

全民办化学工业参考資料

路 布 兰 法 制 純 碱
小 型 通 用 設 計
(年產400噸)

化学工业部化学工业設計院 編

化学工业出版社

目 录

I. 年产400吨路布兰法制純碱通用設計

一、总論	1
二、生产原理	1
三、生产流程及操作	2
四、主要原材料消耗定額及年消耗量	5
五、主要设备一览表及投資估算表	5
六、材料及生产工具表	5
七、工作制度及車間人員表	7
八、因地制宜說明	7
九、施工說明	7
十、开停工說明	9
十一、检修制度	9
十二、劳动保护	10
十三、分析方法	10

附图:

- 图1 工艺生产流程图
- 图2 工艺生产設備布置图
- 图3 立面图
- 图4 船形蒸发鍋
- 图5 黑灰浸取槽匀角投影图
- 图6 反射爐总图

II. 山东省高唐县路布兰法制純碱經驗介紹

一、前言	21
二、修建反射爐零件材料的准备工作	21
三、反射爐的結構及烟道烟窗	22
四、生产原料的准备	24
五、生产配料	24
六、反射爐的煅燒操作	25
七、黑灰的浸取与澄清	28
八、純碱的精制	29
九、浸取液的蒸发与破脚的处理	30
十、結尾語	31

工、年产400吨路布兰法制純碱通用設計

一、总 論

1. 产品介紹 本設計之产品为純碱即碳酸鈉俗名称碱面，它一般用于制造氢氧化鈉、玻璃、肥皂、氯化鈉、硅酸鈉、磷酸鈉、化学药品、碳酸鈣等的制造原料，也用于工业上的軟水剂、制药、染料、制革、洗濯、石油精炼、其他油类和有机物精制等，以及鋼鐵去硫、人造纖維等国民經济各部門中，这些部門都是有关人民物质、文化生活的重要部門，因此发展純碱生产对适应当前大跃进的形势是十分必須的。

純碱生产可采用路布兰法或索尔維法(氨碱法)或联合制碱法(同时生产純碱与氯化鈉)，但路布兰法制碱設備、操作都較简单、投資少、建設快，約1月即可建成，因此在盛产芒硝的地方，采用路布兰法生产純碱較适宜。

純碱之性质：不含結晶水时是白色粉末，在水溶液中呈强碱性，它的比重在20°C时为2.53，熔点851°C，有吸潮性，并能逐渐吸收二氧化碳变为碳酸氢鈉，它有三种含水盐：在32°C以下时为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (碳酸鈉含10个分子結晶水)、32~35.5°C为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (碳酸鈉含7个分子結晶水)，35.5°C以上为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (碳酸鈉含一个分子結晶水)，碳酸鈉的溶解度随温度上升而增加，到32.5°C时最大約为50%，但温度再高則水中之碳酸鈉轉变为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (碳酸鈉含一分子結晶水)，到100°C时溶解度降为45.4%。

2. 产品规格 含90%以上碳酸鈉之純碱。

生产规模年产400吨純碱之通用設計。

3. 建厂条件 該厂宜建于产芒硝(或有副产芒硝工厂)和产石灰石地区。

在基建方面：要求有耐火材料(如耐火砖)及紅砖供应，还要求有足够数量供碱液蒸发之鉄鍋。

在厂房建筑上，要求簡陋，一般敞棚或利用一般住房即可，在北方天气較冷地区，可筑簡單围墙。

对施工人員无特殊要求，只要有瓦工、木工即可。

对操作人員的技术水平要求不高，其中反射炉司炉工和扒料工要求具有一定的經驗，开工前可到附近有关工厂进行学习，观测掌握炉内火焰均匀以及燒火、添煤等操作。

4. 原材料供应及要求 为了正常生产，要求及时供应原料，每天要求供应无水芒硝(即无水硫酸鈉)2~3吨，石灰石2~3吨，煤2.5~3吨，生产用水約10吨。

二、生产原理

将芒硝(无水芒硝)，石灰石(碳酸鈣)和煤粉于1000~1200°C下，在反射炉中进行煅燒，所得熔块称为黑灰，其反应式如下：



将熔块加以粉碎，用水浸取，此时碳酸鈉溶于水，成为稀薄溶液，而硫化鈣和其他固体杂质則成残渣与碳酸鈉分开。

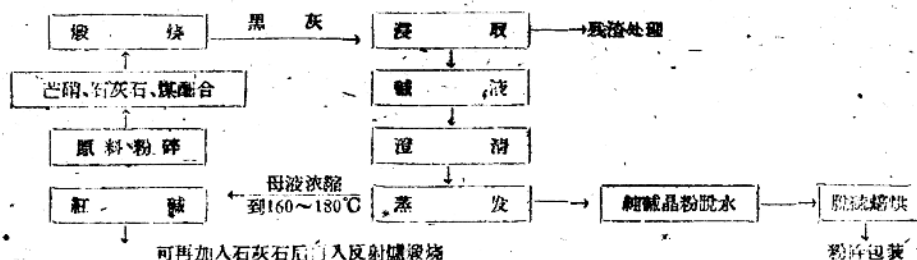
碳酸鈉溶液經蒸发后析出結晶，将結晶捞出供干、脫硫即成成品純碱(碳酸鈉)。

煅烧过程是整个生产的关键，在温度低于884°C时，反应进行得非常慢，且含硫化碱较多，当温度在1000~1200°C时，反应进行很快。

当反应将结束时，由于硫酸钠的浓度下降与氧气不足，反应在颇大的程度上会生成一氧化碳，析出一氧化碳之特征为熔体表面出现，因一氧化碳燃烧为二氧化碳所生之“烛火”——黄色火簇（钠离子使火焰发黄）。

