

著 者: H. P. 哥 爾 式 登
譯 者: 張 瑩、劉 玉 其
印刷者: 旅 大 人 民 印 刷 二 廠
日 期: 1 9 5 3. 8.
印 數: 1—2,500
工本費: 人 民 幣 47,000 元

譯 者 的 話

本書為蘇聯 Я. Р. 哥爾式登所著，原文於1934年由蘇聯國家化學技術出版局出版。鑒於我國關於製碱工業的參考書極端缺乏，蘇聯專家吳仙柯（Б. А. Усенко）同志在返國時特將這本書送給我們。本書今日能够翻譯出來，首先要感謝吳仙柯同志。

與現有的製碱書籍比較，本書內容是較為豐富的。一方面它在理論上對參與氨碱法反應各種物質的性質、各個理論研究工作、生產各個階段的理論提供了很多重要的數據和材料，同時對當時蘇聯三間碱廠的設備及實際操作予以詳盡的說明。其中的歷史部份材料較舊，故略去沒有譯出。

譯者認為必須指出，這本書出版得較早，其中大部都是蘇聯經濟恢復時期的材料。當時生產技術水平尚低，故書中某些比較落後的數字，已遠不能代表今日蘇聯的技術水平了。

為了能使讀者瞭解近年來蘇聯在製碱業上的成就，我們還將1948年蘇聯國立化學出版局出版的侯德榜著「製碱法」一書俄譯本第四章 М. И. Робинovich 著「現有的純碱製法概況」（這一章原英文本中沒有，俄譯本中的是由譯者 М. И. Робинovich 插進去的）和1940年同一個出版局出版的哥爾式登主編「純碱製造法」中之「氯化銨之製造」一文譯出，插入本書，供大家參考。「現有的純碱製法概況」一章按其內容及為了與本書其他各章取得連貫，排為本書的第一章。

以譯者的俄文水平和技術知識來說，翻譯這本書的工作是不能勝任的，但由於譯者對介紹蘇聯這個職責及翻譯本書能幫助碱廠的工作人員提高製碱工業的理論及技術水平所起的作用這一認識，以及各方面對我們這一工作的關懷、幫助及鼓勵，使我們增加了勇氣和信心，克服了許多困難而將這本書翻譯出來。由於譯者能力有限，自然書中會存在着許多缺點以至錯誤，讀者如能提出批評及指正，譯者當表示無限的感謝。

在本書的翻譯過程中，承劉嘉樹總工程師為我們校閱全部譯稿，改正錯誤及提出許多修改意見，宮德利捷爾（С. Б. Гундарицер）同志為我們解答翻譯上的疑難問題，特此誌之以示感謝。

一九五三年七月

目 錄

第一章 現有純碱製法概況	1
--------------------	---

第一編 氨碱法的理論

1. 緒言	9
第二章 參加氨碱法製碱的物質的物理化學性質	9
2. 純碱	9
3. 碳酸氫鈉	12
4. 氯化鈉	15
5. 氨	17
6. 氯化銨	18
7. 銨的碳酸鹽	19
8. 鈣的化合物	21
9. 鎂的化合物	25
10. 二氧化碳	26
11. 分析數字的換算	27
第三章 氨碱法製碱的理論和實驗工作介紹	28
12. 用碳酸直接代替鹽酸的可能性	28
13. 製碱之基本反應及其實現方法	29
14. 初期之研究	30
15. 施萊卜之研究工作	31
16. 氨碱法的物理化學研究	33
17. 奧斯特的結論	37
18. 韓培爾和鐵得斯柯的試驗	38
19. 馬遜的理論	40
20. 氨碱法研究工作在蘇聯	42
21. 氨基碳酸銨在氨碱法中的作用	42
22. 尼曼和多姆克之研究	46
23. 右式克維奇、烏拉左夫和索羅威耶娃之研究工作	48
24. 氣相和液相中間的平衡	57
第四章 從電離學說的觀點來研究氨碱法	63
25. pH 的觀念	63
26. 氨碱法的主要反應	66
27. 反應的平衡狀態	70
28. 氨碱法各個階段的化學機構	70

