

普通高等教育“九五”国家级重点教材



# 无机化工工艺学

第三版

下册 纯碱、烧碱

- 陈五平 主编
- 张 鋈 主审



化学工业出版社  
教材出版中心

普通高等教育“九五”国家级重点教材

# 无机化工工艺学

第三版

下册 纯碱、烧碱

陈五平 主编

张 蓁 主审

化学工业出版社  
教材出版中心  
·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

无机化工工艺学. 下册/陈五平主编. —3版. —北京: 化学工业出版社, 2001. 10  
普通高等教育“九五”国家级重点教材  
ISBN 7-5025-3415-6

I. 无… II. 陈… III. 无机化工-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 040052 号

---

普通高等教育“九五”国家级重点教材

**无机化工工艺学**

第三版

下册 纯碱、烧碱

陈五平 主编

张 璠 主审

责任编辑: 骆文敏

责任校对: 陈 静

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 10¼ 字数 248 千字

2001 年 10 月第 3 版 2001 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-3415-6/G · 920

定 价: 15.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 第三版 前 言

本书第一、二版四个分册分别于1980年、1989年由化学工业出版社出版以来,受到广大读者好评,第一版获1987年化学工业部高等学校优秀教材奖,第二版获1998年部级化工优秀教材一等奖。各分册连续多次共印刷29万多册。

无机化学工业是与国民经济建设密切相关的重要行业,随着新世纪的来临,为跟上科学的发展和教学改革的需要,要求修订编写第三版新教材。本教材经国家教育部批准为普通高等教育“九五”国家级重点教材。本次修订在教材内容上力求反映世界先进水平以及新工艺、新设备、新进展。同时,对我国在该领域的科技成果有所反映。

全书由原来四个分册调整为三个分册:上册合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵;中册硫酸、磷肥、钾肥;下册纯碱、烧碱。

全书由大连理工大学陈五平主编,天津大学张璠主审(并担任上册合成氨审稿)。各篇、章的执笔人和审稿人如下。

各篇执笔人:陈五平修订上册合成氨篇(绪论,原料气制取和最终净化,氨的合成,生产综述)以及上册硝酸铵;方文骥修订上册合成氨篇(固体燃料气化,原料气脱硫)以及上册硝酸;俞裕国修订上册合成氨篇(原料气脱碳);袁一修订上册尿素;孙彦平、刘世斌修订中册硫酸;张允湘修订中册磷肥;吕秉玲修订中册钾肥,下册纯碱;钟本和修订下册烧碱。

各分册审稿人:上海化工研究院研究员沈华民审尿素,原化工部第一设计院教授级高工于秋蓉审硝酸,大连化学工业公司教授级高工程义镜审直接合成浓硝酸和硝酸铵,南京化学工业公司设计院教授级高工汤桂华审硫酸,郑州工业大学教授许秀成审磷肥,中国科学院盐湖研究所研究员宋彭生审钾肥,原化工部第一设计院教授级高工王楚审纯碱,中国化工信息中心教授级高工吕彦杰审烧碱。

为了适应拓宽专业、加强基础,培养素质高,有创新能力的优秀化工人才,本书作为化学工程及工艺专业的选修课教材,因此存在学时少、教材内容多的矛盾,建议富有经验的任课教师,根据自己的教学实践,妥善利用本教材安排授课和学生自学。本书也可供科研、设计、生产管理及有关部门的科技人员参考。

在本书修订过程中得到原化工部人事教育司的大力支持,在书稿完成之后,各位审稿人精心审阅,提出了许多中肯的修改意见和建议,有力地提高了书稿质量,编者深表感谢。此外,也得到许多友人各方面的帮助。特此一并致谢。

限于水平,本书仍会有不妥之处,欢迎读者指正。

编 者  
2000年10月

## 内 容 提 要

《无机化工工艺学》为国家教育部普通高等教育“九五”国家级重点教材，系原教材修订第三版。

本次修订为适应拓宽专业、加强基础、培养高素质、有创新能力的优秀化工人才。在内容上力求反映世界先进水平，补充了新工艺、新设备和技术上新进展。

本教材第三版包括三个分册：上册合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵；中册硫酸、磷肥、钾肥；下册纯碱、烧碱。本书为下册。

本书内容包括纯碱和烧碱两部分。分别介绍制造纯碱和烧碱的基本原理。工艺计算、主要生产方法、工艺流程及主要设备。纯碱部分介绍了氨碱法、联合制碱法、天然碱加工及其它制碱方法。烧碱部分介绍苛化法和电解法制烧碱（包括隔膜法、水银法、离子交换膜法）以及氯气、氢气、液氯、氯化氢、盐酸的制造。