三、生产流程及操作

1. 生产流程示意图如下：



注：流程图附见附图

2. 生产操作

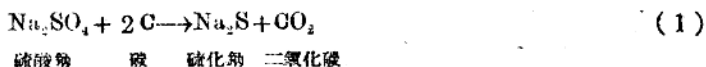
(1) 原料选择及配料比：

- ① 芒硝：硫酸钠含量宜高，一般在90%以上，水分宜低，要求不超过2%，杂质宜少。
- ② 煤：原料煤含固定碳宜高，要求高于60%，灰分宜少，燃烧煤则要求含挥发物较高。
- ③ 石灰石：要求碳酸钙含量高，一般在90%以上，杂质少。

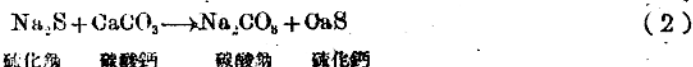
以上三种原料，在配合前需粉碎，并通过3.5公厘直径之筛孔，然后按：芒硝：石灰石：煤 = 100：100：40~50之比例混合均匀。但配料比随原料成份，操作等条件而变，故以上配料比，仅供试事时参考。

(2) 原料煅烧：

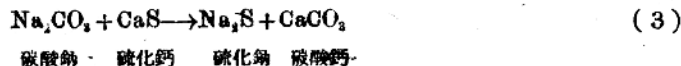
① 煅烧中之化学反应：当物料温度升高到880°C左右时，芒硝开始被碳还原而成硫化钠，其反应如下：



物料温度继续升高到880°C以上时，碳酸钙开始与硫化钠置换即第二步反应：



第二步反应，在长时间加热的情况下为可逆反应：



除此之外，还有过剩的石灰石分解为氧化钙：



以上(3)(4)式之生成均为可逆反应，都是应尽量避免的副反应，因而在煅烧时既要防止生焦，又要防止过烧。

③ 操作步骤:

芒硝、石灰石、煤按比例配合好后,自预热段之炉顶加入,每次投料约170斤,用铁链将其平铺于预热段炉床上,此段温度约为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,当烧成段出料后,就将预热段的物料移至烧成段,此处的温度约 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$,反应主要在此进行,上层物料开始软化而成熔体时,应加强翻赶(不停地搅拌),使物料充分反应,物料全部熔融后(大约4~6分钟),再连续搅拌1~2分钟,物料逐渐由稀转稠,直到炉内有 $\frac{1}{2}\sim \frac{3}{4}$ 的炉面出现烛火时,急速出料,物料预热、操作各需约15分钟,即每隔15分钟,出料一次。

③ 操作中注意事项:

甲、烧火

- 1) 添煤要勤投少加,保证均匀散开。
- 2) 添煤时首先向发白光处添,使火力平稳。
- 3) 交接班必须清炉,清炉前作好准备工作,必须先行遮煤(将煤拨到炉后边),然后将火往前拨,再用通条将后部的渣子通出,以后扒平加煤。
- 4) 煤层厚度以8寸左右为合适,不得超过1尺。
- 5) 烧火时,当火不强时用通条或火钩子通几下(通炉时炉门不须全部打开)。
- 6) 燃料用煤为更好地具有结焦性,须加适量水。
- 7) 烟道闸门的调节,视烟气在炉膛的速度,如果烟道气贴着大拱走,将闸门拉下一些,如果烟道气在炉膛转圈,则将闸门开启一些。

乙、翻料

1) 动作要快:

翻料要透,底部须翻上,上面的料要翻下,各个角落都须扒动、扒平,向化料快的地方加厚物料,前扒后,后扒前,接近出料时须不停地搅动。

2) 配料须搅拌均匀,然后向炉内投料,投料时要迅速,然后扒平。

3) 用具用毕须放到一定地方,不许随便乱放。

4) 料扒出后须将预热线迅速扒到煅烧段,同时将加料准备好,待预热段空出后,立即将料扒入。

5) 出料用具在事前准备好。

丙、出料标准

1) 炉内标准

(一) 熔体由稀转稠才能取出,如未达到标准即取出,则冷后变为极密之凝质,浸取不良(第二步反应未完全),这种“黑灰”含硫化物最多。

(二) 熔体要有 $\frac{1}{2}\sim \frac{3}{4}$ 发生强有力的黄色烛火才能取出。

2) 炉外标准

(一) 出料成糊状,钩入斗车而略带流动性,同时满车起烛火面有力,且将料鼓松,形如发馒头。如散火无力,即表示“过烧”现象,或料煤过多芒硝反应不完全。

(二) 钩入斗车时发亮,而表面不现乌云色,也不现玉米花斑点(此系过烧)。在冷却后,不粘车,易由斗车内倾出。

(三) “黑灰”表面呈浅黄色,与斗车接触面为暗褐色。

(四) 质松、多孔、易碎,断面呈浅灰色。

(五) 无红斑点,少黑斑点和白斑点。

(六) 黑灰中含碳酸鈉38~40%；氫氧化鈉0.6~0.9%；

硫化鈉0.3~0.6%。

(3) 黑灰浸取：

① 浸取設備：可用鋼板作成的池子分成6~8格，或用以水泥抹面之水泥池分成6~8格，或用瓦缸6~8個組成一組。

② 浸取操作：採取逆流浸取原理，其操作說明如下：

黑灰燒成後，含碳酸鈉40%左右，硫化鈣27~31%，氧化鈣9~11%，其餘為煤及少量未起變化的硫酸鈉。這些化合物中以碳酸鈉最易溶解，黑灰經冷卻打碎後放入浸取池，加水以逆流方向進行浸取。

