

低浓度氯气富集研究现状与进展

李 云, 陈天祥, 章 平

(贵州大学化学工程学院, 贵阳 550003)

摘要: 介绍、分析了冷凝法、低温精馏法、吸附法、吸收-解吸法、膜分离法等国内外当前工业生产中的几种低浓度氯气富集方法, 并展望了我国氯气富集技术的发展方向。

关键词: 氯气; 富集; 吸收; 循环利用

中图分类号: TQ124.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0021-04

Current status and advances in concentration of lean chlorine

LI Yun, CHEN Tian-xiang, ZHANG Ping

(College of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: The methods for separation and concentration of poor chlorine in current industrial production in China are introduced and analyzed, including condensation, distillation at low temperature, adsorption, absorption-desorption, membrane separation etc. The development of the concentration technique for chlorine in China is forecasted.

Key words: chlorine; concentration; absorption; recycle

氯气(Cl_2)是剧毒化学品,也是重要的基础化工原料,具有极高的化学活性和氧化性。2005年世界氯气需求量为4 975万t,其主要用途是通过二氯乙烷和氯乙烯单体生产聚氯乙烯(PVC),约占氯气消费量的34%;另外氯气还可用于含氯有机物、无机物,水处理化学品的生产,氯化中间体,造纸漂白等。

自然界中的氯几乎全是以化合态形式存在,特别是金属氯化盐广泛存在于地壳和海洋中。工业氯气通常是用氯化盐的水溶液和熔盐电解制取,尤其是氯化钠水溶液电解广泛用于制氯和制碱工业^[1]。冶金和化学工业生产过程中常产生一些低浓度氯气,这些低浓度氯气不利于生产利用,且造成环境污染。例如在氯化法生产钛白和海绵钛过程中,氯化镁(MgCl_2)电解制氯过程产生大量低浓度氯气,这些低浓度氯气需返回氯化工序继续利用,由于氯气浓度低(体积分数60%~70%),需要提高氯化作业温度来获得较高氯化速率,从而带来副产物增加、单位产量物耗增大、设备腐蚀、管路堵塞等一系列问题^[2]。此外,我国很多企业采用碱液吸收法处理低浓度氯气^[3-4],吸收后的碱液以废液形式排放,对周围环境产生了二次污染,同时造成资源浪费,因此探索研究低浓度氯气的富集、回收和利用方法,对于清洁生产、节能减排、保护环境具有重要的现实意义。

本文中介绍了目前国内外工业生产中几种常用的低浓度氯气富集回用方法,分析和综述其他方法的研究进展,展望了我国氯气富集技术的发展。

1 氯气富集提纯方法

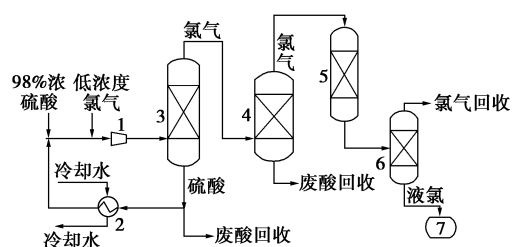
1.1 冷凝法

冷凝法是利用气体不同的沸点,在一定温度和压力下进行气液分离的方法。氯气的冷凝温度取决于压力。冷凝分离过程简单,能除去 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 等低沸点杂质,但使用此法富集低浓度氯气,需要很高的压力和极低的温度,因此运行费用高。

根据压力的不同可以把液化法富集氯气工艺分为低温低压法和常温高压法^[5]。低温低压法是氯气输出压力小于0.4 MPa、液化温度小于 -20°C 条件下生产液氯的工艺,目前有氨法和氟利昂法2种。常温高压法是将氯气的输出压力提高到0.8 MPa以上,液化温度为常温(通常用循环水冷却)的条件下生产液氯。常温高压富集氯气工艺(见图1)中先使用质量分数为98%的浓硫酸将低浓度氯气干燥,经过硫酸分离器和酸雾捕集器后得到干燥氯气,干燥氯气在液化器中在一定温度和压力条件下液化,液化后送入气液分离工序,得到高浓度液氯装入液氯储槽,未液化的氯气回收利用。

