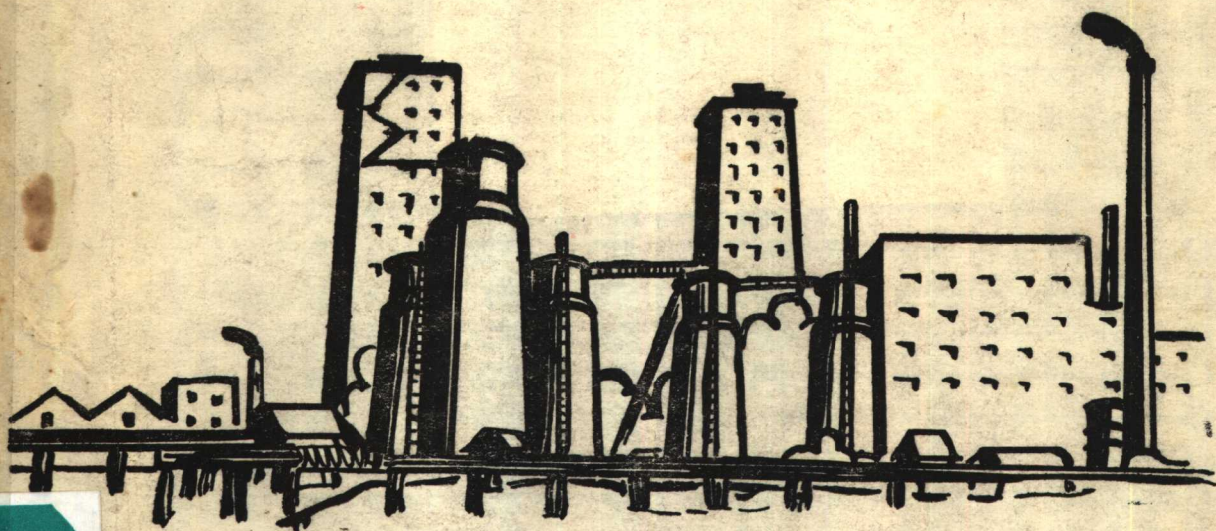


业余大学四年一贯制制碱专业

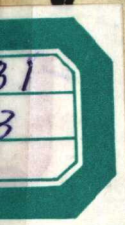
純 碱 制 造

下 册

(試用教材)



永 久 沽 厂 編



第五章 吸氨 (盐水的氨化)

第一节 流程叙述及操作控制条件	(1)
第二节 吸氨过程中的物理化学知识	(4)
(一) 吸氨过程中的化学反应	(4)
(二) 吸氨过程中的理论	(5)
(三) 二次盐水吸氨的效应	(8)
第三节 吸氨设备的主要构造及作用	(11)
(一) 氨盐水貯桶及澄清桶	(11)
(二) 冷却排管	(13)
(三) 吸氨塔	(16)
(四) 吸氨淨氨器	(22)
(五) 几种吸氨塔的比较	(23)
第四节 吸氨的计算	(25)
(一) 物料计算	(25)
(二) 吸氨塔各段吸收效率的计算	(28)
(三) 吸氨冷却排管所需冷却水量的计算	(30)
(四) 吸氨所需要的冷却排管面积的计算	(31)
第五节 可能发生的不正常现象原因及处理办法	(35)
第六节 倒用开停吸氨塔的步骤	(36)

第六章 氨盐水的碳酸化

第一节 流程叙述及操作控制条件	(39)
第二节 氨盐水碳酸化过程中的物理化学知识	(45)
(一) 氨盐水碳酸化过程中的化学反应	(45)
(二) 氨盐水碳酸化过程中最主要的物理化学过程	(47)
(三) 氨盐水碳酸化过程中几个主要成份浓度变化情况	(49)
第三节 碳化塔的主要构造及作用	(54)
(一) 碳化塔的生产能力	(54)
(二) 碳化塔构造的主要要求事项	(56)
(三) 碳化塔的主要构造	(58)
(四) 几种碳化塔的比较	(62)
(五) 碳化塔的附属设备	(63)
第四节 氨盐水碳酸化的计算	(65)
(一) 物料计算	(65)
(二) 碳化所需要冷却水用量的计算	(70)

(三) 碳化塔水箱的冷却面积计算.....	(72)
第五节 碳化的操作.....	(73)
(一) 碳化塔的制碱和清洗.....	(73)
(二) 二氧化碳的吸收.....	(75)
(三) 食盐转化率.....	(78)
(四) 碳酸氢钠的结晶.....	(82)
(五) 硫的化合物在碳化过程中的作用和变化及出红黑碱的原因和防止办法.....	(90)
第六节 可能发生的不正常现象原因及处理办法.....	(94)
第七节 碳化塔的开停工步骤及倒搭.....	(96)
第七章 重碱过滤	
第一节 流程叙述及操作控制条件.....	(100)
第二节 过滤设备的主要构造及作用.....	(103)
(一) 自动连续式离心过滤机.....	(103)
(二) 真空过滤机.....	(109)
(三) 真空分离器及真空分离塔.....	(115)
(四) 真空机.....	(115)
第三节 重碱真空过滤的操作.....	(118)
第四节 可能发生的不正常现象原因及处理办法.....	(128)
第八章 重碱的煅烧分解	
第一节 流程叙述及操作控制条件.....	(131)
第二节 重碱煅烧分解的物理化学知识.....	(136)
(一) 重碱煅烧分解的化学反应.....	(136)
(二) 重碱煅烧分解的速度.....	(137)
第三节 设备的主要构造及作用.....	(142)
(一) 干燥锅及炉灶.....	(142)
(二) 锅气除尘器.....	(151)
(三) 锅气洗涤器.....	(154)
(四) 锅气冷凝器及洗涤塔.....	(155)
第四节 重碱煅烧的计算.....	(156)
(一) 物料计算.....	(156)
(二) 热量计算.....	(161)
(三) 锅气冷凝器冷却面积及用水量的计算.....	(164)
第五节 蒸汽干燥锅的主要构造及蒸汽用量的计算.....	(166)
第六节 重碱的湿分解.....	(173)
第七节 可能发生的不正常现象原因及处理办法.....	(178)
第八节 干燥锅的开停工步骤.....	(180)

第五章 吸氨(鹽水的氨化)

