

两钠装置转化工段设计要点浅析

贾 洋

中海油石化工程有限公司

摘 要:硝酸钠和亚硝酸钠是两种用途十分广泛的无机盐产品,直接法生产两钠是我国硝盐生产企业普遍采用的方法,转化工段是其中至关重要的工段之一。本文总结了两钠装置转化工段的工艺流程、反应原理、设计及计算要点,提出对出装置流股进行热量回收以减少蒸汽消耗,降低企业运行成本。

关键词:硝盐 转化 亚钠母液 洗气循环塔 工艺

硝酸钠和亚硝酸钠是两种用途十分广泛的无机盐产品,其在轻化工、国防化工、医药、食品等领域都有较为广泛的用途^[1-3]。直接法生产两钠(硝酸钠和亚硝酸钠)是我国硝盐生产企业普遍采用的方法^[4]。该方法使用气氨与空气混合,该混合气进入氨氧化炉,在铂网上发生氨的氧化反应,生成氧化氮气体(NO_x),氧化氮气体与碳酸钠溶液反应生成中和液,之后经蒸发、结晶、分离、转化、中和等一系列过程制取硝酸钠和亚硝酸钠。

转化工序是制取硝酸钠产品中至关重要的工段之一,其能力和转化中和质量,直接关系到产品的产量、质量以及能耗。同时还影响到亚钠硝钠的产品比例、碱吸收的吸收率以及环境保护问题等。经过历年发展,连续化无搅拌空气转化工艺已成为直接法转化工艺的主流^[5-7]。该方法定量向转化塔注入配氧空气,提高了吸收效率,降低了能量消耗,产品质量较为稳定,减少了氮氧化物的排放。亦有企业采用氮氧化物工艺气代替空气进行转化反应,但需有合适的工艺气来源。

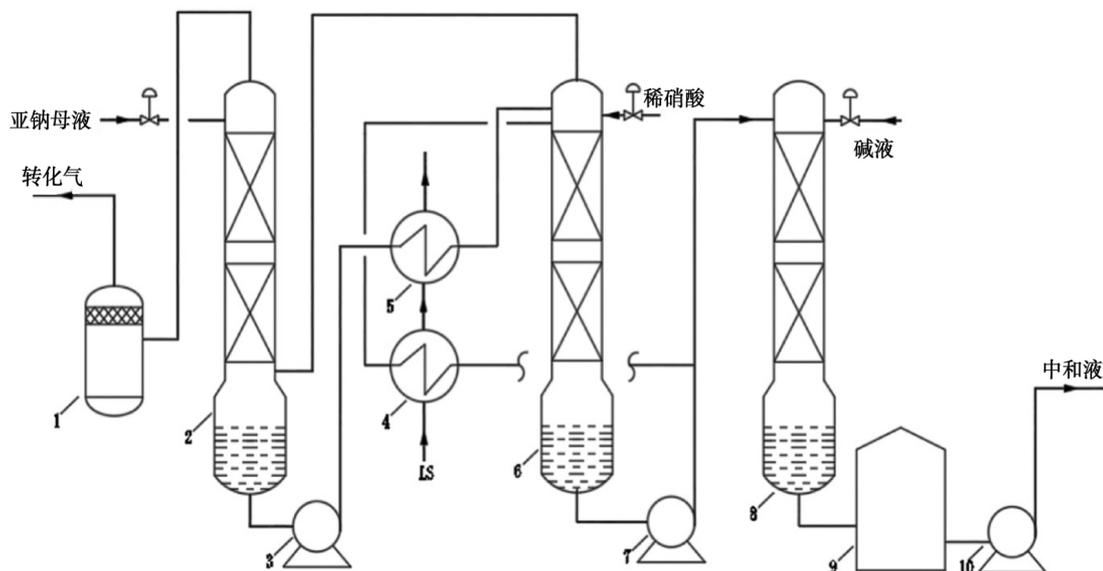
碱吸收工段的工艺计算已有较为详细的探讨^[8-9],而转化工段的工艺计算过程鲜有报道。本文以某厂 6.5 万 t/a 硝酸钠转化工段为例,对转化工段的设计、计算要点进行简要分析,以期供同行业参考。

