

# 烧碱蒸发装置的热力学分析

叶璧如 张夏平

(化工与生化工程系)

## 摘 要

本文用对烧碱蒸发装置进行能量测定的结果,分别以焓衡算和焓分析法进行热力学分析、比较并讨论其分析结果。

我国的烧碱主要是采用隔膜法生产,其中从电解液蒸发获得成品碱是一个重要而能耗大的过程。它约占烧碱生产总能耗的三分之一。目前国内烧碱蒸发的吨碱汽耗与国外相比约高一倍。因此,降低烧碱蒸发过程的汽耗是当前化工节能的重要课题之一。但欲进行蒸发过程的节能探索,必须先对现行蒸发装置的能耗分布进行过程热力学分析,以揭示其不合理用能所在。近几十年来,传统的焓衡算法一直是过程的主要热力学分析手段。然而,随着能源问题的日益突出与节能技术的发展,使新发展起来的以热力学第二定律为理论根据的焓分析法受到国内外的重视,应用也日益广泛。更由于焓分析法不仅考虑能量使用与传递过程的数量关系,且考虑了过程中能量质量的变化,它弥补了传统焓衡算法的不足,使化工过程或装置的热力学分析更为全面、深入,其反映的能耗分布更为真实,从而为节能提出合理的途径,使化工节能技术大大向前推进。本文旨在通过对本省福州第二化工厂烧碱蒸发装置的能量测定,将其结果分别以焓衡算法及焓分析法进行热力学分析与比较,并就焓分析结果进行节能讨论。

## 一、烧碱蒸发装置的能量测定及焓衡算

一九八四年春,我们对福州二化烧碱蒸发装置进行的能量测定流程见图1所示。其测定所得数据经物料衡算后进行能量衡算的结果见表1。根据能量衡算结果按其能流支出的百分率绘制的能流图见图2。本文为了便于与焓分析法相比较,特将能流图与焓流图同绘于一图上。

流程说明:电解液1经换热器0由2进入1\*、2\*蒸发器后再经由3、4、5进入3\*、4\*、5\*蒸发器,由6排入成品碱槽,3\*、4\*、5\*分盐由S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>排出。

水蒸汽:生蒸汽来自锅炉1'经减压阀2'进入1\*、2\*蒸发器后,冷凝水经换热器排出,1\*、2\*产生的二次蒸汽3'分别由4'、8'进入3\*、5\*蒸发器;3\*产生的二次蒸汽5'

本文1985年7月30日收到。

由6'进入4<sup>#</sup>，而4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>产生的二次蒸汽分别由7'、9'进入4<sup>□</sup>、5<sup>□</sup>喷射泵，3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>的冷凝水由2°、3°、4°排出。