收稿日期: 2009-04-17

作者简介: 李云(1985-),女,硕士生,hero-ly@tom.com.cn; 陈天祥(1940-),男,教授,一直从事分离工程、反应工程、有机合成研究。



1—氯气压缩机;2—硫酸冷却器;3—硫酸分离器;
4—酸雾捕集器;5—液化器;6—气液分离器;7—液氯储槽

图 1 高压液化氯气工艺流程图

低压液化工艺因其存在能耗高、流程长、冷却剂环保安全性差等弊端,已逐渐被淘汰;常温高压法将氯气输送和液化 2 个工序合二为一,省去了低温制冷装置,大大缩短了氯气液化工艺流程,所用设备仅为低温低压法的 30%,能耗仅为低温低压法的 47%,工艺先进,可靠性高,投资少,因而被普遍采用。

1.2 低温精馏法

低温精馏法利用液氯中微量杂质气体与液氯的沸点差,根据精馏原理将液氯富集,相当于将冷凝蒸发多级串联。精馏法的工艺和设备比冷凝法复杂,但得到的产品纯度较高。通过低温精馏技术可以脱除 CH_4 、 H_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 ,甚至连 CO_2 也可以分离,得到高浓度氯气。德国巴斯夫(BASF)股份公司使用该法能得到含量接近纯氯的液氯^[6]。该法由于需要在低温和一定压力下完成,操作条件较为苛刻,同时由于氯气的毒性,为减少塔顶的排放量,常要求较高塔板数的精馏设备。

1.3 吸附法

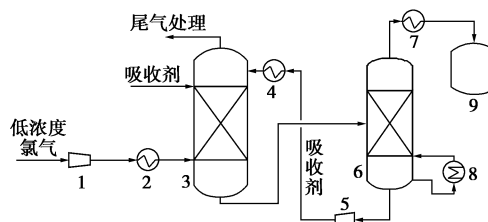
吸附法是利用吸附剂的选择性使含氯气体得以分离从而富集氯气的方法。当需要深度清除氯气中少量的水、 CO ,及用其他方法难以除去的如沸点重合、相对挥发度很小的杂质时可采用吸附法。该法主要优点是节约能量,但吸附剂选择不好常会使尾气中含氯量较高,或解吸后得到的氯气浓度不够高。其中变压吸附(简称 PSA)作为一种新型气体吸附分离技术发展迅速^[7],PSA 氯气富集一般可在室温和不高的压力下进行,床层再生时不用加热,设备

简单、操作维护简便、可连续循环操作。

根据被吸附气体的不同该方法可分为 2 类:一类是利用吸附剂吸附掉氯气中的杂质气体,得到浓度较高的氯气,如孔祥芝^[8]使用化学法处理沸石后以常温吸附低温冷凝法制得纯度为 99.998% 的高纯氯;另一类是不吸附杂质气体而吸附氯气,吸附剂解吸后得到较纯净的氯气。日本三井东亚化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)将 5% ~ 80% 的氯气用研究开发的吸附剂进行 PSA 变压吸附,在高压下吸附氯气,让杂质气体通过,在低压下吸附的氯气解吸得到较高浓度的氯气,吸附剂主要为沸石、非沸石类多孔质酸性氧化物或活性炭^[9]。

1.4 吸收-解吸法

吸收-解吸法是利用对气体混合物各组分具有不同溶解度的液体吸收剂,如四氯化碳(CCl_4)等,选择性地吸收其中一种或几种组分而实现分离和净化气体的目的。这是所有氯气富集方法中最早使用的方法,工艺流程见图 2。低浓度氯气送入吸收塔,在低温加压条件下氯气被吸收剂吸收,未被吸收的少量气体从吸收塔塔顶送去尾气处理,吸收塔中含氯吸收剂被送到解吸塔,在解吸塔中进行加温解吸,将含氯吸收剂中氯气解吸出来,吸收剂循环使用。



