

## 工艺与设备

## 母液返混技术在二氧化氯制备中的应用

陈祥衡

(山东山大华特科技股份有限公司, 山东 济南 250101)

**摘要:**介绍了母液返混技术在负压曝气法二氧化氯制备工艺上的应用,分析了负压曝气返混工艺的特点和意义,探讨了影响强制返混技术的因素。通过大量的试验表明,负压曝气返混法对提高生产安全性、反应转化率,降低原料消耗等,都是十分有利的。通过母液强制返混技术的应用研究,进一步提高了微负压二氧化氯制备工艺的技术水平。

**关键词:**负压曝气法;二氧化氯;母液;返混技术

**中图分类号:**TQ124.43

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2007)09-0044-05

## Technology of mother liquor back mixing used in the chlorine dioxide preparation

CHEN Xiang-heng

(Shandong Shanda Wit Science &amp; Technology Co.Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract:** The technology of mother liquor back mixing used in the process of sub-atmospheric pressure aerated chlorine dioxide preparation is introduced, and the characteristic and significance of the new technology is analyzed, the factors that influence the back mixing technology are discussed. The results of experiments indicate that the sub-atmospheric pressure aeration is advantageous not only to the improvement of production safety and the rate of conversion, but also to the reduction of consumption of material. It's proved that the micro-negative pressure process could raise the chlorine dioxide preparation level using the mother liquor back mixing technology.

**Key words:** sub-atmospheric pressure aeration; chlorine dioxide; mother liquor; back mixing

国际上二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )制备方法很多,结合我国的实际情况,山东山大华特科技股份有限公司在近几年的研发中,率先研制出负压曝气法(FP法)二氧化氯制备工艺技术<sup>[1]</sup>,通过市场的应用研究,基本上满足了工业二氧化氯制备的一般要求。但是由于各项经济技术指标还不是十分理想,在一定程度上限制了FP法的推广,特别是甲醇法制备二氧化氯工艺。为此笔者对微负压(甲醇法)工艺技术进行了进一步的研究改进。

## 1 强制返混技术的引入

原FP法制备工艺采用3个反应器串联使用,可采用R11法的配方(即 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ),也可采用R8法的配方(即 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ )制备高纯度 $\text{ClO}_2$ 气体;又可采用R3法的配方(即 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ )制备复合 $\text{ClO}_2$ 气体。通过分别对反应器进行曝气,并分别加入反应物料,母液依次在3个反应器内连续不断地进行反应,在系统微负压下完成 $\text{ClO}_2$ 气体的发生及与反应母液分离的操作(反应

母液若要回收利用,还需要另外一个系统进行蒸发、结晶),制得高纯度 $\text{ClO}_2$ 气体或复合 $\text{ClO}_2$ 气体,高纯度的 $\text{ClO}_2$ 气体最终制成水溶液使用(见图1)。

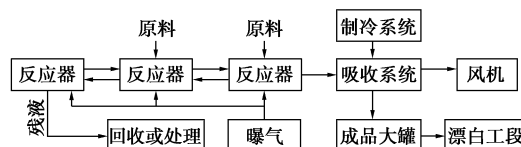


图1 FP法二氧化氯制备工艺流程示意图

FP法的实质是通过空气(或水蒸气)在反应器内进行曝气,使反应母液得以充分搅拌,促使原料混合、反应,生成的反应气体 $\text{ClO}_2$ 随空气(或水蒸气)由风机形成的负压系统迅速抽出,经吸收后制成水溶液,而空气(或水蒸气)排空。但是,从甲醇法制备 $\text{ClO}_2$ 试验可知,由于甲醇性质所决定,在FP法工艺上显露出了一些弊端,采用甲醇法微负压工艺制备二氧化氯的各项指标很难达到理想效果,无法满足市场需求。为此,笔者通过一年多的不断研究探讨,针对甲醇法所存在的问题,最后确定采用母液强制返混技术应用到负压曝气法中,变为负压曝气返混

收稿日期:2007-04-06

作者简介:陈祥衡(1952-),男,大学,高级工程师,副总工程师,主要从事工业型二氧化氯制备成套装置的研发以及二氧化氯和无水氟化氢成套装置应用的工程设计、装置的调试工作,52exh@163.com。