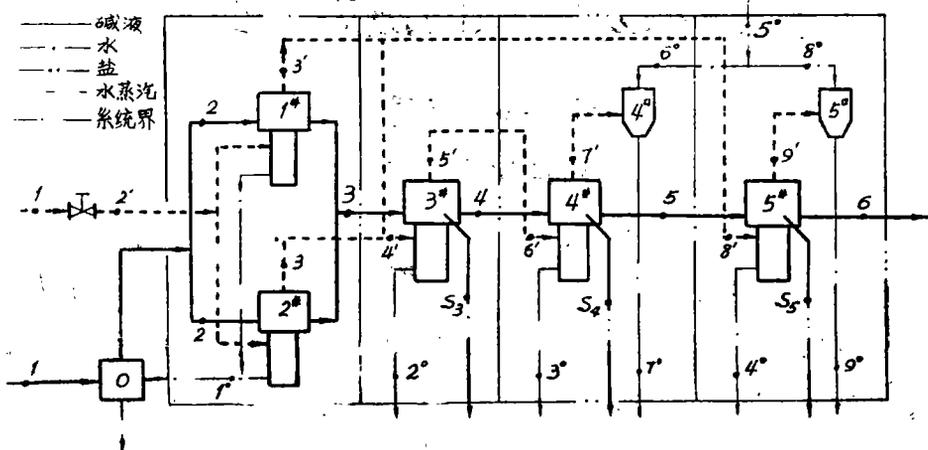


图 1 烧碱蒸发流程示意图

表 1 能量衡算表 单位:  $\times 10^3 \text{KCal/hr}$

项 目	装 置	1 <sup>#</sup> , 2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup> —5 <sup>#</sup>
收	碱 液	5397.9	6006.9	3985.0	1779.8	5397.9
	加 热 蒸 汽	13213.0	2275.5	2847.9	6392.3	13213.0
	结 晶 热		53.9	49.4	66.3	168.6
	循 环 水 进 口			7765	16781	24546
	电 能		4.1	5.3	5.6	15.0
入	总 计	18610.9	8340.4	14652.6	25024.0	43340.5
出	碱 液	6006.9	3985.0	1779.8	1189.4	1189.4
	二 次 蒸 汽	8667.8	2847.9	(4051.3)	(5256.0)	(9307.3)
	冷 凝 水	2561.0	434.5	327.4	827.4	4150.3
	分 盐		398.2	182	198	778.3
	浓 缩 热	4.2	3.4	3.5	4.1	15.2
	循 环 水 出 口			11816	22037	33853
	散 热	912	360	400	400	2072
	热效率(%)	70.00	52.60	68.64	75.89	130.96

## 二烧碱蒸发装置的焓分析法

### 1. 焓的基本概念

物系的焓是在一定状态下物系与环境(基准态)可逆地进行能量和质量交换达到热力学

平衡时,在理论上能够转化为最大有用功的能量,它是物质所具有能量品位高低的量度,焓的计算值与环境状态的规定密切相关,工业装置的焓分析通常采用测定数据时的环境状态,本文所取的基准态:环境温度为13℃、环境压力为1大气压。

进行蒸发装置或过程的焓分析,电能被作为高级能以100%焓计入衡算,本文涉及的能流、物流等焓的计算如下:

#### A. 稳流过程物理焓 $b_{ph}$ 的计算:

水蒸汽、冷凝水的物理焓可按稳流物系的基本公式计算:

$$b_{ph} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (1)$$

式中的 $S$ 、 $H$ 为体系的温度、压力下的熵与焓; $S_0$ 、 $H_0$ 为体系所处的环境温度、压力下的熵与焓,本文所涉及的水蒸汽、冷凝水的熵与焓值均查自水蒸汽焓熵图或表。

对于碱液、分盐液等物流的物理焓可按式(1)或式(2)计算:

$$b_{ph} = \int_{T_0}^T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \bar{C}_p dT + \int_{p_0}^p \left[ V - (T - T_0) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2)$$

式中的 $\bar{C}_p$ 为物系的平均热容; $T$ 和 $T_0$ 分别为物系与环境的温度; $p$ 和 $p_0$ 分别为物系与环境的压力,如将溶液视为不可压缩流体,则可不考虑压力的影响。

#### B. 热流焓 $b_o$ 的计算:

本文涉及的热流焓包括有装置的散热、碱液浓缩热及析盐的结晶热等的热焓值,它们的计算可按如下公式:

$$b_o = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (3)$$

式中的 $Q$ 为恒热源所传递的热量、 $T$ 及 $T_0$ 分别为物系与环境的温度。

### 2. 蒸发过程最小理论功 $W_{min}$ 的计算

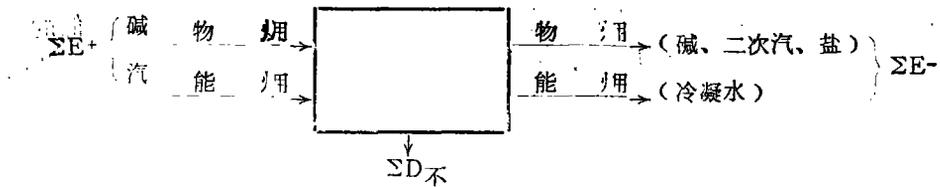
蒸发过程的最小理论功可视为在操作压力下,单位重量水从指定浓度的碱液中蒸发为水蒸汽所消耗的焓,与在相同压力下单位重量水由纯水中蒸发为水蒸汽所消耗焓值之差,其计算公式如下:

$$W_{min} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{n'}}\right) Q_{n'} - \left(1 - \frac{T_0}{T_n}\right) Q_n \quad (4)$$

式中的 $T_0$ 为环境温度, $T_{n'}$ 和 $T_n$ 分别为在指定操作压力下,该溶液的沸点与纯水的沸点, $Q_{n'}$ 和 $Q_n$ 分别为在指定压力下相应于该碱液沸点 $T_{n'}$ ,水的汽化潜热和纯水在沸点 $T_n$ 下水的汽化潜热。

### 3. 焓衡算与焓效率

焓衡算在形式上与焓衡算相似,其实质性的差别首先在于焓衡算是真正同类项的衡算,因为在焓衡算中任一物流、能流均已按它们的热力学状态计算出所具有的焓值,因此,它是焓为统一尺度的衡算,而焓衡算则是以不同形式不同品位的能量数值上的衡算,故它们并非真正的同类项的衡算,其次,焓衡算是以热力学第二定律为根据,它认为一切实际过程中恒存在有一定的过程不可逆性,所以,能量在使用与传递过程中,势必也有一部分能转化为无(无效能)而损耗掉,因此,实际过程的焓值并不守恒,它的总焓收入应是总焓流出与全部不可逆损失之和,根据焓衡算的原则联系到烧碱蒸发过程可用如下框图及方程进行衡算:



于是，其衡算方程应为：

$$\Sigma E^+ = \Sigma E^- + \Sigma D_{\text{不}} \quad (5)$$

$$\Sigma D_{\text{不}} = D_{\text{外不}} + D_{\text{内不}} \quad (6)$$

式中的  $\Sigma E^+$  为进入系统的总焓； $\Sigma E^-$  为流出系统的总焓； $\Sigma D_{\text{不}}$  不可逆损失，其中包括有外部不可逆损失  $D_{\text{外不}}$  和内部不可逆损失  $D_{\text{内不}}$ 。

根据以上方程，若已知各项焓收入、焓流出及散热焓损（即  $D_{\text{外不}}$ ），即可以计算  $D_{\text{内不}}$ 。然后根据焓衡算中各焓流及各不可逆损失的百分率绘制焓流图以表明焓耗分布。

焓衡算虽然可以提供焓流的分布及表明各焓损的大小，然而，要具体反映一过程或装置的热力学完善程度，要对不同厂的蒸发过程、同一工厂不同装置或不同流程进行装置热力学完善性的比较，就必须根据蒸发过程实际确定合理的焓效率定义式。本文采用的焓效率有如下三种定义式及一种比率式：

(1) 过程普遍焓效率  $\eta_{B1}$ ：

$$\eta_{B1} = \frac{\Sigma E^-}{\Sigma E^+} = 1 - \frac{\Sigma D_{\text{不}}}{\Sigma E^+} \quad (7)$$

该效率表示蒸发过程应开装置的总焓与进入装置的总焓之比。它反映过程的总焓效率。

(2) 装置焓效率  $\eta_{B2}$ ：

$$\eta_{B2} = \frac{\Sigma E^-_{\text{物}} - \Sigma E^+_{\text{物}}}{\Sigma E^+_{\text{能}} - \Sigma E^-_{\text{能}}} = \frac{\Delta E_{\text{物}}}{\Delta E_{\text{能}}} \quad (8)$$