本教材作为化工类高等院校化学工程与工艺专业本科生选修课教材，也可供化工等工业部门的工程技术人员及教师参考。

# 目 录

## 第一篇 纯 碱

|   |    |
|---|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....   | 1  |
| 1.1 碱类产品的性质和用途 .....  | 1  |
| 1.2 纯碱工业发展简史 .....  | 3  |
| 1.3 我国制碱工业的今昔及展望 .....  | 4  |
| 参考文献.....   | 5  |
| <b>第二章 氨碱法生产纯碱</b> .....  | 6  |
| 2.1 氨碱法的主要过程 .....  | 6  |
| 2.2 石灰石的煅烧和石灰乳、二氧化碳的制备.....   | 8  |
| 2.2.1 石灰石的煅烧 .....  | 8  |
| 2.2.2 窑气的精制.....  | 11 |
| 2.2.3 石灰乳的制备.....   | 11 |
| 2.3 盐水的制备与精制.....   | 12 |
| 2.3.1 盐水制备.....   | 12 |
| 2.3.2 钙镁离子的除去.....  | 13 |
| 2.3.3 盐水除硝.....   | 16 |
| 2.4 盐水吸氨.....   | 17 |
| 2.5 氨盐水的碳酸化.....  | 18 |
| 2.5.1 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ 体系相图..... | 19 |
| 2.5.2 碳酸化过程最佳条件的分析.....   | 23 |
| 2.5.3 氨盐水的碳酸化动力学.....   | 26 |
| 2.5.4 $\text{NaHCO}_3$ 的结晶动力学.....  | 28 |
| 2.5.5 碳酸化工艺流程.....  | 30 |
| 2.5.6 碳酸化的工艺条件.....   | 31 |
| 2.5.7 碳酸化塔内各种参数的变化情况.....   | 33 |
| 2.5.8 碳酸化塔的倒换与清洗.....   | 35 |
| 2.5.9 硫化物在碳酸化过程中的作用和变化.....   | 36 |
| 2.5.10 碳酸化塔的构造 .....  | 37 |
| 2.6 重碱的过滤.....  | 39 |
| 2.6.1 转鼓真空过滤机.....  | 40 |
| 2.6.2 离心机.....  | 42 |
| 2.7 重碱的煅烧.....  | 42 |
| 2.7.1 煅烧原理.....   | 42 |
| 2.7.2 煅烧工艺流程.....   | 43 |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 2.7.3      | 煅烧炉  | 44        |
| 2.7.4      | 煅烧炉的物料衡算和热衡算以及降低能耗途径   | 46        |
| 2.7.5      | 凉碱及其装置   | 47        |
| 2.7.6      | 重质纯碱的制造  | 47        |
| 2.8        | 重碱湿分解  | 48        |
| 2.8.1      | $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的气液平衡 | 49        |
| 2.8.2      | $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的液固平衡 | 49        |
| 2.8.3      | 重碱湿分解的工艺流程   | 51        |
| 2.9        | 氨的回收   | 52        |
| 2.9.1      | 蒸氨过程的汽液平衡  | 53        |
| 2.9.2      | 蒸氨流程与设备  | 55        |
| 2.9.3      | 蒸氨工艺条件   | 56        |
| 2.9.4      | 蒸馏塔的热衡算及降低能耗途径   | 58        |
| 2.9.5      | 蒸馏塔结疤原因及除疤方法   | 58        |
| 2.9.6      | 蒸馏废液废渣的处理  | 60        |
|            | 参考文献   | 61        |
| <b>第三章</b> | <b>联合法制纯碱</b>  | <b>63</b> |
| 3.1        | 联合法制碱的相图分析   | 63        |
| 3.1.1      | 联碱相图   | 63        |
| 3.1.2      | 原则性流程  | 65        |
| 3.1.3      | 制碱过程的生产条件  | 69        |
| 3.1.4      | 氯化铵结晶的条件   | 70        |
| 3.2        | 联合法工艺流程  | 71        |
| 3.3        | 联合法的运作要点   | 73        |
| 3.3.1      | 循环系统的水平衡   | 73        |
| 3.3.2      | 钙镁杂质对联合法生产的影响  | 74        |
| 3.4        | 联合制碱法的设备   | 75        |
| 3.5        | 原盐的洗涤  | 77        |
| 3.6        | 用变换气碳酸化制碱  | 78        |
| 3.7        | 氨碱法与联合法的比较   | 79        |
| 3.8        | 氯化铵的肥效   | 79        |
| 3.9        | 热法生产氯化铵  | 80        |
| 3.9.1      | 生产原理   | 80        |
| 3.9.2      | 生产流程及生产条件  | 81        |
|            | 参考文献   | 83        |
| <b>第四章</b> | <b>天然碱加工与其它制碱方法</b>  | <b>84</b> |
| 4.1        | 天然碱的分布及其成因   | 84        |
| 4.1.1      | 中国天然碱湖   | 84        |
| 4.1.2      | 中国地下天然碱矿   | 85        |
| 4.2        | 天然碱的开采   | 85        |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 4.2.1 旱采             | 85  |
| 4.2.2 溶采             | 86  |
| 4.3 天然碱用倍半碱法生产纯碱     | 88  |
| 4.4 天然碱用一水碱法生产纯碱     | 89  |
| 4.5 纯碱和天然碱重碳酸化法生产小苏打 | 90  |
| 4.6 天然碱苛化法制烧碱        | 97  |
| 4.6.1 原理及工艺          | 97  |
| 4.6.2 天然碱苛化制烧碱的流程    | 98  |
| 4.7 其它制碱方法           | 99  |
| 4.7.1 路布兰法和改良路布兰法制碱  | 99  |
| 4.7.2 芒硝湿法制纯碱及硫酸铵    | 101 |
| 4.7.3 霞石制碱、钾碱及铝氧     | 102 |
| 参考文献                 | 103 |