法(FPF法,见图2)来制备二氧化氯。

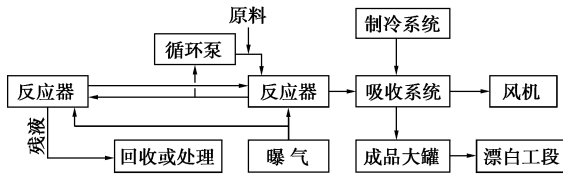


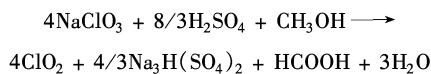
图2 FPF法二氧化氯制备工艺流程示意图

通过应用母液强制返混技术,微负压工艺的各项指标都有了明显的好转,对提高该工艺的技术水平起到了关键作用。

## 2 强制返混技术

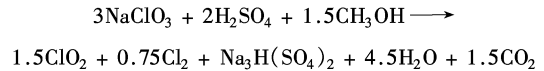
从反应工程的理论来看,反应器型式不同和操作条件的改变,都会影响反应实际进行场所内反应物的浓度。但是应该看到反应器的型式、操作方式和条件实际上是通过有关工程因素来实现对物料浓度的影响<sup>[2]</sup>。

主反应时,酸浓度为 8.0~8.2 mol/L 条件下,容易发生以下反应:

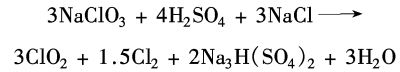


副反应时,当酸浓度较低时,容易发生以下

反应:



当反应器液体中 NaCl 含量过高时(NaClO<sub>3</sub> 原料中夹带所致),容易发生以下反应:

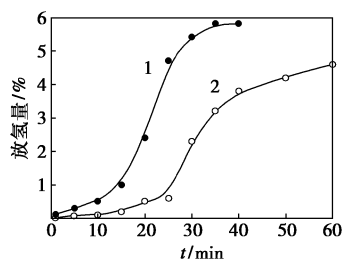


当酸浓度大于 9.5 mol/L 时,无 ClO<sub>2</sub> 生成,产生“出白”现象。

因此,甲醇法二氧化氯制备是在一定的酸浓度条件下进行反应的,这里所控制的酸浓度,实质上是指硫酸的用量。为确保反应过程所需要的酸浓度,笔者选择返混技术来实现。返混结果是:反应器各处的反应物浓度普遍下降,反应产物的浓度将普遍上升,并且都向反应器出口浓度趋近<sup>[2]</sup>。在制备反应中要控制并保持适宜的酸浓度,才能促使反应达到最佳的反应速率和转化率。所以,预期通过母液强制返混技术,以实现适宜的高酸浓度。改进后的 FPF 法就是利用母液外循环形式强制返混到反应器中,在循环过程中,将原料分别加入,在此过程中使原料达到充分混合,避免由于物料运动的随机性、流动的不均匀性和人为的搅拌等因素,使初始反应物

(上接第 43 页)

关系如图 5 所示,85Mg15C 加热 60 min 的放氢量只有 4.5%,添加 Ni 和 Al 后,85Mg10C4Ni1Al 加热 35 min 的放氢量达 5.8%。Ni 和 Al 对放氢有催化作用,可显著改善材料的放氢性能。



1—85Mg10C4Ni1Al; 2—85Mg15C

图5 材料放氢量与加热时间的关系

### 2.5 机理探讨

微晶碳的作用包括 3 个方面,一是有利于 Mg 颗粒的分散,实现颗粒快速细化;二是微晶碳对镁的吸放氢性能具有一定的催化作用;三是微晶碳存在大量的晶格缺陷,如碳网层面堆积缺陷、碳六角网格的内部空洞、边缘钳形缺陷等,这些微观结构有利于

氢的吸附<sup>[6]</sup>。

Ni 和 Al 对材料储氢性能改善的机理是表面催化反应,Ni 和 Al 分散在 Mg 和 C 颗粒表面上,吸氢时使氢气分子解离为氢原子,加快氢的吸附和固溶,放氢时可降低 MgH<sub>2</sub> 分解的活化能,从而改善了材料的吸放氢性能。

