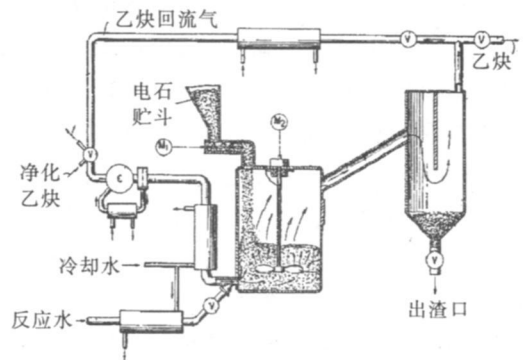


图 5 搅拌式乙炔发生器示意图

Fig. 5 Diagram of stirring acetylene generator

3 各种干法乙炔发生器的性能特点

不同类型的干法乙炔发生器由于其自身结构特点的不同,所表现出的性能也具有很大的差异。

3.1 盘式发生器

盘式发生器的生产能力相对较大,可以通过改变主轴的转速来控制电石颗粒在发生器内的停留时间。因此,当生产能力增大或减小时,无需改变发生器的结构,只需改变进料量以及主轴转速便可实现,操作过程简便易行。另外,盘式发生器的工作压力接近常压(正压),生产过程较为安全。然而,在实际应用过程中,盘式发生器对加水量的控制要求十分苛刻。加水量不足则电石反应不完全,乙炔收率降低,同时电石渣中夹带的未反应完的电石小颗粒在离开发生器后继续释放出的乙炔气体很容易造成安全隐患。加水量过多,则易形成膏状电石渣,进而堵塞排渣系统,造成连续生产无法正常进行。随着人们对反应过程的深入研究和自控水平的提高,加水量已实现了精确控制。目前,已工业化的干法发生器均为盘式发生器。

3.2 转笼式发生器

转笼式发生器最大的特点是反应所需的电石无需深度破碎,反应过程中电石物料的表面更新快,电石反应更充分,乙炔收率更高。然而,转笼式发生器的结构过于复杂,生产能力相对较小,且在乙炔气体出口处采用滤布对生成的乙炔气体进行过滤和净化,乙炔气体夹杂的细小电石渣极易造成出口堵塞从而影响生产。同时,由于转笼式发生器的结构过于复杂,因此,对转笼式发生器的操作和维护也十分困难,而且由于电石的水解反应本身就十分迅速,随着转笼的高速旋转,当电石的表面更新过快时极易造成反应过于剧烈而难以控制,进而引发安全事故。

3.3 复合式发生器

复合式发生器综合了盘式发生器和转笼式发生器共有的特点,电石的分解率高,生产能力大。复合式发生器既能处理无需深度破碎的较大颗粒的电石,又能简便易行地调节发生器的生产能力;而且在复合式发生器中,转笼式发生器内的电石水解反应只是作为对大颗粒电石的初步处理。因此,与独立的转笼式发生器相比,复合式发生器中转笼式发生器内的电石水解反应较为温和且易于控制。然而,复合式发生器中的盘式发生器对加水量的控制要求仍然十分苛刻,而且通过复合2种不同结构的发生器,使得复合式发生器的结构更加复杂,更加难于操作和维护。

3.4 搅拌式发生器

搅拌式发生器的结构相对简单,便于维护,而且在搅拌桨的作用下能够实现电石表面的快速更新,同时也有利于及时疏散电石水解所释放出的热量。然而,由于该发生器采用搅拌的方式实现电石与水的充分接触,因此,为了保证电石与水的接触效果,该类发生器的外形尺寸通常都较小,所以该发生器的生产能力很有限,不适于大规模工业化生产。同时,搅拌式发生器采用气流夹带的除渣方式,会使含尘量过高,极易造成乙炔气的质量较差。

4 结 语

与湿法工艺相比,干法乙炔生产工艺在节水和环保方面所具有的优势是十分明显的。目前的主要问题在于反应后期如何保证掩埋在电石渣中的细小颗粒完全反应。另外,干法生产装置产生的乙炔气体中杂质气体含量会明显高于湿法工艺,这需要在以后洁净工艺中加以解决。对于生产的气体中夹带的低品位蒸汽中的能量,也应采用适当的方法进行回收。因此,进一步加快干法乙炔工艺的研究步伐,既是绿色化工过程的基本要求,也是完成节能减排任务的必然选择。

参考文献:

- [1] 高建兵. 乙炔生产方法及技术进展[J]. 天然气化工, 2005, 30(1): 63-66.
- [2] 李耀文, 杨秀岭. 干法乙炔生产工艺介绍[J]. 聚氯乙烯, 2007, (8): 38-41.
- [3] 宜宾天原股份有限公司. 干式乙炔发生器[P]. 中国专利: 2839280Y, 2006-11-22.
- [4] 宜宾天原股份有限公司. 干式乙炔发生装置[P]. 中国专利: 1752189A, 2006-03-09.
- [5] JOHN A. Dry Acetylene Generator[P]. US: 4451268, 1984-03-29.
- [6] GEORGE E. Dry Lime Acetylene Generator[P]. US: 2862805, 1958-12-02.
- [7] HERMANN H, OTTO M. Apparatus for the Preparation of Acetylene[P]. US: 2180085, 1939-11-14.
- [8] KARL W, FELIX W K. Apparatus for Preparing Acetylene and Simultaneously Producing Substantially Dry Calcium Hydroxide[P]. US: 1947120, 1934-02-13.
- [9] KENNETH M. Method of and Preparing for Generating Acetylene[P]. US: 3498767, 1970-03-03.

欢迎向本刊踊跃赐稿!