## 第二篇 烧 碱

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪论</b>                       | 105 |
| 1.1 烧碱、氯气和氢气的性质                     | 105 |
| 1.1.1 烧碱                            | 105 |
| 1.1.2 氯气                            | 106 |
| 1.1.3 氢气                            | 106 |
| 1.2 氯碱工业发展简史                        | 106 |
| 1.2.1 苛化法生产烧碱                       | 106 |
| 1.2.2 电解法及发展概况                      | 107 |
| 1.3 氯碱工业的特点                         | 108 |
| 1.4 我国氯碱工业发展概况                      | 108 |
| <b>第二章 电解法制碱的原理</b>                 | 110 |
| 2.1 电解过程                            | 110 |
| 2.1.1 法拉第第一定律                       | 110 |
| 2.1.2 法拉第第二定律                       | 110 |
| 2.1.3 电流效率                          | 111 |
| 2.2 槽电压                             | 111 |
| 2.2.1 理论分解电压 ( $V_{理}$ )            | 111 |
| 2.2.2 过电位 ( $V_{过}$ )               | 113 |
| 2.2.3 电解质溶液中的电压降 ( $\Delta V_{液}$ ) | 114 |
| 2.2.4 电解槽电路电压降 ( $\Sigma V_{槽}$ )   | 114 |
| 2.2.5 电能效率                          | 115 |
| 2.3 电极反应与副反应                        | 115 |
| 2.3.1 电极反应                          | 115 |
| 2.3.2 电极副反应                         | 116 |
| <b>第三章 电解制烧碱技术</b>                  | 118 |



|            |                               |            |
|------------|-------------------------------|------------|
| 3.1        | 隔膜法电解 .....                   | 118        |
| 3.1.1      | 隔膜法制烧碱原理 .....                | 118        |
| 3.1.2      | 电极和隔膜材料 .....                 | 119        |
| 3.1.3      | 隔膜电解槽的结构 .....                | 121        |
| 3.1.4      | 隔膜法电解工艺流程,操作条件及主要技术经济指标 ..... | 123        |
| 3.2        | 水银法电解 .....                   | 126        |
| 3.2.1      | 电解室中的反应 .....                 | 127        |
| 3.2.2      | 解汞室中的反应 .....                 | 127        |
| 3.2.3      | 水银电解槽的结构 .....                | 128        |
| 3.2.4      | 水银电解法工艺流程及操作条件 .....          | 129        |
| 3.3        | 离子交换膜法电解 .....                | 130        |
| 3.3.1      | 离子膜法制碱原理 .....                | 130        |
| 3.3.2      | 离子交换膜的性能和种类 .....             | 131        |
| 3.3.3      | 离子膜电解槽的型式 .....               | 132        |
| 3.3.4      | 离子膜法电解工艺流程及操作条件 .....         | 136        |
| 3.3.5      | 三种氯碱生产电解方法的比较 .....           | 138        |
| <b>第四章</b> | <b>氯碱生产过程及工艺流程</b> .....      | <b>140</b> |
| 4.1        | 盐水制备与精制 .....                 | 140        |
| 4.1.1      | 工业原盐的质量要求 .....               | 140        |
| 4.1.2      | 盐水的精制 .....                   | 140        |
| 4.2        | 电解碱液的蒸发 .....                 | 142        |
| 4.2.1      | 电解液蒸发的目的 .....                | 142        |
| 4.2.2      | 蒸发工艺流程 .....                  | 143        |
| 4.3        | 固体烧碱生产 .....                  | 145        |
| 4.3.1      | 间歇法锅式熬制固碱 .....               | 145        |
| 4.3.2      | 连续法膜式蒸发制固碱 .....              | 145        |
| 4.4        | 氯气、氢气的处理 .....                | 147        |
| 4.4.1      | 氯气处理 .....                    | 147        |
| 4.4.2      | 氢气处理 .....                    | 148        |
| 4.5        | 液氯生产 .....                    | 149        |
| 4.5.1      | 氯气的液化方法 .....                 | 149        |
| 4.5.2      | 液化效率 .....                    | 149        |
| 4.5.3      | 工艺流程 .....                    | 149        |
| 4.6        | 氯化氢和盐酸的制造 .....               | 150        |
| 4.6.1      | 工艺原理 .....                    | 150        |
| 4.6.2      | 工艺流程 .....                    | 152        |
| 4.7        | 氯碱生产安全 .....                  | 154        |
|            | 参考文献 .....                    | 155        |

# 第一篇 纯 碱

## 第一章 绪 论

### 1.1 碱类产品的性质和用途

碱类产品包括纯碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、洁碱(也称小苏打,  $\text{NaHCO}_3$ )、倍半碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和烧碱( $\text{NaOH}$ )。前三种碱在本篇讨论, 烧碱在第二篇中介绍。此外, 钾碱( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )和硫化碱( $\text{Na}_2\text{S}$ )也属碱类产品, 但习惯上归为无机盐, 不在本书讨论之列。

纯碱即碳酸钠, 也称苏打(Soda)或碱灰(Soda ash), 为白色粉末。从化学分子式来看应列为盐, 但由于水溶液呈强碱性(1mol/L水溶液,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11.84$ )<sup>[1]</sup>, 故也称之为碱。这与《无机化学》书中, “分子式中含OH基的水溶性化学物质称为碱”的定义是不相一致的。我国因舶来品的合成碱比我国民间习用的内蒙天然碱纯度高, 故将合成碱称之为纯碱。久而久之, 在我国“纯碱”的概念起了变化, 成为无水碳酸钠的代名词, 连同由天然碱矿加工而成的无水碳酸钠也包括在其中。随时间推移, 美国拥有的高纯度天然碱, 量大价廉, 加工容易, 在成本能耗都有优势, 又成为合成碱的竞争者。

纯碱的真实密度为2.533( $20^\circ\text{C}$ ), 熔点 $851^\circ\text{C}$ , 随颗粒大小之不同, 堆积密度也随之而变, 因而有轻质纯碱(Light soda ash)和重质纯碱(Dense soda ash)之分。我国纯碱产品的国家标准(GB 210—92)见表1-1-1。堆积密度和安息角见表1-1-2。食品级纯碱标准见表1-1-3。

