

联碱生产母液循环的计算与讨论

曾之平

(化工系)

提 要

本文根据水——盐相图理论,重点阐述了联碱生产过程母液符合理想循环的基本条件及其数学表达式。并且通过电子计算机计算,用这种理论来检验实际生产过程是否符合或接近于理想循环的问题,从而归纳出要使生产过程趋于理想化所应该采取的相应措施,以使生产过程稳定,达到人们予想的结果。

本文从理论着手,对于研究联碱生产过程,寻找最佳的工艺条件,用理论指导生产,使生产过程趋于最佳化方面提供了依据。

联合制碱法是纯碱生产的重要方法之一。由于它特殊的工艺过程所决定,所以实际生产中,在氨耗、盐耗及水平衡等方面,往往是生产厂所密切注意的,亦即希望母液的循环应尽量接近于理想循环。究竟什么是母液的理想循环过程?其理想循环实现的可能和限度又怎样?本文试图以现场数据为例,通过电子计算机计算与讨论,找出实际生产和理论的差距,从而调整工艺条件,使母液符合或接近于理想循环。

本文讨论我国一般采用的一次碳化、两次吸氨、一次加盐的典型循环过程。

一、母液理想闭合循环的确定^{[1], [2]}

实际生产中的联碱循环母液,虽然在各阶段其碳化度不同,但均可以 HCO_3^- 和 OH^- 离

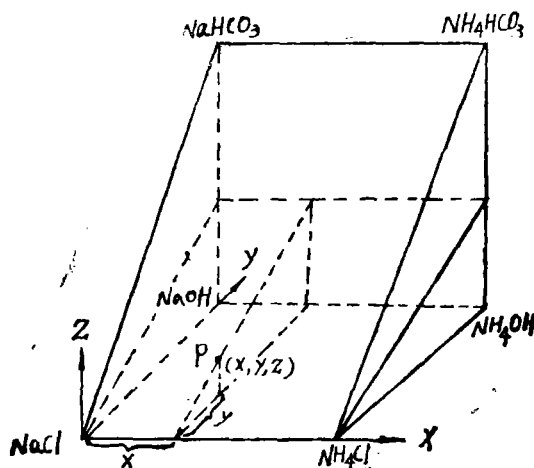


图1. 五个独立组分的棱柱体空间图

子的不同比量来表示。因此, 将其视为 Na^+ 、 NH_4^+ // HCO_3^- 、 Cl^- 、 OH^- 和 H_2O 系统, 即视为五元体系较为合适。

对此五元体系, 由相律可知有四个自由度, 在一定的碳化条件下, 可定义出四个变量 X 、 Y 、 Z 、 W 来表示各离子之间的相对关系 (图1), 其关系式为:

$$X = \text{NH}_4^+ / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-)$$

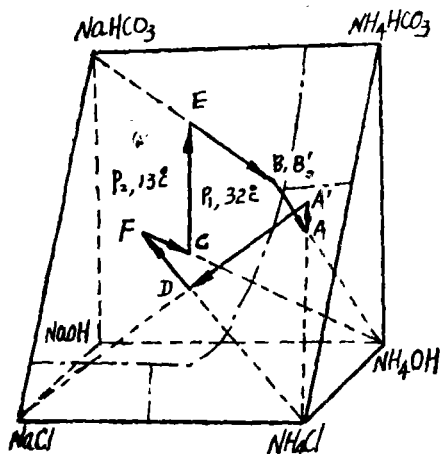
$$Y = (\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-) / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-)$$

$$Z = \text{HCO}_3^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-)$$

$$W = \text{H}_2\text{O} / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-)$$

对于图中任意一点 p 的位置, 可由 X 、 Y 、 Z 来决定, 但图中没有表示出 W , 它可由计算得出。

当要描述联碱母液的循环过程时, 上述体系可表示为图2, 图中:



- $B \rightarrow B'$ 取出液加水得母液 I (同一个点、未动);
 $B' \rightarrow A$ 母液 I 吸氨成氨母液 I;
 $A \rightarrow A'$ 氨母液 I 冷析出 NH_4Cl 得半母液 I;
 $A' \rightarrow D$ 半母液 I 加盐成系统点 D;
 $D \rightarrow F$ 系统析出 NH_4Cl , 分出母液 I;
 $F \rightarrow C$ 母液 I 吸氨成氨母液 I;
 $C \rightarrow E$ 氨母液 I 碳化成系统点 E, (该线垂直);
 $E \rightarrow B$ 系统析出重碱, 分出取出液 B。

图2. 五组分棱柱体联碱循环过程图

将图2向 $X-Y$ 面和 $X-Z$ 面投影可分别得图3、图4。

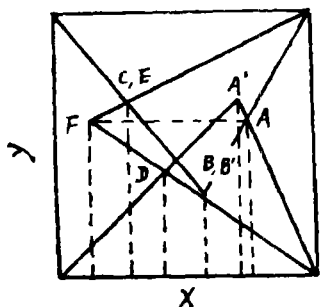


图3. $X-Y$ 面投影图

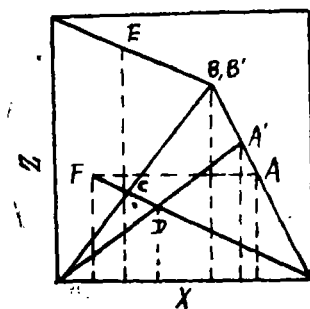


图4. $X-Z$ 面投影图

循环过程中的母液在B、C、F三点(即母液I、氨母液I和母液II)之间的关系,由相似三角形原理可得:

$$\frac{X_B}{1-Y_B} = \frac{X_C}{1-Y_C} \quad (1)$$

$$\frac{1-Y_F}{1-X_F} = \frac{1-Y_C}{1-X_C} \quad (2)$$

$$\frac{X_B}{Z_B} = \frac{X_C}{Z_C} \quad (3)$$

$$\frac{1-X_C}{Z_C} = \frac{1-X_F}{Z_F} \quad (4)$$

由此可见,为了实现母液的闭合理想循环,就必须使母液各离子之间的浓度关系符合于上述关系式,当偏离理想循环时,可以调整工艺条件,使之尽量在理想循环状态下进行生产。

二、实际循环过程的计算与分析

在实际生产中,由于操作工况及管理水平等诸因素的影响,使得母液的循环过程往往偏离理想循环。表1给出了某些生产厂实际循环母液的有关离子浓度。

表1 联碱循环母液成分举例 单位:克当量/升

项 目	母液I(MI) (B)				氨母液 II(A II) (C)				母液 II(M II)				备 注		
	[NH ₄ ⁺]	[Na ⁺]	[OH ⁻]	[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[NH ₄ ⁺]	[Na ⁺]	[OH ⁻]	[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[Na ⁺]	[OH ⁻]		[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]
厂名															C厂个别数据为推算值
A厂	5.90	1.50	0.35	4.74	1.18	6.03	3.71	2.56	4.95	1.13	4.48	3.94	0.87	5.22	1.16
B厂	5.74	1.505	0.57	5.615	1.06	5.845	3.37	2.605	5.57	1.04	4.63	3.545	1.365	.76	1.05
C厂	5.40	1.53	0.39	5.55	0.99	5.65	3.43	2.60	5.48	1.04	4.40	3.57	0.91	5.70	1.07
D厂	5.70	1.40	0.45	5.55	1.10	5.70	3.40	2.75	5.40	1.00	4.38	3.52	1.24	5.66	1.06

