

苛 化 法 制 燒 碱

〔苏联〕 M.Б.泽利金 著

古荣祥 李鹤廷 译

中 国 工 业 出 版 社

本书系译自苏联 М. Б. 泽利金(М. Б. Зеликин)著“化学法生产烧碱”(ПРОИЗВОДСТВО КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ХИМИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ)一书(1961年版)中有关石灰法(苛化法)制造烧碱的章节与段落。

本书详细论述了石灰法制造烧碱的工艺流程、改进生产的途径以及各生产工序的自动化问题;此外,还列举了烧碱生产中使用的分析方法以及实验中所获得的数据,附表于书后。

本书可作为制碱工业的工人、技术人员以及化工院、校师生的参考用书。

本书由古荣祥、李鹤廷译,虞廷华校阅。

苛化法制烧碱

古荣祥 李鹤廷 译

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京修睦园路西10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $47^{1/8}$ ·插页2·字数119,000

1965年8月北京第一版·1965年8月北京第一次印刷

印数0001—2,100·定价(科二)0.50元

统一书号: 15165·2741(化工-393)

目 录

第一章 苛性钠(烧碱)的性质.....	1
第二章 石灰法生产烧碱的概况	5
第三章 烧碱的应用.....	6
烧碱的质量	6
烧碱的生产规模	8
第四章 原材料	9
碱溶液	9
石灰和石灰乳	14
第五章 生产的工艺流程	18
第六章 石灰法生产烧碱的物理化学原理	20
第七章 苛化	30
标准碱溶液的制备	30
制备标准碱溶液的工艺条件指标及生产控制	33
一次苛化	34
一次苛化时的工艺条件指标及生产控制	43
泥浆的沉降及二次苛化	44
一次苛化泥沉降与二次苛化时的工艺条件指标及生产控制.....	47
第八章 二次苛化泥的分离及洗涤.....	48
在多层沉降-洗泥桶中分离及洗涤泥渣.....	48
在多层洗泥桶中洗涤泥渣,再用迴轉式真空过滤机分离泥渣.....	50
用迴轉式真空过滤机分离与洗涤泥渣.....	51
泥渣洗涤与过滤过程的工艺条件指标及生产控制.....	54
第九章 石灰法生产烧碱过程的物料计算	55
消化苛化器中进行过程的计算.....	57
一次苛化器中进行过程的计算.....	60
随同稀碱液送去蒸发的物质质量的计算.....	62
二次苛化过程的计算.....	65
标准碱溶液制备过程的计算.....	67

IV

洗泥桶的物料平衡	70
第十章 改进石灰法烧碱生产的途径	72
第十一章 碱液的蒸发	75
多效真空蒸发	75
蒸发装置的计算	82
碱液蒸发时析出盐的分离	91
第十二章 碱液的脱水和熬浓	92
碱液在单锅内熬浓	92
碱液在锅组内熬浓	96
熬碱工段的工艺条件指标	101
烧碱熬浓时的热量消耗	102
固体烧碱的包装	109
块碱和片碱的生产	111
第十三章 烧碱蒸发与熬浓过程的改进	113
第十四章 烧碱生产中采用的分析方法	116
纯碱的分析	117
分解液(碱溶液)的分析	118
石灰的分析	119
石灰乳的分析	119
溶液的分析	120
由消化苛化器放出的悬浮液的分析	123
洗涤过的泥渣的分析	123
蒸发析出盐的分析	125
附录	
附表 1 不同温度下熔融烧碱的电导率	127
附表 2 NaOH 在水中的溶解度与温度的关系	128
附表 3 18°C 时 NaOH 在水中的溶解热	130
附表 4 NaOH 水溶液的沸点	131
附表 5 不同温度下 NaOH 溶液的比重	132
附表 6 NaOH 水溶液的电导率	133
附表 7 NaOH 溶液的导热系数	134
附表 8 NaOH 和 Na_2CO_3 的共同溶解度	135
附表 9 NaOH 和 Na_2CO_3 的共同溶解度	136
附表 10 NaOH 和 Na_2CO_3 的共同溶解度	136