黑灰放在浸取池的有孔底板上，浸取池分為8格，只有一格（設為第一格）經常處在裝卸中，假定此時第一格黑灰的含鹼量最少，清水加入第一格，由上直到花板下進行浸取，所得較重之溶液自溢流管流至第2格，此格黑灰的含鹼量比第一格為高，故能再溶解若干鹼。如此每經一格，溶液即愈濃，到第8格時溶液已飽和（可達27~28波美度）。於是經放料管（或放料溝）將溶液排至濃鹼液貯池，放至鹼液濃度僅有16波美時即停放，鹼液再經澄清後送去蒸發。此時第一池已準備卸灰，當第一池溶液濃度為0~2波美度時，即卸出廢渣，此時第二池變為第一池，第一池變為第八池，如此循環地進行浸取，浸取液成分大致如下：

Na_2CO_3	16~21%
NaOH	2~5%

在不相鄰的兩個浸取池之間，液體的溢流依靠一條連通管溝通。

當清理浸取池時，該池內有不能用溢流管排出的剩餘液及洗水，可從池下部的清洗排水口沿排水溝放出于淡鹼水貯池，然後可送入含鹼量最少的浸取池內進行浸取。

③ 操作中注意事項：

1) 反射爐出爐後之黑灰，置于空氣中冷卻時間不宜過長，只要不燙手能打碎即行打碎，碎灰塊之粒度愈小愈好，一般不超過5寸，但須均勻，以增大其與水溶液的接觸面，易于浸取。

2) 黑灰要快打、速裝，邊打邊裝，一邊裝灰，一邊加70~80°C之熱水泡缸，液面將灰塊淹沒，使灰少與空氣接觸。

3) 浸取水溫度在夏季保持50~55°C，冬季55~60°C。

4) 鹼水濃度不宜過低，浸取時間約1.5小時後，即放出濃鹼水（浸泡時間不宜過長），其濃度一般在27~28°Bé（波美），濃鹼水澄清後再熬濃撈鹼。

(4) 鹼液蒸發 蒸發的目的：是除去溶液中水分，使純鹼濃度增大到結晶析出，盡可能與其中雜質分離。

蒸發操作：

① 當溶液在鍋中熬濃到一定程度，有鹼粉析出時，應及時撈出溶液中析出的鹼粉，且將鹼粉置于有孔之設備中，以除去鹼中夾帶之母液。

② 勤鑷鍋疤：鹼粉和部分水不溶物，附集鍋底形成鍋疤，鍋疤一旦生成，阻礙熱的傳導，影響蒸發效率，同時易導致鍋的損壞。

③ 溶液熬到最后含硫化鹼很多時，即將剩餘溶液全部搗出放在缸中存放，待積存到一定數量後，再將溶液熬濃撈鹼粉，此鹼粉入烘爐烘干後再加石灰石入反射爐煅燒。

(5) 烘焙：烘焙的目的是脫去鹼中水分，同時使晶粉中附着的氫氧化鈉與硫化鈉，吸收氣流中之二氧化碳而轉化為碳酸鈉。

烘焙操作:

① 将蒸发捞出之碱粉,置于反射炉中烘焙,温度低于 800°C ,在操作上又赶又翻。

② 炉中之碱粉,颜色变为白色,用定性试验到无硫化钠时,立即出料,若过烧则碳酸钠可能熔融。

(6) 包装:

将烘干的纯碱置于小車中,冷却后进行包装,包装物是内用纸袋外套麻袋,每袋装碱80公斤。

四、主要原材料消耗定额及年消耗量

序 号	名 称	规 格	单 位	消 耗 量	
				每吨含90%碳酸钠之纯碱	年 消 耗 量
1	芒 硝	含90%以上之硫酸钠	吨	1.7~1.9	680~760
2	石 灰 石	含碳酸钙90%以上	"	1.7~1.9	680~760
3	煤	含固定碳60%以上	"	2.0~2.5	800~1000
4	水	一般工业用水	"	10	4000

注: 1. 以上年消耗量是按年产400吨纯碱计算的,若产量增大则年消耗量相应增加。

2. 若原料质量差仍可生产,但产品质量可能低一些,且消耗定额相应增大。

3. 每吨合2000市斤。

五、主要设备一览表及投资估算表

序号	名 称	规 格	数量	材 料	单 价 (元)	总 价 (元)	备 注
1	石 磨	磨盘直径1500公厘	2台	石头	50	100	火炕尺寸
2	篩 子	篩孔 3.5×3.5 宽500;长800(公厘)	2个	铁丝或竹片	20	40	
3	反 射 爐	3300 × 1100公厘	1座	耐火磚与釘磚	2000	2000	
4	烘 焙 爐	同上	1座	同上	2000	2000	
5	漫 取 池	8格,每格尺寸:长1000;宽1500, 深1000(公厘)	1座	磚,混凝土或鋼板	550	550	
6	蒸 煮 鍋	①直径1000公厘或 ②长2600 × 宽1500 × 深500(公厘)	18口 2口	鑄鉄 鋼板板厚5公厘	① 50 ② 450	900 900	規格見后表
7	磅 秤	称重500公斤	1台	鋼与鑄鉄	150	150	
8	小 車	載重100公斤	4台	鋼	150	600	
9	生产工具及家具		一套		200	200	
10	分析用具		一套		100	100	
合 計						6640	