### 参考文献

- [1] 郭烈锦,赵亮.可再生能源制氢与氢能动力系统研究[J].中国科学基金,2002(4):210-202.
- [2] Ross D K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars[J]. Vacuum, 2006, 80: 1084-1089.
- [3] 许炜,陶占良,陈军.储氢研究进展[J].化学进展,2006, 18(2/3): 200-201.
- [4] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>/SWNT composite prepared by ball milling[J]. Alloys Compd, 2006, 414(1-2): 259-261.
- [5] 卢国俭,周仕学, Zhou Z F, 等.大容量镁基储氢材料及其储氢性能[J].现代化工, 2007, 27(4): 65-67.
- [6] Montonea A, Grbovic J, Bassetti A, et al. Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene[J]. Hydrogen Energ, 2006, 31: 2088-2096. ■

始终保持在高浓度条件下进行反应,从而达到最佳反应速率和转化率。而在反应器内的返混,使反应器各处的反应物浓度普遍下降,反应产物的浓度普遍上升。

### 3 应用于微负压工艺的意义

在国际上众多的二氧化氯制备方法中,若从方法上分,可分为化学法和电解法;若从原料上分,可分为氯酸钠法和亚氯酸钠法;若从还原剂上分,可分为三大类: Mathieson 法、Solvey 法和 R 法,其中 R 法是系列方法,现已从 R1 法发展到 R13 法<sup>[3]</sup>。纵观二氧化氯制备技术的发展历程可知,高负压工艺都得到了很好的发展,特别是代表当今国际上主流路线的是 R8 法(SVP),就属于高负压工艺。而微负压工艺不管采用哪种还原剂,都因效率较低,操作不便等因素遭到淘汰(如 Mathieson 法、Solvey 法)。但是,由于受我国的国情所限,而又不能放弃保护环境的技术发展,所以,在进行工业制备装置研发时,只得采用微负压工艺起步<sup>[1]</sup>。事实证明,FP 法始终避免不了微负压工艺带来的不足,与国际先进指标总存在一定的距离。

采用母液强制返混技术后,微负压工艺水平的确有了明显的提高,不仅克服了微负压工艺上的一些不足,而且确保了制备的安全顺利进行。从甲醇法中看,主要指标都有了不同程度的提高(见表 1),不但好于 FP 法,甚至还好于国外的 Solvey 法。

表 1 微负压工艺主要指标情况对比

工艺	还原剂	产率/%	原料成本/元·kg <sup>-1</sup>
Mathieson 法	SO <sub>2</sub>	89.0	—
Solvey 法	CH <sub>3</sub> OH	87.0	10.84
FP 法	CH <sub>3</sub> OH	≥90.0	10.70
FPF 法	CH <sub>3</sub> OH	≥92.0	10.40

通过表 1 可知,母液强制返混技术对反应产率、原料成本都有明显的好转。该技术使微负压工艺技术水平又向前推进了一大步,更加接近国际先进水平(R8 法)的指标,更有利于其推广应用。

### 4 强制返混技术的作用

通过试验表明,在 FPF 法中采用母液强制返混技术解决了 FP 法中不可避免的问题,使生产技术水平大大提升,确保了 FPF 法市场的应用。归结起来,母液强制返混技术的作用主要有以下几个方面。

#### 4.1 提高原料转化率

依据上述甲醇法的反应原理,二氧化氯制备是

在一定的酸浓度条件下进行的,适宜的酸浓度,就可使反应达到更佳的反应速率和转化率。在 FP 法时,原料分别加入到 1# 反应器内,依靠母液在曝气下将原料混合,从而达到最适宜的酸浓度和反应条件。但是事实证明,这种原料混合方式始终达不到最佳充分混合状态,因而反应速率和转化率就不可能实现最佳。母液强制返混技术的应用,可以使原料在循环管中分别加入,促使了原料充分混合,以实现该反应在最适宜的酸浓度下进行,从而达到较高的反应速率和转化率(见表 2),这是 FP 法所无法实现的。

