

高等学校試用教科書

无机物工学

純碱与烧碱

华东化工学院等院校編



中国工业出版社

81.23/
235

高等学校試用教科书



无机物工学

純碱与烧碱

华东化工学院等院校編

中国工业出版社



本书是“无机物工学”課程中“純碱与燒碱”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业使用，四年制的也可使用。篇幅和内容与一九五九年的指导性教学计划所规定的时数（讲课28学时）相适应。

本书系统地叙述了純碱及燒碱制造的基本原理、工艺流程、主要设备及操作条件等。全书共分十八章。純碱制造以氨碱法为重点，并适当叙述了侯氏制碱法。燒碱制造以食盐电解法为主，也适当地介绍了苛化法。对氯制品方面，如液氯、盐酸及漂白粉等的生产仅作一般介绍。

本书的純碱部分系根据侯德榜著制碱工学及华东化工学院等院校自編讲义选編而成。参加选編工作的有华东化工学院、北京化工学院、上海化工专科学校、天津大学、大連工学院、成都工学院、华南化工学院、山西化工学院、烏溪江化工学院、大連工业专科学校等十个院校。

無 机 物 工 学

純碱与燒碱

华东化工学院等院校編

*

中国工业出版社出版（北京西城德胜门内大街）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第119号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $7^{11/16}$ · 插頁1 · 字数 185,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数 0001—4,733 · 定价(10-6) 1.45元

統一书号: 15165·975—(化工-74)

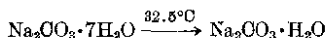
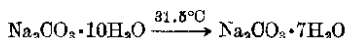
緒 論

碱类是最重要的化学工业产品之一，它的生产規模可以反映出一个国家的化学工业生产水平。碱类产品被广泛用于玻璃、肥皂、石油、冶金、紡織、皮革、造紙、纖維、食品、制药等工业部門和日常生活中。因此碱类生产随着人类物质生活的提高而发展起来，国民經济各部門对碱类的需要，不断的促进着碱类生产的扩大和改善。

碱类产品的种类和性质

在工业上，凡是可溶于水而呈碱性的物质，都称之为碱。計有純碱(Na_2CO_3)、烧碱(NaOH)、活碱(NaHCO_3)、硫化碱(Na_2S)及鉀碱(K_2CO_3)。其中用途最广，产量最大的是純碱和燒碱。

純碱(Na_2CO_3)也称苏打和面碱。純粹的无水物为白色粉末，比重为 2.533，熔点为 $845\sim 852^\circ\text{C}$ ，易溶于水。其溶解度先随温度而上升，至 32.5°C 时每 100 克水可溶 Na_2CO_3 49 克，当温度超过 32.5°C 以后，溶解度又复下降。在 100°C 时每 100 克水溶解 45.1 克，溶解度之所以这样变化，是由于碳酸鈉与水生成数种水合物的緣故。已知有十水、七水、一水等数种水合物，它們之間的轉变温度为



十水合物在温度低于 31.5°C 时自碳酸鈉溶液中結晶出来，俗称晶碱，因为容易溶解于水中，故家庭及洗衣房中都用于洗滌，所以又有“洗滌碱”之称。它在空气中易风化，轉变为一水合物。如果加热到 60°C 以上，就溶解在自己的結晶水中。七水合物在

31.5~32.5°C之温度范围内存在,它在工业上应用不多。而一水合物在热带地方,代替容易潮解的十水合物作为洗涤碱之用。我国民间广泛使用的块晶,其水含量并不恒定。

烧碱(NaOH)也称火碱、或苛性钠。为白色不透明之羽状结晶,比重2.1,熔点328°C,质脆易溶于水,并放出大量溶解热,水溶液呈强碱性,冷却时析出种种含水结晶,烧碱在空气中易潮解,且吸收二氧化碳成 Na_2CO_3 。

烧碱对许多物质都具有强烈的腐蚀性,熔融态烧碱对玻璃、陶瓷及(有空气存在时)白金、铁器都强烈腐蚀,唯对镍、银等金属腐蚀较弱。

洁碱(NaHCO_3)又称小苏打;为白色细粉,比重2.2,易溶于水,用于医药、食品等工业部门及制造灭火器之用。

制碱工业发展简史

在很早以前人们就开始使用天然碱湖中的碱以及海藻灰中的碱供洗涤和制造玻璃之用,现在保存下来的最古老的埃及玻璃大约是在公元前1800年制造的。我国制造和使用碱的历史也很早,在1700年前的著名的药书“本草”中已经提到了“碱”字,500年前的“本草纲目”一书中载有“采蒿蓼之属,晒干、烧灰、以原水淋汁、去垢、发面”。可见当时对碱的制造及性质都已有一定的了解了。