注: 1. 以上投资估算系按北京地区价格计算。

2. 以上投资估算中,只是设备材料费,未包括加工费与厂房基建费。

六、材料表及生产工具表

(一) 材料表

序 号	設 备 名 称	材 料 名 称 及 規 格	数 量	备 注
1	反射爐	耐火磚	1500块	
		耐火泥	1000公斤	
		釘 磚	15000块	

續上表

序 号	設 备 名 称	材 料 名 称 及 規 格	数 量	备 注
2	烘 燥 爐	木柱直径150公厘,长2700公厘 角鋼 (規格75×75公厘) 爐 条 拉条 (直径12公厘之拉条) 爐門与爐門框 同 上	20根 12米 鑄鉄 800公斤 35米 鑄鉄 300公斤 同 上	
3	烟 囱	紅 磚	20000块	
4	浸 取 池	紅 磚 400号 水泥	7000块 2吨	
5	蒸发鑄鉄鍋爐灶	紅 磚 鑄鉄爐条 长660×寬49×厚10(公厘)	2700块 64根(150公斤)	
6	生产工具	鋼	200公斤	
7	蒸发船形鍋	鑄板厚6公厘 角鋼 50×50×6公厘	350公斤 70公斤	

(二) 材料汇总表

序 号	材 料 名 称 及 規 格	数 量	备 注
1	耐火磚	3000块	
2	耐火泥	2吨	
3	木柱直径150公厘 长2700公厘	40根	
4	角鋼 75×75公厘	24米	
5	鑄鉄	1350公斤	
6	拉条:直径12公厘	70米	
7	紅磚	59700块	
8	鋼	900公斤	
9	400号 水泥	2吨	
10	沙子	2~3吨	

(三) 生产工具及家具表

序 号	名 称 及 規 格	材 料	数 量	备 注
1	籃		4个	
2	水桶	鉄	5挑	
3	勺	鉄	5把	
4	火鈎,直径15公厘 长3000公厘	鋼	4把	
5	火鏟	鋼	3把	陈煤用
6	鉄鍛	鋼	4把	
7	手捶	鉄	1个	
8	鏟子 寬130×長300×厚10(公厘)	鋼	6把	
9	扒子	鋼	6把	同 上
10	加料漏斗上之隔火板 420×420×20公厘之鋼板	鋼	2个	
11	晶粉过滤網	鋼	6个	可用3个汽油桶刻开成6个上面打10公厘直径之眼孔
12	捞晶粉之鏟子	鉄	10把	鏟子上打10公厘直径左右之眼孔
13	蒸发鍋爐灶用 火鏟 灰鈎	鋼 鋼	5把 5把	

七、工作制度及車間人員表

1. 工作制度 年工作日为 350 天，每日三班連續生产。

2. 車間人員表

序 号	职 务	人 数				合 計	备 注
		1. 班	2. 班	3. 班	替 班		
1	燒火及拌料工	5	5	5	2	17	
2	浸取工	2	2	2	1	7	按用浸取池
3	蒸发工	8	8	8	4	28	按用鑄鐵鍋考慮若用船形鍋，則人員可減少
4	烘干工	2	2	2	1	7	
5	原料准备工	2	2	2	1	7	石灰石骰子用毛驢拉
6	成品包装工		2			2	
7	分析工		2			2	
8	車間主任					1	
						71	

注：(1) 原料准备工：下包括炒干芒硝。

(2) 生产用水考虑用水管，若用人工提水则工人数应增加。

八、因地制宜說明

1. 若劳力缺乏，设备条件又許可的情况下，可用土机械或机械設備代替人力，如石灰石粉碾可用畜力碾碎或用粉碎机。
2. 在鋼板可能供应之处，蒸发碱液可用鋼板焊成船形鍋代替鑄鐵鍋，以提高蒸发效率，节省人力，浸取池亦可用鋼板作成，以延长設備的使用寿命。
3. 在有电力供应的地方，液体可用泵輸送，无电力处亦可用人工或手搖泵輸送。
4. 浸取液需保温：若无蒸汽供应处，可将設備保温，厂房內生炉子，提高室温以减少池內熱損失，若无鋼板，也无砖供应，可用大瓦缸代替浸取池。
5. 若当地出产之芒硝为含結晶水之芒硝，則先应将湿硝在大型鋼板鍋，或鑄鐵鍋，或小平炉中烘干后再使用。