表 1-1-1 纯碱标准 (GB 210—92)

| 等级  | 总碱量<br>(以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 计)/% | 氯化物<br>(以 $\text{NaCl}$ 计)/% | 铁盐<br>(以 $\text{Fe}$ 计)/% | 水不溶物<br>/ % | 灼烧失量<br>/ % | 硫酸盐<br>(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计)/% |
|-----|---|------------------------------|---------------------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| 优等品 | $\geq 99.2$                             | $\leq 0.70^{\text{①}}$       | $\leq 0.004$              | $\leq 0.04$ | $\leq 0.8$  | $\leq 0.03^{\text{②}}$            |
| 一等品 | $\geq 98.8$                             | $\leq 0.90$                  | $\leq 0.006$              | $\leq 0.10$ | $\leq 1.0$  |                                   |
| 合格品 | $\geq 98.0$                             | $\leq 1.20$                  | $\leq 0.010$              | $\leq 0.15$ | $\leq 1.3$  |                                   |

① 特种用纯碱  $\text{NaCl} \leq 0.5\%$ 。

② 为氯碱法指标, 用户需要时检验。

表 1-1-2 纯碱产品的堆积密度和安息角

| 品 种  | 堆积密度/(kg/L) | 安息角        |
|------|-------------|------------|
| 轻质纯碱 | 0.45~0.69   | $50^\circ$ |
| 重质纯碱 | 0.8~9.1     | $45^\circ$ |

表 1-1-3 我国食品级纯碱标准

| 总碱量<br>(以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 计) | 氯化物<br>(以 $\text{NaCl}$ 计) | 铁盐<br>(以 $\text{Fe}$ 计) | 硫酸盐<br>(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计) | 重金属<br>(以 $\text{Pb}$ 计) | 砷盐<br>(以 $\text{As}$ 计) | 水不溶物          | 灼烧失量  |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------|-------|
| $\geq 98.5\%$                         | $\leq 1.0\%$               | $\leq 0.007$            | 0.05                            | 0.001%                   | 0.0002%                 | $\leq 0.10\%$ | 0.50% |

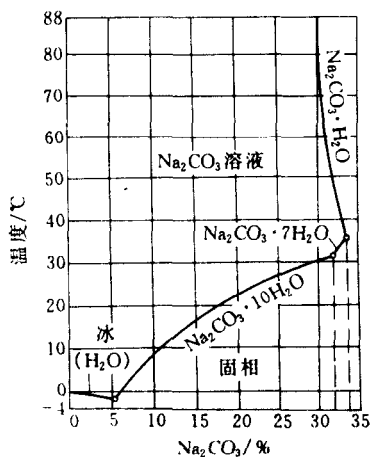


图 1-1-1  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系相图

碳酸钠易溶于水，在水中的溶解度如图 1-1-1 所示。溶解度线分为三段，代表着三种水合物： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。当温度高于  $109^\circ\text{C}$  时，才从水溶液中析出无水物，此时溶解度线将又一次发生转折。

十水碳酸钠 (natron)，简称十水碱亦称晶碱或洗涤碱，在  $32^\circ\text{C}$  以下稳定存在。当夏日气温超过  $32^\circ\text{C}$  会溶解在自己的结晶水中，在低空气温度时，就会风化，脱除部分结晶水而成粉末。因其在水中速溶，故在家庭中乐于用作洗涤剂和食用面碱。一水碳酸钠简称一水碱，性质最为稳定，用于摄影行业中的显影液。

七水碳酸钠因为不稳定，在工业和民用方面无大用途，故不成为商品。

纯碱的最大用户是玻璃制造业，为玻璃容器、玻璃瓶、平板玻璃和玻璃纤维的制造原料。其次是用于其它化学制品的生产，如烧碱、洁碱、各种磷酸钠、硅酸钠、氧化铝、硼砂、铬酸钠及其它铬化学制品。纯碱也在洗涤剂中得到了大量应用；此外大量的纯碱用于纸浆、造纸和水处理作业中，并用作中和、沉淀和增溶的药剂。因此纯碱作为基本化工原料，在国民经济中占有重要地位。1996 年世界纯碱的生产能力已达 37.1Mt。成为世界上用量最大的化工产品之一，在化工产品中大约排行第 11 位。

纯碱基本上可以称得上是无毒无害的安全物质。但由于它呈碱性，如果人体与之接触时会受到刺激，发生皮炎。开始时双臂、双手和双腿发红，偶尔发生小脓包和溃疡，最终导致皮肤变厚，色素沉着和产生疤痕。通常由于抓搔而苔藓化，产生裂纹以及表皮脱落。纯碱粉尘刺激呼吸道，伴随慢性咳嗽和有痰液。推荐对于空气中粉尘总量和呼吸有害粉尘的浓度应分别保持在  $10\text{mg}/\text{m}^3$  和  $5\text{mg}/\text{m}^3$  以下<sup>[2]</sup>。

小苏打又名洁碱，学名为重碳酸钠 (bicarbonate)、酸式碳酸钠或碳酸氢钠。相对分子质量 84.01，白色或不透明粉末，属单斜晶系，密度  $2.208\text{g}/\text{cm}^3$ ，堆积密度  $0.5\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，无臭，易溶于水，在水中溶解度较小。受热易分解，失去一部分  $\text{CO}_2$ ，最后变为稳定的倍半碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。小苏打应用于食品工业，用作制造饼干、面包、馒头的疏松剂和膨胀剂；用于饮料、人造矿泉水和汽水的 pH 调制剂及  $\text{CO}_2$  发生剂；用作药品、洗涤剂和泡沫灭火剂的配料。在工业上用于选矿、冶炼、金属热处理、鞣革、染料、橡胶、泡沫塑料以及金属钠的生产。

