

【产 品】

氯碱生产过程中副产次氯酸钠的有效利用

赵鹏*, 张国奇, 李少芳, 杜元鹏, 高燕军, 王文魁

(陕西西北元化工集团股份有限公司化工分公司, 陕西 榆林 719319)

<https://www.cilvsuanna.com/>

[关键词] 次氯酸钠; 循环水; 杀菌灭藻; 盐水; 除氨; 乙炔清净; 氯酸盐分解

[摘 要] 介绍了氯碱生产中次氯酸钠的产生过程, 分析了其在氯碱生产过程中的处理及利用措施, 为氯碱企业副产次氯酸钠回用处理提供了思路。

[中图分类号] TQ124.44 [文献标志码] B [文章编号] 1008-133X(2019)05-0026-04

Effective utilization of by-product sodium hypochlorite in chlor - alkali production

ZHAO Peng, ZHANG Guoqi, LI Shaofang, DU Yuanpeng, GAO Yanjun, WANG Wenkui

(Chemical Branch of Shaanxi Beiyuan Chemical Industry Group Co., Ltd., Yulin 719319, China)

Key words: sodium hypochlorite; circulating water; sterilization and algae killing; brine; ammonia removal; acetylene cleaning; chlorate decomposition

Abstract: The formation process of sodium hypochlorite in chlor - alkali production was introduced. The measures to treat and utilize sodium hypochlorite were analyzed in order to provide ideas for chlor - alkali enterprises to reuse by-product sodium hypochlorite.

1 次氯酸钠特性及生产原理

1.1 次氯酸钠的理化性质

1.1.1 物理性质

氯碱生产过程中副产的次氯酸钠一般为淡黄色液体, 有刺激性气味, 溶液主要成分包括 NaClO、NaCl、H₂O, 相对密度 1.10(水的密度为 1)。

1.1.2 化学性质

次氯酸钠易溶于水, 发生水解反应生成烧碱和次氯酸, 次氯酸再分解生成氯化氢和生态氧, 因生态氧的氧化能力很强, 所以次氯酸钠是强氧化剂。固态次氯酸钠在空气中极不稳定, 受热后分解, 在碱性状态时比较稳定。其稳定度在很大程度上受光、热、重金属阳离子和 pH 值的影响。次氯酸钠应避免接触酸性液体。在酸性条件下有 HClO 存在, HClO 易分解生成 HCl 和生态氧; 在强酸性环境中则有氯气生成, 反应方程式如下:



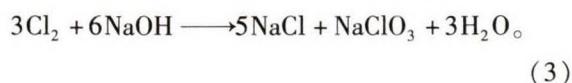
1.2 次氯酸钠生产原理及工艺

1.2.1 次氯酸钠生产原理

氯碱生产过程中副产次氯酸钠的原料为烧碱和氯气, 氯气进入除害塔内与喷淋而下的碱液进行逆向接触, 充分反应生成次氯酸钠, 然后通过输送泵送至各用户和成品罐区。反应方程式如下:



氯气与高浓度的氢氧化钠溶液不会产生次氯酸钠, 而生成氯化钠、氯酸钠及水, 反应方程式如下:



1.2.2 次氯酸钠生产工艺

生产次氯酸钠的氯气由电解槽电解饱和食盐水而产生, 次氯酸钠生产装置一般为两级吸收, 氯气与碱液逆流接触。氯气首先进入一级废气吸收塔的下

* [作者简介] 赵鹏(1983—), 男, 毕业于榆林学院化学工程与工艺专业, 现任陕西西北元化工集团股份有限公司化工分公司氯碱分厂厂长。

[收稿日期] 2018-07-17

[编者注] 本文获第 36 届全国氯碱行业技术年会暨第 19 届“佑利杯”论文交流会三等奖。

部,与经过循环液冷却器冷却后的循环碱液逆流接触,进行吸收反应后,从一级废气吸收塔顶部出来的未反应完全的含氯尾气再进入二级吸收塔下部进一步除去其中的氯气,达到环保排放标准的尾气,经风机排至大气。次氯酸钠生产工艺流程如图1所示。次氯酸钠生产过程中,大量的氯气由一级吸收塔吸收,少量的废气经二级吸收塔除去,整个生产过程中

