

氯碱生产副产氢气的回收与利用

张纪刚

(西安西化热电化工有限责任公司, 陕西 西安 710077)

摘 要: 介绍了我国氯碱行业副产氢气情况, 提出了氢气的回收技术及利用方向。

关键词: 氯碱; 氢气; 回收; 利用

中图分类号: X781.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-1785(2007)01-0043-03

Recovery and utilization of by product hydrogen in chlor-alkali production

ZHANG Ji-gang

(Xi'an Xihua Thermoelectric Chemical Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: By-product hydrogen gas status in domestic chlor-alkali industry was discussed. Recovery technology and the direction of utilization of hydrogen gas were introduced.

Key words: chlor-alkali; hydrogen; recovery; utilization

1 我国氯碱行业副产氢气情况

目前, 国内共有氯碱生产企业二百余家, 至 2003 年底, 国内烧碱的总生产能力已达到每年一千一百万吨左右。2003 年全国烧碱累计产量为 939.88 万 t, 聚氯乙烯树脂总产量为 407 万 t。

根据以上数据推算, 2003 年国内副产氢气量约二十四万吨。虽然多数氯碱企业配套建设了聚氯乙烯和盐酸装置, 以利用副产氢气, 但利用率只有百分之六十左右。即每年可富余氢气 9.4 万 t (105 亿 m³)。

2 氢气的性质与用途

2.1 氢气性质及技术指标

2.1.1 氢气的性质

氢气是无色无味的气体, 密度为 0.069 5 g/cm³, 相对分子量 2.015 8, 易燃, 并能与许多非金属和金属直接化合。在常温下不活泼, 但在高温时或有催化

剂存在时则十分活泼。用于制造合成氨、盐酸、硬化油、合成甲醇、双氧水、燃料电池、精细化工产品等, 也用做金属矿的还原剂和做氢气球等。

氢是公认的清洁能源, 也是重要的化工原料。氢气的制取都是从一次能源转化而来。它又多以高压气态形式作为燃料或原料, 在长距离输送分配方面相对地存在着一定困难。因此, 氢气用量较大的用户一般建有制氢装置, 而较小规模的用户则采用外购钢瓶盛装的氢气或液氢。

2.1.2 氢气的技术指标

我国现行《氢气》国家标准于 1996 年 8 月 1 日实施。定义纯度 99.99% 以下的氢气为工业氢, 大于或等于 99.99% 的为纯氢, 大于或等于 99.999% 的为高纯氢, 大于或等于 99.999 9% 的为超纯氢, 各类氢气的技术指标见表 1, 表 2。

随滤液带走, 造成精肼中十水碳酸钠质量分数增高。把喇叭口靠转鼓外割去一个角, 并补焊上一块 U 型板使物料直流至转鼓内, 从而防止料液溅出。

经过对离心机的上述改造, 运行一段时期后, 发

现精肼中十水碳酸钠的质量浓度由 52~54 g/L 下降至 48~51 g/L, 大大降低了缩合过程中的硫酸消耗和溢锅现象的发生, 同时也提高了缩合生产的联二脲质量。

收稿日期: 2006-07-25

表1 工业氢标准

项目	指标			
	优等品	一级品	合格品	
氢纯度/%	10-2	99.90	99.50	99.00
氧含量/%	10-2	0.01	0.20	0.40
氮含量/%	10-2	0.04	0.30	0.60
氯碱				
水分	露点 /	-43	-	-
	游离水(mL·瓶 ⁻¹)	-	无	100

注: 1.中华人民共和国国家标准《工业氢》GB/T3634-1995;
2.含量与纯度均为体积分数;
3.水电解氢不规定氮含量。

表2 纯氢、高纯氢和超纯氢的质量技术指标

项目		指标, 体积分数/%		
		超纯氢	高纯氢	纯氢
氢纯度	10-2	99.999 9	99.999	99.99
氧含量	10-6	0.2	1	5
氮含量	10-6	0.4	5	60
一氧化碳含量	10-6	0.1	1	5
二氧化碳含量	10-6	0.1	1	5
甲烷含量	10-6	0.2	1	10
水分	10-6	1.0	3	30

