



thyssenkrupp
NUCERA

盐酸电解

氯气回收再利用技术



具备技术专家及 EPC 工程能力的一站式服务供应商

我们已经在全球范围规划并建成了 600 多套电化学装置，其中超过 40 套是包含设计，采购和建设的 EPC 交钥匙工程。

我们在这些项目中与客户并肩合作。从小型设备到年产 80 万吨氢氧化钠的大型装置，我们的技术专家向客户充分展示了我们执行项目的能力。不管是仅包含设计和采购的专利转让项目，还是非常复杂的交钥匙工程项目，我们充分证明了按时交付的能力，采用最高标准保证工程质量，并获得了客户的充分肯定。

品质保证

蒂森克虏伯新纪元公司提供采用最高质量标准所设计的，兼具充分考量了经济，安全和环保的最新型产品。我们通过长期与重要工业伙伴及客户的合作，在电化学工程领域累积了丰富的经验。

增值与完整工艺链

蒂森克虏伯工业解决方案公司所拥有的专业知识，资源及全球范围的工程经验加强了我们的 EPC 工程能力。我们的业务范围还包括了可直接提供使用氯气生产二氯乙烯，氯乙烯，聚氯乙烯的装置。

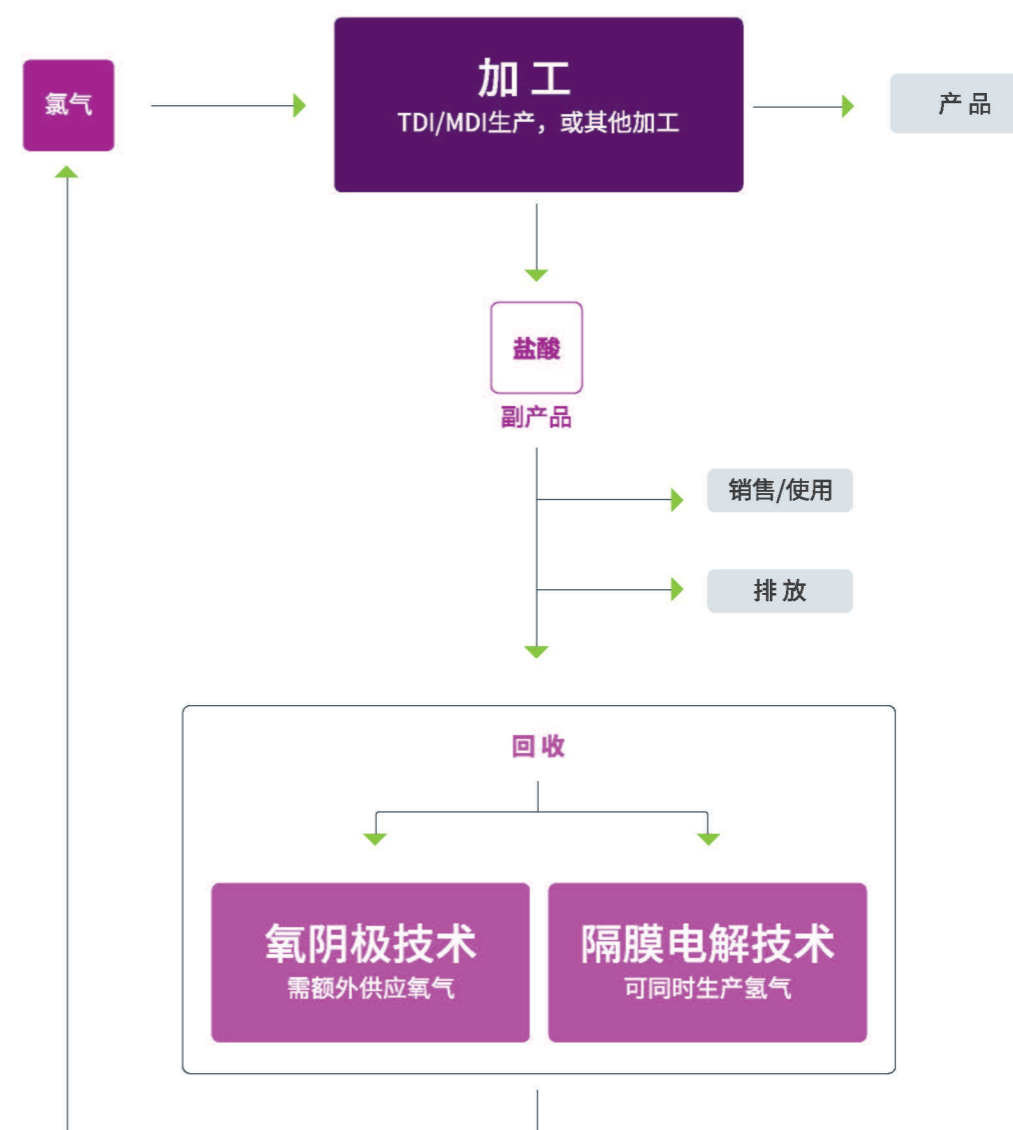
从氯化氢或盐酸中回收氯气的优势

- 表明对环境负责及可持续发展的态度
- 不再受制于氯气或盐酸的价格波动
- 避免额外增加传统氯碱装置的投资支出
- 适用于氯气需求量大或烧碱过剩地区的客户需求
- 消除了氯气运输负担及其风险
- 无盐酸中和及废液处理相关费用

氯气回收的循环经济

氯气是被广泛用于生产无机化合物的基础化工原料之一。但是，大多数情况下它并不留存在最终产品中，而是以副产或联产氯化氢气体或盐酸的形式存在。销售或直接循环使用不太可行，但将其作为废液进行处理，不环保而且成本较高。解决方案：回收盐酸进行电解生产氯气，则无需在现场额外增设氯碱装置来满足氯气需求，同时可免除了氯气运输带来的限制和风险。

