

酸性条件下氯酸钠结晶浅析

谭 浪

广西博世科环境科技有限公司 广西 南宁 530000

摘要: 氯酸钠在碱性条件下低温真空结晶技术在我国的生产与应用已经历经三十多年的历程,其技术成熟,成效显著。然而,本文旨在提出一种新的解决方案,即在酸性条件下进行低温真空结晶,以解决当前碱性条件下氯酸钠结晶过程中存在的问题。这一新方法有望为我国氯酸钠产业的发展提供有力支持。

关键词: 氯酸钠;次氯酸钠;次氯酸;双氧水;酸性条件;碱性条件;低温真空结晶技术

引言

氯酸钠,作为一种白色晶体,与食盐外观相近,是我国基本无机盐化工产品之一。它不仅是生产其他氯酸盐、高氯酸盐、亚氯酸盐等产品的基础原料,且用途广泛。氯酸钠主要用于制造二氧化氯、亚氯酸盐、高氯酸盐和其他氯酸盐。

近年来,随着行业重组、老旧生产线淘汰、国家政策放宽,我国氯酸钠市场需求持续攀升。尤其在西北地区,大量的风电和太阳能发电项目建成投产,为氯酸钠生产企业提供了清洁、经济的电能,使得西北地区成为氯酸钠生产企业的理想基地。

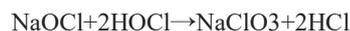
然而,当前氯酸钠在碱性条件下结晶过程中存在一些技术问题。为解决这些问题,本文提出在酸性条件下进行低温真空结晶的新方法,旨在为我国氯酸钠项目建设和生产运行提供有效解决方案。

1 碱性条件流程描述

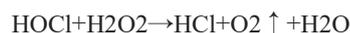
氯化钠电解生产氯酸钠是在通电条件下,氯化钠经过一系列反应后才生产氯酸钠,其中还伴随着各种副反应或者中间产物,其中很重要的副产物和中间产物就是次氯酸钠和次氯酸。这些中间产物在电解槽和氯酸钠反应器中在较高的温度和PH条件下进一步歧化反应生产氯酸钠。

电解液经过氯酸钠反应器和电解液缓冲槽充分停留

和反应后次氯酸钠和次氯酸含量已经大幅度降低,浓度为2~3g/l,此浓度下次氯酸钠和次氯酸对结晶工序的不锈钢设备具有极强的腐蚀性^[1]。为防止结晶工序的不锈钢设备收到腐蚀,需要将这部分此钠和次氯酸钠转化为氯酸钠,其反应是如下:



有上述化学式可知,促进次氯酸钠和次氯酸转化为氯酸钠的关键是溶液的PH,通过加入碱将反应生成的HCl中和,使得反应正向进行。在电解液进入次钠分解槽前加入碱调节电解液PH到7.2,使得次氯酸钠和次氯酸在次钠槽中发生热分解,电解液在次钠分解槽中约反应停留1个小时,约90%的次氯酸钠和次氯酸将分解掉,残余次氯酸钠和次氯酸将在缓冲槽中加入双氧水进行化学分解,其反应式如下:



次氯酸钠和次氯酸除净后的电解液将送至结晶喂料槽中储存,然后再泵送至结晶器中进行真空低温蒸发结晶,在送至结晶喂料槽前还需加入碱调节电解液PH值至8.2,一是为了中和反应生成的HCl,二是在碱性条件分解掉残余的双氧水,至此得到偏碱性的电解液送结晶工序蒸发结晶,称之为碱性条件下的氯酸钠结晶^[2]。

其基本的流程如下图1-1:



图1-1 碱性条件下结晶的基本流程

2 酸性条件流程描述

酸性条件下的氯酸钠结晶流程与上述碱性条件下结晶的流程基本相同,只是在次钠分解槽后取消双氧水和

碱的加入,电解液中仍然残留有0.2~0.4g/l次氯酸钠和次氯酸,以及热解反应生成的HCl,使得电解液的PH维持在6.6的一个偏酸性条件,在不除净极少量残余的次氯酸