注: 中华人民共和国国家标准《纯氢、高纯氢和超纯氢》GB/T3634-1995

2.2 氢气的利用

氢气的应用领域很广,按其用途的不同,主要分为以下几个方面。

(1)用量最大的是作为重要的石油化工原料,用于生产合成氨、甲醇以及石油炼制过程的加氢反应。由于耗氢量很大,这些工厂一般都建有自己的产氢装置。而氯碱厂家的平均产氢量相对较小,很难满足其生产需求。

(2)在电子工业、冶金工业、食品加工、浮法玻璃、航空航天工业等领域也有应用。氢气在电子工业、冶金工业、浮法玻璃等行业中主要作为还原气体,也在电子工业中用作燃料。在这些领域,氢气主要以商品氢形式出售。近年来随着我国电子工业、玻璃行业持续快速发展,商品氢的需要量越来越大。

(3)氢气还可开发成高附加值的耗氢精细化工产品。如双氧水、苯胺、环己胺、四氢糠醇等。这些项目投资不大、附加值高,可作为氯碱企业利用富裕氢气的方向。

(4)随着氢能应用技术的开发,氢气还可直接作为电池燃料驱动汽车或加入天然气中作为燃料驱动汽车。氢气燃烧热值高,其燃烧产物为水,不会带来环境污染。据估算,目前全球每年有5亿~10亿美元投入到汽车工业的燃料改革计划中。可以预见,随着

清洁能源时代的到来,氢气的消费潜力无疑是巨大的。

综上所述,氯碱企业回收的氢气除了难于作为石化企业的大宗化工原料之外,有着广阔的应用前景。某研究所对我国氢气的消费分布及预测见表3。

表3 我国氢气的消费分布及预测 %

消费领域	2002年	2007年	2002-2007年均增长率
合成氨	84.70	80.48	0.25
甲醇	3.26	4.50	8.04
烧碱	1.63	1.73	2.46
其他化工产品	0.51	0.80	10.76
石油炼制	9.56	12.08	6.13
浮法玻璃	0.04	0.05	4.84
食用油脂	0.04	0.04	1.30
电子工业	0.24	0.31	6.79
其他	0.03	0.03	1.92
合计	100.00	100.00	1.28

3 氢气的回收

3.1 氢气的回收技术

电解氢提取纯氢可采用变压吸附提纯装置。工艺流程见图1。

原料在一定温度、压力条件下进入原料气缓冲罐,加压后经流量控制进入脱Cl₂系统,脱除原料气中Cl₂等杂质组分,再经加热器加热后进入脱氧器,脱除原料气中的氧气,冷凝水分后再进入由多台吸附器组成的变压吸附系统,产品氢气经压缩至16.0 MPa后输出界区。

经变压吸附提纯后,产品氢气中氢的体积分数可以达到99.99%。

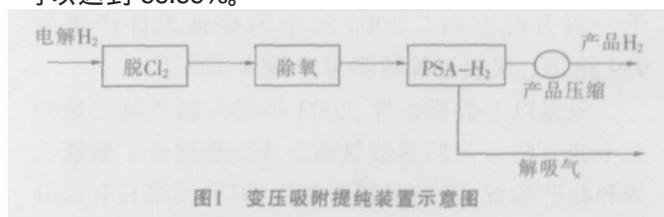


图1 变压吸附提纯装置示意图

3.2 氢气的贮存与运输

由于氢气自身的物理性质,它具有贮存、运输成本较高等缺点,这正是氯碱企业回收利用氢气的瓶颈所在。氢的贮存有以下几种方式可供选择。

3.2.1 高压氢气钢瓶(含大型长管钢瓶)贮运

高压气体钢瓶的使用温度范围为-50~60℃,我国常用的钢瓶容积为40 L(水容积),工作压力多为15 MPa。国外常用钢瓶多为50 L(水容积),典型工作压力范围15~40 MPa,常用工作压力20 MPa。每辆氢气长管车的氢气贮运量为3 000~5 000 m³。燃料电池汽车所需氢气钢瓶,现已有压力为25~30 MPa的碳纤维钢瓶,减轻了钢瓶重量。