預先精制过的, 含 Cl —104~106 滴度, F.NH_3 9~13 滴度的二次鹽水在吸氨系統吸收从蒸氨来的氨气和二氧化碳气, 制成含 Cl —88~91 滴度, F.NH_3 98~102 滴度的氨鹽水, 以供給碳化应用。全部吸氨过程是在負压情况下按逆流原理进行, 使尾气含氨达到最低限度。

第一节 流程叙述及操作控制条件

(一) 流程叙述:

由鹽水車間(鹽水精制)送来的二次鹽水先經排管冷却到 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 后, 进入吸氨塔第30圈, 吸氨塔共有31圈(二号吸氨塔則进第23圈, 該塔共25圈)以洗滌下部上来的尾气中的氨及部分二氧化碳。經過5圈洗滌, 从第26圈流出, 經排管冷却后, 进入第19圈以吸收从下部上来的氨气。經過2圈吸收, 从第18圈流出, 温度保持在 70°C 以下, 經排管冷却后, 温度降至 50°C 以下。然后进入吸氨塔底圈第13圈, 最后吸收从蒸氨来的氨气(含 NH_3 65~66.5%)。底圈出来的液体温度保持 70°C 以下。含 Cl —88~91 滴度, 含 F.NH_3 98~102 滴度。該液体分成两部分, 一部分进入循环圈, 即第8—12圈, 称为循环油, 用离心泵送至排管冷却到 45°C 以下, 回到吸氨塔底圈, 以使底圈温度不致太高, 及使氨鹽水含 F.NH_3 及 Cl 浓度稳定。另一部分称为氨鹽水(或称錘油), 进入带有內套桶及攪拌机的氨鹽水澄清桶(亦称大油桶)內澄清, 使固体杂质沉淀下来, 用离心泵間断的送至蒸氨塔或淡液蒸餾塔蒸餾以回收其中的氨; 清液則从澄清桶上部溢流出来, 自流至排管冷却到 $30\sim 38^\circ\text{C}$, 然后进入氨鹽水貯桶, 用离心泵送至碳化应用。

从蒸氨冷凝器来的氨气进入吸氨塔底圈, 經二次吸收后从第20圈出来, 进入第26圈。經一次洗滌后, 从塔頂第31圈出来的尾气保持 $34\sim 40^\circ\text{C}$, 进入带有小菌帽式的淨氨器底部, 以井水洗滌其中残留的氨气。淨氨器頂部出来的气体經真空机排入窑气总管(放至天空是不对的)。

淨氨器共5圈, 放在吸氨塔中部以代替空圈之用, 即吸氨塔的第21圈至第25圈为淨氨器, 井水从第24圈进入, 第21圈出来, 至鹽水車間作为化盐用。出水含氨保持2.5滴度以下。

整个吸氨皆在真空条件下操作(氨气进口允許正压40毫米水柱压力)。同时避免氨的揮发損失, 循环圈, 各氨鹽水桶及热母液桶等均有真空管与吸氨塔第20圈的出气管相連接, 使各油桶頂部保持真空。吸氨系統各部分真空度之大小直接影响蒸氨与吸氨两工序之操作, 故必須严格控制各部分的真空度。

为了使塔器, 油桶及管道內壁不被腐蝕及使碱色洁白, 氨鹽水內需含有一定浓度的 S^{2-} , 一般維持在 $0.016\sim 0.026$ 滴度之間, 并严格控制使其平稳。 S^{2-} 大时少加氨水, 或在預灰桶內加氨水。 S^{2-} 小时多加氨水, 无氨水时可用 Na_2S 代替。

(二) 操作控制条件:

1. 为了使氨盐水浓度稳定, 含 Cl^- 88~91 滴度, F.NH_3 98~102 滴度, 进吸氨塔的二次盐水应有自动记录的流量计, 以便调节进液量。当蒸氨塔母液量增减时氨气量亦跟着增减, 故二次盐水进量亦须相应调节。其他为二次盐水含 Cl^- 浓度, 进气温度, 氨盐水浓度有波动时, 均须调节二次盐水进量。

2. 氨盐水浓度的稳定有赖于底圈出滴浓度稳定, 因此每隔 5~10 分钟, 就分析一次底圈出滴含 Cl^- 及 F.NH_3 的浓度。此两种滴定可在同一样品中进行, 先用 $1\text{N.H}_2\text{SO}_4$ 滴定 F.NH_3 游离, 以甲基橙为指示剂; 然后在稀释溶液中加入少量 CaCO_3 粉末, 加 K_2CrO_4 为指示剂, 用 0.1N.NaNO_3 滴定氯的滴定。底圈出滴含 F.NH_3 及 Cl^- 的浓度波动较大, F.NH_3 98~102 滴度, Cl^- 88~91 滴度, 经氨盐水澄清及貯桶混合搅拌后浓度就均匀了。

3. 吸氨塔进气温度及压力对吸氨操作关系很大, 在进气管上装有自动记录或自动指示的温度计, 及水银压力计, 需经常注意进气温度高低及压力大小。进气温度应维持在 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 之间, 温度过高则氨气带入吸氨塔内的水蒸汽多, 使氨盐水含 F.NH_3 及 Cl^- 浓度降低, 严重时造成吸氨塔“热顶”现象, 即吸氨塔出气温度高, 超过 45°C 以上, 使尾气含 F.NH_3 损失大。温度过低则蒸氨冷凝器及氨气管道可能发生结晶堵塞现象。进气压力最大应在 40 毫米水银柱以下, 一般应维持负压 40 毫米水银柱左右。如真空度过大则吸氨塔内液面易满。

4. 吸氨塔塔顶出气温度应维持 $34\sim 40^\circ\text{C}$, 使尾气含 NH_3 低, 其他如第 20 圈出气温度应控制在 70°C 以下, 第 26 圈出滴, 第 18 圈出滴, 底圈出滴(去氨盐水澄清桶的管道上)均应装有温度计, 这些温度计可用自动指示, 集中在操作板上以便察看方便。第 18 圈出滴温度保持 68°C 以下, 底圈出滴保持 70°C 以下。这些温度应尽量维持低, 因氨的吸收为温度的一个函数, 温度愈低, 吸氨塔生产能力愈高, 各段吸收率愈高, 塔顶出气含氨愈低, 尾气含氨损失低, 因此这些温度的调节是极重要的。