氯气回收原理



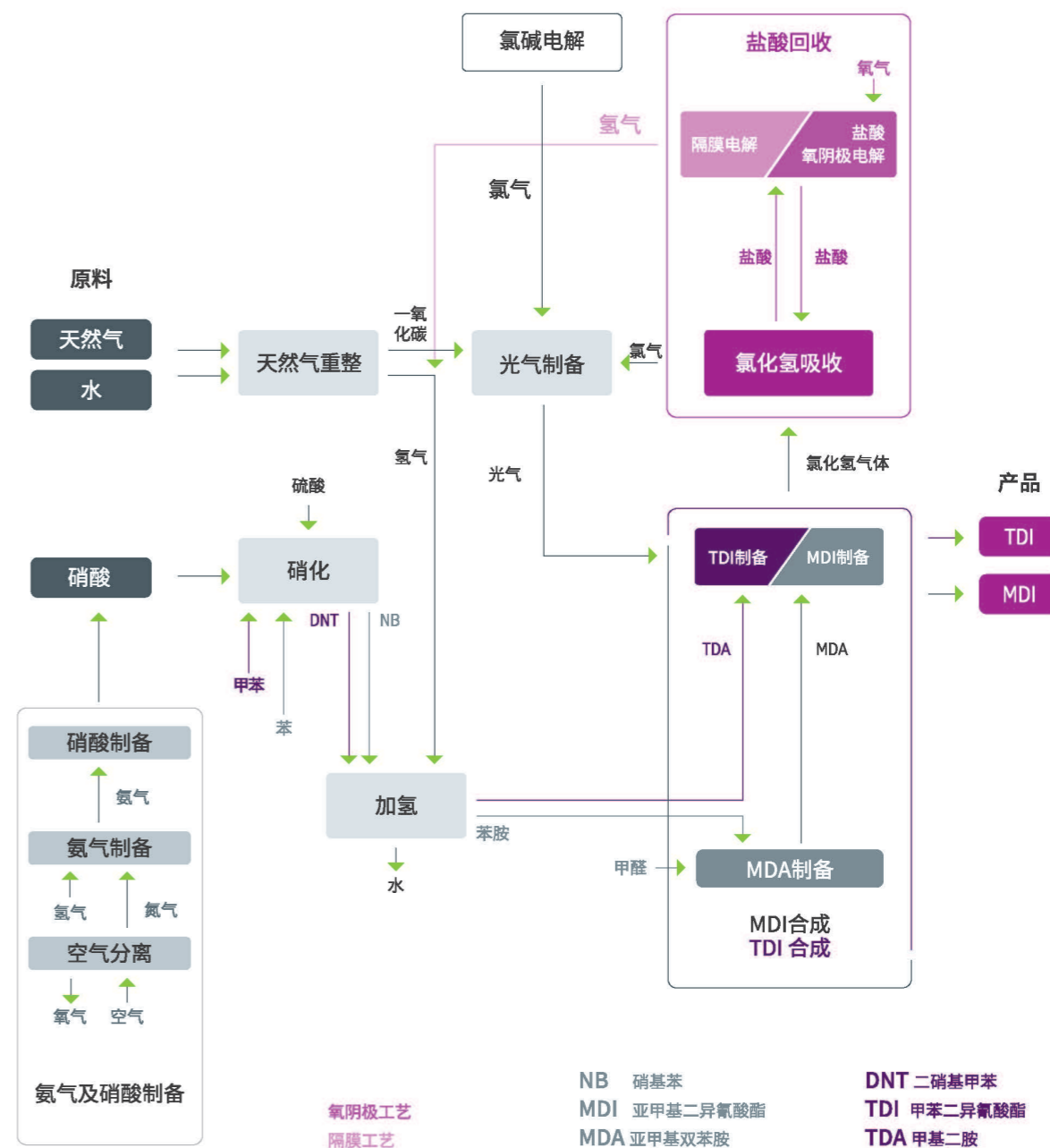
TDI/MDI 工艺中的创新解决方案



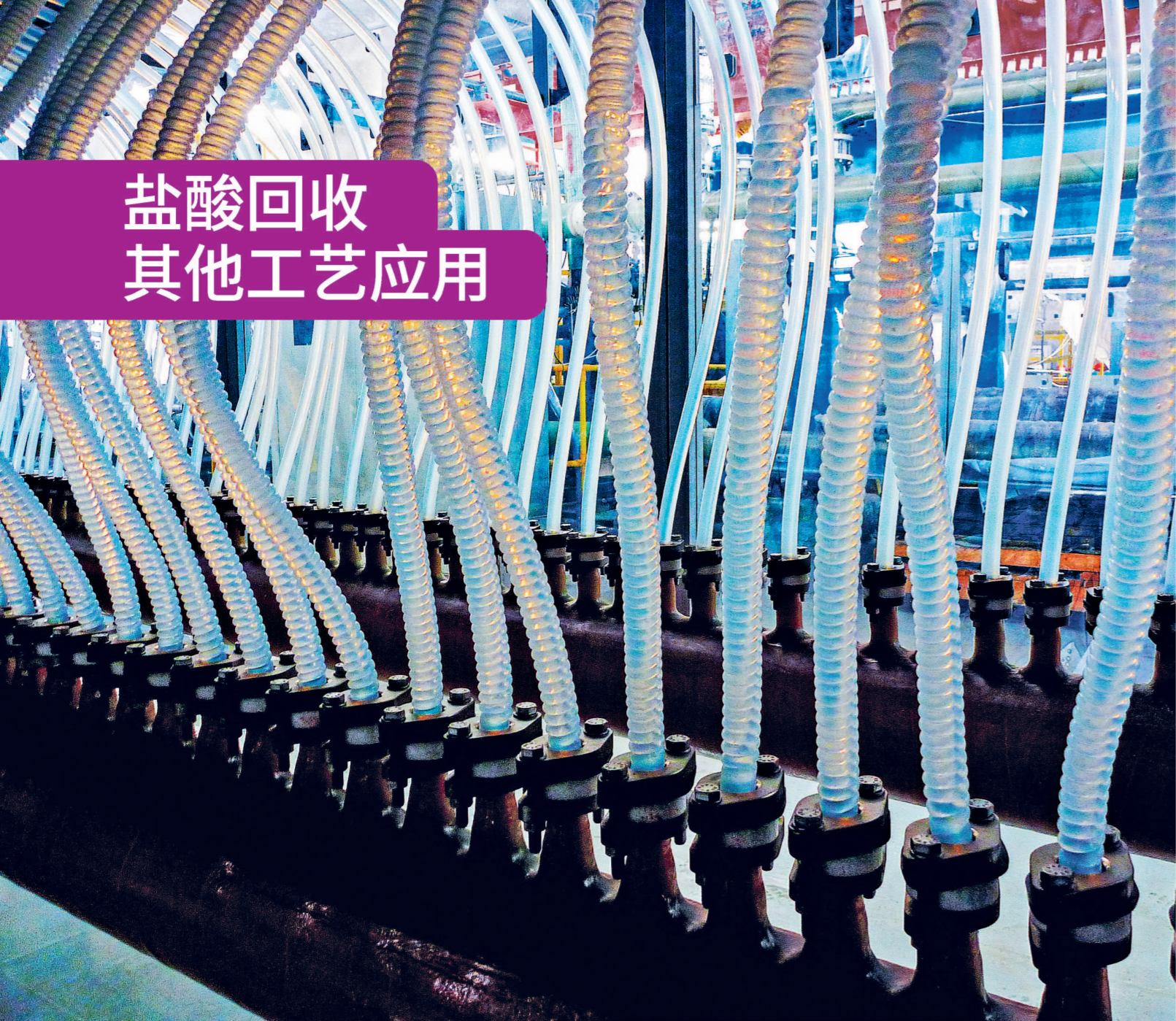
使用我们在相关装置工艺的专业经验，可将我们成熟的盐酸电解技术应用于现有 TDI 及 MDI 装置，实现氯气的回收。

TDI 或 MDI 生产所需的氯气，通常是通过氯碱电解装置或其他可能的的外购方式来提供。在生产异氰酸酯的过程中，有相当一部分的氯气转化成了氯化氢。这部分多余的盐酸往往在现场也没有更好的其他用途，对外销售逻辑上可行但并不经济。此外，随着环保压力的增加，如将其作为废液通过碱中和来处理，需要额外增加处理成本，也不是一个令人满意的方案。

我们的氯气回收工艺提供了一种相对经济的循环利用方案：电解盐酸获得的氯气送至原工艺系统中再利用。另外，我们也可以将 TDI/MDI 生产过程中产生的氯化氢气体，通过回收工艺再利用并整合在整套 TDI/MDI 装置中。结合蒂森克虏伯工业解决方案公司在其他相关技术，例如天然气重整，氨气制备，及硝酸或硫酸制备上的专业经验，可确保将以上两种回收工艺顺畅地与现有装置整合。



盐酸回收 其他工艺应用



