

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.02.007

钴电积氯气回收副产次氯酸钠 系统的优化改造

张爱青¹,王振文²,江培海²,尹飞²,阮书锋²,叶圣毅¹

(1. 格林美(江苏)钴业股份有限公司,江苏 泰兴 225404;

2. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:在氯化钴密闭电解生产实践中,针对氯气吸收副产次氯酸钠运行存在的问题进行工艺研究、设备优化、增加自动控制系统。通过进气温度、吸收温度、吸收液余碱浓度对氯气吸收的影响试验,确定了氯气吸收控制条件及吸收终点的 pH 与氧化还原电位和电导率的关系;吸收系统增加了吸收系统温度自动控制,吸收终点的 pH、氧化还原电位、电导率联合控制系统,有效提高了氯气吸收系统的运行稳定性,保证了次氯酸钠的产品品质。改造后氯气吸收系统运行稳定,次氯酸钠产品质量得到明显提高,有效氯 12%~14%、余碱 0.6%~1.0%,每吨钴的液碱(32%)消耗降低了 260 kg,有效降低了生产的成本,提高了企业的经济效益和市场竞争能力。

关键词:氯化钴电积;密闭电解;氯气吸收;次氯酸钠;优化改造

中图分类号:TF816

文献标志码:B

文章编号:1007-7545(2021)02-0046-05

Optimization and Modification of Chlorine Absorption System of By-product Sodium Hypochlorite in Cobalt Electrodeposition Process

ZHANG Ai-qing¹, WANG Zhen-wen², JIANG Pei-hai², YIN Fei²,
RUAN Shu-feng², YE Sheng-yi¹

(1. GEM (Jiangsu) Cobalt Industry Co., Ltd., Taixing 225404, Jiangsu, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: In production practice of cobalt chloride closed electrowinning, technical study, equipment optimization and modification of automatic control system were carried out to solve the problems existing in operation of chlorine gas absorption by-product sodium hypochlorite. Through experiment of influence of gas inlet temperature, absorption temperature and concentration of residual alkali of absorption solution on chlorine gas absorption, control condition and relationship between pH value of absorption end point and redox potential and electroconductivity were determined. Absorption temperature automatic control system and combined monitoring system of pH value, redox potential and electroconductivity of absorption end point were installed, which can effectively improve operation stability of chlorine absorption system and ensure product quality of sodium hypochlorite. After transformation, absorption system runs stably, quality

收稿日期:2020-11-12

基金项目:北京矿冶研究总院基金资助重点项目(02-1518)

作者简介:张爱青(1974-),男,江苏淮安人,高级经济师

of sodium hypochlorite is obviously improved. Product quality of sodium hypochlorite is improved obviously, mass fraction of available chlorine is 12%—14%, sodium hydroxide is 0.6%—1.0%, and liquid alkali (32%) consumption per ton of cobalt reduces by 260 kg after transformation. Production cost reduces effectively, and economic benefit and market competitiveness of enterprise is improved.

Key words: cobalt chloride electrowinning; closed electrolysis; chlorine absorption; sodium hypochlorite; optimization and modification

从水溶液电积制备金属钴的工艺主要采用氯化钴或硫酸钴溶液。由于氯化钴溶液电积钴时可采用较高的电流密度;溶液电导率大,黏度小,槽压较低,生产效率高,电能消耗低等优点,所以国内外多数工厂采用氯化钴溶液进行电积钴的生产^[1]。采用氯化钴生产金属钴,每生产1 t金属钴将产生1.2~1.3 t的湿氯气。氯气是一种具有强氧化性、腐蚀性、有毒性的刺激性气味气体,国家有严格控制的排放标准。氯化钴电积过程中,阳极产生的氯气的有效吸收以及生产环境问题是其稳定生产的难题之一,多年来很多企业针对氯气回收系统进行了多次改进与优化^[2-5]。采用密闭电解槽进行氯化钴生产电积钴工艺,阳极产生的氯气同电解液一起汇入循环槽后再通过气液分离器,集中吸收氯气,有效改善了电解操作环境^[6],但在氯化钴密闭电解生产阴极钴的生产实践中发现,氯气吸收系统经常出现产出的次氯酸钠浓度不稳定、氯酸根超标、吸收过度、吸收尾气超标等现象,本文针对这些问题进行了工艺研究,并对现有的工艺设备及自动控制系统进行改造升级。