小苏打产品根据用途，分为工业级、食品级和药用级三种，见表 1-1-4。

表 1-1-4 碳酸氢钠标准

| 指标名称                               | 工业级<br>GB 1886-80 | 食品级<br>GB 1887-80 | 药用级<br>(中国药典 1977 年版药用标准) |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| 总碱量(以 $\text{NaHCO}_3$ 计)/%        | 99~100.5          | 99~100.5          | 99~100.5                  |
| 碳酸氢钠/% $\geq$                      | 99                |                   | 99.5                      |
| 水不溶物/% $\leq$                      | 0.05              | 0.05              | 0.01                      |
| 氯化物( $\text{Cl}^-$ )/% $\leq$      | 0.5               | 0.30              | 0.002 (供注射用), 0.02 (供口服用) |
| 硫酸钠( $\text{SO}_4^{2-}$ )/% $\leq$ | 0.05              | 0.005             | 0.0005 (供注射用), 0.03 (口服用) |

续表

| 指标名称                         | 工业级<br>GB 1886-80 | 食品级<br>GB 1887-80 | 药用级<br>(中国药典 1977 年版药用标准)                     |
|------------------------------|-------------------|-------------------|---|
| 铁盐(以 Fe 计)/% ≤               | 0.005             |                   | 0.0015  |
| 铵盐                           | 无氨臭               |                   | 无氨臭   |
| 碱度 (pH)                      | 8.6               | 8.6               | 8.6   |
| 重金属(以 Pb 计)/% ≤              | 0.0005            | 0.0005            | ≤5ppm ( $5 \times 10^{-6}$ ) <sup>①</sup>     |
| 砷盐(以 As <sup>3+</sup> 计)/% ≤ | 0.0001            | 0.0001            | ≤0.25ppm ( $25 \times 10^{-8}$ ) <sup>①</sup> |
| 干燥失量/%                       |                   | 0.2               |   |
| 钙盐与不溶物/% ≤                   |                   |                   | 0.01  |

① 编者注。

倍半碳酸钠 (Sesqui Carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 也称倍半碱, 单斜晶系, 硬度 2.5~3, 密度 2.11~2.147g/cm<sup>3</sup>, 其味略带碱性, 易溶于水, 在各碱湖中多有沉积。它是各种形式的碳酸钠(包括  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$  (Wagscheidevite)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  等)中最稳定的一种, 故天然碱常常以这种形式存在, 它不潮解, 也不与空气中的  $\text{CO}_2$  作用, 易溶于水, 溶解时不放热也不吸热。因其碱性适中可用作粗羊毛的洗涤脱脂剂。

## 1.2 纯碱工业发展简史

在很早以前, 人们就开始使用天然碱湖中的碱以及海草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公元前 1800 年制造的。在我国 1700 年前的著名药书“本草”中已经提到了“碱”字(古作“鹼”字), 明朝李时珍著的“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和用途都有一定程度的了解。无论中外, 在 18 世纪中叶以前, 碱的来源不外是植物灰或碱湖中所产的天然碱。

到 18 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, 这一点给后来的探索者指出了方向。在英法七年战争(1756~1763 年)时, 法国所需的植物碱来源断绝, 于是在 1775 年法国科学院悬赏征求制碱方法。1787 年医生路布兰 (N. Lebelanc) 经四年多的研究, 终于在 1791 年获得了成功。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 900~1000℃ 共熔得碳酸钠。这一方法的成功, 不仅为工业提供了纯碱, 而且由于一种化学产品通过人工合成, 因而对化学和化工的发展以及人类对客观世界的认识, 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钠法。

但是路布兰法存在着不少缺点: 熔融过程系在固相中进行, 并且需要高温; 设备生产能力小; 原料利用不充分; 设备腐蚀程度严重; 工人的劳动条件恶劣及所得到的纯碱质量不高。这些缺点促使人们去研究新的制碱方法。

1861 年, 比利时人索尔维 (E. Solvay) 原是一名工人, 在煤气厂从事稀氨水的浓缩工作, 发现用食盐水吸收氨和二氧化碳时可以得到碳酸氢钠, 于是获得用海盐和石灰石为原料制取纯碱的专利, 这种生产方法也就被称之为索尔维制碱法。因为在生产过程中需用氨起媒介作用, 故又称为氨碱法。其主要过程是氨盐水吸收二氧化碳而得碳酸氢钠, 然后将碳酸氢钠煅烧放出  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  而成碳酸钠。1863 年建厂, 1872 年获得成功。由于氨碱法可以连续生产,

生产能力大；原料利用率高；产品的成本低、质量高。因此，在当时得到迅速的发展，而到 20 世纪初期几乎完全取代了硫酸钠法。

自创建以来，氨碱法的生产设备、技术、理论等方面虽然也在不断提高和充实，但还存在着较严重的缺点，即其对原料  $\text{NaCl}$  的利用率低，其中的  $\text{Cl}^-$  完全未加利用，而  $\text{Na}^+$  也仅利用了 75% 左右，且大量氯化物以废液形式排弃，污染环境，堵塞河道。于是在 20 世纪初期，德国人 Schreib 提出将氨碱法的碳酸化母液中所含的氯化铵直接制成固体作为产品出售。1931 年德国人 Gland 和 Lüpmann 获得初步结果。1935 年德国 Zahn 公司据此在朝鲜兴南化学厂设计日产 50t 的纯碱装置。1938 年我国永利化学工业公司在侯德榜博士领导下从事这项研究，历经数年，终获成功，命名为“侯氏制碱法 (Hou's Process)”，因为与氨厂联合，以氨厂的  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  同时生产纯碱和氯化铵两种产品，故也称联合制碱法。又因在生产过程中， $\text{NaHCO}_3$  母液用于制  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$  母液又用于制  $\text{NaHCO}_3$ ，过程循环进行，故又称为循环制碱法。