笔者以表1数据,由等式(1)~(4),按如下的计算框图(图5)编写程序,在计算机上计算出各厂母液循环偏离理想循环的程度。

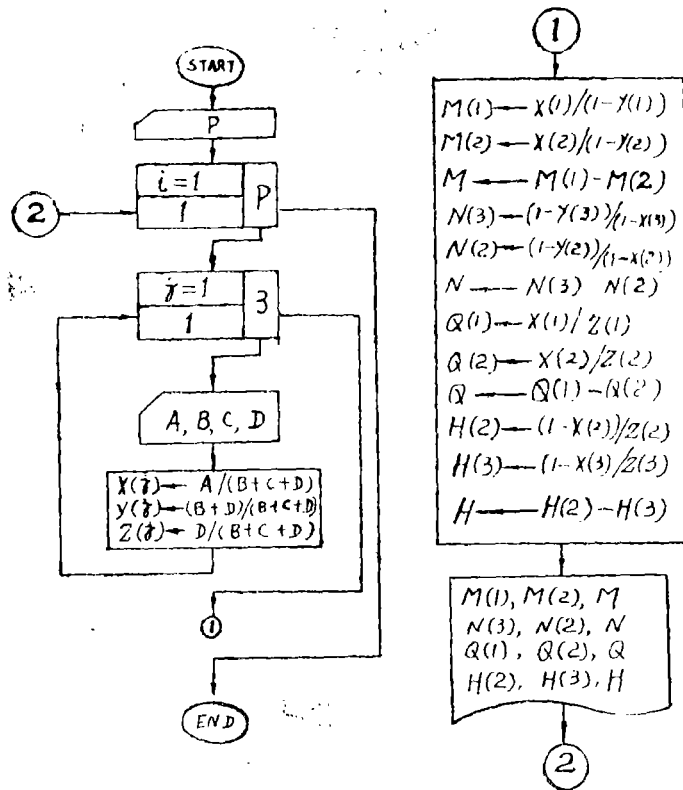


图5. 循环母液计算框图

现将其中几个厂的生产数据之计算结果列于表2。

表2 循环母液计算结果汇总表

数值 厂名	项目	A_1 (等式左边)	A_2 (等式右边)	偏差 $\Delta = A_1 - A_2$	备 注
A 厂		1.2447	1.2182	0.0265	等式(1) 等式(2) 等式(3), 等式(3)偏差较大 等式(4)
		1.8845	1.8966	-0.0121	
		5.0000	5.3363	-0.3363	
		2.3079	2.3879	-0.0782	
B 厂		1.0223	1.0494	-0.2071	同 上, 等式(3) 偏差较大
		1.6248	1.6528	-0.2080	
		5.4151	5.6202	-0.2051	
		3.2404	3.3762	-0.1358	
C 厂		0.9730	1.0310	-0.0580	同 上, 等式(4) 偏差较大
		1.7375	1.5793	0.1585	
		5.4548	5.4327	0.0218	
		3.3365	3.0654	0.2711	
D 厂		1.0270	1.0556	-0.0286	同 上, 等式(3) 偏差较大
		1.6080	1.5652	0.0428	
		5.1818	5.7000	-0.5182	
		3.4500	3.5200	-0.0700	

对于由计算结果分析母液的循环问题, 首先可由上述等式(1)~(4)的数学意义以及生产中的实际允许情况等方面, 作定性说明如下。当等式(1)和(3)不成立时, 可以

使母液Ⅰ中 HCO_3^- 离子浓度降低或 NH_4^+ 离子浓度增加,其实质是要加强碳化操作;也可使氨母液Ⅱ中 NH_4^+ 离子浓度降低或 HCO_3^- 离子浓度降低,实质上是要加强析出氯化铵和母液Ⅰ的吸氨操作,以达到目的。当等式(2)和(4)不成立时,可以使母液Ⅱ中的 Cl^- 离子浓度降低或 NH_4^+ 离子浓度降低,实质上是要加强析出氯化铵操作;也可以使氨母液Ⅱ中的 HCO_3^- 离子浓度降低或 NH_4^+ 离子浓度降低,实质上也是要加强析出氯化铵的操作和母液Ⅰ的吸氨操作。由此可知,等式(1)和(3)主要描述了碳化过程中的工艺条件的影响,而等式(2)和(4)主要描述了析出氯化铵过程中的工艺条件的影响,诸等式相互联系又各具有一定的独立性。