1 工艺流程简述

来自蒸发结晶工段亚钠母液槽的亚钠母液由洗气循环塔塔顶进入,经塔顶液体分布器分

布后进入填料段并与来自转化塔顶的气体进行换热、预转化。在洗气循环塔内发生的主要反应方程式见(6)、(1)、(2),加和总反应为(7)。出洗气循环塔气体经转化气分液罐分离出夹带液体后送入碱吸收工段吸收塔。洗气循环塔塔釜液相由亚钠母液输送泵加压后经预热器预热进入转化塔塔顶,与 60%硝酸在转化塔内发生转化反应(3),亚钠母液中的亚硝酸钠转化为硝酸钠。亚硝酸钠转化反应为吸热反应,在转化塔塔中设置外循环加热器提供反应所需的热量。在转化塔塔釜处设置鼓风机,压缩空气送至转化塔塔釜液面下,并设置气体分布器。空气不仅可以搅拌塔釜液,还可将填料段内经转化反应生成的 NO 吹出转化塔,有利于 NaNO_2 与 HNO_3 的转化反应。转化塔内发生的主要反应见反应方程式(3)、(4)、(5)。亚钠母液与 60%硝酸溶液设置流量比例调节控制转化塔液酸度(25g/L)。

转化塔液与来自硝钠蒸发结晶工段的硝钠母液一同进入中和塔与碱吸收工段来的一次碱液进行中和。中和塔塔底设置在线检测 pH 计,根据 pH 值调节进入中和塔的一次碱液流量。中和后转化液自流进入中和槽并由转化液输送泵外送。中和槽出口设在线检测 pH 计。当中和塔底和中和槽底 pH 测量值位于 6.12 ~ 6.37 范围内时则转化液合格,若超出此范围,应进行人工干预,可直接向中和槽加入一次碱液,待 pH 值合格后再将中和液外送。中和塔塔顶生成的 CO_2 送碱吸收。流程简图见图 1。

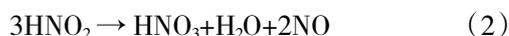


1- 气液分离器;2- 洗气循环塔;3- 输送泵;4- 外循环加热器;5- 亚钠母液预热器;6- 转化塔;
7- 转化塔输送泵;8- 中和塔;9- 中和槽;10- 中和液输送泵

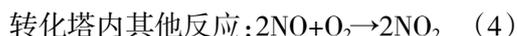
图 1 转化工艺流程图

2 反应原理

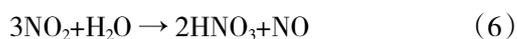
转化反应:



总反应方程式为:



洗气循环塔内主要反应:



中和反应:



3 关键参数计算

对 6.5 万 t/a 硝酸钠转化工段进行工艺物料平衡计算,6.5 万 t/a 硝酸钠装置亚钠母液典型组成见表 1。

表 1 亚钠母液典型组成

组成成分	质量分数/%	流量/(kg·h ⁻¹)
NaNO ₂	43.37	5 253.19
NaNO ₃	11.92	1 443.81
Na ₂ CO ₃	0.82	99.32
NaCl	0.67	81.15
H ₂ O	43.22	5 235.02

3.1 压缩空气用量

转化工艺的关键工艺控制条件之一为压缩空气补充量。补充压缩空气的作用是吹出转化反应生成的 NO,加速转化反应。考虑到对后续碱吸收工段的影响,应控制鼓入压缩空气的用量,使出转化塔转化气中 NO 与 NO₂ 物质的量比值在 1 : 1 左右。鼓入空气量也是整个转化工段物料衡算的基础,该值的确定至关重要。由于在洗气循环塔中预转化反应的亚硝酸钠非常有限,故在计算鼓入空气量时转化塔内亚硝酸钠的反应量近似为进入转化工段亚钠母液中亚硝酸钠的含量。根据亚钠母液组成和反应式(3)计算转化反应生成的 NO 约为 1 137 Nm³/h。确定补入空气量为 1 200 Nm³/h。

以该补入空气量为基准对转化塔进行物料衡算。由于已知组成仅为进洗气循环塔的液相组成,故以 NO₂ 的流量为基础进行各个物流的计算:根据反应式(4)计算转化塔出口气相组成中 NO₂ 流量为 504 Nm³/h;NO₂ 在洗气循环塔中转化率根据经验值取 30%,则在洗气循环塔内转化了的 NO₂ 气体量为 151.2 Nm³/h;根据反应式(7)和操作条件下水的饱和蒸气压计算出洗气循环塔亚钠母液组成;根据进转化塔液相组成计算转化塔内生成 NO 流量为 1387.66 kg/h(1 522.66Nm³/h);根据反应式(3)和操作条