世界上有许多国家，蕴藏着天然碱矿，其中以美国最为丰富，主要产地在怀俄明州的绿河地区 (Green River)。绿河地区蕴藏着 1140~1210 亿 t 倍半碱矿 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。1953 年美国食品机械化学公司在怀俄明州设厂加工天然碱。后来其它许多化学公司都相继设厂生产纯碱。由于在美国氨碱厂的排污问题无法解决，而用天然碱加工的生产成本仅为氨碱厂成本的 2/3，所以氨碱厂全部倒闭。目前美国用天然碱年产纯碱近 900 万 t，约占全世界纯碱总产量的 28%。

氨碱法、联合制碱法和天然碱加工是目前世界上重要的纯碱生产方法。其它还有芒硝制碱法、霞石制碱法，但比重很小。

### 1.3 我国制碱工业的今昔及展望

我国是世界上制碱和用碱最早的国家之一。东起内蒙古呼伦贝尔盟和吉林省，经锡林格勒盟，乌兰察布盟，伊克昭盟，甘肃省和青海省至新疆哈察和阿尔泰，碱湖星罗棋布。开采加工已有数百年历史，但一直到 20 世纪 50 年代末期以前，仍沿用手工开采，土法加工，没有摆脱作坊的生产方式。

在第一次世界大战时，由于帝国主义无暇东顾，暂时放松了对我国的经济侵略，我国的制碱工业和其它民族工业一起才有了一些发展。1918 年我国民族工业家范旭东在天津塘沽开始筹建永利碱厂，到 1926 年 6 月生产出合格的产品。1934 年日本帝国主义为了掠夺中国的盐业资源和剥削中国廉价的劳动力，在大连甘井子筹建碱厂。在抗日战争期间，永利碱厂也为日本帝国主义所占据。抗日战争胜利以后，永利和大连碱厂回到祖国的怀抱。

1949 年以后，为了满足工业发展需要，纯碱生产有了较大发展，除了恢复和扩建原来两家碱厂以外，1952 年在大连化学厂先后建成日产纯碱 10t 联合制碱法中试装置，在 1962 年建成年产 16 万 t 的联碱车间。至 1997 年底，我国有大小碱厂 60 个，纯碱年总生产能力约为 730 万 t，其中氨碱法 421 万 t，联碱法 294 万 t，天然碱 15 万 t。纯碱生产能力仅次于美国而居世界第二位。大型碱厂有大连化工公司碱厂、天津碱厂、青岛碱厂、自贡鸿鹤化工总厂、湖北省化工厂、潍坊纯碱厂、唐山碱厂、连云港碱厂等，其生产能力占全国能力的 70% 左右。在 1989 年以前，我们是进口纯碱的国家，1990 年变进口为出口。兹将近年来我国纯碱产量及消耗量列于表 1-1-5，1990 年各行业纯碱消费比例列于表 1-1-6。

表 1-1-5 我国近年来纯碱产量及消耗量/万 t

| 年份  | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 产量  | 233  | 261  | 303  | 379  | 393  | 451  | 528  | 565  | 597  | 664  | 715  | 737  |
| 消耗量 | 335  | 367  | 380  | 368  | 402  | 430  | 507  | 532  | 574  | 612  | 647  | —    |

表 1-1-6 1990 年中国各行业纯碱消费比例

| 项目     | 轻工    | 建材   | 化工   | 食用   | 冶金   | 军工  | 医药  | 石油  | 纺织  | 其它   | 合计    |
|--------|-------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 用量/万 t | 121.7 | 81.7 | 51.6 | 30.0 | 18.6 | 5.9 | 5.6 | 5.2 | 2.9 | 45.3 | 369.5 |
| 比例/%   | 33.0  | 22.2 | 14.0 | 8.1  | 5.1  | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 0.8 | 12.2 | 100.0 |

我国纯碱企业目前生产普通轻质纯碱、普通重质纯碱、低盐重质纯碱、食品碱等产品。其中重质纯碱和低盐重质纯碱是新增的新品种。

此外，天然碱加工业经过 40 年的建设，也具备了一定的规模和水平。在主要天然碱产地内蒙已建立起一批加工企业，形成了年开采能力 100 多万 t，加工各种碱类产品 30 多万 t 的生产能力（包括小苏打，苛性钠在内，其中纯碱产量为 15 万 t）。在采矿上，形成了浅层矿用机械剥离开采，深层矿用钻井溶采，液相矿用碱田日晒，贫矿用湖区采卤等几类工艺；在加工上，形成了以蒸发结晶法生产纯碱，苛化法生产烧碱，碳酸化法生产小苏打为主的成熟配套工艺技术体系。

但是，我国生产的纯碱在产品质量、消耗定额和自动化水平及劳动生产率等方面与国外相比尚有较大差距。

(1) 我国纯碱质量和美国天然碱及西欧发达国家的合成碱相比，氯化钠含量高，白度差，粒度不均匀，包装质量不好。美国天然碱及欧洲的合成低盐纯碱含盐一般少于 0.2%，我国纯碱含盐却在 0.5% 左右。美国天然碱白度 > 95%，而我国纯碱却低于 90%；我国所产重质纯碱粒度大小不均，大颗粒多。

(2) 我国氨碱法每吨纯碱平均氨耗为 9.5kg。最好水平也在 6kg 左右，而国外先进水平为 1kg；我国海盐价格为每吨 250 元，井盐每吨为 300 元，而国外制碱用盐不仅质量好，而且价格仅为 10 美元。这就使得我国纯碱在国际市场上缺乏竞争力。

(3) 发达国家的纯碱厂机械化、自动化水平较高，用工人少，而我国碱厂用工人数量明显多于国外同类工厂，1996 年我国氨碱法最高劳动生产率为每人人民币 37 万元，不及美国的十分之一。