附表11	NaOH 和 Na_2CO_3 的共同溶解度	137
附表12	NaOH 和 Na_2SO_4 的共同溶解度	139
附表13	在不同温度下 Na_2CO_3 在水中的溶解度	140
附表14	不同温度下 Na_2CO_3 水溶液的比重与浓度的关系	140
附表15	不同温度下 NaHCO_3 在水中的溶解度	140
附表16	不同温度下 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 在水中的共同溶解度及 溶液的分解率	141
附表17	NaOH 溶液的热焓	142
附表18	NaOH 溶液脱水时所得到的蒸汽热焓	146
参考文献		147

第一章 苛性鈉（烧碱）的性质

苛性鈉（氢氧化鈉， NaOH ）在工业中也称为烧碱，純态时是一种白色而不透明的物质，在空气中会潮解。无水苛性鈉有两种晶型： α 型（斜方晶系）和 β 型（等軸晶系）。

不論以何 种方法 生产的 烧碱，都含有以下的杂质：碳酸鈉（ Na_2CO_3 ）、氯化鈉（ NaCl ）、鉄和鋁的氧化物（ Fe_2O_3 和 Al_2O_3 ）、硅的化合物等等。

NaOH 的分子量为 40.00。 NaOH 由元素生成时，其生成热为 101960 卡/克分子或 2549 仟卡/公斤；当 NaOH 由离子生成时，在无限稀释的溶液中放热量为 112139 卡/克分子或 2803.5 仟卡/公斤〔1〕。20°C 时固体苛性鈉的比重等于 2.13 克/厘米³。

純苛性鈉于 328°C 时熔化，但杂质能使熔点降低。下面的数据表明了 NaOH 的熔点与其中 Na_2CO_3 含量的关系〔2〕：

Na_2CO_3 含量， 重量%	0	1.64 ^①	2.55~2.7	6.48	12.36	16.3~17.2	24.4	29.9
NaOH 熔点， °C	328.0	310.0	290.0	284.0	280.5	280.0	284.0	297.0

苛性鈉熔融时，耗热量为 40.7 仟卡/公斤。熔融的苛性鈉于 1388°C 沸腾，并能传导电流。熔融物中含有杂质时，导电性便改变。用熔融碱制金属鈉时，不是把純氢氧化鈉，而是把它与碳酸鈉的熔融物进行电解；这样，就可以降低电解槽中的熔融电阻，从而减少电能的消耗量。熔融碱的电导率列于书后附表 1。

熔融苛性鈉的温度提高时，它的粘度便降低〔3〕：

NaOH 熔点，°C	350	400	450	500
粘度，厘泊	4.0	2.8	2.2	1.8

① 熔融物中含 0.9% H_2O 。

表 1 NaOH—H₂O 系統狀況图中的共熔点、轉变点和最大溶解度的点[2,6,7]

各点	点的特征	混合物的温度, °C	溶液中的NaOH浓度, 重量%	固相組成
稳 定 态				
E ₁	共 熔 点	-28.0	19.1	冰 + NaOH·7H ₂ O
U ₁	轉 变 点	-24.0	22.1	NaOH·7H ₂ O + NaOH·5H ₂ O
U ₂	轉 变 点	-18.0	24.7	NaOH·5H ₂ O + α-NaOH·4H ₂ O
U ₃	轉 变 点	5.4	32.2	α-NaOH·4H ₂ O + NaOH·3.5H ₂ O
E ₂	共 熔 点	5.5	45.5	NaOH·3.5H ₂ O + NaOH·2H ₂ O
U ₄	轉 变 点	12.0	50.8	NaOH·2H ₂ O + NaOH·H ₂ O
E ₃	共 熔 点	60.0	74.4	NaOH·H ₂ O + NaOH
介 稳 态				
E ₄	共 熔 点	-32.0	19.9	冰 + NaOH·5H ₂ O
E ₅	共 熔 点	-11.0	29.1	β-NaOH·4H ₂ O + NaOH·3.5H ₂ O
E ₆	共 熔 点	- 2.2	37.2	β-NaOH·4H ₂ O + NaOH·3H ₂ O
E ₇	共 熔 点	1.6	43.5	NaOH·3H ₂ O + NaOH·2H ₂ O
A ₁	最大溶解度	-23.5	24.1	NaOH·7H ₂ O
A ₂	最大溶解度	-12.3	30.8	NaOH·5H ₂ O
A ₃	最大溶解度	- 1.4	35.7	β-NaOH·4H ₂ O
A ₄	最大溶解度	7.8	35.7	α-NaOH·4H ₂ O
A ₅	最大溶解度	2.8	42.5	NaOH·3H ₂ O
A ₆	最大溶解度	15.8	38.8	NaOH·3.5H ₂ O
A ₇	最大溶解度	64.5	68.9	NaOH·H ₂ O