件下水的饱和蒸气压计算出转化塔气相组成；计算出洗气循环塔气相组成。

3.2 硝酸用量

本项目使用 60%硝酸进行转化反应,转化液的酸度也是转化工艺的关键工艺控制条件。硝酸的用量对于转化反应为微过量,既可保证转化反应的充分进行,又可节省硝酸消耗,同

时预防酸度过大导致的转化塔腐蚀。本项目在工程设计时转化塔液的酸度按 25 g/L 进行取值。转化反应刚开始发生时反应比较剧烈,产生较多的氮氧化物,故开车时应控制硝酸加入速度,待运行平稳后再自动控制。对转化塔做物料衡算需添加 60%硝酸质量约为 5 586.8 kg/h,并计算转化塔液组成。

表 2 转化工段物料衡算结果

出洗气循环塔亚钠母液		出转化塔气相		出洗气循环塔气相		转化塔液	
组成	流量/(kg·h ⁻¹)	组成	流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	组成	流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	组成	流量/(kg·h ⁻¹)
NaNO ₂	4 787.44	N ₂	948	N ₂	948	HNO ₃	281.04
NaNO ₃	2 017.56	CO ₂	21.0	CO ₂	21.0	NaNO ₃	8 074.42
Na ₂ CO ₃	99.32	NO	532.1	NO	683.3	NaCl	81.15
NaCl	81.15	NO ₂	504.0	NO ₂	352.8	H ₂ O	7 414.11
H ₂ O	5 348.96	H ₂ O	798.4	H ₂ O	656.6		

3.3 加热蒸汽用量

转化工艺的另一关键工艺控制条件为转化反应的温度。由于该反应为吸热反应,反应速度随温度升高而加快,同时反应温度升高促进 NO 从液相中解析,有利于反应向正方向移动,但温度不宜过高,一旦超过硝酸的沸点,会

导致硝酸蒸发,从而使转化反应难以控制和进行,本项目使用 60%硝酸,转化塔温度控制在塔顶约 80℃,塔底约 90℃。对转化塔进行热量衡算确定蒸汽消耗量(表 3),物性数据参考相关手册或计算模拟获得。

表 3 转化塔热量衡算

单位:kJ·h⁻¹

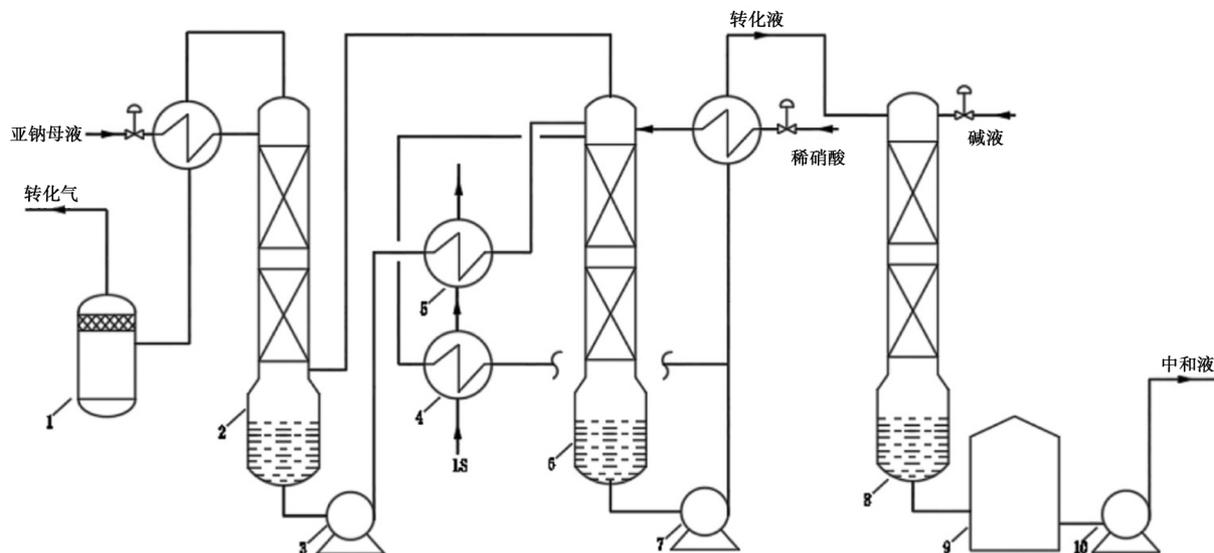
带走水分吸热	NO 氧化为 NO ₂ 放热	转化反应吸热	中和反应放热	液相升温需热量	总吸热量	蒸汽消耗量/(kg·h ⁻¹)
1 389 217	-1 271 250	767 841	-99 697	1 210 433	1 996 544	1 005