当然，所有这些加工工艺所产生的盐酸中都存在杂质，需要在去除杂质后才能用于电解回收氯气。杂质通常以有机物残留居多，但也有类似肥料生产过程中的高浓度硫酸根，金属酸洗过程中的金属残留等的无机物。此外，盐酸本身的液态形式也存在水平衡的问题。

盐酸回收还可被应用于以下产品的加工生产工艺中：

- 二氧化硅
- 聚氯乙烯
- 氯化聚氯乙烯
- 化肥（例如：硫酸钾）
- 金属酸洗仅罗列了一部分

解决水平衡问题有若干选择：

- 排放部分盐酸
- 外售稀盐酸
- 浓缩盐酸
- 混合气体及液体氯化氢
- 将稀盐酸直接应用于其他单元

您的盐酸是否适用？ 测试看看！

对盐酸氧阴极工艺而言，杂质处理是非常关键的一环。蒂森克虏伯新纪元公司具备以下三种途径来测试您的盐酸是否适用于氧阴极技术。



①

最便捷的方法是使用我们的实验槽

我们可以直接使用您装置所提供的盐酸，在 1dm² 的实验槽上进行性能测试。或者，直接对盐酸进行测试。



②

通过移动式氧阴极撬块自行测试

移动式氧阴极撬块可直接运往您的现场，在现场直接检查不同源头的盐酸是否能进一步利用，同时评估预处理工艺以及最优化工方案。整套撬块设备可随时准备装运，并在几周内运往任何需要的现场。