但是无论中外,在18世纪中叶以前,碱的来源不外是植物灰及碱湖中的天然碱。

到了十八世纪末叶,随着生产力的发展,天然碱的产量已远不能满足玻璃、肥皂、皮革等工业的需要。因此人工制碱的问题,就开始被提出来了。当时发现植物碱和食盐具有同样的元素,这一点对于以后的探索指出了方向。当时研究的人很多,1787年法国医生路布兰继续研究了四年之久,终于在1791年得到了成功,他的方法是先用硫酸和食盐互相作用得到硫酸钠,然后再将硫酸钠和石灰石、煤炭在950~1000°C的温度下共熔,而得硫化钠,这个方

法的成功,不仅为工业提供了純碱,而且由于一种化学产品可以通过人工合成,因而对化学和化工的发展以及人类对客观物质世界的認識方面,都起了重要的作用。这一制碱方法,通常称为路布兰法或硫酸鈉法。

但是硫酸鈉法存在不少缺点:主要熔融过程系在固相中进行,并且需要高温;设备生产能力小;原料的利用不充分;设备腐蝕程度严重;工人的劳动条件恶劣及所得到的純碱质量不佳。所有这些缺点,促使人們去研究新的制碱方法。

早在 19 世紀初期,人們在生产实践中注意到了食盐和碳酸氫鈉的复分解,許多人曾企图用这个方法进行制碱,最后是比利时人苏尔維,在 1861 年开始用此法进行制碱的試驗,到 1866 年,由于改进了设备构造,减少了氨的損失,而在工业上得到了实现,这个方法称之为“氨碱法”,也称为“苏尔維法”。

氨碱法一出現就显示了它的优点,由于氨碱法的主要生产过程是在气、液二相或气、液、固三相之間进行的,可以連續生产,生产能力大,原料利用率高,产品的成本低,质量高。因此在当时資本主义的相互竞争的世界中得到迅速的发展,而到本世紀初期几乎完全取代了硫酸鈉法。但辯証唯物主义告訴我們:在特定的条件下,一件事物的出現和存在将是合理的。硫酸鈉法的生产尽管不如氨碱法优越,但是对于具有分散而丰富的天然硫酸鈉資源的国家,用硫酸鈉法生产,可以充分的利用分散的資源并使原料供应,生产和銷售得到統一。因此,在特定条件下,硫酸鈉法仍有它存在的价值。

至于氨碱法的生产设备、技术、理論等方面亦在不断提高与充实发展中。但氨碱法生产过程还存在較严重的缺点,即其对原料 NaCl 的利用率低:对于 NaCl 中的 Cl^- 完全未加利用,而 Na^+ 亦仅利用了 73% 左右,总的利用率仅达 28%,且大量氯化物以廢液形式排弃。故亟需以原料之綜合利用来解决此矛盾。我国永利化学工业公司从 1938 年起即从事这项研究,历时数年,获得了成功,

此即所謂“侯氏制碱法”，今日称为“联合制碱法”。此法系与合成氨厂联合生产純碱与氯化铵，使原料得以綜合利用，故較氨碱法更为完善而成为純碱工业之发展方向。

燒碱溶液很早就用以制造肥皂，在十九世紀初期需要量尚少，原料以植物灰为主，与碳酸盐混用。到十九世紀中叶始有用石灰苛化碳酸鈉母液的工业，产量逐年增加。1890 年开始出现了电解食盐制燒碱工业。近一二十年来，由于有机合成工业的迅速发展，需要大量的氯气与氫气，因而又推动了电解食盐工业的发展。

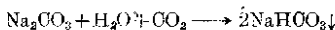
天然碱的生产

到今天为止，世界上天然碱的生产尚占总純碱产量的6~7%。

世界上天然碱的产地有限，在亚洲以我国北部和蒙古人民共和国等地著名，在欧洲則有苏联和匈牙利出产，此外，在非洲和美洲也有較多的产地。凡产天然碱的地区，均以干旱、少雨为其特征。世界上天然碱之存在型式因产地而异，有倍半碳酸鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，十水結晶($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，单水結晶($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和天然碱水等形式。

