

降低纯碱铁分的实践方法

袁 江

(连云港碱厂, 江苏 连云港 222042)

摘要:传统降低纯碱铁分的方法是通过添加硫化钠和氯化镁,但此方法对纯碱生产会造成以下的负面影响:堵塞炉气系统、出现灰碱、影响重灰生产。根据生产实践,提出降低纯碱铁分新的方法:使用非金属及耐腐蚀金属材料、提高中和水浓度、合理的清洗制碱周期和稳定生产工况,通过减少硫化钠用量,达到延长煅烧炉运行周期,降低生产成本的目的。

关键词:腐蚀;作用;影响;方法

中图分类号:TQ114.1

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2012)02-0066-04

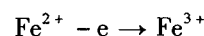
纯碱是基本的工业原料,分子式为 Na_2CO_3 ,其用途极广,主要应用于玻璃工业和化学工业。目前,生产纯碱的主要方法有4种:氨碱法、联碱法、天然碱加工及烧碱碳化法。连云港碱厂采用氨碱法,该法以食盐、石灰石为原料,以氨为媒介,经石灰石煅烧、盐水精制、吸氨、碳酸化、碳酸氢钠过滤、煅烧、母液蒸馏等工序制得纯碱。根据堆积密度的不同,可将纯碱分为轻质纯碱(俗称轻灰,堆积密度为 $0.45 \sim 0.80 \text{ t/m}^3$)和重质纯碱(俗称重灰,堆积密度为 $0.80 \sim 1.20 \text{ t/m}^3$)^[1]。

在氨碱法生产纯碱过程中,绝大部分设备都是采用铸铁和碳钢材料,这些铁制设备与水、空气、二氧化碳及氨盐水接触遭受腐蚀所形成的腐蚀产物(铁的氧化物等),在工艺控制不严、预防措施不力的情况下,由所接触的液体或固体介质带入产品所致,常常会使纯碱着色,成为“红碱”,影响了产品的外观和内在质量。

1 传统的降低铁分的方法

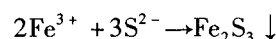
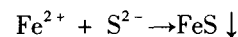
预防“红碱”的传统方法是向氨盐水中添加防腐剂:硫化钠和氯化镁。在氨碱法生产过程中,中间在制品氨盐水具有较强的腐蚀性。接触氨盐水的设备主要是吸氨和碳化工序。在吸氨工序中,由于存在微量钙、镁离子,在吸氨设备中产生结疤,同时因吸氨时气相中氧含量较少,所以通过吸氨工序带入的铁分较少。

影响纯碱铁分的主要环节是碳化工序。进入碳化塔中的炉气和窑气均含有一定的氧气,加速了氨盐水对碳化塔的腐蚀。其主要反应^[2]如下:



氨盐水中少量的二价铁离子被碳化塔中氧气氧化为三价铁离子,三价铁离子与碳化塔体上的单质铁反应,变成二价铁离子,二价铁离子又被氧气氧化,就这样形成了铁腐蚀的连锁反应,使腐蚀越来越严重,从而产生“红碱”。

目前,向氨盐水中添加硫化钠和氯化镁仍然是多数纯碱厂预防色碱、控制铁分的主要方法之一。在正常生产时,连续地、均匀地向氨盐水中加入适量的硫化钠溶液,保持氨盐水中含有一定浓度的硫分,其目的是:(1)用以补充设备表面由于原有的保护膜的破坏和脱落需要重新“挂膜”所需之 S^{2-} ; (2)使 S^{2-} 与吸氨过程中溶于氨盐水中的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 作用生成二价或三价铁的硫化物沉淀,以便在澄清桶中尽量地清除。从而保证氨盐水中的铁分浓度不高于规定的指标。其主要反应^[2]如下:



由于在铁制设备和管道的表面形成硫化亚铁的坚固薄膜,它具有保护层的作用,能耐氨盐水对设备的腐蚀,所以对制成的重碱以至纯碱,不致含

有铁锈,保证了纯碱的白度和质量。

在氨盐水中添加氯化镁是另一种防腐工艺。六十年代初期,为解决当时色碱问题,在保持氨盐水中适量硫分的同时,在氨盐水中添加微量的 MgCl_2 ,从而弥补单纯加硫分的不足,抑制和减轻碳化塔生产过程中的腐蚀。这是因为氨盐水中加入 MgCl_2 后,可在碳化塔内壁和菌帽上形成一层氯碳酸钠镁石 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) 保护层,它是难溶且坚硬的结疤,可防止出现“红碱”^[3]。这在当时收到了显著的效果,不仅有效地降低了纯碱铁分,而且大大降低了硫化钠的消耗量。

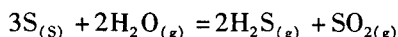
从以上分析可以看出,向氨盐水中添加硫化钠和氯化镁,在抑制腐蚀,预防色碱和控制铁分方面,发挥了重要作用。

2 加硫镁的负面影响

近几年来,随着计算机在纯碱生产中的应用,各化工车间和生产工序在操作和控制上得到优化,煅烧炉气和石灰窑气的含氧量越来越低,蒸馏、吸收和碳化工序的操作越来越稳定,整个化工系统的波动越来越小,所以,纯碱铁分越来越容易控制。因此,如果不合理添加 Na_2S 和 MgCl_2 的话,不仅会造成防腐剂的浪费,而且还会对纯碱生产造成负面影响。

2.1 堵塞炉气系统

当氨盐水中的硫分 (S^{2-}) 长期过多时,部分硫化物在制碱塔中上部的高温段与随 CO_2 气带入的 O_2 反应而析出单质硫,这种胶泥状的硫磺与其它脏物混在一起,悬浮于塔顶碳化液中。当塔内气、液大波动时,部分随尾气带出塔顶,大部分随出碱液进入成品,形成一种带灰黄色的碱。而重碱在煅烧过程中,其中的一部分又与水汽发生作用,进行如下反应:



反应生成的 H_2S 和 SO_2 进入炉气系统,部分 H_2S 又被漏入的空气重新氧化为硫磺,导致母液洗涤塔的除沫器和炉气冷凝器设备(我厂采用螺旋板换热器)逐渐被堵。过去在高负荷生产条件下,且在 Na_2S 添加量偏多时,随着螺旋板换热器运行时间的延长,堵塞不断加重,炉气系统的阻力逐渐加大,炉头正压严重,不仅造成现场环境恶化,而且大大降低煅烧炉的生产能力,严重影响了生产,最后被迫停炉清理;另外,由于母液洗涤塔的长期运行,它的丝网除沫器被胶泥状的硫磺堵

塞到一定程度,也需要进行更换。

2.2 出现灰碱

根据制碱理论,在制碱塔内随着碳化过程的进行,碳化液中总铁量(即 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})不断增加,到结晶开始析出后,随着结晶的析出,总铁量就不断减少。在碳化过程中,总还原性硫(即为 $\text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ 之和)由于被氧化而减少,所以一般在最上面的水箱处就没有 S^{2-} 了。如果因为氨盐水中含 S^{2-} 过多,在制碱塔的水箱处,碳化液仍含有 S^{2-} 的话,那么由于冷却段的塔壁和菌帽均被 NaHCO_3 垢所覆盖, S^{2-} 就不会再消耗,因而就会出含 FeS 的“灰碱”^[1]。

2.3 影响重灰生产

在氨盐水中添加微量 MgCl_2 ,这是 20 世纪 60 年代初期开始采取的防腐措施,在当时起到了很好的效果。可如今,在生产工艺技术越来越成熟,操作控制越来越先进的情况下,纯碱铁分已经被控制在较低的范围,如果继续在氨盐水中添加 MgCl_2 的话,就显得无足轻重了,相反还会起反作用。生产实践表明,如果精盐水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 控制不好, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度之和超过 0.015 t 时,当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 通过氨盐水进入轻灰,在使用轻灰生产重灰过程中,常常造成一水碱结晶颗粒粗细不均,且结晶颗粒中出现碱球。这样不仅影响了重灰粒度,而且影响了重灰的正常生产。