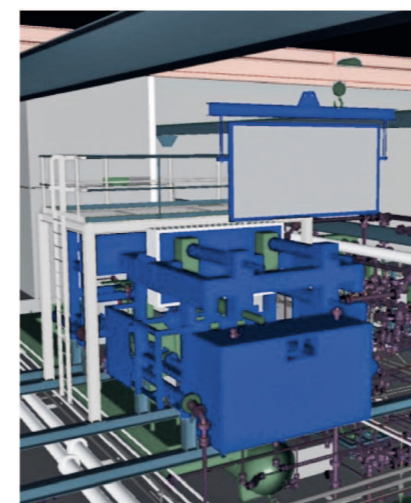
氧阴极撬块设备运行要求：

输入：

浓盐酸，氢氧化钠溶液，冷却或工艺水，氧气，氮气

输出：

稀盐酸，次氯酸钠溶液，报警跳停信号



③

位于德国盖斯特霍芬的全尺寸测试装置可进行深度测试

我们现正在位于德国盖斯特霍芬 CABB 公司的研发中心，建造我们的新型工业化测试装置 (HLT4)。

- 可以在最高7kA/m²电密下进行试验
- 2套独立阳极液循环系统可以同时测试2种盐酸
- 可以测试评估现场的预处理方式

氧阴极工艺 使能耗最小化

烟台巨力, 中国莱阳
(于 2011 年开车)
产能: 100,000 吨 / 年氯气

盐酸氧阴极工艺相较于传统工艺可削减约 30% 的能耗, 相应地也可间接减少了生产过程中的二氧化碳排放。

氧阴极工艺除了节能外, 因其不产生氢气, 所以更适用于没有氢气需求的用户。得益于氧阴极技术的创新工艺, 仅需通过细微调整即可使盐酸氧阴极电解所得的高纯度氯气, 直接用于后续装置。

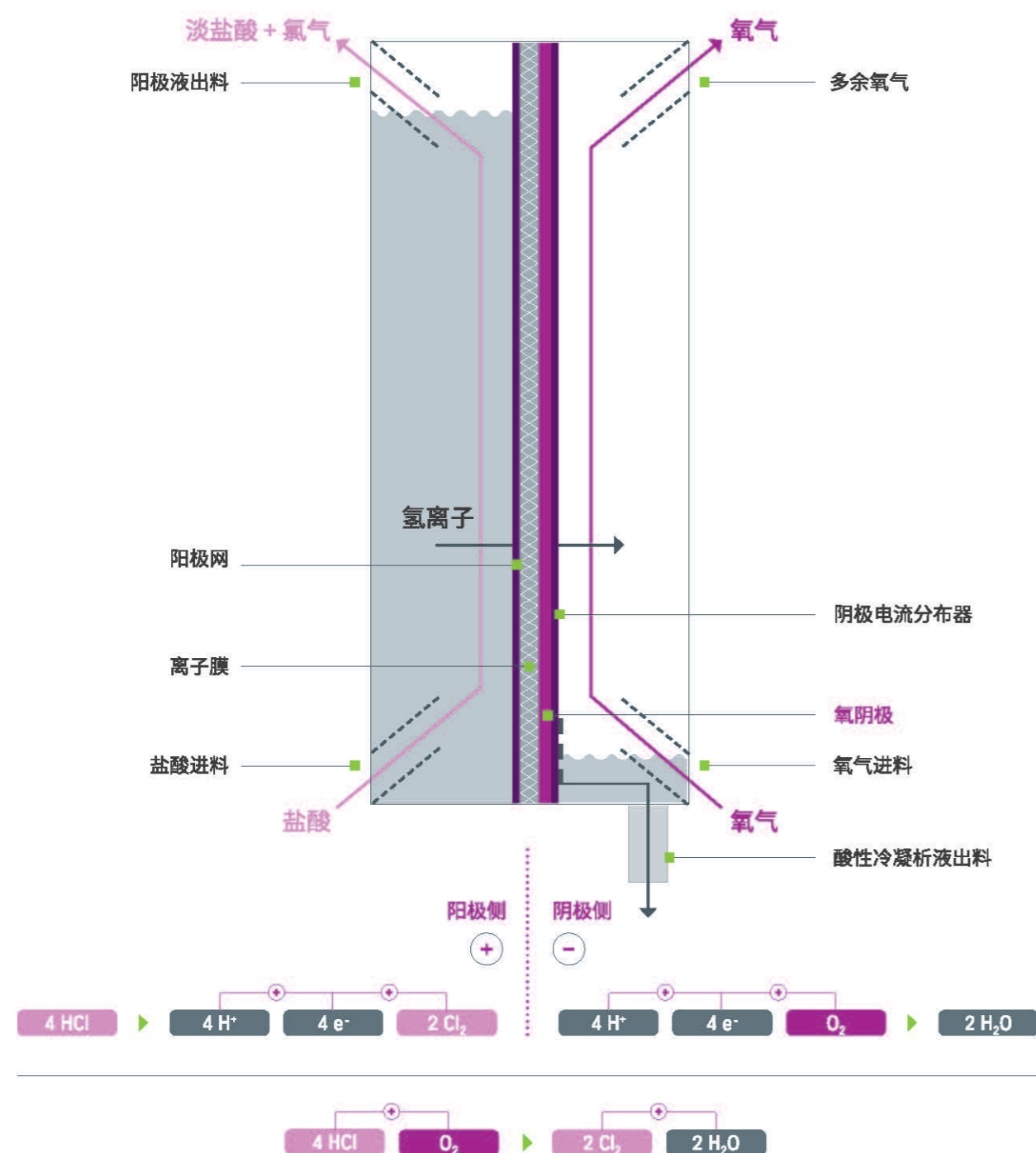
氧阴极技术由蒂森克虏伯新纪元, 及其业务伙伴科思创, 迪诺拉共同开发后推向市场。这种创新技术也同时在氯碱领域得到了应用, 并取得了显著节能效果。

盐酸氧阴极电解技术的附加优势

- 相较于隔膜电解高达30%的节能效果
- 不生成氢气
- 充分考虑资源的可持续利用
- 灵活的操作范围更适宜于MDI / TDI的工艺需要
- 电解槽设计确保维护便利, 有利于扩产
- 高腐蚀条件下的坚固性和耐用性
- 高效可靠的成熟技术