九、施工說明

1. 反射爐砌筑說明

(1) 砌筑紅磚用的砂浆为 25 号砂浆成分如下：

炉子下部：砂子 3 份，石灰 1 份，每 1 立方米干料混水 500 公升。

炉子中部：砂子 2 份，石灰 1 份，每 1 立方米干料混水 500 公升。

(2) 砌筑紅磚的砂浆須饱满，砖与砖之間均須充滿砂浆，砖的灰縫要求如下：

1) 低温部分，直接与烟气接触的墙或拱的灰縫为 5 ~ 8 公厘。

2) 外墙的灰縫为 8 ~ 15 公厘。

3) 紅砖每砌一层須灌浆。

(3) 砌筑耐火砖的泥浆：

第一种：耐火泥已含有生料及熟料的每立方米干料混水 500 公升。

第二种：60% 熟粘土，40% 生粘土，每立方米干料混水 500 公升。

以上二种：选用任一种均可。

配合耐火泥时，須以水浸没全部泥料，30分钟后搅拌和勻使用，不得有成团的现象。

凡用耐火砖之砌体，均須用耐火泥浆进行砌筑，每块砖打泥不超过半斤，接触面都須打上泥浆。

(4) 砌耐火砖的灰缝：

前挡墙，火坑的耐火砖的灰缝为2公厘。

其余部分砌的耐火砖的灰缝为2~3公厘。

砌耐火砖，不得浇水。

(5) 耐火砖的砌筑：

耐火砖須砍平(或磨平)摆好，然后按原来位置进行砌筑。

砌砖时用小錫輕輕地錘实，將絕大部分的泥浆挤出，鈎平。

(6) 砌炉时按設計图紙施工，由底部逐漸砌筑。

火坑紅砖与耐火砖之間留2公分空隙，不須填泥浆。

(7) 大拱的砌法：

当炉墙砌到規定高度开始发拱：用紅砖或木板垫至适当高度，用泥抹成規定的圓弧形状，然后用干砖或石灰吸水，稍干后开始发拱，砌砖前須准备适量的竖楔形砖或侧楔形砖。

① 大拱可由中部分別向二边砌。

② 大拱分层砌，每道須分开。

③ 每块砖須与圓弧垂直。

④ 拱脚砖用耐火砖砍平、磨平使用。

⑤ 大拱至二端留以20公厘膨胀縫。

(8) 支架：

① 炉子大拱完成后，即行安装支架，支架大小及材料按設計之要求。

② 如用鉄支柱插入土中50公厘，再灌混凝土。

如用木柱插入50公分，打实灰土即行。

③ 角鋼梁于砌筑时进行安装。

④ 支架須先擰紧，生产一段时间后松1~2扣。

⑤ 炉子进出料口应安装鑄鉄框，以保护耐火砖。

(9) 支架炉門等安装完毕后，即开始拆除砌炉拱所用的木板或砖垫，并进行清炉，然后堵住人孔，开始烤炉。

2. 浸取池 系紅砖水泥抹面結構。

(1) 根据各地的地質情况，来决定浸取池的基础結構及其所用的材料，可以以下列二种方式之一来处理基础。

① 挖500公厘表面土，用3:1=土：石灰的灰土，分三层夯实，灰土共厚約400公厘。

② 用毛石(粗石)砌筑基础。

二者均需用水平尺找平。

(2) 砌紅砖每砌一层需灌浆砌筑紅砖用的灰浆成分为：水泥：砂子=1:1.5，灌浆則用稀灰浆。

(3) 按照設計图紙用紅砖砌底共三层，砌四周砖墙及各池的分墙砌砖时于自底起第三行砖留出淡水口。

- (4) 第一行砖为水泥抹底，水泥厚度等于一砖厚。
- (5) 逐层砌砖时须拉线，找平。
- (6) 砌至第8行砖，开始挑出70公厘，共挑4行，此系为流液碱液用的结构，为考虑砌筑方便起见，流槽砌成平的。
- (7) 砌至第13行留出连通管口，出碱孔各个池的通管等。
- (8) 砌砖全部完成后，即以1:1的400标号水泥砂浆对池里进行抹面。
当抹水泥时，可装入薄铁皮的短管，并灌水泥。
- (9) 抹完池里表面后，即砌固定花板的砖阶及三角挡墙，砌挡墙时须注意留孔，并且砌一段，抹一段以免太深抹不到底，砌至13砖时安装出碱管。
- (10) 内部抹完后，以低标号水泥抹池外面。
- (11) 浓液碱液贮槽，施工情况相同，最好和浸取槽同时施工。

十、开停工说明

1. 开工

(1) 反射炉：

烤炉：新建或大修的炉子烤2~3天，若时间许可，新炉最好能烤6~7天。

小修后的炉子烤1~2天。

新炉烤炉时，先用刨花木柴引火，用柴火烧一天左右，然后添煤烧（自然通风），添煤后之操作与反射炉操作要点相同。

烘烤以后，当炉温达到500~600°C时，可将物料投入预热段，当煅烧段炉温达800°C以上时，即将物料由预热段拨至煅烧段，开始正常生产。

(2) 浸取池：

当反射炉出了两炉黑灰，冷却打碎后，即放入浸取池之第一格同时加水浸泡，约隔1.5小时后将新黑灰加入第三格，第二格之碱水放入第三格，第一格之碱水放入第二格，第一格加清水，以后仿此加灰加水，直到第八格出碱水，开始正常生产。

(3) 蒸发锅：开工之前要将新锅洗刷清洁，最好将锅加热后用油擦以除去锅中之铁锈，待清洗完毕即放入澄清碱液，开始蒸发操作。

2. 停工(长期停工)