1,5—氯气压缩机;2,4,7—冷却器;3—吸收塔;6—解吸塔;
8—再沸器;9—氯气储罐

图 2 氯气吸收-解吸工艺流程图

早在 20 世纪 60 年代美国已经通过吸收-解吸的方法富集氯气,并将其用于液氯生产^[10]。传统的氯气富集工艺采用 CCl_4 进行吸收。氯气先经过冷却处理后进入吸收塔,用四氯化碳低温吸收再进行解吸得到高浓度氯气。10% ~ 50% (体积分数) 的氯气经过处理后,尾气中只含 1% 的氯气,用碱吸收

(上接第 20 页)

[35] 何芳儒,徐建民. PROCESS 在多方模拟的应用:从轻石油中分离出正戊烷和正己烷[J]. 化学世界. 1993, 34(1): 35 - 38.
[36] 彭立培,王少波. ASPEN PLUS 软件在三氟化氮-四氟化碳体系

共沸精馏中的应用[J]. 舰船防化, 2007(4): 17 - 20.
[37] 李雷,罗金生. 过程模拟中的热力学模型的选择和使用[J]. 新疆大学学报, 2001, 18(4): 481 - 485.
[38] 吴松涛,江青茵,曹志凯,等. 基于 Matlab 的精馏稳态模拟[J]. 厦门大学学报, 2006, 45(1): 85 - 89. ■

处理即可。该富集技术使用大量 CCl_4 , 科学研究表明, CCl_4 等氯氟烃能破坏大气臭氧层, 1987 年世界各国在蒙特利尔会议制定了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》, 限制了 CCl_4 作为 CFC 的原料、化工助剂和清洗剂的使用, 因此 CCl_4 用于氯气富集不再适用。

国内外做了很多关于替代 CCl_4 用于氯气富集的吸收剂研究。Rowe^[11] 以化学式为 $\text{C}_7\text{F}_3\text{H}_4-n\text{Cl}_n$ ($n = 1 \sim 3$) 的特殊吸收剂对氯气进行吸收回用。使用该专利中的吸收剂对质量分数为 1% ~ 45% 的氯气进行吸收, 得到浓度较高的氯气, 该吸收解吸过程的优点是吸收剂损失小, 仅为 88 mg/kg。李惠跃等^[12] 使用一种吸收剂将氯气和氯化氢混合气分离, 吸收在填料塔内进行, 吸收温度低于 15℃, 吸收氯气后的吸收剂在填料式解吸塔中解吸出氯气, 解吸温度比吸收剂的沸点低 1 ~ 25℃, 分离后氯气质量分数达到 99%。

1.5 膜分离法

膜分离法是利用膜的选择透过性得到高浓度氯气。低浓度氯气进入膜分离槽, 氯气渗透穿过膜, 其他杂质气体被阻挡在膜外, 从而达到了分离富集氯气的目的。

20 世纪 60 年代美国就开始了离子膜处理得到高浓度氯气的研究^[13], 近 10 年已经有超过 100 种的膜分离系统诞生, 这些系统的核心部分都在于对氯气选择性膜和膜分离槽的研究上。目前已有聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜、聚氯丁烯膜、聚四氟乙烯膜、聚酰亚胺膜、氟膜、全氟磺酸质子交换膜、Hyflon 膜、碳膜等^[14]。新型的分离膜不断被研究出来, Lokhandwala 等^[15] 研究的改性硅橡胶膜可以将 20% 的低浓度氯气分离富集得到 95% 的氯气, 通过实验研究证明此膜的回收期可达 1 ~ 2 年。由于各种膜有各自的优缺点, 至今还没有一种膜能在耐久性、渗透性、选择性、经济性上都表现出很好的性能^[16-19]。例如 PDMS 膜虽然有高选择性但耐高温性差, Hyflon 膜具有高耐久性但选择性较差。通过不同膜的复合可以提高分离膜的性能, 如 Hagg^[20] 对 PDMS 膜、CMS 膜和表面改性玻璃膜进行选择透过性研究, 提出通过复合使用几种膜进行氯气富集, 并分析了富集过程中所需的温度、膜材料、膜渗透面积以及能耗。而在我国, 膜分离技术研究起步较晚, 由于诸多因素的影响, 分离膜的生产技术与世界先进水平还具有较