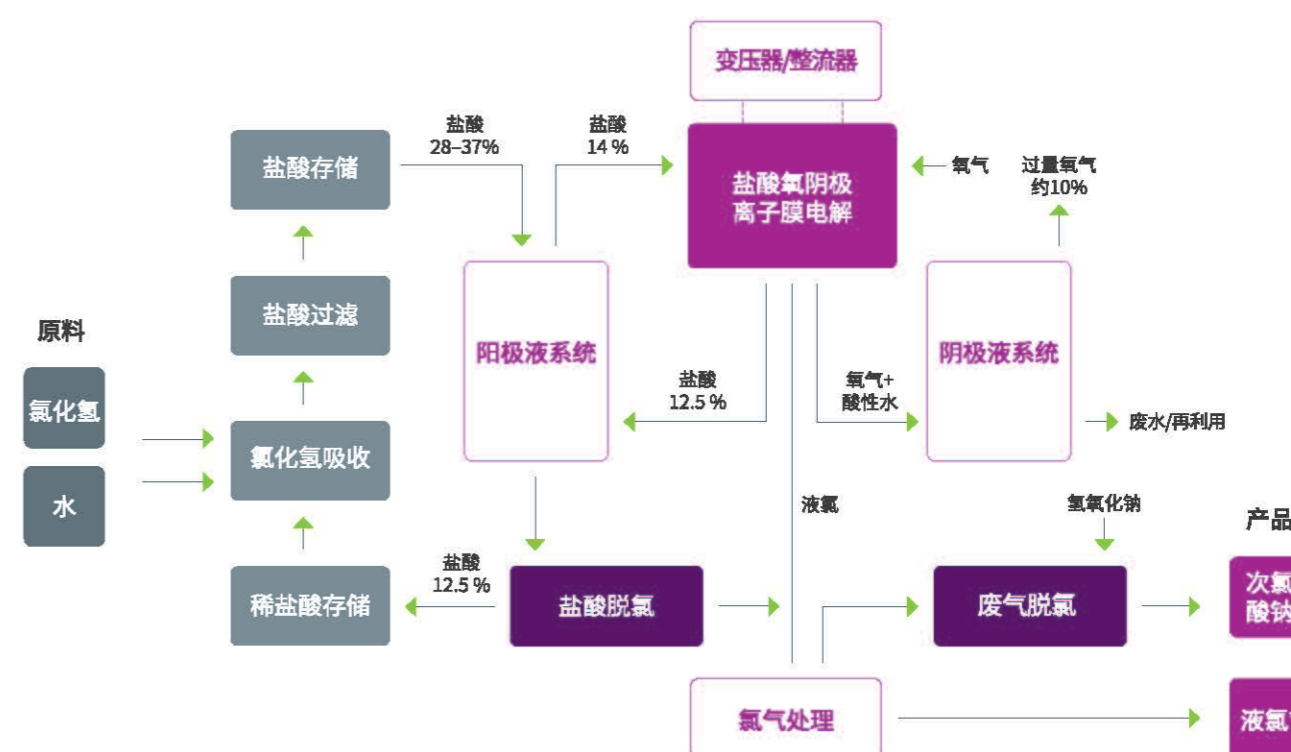
氧阴极原理

氧阴极（氧去极化阴极）原理是基于阴极侧的氧气还原。氧气与从阳极侧通过离子膜迁移而来的氢离子反应形成水抑制了氢气的生成。相较于生成氢气的传统反应，氧阴极可减少大约 1V 的运行电压，从而降低能耗。



氧阴极工艺流程图

如果与 MDI / TDI 装置结合部署，整个工艺以无水氯化氢气体吸收单元为起始。氯化氢气体在水或弱盐酸溶液中的解离是一种强烈放热反应。一般来说，要求通过吸收调节所得的盐酸浓度在 28% 到 37% 之间。有两种不同的方案可以实现，等温吸收或绝热吸收。上述工艺流程图显示的是以等温吸收方式所得高浓度盐酸用于后续生产的过程。这里，在降膜塔中使用软化水，或 12.5wt% 的盐酸作为吸收剂，生产的盐酸浓度可达 37wt%。吸收所得的盐酸通过活性炭过滤吸附有机物后，储存在储罐中。另外，吸收单元中还设置了汽提塔以去除大部分的有机物和氯气，所产生的废气通过洗涤器进行处理。对于低浓度氯化氢气体，往往采用绝热吸收方式，通过布置托盘或填料塔来进行后续处理。绝热吸收通常不用于生产高浓度盐酸。



电解槽

电解槽在 200mbar 的操作压力运行，确保离子膜与氧阴极层的接触最优化。通过阳极液储罐中 37wt.% 盐酸与循环淡盐酸的混合，自动控制进入电解槽的进料盐酸浓度在 14wt.% 左右。其中仅有小部分 12.5wt.% 的盐酸蒸汽回流至吸收单元。

阳极室

14wt.% 的盐酸进入阳极室后发生阳极氧化反应，盐酸被消耗后生成氯气。这部分氯气从 12.5wt.% 的淡盐酸中分离出来后汇总在氯气总管中，而淡盐酸回流至阳极液储罐中。一部分的水，氢离子以及氯离子，通过膜迁移至阴极室。

阴极室

氧气被输入至电解装置的阴极室后，在氧阴极层发生还原反应，与来自阳极室的氢离子结合生成水。为避免氮和其他微量污染物蓄积在循环氧气中，一小部分残留在阴极室的氧气需要被排放掉。阴极侧形成的酸性冷凝析水可以返送至污水处理系统或被回收至阴极液系统。

成品处理：可直供下游的高品质产品

由于氧阴极工艺所生产的氯气品质非常好且不需要液化和蒸发，可以直接提供给下游使用。如果是湿氯气则仅需冷却过滤即可使用。也可以进一步进行干燥压缩液化储存于储罐中，或返回下游消耗以完成氯气再循环使用回路。