### 参 考 文 献

- 1 Peiper JC, Pitzer KC. Thermodynamics of Aqueous Carbonate Solutions. J. Chem. Therm. 1982, (14), 613
- 2 美国劳工部 OMBNO. 劳动职业安全与卫生公害通讯标准. 1218—0072

## 第二章 氨碱法生产纯碱

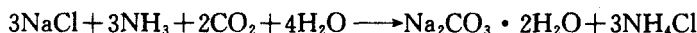
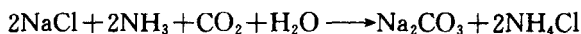
### 2.1 氨碱法的主要过程

氨碱法生产纯碱是以食盐和石灰石为原料，以氨为媒介物，进行一系列化学反应和工艺过程而制得的。

(1) 氨盐水碳酸化生成溶解度较小的碳酸氢钠。



这一过程是在碳酸化塔中进行的。过程之所以能够向右进行是由于  $\text{NaHCO}_3$  比  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  三者的溶解度都要低得多。相反，由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶解度都比较大，所以用氨盐水碳酸化直接制取这两种化合物的企图是难以实现的。即下列两反应是不可能进行的：



(2) 水和盐水吸收二氧化碳是很困难的，在没有氨存在时， $\text{CO}_2$  几乎不溶解在盐水中。为了使式 (1-2-1) 反应能很好进行，必须先要将氨溶解在盐水中，然后再进行碳酸化。盐水吸氨是在吸氨塔中进行的。

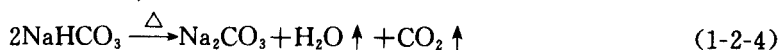
(3) 所用的氯化钠溶液可以从盐井直接汲取的卤水，也可以用固体食盐溶解制成的溶液。不论何种氯化钠溶液，其中都或多或少地含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等杂质，它们在氯化时生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀，在氨盐水碳酸化时又会生成  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  及其不溶性含镁复盐，这些固体会堵塞设备和管道，影响传热；又会进入产品中，影响质量，故必须预先加以除去。除去的方法是加入碱性物质，使  $\text{Mg}^{2+}$  成为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀；然后再加入某些可溶性碳酸盐，使  $\text{Ca}^{2+}$  成为  $\text{CaCO}_3$  沉淀。



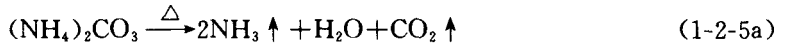
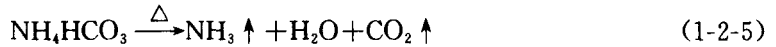
生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  可借沉降法除去。

(4) 反应式 (1-2-1) 所生成的碳酸氢钠 (Sodium bicarbonate)，我国最早译作重碳酸钠，简称重碱。这“重”字应读为 chōng，不应读为 zhòng。在我国已习惯地将重碱这个名词用来指氨盐水碳酸化得到的粗  $\text{NaHCO}_3$  半成品。而工业纯的  $\text{NaHCO}_3$  则称为小苏打或洁碱。还应指出，在第一章绪论中提到的堆积密度大的纯碱称为重质纯碱，简称重质碱或重灰，其重字应读为 zhòng，不应读作 chōng。读者不要将重碱和重质碱两者彼此混淆。

重碱送入煅烧炉中，在  $180 \sim 210^\circ\text{C}$  范围内以下煅烧，即得纯碱：



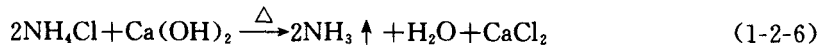
此时重碱中所含的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  也一起分解：



放出的二氧化碳气因其在煅烧炉中产生，故名为炉气，冷却除去其中的  $\text{NH}_3$  和部分  $\text{H}_2\text{O}$  后，经压缩机压缩，回到碳酸化塔中。

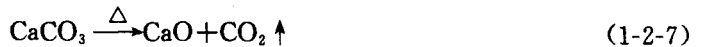
(5) 重碱母液中主要含  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，并含  $\text{NaCl}$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，当加热蒸馏时，母液中的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按式 (1-2-5)， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  按式 (1-2-5a) 分解，使  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  逸出。这是在蒸馏塔上部的预热段中完成的。

(6) 重碱母液中的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，为了回收其中的  $\text{NH}_3$ ，必须将预热段出来，已除去了的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  的溶液，送入预灰桶（也称调和槽）中，加入石灰乳，在不断搅拌下进行如下反应：



由于  $\text{NH}_3$  在水中的溶解度很大，故不可能全部从液相中逸出。因此要将预灰桶出口的溶液送入蒸馏塔下部的石灰乳蒸馏段（简称灰蒸段）中，用直接蒸汽将  $\text{NH}_3$  蒸出。回收的  $\text{NH}_3$  气送入预热段的底部作为加热介质，然后从预热段的顶部流出，送往吸收塔吸收。灰蒸段底部排走的溶液含  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{NaCl}$ ，此外还含有石灰乳中带来的大量水不溶物，称为蒸馏废液，一般情况下送入白灰埕中沉降。