大差距, 目前国内使用的氯气分离膜都是依靠进口, 极大制约了我国相关行业的发展。

2 展望

2.1 氯气干燥工艺的改进

氯气是强腐蚀性介质, 当氯气中含有水分时, 氯气与水反应生成腐蚀性很强的盐酸和具有强氧化性的次氯酸, 可腐蚀碳钢、铝、铜、镍、不锈钢等金属, 对氯气富集过程的正常运行、安全生产带来极大隐患。研究发现, 当 1 kg Cl_2 中游离水含量小于 12 mg 时, 腐蚀速率小于 0.1 mm/a。因此发展和采用高效、节能的干燥氯气工艺, 不但可以有效去除氯气中大量水分杂质, 还可减缓氯气对设备管道腐蚀, 对安全生产及企业发展具有重要意义^[21-22]。干燥过程中硫酸分离器、酸雾捕集效果达不到要求是造成氯气中水分含量较高的一个重要原因, 可以加强对改善分离器、捕集器效果的研究, 实现氯气干燥水平的提高。

2.2 采用新型氯气压缩输送设备

无论采用冷凝法、低温精馏法、吸附法、吸收-解析法, 还是膜分离方法进行氯气分离富集, 都将涉及氯气压缩输送的问题。采用高效能的新型氯气压缩输送设备可以提高氯气富集过程的效率, 降低能耗。国内普遍采用的液环式气体压缩机 (纳氏泵) 具有操作简单、维修方便、造价低、使用安全等优点, 但其效率低、动力消耗大, 可以通过使用新型氯气压缩输送设备如离心式透平机等, 以提高效率, 减少能耗。若一个氯气富集工序需用纳氏泵 6 台, 装机容量 110 kW/台, 动力消耗约 660 kW; 而采用离心透平机则只需 1 台, 功率仅为 280 kW, 动力消耗不到纳氏泵动力消耗的 50%, 电价按 0.46 元/kWh 计, 则每年可节约电费约 140 万元。

2.3 开发新型高选择性吸附剂用于变压吸附

由于 PSA 采用压力涨落的循环操作, 强吸附组分在低分压下脱附, 吸附剂得以再生, 所以 PSA 过程基本是无原料消耗过程, 该技术能耗低、投资少、流程简单、操作方便、自动化程度高, 广泛应用于气体分离领域。然而使用该法进行氯气富集还存在一些问题, 主要体现在用于 PSA 的吸附剂选择性差, 致使分离后得到的氯气浓度不高。随着对新型吸附剂研究的深化, 变压吸附富集氯气技术将得到极大发展。

2.4 研究不同方法的耦合

研究表明,通过对各方法以及不同分离剂、分离膜的耦合,可以达到节能增效的目的,因此加强对冷凝法、低温精馏法、吸附法、吸收法、膜分离法的耦合工艺研究将促进氯气富集提纯技术发展。

2.5 新型吸收剂的研究

吸收是一种使用最广泛的气体分离方法,工艺简单,操作费用低,其关键是吸收剂的选择,它要求对分离组分溶解度大,选择性强,易于解吸回收,能耗低,对环境污染小,理化性质稳定,成本低。笔者所在课题组研究的一种氯化物对氯气具有较好的溶解性,经过加压吸收、常压解吸后可得到体积分数在 98% 以上的氯气,该氯化物将有望成为一种新的吸收剂用于低浓度氯气富集。