成熟的盐酸隔膜工艺

如果您同时需要氯气和氢气，那么我们的隔膜技术是非常合适的解决方案。

所有的单元槽由复极石墨电极组成，中间以特殊的 PVC 或 PVC/PVDF 膜分隔。其结构与压滤式复极电解槽相似。另外，电极上设置了大量的垂直开口以改善气体的释放。每个电极被插入在由耐盐酸及氯气的合成材料制成的单元槽框架上。

此工艺由前 Hoechst 公司，拜耳公司以及蒂森克虏伯新纪元共同开发。科思创(前拜耳材料科技)与蒂森克虏伯新纪元的合作仍旧延续至今。

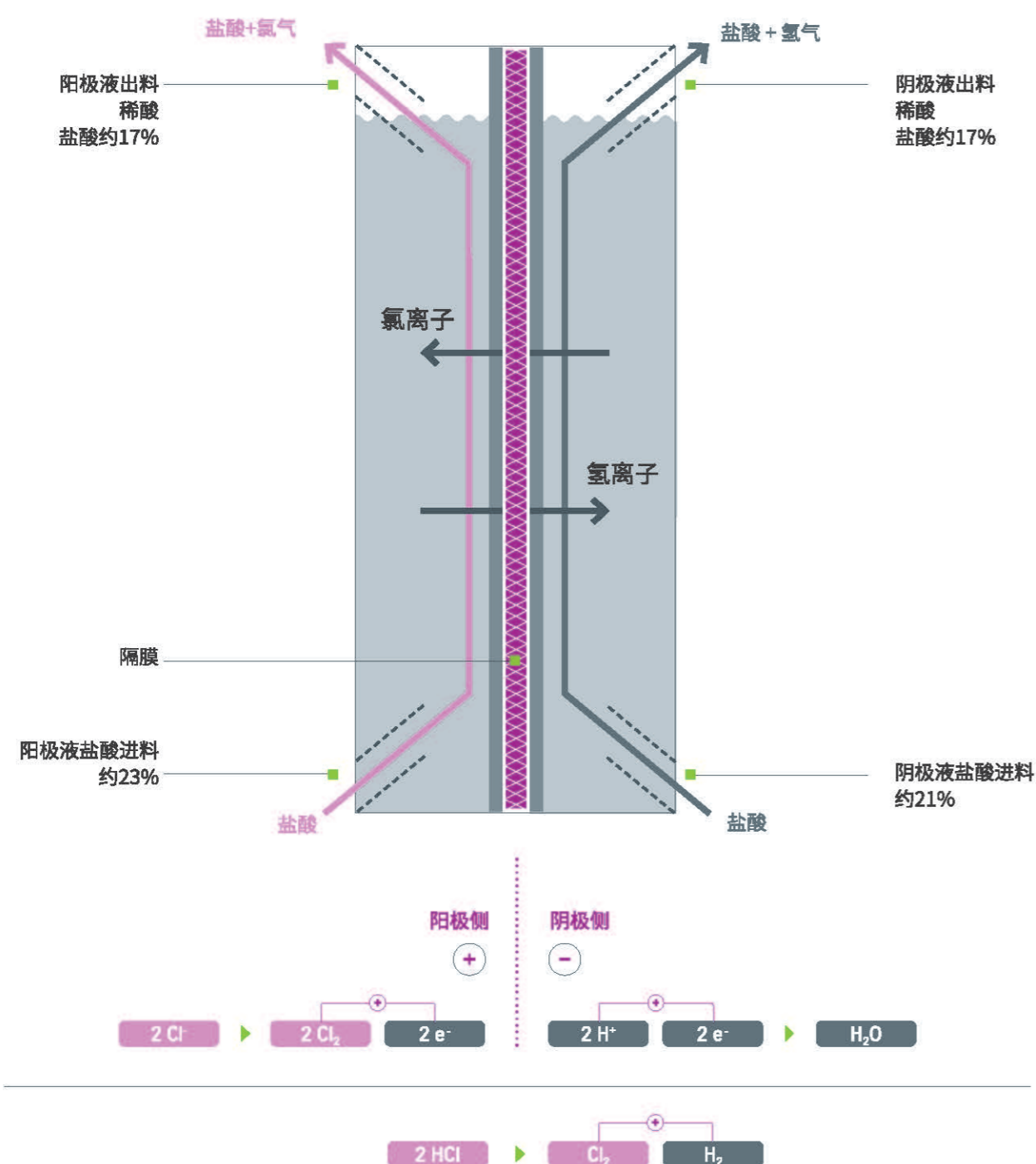
CUF-QI 葡萄牙
(于 2008 年开车)
产能: 40,000 吨 / 年氯气