该效率表示主要的焓流——即物流净获得的焓与提供装置净消耗焓值之比，它反映了蒸发装置的焓传递效率。

(3) 目的焓效率  $\eta_{B3}$ ：

$$\eta_{B3} = \frac{W_{\text{min}}}{\Sigma E^+}$$

该效率表示为实现蒸发目的，实际过程消耗最小理论功与总焓收入的比值。

(4) 蒸发焓耗率  $R_w$ ：

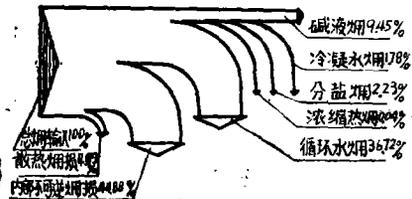
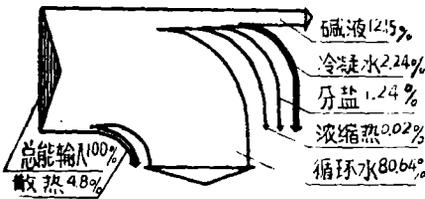
$$R_w = \frac{\Sigma D_{\text{不}}}{W_{\text{min}}}$$

焓耗率是一个反映蒸发过程焓损与蒸发功的比值，它不是一个焓效率，仅仅是一个比率。

根据上述各公式进行焓衡算，其结果见表2，其焓流图见图3。

表 2 衡 算 表 单位:  $\times 10^3$  KCal/hr

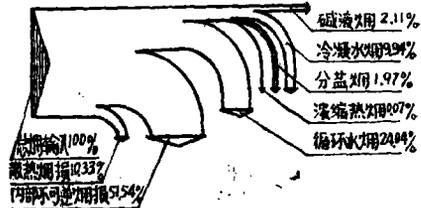
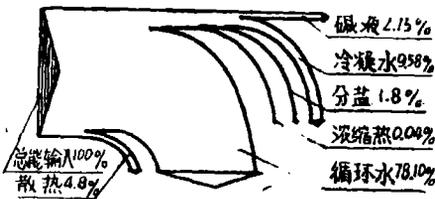
项 目	1#, 2#	3#	4#	5#	1#—5#	
收 入	碱 液	589.3	974.0	529.0	133.2	589.3
	加 热 蒸 汽	4042.3	606.2	702.9	1703.0	4042.3
	结 晶 热		14.6	8.5	13.3	36.4
	循 环 水 入 口			164.0	351.0	515.0
	电 能		4.1	5.3	5.6	15.0
	总 流 入 量	4631.6	1598.9	1409.7	2206.1	5198.0
支 出	碱 液	974.0	529.0	133.2	109.6	109.6
	二 次 蒸 汽	2309.2	702.9	(609.8)	(907.0)	(1516.8)
	冷 凝 水	373.0	42.0	25.04	76.6	516.6
	分 盐		52.9	31.5	18.2	102.6
	浓 缩 热	1.3	0.9	0.6	0.8	3.6
	循 环 水 出 口			517.7	731.9	1249.6
总 流 出 量	3657.5	1327.7	708.04	937.1	1982.0	
损 耗	散 热 损 耗	286.2	97.5	69.0	81.2	536.9
	内 部 不 可 逆 损 失	684.9	173.7	632.66	1187.8	2679.1
过 程 蒸 发 理 论 功	180.1	51.0	167.4	169.5	587.1	
过 程 用 效 率 %	78.67	83.04	50.23	42.48	38.13	
装 置 用 效 率 %	73.44	53.40	35.52	54.83	31.89	
日 的 用 效 率 %	3.89	3.19	11.87	7.68	11.30	
蒸 发 用 耗 率	5.41	5.33	4.19	7.49	5.47	