5. 各冷却排管进出口均应装有温度计, 亦用自动温度指示计, 集中于操作板, 根据排管进出口温度差的大小, 以调节进滴量, 冷却水量及决定是否倒用清理, 以发挥排管最高限度的冷却效率。冷却得好, 吸氨塔能力就高。

6. 氨盐水澄清后, 取 100 毫升在玻璃量筒内, 量筒内的清液呈微绿色。沉淀在量筒底的泥应很少, 并不应有若干黑色的 FeS 碴子。澄清桶底部的沉淀泥在正常情况下, 每 3~4 天打一次, 打至蒸氨塔蒸馏以收回其中的氨。

7. 吸氨系统的真空度应加以控制。吸氨塔进气第 20 圈出气, 第 31 圈出气, 净氨器出气, 真空机进气均装有水银真空表, 以察看各段真空情况如塔内不堵塞、管道干净, 则净氨器出气总真空度为 270~320 毫米水银柱以上各项真空度每小时应记录一次, 由各段真空度变化可检查出塔内及管道堵塞情况。各段真空度差是由塔内结构不同, 水封高低, 结疤厚薄等而异。

8. 净氨器用井水或其他温度低含 Mg^{++} , Ca^{++} 少的水。出水含氨应加以控制, 每 2 小时取样分析一次, 一般净氨器出水含氨应低于 2.5 滴度。过高则尾气含氨损失大。吸

氨塔发生热顶时，淨氨器应多进水，使氨损失不致过大。

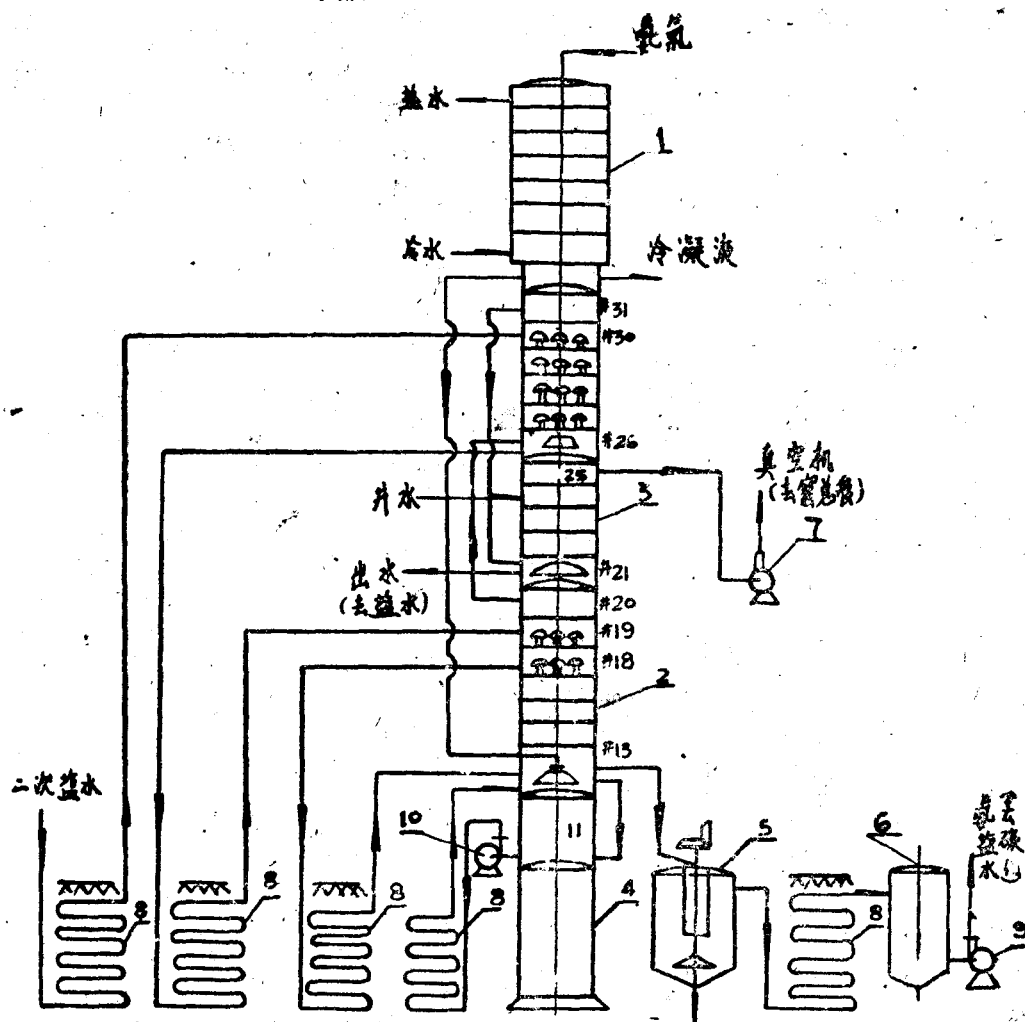
9. 氨盐水含 $S^{=}$ 浓度应稳定，維持在0.016~0.026滴度之間。含 $S^{=}$ 低时稍稍多加氨水（炼焦厂的付产氨水含 $S^{=}$ 約2.5~3.6%）。含 $S^{=}$ 过高则在蒸氨預灰桶內补充氨水，可使氨水中的 $S^{=}$ 在預灰桶中去掉一部分。沒有氨水則加 Na_2S 溶液以补充氨盐水中所需的 $S^{=}$ 份。在新开用吸氨塔，氨盐水貯桶，澄清桶及碳化塔时，氨盐水的 $S^{=}$ 份应稍維持高，以防止出紅碱。另外在新开用这些設備之前均需用 Na_2S 溶液浸泡2~3天，以避免开后大量出紅碱。

10. 真空机排出的气体每班应分析一次 CO_2 浓度，一般 CO_2 浓度应在85~90%左右。将其回收利用，放入进 CO_2 压缩机的窑气总管内。如发现 CO_2 浓度低則应检查氨盐水澄清桶搅拌机軸的迫更是否漏气，或其他真空管道，液面玻璃管，取样嘴等是否有漏气現象，及时加以解决。