气相吸收动力由二级吸收塔出口的风机提供。在次氯酸钠生产工艺控制中,吸收原料碱液浓度及循环碱液温度指标至关重要。原料碱液浓度过高会生成盐(NaCl)堵塞吸收塔,造成吸收过程压降增大;循环碱液温度升高,影响吸收效率,严重时会引起尾气跑冒的环保事故。

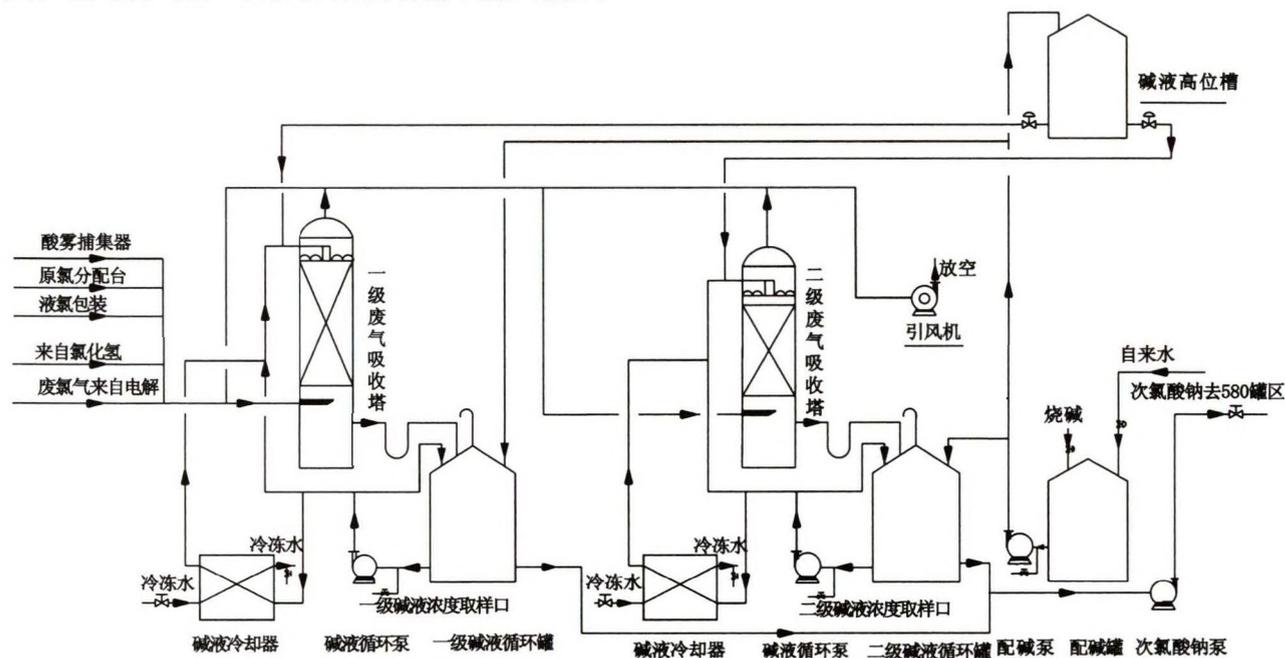


图1 次氯酸钠生产工艺流程示意图

Fig.1 Process flow of sodium hypochlorite formation

2 氯碱生产过程中次氯酸钠的产生

氯碱生产过程中,次氯酸钠生产装置又称事故氯吸收装置,即吸收处理生产系统事故状态下的废氯气,如生产系统开停车、装置检修、生产系统置换、氯气管线及设备泄漏、取样分析、液氯槽车钢瓶充装和抽空、液氯排污等操作环节均会产生废氯气,而氯气为有毒有害物质,故在氯碱生产过程中产生的废氯气必须经事故氯吸收装置进行处理。

陕西北元化工集团股份有限公司化工分公司(以下简称“北元化工”)80万t/a离子膜法烧碱装置共A、B、C、D4条生产线,设置2套事故氯吸收系统。装置开停车一次,次氯酸钠的产量即达400t,必须及时降低次氯酸钠的库存,避免由于生产系统故障停车而胀罐,影响装置正常开停车。因此,在氯碱生产过程中,次氯酸钠的有效利用非常重要。