1 工艺条件研究优化

1.1 氯气吸收工艺流程及反应原理

氯化钴密闭电解过程中,阳极产生的氯气与电解液一起进入到高位循环槽,电解液通过循环泵返回到电解系统,氯气在循环槽经初步分离并经气液分离器分离后,进入文丘里喷射吸收系统与氢氧化钠溶液反应制备次氯酸钠。吸收系统配置两套,一用一备,当吸收液中游离碱降至0.6%~1.0%、有效氯达到10%~14%时,切换到另一套氯气吸收系统,最终尾气经过喷淋吸收后排空。其反应原理为:



反应(4)分两步进行,氯气与水反应生成盐酸与次氯酸,在有氢氧化钠存在的情况下,盐酸和次氯酸分别与氢氧化钠反应生成氯化钠与次氯酸钠。在正

常生产过程中,控制吸收后液余碱浓度0.6%~1.0%,保证吸收效率及次氯酸钠的稳定性。

1.2 试验方法与试剂

模拟电解产出的湿氯气:将液化氯气通过减压阀按照一定流量通过恒定温度的水后再进入氯气吸收试验系统。吸收系统采用与生产一致的喷射吸收的方式(槽体采用 $\Phi 300 \text{ mm} \times 1\,200 \text{ mm}$ 的密闭槽体,配备冷却盘管,喷射泵 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 变频,喷射器RPP-5),为了保证吸收过程控温稳定,控制冷却水的流速,冷却水直接外排。通入一定量的氯气吸收后,取样分析测定游离碱度、有效氯、氯酸钠等。

试验试剂:氯气采用液化氯,纯度99.9%;分析纯氢氧化钠。

分析方法:有效氯浓度采用硫代硫酸钠滴定法;氯酸盐浓度采用双氧水消解—硫酸亚铁还原—重铬酸钾返滴定法^[7]。

1.3 试验结果与讨论

1.3.1 进气温度试验

氯化钴密闭电解温度在50~75℃,混合的电解循环液与产生的氯气一起进入循环槽,氯气在循环槽初步与溶液分离,再经气液分离器进入后续吸收系统,所以吸收的氯气温度与电解液温度基本相同,氯气中的水蒸气含量基本与水饱和蒸气压的水蒸气分压一致。由于氯气吸收过程中温度的变化直接影响产品次氯酸钠的质量,所以考察氯气进气温度对产品质量的影响。

试验条件:进气速率 5 L/min 、通入时间 $340 \sim 360 \text{ min}$ 、控制通入总量为 $5\,325 \text{ g}$;氢氧化钠浓度 160 g/L 、溶液量 40 L 、吸收温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、负压 $-100 \sim -150 \text{ Pa}$ (由吸收泵变频控制)。试验结果见表1。

从表1数据可以看出,随着进气温度的增加,吸收后液体量逐渐增加,有效氯浓度与游离碱浓度缓慢降低。在氯气吸收过程中冷却水的流量保证吸收温度恒定在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,在试验进气温度范围内,进气温度对氯气吸收效率基本不影响,只是吸收液体量有一定的增加。由此在电解生产中产生的氯气无需冷却和干燥,可直接进入吸收系统制备次氯酸钠。

表1 进气温度影响试验结果

Table 1 Test results of effect of gas inlet temperature

试验编号	进气温度/℃	吸收体积/L	有效氯		游离碱		氯气收率/%
			/(g·L ⁻¹)	/%	/(g·L ⁻¹)	/%	
吸收-1	50	42.840	124.52	10.36	9.30	0.773	100.18
吸收-2	55	42.925	123.58	10.28	9.30	0.774	99.62
吸收-3	60	43.020	123.16	10.26	9.30	0.774	99.50
吸收-4	65	43.105	122.50	10.20	9.26	0.771	99.16
吸收-5	70	43.240	122.15	10.18	9.25	0.771	99.19
吸收-6	75	43.445	121.06	10.10	9.22	0.769	98.77

1.3.2 吸收温度试验

氯化钴电积时氯气吸收反应按照反应式(4)进行,此反应为放热反应,同时湿氯气带入相同温度的蒸气也需要冷却放出热量,此两部分热必须及时移除,否则吸收液温度过高,将产生式(5)副反应^[8],所以,氯气吸收反应温度是保证次氯酸钠质量的关键因素之一。