吸氨过程的主要操作控制条件及檢驗次数 第5—1表

控 制 项 目	单 位	控制标准	測 定 次 数	
			操 作 工	分 桶 室
1. 氨盐水:				
F.NH ₃	滴 度	98~102	—	2小时一次
T.Cl ⁻	“ ”	88~91	—	2小时一次
S ⁼	“ ”	0.016~0.026	—	2小时一次
溫 度	°C	80~88°C	1小时一次	2小时一次
T.CO ₂	c.c./20c.c.	—	+	2小时一次
C.NH ₃	滴 度	—	—	2小时一次
2. 吸氨塔底圈制滴:				
F.NH ₃	滴 度	98~102	10分钟1次	—
T.Cl ⁻	“ ”	88~91	10分钟1次	—
S ⁼	“ ”	0.016~0.026	每小时1次	—
3. 二次盐水:				
T.Cl ⁻	滴 度	104~106	1小时1次	—
F.NH ₃	“ ”	—	1小时1次	—
溫 度	°C	52°C以下	1小时1次	—
4. 淨氨器出水: F.NH ₃	滴 度	2.5滴度	2小时1次	2小时1次
5. 底圈进气:				
溫 度	°C	60~85°C	10分钟1次	—
压 力	毫米水銀柱	-40~+40	10分钟1次	—
6. 第18圈出滴 溫 度	°C	70°C以下	10分钟1次	—
7. 塔頂出气: 溫 度	°C	34~40°C	30分钟1次	—
压 力	毫米水銀柱	-200~-250	1小时1次	—
8. 淨氨器出气 压 力	毫米水銀柱	-270~-320	1小时1次	—
9. 滴桶真空	毫米水銀柱	-50~-100	1小时1次	—

吸氮流程如第5—1圖所示。



第5-1圖 吸氮流程图

- | | | | |
|----------|---------|--------|--------|
| 1~蒸汽冷凝器 | 2~吸氮塔 | 3~淨氮器 | 4~氨水貯桶 |
| 5~氨鹽水澄清桶 | 6~氨鹽水貯桶 | 7~真空机 | 8~排管 |
| 9~氨鹽水泵 | 10~循环泵 | 11~循环圈 | |

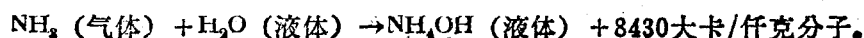
第二节 吸氮过程中的物理化学知识

(一) 吸氮过程中的化学反应：一

吸氮过程中的化学反应，分二个部分，即二次盐水吸收氮气中的氮及二氧化碳等反应，其次是结疤物的生成。

1. 二次盐水吸收 NH_3 及 CO_2 等的化学反应:

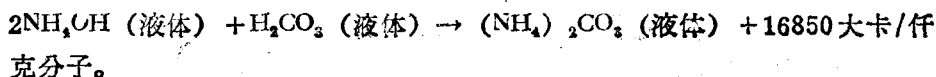
(1) 氨气溶解于水内生成 NH_4OH :



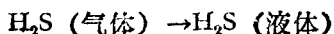
(2) CO_2 气溶解于水生成 H_2CO_3 :



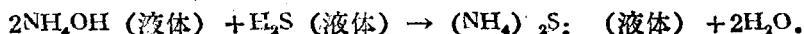
(3) NH_4OH 与 H_2CO_3 作用生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



(4) H_2S 气体溶解于水:



(5) H_2S 与 NH_4OH 作用生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

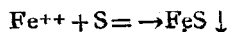


2. 结疤物生成的化学反应:

二次盐水含有 Ca^{++} , 特别是除钙塔 CO_2 不够时, 含 Ca^{++} 量相当多, 在吸氨塔继续与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作用生成 CaCO_3 结疤。二次盐水含有 Mg^{++} , 在吸氨塔内遇到较浓的 NH_3 与 CO_2 , 温度高时除生成 MgCO_3 外还生成 MgCO_3 的复盐结疤。化学反应如下:



(5) 吸收系统的结疤呈灰色及黑色, 是因吸收系统的液体内含 S^{2-} 及 Fe^{++} , 生成 FeS , 与 MgCO_3 , CaCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等生成结疤之故(FeS 为黑色):



以上结疤在吸氨塔排管, 各设备进出口管道, 滴桶等内壁上生成, 极硬, 不易清理, 使设备的生产能力降低, 及使排管冷却效率大受影响。因此, 在盐水精制过程中尽量使 Mg^{++} , Ca^{++} 等杂质除净, 以减少吸氨系统的设备管道等结疤现象。精制盐水中含 Mg^{++} , Ca^{++} 多时吸氨塔只能开2~3个月就须停下清理, 排管开用40天就有20~25毫米厚的结疤。

(二) 吸氨过程中的理论:

1. 盐水吸收氨的速度:

盐水吸收氨气的速度在很大的程度上取决于氨气浓度和氨气及盐水的温度。在一定的温度下, 氨气中的 NH_3 和 CO_2 浓度愈高, 盐水吸收 NH_3 和 CO_2 气速度就愈快。即被吸收的气体分压愈高, 其溶解速度愈快。这就是亨利——道尔顿关于气体溶解度与压力成正比例的定律。虽然在温度较低的情况下, 氨溶解于水不完全遵照亨利——道尔顿定律, 但大体上是服从这个定律的。氨溶解于水生成 NH_4OH , 并非完全是物理过程, 而是有化学过程, 因此氨溶解于水并不完全服从亨利——道尔顿定律。

其次是氨气及二氧化碳气和盐水的温度愈低，则其吸收速度愈快。因气体溶解于液体内的速度，温度是其函数。在恒定的压力下，氨及二氧化碳溶解于水时放出热量，使溶液的温度升高，则从溶液中蒸发出 NH_3 及 CO_2 的速度增加，因此使氨气及二氧化碳气溶解速度相对的降低。如进气的气体中氨气分压及二氧化碳气分压等于从溶液中蒸发出来的氨气及二氧化碳气的分压时，则溶解速度与蒸发速度相等，达到平衡状态，这时氨气及二氧化碳气溶解速度等于零。因此为使盐水吸收氨气及二氧化碳气的速度加快，在吸收过程中同时进行冷却过程。否则使溶液温度升高，降低了盐水吸收氨及二氧化碳的速度，到最后达到平衡状态，其吸收速度等于零。

气体的吸收动力及吸收速度是由被吸收气体的分压和溶液上面的该气体的分压之间的差来决定。这个差数愈大，则吸收动力愈大，吸收速度愈快。为了正确的进行纯硷生产中的吸氨过程，必须知道不同的温度和浓度时，氨盐水溶液上面的氨和二氧化碳的分压。知道这些分压后才能正确地进行吸氨设备及冷却设备的设计，及正确地进行吸氨操作。