第二編 生產的技術組織的基本原則

第五章 生產設備的排列	77
29. 生產系統的概念	77
30. 生產系統的形成	79
31. E型生產系統的組成	83
32. 器械結構的基礎	85

第 六 章 技術製造過程及操作次序的一般特性.....87

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 33. 生產過程的各個工段.....87 | 35. 荷尼曼法的生產過程.....90 |
| 34. 索爾維法生產總的過程.....87 | 36. 工廠建築平面圖及器械的排列...92 |

第 七 章 製鹼的原料及其製取方法97

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 37. 原料的消耗.....97 | 41. 鹽水的精製..... 103 |
| 38. 鹽水.....97 | 42. 碳酸鈣..... 107 |
| 39. 碱廠所用的產鹽地及鹽水開
採方法.....98 | 43. 石灰石的產地..... 108 |
| 40. 鹽水的飽和..... 102 | 44. 燃料..... 109 |
| | 45. 氨..... 110 |

第三編 製 鹼 工 業

第 八 章 生石灰和二氧化碳的製取 112

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| 46. 煨燒過程的物理化學部份..... 112 | 54. 石灰窯的熱平衡和物質平衡... 129 |
| 47. 二氧化碳氣的濃度..... 114 | 55. 二氧化碳的精製, 灰塵的成份...131 |
| 48. 石灰窯的裝置和其用途..... 118 | 56. 洗滌塔..... 132 |
| 49. 豎窯中的煨燒過程..... 119 | 57. 氣體之二次精製..... 133 |
| 50. 瘤塊之生成..... 120 | 58. 石灰乳之製備..... 135 |
| 51. 各種型式的豎窯, 斯拉夫碱
廠的石灰窯..... 121 | 59. 石灰乳之輸送..... 136 |
| 52. 索爾維窯..... 124 | 60. 化灰機..... 136 |
| 53. 窯的作業規程..... 128 | 61. 石灰乳之精製..... 137 |
| | 62. 消耗定額..... 141 |

第 九 章 氨鹽水之製取 (吸收) 143

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 63. 本過程的物理化學部份..... 143 | 73. 濾氣、吸收塔氣、碳化塔氣
洗滌塔的物質平衡..... 165 |
| 64. 氨和二氧化碳同時在溶液中
之溶解..... 149 | 74. 各洗滌塔的熱平衡..... 167 |
| 65. 氨鹽水吸收二氧化碳的速度... 150 | 75. 各種吸收流程..... 168 |
| 66. 吸收裝置構造的基本原理..... 152 | 76. 帶氣體冷却器的吸收塔..... 169 |
| 67. 吸收裝置..... 153 | 77. 帶有氣體冷却器和補充飽和
的吸收塔..... 172 |
| 68. 各種氣體洗滌塔..... 154 | 78. 中間冷却鹽水的吸收塔..... 172 |
| 69. 鐘帽之構造..... 155 | 79. 頓涅茲碱廠的流程..... 173 |
| 70. 濾氣洗滌塔..... 157 | 80. 吸收塔冷却器..... 174 |
| 71. 碳化回收塔..... 161 | 81. 荷尼曼吸收器..... 174 |
| 72. 瓦氏塔..... 164 | |