无水苛性鈉的热容量[4、5]随温度而变化。在下述温度范围内，热容量为：

温度范围, °C	25~227	25~427	25~627	25~727	25~827
热容量, 卡/克·°C	0.386	0.627	0.585	0.565	0.552

固体苛性鈉在空气中吸收水份而潮解，但是此时受空气中CO₂的作用形成的碳酸鈉层可使碱块不致于繼續潮解。

固体苛性鈉对植物組織和动物組織会起作用；皮肤上的化学

烧伤长时间不能痊愈。烧碱碎粒落到眼中会引起严重烧伤，在大多数情况下导致完全失明或部分失明。

苛性钠与水生成许多结晶水合物[1, 6, 7]。下面列出结晶水合物的组分和熔点：

结晶水合物	NaOH含量, 重量%	熔点, °C
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	68.9	64.5
$\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.6	12.5
$\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42.5	2.8
$\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	38.8	15.8
$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\alpha)$	35.7	7.8
$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\beta)$	35.7	-1.4
$\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30.8	-12.3
$\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24.1	-23.5

图1为NaOH—H₂O系统的状况图。此图的说明述于表1。

NaOH在水中的溶解度与温度的关系列于附表2。

NaOH在水中溶解时随即放出热来。溶解热的数据列于附表3。