蕴藏在天然碱湖中的天然碱，在冬季时，因气候干燥，气温下降，成結晶析出。当夏季时，則因雨量較多，气温上升，結晶又重溶解，故开采均在冬季进行。将結晶敲成大块取出。因天然碱中含有泥砂，故开采后即将其重新溶解于水中，接近饱和后，澄清除去泥砂，将清液在鉄鍋中蒸发，冷却凝固成块。天然碱經過这样处理以后，仍含有芒硝食盐等杂质，及一部分碳酸氫鈉。我国在采用工业純碱以前，都用自产的天然碱，其主要集散地为張家口，故称为“口碱”。今据质量較高的一个样品分析如下： Na_2CO_3 76.95%， NaHCO_3 20.62%， Na_2SO_4 1.13%， NaCl 1.27%，不溶物痕迹。

自从大跃进以来，在产天然碱的地区，大量开发天然碱，以满足成倍增长的工农业建設需要。开采所得天然碱中，含有較多量的机械杂质和化学杂质，其加工和利用的方法，較合理的有如下几



經過濾后，結晶置于回轉爐中煅燒之，即得純碱。煅燒時放出之 CO_2 又可作為沉淀碳酸氫鈉之用。如此得到的純碱，純度甚至 99.64%。可以達到氨碱法產品的純度。碳酸化的母液，如果其中含有硼砂，則可以冷至 20°C 以下，使之結晶。硼砂母液再冷卻至 5°C 有十水芒硝結晶析出。過濾后得到的芒硝母液可以借日光晒制食鹽。

硼砂母液中含有硫酸鈉和氯化鈉，也可以用氨碱法制得純碱固体和硫酸銨、氯化銨混合溶液，后者可以用作肥料。现将天然碱的精制及副产品制造程序列于图 1、图 2。

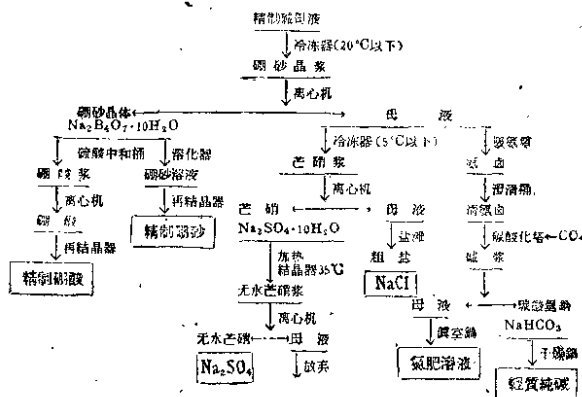


图 2 天然碱副产品制造程序图

我国天然碱的资源比较分散，而且成份不一，所以利用的方法应该多种多样，在这方面有很多的研究工作，等待我们去做。

我国制碱工业的今昔及展望

我国是世界上制碱和用碱很早的国家之一，关于天然碱湖的

开发和利用也有数百年的历史。随着帝国主义的经济入侵，控制了我国整个纯碱市场，扼杀了我国传统的纯碱生产。

在第一次世界大战时，由于帝国主义自顾不暇，暂时放松了对我国各方面的侵略。这时我国的制碱工业和其他民族工业同样有了一些发展。在1918年，我国民族工业家开始筹办永利碱厂。但是在技术上，国际垄断组织严守机密，所以我国不得不向外国购买专利，其中的设备设计都是陈旧落后过时不用的。由于帝国主义在技术上如此进行欺骗和垄断，所以永利碱厂在1924年建成后一直不能正常生产。经过我国工人及工程技术人员的不努力，直到1926年6月才生产出合格的产品。

但是，整个工业在旧中国是受尽帝国主义、官僚资本主义和封建主义三重压迫的。由于国民党反动政府的腐败无能和卖国成性，在工业政策上处处为帝国主义的利益服务。当我国永利碱厂正式出碱时，伪财政部盐务稽核总所的英籍督办为了英国卜内门公司（制碱托辣斯）的利益，擅自公布了工业用碱征税条例，要永利每吨纯碱缴纳六元的工业税，以此来加重永利的生产成本，使之不能与英国卜内门公司相竞争而致倒闭。后来卜内门公司又要求永利与它合办，当遭到永利的拒绝时，就采取了疯狂的杀价政策与永利争夺市场，企图挤垮永利。从这里，可以看出在旧中国的民族工业是如何地受着帝国主义、官僚资本主义和封建主义的压迫。