(1) 反射炉：停工时炉温要求慢慢下降，因此在停止加料后仍须少添煤，到炉温已全部下降后方停止添煤，同时要將炉内物料均扫干净。

(2) 浸取池：将每格的黑灰泡到碱水浓度在5°Be(波美)以下时，停止加水，将池清洗干净。

(3) 蒸发：将全部碱水蒸完后才停工。

(4) 烘焙炉：将全部晶粉烘干后，清理干净炉子，慢慢降低炉温。

十一、检修制度

1. 大修的检修(包括黑灰制造炉与烘焙炉)

(1) 使用2月左右小修一次，修理下列各部分：

- (1) 燃烧室上拱；
- (2) 前火挡；

- ③ 火炕(約三月修一次);
④ 火炕上拱(約三月修一次)。

前挡的修理須凿去化了的旧砖,露出尙未烧过的耐火砖,补上新砖即可。

修理时勿踩在大拱上。

(2) 使用10月左右大修一次,当炉子不能再以小修来解决問題时,即进行大修,全部拆去至火炕底头按原样砌好,約需4个瓦工,6个壮工,約2天。

2. 浸取池(砖砌水泥池) 約2~3月检修一次,主要修补漏碱处。
3. 蒸发鍋 若发现漏碱,立即停止操作,将碱液全部放出进行修补或更换新鍋。

十二、劳动保护

該方法生产品种为纯碱,腐蚀性并不强,但也不能忽视,在原料打碎过程中須防止碎块溅入眼中,另外反射炉司炉工須特别注意烧伤,因出料时温度较高。在黑灰浸取洗滌时,为防止碎块溅入眼中,应戴防护眼鏡,以免灼伤。

十三、分析方法

1. 原料分析

(1) 碳酸鈣的測定:

所需試剂:

- ① 酚酞指示剂
② 盐酸溶液
③ 氢氧化鈉溶液

試驗手續: 准确称取1克碳酸鈣将其放入250毫升的錐形瓶中,用滴管加入1N盐酸溶液25毫升,使碳酸鈣完全溶解后进行过滤,用水冲洗沉淀数次,然后加入2~3滴酚酞指示剂,用1N氢氧化鈉溶液滴定,直至溶液呈粉紅色为止,記下所用氢氧化鈉的体积(毫升)。

計算:

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{(N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \times 0.05}{G} \times 100$$

式中:

N_{HCl} ——盐酸的当量浓度;

V_{HCl} ——溶解碳酸鈣所用盐酸的体积(毫升);

N_{NaOH} ——氢氧化鈉的当量浓度;

V_{NaOH} ——滴定过量盐酸所用氢氧化鈉的体积,毫升;

$\text{CaCO}_3\%$ ——碳酸鈣的百分率。

註: ① 碳酸鈣加酸溶解时,开始酸应逐滴加入,以防酸液溅出,造成实验上的误差。

② 用氢氧化鈉滴定过量盐酸时,搖动或攪拌不应过于激烈。

(2) 硫酸鈉的測定:

所需試剂:

- ① 酚酞指示剂; ② 1N氢氧化鈉标准溶液;
③ 0.1N盐酸溶液; ④ 硝酸銀溶液;
⑤ 联苯胺的盐酸溶液。

試驗手續：取0.3克硫酸鈉將其放在錐形瓶內于25毫升水中，加熱至沸騰，然後逐滴加入25毫升聯苯胺的鹽酸熱溶液，冷卻一小時，先在室溫下冷卻半小時，再在10°C下冷卻半小時，最好能用古氏坩堝過濾，濾液用水洗滌至無氯存在時為止（用小試管接些濾液，加入1~2滴硝酸銀，此時若不呈現乳白色的渾濁物，即可停止洗滌）。然後將濾紙連同沉淀一起放入250毫升的錐形瓶中，用約50毫升的熱水（溫度約80~90°C）溶解，以酚酞為指示劑，用1N氫氧化鈉溶液滴定直至溶液的顏色呈粉紅色為止，記下所用氫氧化鈉的體積（毫升）。

計算：

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \times 0.071}{G} \times 100$$

式中： N_{NaOH} ——氫氧化鈉的當量濃度；

V_{NaOH} ——滴定用氫氧化鈉的體積（毫升）；

0.071——硫酸鈉的毫克當量；

G ——所取硫酸鈉試樣的重量，克；

Na_2SO_4 ——硫酸鈉的百分率。

注：硫酸鈉的測定亦可用重量法，分析方法詳見工業分析。

（3）煤之測定：

① 水分：

測定方法：精確稱取一定量的試樣，于已稱過的稱瓶（或表皿）中，在恒溫烘箱中105±1°C烘至恒重。

計算方法：

$$\text{水分}\% = \frac{G - G_1}{G} \times 100$$

式中： G ——樣品的克數；

G_1 ——樣品烘後的克數。

② 揮發質：

測定方法：精確稱取試樣1克，于已稱量過的錫坩堝中在850°C之噴燈上燒7分鐘，或在850°C之高溫電爐中灼燒7分鐘（燒時坩堝要蓋好蓋）。

計算：

$$\text{揮發質}\% = \frac{G - G_1}{G} \times 100 - M$$

式中： G ——樣品的克數；

G_1 ——燒去揮發質後樣品的克數；

M ——水分的百分數。

注：坩堝需經預熱，否則試樣可能因猛烈氣流沖出。

③ 灰分：

測定方法：

將已燒去揮發質的坩堝和殘留物質燒到恒重。

計算：

$$\text{灰分}\% = \frac{G_1}{G} \times 100$$

式中： G_1 ——灰分的克數；

G——样品的克数。

④ 固定碳：

固定碳% = 100% - (水分% + 挥发质% + 灰分%)