盐水上上面氨的分压比在水上的高，氨在水上的分压数据已列在氨的回收一章内，它很快地随着温度及溶液中氨浓度的增加而升高。氨盐水上上面水蒸汽的分压比氨水上上面的低，同时这种降低随着溶液中氨浓度升高而降低（当温度不变时）。

现将苏联右式克维奇教授和阿夫这耶娃在含 NaCl 85.5 滴度和各种含氨量的溶液上水蒸汽 (PH_2O) 和氨 (PNH_3) 之平衡分压的研究结果列表如下（第 5—2 表）：

第5—2表

温度 (°C)	NH_3 (滴度)	分 压(m.m.Hg)		温度 (°C)	NH_3 (滴度)	分 压(m.m.Hg)	
		PNH_3	PH_2O			PNH_3	PH_2O
0	10	2.3	5.0	50	70	214	77
0	110	36.8	5.0	50	90	298	75
10	10	4.1	8.2	50	100	342	70
10	100	64.0	8.5	50	110	380	70
30	10	10.0	28.8	65	10	48	173
30	40	49.0	27.5	65	40	195	157
30	90	129.0	25.2	65	70	364	148
30	100	151	26	65	90	485	142
30	110	167	25	65	100	560	140
50	10	24	82	80	110	535	118
50	40	114	82	—	—	—	—

在实际纯硷生产中，盐水吸收氨的浓度只要求达到99—102滴度（游离氨），这个浓度距常温下的氨饱和浓度很远。另外，氨溶解于盐水中的速度很快。因此要达到生产要求的浓度没有什么困难，只要在吸氨过程中加快冷却，吸氨的速度就很快。氨的溶解速度很快的原因是由于氨的分子量小，流动性大，并且有激烈地溶解于水的性能（因 NH_3 ）。

溶于水生成为 NH_4OH 之故)。

2. 含有氨和二氧化碳的盐水面之平衡:

氨溶液中二氧化碳的存在能使氨形成铵的碳酸盐, 这使氨的分压降低, 二氧化碳存在愈多, 则 NH_3 的分压愈低。 NH_4HCO_3 据有极大的 CO_2 分压和极微的 NH_3 分压。从碳酸盐在溶液内的分解的性质可以看出, 碳酸铵分解时生成同当量的 NH_3 和 CO_2 ; 因 NH_3 在水中的溶解度比 CO_2 在水中的溶解度大100倍。用 CO_2 饱和溶液将很快使溶液成为过饱和, 并且溶液上面的分压亦适当升高。

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的存在将降低 NH_3 及 CO_2 的溶解度。溶液上 NH_3 的分压随着铵盐浓度的升高和游离 NH_3 浓度的降低而减少。 CO_2 的分压随溶液的酸度增加在激烈地藉 NH_4HCO_3 的分解压力之助而增加。 NH_4HCO_3 为弱酸盐, 故在溶液中 CO_2 分压很大。使 CO_2 吸收速度大大降低。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液为弱硷性, 它的存在虽然使 CO_2 吸收速度降低, 但比 NH_4HCO_3 溶液中较快。这主要是碳化初期 CO_2 吸收速度快, 后来 CO_2 吸收速度变慢的原因。

温度在 65°C 以下对 CO_2 的分压的增加影响不大, 特别是在 NH_3 浓度高时, 温度对 CO_2 的分压影响更小。但温度对水和氨的分压影响很大, 已如前所述, 温度升高时水和氨的分压则激烈地升高。在温度高时溶液中 CO_2 含量的增加使 NH_3 的分压很快地降低, 水的分压则降低不多。

上述的各种规律性对于氨硷法纯硷生产中的吸收, 碳化及蒸氨是很重要的。

现将右式克維奇教授在生产中实际碰见的浓度和温度范围内各项气体分压研究的一部份结果列于下表(第5—3表):

含 NaCl 85.5滴度和 NH_3 及 CO_2 不足量的溶液上面的水蒸汽, 氨和二氧化碳的平衡分压(m.m.Hg柱)

第5—3表

温 度 ($^\circ\text{C}$)	溶 液 (流量)		平 衡 分 压		
	NH_3	CO_2	PH_2O	PNH_3	PCO_2
10	10	4.5	7.4	3.8	很少
10	40	12	7.8	14.7	1.0
10	100	32.5	7.1	33.8	0.3
10	100	80	6.7	18.1	0.3
30	10	4.5	26.7	9.2	0.3
30	40	12	26	28	4.5
30	40	33	24.6	15.2	3.0
30	90	37	24	91	3.0
30	100	42.5	13.4	101	2.9
30	100	80	24	46	3.4

50	10	4.5	80	23.6	1.8
50	40	12	73	92.5	0.6
50	40	33	75	41	19.0
50	70	25.5	70.7	158	1.5
50	90	37	67	202	2.0
50	90	70	66	109	18.0
50	100	42.5	66	224	2.4
50	110	51	63.5	246	2.7
50	110	80	65	155	14.2
65	10	4.5	159	38	14.2
65	40	12	145	156	12.2
65	40	33	143	76	57.0
65	70	25.5	141	272	4.7
65	70	56	145	150	60.0
65	90	37	137	350	7.0
65	90	70	132	230	62.6
65	100	42.5	136	390	8.1
65	100	80	134	204	68.0
65	110	51	132	421	10.2
65	110	80	132	266	47.5

将含NaCl85.5滴度, 含F.NH₃100滴度, 含CO₂零滴度, 42.5滴度, 80滴度等氨盐水上, 在30°C, 50°C, 65°C及70°C时各项气体的平衡分压(毫米水银柱)如第5—2图所示。