3 降低纯碱铁分的新方法

随着纯碱工业技术的发展,传统主要依靠添加硫镁降低铁分的方法已经不能满足当今纯碱生产的需要,当前,降低纯碱铁分的主要方法是使用非金属及耐腐蚀金属材料、提高中和水浓度、合理的清洗制碱周期和稳定生产工况。

3.1 使用非金属及耐腐蚀金属材料

近年来,由于非金属材料具有良好的耐腐蚀、耐冲刷、隔热保温及防结疤性能,因此,它在纯碱生产中得到越来越广泛的运用。以往的铁制管道、阀门和小型储罐被当今的工程塑料和玻璃钢等非金属材料所取代^[4]。还有采用耐腐蚀的金属材料,作为吸氨和碳化过程中容易腐蚀的设备部件。比如以工业纯钛、含钼不锈钢等取代传统的铸铁,制作碳化冷却箱的水管、氨气冷凝器和氨盐水冷却器的板片、氨盐水泵等,取得了较好的效果。可以看出,由于非金属和耐腐蚀金属材料的广泛应用于纯碱工业,不仅减少了设备的滴漏损

失,延长了设备的工程寿命,而且从源头上杜绝了铁离子进入氨盐水中,因而纯碱铁分一定程度上得到有效降低。

3.2 保证清洗塔的进气量,提高中和水浓度

碳化塔作为清洗塔时有双重作用,一是溶碱洗疤,使塔恢复冷却效率和生产能力;二是将氨盐水进行预碳酸化,使碳化氨盐水(中和水)含有较高的 CO_2 ,这样就可以减少制碱塔的 CO_2 吸收负荷和热负荷,尽量使 NaHCO_3 析出点前移,延长结晶成长时间,从而增加制碱塔的生产能力和改善重碱的结晶质量。

如果中和水浓度偏低,就会造成制碱塔的中上部出现“过洗”现象,势必造成保护膜的破坏和脱落,引起纯碱铁分的升高。

所以对清洗塔操作,应当予以必要的重视,必须保证清洗塔足够的进气量,使预碳化氨盐水 CO_2 浓度应达到 $1.5 \sim 1.75 \text{ mol/L}$ 才能保证避免制碱塔的中上部出现“过洗”现象,从而降低纯碱铁分。

3.3 合理的清洗及制碱周期

为保证碳化塔正常作业,一般纯碱厂采用分组并联的作业方式,根据实际情况,每组编入 4 座塔或 5 座塔,其中 1 座清洗塔,3~4 座制碱塔,组内各塔依次轮流倒换。根据经验,将碱疤清洗干净需要 18 h 左右,为了便于管理,一般采用清洗 20 h 或 24 h。实际生产中,清洗时间及制碱周期的确定,要根据塔的实际生产能力或组合的塔数不同而有差异。一般地,塔的实际生产负荷越高,则清洗时间越长,反之,清洗时间越短。

3.4 稳定生产工况,减少 Na_2S 用量

正常生产过程中,降低和稳定铁分的主要方法是提高化工系统运行的稳定性,即提高和稳定炉气、窑气浓度,降低其含氧量,优化对蒸馏、吸氨和碳化工序的操作控制,防止碳化塔内温度、液面、压力等参数较大波动。经工艺查定,在生产平稳的情况下,纯碱铁分一般稳定在 $0.0010\% \sim 0.0013\%$ 的较低范围。

当然,如果化工系统工况波动较大或者其它原因造成纯碱铁分的升高,就要适当增加防腐剂的用量。比如,在实际生产中,常常会由于清洗塔的清洗气用量不足,使得中和水 CO_2 偏低,导致制碱塔的中上部出现“过洗”现象,造成保护膜的破坏和脱落,引起纯碱铁分的升高;又比如,在生产中,由于煅烧炉气系统或石灰窑气系统密封不严,造成空气漏入炉气或窑气中,引起炉气或窑气的含氧量偏高,当炉气或窑气经压缩进入碳化塔中,碳化塔内壁与氧气发生反应,生成铁的氧化物,导致纯碱铁分的升高;还有新的塔器、管道投入生产时,则液体内的铁含量就会增加。因此,为避免出现铁高碱,这时就必须增加硫化钠和氯化镁用量,增加量的多少要依据生产实际情况而定,当纯碱铁分降下后,再逐渐减少防腐剂用量。