表 2 2 种工艺技术的指标对比

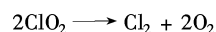
工艺	1# 反应器中 NaClO <sub>2</sub> 剩余质量浓度/ g·L <sup>-1</sup>	1# 反应器内 物料的转化 率/%	转化率在 81.3% 时的物料停留 时间/h
FP 法	120	81.3	15
FPF 法	90	85.9	13

注:以上是酸浓度为 6~8 mol/L 的实测数据。

通过表 2 的数据可以明显看出,不管是对原料转化率,还是反应速率,FPF 法都有了一定的提高,说明母液强制返混技术对初始酸浓度的保障,对反应的快速顺利进行是非常有利的。正如文献[4]介绍,反应速率是随着原料浓度的增加而增加,表 2 中的结果也正说明了这一点。

#### 4.2 提高安全性

由于二氧化氯本身特有的性质,在制备过程中爆炸(即二氧化氯的分解)或爆鸣经常发生,特别是工业装置,若控制不当很容易发生事故。二氧化氯的分解会给生产带来不同的影响,延误生产时间,并且造成一定损失,这一点是二氧化氯制备中存在的非常重要的安全问题。根据文献[5]报道,其中一个因素是二氧化氯遇到有机物质就会发生爆炸或爆鸣(分解),ClO<sub>2</sub> 分解反应式为:



甲醇法中甲醇是有机物质,在 FP 法中甲醇等原料加入反应器后,是依靠曝气搅动母液来混合的,若在短时间内混合不均,甲醇一旦与二氧化氯气体接触,就会产生爆鸣,对稳定生产、经济技术指标都不利,所以这一点在 FP 法中很难避免。

另外,在二氧化氯制备中使用的酸化剂是浓硫酸。浓硫酸具有很高的稀释热,一般的加酸方式会造成局部过热现象,使产生的 ClO<sub>2</sub> 局部发生分解<sup>[6]</sup>,同时对 ClO<sub>2</sub> 的产率也有影响。在 FP 法中混合一旦出现死角,局部过热现象就很难避免。一般

解决此问题可以采取2种方法,一是用质量分数63%的硫酸代替质量分数98%的硫酸;二是用空气将硫酸雾化后加入到反应器中。但是,由于前者增大了残液量,增加了回收难度,能耗太大,无法实现工业化;后者已在高负压工艺上得到了妥善解决。

以上2点对生产的安全性都是不利的,并且不能确定事故什么时候就会发生。通过采用母液强制返混技术,以上状况都得到了根本改变。FPF法的甲醇是通过母液强制返混时,在高流速下将其带入反应器内,硫酸也是在这过程中进行混合的,过程中甲醇已与母液充分混合并反应,硫酸也随母液在高流速下进行充分混合。因此,杜绝了甲醇与二氧化氯接触的机会,硫酸可在短时间内充分混合并快速、均匀放热,这些都大大减少了爆鸣的可能,与这2点有关产生的爆鸣几乎不再出现了,从而保证了生产的安全进行,这些在试验中都已得到了充分的证实。

#### 4.3 降低甲醇消耗、减少污染

FP法中原料投加反应器后,是由曝气搅动母液来混合,若混合不充分,不仅容易产生爆鸣,而且在与带有温度的母液接触过程中会造成一定的挥发,这样,势必会带来甲醇的高消耗(见表3)。另外,据文献[6]介绍,现有工艺中甲醇的有效利用率仅为40%~52%,因此由于挥发,甲醇消耗一般都要升高。

表3 2种工艺技术的指标对比

工艺	1#反应器中 NaClO <sub>3</sub> 剩余 质量浓度/g·L <sup>-1</sup>	m(NaClO <sub>3</sub> ):m(CH <sub>3</sub> OH)
FP法	120	1:0.167
FPF法	120	1:0.140

注:以上是酸浓度为6~8 mol/L时的实测数据。

从表3中可以看出,在同样的反应效果下,FPF法中甲醇的用量比FP法要少得多。可见,若要避免甲醇无谓的消耗、挥发,就要做到甲醇在进入反应器内,并在最短的时间内与其他物料充分混合,迅速反应。FPF法就是将原料在母液强制返混的外循环管中加入的,由于流速快,又无气相空间,所以原料混合充分,可减少甲醇挥发,有效地促进了甲醇的利用率。