隔膜电解技术的优势

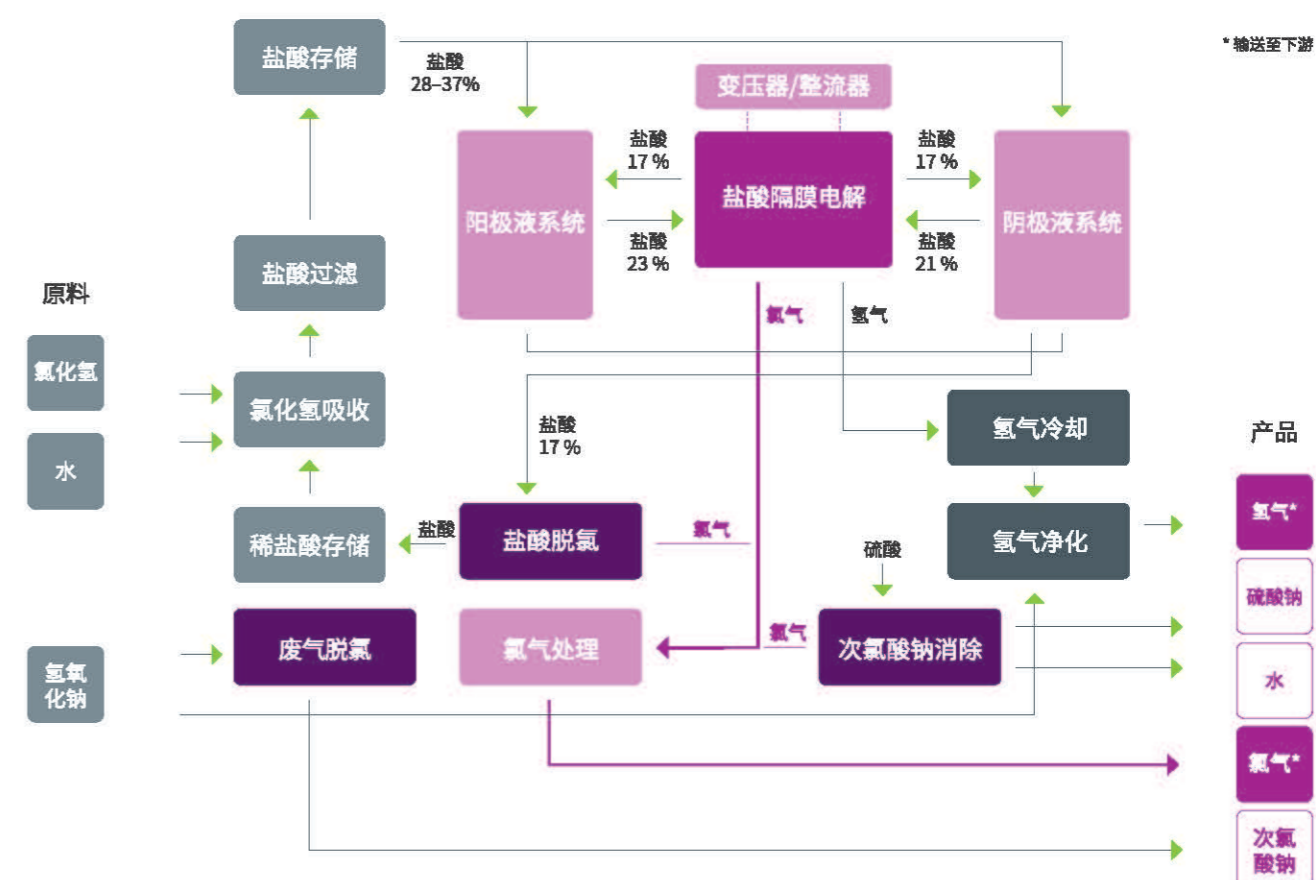
- 可以生产氢气且无需供给氧气
- 充分考虑资源的可持续利用
- 易于根据生产工艺需要进行调整
- 电解槽设计确保维护便利，有利于扩产
- 高腐蚀条件下的坚固性和耐用性
- 高效可靠的成熟技术

隔膜电解原理

隔膜单元槽由 2 组石墨电极组成，电极间以 PVC 或是 PVC/PVDF 膜隔开。这种隔膜具有渗透性，允许氯离子和氢离子通过。单个单元槽的构造类似于压滤式复极电解槽。



隔膜电解工艺流程图



盐酸的吸收与处理

如果与 MDI / TDI 装置结合部署，整个工艺以无水氯化氢气体吸收单元为起始。氯化氢气体在水或弱盐酸溶液中的解离是一种强烈放热反应。一般来说，要求通过吸收调节所得的盐酸浓度在 28% 到 37% 之间。有两种不同的方案可以实现，等温吸收或绝热吸收。上述工艺流程图显示的是以等温吸收方式所得高浓度盐酸用于后续生产的过程。这里，在降膜塔中使用软化水或 12.5wt% 的盐酸作为吸收剂，生成的盐酸浓度可达 37wt%。吸收所得的盐酸通过活性炭过滤吸附有机物后，储存在储罐中。

另外，吸收单元中还设置了汽提塔以去除大部分的有机物和氯气，所产生的废气通过洗涤器进行处理。对于低浓度氯化氢气体，往往采用绝热吸收方式，通过布置托盘或填料塔来进行后续处理。绝热吸收通常不用于生产高浓度盐酸。

电解槽及阴阳极液循环系统

该工艺阴阳极液系统都供应了浓缩后的盐酸溶液，但两个极室中的盐酸浓度不同，阳极室内为 23wt%，而阴极室内为 21wt%。单元槽内同时产生氯气和氢气，反应后两个极室中的稀盐酸浓度为 17wt%。阴阳极液循环系统与极室以并联方式连接。采用过滤器除去其中的固体杂质，并使用热交换器维持整个过程的热平衡。部分 17wt% 的盐酸蒸汽从阴极液循环中流出，在吸收单元再浓缩为约 28-37wt% 的盐酸后返回到阳极室。

成品处理

湿氯气再经过冷却过滤后，可直接供给下游的使用。也可以通过干燥压缩后直接供给下游耗氯产品使用以完成氯气循环再利用，或进一步液化储存在储罐中。

氢气是该过程中另一个有价值的副产品，冷却洗涤后可以供给其他加氢装置使用。

遍布全球的售后服务



一直以来我们的目标就是与客户建立长期的合作关系。因此，无论您的装置位于世界何处，我们将运用包含世界级领先技术及解决方案的多种售后服务组合满足您的实际操作需求，确保装置高效运行。