试验条件:进气速率 5 L/min、通入时间 340~360 min、控制通入总量为 5 325 g、湿氯气温度 65℃;氢氧化钠浓度 160 g/L、溶液量 40 L、吸收温度 30~45℃、负压-100~-150 Pa(由吸收泵变频控制)。试验结果见图 1。从图 1 可看出,随着吸收温度的提高,在通入同样氯气量的条件下,有效氯的浓度逐渐降低,而氯酸钠的浓度逐渐增高,吸收温度从 30℃增加到 45℃,有效氯的浓度从 10.30%降低到 8.79%,氯酸钠的浓度从 0.06 g/L 增加到 2.56 g/L,说明温度增加使得次氯酸钠反应生成氯酸钠的速度增加;在试验条件下,控制吸收温度在 35℃以下,有效氯浓度大于 10%,氯酸钠浓度小于 0.2 g/L,考虑到生产采用循环冷却水,一般控制温度在 30℃,所以吸收温度确定在 30~35℃。

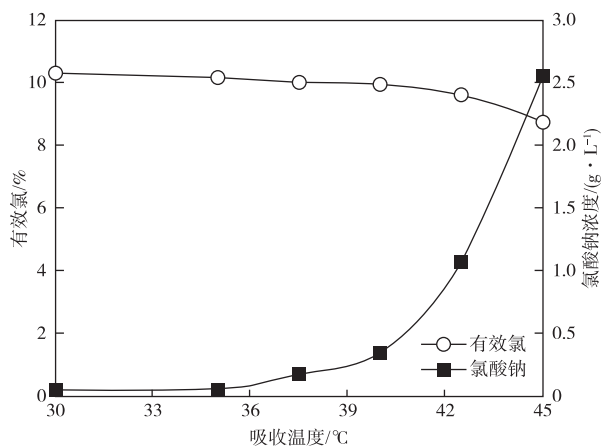


图1 吸收温度对氯气吸收的影响

Fig. 1 Effect of absorption temperature on chlorine absorption

1.3.3 吸收后液碱的浓度控制

次氯酸钠在余碱 1%左右的氢氧化钠溶液中相对稳定存在,体系中有有效氯的变化也相对较小,有利于长期储存,氯气吸收后液余碱含量高低是保证次氯酸钠品质好坏的关键因素之一。但氯气吸收过程是从高碱浓度到低碱浓度的过程,此过程在线 pH 计由于长期浸泡在高浓度的液碱及氯气氧化氛围中,时常会发生测定失真现象,生产过程只能靠取样分析测定才能校准,需要改善;由于氯气吸收过程中碱浓度同氧化还原电位(ORP)、电导率是有规律变化的^[9-10],考察吸收过程的液碱浓度与电导率、ORP 的对应关系,有利于指导生产实践中控制氯气吸收终点余碱含量,防止过度吸收,保证次氯酸钠有效氯含量,从而保证产品品质。

试验条件:进气速率 5 L/min、吸收后期 1 L/min、进气与水混合温度 65℃;氢氧化钠浓度 160 g/L、溶液量 40 L、吸收温度 35℃、负压控制-100~-150 Pa(由吸收泵变频控制),吸收过程间断取样测定溶液 ORP、电导率、余碱含量。试验结果见图 2、图 3。

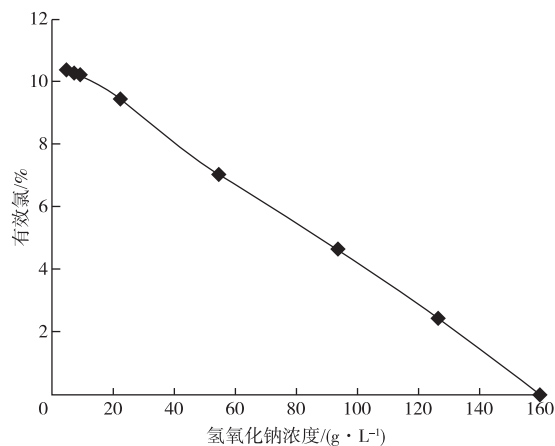


图2 余碱浓度与溶液中有效氯的关系曲线

Fig. 2 Curve of residual alkaline concentration vs available chlorine in solution

