

离子膜烧碱生产工艺的优化分析

王庆天^{1*} 高利平²

1. 金川集团有限公司职工培训中心, 甘肃 737103

2. 甘肃金泥化工有限责任公司, 甘肃 737200

摘要: 离子交换膜烧碱生产工艺, 是国内乃至全世界最先进的技术。然而, 因为氯碱生产本身的高风险和离子膜碱生产工艺的高度自动化, 许多节点拥有较高的技术要求, 一旦出现错误, 就会导致非常严重的安全问题和大量的财产损失。本文首先介绍了离子膜烧碱的生产工艺, 简要介绍了传统离子膜烧碱法的主要缺点, 并详细介绍了离子膜烧碱生产工艺的优化, 并将两种优化方式与传统工艺对比, 施行了总体评价。

关键词: 离子膜法; 烧碱; 生产工艺; 优化分析

一、前言

华夏是世界上最大的烧碱生产国和消费国, 就烧碱生产工艺仍有很大的改进余地。我们一直追求的目标是不断改善的生产工艺流程, 科学地提升国内烧碱的生产水准。离子交换膜的生产工艺存在工艺复杂、原料浪费较多、安全隐患大等缺点。安全有效地解决这些问题, 是提升烧碱生产技术水准的有效途径。国内烧碱工业已经历了从最初的膜电解到后期吸附沉淀膜电解槽的复杂过程, 然后, 是在改革开放后离子膜烧碱生产的迅速发展。华夏烧碱总量居世界首位, 但生产工艺相对较落后。烧碱生产工艺的改进是烧碱提能降耗的方向。目前, 我们所使用的离子交换膜法生产烧碱存在原料浪费的问题。因为工艺复杂, 仍存有一定的不安全因素需要解决。

二、烧碱的用途

烧碱(学名: 氢氧化钠)是一种可溶性强碱, 是一种广泛应用于工业的化工产品。在冶金工业里, 矿石里的活性成分通常转化为可溶性钠盐, 以除掉不溶性杂质。所以, 通常需要添放纯碱, 有时添放烧碱^[1]。例如, 在铝冶炼过程里, 使用纯碱和苛性钠制备冰晶石并处置铝土矿。在钨冶炼过程里, 首先将精矿和纯碱焙烧成可溶性钨酸钠, 然后, 经过酸沉淀、脱水、还原等步骤制备钨粉。在化学工业里, 氢氧化钠用于生产金属钠。烧碱用于生产许多无机盐, 尤其是在制备一些钠盐时。烧碱或纯碱也用于染料、药物和有机中间体的合成。由此可见, 烧碱在工业生产中发挥着巨大作用。所以, 优良的烧碱生产工艺对于工业发展能够起到促进作用。经过长期的研究和实践, 已经证明离子膜烧碱法的优越性。离子膜法制烧碱的生产工艺, 是最先进的生产工艺。经过对离子膜烧碱生产工艺的描述和优化, 进一步阐述了新技术的优越性。但国内在运用这一方法施行烧碱生产时, 仍存在很多问题, 不仅浪费了大量资源, 也降低了工作效率。基于这种情况, 就要对其施行有效的优化。针对离子交换膜烧碱过程里存在的各种缺陷, 科学优化了系统设备, 提升了影响产率的组分, 保证了系统的稳定运行。另一方面, 从效率的角度, 减少维修时间和不必要的人力和材料消耗, 科学规划材料和产品的比例, 严格控制生产参数, 制定科学的管理制度, 减轻劳动强度。下图为离子膜烧碱。



图1 烧碱

* 通讯作者: 王庆天, 1984年10月, 男, 汉, 甘肃金昌人, 金川集团有限公司职工培训中心, 化工工程师, 硕士。主要研究方向: 氯碱工业及其产业链产品生产加工。

三、离子膜烧碱生产工艺的过程

(一) 配水

在电解过程里，需要除掉盐水中的过量硫酸根。新输送的盐水由两部分构成：第一部分是由自动控制装置调节的盐水；第二部分是将上清液（沉淀后）储存在储罐中。将从其他工艺里回收的淡盐水调节到所使用的水和从盐泥中过滤的滤液，并以一定比例混合以形成化盐水^[2]。

(二) 化盐和盐水的精制

调节盐水溶液的温度，以逆流方式接触原盐水池底部，添入氢氧化钠溶液与逆流水中液体中的镁离子反应生成沉淀的氢氧化镁，分离出有机物，会逐渐分解成较小的分子。搅拌机加压的粗盐水进入预处置器，盐水中的小分子和悬浮物质作为沉淀和上浮泥除掉。凯膜分离后，反应罐中的剩余水为合格的一次精制盐水^[3]。螯合树脂是关键的盐水二次精制工序，将过滤后的盐水送到螯合树脂塔施行离子交换，除掉盐水中多余的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，然后，将合格的二次精制盐水送到电解工序施行电解处置^[4]。