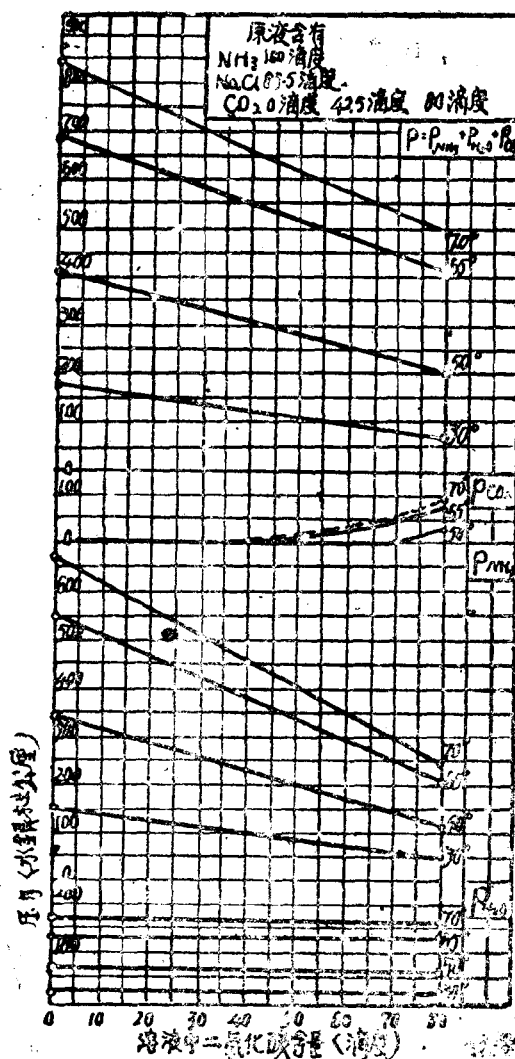
盐水同时吸收氨及二氧化碳, 开始时NH₃溶解很快, CO₂溶解很慢。氨浓度升高后, CO₂溶解速度才逐步加快。氨浓度愈高, CO₂溶解速度愈快。因此CO₂的吸收速度与溶液中NH₃浓度成比例, 亦即CO₂含量与NH₃含量平行的增长着。其增长速度由气体中NH₃和CO₂的浓度高低及溶液上面的NH₃和CO₂分压大小而不同。

氨盐水上CO₂的分压很低(由以上所列氨盐水液面上的平衡分压表及第5—2图可以看出), 这就是用含CO₂浓度较低的窑气进行碳化也不十分困难的原因。至碳化液体内含F.NH₃浓度降低和含CO₂浓度提高后, 吸收CO₂变得困难起来, 则用含CO₂浓度高的窑气通入碳化塔下部以得到最高碳化效率。

(三) 二次盐水吸氨的效应:

1. 二次盐水吸收氨气后使ZnCl溶解度降低:

一般规律, 如两种互相不起化学反应的溶质溶解在同一溶液内, 则两种溶质在溶液内的溶解度比单独溶质溶解在溶液内溶解度小。根据这个规律, 饱和盐水中吸收氨后是使氨盐水内的NaCl浓度降低的因素之一。吸收的NH₃愈多, 即溶液中NH₃的浓度愈高, 其中的NaCl溶解度愈小。



第5-2图氨水和 NH_3 , CO_2 3:1:0.2 分压

NaCl 在氨水中的平衡浓度，苏联制碱研究院试验结果的数据如下表（第5—4表）

$\text{NaCl}-\text{NH}_3$ 平衡浓度（固相— NaCl ） 第5—4表

温度 (°C)	NH_3 (克/升)	NaCl (克/升)	比重
95	24.2	300.1	1.1741
85	48.7	285.1	1.1566
75	86.5	262.8	1.1254
65	126.4	240.6	1.0923
55	170.3	220.6	1.0613
60	48.6	280.2	1.1619
60	85.2	272.9	1.1806

在实际純碱生产中氨盐水溫度及NaCl和 NH_3 浓度,与第5—4表第三列相似: 35°C , NH_3 86.5克/升即101.77滴度, NaCl 262.8克/升即89.13滴度。工厂氨盐水溫度 $34\sim 38^\circ\text{C}$, 含 NH_3 98~102滴度Cl—88~91滴度, 其中有 NH_4Cl 2.0~3.0滴度, 即含NaCl为86~89滴度, 因此工厂实际的氨盐水含 NH_3 及NaCl未达到平衡浓度, 在吸氨过程中不会有NaCl或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 结晶生成。冬季天冷时, 氨盐水泵, 冷却排管等的进出口及管子有时发现有NaCl或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 结晶生成, 这是因为溫度过低, 而氨盐水泵停放过久, 或冷却排管不走滴時間过长所致, 决不是氨盐水含 NH_3 及NaCl浓度过高的关系。只要溫度在 30°C 以上就不会有结晶生成。

在实际純碱生产中氨盐水含NaCl及 NH_3 浓度未达到平衡浓度有以下原因:

(1) 蒸氨来的氨气溫度在 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 左右, 每吨純碱約有180~200公斤水蒸汽, 在吸氨塔內冷凝成水, 使NaCl浓度降低。

(2) 氨气溶解于盐水中, 溶液体积增加, 使NaCl浓度相应降低。

(3) 盐水本身NaCl未达饱和浓度。Cl⁻ 108~109滴度, 其中NaCl約 107~107.5滴度 (即312~314克/升)。

(4) 盐水在除鈣塔, 或在洗涤碳化尾气时吸收一部水蒸汽, 使NaCl浓度降低。

2. 吸收氨气使氨盐水的体积增大:

盐水吸收 NH_3 气至含F. NH_3 99~102滴度, 使氨盐水体积增加約13.5%。因氨气中含有 CO_2 气, 在氨盐水中 NH_3 与 CO_2 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 反而其体积比单独吸收 NH_3 气的縮小1.5%左右。盐水吸收 NH_3 气中的水蒸汽, 冷凝成水, 使氨盐水体积增加約3.6%左右。因此二次盐水吸收氨气后总的体积增加約15~16.8%左右。

3. 二次盐水吸收氨气中水蒸汽后使NaCl浓度降低:

从蒸氨冷凝器来的氨气溫度約 $60\sim 65^\circ\text{C}$, 含水蒸汽約24~25% (体积百分数), 每吨純碱进入吸氨塔內的水蒸汽量約180~200公斤, 这些水蒸汽在吸氨系統內冷凝成水, 使氨盐水的NaCl浓度冲淡約3.6%。因此进入吸氨塔的氨气溫度愈低則帶入吸氨塔內的水蒸汽愈少, 氨盐水含NaCl浓度可高。但氨气溫度不能低于 58°C , 否則气体中的 NH_3 , CO_2 及 H_2O 在蒸氨冷凝器及氨气管內生成 NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 $\text{NH}_4\text{O}.\text{CO}.\text{NH}_2$ 等结晶, 造成严重的堵塞現象。在 $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 平衡状况时会生成下列结晶 (在大气压力下):

在 55°C 以下生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3.\text{H}_2\text{O}$ 结晶。