在1934年，日本帝国主义为了掠夺中国的丰富盐业资源和剥削中国廉价劳动力，在大连甘井子筹设碱厂，在抗日战争期中，永利碱厂也为日本帝国主义所占据。抗日战争胜利以后，永利和大连碱厂才归还中国，但是大连碱厂并未投入生产，永利碱厂则受四大家族为代表的官僚资本主义，也迟迟不能投入生产，直到解放前夕，还是处于时断时停的不正常生产状态。

解放以后，在党的关怀和扶植下，纯碱工业才走上了迅速发展的黄金时代，党和政府一方面为了保护民族工业，禁止碱类入口，另一方面，依靠工人阶级，恢复了大连碱厂的生产，并调整生产关

系，將永利改為公私合營，同時健全生產管理，檢修設備，消滅事故，破除陳舊落後的操作制度，進行技術改造，充分調動工人的勞動積極性，因此我國的純鹼工業在質量與產量方面均得以極大的發展和迅速的提高。

自從黨提出了鼓足干劲、力爭上游、多快好省地建設社會主義的總路綫以來，制鹼工業部門和其他部門一樣，出現了大躍進的局面，並且貫徹了黨的一整套“兩條腿走路”的方針，除了正在興建的大型鹼廠以外，在全國各地辦起了大批的小土和小洋工廠。在這許多小型工廠中，有的用氨鹼法，有的用硫酸鈉法，有的是電解法，也有的是加工天然鹼的，促進了制鹼工業的迅速發展。如以1949年純鹼產量為100，則1952年為218.5，1957年為575，1958年為738，1959年達910。在此，我們不妨同時列舉一些資本主義國家純鹼的生產情況以相比較，1958年與1957年相比，英國下降了16%，西德、法國下降了11%。至於燒鹼，解放前全國最高生產量只5000噸，解放後，由於國內各項工業高速發展的需要和開展對外貿易，使得我國燒鹼的生產量較前大大地提高了，在第一個五年計劃期間，我國的燒鹼生產量已為解放前最高年產量的33倍多。第二個五年計劃執行三年多來，年產量的增長，一直保持了很高的速度。

此外，由於我國工人的創造性的勞動，使我國的制鹼技術方面及成品質量方面都達到了相當高的水平。我國的鹼類產品以價廉物美而在國外博得一致的稱譽。

目 录

緒論	7
第一章 硫酸鈉法制碱	15
1-1 生产过程与原料	15
1-2 生产程序及设备	16
1-3 路布兰法在化学工业上的贡献	21
1-4 路布兰法的改进	21
第二章 氨碱法制純碱总論	28
2-1 氨碱过程的主要反应与生产流程	28
2-2 生产程序	29
第三章 石灰和二氧化碳的制备	33
3-1 石灰石煅燒的物理化学基础	33
3-2 原料和燃料	36
3-3 石灰乳和二氧化碳的工业生产流程	38
3-4 石灰窖及其操作	40
3-5 密气的精制	44
3-6 石灰乳的制备	44
第四章 盐水的制备与精制	47
4-1 食盐的来源及組成	47
4-2 盐水的制备	49
4-3 盐水的精制	49
4-4 精制过程中一次泥和二次泥的综合利用	54
第五章 盐水的氨化	56
5-1 氨化的物理化学基础	56
5-2 氨化的操作条件	61
5-3 氨化设备	64
第六章 氨盐水的碳酸化	68
6-1 碳酸化的目的与要求	68
6-2 碳酸化过程的物理化学基础	68