其次由表2可知,有关的计算结果呈现出一定的规律性,也就体现了生产中存在的共同性问题。对于A、B、D三厂,等式(3)偏差较大,因此主要在碳化操作方面,应加强工艺条件的控制,以追求较高的碳化度;同时还要加强母液Ⅱ的吸氨操作。对于C厂,除应在碳化操作把关以外,还应在析铵过程中,严格工艺条件,以降低母液Ⅱ中的 NH_4^+ 离子浓度。

以上对(3)式偏差之所以较大,并应如何进行控制的问题加以讨论,除此之外,生产单位出于市场和经济效益的考虑。必然存在重视多产重碱的思想因素,使氯化铵生产目前显然次于重碱。为了多产重碱,生产者将不顾理论分析而企图加长图2中的CE距离,由表2可见所示各厂多半是 X_b 较小而 X_c 较大,这样会拉长C与E的距离而多产重碱,(图2中FC不是与EB平行,都向右下角方向收缩)这一问题也值得重视。

综上所述,由生产数据通过计算,结合具体情况,调整工艺条件,使等式(1)~(4)趋于成立,可以实现或接近于理想循环,对于指导生产具有积极的意义。

三、实现理想闭合循环的可能与限度

从理论上讲,若循环母液中有关离子的浓度符合等式(1)~(4)时的循环就是理想闭合循环。它尽管在实际生产中,由于各种因素的影响而无法达到,但对于工艺过程的研究,寻找最佳的工艺条件,使之尽量接近理想闭合循环,达到稳产高产却是十分重要的。

对于一个实际循环过程来讲,由于各个工序相互联系又各具有独立性,因此在考虑使过程理想化时,应该注意到总个循环过程的稳定,同时还要考虑到成本的降低,产品的数量和质量等的提高等。调整工艺条件,加强管理与操作,固然使循环过程更加符合理想闭合循环,但仍具有一定的限度。例如对I过程来讲,在条件具备时,力求使碳化度 R 接近于理想碳化度 $R_{理}$,若以 $H = R/R_{理} = R/200$ 表示“接近率,”当它越接近于1时,则其近于理想的程度越高⁽³⁾。实际生产中,经常是 $R < R_{理}$ 。因此,不论怎样调整工艺条件,其 H 值只能是接近于1而不能等于1。这也就是用相图指导生产的局限性,说明实际生产与理论指导的差距。

对于Ⅱ过程来说,欲使母液成分符合理想循环,其各有关离子的浓度就需符合于等式(2),这就要求降低母液Ⅱ中的 NH_4^+ 和 Cl^- 离子浓度,亦即要尽量沉淀出 NH_4Cl 结晶。采用降温冷析的方法使 NH_4Cl 结晶时,随着温度的降低, NH_4Cl 的结晶也越多;根据“同离子效应”析出 NH_4Cl 时,加入 NaCl 越多,则析出 NH_4Cl 结晶也越多。因此降温加盐均对析出氯化铵有利,但降温也受其它条件的限制,还要考虑到能耗等各个方面;同时可能出现因过多的 NaCl 以致混于产品 NH_4Cl 的问题。这些因素对提高产品质量,提高经济效益等方

面均有一定的影响。因此,不能无限制地降低母液Ⅰ中的 NH_4^+ 和 Cl^- 离子浓度,这也就是等式(2)对于实际循环过程不能完全符合的缘故。

四、 结 论

1、对于一个生产中的母液循环过程,通过计算可以用等式(1)一(4)来检验其符合理想闭合循环的程度,因而在寻找最佳的工艺条件,稳定生产、取得较大的经济效益方面具有一定的指导意义。

2、实际生产中的母液循环过程往往偏离理想闭合循环过程,通过调整工艺条件,改善操作,可以减少实际与理论的差距,但毕竟只能是接近而不可能完全符合理想闭合循环。

3、在寻求母液循环过程理想化时,要根据具体情况综合考虑,不可一味追求趋于理想化,以免牵动总个系统平衡得不到应有的经济效果。

参 考 文 献

- (1) 侯德榜:《制碱工学》(下册),化学工业出版社,1960
- (2) 陈五平:《无机化工工艺学》(四),化学工业出版社,1980
- (3) 华克刚:制碱工业简讯 5—6, 1, 1974