4 材质选择

由于亚钠母液中含有一定量的氯离子,反复使用造成转化液中氯根累积,氯离子在酸性介质溶液中会以盐酸的形式存在,而且介质中同时含有硝酸,盐酸与硝酸容易结合从而生成腐蚀性较强的王水,对转化塔产生较为强烈的腐蚀。转化塔内温度较高也是造成转化塔易腐蚀的原因之一。因此转化塔的关键部位应选用钛材,且生产运行过程中应注意分析氯根含量,操作中对氯根含量加以控制。同时应注意控制硝酸的加入量,否则硝酸量控制不好导致酸度过高从而加剧转化塔腐蚀。生产运行时也应加强对转化酸度的分析和监测。

5 工艺流程优化

根据现有工艺流程,出转化工段的转化气以及转化液热量均未回收,且从界区外来的硝酸也未进行预热,不利于能量的优化和转化反应的进行。由于转化液温度较高,建议增设一台转化液冷却器将转化塔底液与进料硝酸换热进行热量回收。该部分热量回收最直接的影响是减少了转化反应所需的热量,节省了转化塔外循环加热器的蒸汽消耗。经计算,转化液冷却器出口转化塔液温度约为 65℃,可节约 220 kW 热量,节省蒸汽用量约 300 kg/h,年节省运行费用约 60 万元。另建议设置一台转化气冷却器用于回收转化气的热量,同时对亚钠母液进行预热,优化后的流程见图 2。



1- 气液分离器;2- 洗气循环塔;3- 输送泵;4- 外循环加热器;5- 亚钠母液预热器;6- 转化塔;
7- 转化塔输送泵;8- 中和塔;9- 中和槽;10- 中和液输送泵

图2 转化工艺优化流程图

6 工艺控制要点

转化工段较为重要的控制主要为两部分,一是转化塔的控制,二是中和液的 pH 值控制。

转化塔是一个多介质(亚钠母液、硝酸、氮氧化物、空气等)、多相、多反应(转化反应、氧化反应、中和反应)的体系。主要控制包括温度控制、硝酸流量控制、液位控制。转化塔出料泵出口介质一部分打循环,另一部分送下游中和。循环液进行流量控制。循环液采用蒸汽加热,通过蒸汽流量控制循环液蒸汽加热器出口温度。同时转化塔塔顶、塔底分别设置温度监测、报警。硝酸流量控制是根据亚钠母液的流量、硝酸的酸度对需要加入到转化塔硝酸溶液的流量进行计算和控制。同时根据实际加入的硝酸、亚钠母液流量进行运算反馈以监测实际流量比值。

转化工段另一较为重要的控制为中和液的 pH 值控制。中和塔至中和槽管线上设在线 pH 值监测,根据该测量值调整加入的一次碱液流量。同时在中和槽出口管线也设置在线 pH 值监测,当该测量值不达标时可关闭中和液向下游的输送,在中和槽内补加碱液直至达标。中和液 pH 值一般控制在 6.12~6.37 范围。

7 结语

本文根据某项目设计经验总结了两钠装置

转化工段的设计及计算要点,提出对出装置工艺流程进行优化以减少蒸汽消耗,提高企业经济效益。

参考文献

- [1] 吴彬. 两钠离心干燥包装装置的设备布置优化探讨[J]. 化工设计, 2019, 29(3): 15-17.
- [2] 陆惠兴, 祁炳祯. 国内硝酸钠和亚硝酸钠工业概况[J]. 化工时刊, 1987(1): 8+5.
- [3] 唐文骞, 路利民. 硝盐工业生产现状分析及发展思路探讨[J]. 煤化工, 2010(4): 7-11.
- [4] 张立新. 直接法两钠生产节能措施[J]. 无机盐工业, 2005, 38(8): 43-44.
- [5] 唐文骞. 亚硝酸钠连续转化工艺[J]. 化工设计, 1998(6): 14-15.
- [6] 曾祥根. 亚硝酸钠连续转化工艺操作控制[J]. 中氮肥, 2002(4): 14-16.
- [7] 锡秀屏. 亚硝酸钠、硝酸钠生产新技术在 50 kt/a 生产装置设计中的应用和创新[J]. 冲氮肥, 2004(1): 46-47.
- [8] 王庆, 反彬, 段煜洲, 等. 硝盐生产技术中碱吸收工艺计算和设计的问题探讨[J]. 化工设计, 2017, 27(6): 14-18.
- [9] 张友森, 唐文骞. 我国硝酸盐工业生产技术与创新[J]. 化肥工业, 2019, 46(3): 23-33.

(摘自《山东化工》2022 年第 6 期)