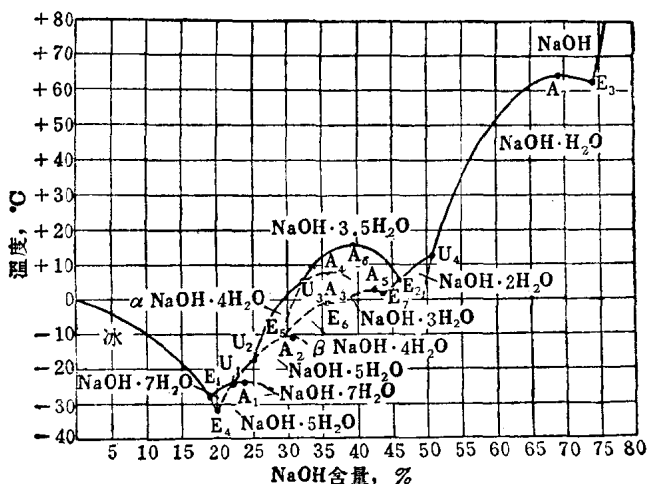


图1 NaOH—H₂O系统状况图

随着水溶液中NaOH含量的提高，其沸点和比重亦在增长(見附表4和5)。

图2說明了各种浓度的苛性鈉水溶液的热容量与温度的关系。

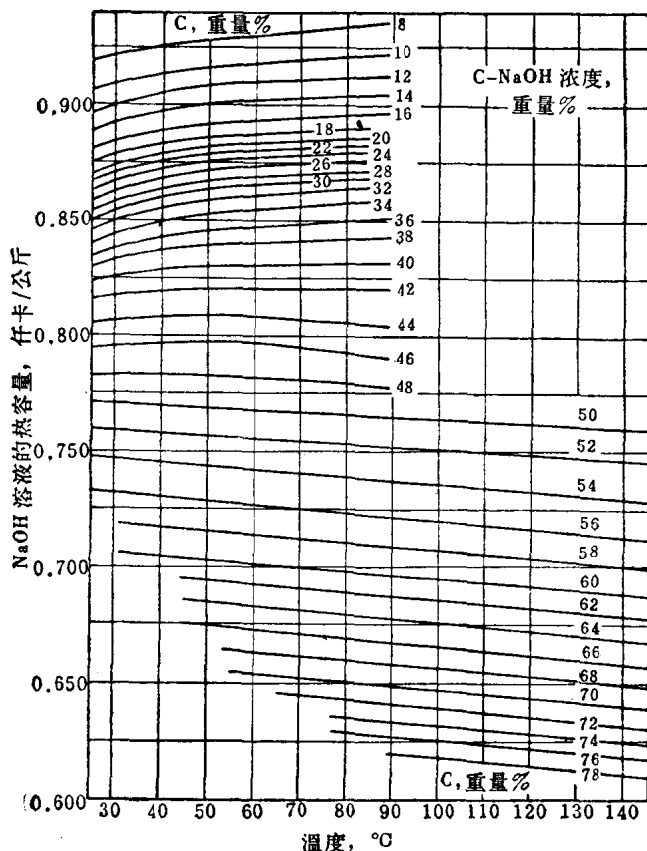


图2 苛性鈉水溶液的热容量

苛性鈉水溶液能很好地传导电流，其电导率（1厘米³溶液的电导）随着溶液中NaOH浓度增大而提高，直到某一最高值，若是再提高NaOH浓度，溶液的电导率便开始下降。随着温度的提高，NaOH水溶液的电导率增大〔8〕。

表 2 NaOH溶液的粘度 (厘泊) [8,9]

溶液的 温度, ℃	溶液中 NaOH 的浓度, 克/升										
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
60	0.93	1.20	2.14	3.31	4.47	5.66	6.88	8.34	10.43	13.09	—
80	0.66	1.09	1.58	2.19	3.04	3.95	4.90	5.84	6.77	7.71	—
100	0.68	0.98	1.38	1.88	2.41	2.93	3.59	4.28	4.97	5.67	6.36

NaOH水溶液的电导率数据列于附表 6。

随着温度和溶液中NaOH含量的提高, 其导热系数亦增加(見附表 7)。

表 2 表明了NaOH溶液粘度与NaOH 浓度和温度的关系。从表得知, 苛性钠溶液的粘度随 NaOH 浓度的提高而增大, 但随温度的提高而降低。

苛性钠溶液能使皮肤腐烂。NaOH 浓度和温度 愈高, 溶液的破坏作用便愈厉害。

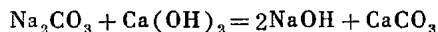
第二章 石灰法生产烧碱的概况

在工业生产中, 用电化学法和化学法制取苛性钠 (烧碱)。

据Л.И.門捷列夫的資料, 1897年在俄国有 10 家工厂用石灰法制造烧碱[10]。

按此法生产烧碱的原理图示于图 3。

苛性钠是在純碱液与消石灰作用下制得的, 其反应式如下:



此过程称之为苛化。

将苛性钠溶液蒸发, 再經熬浓可制成固体熔融产品。碳酸鈣

是生产的废物。

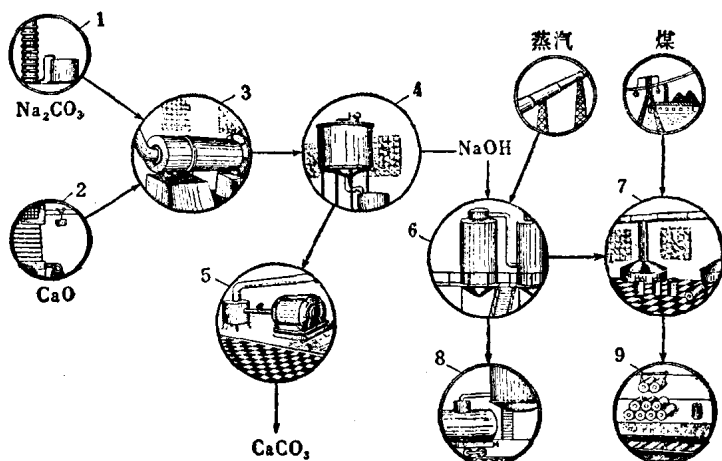


图 3 石灰法生产烧碱的原理图

1—纯碱液制备(脱碳)；2—石灰煅烧；3—苛化；4—泥浆沉降；5—泥浆洗涤；6—稀碱液蒸发；7—烧碱脱水和熔融；8—液体烧碱入库；9—固体烧碱入库

第三章 烧碱的应用

烧碱(苛性钠)广泛地用于工业和国民经济的许多部门：用于造纸、人造纤维、有机染料、肥皂等生产中；用于矿物油、石油及其加工产品的精制；用于纺织工业、冶金工业、基本化学工业以及有机合成工业等等。

烧碱的质量

烧碱有固体和液体两种产品。每一种产品均应符合ГОСТ①

① ГОСТ是“国定全苏标准”的缩写。——译者注

2263—59的要求。

根据 ГОСТ, 固体烧碱制成两类牌号的块状或鳞片状产品: A类“化学法的”和B类“隔膜法的”。表3列出上述牌号的烧碱成份。

表 3 烧碱的成份, %

成 份	A 类		B 类
	甲 级	乙 级	
苛性钠, 不小于	96	95	92
碳酸钠, 不多于	2.0	3.0	2.5
氯化钠, 不多于	1.0	1.5	3.75
铁、铝、锰氧化物(总和), 不多于	0.03	不 规 定	
折算为氧化铁的铁, 不多于	不规定	0.2	0.2

用于制取金属钠的A类甲级苛性钠中, 下列成份应为(%):

二氧化硅, 不多于.....	0.15
钙和镁(折算为氧化钙), 不多于.....	0.04
铁(折算为氧化铁), 不多于.....	0.015
硫酸盐(折算为 SO_4), 不多于.....	0.35

液体烧碱有五类牌号: A类“水银法的”、B类“隔膜法精制过的”、B类“隔膜法的”、Г和Д类“化学法的”。表4列出上述牌号的液体烧碱成份。

粘胶丝生产中所用的B类液体烧碱中, 氯酸钠的含量应不多于0.2%。粘胶丝生产中所用A、B和Г类液体烧碱中, 氧化铝的含量不应超过0.01%。

除上述牌号外, 还有含NaOH不少于40% (ТУ МХП^① 1900—48) 的纯液体烧碱(电解法的)和含NaOH不少于230克/升 (БТУ МХП^② 4019—54) 的废液体烧碱(液碱)。

① ТУ МХП是苏联“化学工业部部颁技术条件”的缩写。——译者注

② БТУ МХП是苏联“化学工业部部颁暂行技术条件”的缩写。——译者注

表 4 液体烧碱的成份, %

成 份	牌 号				
	A	Б	В	Г	Д
苛性钠, 不少于	42	50	42	43	42
碳酸钠, 不多于	0.6	1.0	2.0	2.0	2.5
氯化钠, 不多于	0.05	2.2	4.0	1.0	2.0
铁、铝、锰氧化物(总和), 不多于	不 規 定			0.05	不規定
硫酸盐 (折算为 SO_4), 不多于	0.02	不 規 定		不 規 定	
钙, 不多于	0.006	不 規 定		不 規 定	
硫化氢沉淀的重金属, 不多于	0.003	不 規 定		不 規 定	
二氧化硅, 不多于	0.008	不 規 定		不 規 定	

注: 烧碱中杂质的标准均按100%产品計。

在熬制固体烧碱时, 得到一种称为紅碱的废碱(熬碱鍋中熔融碱的沉渣), 这种紅碱可供应个别用戶。按照ТУ МХП531—41, 紅碱中折算为 NaOH 的碱含量应不小于75%。

固体烧碱包装于容量为50~170升的鋼制圓筒中, 鱗片状的烧碱(片碱)包装于容量为25~100升、带有波紋壳体的鋼筒內。液体烧碱装于槽車、金属容器或鋼筒中。

烧碱的生产规模

烧碱的产量在不断增长(見表5)。根据不 完全的 資料, 电

表 5 烧碱的产量[11,12]