另外,甲醇在反应中作为还原剂,一旦生产条件发生波动,且温度超过甲醇的沸点,则甲醇易被夹带而进入产品中,造成产品污染<sup>[4]</sup>。因而,FPF法在减少挥发、降低消耗的同时,也可避免甲醇对产品的污染。

#### 4.4 提高反应器温度

根据二氧化氯的合成反应来看,温度高对反应有利。但是由于FP法存在上述一些弊端,所以反应器内温度一直不能控制很高,对反应的快速进行很不利。因为温度的升高很容易造成甲醇的挥发,更重要的是,由于混合不均,容易造成局部反应过快,过程很难控制。根据二氧化氯气体的特性,随着温度的升高,其氧化性增强,危险性也就增大,很容易发生爆炸<sup>[4]</sup>,这样对生产就会造成不利,这也是生产效率低的一个主要原因。通过采用母液强制返混技术,FPF法在避免了上述问题发生的同时,反应器温度也得以适当的提高(见表4)。

表4 2种工艺技术的指标对比

工艺	1#反应器中 NaClO <sub>3</sub> 剩余 质量浓度/g·L <sup>-1</sup>	1#反应器温度/°C
FP法	120	42~46
FPF法	90	55~57

注:以上是酸浓度为6~8 mol/L时的实测数据。

从表4中可以看到,FPF法提高温度后,反应效果也得以提高,确保了在安全条件下进行快速反应,大大促进了效率的提高。

### 5 影响强制返混的因素

从上述分析中可以看到母液强制返混技术所起到的作用,因此确保母液强制返混的顺利实施非常重要。从工程因素方面看,反应器的型式、操作方式和条件对生产过程都有一定的影响。针对FPF法,操作方式和条件是主要的,有以下主要影响因素。

#### 5.1 酸浓度

由上可知,酸浓度是确保反应顺利进行的重要保障,否则过程也会产生不同的结果(见表5)。

表5 FPF法不同酸浓度下的指标对比

酸浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	1#反应器 NaClO <sub>3</sub> 质量浓度/g·L <sup>-1</sup>	1#反应器 转化率/%	气体 纯度/%
5.0~6.0	100	84.4	≤90
6.0~8.0	90	85.9	≤92
8.0~9.2	50	92.2	≥98

注:表5数据为试验装置实测数据。

通过表2可见,FPF法比FP法在转化率方面已有很大改进,再由表5可以更好地说明,FPF法控制适宜的酸浓度对于提高反应速率和转化率效果更理想,对主反应的进行也是十分有利的。但随着酸浓

度的继续增加,反应剧烈而难以控制,因为酸浓度过高,瞬间产生的二氧化氯来不及逸出,会发生副反应。由此可见,在 FPF 法中酸浓度是影响返混效果的一个很重要因素,在强制返混过程中要注意适宜酸浓度的控制,对微负压工艺的的实施至关重要。否则,就失去了母液强制返混的意义。

## 5.2 甲醇用量

在二氧化氯制备中,为了使反应达到较好的效果,还原剂总是过量的<sup>[4]</sup>。但是,上述已知 FPF 法混合较好,利用率高,因此,还原剂甲醇用量比 FP 法减少时,也仍能达到同样的效果,甚至更好(见表 6)。

表 6 FPF 法不同甲醇量的指标对比

$m(\text{NaClO}_3)$ : $m(\text{CH}_3\text{OH})$	1# 反应器 转化率/%	气体纯度/%	产率/%
1:(0.143 ~ 0.167)	84.4 左右	≤94	≤90
1:(0.124 ~ 0.143)	85.9 左右	≥98	≥92

注:以上是酸浓度为 6 ~ 8 mol/L 时的实测数据。

从表 6 数据看,在 FPF 法中当  $m(\text{NaClO}_3)$ :  
 $m(\text{CH}_3\text{OH})$  为 1:(0.143 ~ 0.167) 时,不管是转化率,还是气体纯度和产率都达不到理想效果,远不如甲醇用量少的时候。试验表明,采用 FPF 法时,甲醇过量不但没有好的效果,而且会增加副反应的进行,降低产品纯度。因此控制好甲醇量也是非常重要的,否则会对反应造成不利影响。