3 次氯酸钠的利用

3.1 循环水杀菌

工业循环水在运行过程中会滋生菌类、藻类等物质,长期任其发展会造成设备结垢,管道堵塞,不

仅影响设备传质传热,而且会由此引发安全生产事故,因此须定期对循环水进行消毒杀菌,抑制菌藻类微生物。次氯酸钠消毒杀菌最主要的作用方式是:通过它的水解形成次氯酸,次氯酸再进一步分解形成新生态氧,新生态氧的极强氧化性使菌体和病毒上的蛋白质等物质变性,从而达到除去病原微生物的目的;次氯酸在杀菌、杀病毒过程中,不仅可作用于细胞壁、病毒外壳,而且因次氯酸分子小,不带电荷,可渗入菌(病毒)体内,与菌(病毒)体蛋白、核酸和酶等有机高分子发生氧化反应,从而杀死病原微生物;次氯酸产生的氯离子还能显著改变细菌和病毒体的渗透压,使其细胞丧失活性而死亡。

当次氯酸钠投入循环水池后,它可穿透细菌的细胞壁,从而杀死细菌及藻类。杀灭的藻类死亡后从波形板及池壁脱落,形成淤泥并沉入池底,从而改善了冷却塔的热交换效果。在加药的间断期间,水中残留的次氯酸钠对细菌及藻类的生成还有一定的抑制作用,从而还能减缓藻类的再次形成速度。

3.2 盐水除氨

氯碱生产的主要原料为饱和食盐水,生产饱和食盐水一般采用固体原盐和地下卤水两种,在精制盐水过程中对于无机氨的控制极为重要。在离子膜电解食盐过程中,当电解槽阳极液 pH 值为 2~4 时会产生三氯化氮($3\text{HClO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$)。三氯化氮随着氯气的液化而沉积在液氯储槽底部,极不稳定,稍加振动或光照就会发生爆炸性分解。在恒容爆炸时温度可达 2 128 ℃,压力高达 536 MPa,在空气中爆炸温度约 1 700 ℃。由此可见,三氯化氮必须从源头控制,进而避免氯碱生产过程中因三氯化氮控制不当而造成的安全责任事故。

在一次盐水精制阶段,北元化工使用氨吹除塔除氨,粗盐水经板式换热器换热后进入粗盐水高位槽,与加入的氢氧化钠、次氯酸钠进行反应,并在调节好 pH 值后一起进入氨吹除塔内。氨吹除塔上部为喷淋装置,中部为调料层,下部为固定装置。粗盐水进入氨吹除塔喷淋而下,经过填料塔反应后,由底部流出。在氨吹除塔底部安装有风机,填料塔内生成的一氯胺或二氯胺由风机从氨吹除塔顶部吹除。反应方程式如下:



3.3 乙炔清净^[1]

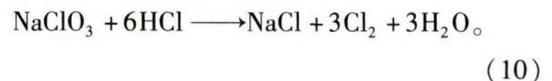
目前我国大部分氯碱企业采用离子膜法烧碱与电石法聚氯乙烯的组合进行生产。由于电石中含有硫、磷等化合物,在用电石法制取乙炔气体的过程中,从乙炔发生器出来的粗乙炔气体中含有 H_2S 、 PH_3 等杂质。 H_2S 和 PH_3 若不彻底去除,会使氯乙烯合成工序中的氯化汞触媒中毒失去活性,不仅降低触媒的使用寿命,而且由于它们的自燃点低,在生产过程中容易发生着火事故,所以必须将粗乙炔气中 H_2S 、 PH_3 等杂质除去。在氯乙烯合成前,须用强氧化剂将磷硫化合物转变为水溶性物质,各个企业次氯酸钠清净乙炔的工艺流程基本一致,粗乙炔气从发生器出来后,经正水封、压缩机进入清净塔,与从塔顶喷下的 NaClO 逆流接触发生氧化还原反应[如反应式(6)、(7)],将 H_2S 和 PH_3 氧化成硫酸和磷酸,再经碱洗塔中和除去[如反应式(8)、(9)],反应原理如下:



3.4 送至氯酸盐分解槽处理

3.4.1 氯酸盐的分解原理

离子膜法烧碱工艺中约 70% 的盐水始终处于闭路循环使用中,随着离子膜投用时间延长,由阴极室反渗透至阳极室的 OH^- 量会不断上升, Cl_2 、 OH^- 、 Na^+ 等在阳极室经过复杂的化学反应生成 NaClO_3 ;氯酸盐在淡盐水中不断产生、富集,对设备及管线均有不同程度的腐蚀,同时也会造成氯气含氧量增加。为保证盐水中氯酸盐含量在规定范围内,一部分未脱氯淡盐水进入阳极液盐酸混合器,用 18% 的盐酸调节 pH 值后进入氯酸盐分解槽。随着蒸汽的加入,在 90~95 ℃ 高温下,游离氯解吸出来[反应方程式见式(10)],送到氯气总管;分解后的淡盐水送入阳极液酸化罐中,加酸调节 pH 值后进入阳极液槽,由阳极液泵送入脱氯塔进行脱氯。



3.4.2 次氯酸钠送至氯酸盐分解槽

由于次氯酸钠在强酸性环境下可以分解为 Cl_2 、 NaCl 和水[见反应式(1)],与氯酸盐分解工艺相似,即氯酸盐分解槽的工艺条件非常适合次氯酸钠的分解,因此,将氯碱生产过程中副产的次氯酸钠送至氯酸盐分解槽进行处理。在生产过程中,先将次氯酸钠集中储存,一般储存在事故氯系统次氯酸钠罐或酸碱成品罐区。根据工艺设计现状,须对工艺管道进行改造以便回用次氯酸钠,从事故氯次氯酸钠输送泵出口配管(材质 CPVC)至氯酸盐分解槽,并在加入氯酸盐分解槽次氯酸钠管线安装流量调节控制系统,控制加入氯酸盐分解槽的量,以免影响氯酸盐分解槽正常工艺控制(工艺流程设计如图 2 所示)。向氯酸盐分解槽加入次氯酸钠后,须注意淡盐水游离氯指标的控制,岗位人员及时调整亚硫酸钠的加入量。

4 结语

综上所述,在氯碱生产过程中次氯酸钠的产生是生产的需要,故每个氯碱企业必须考虑副产次氯酸钠的处理方式。北元化工近两年次氯酸钠销售记录显示,每年平均销售量不足 100 t,故外运销售不能作为次氯酸钠处理的合理方式。PVC 企业须考虑电石渣的处理,如果电石渣用来生产水泥,由于采用次氯酸钠清净乙炔,可能会给电石渣中带进氯离子,影响水泥的质量,因此,次氯酸钠不能用于乙炔清净。每个氯碱企业均会涉及循环水杀菌、盐水除氨及氯酸盐分解。(下转第 32 页)

1986-09-09.

[3] 石安平,王建鑫,田新衍. 二氯二氢硅反歧化反应制备三氯氢硅工艺的研究[J]. 有机硅材料,2015,29(6):483-486.

[4] 郑红梅,石何武,杨永亮,等. 二氯二氢硅反歧化系统计算机模拟及应用研究[J]. 有色冶金节能,2015,31(3):48-51.

[5] 祝永强,宗冰,王晓波,等. 反歧化法制备三氯氢硅工艺的研究与优化[J]. 化学工程,2016,44(3):64-67.

[6] 周奇,李斌,甘居富. 一种二氯二氢硅反歧化液固流化床反应器[P]. CN204079495U,2015-01-07.

[7] 黄国强,王国锋,王红星,等. 一种利用隔板反应精馏设备进行二氯二氢硅和四氯化硅的反歧化反应的方法[P]. 中国,102068829B,2012-12-26.

[8] Bill Jr J M, Merkh C W, Griffith III, C L. Enhancements For a Chlorosilane Redistribution Reactor [P]. 美国,20100150809A1,2010-06-17.

[9] 刘挥彬,张志刚,严大洲,等. 二氯二氢硅的再利用装置[P]. 中国,205856010U,2017-01-04.

[10] 陈其国,高建. 流化床法制备粒状多晶硅研究进展[J]. 氯碱工业,2014,50(1):31-34,38.