年 份	資 本 主 义 国 家		苏 联	
	万 吨	%	万 吨	%
1940	410.0	100	19.04	100
1945	530.0	129	12.82	67
1950	648.0	158	32.98	173
1954	750.0	183	49.81	262
1955	—	—	56.34	295
1956	728.2 ^①	—	63.10	331
1957	759.3 ^①	—	—	—

① 9个主要的資本主义国家烧碱产量的数字。

解法制得的烧碱占全部烧碱的60%。

大多数用户使用的烧碱是液体的。因此，目前化学法（石灰法和亚铁酸盐法）制得的烧碱总数中液体烧碱约占70%。

第四章 原 材 料

石灰法制取烧碱的主要原料是碱溶液和石灰（固体或石灰乳）。

此外，在生产中还要消耗电能、燃料、水和蒸汽。

碱 溶 液

可以用纯碱及纯碱生产的中間产品——工业碳酸氢钠来制备原始碱溶液。当采用固体纯碱时，是将它溶解于水或“淡液”中（“淡液”是纯碱生产中自溶液蒸出氨后而得到的溶液，其中含少量 Na_2CO_3 ）。

在使用工业碳酸氢钠时，首先在水中或“淡液”中制成悬浮液，然后在所谓分解塔（脱碳塔）的塔式设备中通蒸汽处理。

碳酸钠在水中的溶解度与温度有关（附表13）；随温度提高到 35.57°C 的同时，溶解度亦在增加；而在更高的温度下，碳酸钠的溶解度反而减小。

不同温度和浓度时的碱溶液的比重列于附表14。

纯碱溶解时常会结块（碳酸钠结晶水合物的结实硬块）；为了避免结块，通常是在搅拌下把纯碱溶于热水中。

用分解法制备碱溶液比使用纯碱制备在经济上来得合理。

由工业碳酸氢钠制取碱溶液的过程叫作分解或湿法煅烧。

工业碳酸氢钠具有如下的成分(%)：

NaHCO_3	78~80
铁的碳酸盐	3.5~4

NaCl.....	0.3~0.4
H ₂ O	16~18

碳酸氢钠就其外观来看，是一种粒子大小为0.05~0.15毫米的结晶物质。不同温度下碳酸氢钠在水中的溶解度列于附表15。

烧碱生产中，必需用含210~220克/升Na₂CO₃的碱溶液(重量百分数是18~20%)。采用湿法煅烧制取较浓的溶液比较经济，因为煅烧时蒸汽的耗量在很大程度上取决于被处理溶液的体积(在碱溶液中纯碱的浓度愈高，则每吨产品耗用的溶液体积就愈小)。

用湿法煅烧分解碳酸氢钠是一个吸热过程。热量耗用于碳酸氢钠的溶解和分解，耗用于使CO₂转入气相以及加热溶液。

碳酸氢钠的分解过程是不能完全的；在溶液中总是留有少量未分解的碳酸氢钠。NaHCO₃转变为Na₂CO₃的完全程度叫作分解率(脱碳率)，并可按下式计算：

$$K_{\text{分}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + \frac{106}{168} C_{\text{NaHCO}_3}} \times 100$$

式中

$K_{\text{分}}$ ——分解率，%；

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 和 C_{NaHCO_3} ——碱溶液中物质的浓度，克/升；

106——Na₂CO₃的分子量；

168——制备1克分子Na₂CO₃所需的两个克分子NaHCO₃的分子量。

如果溶液的浓度以滴度^①来表示，则应采用下式：

$$K_{\text{分}} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{滴度}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{滴度} + \text{NaHCO}_3 \text{滴度}} \times 100$$