6-3 碳化设备及操作控制	87
第七章 碳酸氢钠的过滤	94
7-1 过滤机械及其操作	94
7-2 碳酸氢钠的组成及性质	96
7-3 母液的组成	97
第八章 碳酸氢钠的煅烧	98
8-1 煅烧的物理化学基础	98
8-2 生产条件的选择及流程简述	100
8-3 煅烧设备——煅烧炉或干燥锅	105
8-4 煅烧炉的物料和热量计算	108
第九章 氨的回收	112
9-1 蒸氨的生产流程和设备	113
9-2 蒸氨的物理化学基础	116
9-3 操作条件及蒸氨效率的提高	118
第十章 联合制碱法	124
10-1 概述	124
10-2 联合制碱法原理的探讨	124
10-3 氨母液 I 再次通入 CO_2 (二次碳酸化) 的作用	131
10-4 氨母液 I 中 FNH_3 与 $\text{CO}_3(\text{HCO}_3^-)$ 浓度的比率	133
10-5 食盐中杂质的影响	135
10-6 联合制碱生产流程介绍	136
第十一章 洁碱及结晶碱的生产	141
11-1 粗碳酸氢钠的湿分解	141
11-2 洁碱的制造	145
11-3 结晶碱的制造	147
11-4 倍半碳酸钠的制造	147
第十二章 化学法制烧碱	149
12-1 石灰苛化法	149
12-2 亚铁酸盐法	153
第十三章 电解食盐制烧碱及氮气的理论基础	155
13-1 电解过程的基本概念	156
13-2 电解过程与副反应	160

13-3 电解的方法	161
第十四章 工业上常用的电解槽	169
14-1 电极与隔膜材料	169
14-2 隔膜式电解槽	170
14-3 水银电解槽	178
14-4 水银法与隔膜法比较	182
第十五章 影响电能效率的因素	185
15-1 电流效率	185
15-2 电压效率	200
第十六章 电解食盐的工艺过程	206
16-1 电解工厂的电源设置及生产流程概述	206
16-2 盐水的制备和精制	209
16-3 精盐水的电解	212
第十七章 烧碱液的蒸发和烧碱的熔融	216
17-1 烧碱液的蒸发	216
17-2 液体烧碱的精制	222
17-3 烧碱的熔融	222
第十八章 液氯和氯制品	226
18-1 液氯的制造	226
18-2 盐酸制造	230
18-3 漂白剂的制造	233

81.23/
235

高等学校試用教科书



无机物工学

純碱与烧碱

华东化工学院等院校編

中国工业出版社



本书是“无机物工学”課程中“純碱与燒碱”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业使用，四年制的也可使用。篇幅和内容与一九五九年的指导性教学计划所规定的时数（讲课28学时）相适应。

本书系统地叙述了純碱及燒碱制造的基本原理、工艺流程、主要设备及操作条件等。全书共分十八章。純碱制造以氨碱法为重点，并适当叙述了侯氏制碱法。燒碱制造以食盐电解法为主，也适当地介绍了苛化法。对氯制品方面，如液氯、盐酸及漂白粉等的生产仅作一般介绍。

本书的純碱部分系根据侯德榜著制碱工学及华东化工学院等院校自編讲义选編而成。参加选編工作的有华东化工学院、北京化工学院、上海化工专科学校、天津大学、大連工学院、成都工学院、华南化工学院、山西化工学院、烏溪江化工学院、大連工业专科学校等十个院校。

無 机 物 工 学

純碱与燒碱

华东化工学院等院校編

*

中国工业出版社出版（北京西城德胜门内大街）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第119号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168¹/₃₂·印张7¹¹/₁₆·插頁1·字数185,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001-4,733·定价(10-6)1.45元

統一书号: 15165·975—(化工-74)

目 录

緒論	7
第一章 硫酸鈉法制碱	15
1-1 生产过程与原料	15
1-2 生产程序及设备	16
1-3 路布兰法在化学工业上的贡献	21
1-4 路布兰法的改进	21
第二章 氨碱法制純碱总論	28
2-1 氨碱过程的主要反应与生产流程	28
2-2 生产程序	29
第三章 石灰和二氧化碳的制备	33
3-1 石灰石煅燒的物理化学基础	33
3-2 原料和燃料	36
3-3 石灰乳和二氧化碳的工业生产流程	38
3-4 石灰窖及其操作	40
3-5 密气的精制	44
3-6 石灰乳的制备	44
第四章 盐水的制备与精制	47
4-1 食盐的来源及組成	47
4-2 盐水的制备	49
4-3 盐水的精制	49
4-4 精制过程中一次泥和二次泥的综合利用	54
第五章 盐水的氨化	56
5-1 氨化的物理化学基础	56
5-2 氨化的操作条件	61
5-3 氨化设备	64
第六章 氨盐水的碳酸化	68
6-1 碳酸化的目的与要求	68
6-2 碳酸化过程的物理化学基础	68

05055