装置数字化监控及优化

伍德评估器

伍德评估器通过监测分析每片单元槽的电压及运行参数，最大程度的保障运行安全。其监测频率为单片每秒 125 次，精确度为 3mV。利用监测所得精准结果来诊断单元槽的运行状态，预测未来运行趋势。以确保装置安全运行，维护及时，报告清晰，并简化故障检修。

远程监控

多种途径(例如：伍德评估器，伍德管理器)获得的装置运行数据可直接发送至我们的技术服务中心进行深度分析。我们的专家可通过分析这些反馈数据，提供装置优化及性能改进的建议。同时，通过分析所得的预防性建议，可增加装置利用率，方便客户合理计划维护周期。

全方位服务 - 服务最优化, 停工最短化

电解槽维修最大的难题就在于如何缩短停工期并保证高质量完成维修工作，这也是我们的全方位服务包所关注的重点。选择我们您将获得：单一责任方，全面的专业意见和经验，以及高素质的现场服务技术人员。

长期合作

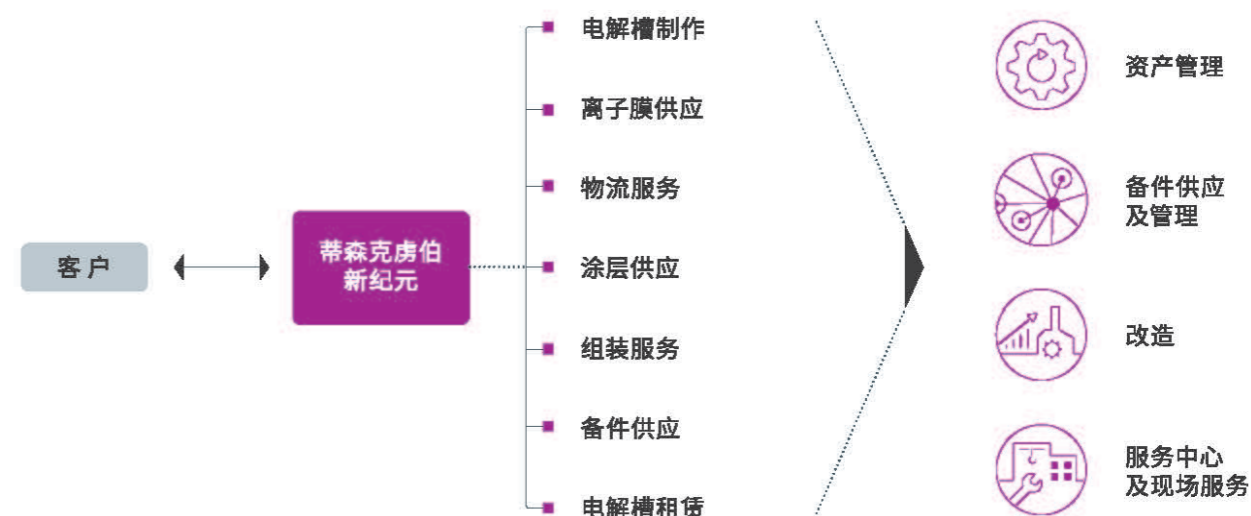
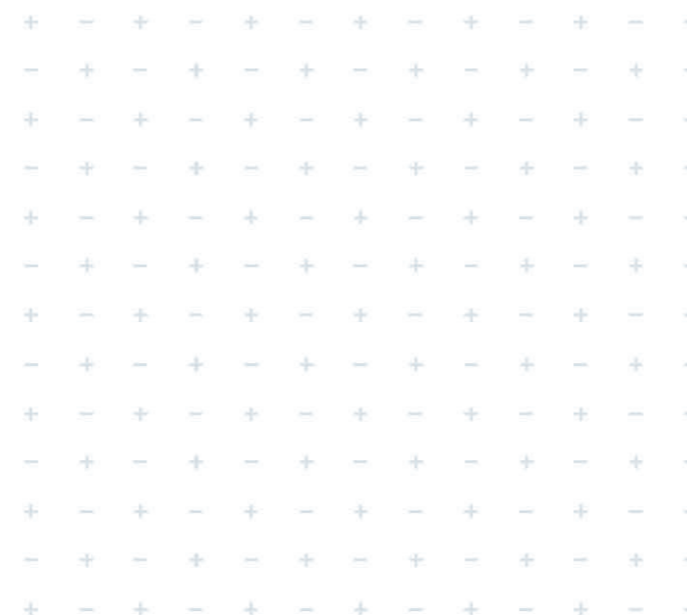
如果您希望您的装置在其服务年限内能够高效安全的持续运行，那我们将是您的最佳选择。我们的组合服务可在降低能耗，扩充产能，稳定生产及提高产品质量方面，持续向您提供服务，使您成为一流的生产厂商。

备件

创新设计使我们的电解槽只需要少量的日常维护。如果您希望您的装置能经济地，高效可靠运行，那么在更换零部件时，使用我们所认可并经过测试合格的备件至关重要。同时，我们所选择的可靠物流渠道可以缩短交货期。

升级改造

如果您希望改进装置的性能，我们有一系列售后服务组合可帮助您显著降低吨碱能耗。升级改造可以就整个电解装置进行，也可以就单台电解槽进行。对于后者，我们还可以最大程度利用厂房内的现有设备。





thyssenkrupp
nucera



Copyright thyssenkrupp nucera AG & Co. KGaA



ClimatePartner.com/78076-2204-1002

蒂森克虏伯新纪元氟工程技术(上海)有限公司
上海市闵行区申长路988号虹桥万科中心2号楼7层 201106
电话: (86-21) 6181 7588
传真: (86-21) 8022 3289
www.thyssenkrupp-nucera.com