3 结语

氯气富集、提纯技术作为一项节能减排技术对企业发展具有积极意义,符合国家关于可持续发展、清洁生产的要求。然而我国氯气富集提纯技术与发达国家相比尚有差距,必须不断进行技术创新,跟踪国际先进技术的发展,及时研制出具有自主知识产权的成套技术,这样才能适应新时代对我国企业的要求,增强企业在国际市场的竞争力。

参考文献

- [1] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册)[M]. 北京:高等教育出版社,1986:398.
- [2] 陈朝华,刘长河. 钛白粉生产及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:354.
- [3] 张金萍,李德生,陈永志. 废氯气吸收回用的新方法[J]. 工程与技术,2004(12):22-24.
- [4] З. Е. Мовсе сов, Л. Л. Седова [俄]. 钛生产中过剩氯气的利用[J]. 轻金属,1997(11):45-47.
- [5] 周贤国,刘红民. 液氯生产工艺综述[J]. 氯碱工业,2007(9):20-21.
- [6] O·怀特森伯格, J·普费非格. 从气体混合物中选择性分离和回收氯气的方法:中国,1590279[P]. 2005-03-09.
- [7] Hirayama Teruo, Takenaka Shinji. Concentration of chlorine gas: JP, 4367504(A)[P]. 1992-12-18.
- [8] 孔祥芝. 吸附法制取电子级高纯氯[J]. 制冷学报,1989,4(42):31-40.
- [9] 伊藤洋之,神野嘉嗣,竹中慎司,等. 氯气的浓缩方法:中国,053597[P]. 1991-08-07.
- [10] Frederik Honigh Christiaan Ger. Method of liquefying chlorine by absorption in and desorption from a solvent:US,3399537(A)[P]. 1968-09-03.
- [11] Rowe E A. Removal of chlorine from transportation containers: Using chlorinated benzo-tri: Fluoride absorber cpds: US, 5308383-A [P]. 1994-02-14.
- [12] 李惠跃. 一种含有氯气和氯化氢混合废气的分离提纯方法:中国,1865127[P]. 2006-11-22.
- [13] 吴楼涛,李永刚. 离子膜法氯碱技术的发展及建议[J]. 化工进展,2003,22(8):876-879.
- [14] Lindbrathen Arne, Hagg May-Britt. Membrane separation of chlorine gas [J]. Chemical Engineering and Processing, 2009, 48(1):1-16.
- [15] Lokhandwala K A, Segelke S, Nguyen P, et al. A membrane process to recover chlorine from chloralkali plant tail gas[J]. Membrane Technology and Research, 1999, 38(10):3606-3613.
- [16] Lindbrathen A, Grainger D R, Hagg M B. Membranes for purification of chlorine in the chlor-alkali industry: A viable option[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(14):3049-3070.
- [17] Hagg M B. Membrane purification of Cl-2 gas: I . Permeabilities as a function of temperature for Cl-2, O-2, N-2, H-2 in two types of PDMS membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 170(2):173-190.
- [18] Hagg M B. Membrane purification of Cl-2 gas: II . Permeabilities as a function of temperature for Cl-2, O-2, N-2, H-2 in two types of PDMS membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 177(1):109-128.
- [19] Johnson J, Winnick J. Electro chemical membrane separation of chlorine from gaseous hydrogen chloride waste[J]. Separation and Purification Technology, 1999, 15(3):223-229.
- [20] Hagg M B. Purification of chlorine gas with membranes: An integrated process solution for magnesium production[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 21(3):261-278.
- [21] 徐根焕. 液氯在不同的流速、水分含量和温度条件下对钢体的腐蚀[J]. 中国氯碱, 2000(7):43-44.
- [22] 刘红民,周贤国,柴晔. 降低氯中含水量的措施[J]. 中国氯碱, 2008(7):6-8. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。