2. 成品分析：

所需试剂：

- (1) 0.1N盐酸溶液；
- (2) 10%氯化钡溶液；
- (3) 甲基橙指示剂；
- (4) 酚酞指示剂。

分析项目：

- ① 碳酸钠； ② 氢氧化钠； ③ 硫化钠。

甲、碳酸钠及氢氧化钠测定：

(1) 基本原理：用酚酞及甲基橙作指示剂，以标准盐酸滴定纯碱中碳酸钠和氢氧化钠的含量。

(2) 试剂：

- ① 盐酸 0.5N标准溶液；
- ② 酚酞 1%酒精溶液；
- ③ 甲基橙 0.2%溶液；
- ④ 红色石蕊试纸。

(3) 测定方法：

准确称取样品10克，溶于100毫升热水中，用滤纸过滤，且用水洗涤滤纸及残渣至无碱性反应为止(用红色石蕊试纸试验)，将滤液及洗液收集于500毫升量瓶中，加水至刻度，并混合均匀(下面简称样液)。从样液中用移液管吸取50毫升，注入250毫升烧杯中，稀释至100毫升左右，加两滴酚酞作指示剂，用盐酸滴至无色，再加入一滴甲基橙作指示剂，继续滴至橙红色为止。

(4) 计算：

$$\text{碳酸钠}\% = \frac{0.053N(c-b)}{G} \times 100$$

$$\text{氢氧化钠}\% = \frac{0.04N \cdot a}{G} \times 100$$

式中：

b——酚酞终点时盐酸的毫升数；

c——甲基橙终点时盐酸的毫升数；

a——a和b及c的关系式如下：

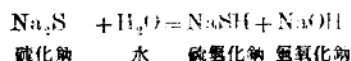
$$a = b - (c - b) = 2b - c$$

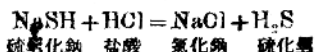
N——盐酸的当量浓度；

0.053——相当于3毫升，1当量盐酸的碳酸钠克数；

0.04——相当于1毫升，1当量盐酸的氢氧化钠克数。

注：由于此法生产纯碱，是以产碱为原料，生产过程中，第一步反应是先变成硫化钠，所以成品中或多或少含有硫化钠，而盐碱也有一定的消耗，如不将消耗于硫化钠的盐酸减去，则对碳酸钠的计算有偏高的误差，这一校正后数字(K)是由于：





1 毫升 0.1 当量的盐酸相当于 0.0056 克硫化化鈉。

0.0001 克硫化化鈉所消耗的 0.1N 盐酸容量等于 $\frac{1}{56}$ 毫升 (或 0.017857 毫升)。

每一克分子硫化化鈉水解时，加入了一克分子水，所以分解出来的硫化化鈉和氢氧化鈉的总量要比原来的多，即一克分子硫化化鈉 (78 克) 水解后生成一克分子硫化化鈉 (56 克) 和一克分子氢氧化鈉 (40 克)。即硫化化鈉应为硫化化鈉的 72%，氢氧化鈉应为硫化化鈉的 51%，则硫化化鈉所消耗的盐酸容量，可由下式计算：

$$K = \frac{10 \times 0.17857}{N} \times 0.72$$

式中：

K——0.01 克硫化化鈉所消耗的当量盐酸毫升数；

N——盐酸的当量浓度。

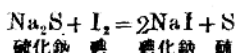
(5) 注意事項：

- ① 开始加酚酞滴定时，速度宜慢，否则碳酸鈉不经过碳酸氢鈉阶段，直接变为氯化鈉。
- ② 滴定自始至终，須用强力搅拌。
- ③ 甲基橙应以一滴为限，过多终点反而不明显。

乙、硫化鈉

(1) 基本原理：

以淀粉液为指示剂，用标准碘溶液滴定硫化鈉的含量。



(2) 試剂：

碘液——0.1N 的标准溶液；

醋酸——2N 溶液；

淀粉液——1% 的溶液。

(3) 測定方法：

自样液中吸取 50 毫升注入 250 毫升烧杯中，加入 5 毫升淀粉液为指示剂，加入 20 毫升醋酸溶液，以标准碘液滴至蓝色为止。

$$(4) \quad \text{硫化鈉} \% = \frac{0.039N \cdot V}{G} \times 100$$

N——碘液的当量浓度；

V——碘液的毫升数；

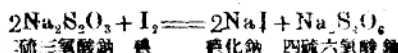
G——样液的克数；

0.039——相当于 1 毫升 1 当量碘液的硫化鈉克数。

附、硫代硫酸鈉的測定

1. 基本原理

用碘氧化硫代硫酸鈉 (即二硫三氧酸鈉)



2. 試剂

甘油

5% 溶液

硫酸鋅	10%溶液
甲 醛	10%溶液
醋 酸	3N 溶液(即 3 个当量浓度溶液)
淀粉液	1%溶液
碘 液	0.1N 标定液

3. 測定方法

精确称取试样 5 克, 溶于 500 毫升量瓶中加入甘油 10 毫升, 加水到刻度, 并混合均匀(样液), 以移液管吸取 50 毫升注入 250 毫升烧杯中, 加 10 毫升硫酸鋅溶液至沉淀凝聚后过滤及洗涤液收集于 250 毫升三角烧瓶中, 加 5 毫升淀粉液 20 毫升甲醛溶液及 20 毫升醋酸溶液, 以标准碘液滴至蓝色出现为止。