(a) 4# 能流图

(b) 1#—5# 能流图

图 2 蒸发装置能流图



(a) 4# 热流图

(b) 1#—5# 热流图

图 3 蒸发装置热流图

### 三、结果与讨论

#### 1. 对本装置的热平衡与焓分析的比较

A. 根据流程图中状态 1' 及状态 2' 的参数, 分别用焓衡算法与焓分析计算减压阀所引起的能量损失如下所示:

表 3

状态点	焓	熵	蒸汽所具有的能	蒸汽所具有的焓
	KCal/kg	KCal/kg <sup>o</sup> C	KCal/hr	KCal/hr
1 -	652.6	1.515	$13257 \times 10^3$	$10423 \times 10^3$
2 -	660.4	1.6002	$13213 \times 10^3$	$4014 \times 10^3$

依照焓衡算观点, 该减压阀因节流引起的能耗只相当于每年耗 45.30 吨标煤, 然而根据焓概念计算, 由于节流降压使蒸汽能量变质所引起的焓损相当于每年耗 547 吨标煤. 由此可见能量输送过程的变质是个不容忽视的损失. 但通过焓衡算分析却是很小甚至是可以忽略的损失.

B. 比较焓衡算法与焓分析可见, 焓衡算法只反映不同形式的能在使用及传递过程数量的守恒. 如 4# 与 5# 蒸发器出口的二次汽所带出的能量按焓衡观点分析, 它 100% 地进入喷射泵的水中, 然而若根据焓分析法计算可知, 它们的二次蒸汽所带出的焓在进入喷射泵与水相混合时, 由于能量降级以及混合引起的不可逆损失, 将使它的焓值损失几乎近半. 又如比较 1~5# 装置的能量流图与焓流图可见, 能量流图指出现行蒸发装置系列的能耗主要是集中在喷射泵出口水所带出的热, 它几乎占总能量收入的 80%. 因此, 要解决现行装置的节能, 似乎主要应着手解决喷射泵出口热量的回收, 然而焓分析结果表明, 本系列装置有 51.27% 的焓损失在内部不可逆性. 要减少这部分焓损, 必须从流程、工艺条件及装置的结构进行根本性的解决. 同时, 也指出了喷射水泵、冷凝水及散热所带走的焓损约占 44%, 也是必须随之解决和加以利用.

C. 通过焓衡算, 它必须而且可能计算出产品的最小蒸发理论功 (指在环境压力下所消耗的功), 为生产者提供降低过程蒸发功的可能限度, 同时, 它也可能计算过程最小蒸发理论功 (指在系统操作压力下), 为不同工厂相同流程或者同一工厂不同流程、提供功耗比较, 有利于改进工艺、降低能耗, 而焓衡算法则既不可能也不需要理论功的计算.

D. 比较装置的热效率与焓效率的计算, 不难见到热效率定义式把不同形式不同品位的能量等量齐观而构成非同类项计算, 使它与焓效率定义式有着本质的差别, 而且, 就各蒸发器的热效率及焓效率的数值差异较大, 以及它们效率的分布也截然不同: 热效率的分布是  $3^{\#} < 4^{\#} < 5^{\#}$ , 而过程焓效率的分布是  $3^{\#} > 4^{\#} > 5^{\#}$ ; 装置焓效率却是  $3^{\#} > 4^{\#} < 5^{\#}$ . 在焓效率的计算中也不再出现如蒸发装置热效率超百现象. 根据该厂的生产实际, 厂方认为焓效率的分布状况更切合实际, 目前是应致力改善 4# 及 5# 的热力学完善性.