钠和次氯酸直接送至结晶器进行真空低温蒸发结晶，称之为酸性条件下的氯酸钠结晶。

其基本流程如下图1-2:



图1-2 酸性条件下结晶的基本流程

由于酸性条件下电解液中仍残留有微少量的次氯酸钠和次氯酸仍会对后续结晶工序设备造成腐蚀，所以结晶器的材质需选用更耐次氯酸钠腐蚀的钛材质，结晶设备材质

的不同，是酸性条件与碱性条件结晶的最大不同点。

3 优缺点比较

两种条件下结晶的优缺点如下表1-1

表1-1

条件	优点	缺点
碱性条件	1.工艺技术运用成熟	1.工艺参数控制要求比较高，对操作和仪表的精度要求高
	2.后续结晶相关设备可用不锈钢材质，设备投资少	2.碱性条件下的氯酸钠产品更容易吸潮结块
		3.参数控制不好时会对后续结晶设备造成不可逆的损害
		4.残余双氧水对电解槽阳极涂层寿命有影响
酸性条件	1.工艺控制更简单，对参数的控制要求不如碱性条件高，能减少分析和控制仪表的使用	1.后续结晶相关设备材质要求使用钛材质，投资成本高
	2.能减少化学品的消耗，碱的投加量减少了，同时不加入双氧水	2.使用案例比较少
	3.不加入双氧水，可以减少双氧水相关设备、管路、电气、仪表等投资	
	4.产品吸潮结块的现象减少，更利于产品的自动包装技术的应用，如图1-3自动包装系统	
	5.与碱性条件相比能有效减少结晶器的水煮频次	
	6.产品颗粒相比碱性条件粒径更大和均匀，干燥特性好，不容易压床，有效较少清理频次，图1-4干燥器	
	7.钛材质设备使用寿命更长	

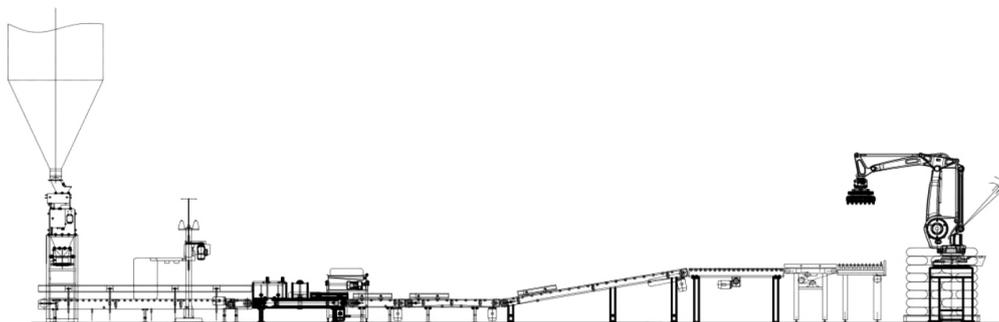


图1-3 包装系统外形图

4 原因分析

酸性条件工艺与碱性条件工艺相比，具有众多优势，如更高的生产效率、更好的环保性能以及更低的能耗等。然而，尽管酸性条件工艺具有如此多的优点，其在实际应用中的案例却相对较少。这主要是因为酸性条

件工艺所需的设备投资较大，尤其是钛材料的价格曾经与316L不锈钢价格相差近7-8倍。

钛材料因其优异的抗腐蚀性能，在酸性条件工艺中具有广泛的应用。然而，高昂的价格使得其在工业生产中的应用受到限制。近年来，随着我国经济的快速发

展,钛材料产能和产量得到了显著提升。这也使得钛材料与不锈钢的价格差异逐渐缩小,目前结晶器主要材料TA2和不锈钢316L的价格仅相差3-4倍。

以年产6万吨氯酸钠生成线 $\phi 4000\text{mm}$ 结晶器图1-5为例,我们可以进行近似计算。结晶器筒体直段用钢板厚度为16mm,改用钛板厚度为10mm,直筒段高度约为7.2m。假设不锈钢密度为 $7.85\text{g}/\text{cm}^3$,钛板密度为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$,则计算得出钢材重量约为11.35t,钛材重量约为4.07t。由此可近似得出,钛结晶器的重量约为不锈钢结