(三) 电解

在二次精制盐水进入阳极室之后，在电流作用下将其分解，产生氯气和淡盐水，在汽水分离器中氯与淡盐水分离。氯气汇总至氯气处置总管，然后，进入氯气处置工序。淡盐水输入脱氯工序，脱氯分为物理脱氯和化学脱氯。在阴极室电解产生的氢气，被汇总输送到氢气处置装置施行处置。钠离子在电场作用下，从阳极室通过离子膜迁移至阴极室，与阴极室多余的氢氧根结合生成氢氧化钠。图2为离子膜烧碱电解槽。



图2 离子膜烧碱电解槽

(四) 淡盐水的脱氯

淡盐水必需在离开电解槽后脱氯，因为盐水中蕴含游离氯，氯对管道和设备拥有很强的腐蚀性，尤其可使二次盐水精制时的螯和树脂中毒失去螯和能力。为了减少浪费和损失，必需除掉盐水中的游离氯^[5]。在盐水中加入亚硫酸钠等还原性物质，以确保完全除去多余的游离氯。盐溶液的pH值需要在进入脱氯塔前施行调节，脱氯塔可脱除盐水中过多的游离氯，脱除的游离氯投送到氯气处置工序。在一次盐水工序，再次施行水的分配和化盐。

四、离子膜烧碱生产工艺具备的优越性

离子膜烧碱是20世纪80年代发展起来的一种新技术。与传统生产工艺对照，拥有以下优越性：

- (一) 工艺相对简单，因为离子膜烧碱电解液的浓度相对较高。所以，可以在不蒸发的情况下获得浓度大于30%的液体碱。
- (二) 生产过程里的能耗相对较低。因为不需要蒸发，所以，大大减少了能耗。此外，还减少了能耗和用水量，大大减少了总能耗。
- (三) 污染较低。用于生产离子交换膜烧碱的生产设备产生的废弃物可以循环使用，对环境的污染较低。
- (四) 离子交换膜烧碱生产工艺生产的液碱纯度较高，一般能满足纺织行业的需要。
- (五) 离子膜烧碱生产设备面积相对较小。

五、工艺施行优化的依据

与传统盐水净化工艺对照，离子膜烧碱工艺拥有很大的优越性。在传统工艺里，盐水中残留着大量的有机物、细菌和藻类。离子交换膜法制烧碱过程里游离氯得控制在一定范围内，粗盐水中的有机物等易用游离氯处置。游离氯对生产设备有腐蚀作用，设备投入使用前必需采取防腐措施，在生产过程里，应将游离氯控制在适当的范围内，以避

免进一步腐蚀^[6]。所以,科学控制淡盐水中游离氯的含量,不仅可以有效地杀灭细菌和藻类,而且可以获得满足生产要求的盐水。控制参数在科学的区间,不仅可以保证整体产业链稳定运行,而且可以节约材料和能源,减少污染物排放。在工业生产过程里,在淡盐水脱氯过程里经常使用多种添加剂,这是造成废水排放量大幅度增加的直接原因^[7]。这不仅浪费了大量的能源,而且增加了操作和维护的成本,增加了设备正常运行的不稳定因素。因为技术原因,华夏的生产工艺主要依靠引进国外技术。但盐水生产条件与生产工艺标准之间存在较大差距,严重影响了生产的稳定性。所以,迫切需要改进生产工艺。下图为离子膜法制烧碱的电解槽。



图3 离子膜烧碱的电解槽

六、离子膜烧碱生产工艺优化策略

(一) 淡盐水脱氯系统优化

淡盐水从离子膜电解槽流出,经过脱氯处置后返回的淡盐水可以保持相对稳定,也可以减少一次盐水工序的设备腐蚀,但要消耗纯水和人力。一方面,增加了生产设备的投资;另一方面,因为系统硫酸根含量的增加,延长了一次盐水工序工艺链。所以,需要做的是取消脱氯塔后面的亚硫酸钠处置设备。同时,需要进一步完善离子交换膜电解脱氯设备,调整相关工艺的操作流程,改变过程控制指标和自动控制系统。对参数施行控制,使盐水中保留一定量的游离氯,然后,将含一定量游离氯的盐水直接输送到一次盐水工序中。具体改造包括取消亚硫酸钠储罐、准备槽、自动控制阀和进出口管道^[8]。进出口管道包括相应的给排水管道,需要匹配相应的离子膜电脱氯系统管道。改进和进一步调整脱氯系统的操作流程和控制指标。脱氯塔取消相应的亚硫酸钠处置装置后,回收的淡盐水中剩余游离氯的含量必需保持在规定的范围内,多余的游离氯必需回收,以保证生产过程系统的正常稳定运行。值得注意的是,对于所述离子交换膜烧碱生产工艺的优化,如果系统中的关键参数需要自动控制和联锁,则整体过程指标范围必需能够保持系统的平稳运转。