3.2.2 液氢贮运

1 m³ 液氢气化后可得到 788 MPa 的气氢, 所以采用液氢贮运, 可减少贮运体积和运输重量, 但每立方米气氢液化为液氢要消耗 0.5~1.0 kW·h 的电力, 且液化装置一次投资较大, 在贮运过程中还有一定量蒸发损失, 因此通常在运输距离较远或使用量较大时, 才采用液氢贮运。也可通过技术经济比较, 确认液氢贮运经济合理时采用。

3.2.3 贮氢材料贮运

国内外已开展大量的各种贮氢材料 (金属贮氢合金、纳米碳等) 的贮氢、放氢性能的开发研究工作, 但到目前为止, 真正将金属氢化物贮氢用于大规模工业生产的并不多, 表 4 为贮氢方法的比较。

3.2.4 氢气管网输送

氢气的规模生产和氢能的广泛应用, 建设氢气

表4 贮氢方法的比较

项目	高压氢气	液氢	金属贮氢合金	纳米碳贮氢
	15 MPa, 40 L 钢瓶			
氢气质量/kg	0.485	3.540	3.540	3.540
氢载体质量/kg	0	0	173.460	40.710
贮罐质量/kg	50.000	18.100	35.320	17.130
总质量/kg	50.485	21.740	212.300	61.380
质量贮氢容积/%	0.960	16.300	1.700	5.700

管网势在必行, 犹如天然气管网一样, 氢气的长距离输送管网和“庭院”管网的建设是解决氢气贮运的最终途径。

4 结论

氢气的回收利用不但可以增加氯碱企业的经济效益, 随着清洁能源时代的到来, 还可以取得很好的社会效益, 最终实现经济效益、社会效益双赢局面。

收稿日期: 2005-12-25

欢迎订阅《化学建材》(双月刊)

《化学建材》杂志是全国化学建材协调组指定刊物, 中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊。刊号 ISSN 1004-1672; CN 31-1603/TU。

《化学建材》由上海市建筑科学研究院(集团)有限公司主办, 1985 年创刊。本刊积极宣传国家推进化学建材产业发展的各项方针政策, 及时报道化学建材行业发展的技术信息。主要报道内容: 专题综述、建筑塑料(塑料门窗、建筑塑料管)、建筑涂料、建筑胶黏剂、建筑防水材料、混凝土外加剂、建筑保温材料等。

各地邮局均可订阅, 邮发代号 4-638, 读者也可直接汇款至本刊编辑部订阅, 定价: 每期 7 元, 全年订价 42 元。

欢迎刊登广告, 本刊广告经营许可证号: 3101044000022

地址: 上海市宛平南路 75 号 邮编: 200032

电话: (021) 64687232、64390809 转 343; 传真: (021) 64687232

E-mail: hxjc@sribs.jk.sh.cn; hxjcbjb@online.sh.cn

http://hxjc.chinajournal.net.cn

电石制乙炔技术获重大突破

2006年12月29日, 由寿光新龙电化集团、北京瑞思达化工设备有限公司共同开发的干法制乙炔新技术成套工业化装置, 在寿光市通过了由中国氯碱工业协会专家组的鉴定。

专家评价: 该装置属国内领先, 实现了工业化连续生产, 填补了国内空白。该技术节能、节水效果显著, 自动化水平程度较高, 减少占地面积, 节约投资, 具有良好的经济效益和社会效益, 有利于电石法 PVC 生产的可持续性发展, 在行业中有很好的推广价值。

据介绍, 干法乙炔发生是用略多于理论量的水

以雾态喷在电石粉上使之分解, 产生的电石渣含水量 4%~10% 干粉末, 电石水解率大于 99%。2006 年 9 月在寿光新龙电化集团建成工业化装置, 目前该工业化装置已进入到稳定运行阶段, 乙炔收率比湿法提高 2.5%, 节水 90%, 同时不产生污水, 提高了生产的安全性。

据专家分析, 目前国内聚氯乙烯的扩产仍以电石法为主。随着国内能源紧张和环保要求的提高, 由于干法生产在环保和节能方面有显著的优越性, 对于实现降低消耗, 减少污染, 实现全行业的可持续发展具有重要意义。

(杨秀岭)