晶器的1/3。这表明,尽管钛材料的价格较高,但其密度比钢材小的特性,极大的减小了价格上的差距。

此外,由于钛设备的制造工艺要求较高,因此同等尺寸规格的结晶器在造价上仍然高于不锈钢。然而,这种价格差异已经不再是无法接受的。将其放大到整个生成线,我们可以发现,由于减少了双氧水的加入,双氧水供应系统的设备、电气、仪表和材料等成本得以降低。这部分的设备投资足以抵消结晶设备更改材质所带来的额外投入。

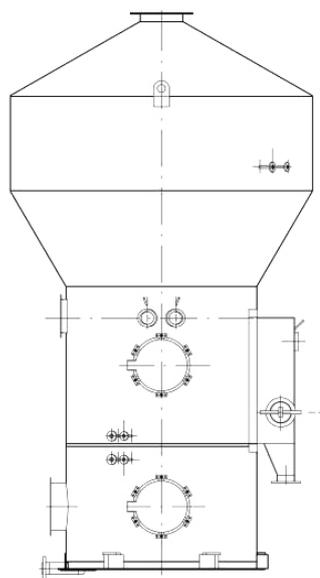


图1-4 干燥器

5 运行成本分析

在实际生产中,酸性条件下氯酸钠结晶技术的应用能够带来显著的经济效益。首先,由于酸性条件下结晶工艺的简化,降低了操作和维护成本。其次,酸性条件下结晶可以减少化学品的消耗,如碱和双氧水,进一步降低生产成本。此外,酸性条件下的氯酸钠产品吸潮结块现象减少,有利于提高产品质量和稳定性^[3]。

以年产6万吨氯酸钠生产线为例,假设采用酸性结晶技术后,每吨氯酸钠产品可以减少10kg双氧水消耗,每年可以节约600吨双氧水,相当于每年节约60万的原料成本。同时,由于设备投资成本较高,但设备使用寿命更长,综合考虑,酸性条件下结晶技术的总投资成本在较短时间内即可收回。此外,酸性条件下结晶技术还能够减少结晶器的水煮频次,降低设备维修率和能耗,进一步提高生产效率^[4]。

结束语

本文探讨了酸性条件下氯酸钠结晶技术,与碱性条件下的结晶技术相比,酸性条件下的结晶技术具有诸多

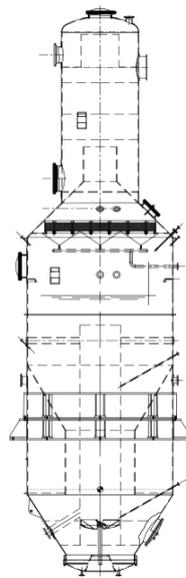


图1-5 结晶器

优点,如工艺控制更简单、减少化学品消耗、降低设备维修率和能耗等,能解决一些碱性条件下结晶存在的问题。虽然酸性条件下结晶技术需要采用钛材质的设备,但钛材料价格与不锈钢价格差异已大幅缩小,且钛设备使用寿命更长。通过案例分析,酸性条件下氯酸钠结晶技术能够带来显著的经济效益,如降低操作和维护成本、减少原料成本等。在材料成本下降后,酸性条件下氯酸钠结晶技术在项目总投资和生产运行上更具优势。

参考文献

- [1]方贤达.氯酸盐生成工艺[M].北京,化学工业出版社,1988,12.
- [2]葛艳丽,舒继胜,李欣.氯酸钠真空结晶工艺粒度控制[J].无机盐工业,2010,42(7):12-14.
- [3]氯酸钠生产技术.天津市,天津化工研究设计院,2004-01-01.
- [4]张罡,冯磊,冯黎民.真空结晶器溶液过饱和度方程研究[J].化工设计,2023,33(06):28-31