(二) 一次盐水精制系统的优化

在一次盐水处置中,如果返回盐水中游离氯的含量在规定范围内,则可以取消粗盐水中次氯酸钠的处置设备,从而提升一次盐水的在线pH值。然后,对相应的过程设备施行优化和同步,调整相应的过程操作模式,改变自动控制系统的过程控制指标和控制参数。一次盐水精制系统的优化主要包括消除次氯酸钠配制罐、消除入口和出口管线、修改泵阀、在线监测设置、优化和优化计量装置。增加一次性盐水在线pH值,同时,优化相应的设备和管道。在一次盐水生产过程中,添加次氯酸钠的机械设备必需保证一次盐水生产系统的稳定安全运行。调整并科学设定盐水中游离氯的含量,以保持盐水中游离氯的含量。其目的是将其含量保持在固定范围内,以除去有机物、细菌和藻类^[9]。如果一次盐水的质量指标大幅波动,则二次盐水系统也会大幅波动,这也严重影响进入电解槽盐水的质量。

七、优化效果评价

改进后的离子膜烧碱工艺拥有明显的经济效益和社会效益,其中在节约资源,稳定系统,减少成本,保护环境等方面取得了长足的进步,从而提升了国内离子膜烧碱的生产工艺技术,使之达到一个新的水准,具体效果主要映现在以下几点:

(一) 经过一系列操作流程和相关设备转换,控制 $5\sim 50\text{ mgL}^{-1}$ 中的游离氯盐水满足离子交换膜电解和一次盐水处置之间的参数要求,既节省了原材料,人力和物力,又有益于提升烧碱生产系统的安全性和可靠性。

(二) 在粗盐水中不再添放 NaClO 处置装置,而是使用在线监测设备,可以有效除掉细菌,藻类和有机物,同时,满足相关质量控制指标。

(三) 与钡盐法对照,膜法除硝工艺能有效地将硫酸还原到 5 ppm 以下,尤其契合离子膜烧碱的工艺控制要求,尤其是零沥青电解槽保护了离子膜电解槽,大大延长了其使用寿命。

(四)脱硝产品芒硝经脱水干燥后可直接作为化工原料销售,不会造成二次污染,增加二次处置成本。由此可以得出,优化后的离子膜烧碱生产系统简化了工艺操作,减少了资源消耗,节约了人力物力,达到了低投资,高效率,环保的关键生产目标。

八、结论

盐溶液经过脱氯塔后,取消相应的亚硫酸钠处置设备,返回淡盐水中可检测到的游离氯,严格控制在一次盐水处置和离子膜电解的科学指标内,为生产系统提供良好的环境。在原盐水中消除了次氯酸钠的添入,对盐水检测装置施行了复位。科学除掉有机物可以使粗盐水的技术指标达到要求,进一步提升整体生产过程的稳定性。这项技术是在原有技术基础上的重大创新,拥有广阔的应用远景,极大地促进了氯碱工业的发展。从工业节约的原材料中可以看出良好的经济效益,对节能减排的贡献映现了良好的环境效益。稳定的产业结构提升了离子交换膜技术的水准,促进了工业的蓬勃发展。

参考文献:

- [1]耿庆鲁.40万t/a离子膜法烧碱整流装置的配置分析与优化运行[J].氯碱工业,2017,472(03):8-10.
- [2]韩雪松.离子膜烧碱工艺里氯气含水量测量的仪表选择[J].石油化工自动化,2017(6):63-65.
- [3]傅建军,付垒,万堃.离子膜法烧碱生产用1拖2整流变压器的运行与维护[J].氯碱工业,2019(6).
- [4]刘海.离子膜烧碱蒸发装置运行总结[J].华夏氯碱,2018(6).
- [5]李云俏.硫氰酸汞光度法测定离子膜烧碱中氯化钠含量的研究[J].生物化工,2017(6):46-48.
- [6]姜锦,辛丹,沙剑,何春文,刘陈.40万t/a离子膜烧碱(二期)项目整流机组技术方案[J].华夏氯碱,2017(2).
- [7]许琼武.烧碱蒸发系统碱性蒸汽冷凝水的循环利用[J].氯碱工业,2017,53(12):41-42.
- [8]李明.膜极距节能技术在烧碱装置的应用[J].氯碱工业,2019(3):11-13.
- [9]宗少杰,王学军.国产氯碱离子膜的安全性保障[J].氯碱工业,2019(1):11-13.