在 60°C 以下生成 NH_4HCO_3 结晶

在 60°C 以下生成 $\text{NH}_4\text{O}.\text{CO}.\text{NH}_2$ 结晶。

另外尚有 NH_4HS 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 结晶生成的可能, 生成的溫度較低。

实际上氨气管子上的溫度計讀出的溫度較管子內实际溫度低 $1\sim 2^\circ\text{C}$, 即溫度計的讀数为 58°C 时, 管子內实际溫度为 $59\sim 60^\circ\text{C}$, 此时尚不致有结晶生成。为了避免有结晶生成的危險, 实际操作上維持溫度計的讀数在 60°C 以上。如发现蒸氨冷凝器或氨气管內有结晶堵塞时 (蒸氨塔的塔頂压力及中部压力升高, 吸氨系統的真空度也增加), 用蒸汽吹, 或关闭蒸氨冷凝器的冷却水, 4. 吸收氨气, 二氧化碳气和水蒸汽后, 放出大量的

热,使氨盐水温度增高到 80°C 以上:

由前面所述的化学反应方程式中可知,每仟克分子 NH_3 气溶解于水放出溶解热为28430大卡,每仟克分子 CO_2 气溶解于水放出5880大卡溶解热,每仟克分子 H_2CO_3 去中和热仟克分子 NH_4OH 放出中和热为16850大卡;每公斤水蒸汽(65°C)冷凝成水放出蒸发行为560大卡。这些热量可使氨盐水温度增加到 80°C 以上。因此在吸氨过程中同时要进塔冷却过程。如不冷却则不可能使氨盐水含 NH_3 达到所要求的浓度。冷却方式一般采用吸外分段冷却,即二次盐水吸收一定浓度的 NH_3 后引出至排管冷却,然后再回到吸氨塔吸收 NH_3 气,如此经过三次(或二次)吸收及冷却,才使氨盐水含 NH_3 达到纯碱生产所要求的浓度。

在冷却过程中最大的困难是排管内结疤现象严重。结疤厚度愈增加,排管的冷却效率愈降低,不但消耗冷却水量很大(夏季每吨纯碱约需 $30\sim 35\text{米}^3$ 水),而且结疤很硬不易清理。开后每隔 $50\sim 60$ 天就须停下清理一次,因此需要有一定数量的备用排管。结疤严重时造成不走漏,吸氨塔内液面满起,使操作中断,形成局部停工。因此盐水含镁钙等杂质愈低愈好。

第三节 吸氨设备的主要构造及作用

吸气系统的主要设备有吸氨塔、净氨器冷却排管及氨水澄清桶等。现将其主要构造和作用分述如下。

(一) 氨盐水贮桶及澄清桶:

1. 氨盐水贮桶:

每吨纯碱氨盐水当量以 6.1米^3 计量,如日产1500吨纯碱,即每小时62.5吨纯碱,若以贮存量为2小时,则需有效贮存容积 760米^3 。氨盐水贮桶不需要搅拌机。

氨盐水贮桶用16毫米厚钢板制成,直径6米,直桶部份高为8米,带有 120° 角的锥形尖底。尖底部有直径 $70\sim 80$ 毫米的放泥管,以便放出桶内氨盐水中沉淀泥。可每星期放一次。凸形顶盖上有直径 $76\sim 80$ 毫米的真空管,与吸氨塔第20圈出气管相连接,以回收桶内挥发出的氨气。为不使真空管被 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 结晶所堵塞,真空管上接有蒸汽管,每隔一定时间吹蒸汽一次。贮桶内壁为了避免腐蚀起见须加化学薄膜,或抹75毫米厚的防腐洋灰,或其他衬里;这不但可延长贮桶使用年限,而且可使氨盐水中含 Fe 底,使纯碱含 Fe_2O_3 杂质低。

氨盐水泵扬程为42米以上,扬量视生产规模大小不同而异。形式与母液泵相同, D型泵或K型泵均可。

2. 氨盐水澄清桶:

为了制造方便,澄清桶的桶体构造可与氨盐水桶完全相同。不同的是澄清桶内带有内套桶及搅拌机。内套桶的直径为1.0米,高度约桶体直筒部份的三分之二左右。氨盐水由内套桶进入。其作用与一、二次盐水澄清桶的内套桶作用完全相同,使氨盐水内的

固体悬浮物 ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$ 等) 在内套桶出口上部形成过滤层。搅拌机转速为每分钟七分之一转, 搅拌机电动机2.8千瓦, 960转/分。尖底装有带有通修的放泥管, 每3~4天放泥一次。放出的沉淀泥用离心泵送至蒸氨塔蒸馏以回收其中的氨 (或送至淡液蒸馏塔亦可)。桶顶亦有真空管, 以回收桶内挥发出来的氨气。澄清桶出口至少须有二个或三个出口管, 以便有一个出口被结垢堵塞时倒用另一个备用出口。

澄清桶及貯桶除澄清貯存作用外, 尚可使氨盐水含 NH_3 及 Cl^- 浓度均匀。从吸氨塔底圈出来的氨盐水含 NH_3 及 Cl^- 浓度不稳定, 波动较大, 最低时含 F.NH_3 为97滴度, 最高时含 F.NH_3 103滴度, 经过在澄清桶内搅拌混合及贮存后, 含 F.NH_3 及 Cl^- 浓度就平稳了, 一般为含 F.NH_3 波动范围在99~101滴度之间, 含 Cl^- 在89~90.5滴度之间。

氨盐水澄清速度试验的结果如下:

(1) 在保持恒温 63°C 时, 沉降速度每小时2.7米, 其具体数字如第5—5表:

第5—5表

时间 (分)	清液层 (%)	浑浊液 (%)	界面高度 (cm)
0	0	100	18.3
1	10	90	16.5
2	40	60	11.1
3	80	20	3.9
4	100	0	0.3

试验用的量筒直径为2.5厘米。

$$\text{沉降速度} = \frac{18.3 - 0.3}{4} \times 60 = 2.70 \text{ 米/时, (平均值)}$$

(2) 不保持恒温, 沉降速度每小时1.2米, 其具体数字如第5—6表:

第5—6表

时间 (分)	清液层 (%)	浑浊液 (%)	界面高度 (cm)
0	0	100	18.3
1	5	95	17.4
2	10	90	16.5
3	25	75	13.8
4	40	60	11.1
5	50	50	9.3
6	65	35	6.6
7	80	20	3.9
8	90	10	2.1
9	100	0	0.3

$$\text{沉降速度} = \frac{18.3 - 0.3}{9} \times 60 = 1.20 \text{ 米/时 (平均值)}。$$

氨盐水澄清桶，虽然没有进行保温，但因其直径较大，氨盐水在桶内停留时间较短，因此其进出口温度差很小，夏季温差约 $2 \sim 3^{\circ}\text{C}$ ，冬季温差约 $4 \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，可看作恒温沉降。进口温度为 $68 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

如沉降速度以每小时 2.7 米计算，日产纯硷 1500 吨，氨盐水当量为 6.1米^3 ，每小时氨盐水量为 380米^3 ，则需澄清桶的总面积 $= 380 \div 2.7 = 140\text{米}^2$ 。直径 6 米的澄清桶有效澄清面积为 27.5米^2 。因此须要澄清数量为 5 座 ($140 \div 27.5 \approx 5$)。

(二) 冷却排管：

盐水在吸氨塔吸收氨气，二氧化碳气及水蒸汽后，每吨纯硷放出 512,000 大卡热量，除其中由于幅射散热损失 25,000 大卡（约占总热量的 5%）外，483,000 大卡的热量如不去掉，即无法进行操作，氨盐水含 F.NH_3 及 Cl- 不能达到所要求的浓度与温度。故须用热交换器将吸氨过程中所放出的热量去掉。所采用的冷却设备除要求冷却效率高之外，特别应注意其结构上便于清理结疤及耐腐蚀的要求。因此，一般采用淋洒式冷却排管。管子用铸铁以避免腐蚀。

管子系水平排列，上下排之间用特殊的“H”型管件连接。每排有 16 根水平管子。被冷却的液体由最下面的一根管子通入，从最上面的一根管子引出。冷却水从上面的洒水槽均匀的往下洒淋，这样形成逆流冷却。淋洒式冷却排管的冷却效率很好，淋洒下来的水吸收热量后自身又被周围的空气所冷却，因此冷却效率好，特别是风速较大时，冷却效率很高，其传热系数约为 $360 \sim 420\text{大卡/米}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot \text{时}$ ；传热系数大小的关系很复杂，一般说来，流体在管内的流速大则传热系数大，结疤薄传热系数大，管壁薄传热系数大，流体粘度小传热系数大。其他如排管之间的间隔距离，空气流通是否关系也很大。

按以上所述需要的传热系数大，则需用管径较小的管子做排管，因管径小流速大。但实际上管径不能过小，否则液体在管内阻力过大，吸氨塔液面会满起来，妨碍操作。其次是管径过小则清理困难。一般排管的管径采用内径 200 毫米，生产规模小的厂也可采用内径 150 毫米的管子。内径 200 毫米排管，每排 16 根管子，每板长度为 11 米。每排有效冷却面积为 120米^2 ：

$$A = \text{每排有效冷却面积} = \frac{\pi (D+d)}{2} \cdot L \cdot n, \text{米}^2.$$

$$D = \text{管子外径} = 0.232 \text{米}.$$

$$d = \text{管子内径} = 0.200 \text{米}.$$

$$\frac{D+d}{2} = \text{水力半径, (米)}$$

$$L = \text{管子长度} = 11 \text{米},$$

$$n = \text{管子根数} = 16 \text{根}.$$

$$\therefore A = \frac{3.142 \times (0.232 + 0.200)}{2} \times 11 \times 16 = 120 \text{米}^2,$$

茲將排管的使用及清理除垢等分述如下：

1. 排管使用排數如下（每座吸氨塔計算）：二次鹽水用 2 排，第 26 圈出滷用 2 排，第 18 圈出滷用 4 排，循環圈用 2 排，氨鹽水用 4 排，氨鹽水二次冷卻用 2 排，共計每座吸氨塔開用 16 排。

有的礆廠排管之間的間隔過小，不但修理與清理不方便，通風亦不良其組成方法亦不合理，因此冷卻效率低，需用冷卻面積大。排管內徑為 200 毫米，每根長度為 15 米，每排 12 根管子，4 排連接成為一組。

為了提高吸氨塔的生产能力，須要加強冷卻，直徑 2.5 米吸氨塔每座日產純礆能力 800 噸。夏季水溫高時，可增加開用的排管數。排管使用方法如下：二次鹽水用 2 排，第 26 圈出滷用 2 排，第 18 圈出滷用 6 排，循環圈用 4 排，氨鹽水用 4 排，氨鹽水二次冷卻用 2 排，共計每座吸氨塔開用 20 排（冷卻面積共計為 2400 米²），這樣夏季，吸氨塔日產純礆可達 800 噸。

為了充分發揮排管的冷卻效率進出口的水溫調節，各排管的均勻走滷，冷卻水的合理使用均很重要，在操作中應嚴格的加以控制。排管冷卻水量不足固然不能達到所要求的水溫，但過多的開大冷卻水量，僅僅造成冷卻水的浪費，對降低溫度並無效果。茲將排管冷卻水用量查定結果列於下表（第 5—7 表）：

吸氨塔第 18 圈出滷排管用水量查定（第 5—7 表）

時 間	用水量 (公斤/時)	噴淋密度 (公斤/米/時)	氨鹽水量 (公斤/時)	第 14 圈和溫度 (°C)	第 11 圈進口溫度 (°C)
8~10	257400	2925	111,000	74.8	58.4
10~12	156960	1783	109,900	73.8	58.9
12~24	157080	1785	120,800	74.1	54.4

查定說明：

(1) 各排管的總用水量為 520 米³/時，每噸純礆 30 米³，包括氨鹽水二次冷卻在內。

(2) 噴淋密度： $U = \frac{G}{2KL}$ ，公斤/米/時，

式中 G = 冷卻水消耗量（公斤/時）

K = 排管的排數 = 4 排

L = 管的長度 = 11 米。

(3) 在噴淋式（即淋洒式）冷卻器中，噴淋密度（ U ）通常不能大於 1500 公斤/米/時。由上表看出，排管用水量已超過一般範圍的噴淋式冷卻器的用水量，因此用水量有浪費現象。

從上述查定數字可以看出 8~10 點之間的用水量較 10~12 點及 12~14 點之間多 64% 左右，管內被冷卻的氨鹽水量幾乎相等，進出口溫度差也幾乎相等，這就證明在一定