综合上述的分析比较, 可以明显地看到焓分析法能更全面、深入地反映过程或装置的用

能情况, 能为节能指明正确方向, 而冷衡算法有时甚至会对过程或装置用能给出不切合实际的描述。

## 2. 用分析结果的讨论

A. 从分析的结果可见, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>及3<sup>#</sup>蒸发器的焓效率较高, 4<sup>#</sup>与5<sup>#</sup>较低, 就整个蒸发系列装置而言, 装置内部不可逆损失以4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>为最大, 因此必须在综合考虑生产实际前提下考虑降低D<sub>内不</sub>的值。

从4<sup>#</sup>蒸发器的情况分析, 它的碱液来自3<sup>#</sup>, 其碱液温度从120℃降低到76℃, 因此在进料口的一定区域内碱液的水分将因闪蒸, 使附近地区的碱液迅速达到过饱和从而析出大量细小的盐晶体, 这些晶体呈悬浮液混合在较浓的4<sup>#</sup>碱液, 使它越加粘稠而不利传热, 从而增大传热的内部不可逆损失, 而且, 它使分盐带来困难, 以致有大量小盐晶形成回流盐不断地循环在蒸发器与分离器之间, 既浪费电力又浪费热能, 它还随着4<sup>#</sup>向5<sup>#</sup>过料而将回流盐又带入了5<sup>#</sup>, 使5<sup>#</sup>也遭受同样的祸害, 再分析进入4<sup>#</sup>的蒸汽情况, 它是来自于3<sup>#</sup>的二次汽, 从福州二化蒸发系列各蒸发器的传热面积分布来看, 3<sup>#</sup>的传热面积仅仅90m<sup>2</sup>, (传热面积分布见表4)不合理的传热面积分布也使它蒸发出二次汽量偏小从而间接影响到

表 4 各蒸发装置传热面积 单位: m<sup>2</sup>

装 置	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
传热面积	120	120	90	220	90

4<sup>#</sup>蒸发器效率的发挥, 因此适当增加3<sup>#</sup>的传热面积, 从而增加进入3<sup>#</sup>蒸发器的1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>二次汽, 既可以适当改进4<sup>#</sup>焓效率, 而且还可以减少进入5<sup>#</sup>的1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>二次汽, 适当减少5<sup>#</sup>二次汽出口所带出的焓损, 也可适当提高5<sup>#</sup>的焓效率。

分析5<sup>#</sup>蒸发器的情况: 它的碱液来自4<sup>#</sup>, 虽然5<sup>#</sup>蒸发器本体温度与4<sup>#</sup>相近, 然而5<sup>#</sup>的加热蒸汽来自1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>二次汽, 温度较高, 使它处于较大的温差传热, 因此它的传热不可逆损失是大的, 而5<sup>#</sup>的碱液较4<sup>#</sup>更为浓稠, 碱液内部的传热不可逆损失也是大的, 加之它出口的二次汽量甚大, 不仅进入喷射泵的焓损大, 且喷射泵出口带走的焓损失也颇巨。这些都是构成5<sup>#</sup>效率低的原因。因此欲改善4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>的热力学完善性可以分两种情况考虑, 一是在不变动原有流程, 采取改变4<sup>#</sup>进料的位置; 改善3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>的分盐效率; 对4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>采用强制循环、提高传热系数、减少传热温差; 改造现有不合理的结构, 适当增加3<sup>#</sup>蒸发器传热面积。二是根本改造现有二效流程为三效顺流加强制循环或三效逆流流程, 它可减少上述诸方面不可逆损失。

B. 从分析结果看, 未效二次汽的处理也是必须加以考虑改进, 目前使用喷射泵处理未效二次汽, 它的焓仍未能得到回收利用, 且耗水量大, 每吨碱达到120吨循环水, 每天新鲜水的补足量也很大, 工业用水也是必须节约的能源之一, 因此是否可采用蒸汽再压缩循环使用。

C. 应尽量减少蒸汽在输送过程的压力损失而造成的焓耗, 如果锅炉出口的蒸汽压力难于与蒸发器所需蒸汽压力相匹配, 是否可以考虑在氯碱厂改用背压式汽轮机, 利用其发电后的乏汽供蒸发装置使用。于是, 氯碱厂也可以自己生产一部分电, 从而可以更合理地使用蒸