## 5.3 温度

在二氧化氯制备过程中,温度的提高对反应有利,特别是采用硫酸时,温度提高,产率就上升<sup>[7]</sup>。FPF 法采用母液强制返混技术后,使反应器温度得以适当提高,这对反应固然是非常有利的。但是采用母液强制返混技术后,温度很容易控制过高,这样就会带来一些不利结果。主要表现在:一是温度过

高,反应逐渐变得剧烈,无法控制,易于发生爆炸危险;二是温度过高,反应剧烈,瞬间产生的二氧化氯的量过大而来不及吹脱时,又参加了一系列副反应;三是温度过高时,氧化还原能力加强,而导致五价的氯进一步还原生成部分  $\text{Cl}_2$ 。所以在 FPF 法中严格控制温度也是母液强制返混技术的一个很重要的因素,温度过高,只能适得其反。

## 6 结语

在负压曝气法二氧化氯制备工艺中引入母液强制返混技术,对微负压工艺有着十分重要的意义。它的应用不仅提高了生产安全性,提高了反应转化率,而且还降低了原料消耗,确保了各项指标的实施,可以说,微负压工艺已经有了很大的进步,使我国现阶段二氧化氯制备技术水平有了进一步的提高,对工业型二氧化氯制备装置的广泛应用奠定了良好的基础。同时使高负压工艺的研发靠近国际先进水平,又向前迈进了坚实的一步。

## 参考文献

- [1] 陈祥衡,刘靖民,张家祯. 负压曝气法二氧化氯制备工艺技术[J]. 中华纸业, 2007(5): 29 - 32.
- [2] 陈敏恒. 化学工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 337 - 342.
- [3] 陈■. 过氧化氢法制备环境友好氧化剂二氧化氯工艺及反应动力学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [4] 李菁. DTJ-HP 法高效、高纯稳定二氧化氯溶液生产工艺的研究及工业化设计[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
- [5] 杜准强. 综合法二氧化氯制备技术及分解现象分析[J]. 中国造纸学报, 2003, 18(增刊): 420 - 422.
- [6] 邓玉良. 甲醇还原法生产二氧化氯的研究进展[J/OL]. 化学通报, 2000(5): 51. [2006 - 12 - 20]. <http://hxtb.icas.ac.cn/col/2000/e00051.htm>.
- [7] 高亲. 二氧化氯的制备及其稳定性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006. ■

## 霍尼韦尔推出针对采矿、矿山原料以及冶金上游企业物料跟踪软件

霍尼韦尔 2007 年 8 月 20 日宣布推出物料跟踪 R100 软件(Material Tracking R100), 作为其 Business FLEX<sup>®</sup> 生产执行系统(MES) 解决方案的组成部分之一。霍尼韦尔的“物料跟踪”(Material Tracking) 是一个可配置的软件框架, 它使采矿公司、矿物加工公司和冶金企业能够将供应链与财务流程同步起来, 从而提高生产率并降低成本。

物料跟踪可用于多个行业, 包括采矿、混炼与运输、钢铁制造、矿石加工和选矿、金属冶炼及化工批量生产。该软件可以跟踪、追踪、储存和分析所有供应链数据, 包括物流、质量、矿石类型及其他信息。同时提供具体地点, 并直观展示关键生产信息的准实时情形, 使运营商实施并调整

供应链内的生产计划, 以确保安全、效率及可靠性。

该系统还可以作为生产和财务运营之间的一个链接。例如, 物料跟踪可以接收并储存来自企业资源规划(ERP) 和调度系统的生产计划和调度数据。它还可以传送实际生产归总数据并将其传输到企业资源规划(ERP) 系统中。此外, 该软件接收实验室资料并自动将其列入到记录清单上。

物料跟踪连接工厂历史记录和/或控制系统以跟踪物料动程数据和动程事件触发条件。该解决方案管理库存和混炼, 包括模拟和动程调和。同时还提供包括全面系谱跟踪的图形批次处理分析功能。(王法)