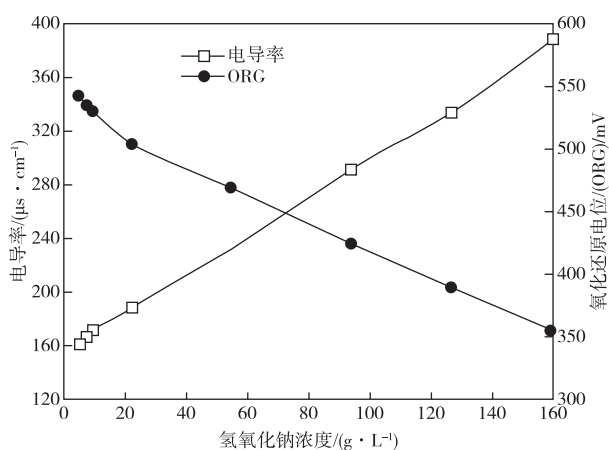


图3 余碱浓度变化对氧化还原电位和电导率的影响

Fig. 3 Effect of residual alkaline concentration on ORP and conductivity

对比图2与图3可以看出,随着吸收溶液中碱含量的降低,吸收液中有效氯和ORP升高;电导率随吸收溶液中碱含量的降低而降低。当溶液游离碱浓度为1%(约12 g/L)时,溶液有效氯为10%,电导率约170 $\mu\text{s}/\text{cm}$, ORP约530 mV,说明可以通过ORP和电导率两个参数判断吸收后液的碱浓度,从而判断氯气吸收终点。

2 生产设备的改造与工艺优化

2.1 氯气吸收喷射器材质的优化

由于氯气为腐蚀性极强的有毒气体,必须保证整个系统处于负压状态,避免氯气的泄漏。原系统采用聚丙烯材质的单级喷射器,其使用寿命只有2~6个月,使用后期导致系统负压控制不稳,吸收效率逐渐降低,出现氯气泄漏等问题。通过实践比较,将文丘里喷射器的聚丙烯材质优化为钢衬四氟材质,并将原来单台一级吸收,改为单台三级吸收,增加吸收效率。优化改造完成后,系统运行平稳,设备使用寿命明显提高,基本没有出现氯气泄漏的问题,生产操作环境明显改善。

2.2 配套氯气吸收自动化

原氯气吸收系统的配碱、吸收过程、终点控制只是通过取样分析,手动进行控制操作,经常出现吸收温度偏高、次氯酸钠产品碱度高、吸收过氯、pH计失真等问题。如果只通过加强管理,现场人员定期取样分析,加大分析频率的方式防止此问题的发生,不但增加了工作强度,同时结果滞后,无法达到精准控制,所以增设自动化控制系统。

在自控过程中,增加了氯气吸收温度自动控制,增加在线温度检测与循环水流量控制,同时采用大流量循环冷却水泵,并用变频控制冷却水量,使吸收反应过程的温度稳定在30~35℃。

增加了氯气吸收过程在线实时监控系统,根据工艺试验得到的氯气吸收后液余碱浓度与溶液的ORP、电导率的变化规律,在pH监测的基础上,增加了电位计、电导率的监测。经过一段时间的控制摸索,吸收终点采用达到pH 10~12、ORP高于530 mV、电导率低于170 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 中的其中两个检测值来判断,然后取样分析检测确定最终结果,大大减少人工的劳动强度,提高了次氯酸钠的品质,增强了控制手段,杜绝了由于氯气过度吸收产生废品次氯酸钠的发生。

2.3 优化改造后的效果

2017年对密闭电解槽氯化钴电积中的氯气吸收系统优化改造后,工艺全部采用在线控制,三年来几乎没有出现系统负压控制不稳、系统氯气泄漏及排放不达标现象。增加吸收温度在线控制以及吸收过程的在线监测,得到次氯酸钠副产品质量大大提高,产品稳定控制在有效氯12%~14%,游离碱含量0.6%~1%,次氯酸钠的品质均优于GB 19106—2013, B类Ⅱ级标准。同时氯气吸收在线控制系统提升了氯气吸收装置的自身风险防控能力,保证了生产安全的稳定,大大降低了后续喷淋吸收碱的消耗。优化前后氯气吸收制备副产品次氯酸钠的主要技术指标见表2。从表2可以看出,氯气吸收系统优化改造后产出的次氯酸钠产品质量得到提升,液碱吨钴消耗降低了260 kg,尾气排放氯气含量达标。液碱消耗降低的主要原因是控制降低氯气吸收反应温度,吸收终点精确控制,产品中余碱含量降低。同时一段氯气吸收效率提高,尾气喷淋吸收过程液碱消耗略有降低也是其中一个原因。