(7) 氨盐水碳酸化所使用的二氧化碳，及蒸馏氯化铵所需要的石灰乳是由石灰石煅烧而生成的。

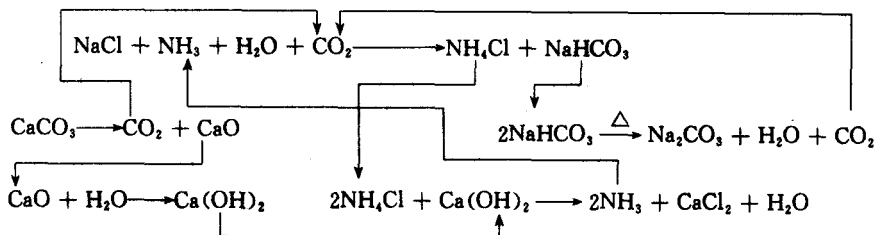


石灰石的煅烧是在竖式石灰窑中进行的。如果用固体燃料产生的二氧化碳气，其含量约在 40% 左右，称为窑气，经过除尘、冷却和压缩后送去氨盐水碳酸化。在石灰窑中得到的固体产品即为石灰。

(8) 为了易于调节和便于输送，通常都将石灰先制成石灰乳。这可以将石灰和热水一起送往消化机中，在近于沸腾的温度下，进行消化反应而成：



综上所述，氨碱法的主要化学反应之间的关系可以表示为：



氨碱法的基本流程可以用图 1-2-1 表示。



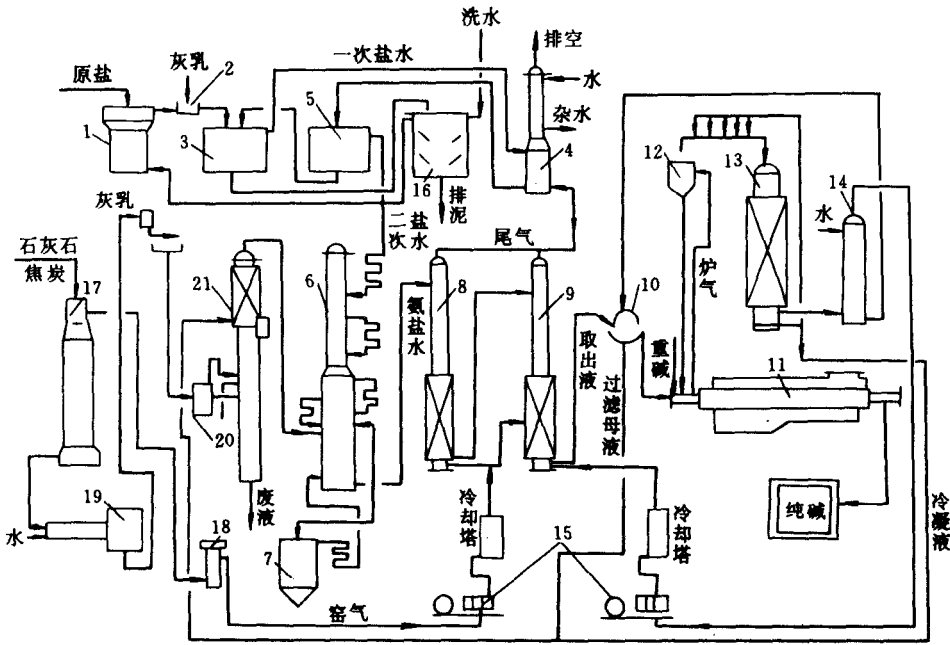


图 1-2-1 氨碱法的基本流程图

- 1—化盐桶；2—调和槽；3—一次澄清桶；4—除钙塔；5—二次澄清桶；6—吸氨塔；7—氨盐水澄清桶；  
 8—碳酸化塔（清洗）；9—碳酸化塔（制碱）；10—过滤器；11—重碱煅烧炉；12—旋风分离器；13—炉气冷凝塔；  
 14—炉气洗涤塔；15—二氧化碳压缩机；16—三层洗泥桶；17—石灰窑；18—洗涤塔；  
 19—化灰桶；20—预灰桶；21—蒸氨塔

## 2.2 石灰石的煅烧和石灰乳、二氧化碳的制备

氨碱法生产需要大量石灰乳和二氧化碳气体，可由煅烧石灰石制得。在碱类生产中，石灰还可用于苛化法制造烧碱，二氧化碳还可用于制造碳酸氢钠。

石灰是最古老的化学产品之一，但石灰石煅烧过程的改进而达到现代化水平，是由于氨碱法促进的。1t 纯碱约需石灰 0.75t，1t 烧碱约需石灰 0.80t，碱类产品的设备能力和消耗定额在很大程度上取决于石灰和二氧化碳的质量。正是这些要求，推动了石灰石煅烧技术的改进与完善。

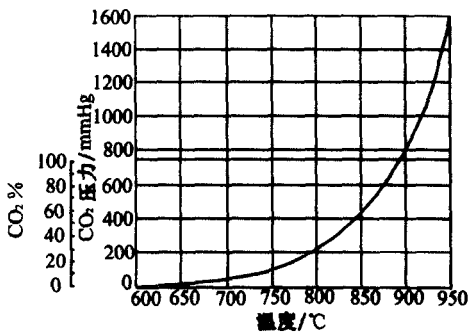
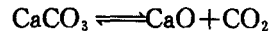


图 1-2-2 石灰石煅烧时 CO<sub>2</sub> 分压与温度的关系

### 2.2.1 石灰石的煅烧

#### 2.2.1.1 碳酸钙煅烧的理论基础

碳酸钙的分解反应为



$$\Delta H_{298} = 181 \text{ kJ/mol} \quad (1-2-9)$$

此为二组分，三相（两固相-气相）体系，故自由度为  $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 1 = 1$ ，即在一定温度下，压力就随之固定。其反应的平衡常数  $K = p_{\text{CO}_2}$ ， $p_{\text{CO}_2}$  就是石灰石在该温度下的分解压力。根据实验结果，CaCO<sub>3</sub> 的分解压力 (mmHg) 与温度 (°C) 的关系如图 1-2-3 所示。虚线表示出