汽。

D. 改善冷凝水的余热利用, 采用分段回收。

本文所进行的蒸发装置能量测定得到福州第二化工厂杨翼汉总工程师、庄子忠总工程师、戴涵谟工程师、李国基工程师等同志的大力支持, 特此致谢。参加本测定工作的还有林航汀、连岩、路千里、关云华、黄滨、郑义竹等同学。

### 符 号 说 明

- $b_{pn}$ : 物流的物理焓, (KCal/kg);  
 $b_Q$ : 热流焓, (KCal/hr);  
 $T$ : 体系的温度, (K);  
 $P$ : 体系的压力, (atm);  
 $H$ : 体系在温度  $T$  与压力  $p$  条件下的焓 (KCal/kg);  
 $S$ : 体系在温度  $T$  与压力  $p$  条件下的熵, (KCal/kg·k);  
 $T_0$ : 环境温度, (K);  
 $P_0$ : 环境压力, (atm);  
 $H_0$ : 体系在环境温度  $T_0$  及压力  $P_0$  条件下的焓, (KCal/kg);  
 $S_0$ : 体系在环境温度  $T_0$  及压力  $P_0$  条件下的熵, (KCal/kg·k);  
 $\bar{C}_p$ : 体系的平均等压热容, (KCal/kmol·k);  
 $Q$ : 恒温热源的热量, (KCal/hr);  
 $W_{min}$ : 蒸发过程最小理论功, (KCal/kg);  
 $Q_{H'}$ : 在体系压力  $p$  和碱液沸点  $T_{H'}$  下水的汽化潜热, (KCal/kg);  
 $Q_H$ : 在体系压力  $p$  和纯水沸点  $T_H$  下水的汽化潜热, (KCal/kg);  
 $\Sigma E^+$ : 体系的总焓收入, (KCal/hr);  
 $\Sigma E^-$ : 体系的总焓支出, (KCal/hr);  
 $D_{不}$ : 体系的总不可逆损失, (KCal/hr);  
 $D_{外不}$ : 体系外部不可逆损失, (KCal/hr);  
 $D_{内不}$ : 体系内部不可逆损失, (KCal/hr);  
 $\eta_{B1}$ : 体系的过程焓效率;  
 $\eta_{B2}$ : 体系的装置焓效率;  
 $\eta_{B3}$ : 体系的目的焓效率;  
 $\Sigma E^+_{物}$ : 体系总物焓收入, (KCal/hr);  
 $\Sigma E^-_{物}$ : 体系总物焓支出, (KCal/hr);  
 $\Sigma E^+_{能}$ : 体系总能焓收入, (KCal/hr);  
 $\Sigma E^-_{能}$ : 体系总能焓支出, (KCal/hr);  
 $\Delta E_{物}$ : 体系总物焓收入与支出之差, (KCal/hr);  
 $\Delta E_{能}$ : 体系总能焓收入与支出之差, (KCal/hr);  
 $R_w$ : 体系的蒸发消耗率。

## 参 考 文 献

- [1] 何耀文、陈翥藩, 化学工程, №1—6, (1979)。
- [2] M. V. Sussman, Availability (exergy) analysis, Tufts University, (1980)。
- [3] 杭州化工研究所, 杭州电化厂, 氯碱工业, 5 (1982)。
- [4] J. M. Doaly and M. E. Weber, Thermodynamic analysis of process efficiency, Applied Energy, 9 (1980), 177—201。
- [5] 化学工业部第一设计院, 氯碱工业理化常数手册, 化学工业出版社出版, (1969)。
- [6] 石油化工部化工设计院, 氮肥工艺设计手册 (理化数据分册), 石油化学工业出版社, (1974)。

## The Thermodynamic Analysis for the Evaporating Device of Sodium Hydroxide

Ye Pilu      Zhang xiaping

### Abstract

This paper is using the result of the energy examination for the evaporating device of sodium hydroxide to make thermodynamic analysis with both methods—the enthalpy balance and the analysis of exergy. It compares and discusses both the results of the analysis.