生产实践表明,在化工系统运行稳定的情况下,当纯碱铁分稳定在较低范围时,减少防腐剂用量,不会影响纯碱铁分的控制。当氨盐水中的 S^{2-} 浓度由过去的 $0.00025 \sim 0.0005 \text{ mol/L}$ 下降到 0.00025 mol/L 左右,煅烧车间螺旋板换热器和波纹管换热器硫磺堵塞状况明显好转,运行周期由过去的 25 d 左右增加到现在的 90 d 以上。另外,由于减少了 Na_2S 用量,也降低了生产成本。经测算,过去 Na_2S 吨碱实物耗量为 0.188 kg,现在吨碱 Na_2S 实物耗量为 0.047 kg,吨碱 Na_2S 实物耗量减少 0.141 kg,按年产 115 万吨纯碱计算,1 年节约生产成本人民币 48.6 万元。

另外,我厂在实际生产中,为避免影响重灰的正常生产,当纯碱铁分控制在较低范围时,已不再添加氯化镁。

4 结 语

降低纯碱铁分,提高纯碱品质,是纯碱工业技术发展的必然趋势,过去使用的防腐手段及工艺控制方法随着纯碱生产技术的发展,也需要不断更新和改进。

参考文献:

- [1] 中国纯碱工业协会. 纯碱工学[M]. 北京:化学工业出版社,1990.
- [2] 陈学勤. 氨碱法纯碱工艺[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1989.
- [3] 温学桂. 影响纯碱铁分因素的分析与探讨[J]. 纯碱工业,2006(5):27-29.
- [4] 聂峰. 纯碱生产中的腐蚀性与材料的选择[J]. 纯碱工业,2006(5):10-13.

Practice Method of Reducing Soda Iron

YUAN Jiang

(Lianyungang Soda Plant, Lianyungang, Lianyungang Jiangsu 222042, China)

Abstract: The traditional method for reducing soda iron is to add sodium sulfate and magnesium chloride, but this method of soda ash production would cause the following negative effects: blocked furnace gas system, soda ash, effects of heavy ash production. According to the production practice, this paper put forward the new method to reduce soda iron: using non metal and corrosion resistance of metal materials, improving the neutralization of water concentration, reasonable cleaning alkali manufacturing cycle and stabilizing production conditions. By reducing the sodium sulfide dosage, prolonging the operation cycle of calcining furnace, the cost of production is reduced.

Keywords: Corrosion; role; affect; methods

(责任编辑:沈建新)

(上接第59页)

Tissue Distribution of the Superoxide Dismutase, Phosphatases and Complement Components in *Monopterus albus*

HUAN Zhi-li¹, MAO Pan¹, HE Lian-bo², HUANG Yun¹, HU Yi^{1,3}, DAI Zheng-yan¹

- (1. College of Animal Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan 410128, China;
2. College of Animal Science and Technology, Sichuan Agricultural University, Yaan Sichuan 625000, China;
3. Yiyang Yihua Aquatic Products Co. Ltd, Yiyang Hunan 413000, China)

Abstract: The *Monopterus albus* (average weight: 37.35 ± 0.89 g) were bred in the temperature of 28 ± 3 °C. The tissue distribution of immune-related enzymes including the superoxide dismutase (SOD), alkaline phosphatase (AKP), acid phosphatase (ACP), complement components C3 and C4 were examined with enzyme analytical method. The results showed that: The activity of SOD in different tissues was liver > kidney > spleen > mucus > Intestine > blood; the activity of ACP ranged as follows: spleen > kidney > liver > intestine > blood > mucus; the activity of AKP ranged as: kidney > liver > spleen > intestine > mucus > blood, the content of complement C3 was liver > kidney > spleen > intestine > blood > mucus, and complement C4 was liver > spleen > kidney > intestine > blood > mucus. Those results indicated that the activities of SOD, ACP, AKP and the content of complement components (C3, C4) in liver, kidney, spleen was higher than that of other tissues.

Keywords: *Monopterus albus*; SOD; AKP; ACP; complement components; tissue distribution

(责任编辑:沈建新)