4. 計算

$$\text{硫代硫酸鈉 \%} = \frac{0.0248N \cdot V_1}{G} \times 100$$

式中:

N——碘液的当量浓度;

V_1 ——碘液的毫升数;

G——样品克数;

0.0248——相当于 1 毫升 1 当量浓度碘液的含水硫代硫酸鈉克数。

5. 試剂的配制

(1) 甲基橙指示剂: 将 0.05 克甲基橙溶于 100 毫升水中即得。

(2) 0.1N 盐酸溶液, 在约 200 毫升的水中, 用滴定管准确加入 8.1 毫升, 比重 1.19 的分析纯盐酸, 将所得溶液倒入 1000 毫升的量瓶中加水冲稀至标线处后摇匀。

(3) 1N 盐酸标准液, 用滴定管准确量取 81 毫升比重 1.19 的分析纯盐酸, 将其注入已盛有 500 毫升水的烧杯中, 搅匀后倒入 1000 毫升的量瓶中, 用水将烧杯冲洗 3 次, 每次用 15 毫升水冲洗, 将洗液倒入量瓶, 再加水至量瓶的标线处混匀。

(4) 酚酞指示剂, 称取 0.1 克的酚酞, 将其溶解于 1000 毫升 70% 的酒精溶液中即得。

(5) 1N 氢氧化鈉溶液: 取 40 克分析纯氢氧化鈉, 放入 400 毫升的烧杯中, 用少量水洗去表面的碳酸鈉。然后用水将其溶解, 所得溶液倒入 1000 毫升的细口瓶中; 用水冲稀至约 1000 毫升。

分析仪器

名	称	规格	数量, 个
滴 定 管		50 毫升	4
量 瓶		150 毫升	2
古 氏 坩 埚		20 毫升	2
離 形 液		250 毫升	2
洗 瓶		500 毫升	1
烧 杯		250 毫升	1
		250 毫升	1
天 平		100 克, 称量 1 毫克	1
酒 精 灯		250 毫升	1
电 热 箱		温度 200°C	1
恒温电爐或电灯		温度 300°C 以上	1

注: 以上一般装置容器, 可用一般的瓶子和带袖的碗来代替。上述試驗用水均为蒸餾水。

氢氧化钠标准液的标定:用滴定管精确量 25 毫升刚刚配制好的氢氧化钠溶液,注入 250 毫升的锥形瓶中,加入 2~3 滴酚酞指示剂以 1 N 盐酸滴定至溶液的颜色变为无色为止,记下所用盐酸的体积:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

式中: N_{NaOH} ——氢氧化钠的当量, N;

N_{HCl} ——盐酸的当量数, N;

V_{HCl} ——滴定用盐酸的体积, 毫升;

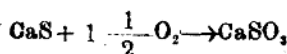
V_{NaOH} ——所取氢氧化钠的体积, 毫升。

附: 黑灰渣中硫之利用

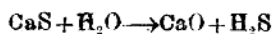
1. 产品 黑灰渣中之硫主要利用于作硫代硫酸钠。

2. 产品性质 硫代硫酸钠或称火苏打, 又名海波, 一般是五水白色结晶体, 分子量是 248.2, 在 100°C 时失去水分, 在 0°C 时溶解度为 79.4, 60°C 时溶解度为 301.5。

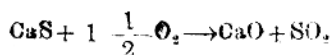
3. 生产原理 黑灰渣中的主要成分为硫化钙 (CaS), 约占 30% 以上, 其次还含有未反应的煤、石灰石、硫酸钠与没有浸取尽的纯碱等, 将此种残渣堆存于空气中(堆高不超过三公尺, 厚不超过二公尺, 否则中心的渣不易与空气接触), 使硫化钙自然氧化成硫代硫酸钙。



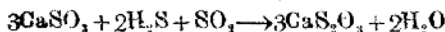
硫化钙 氧 亚硫酸钙



硫化钙 水 氧化钙 硫化氢

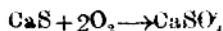


硫化钙 氧 氧化钙 二氧化硫

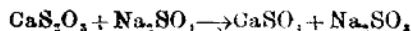


亚硫酸钙 硫化氢 二氧化硫 硫代硫酸钙 水

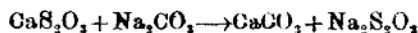
也可能有部分



硫化钙 氧 硫酸钙



硫代硫酸钙 硫酸钠 硫酸钙 硫代硫酸钠



硫代硫酸钙 碳酸钠 碳酸钙 硫代硫酸钠

在氧化过程中, 有部分热量放出, 这部分热量加速了氧化的进行, 故若温度过低不易进行氧化时, 应适当增加物料温度。

4. 生产操作过程

(1) 将黑灰渣堆于空气中(堆高不超过 3 公尺, 厚不超过 2 公尺), 进行氧化, 这一氧化过程约一周左右。氧化后的灰呈现微红并带白色, 如果完全现白色, 即说明时间过长, 大部分已氧化成硫酸钙, 如果呈现绿色即说明未氧化好, 后两种情况都是不利于生产的, 应尽力避免。

(2) 浸取、蒸发、结晶: 以上所述经过氧化后之残渣, 互相粘得很紧, 必须用锄挖开, 在挖灰时注意留火种, 即不要将进行反应的灰挖完, 以便它放出反应热来帮助其他物料进行反应。