在附表16中列出了NaHCO₃与Na₂CO₃共溶度的数据和不同温度下溶液的分解率。

① 滴度——纯碱生产中测量浓度的单位；一个滴度相当于1升溶液中含有

$\frac{1}{20}$ 克当量的物质。

随着 NaHCO_3 的分解及 CO_2 的解析, 在溶液上 CO_2 的平衡分压降低; 对分解塔中放出的溶液来说, 分压等于 0.01 绝对大气压。

根据对 $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [37] 系统的研究, 得出了确定溶液中 NaHCO_3 量的经验方程式

$$\frac{x^2 C^{1.29}}{Sp(1-x) \cdot (185-t)} = 10$$

式中 C —— 溶液中“总钠”的浓度, 克当量/升;

t —— 溶液的温度, $^{\circ}\text{C}$;

S —— 在温度为 t $^{\circ}\text{C}$ 及 CO_2 分压等于 1 绝对大气压时, CO_2 在水中的溶解度;

p —— 溶液上 CO_2 的平衡分压;

x —— 在溶液中呈 NaHCO_3 形式的钠的分数。

根据此公式, 图 4 列出了在悬浮液碱度不同的情况下碳酸氢钠悬浮液的分解率与温度的关系。分解率可以达到 90~93%, 但实际上稍低些, 约为 85~87%。为了提高分解率, 需要用蒸汽长时间处理碳酸氢钠的悬浮液; 但在生产条件下, 在塔式设备中不

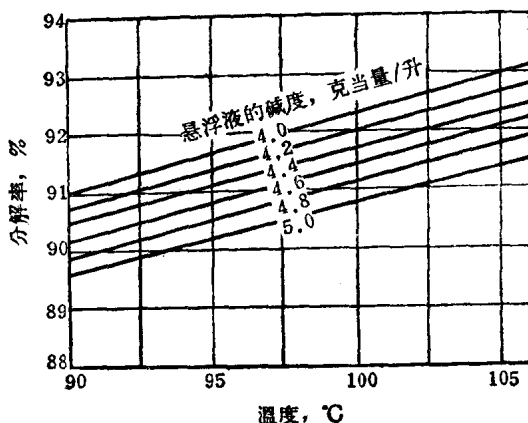


图 4 在悬浮液碱度不同时碳酸氢钠悬浮液的分解率与温度的关系

能做到这一点。

分解塔是一种鼓泡式或鼓泡-洗涤式的塔式设备。在鼓泡-洗涤式的分解塔中(图5)，其上部是由单泡罩的鼓泡塔板所组成； NaHCO_3 的悬浮液进入此处。塔的下部是洗涤式的，该处装满填料，填料主要是用焦炭。向下流动的悬浮液被逆流通入的蒸汽气体混合物所加热。此时，碳酸氢钠分解，同时生成碱溶液，收集在贮槽中，随后送往生产烧碱。

为了降低 CO_2 的溶解度、加快 NaHCO_3 的分解速度以及提高分解率，建议把塔下部的压力保持在 1.4~1.5 绝对大气压，温度维持在 105~110°C。

下面列出分解过程工艺条件的指标：

碳酸氢钠悬浮液的总碱度，滴度 105~115

制好的碱溶液成份，滴度：

Na_2CO_3 90~100

NaHCO_3 10~15

NaCl 0.3

分解率，不低于，% 85

从分解塔出来的气体温度，°C 90~92

进入分解塔的蒸汽压力，不低于，绝对大气压 1.5

分解过程中，溶液中每公斤碱的热耗量为 600 仟卡。

分解过程耗热量为溶液中每 1 公斤碱耗热 600 仟卡。

湿法煅烧过程可以用分解塔自动化操作的方法加以强化。

图 6 表示分解工段自动化的原理图。由纯碱生产过滤工段送来的碳酸氢钠悬浮液是主要的物料。

悬浮液的流量利用操纵盘上的操纵按钮 2 进行远距离调节。当脉冲作用于执行机构 1 时，悬浮液流过的管道阀门上的通路便开大或关小。

通入分解塔的蒸汽根据分解塔排出的蒸汽气体混合物的温度自动调节。蒸汽气体混合物的温度发送器 3 把脉冲传送给蒸汽流量调节器 7，后者又作用于执行机构 8，便加大或减少蒸汽管道上