表2 改造前后主要技术指标对比

Table 2 Comparison of main technical indexes before and after transformation

指标	改造前	改造后
吸收温度/℃	35~45	30~35
产品有效氯/%	10~12	12~14
产品碱浓度/%	1.0~2.0	0.6~1.0
吨钴平均液碱消耗(32%)/kg	6 160	5 900
废气排放浓度/(mg · m ⁻³)	0.8	0.5

3 结论

1)采用氢氧化钠吸收密闭电解槽氯化钴电积产

生的湿氯气制备次氯酸钠的工艺条件为:钴电解产生的湿氯气可直接吸收,吸收温度 30~35 ℃,吸收终点碱浓度 0.6%~1.0%。吸收终点可通过 pH 10~12、氧化还原电位(ORP)高于 530 mV、电导率低于 170 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 中的其中两个来判定。

2)文丘里喷射器材质采用钢衬四氟代替聚丙烯,使用寿命大大提高,稳定了电解吸收系统的负压要求。增加了吸收系统温度自动控制,吸收终点 pH、ORP、电导率联合监控系统,有效保证了次氯酸钠的产品品质。

3)生产优化前后的运行实践表明,优化改进的氯气吸收系统生产稳定性提高,操作环境友好,保证了生产的稳定安全;次氯酸钠有效氯稳定在 12%~14%,吨钴液碱(32%)消耗降低约 260 kg,有效降低了电钴生产成本,提高了企业的经济效益和市场竞争能力。

参考文献

- [1] 乐颂光,夏忠让,余邦林. 钴冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1987:140-141.
LE S G, XIA Z R, YU B L. Cobalt Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 140-141.
- [2] 武彦斌,王三反,周键,等. 治理钴电积中氯气污染的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(9): 8-12;
WU Y B, WANG S F, ZHOU J, et al. Research progress to treat chlorine pollution in cobalt electrowinning [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(9): 8-12.
- [3] 李万羽. 电钴车间氯气收集及吸收装置改造[J]. 新疆有色金属, 2007(2): 39-41
LI W Y. Modification of chlorine gas collection and recovery in cobalt electrowinning plant [J]. Xinjiang Youse Jinshu, 2007(2): 39-41.
- [4] 丁刚. 电解钴氯气回收系统的改造实践[J]. 有色冶炼, 2003(1): 18-20.
DING G. Modification practice of chlorine gas recovery system in cobalt electrowinning [J]. Nonferrous Metallurgy, 2003(1): 18-20.
- [5] 王振文,张爱青,江培海,等. 密闭电解槽在钴电积上的产业化应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(5): 10-12.
WANG Z W, ZHANG A Q, JIANG P H, et al. Industrialization of closed electrolytic cell on cobalt electrowinning [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(5): 10-12.
- [6] 王振文,江培海,尹飞,等. 采用密闭电解槽电积氯化钴生产电钴工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(4): 8-11.
WANG Z W, JIANG P H, YIN F, et al. Study on cobalt preparation with cobalt chloride electrowinning process in closed electrolytic cells [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(4): 8-11.
- [7] 李靖. 工业次氯酸钠溶液中氯酸钠含量的测定[J]. 氯碱工业, 2014, 50(12): 38-40.
LI J. Determination of sodium chlorate content in industrial sodium hypochlorite solution [J]. Chlor-Alkali Industry, 2014, 50(12): 38-40.
- [8] 孙电宾. 废氯气处理系统工艺改造[J]. 氯碱工业, 2016, 52(4): 16-18
SUI D B. Process modification of waste chlorine gas treatment system [J]. Chlor-Alkali Industry, 2016, 52(4): 16-18.
- [9] 王志民. 次氯酸钠生产装置运行总结[J]. 中国氯碱, 2020(5): 18-21
WANG Z M. Summary of operation of sodium hypochlorite production plant [J]. China Chlor-Alkali, 2020(5): 18-21.
- [10] 侯凤银. 次氯酸钠生产装置改造[J]. 氯碱工业, 2017, 53(6): 21-24
HOU F Y. Modification of sodium hypochlorite production plant [J]. Chlor-Alkali Industry, 2017, 53(6): 21-24.