[11] O'Mara W C, Herring R B, Hunt L P. Handbook of Semiconductor Silicon Technology [M]. Noyes Publ. New

Jersey,1990:61-66.

[12] 陈其国,陈涵斌,满慈玲. 四氯化硅氢化研究进展[J]. 氯碱工业,2010,46(6):27-30.

[13] 阙端麟. 硅材料科学与技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2000:39.

[14] 陈其国. 多晶硅还原沉积优化研究[C]. 第十一届中国光伏大会暨展览会论文集. 2010:299-302.

[15] Chao H C Neudeck G W. Polysilicon Fabry - Perot Cavities Deposited With Dichlorosilane in a Reduced Pressure Chemical Vapour Deposition Reactor For Thermal Sensing [J]. Electronics Letters,1994,30(1):80-81.

[16] 廖勇明,董立军,韩敬东,等. 用 SiH₂Cl₂ 沉积 MEMS 中的多晶硅薄膜研究[J]. 电子工业专用设备,2005(1):28-30.

[17] 李海博,齐虹,王晓光,等. 低应力 Si₃N₄ 介质膜的制备工艺优化[J]. 中国新技术新产品,2010(14):18.

[18] 张故万,宋爱民,雷仁方,等. 采用不同反应气源制备的 Si₃N₄ 薄膜的特性比较[J]. 半导体光电,2009,30(3):408-410.

[19] 孙福楠. 高纯二氯二氢硅的生产和应用[J]. 化工新型材料,1996(11):27-28.

[编辑:董红果]

<https://www.cilvsuanna.com/>

(上接第 28 页)循环水杀菌灭藻、分解消除精制盐水中的无机氨受时间及工艺指标控制的影响不能连续处理消耗次氯酸钠;而次氯酸钠送至氯酸盐分解槽具有较强的实用性,不仅解决了次氯酸钠胀罐的

问题,同时分解出的产物可全部回用至生产系统。次氯酸钠送至氯酸盐分解槽适用于所有氯碱企业,可作为氯碱生产企业次氯酸钠的最佳处理方式。

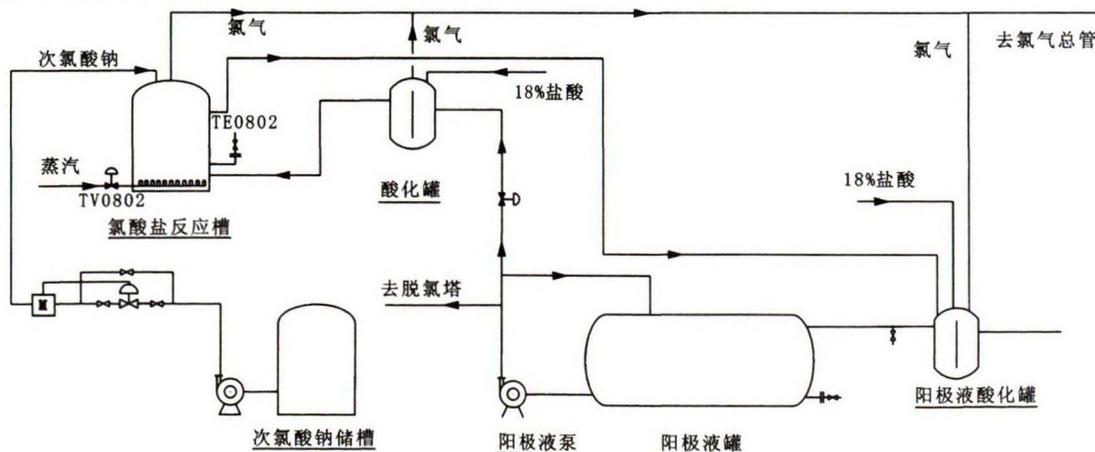


图 2 次氯酸钠送至氯酸盐分解槽的处理工艺流程示意图

Fig. 2 Process flow diagram of feeding sodium hypochlorite to chlorate decomposer

参考文献

[1] 常炳杰,杨怀平. 氯水配制次氯酸钠在乙炔清净系统中

的应用[J]. 聚氯乙烯,2008,36(10):42-44.

[编辑:董红果]