82. 吸收作業規程.....	176	84. 吸收塔的熱平衡.....	179
83. 帶中間鹽水冷却的裝置作業 規程.....	178	85. 沉澱之除去(氨鹽水澄清槽)...	182
86. 吸收之操作和管理.....	189		
第十章 碳 化	192		
87. 碳化過程的設備的構造.....	192	102. 塔的清洗.....	224
88. 索爾維標準塔.....	194	103. 碳化反應的化學機構.....	226
89. 大型碳化塔.....	195	104. 反應速度.....	227
90. 美國的碳化塔.....	197	105. pH 值在塔內各地段變化的 過程.....	228
91. 碳化塔的排列及管線聯絡.....	198	106. 用 pH 值來檢查碳化度.....	231
92. 碳化作業.....	200	107. 塔內反應地段的一般分佈.....	231
93. 中和塔的作用.....	201	108. 溫度在反應中的作用.....	232
94. 碳化塔的工作.....	202	109. 氨鹽水的成份及氨的逸散.....	232
95. 二氧化碳的吸收.....	202	110. 碳酸氣的濃度及塔的產量.....	234
96. 液體碳化的過程.....	208	111. 氣體的數量和濃度的相互關係	237
97. 氨的逸散.....	210	112. 氯化鈉利用率.....	238
98. 碳化塔的物质平衡及熱量 平衡.....	212	113. 碳酸氫鈉結晶的結構.....	242
99. 碳化塔流量計.....	218	114. 硫化物的清除.....	244
100. 塔的工作的調整.....	219	115. 荷尼曼碳化器的作業.....	245
101. 冷却問題.....	222		
第十一章 以二氧化碳氣供給碳化塔	250		
116. 氣體的來源及成份.....	250	119. 活塞壓縮機與輪機壓縮機的 性能的比較.....	260
117. 氣體壓縮機.....	254	120. 各塔氣體的分配.....	260
118. 其他型式的壓縮機.....	258		
第十二章 過 濾	264		
121. 總論.....	264	126. 碳酸氫鈉之洗滌.....	271
122. 索爾維真空過濾機.....	264	127. 碳酸氫鈉之成份.....	273
123. 烏爾夫 (Wolff) 過濾機.....	268	128. 烏爾夫過濾機的工作情況.....	275
124. 好波爾特離心機.....	269	129. 真空泵.....	277
125. 過濾機正常工作的條件.....	270		
第十三章 碳酸氫鈉之煅燒	279		
130. 本過程之物理化學部分.....	279	133. 加料器.....	287
131. 碳酸氫鈉之工業法分解.....	285	134. 煅燒爐爐體.....	289
132. 碳酸氫鈉之運輸.....	286	135. 出碱部分.....	290

136. 煨燒爐之爐灶.....	293	147. 純碱之包裝和裝車.....	303
137. 運輸部分.....	295	148. 煨燒熱平衡.....	303
138. 煨燒反應規程.....	296	149. 重油加熱的煨燒爐熱平衡.....	306
139. 純碱的成份.....	297	150. 煨燒爐之管理.....	306
140. 煨燒爐的操作控制.....	298	151. 煨燒爐氣的洗滌和冷卻.....	308
141. 煨燒工程的全部生產數據.....	299	152. 煨燒爐氣的冷卻塔和洗滌塔 減壓控制器.....	309
144. 沒有返碱的煨燒爐.....	301	153. 煨燒爐氣的洗滌及冷卻作業 數據和平衡.....	313
145. 碳酸氫鈉分解塔.....	302		
146. 重灰、(重碱粉).....	303		
第十四章 氨的回收(蒸餾).....		317	
154. 蒸餾過程的化學說.....	317	164. 廢液槽.....	338
155. 蒸餾的設備和作業.....	321	165. 蒸餾和吸收工作的總圖表。 物質平衡及熱平衡表.....	340
156. 碳酸物的分解.....	323	166. 蒸餾的物質及熱平衡.....	347
157. E型系統的蒸餾設備.....	325	167. 其他型式之蒸餾塔.....	350
158. 濾液貯槽.....	326	168. 淡液的單獨蒸餾.....	354
159. 預熱塔冷卻器.....	326	169. 美國工廠的蒸餾設備.....	355
160. 預熱塔.....	329	170. 斯拉夫碱廠的蒸餾作業.....	357
161. 調和槽.....	332	171. 蒸餾作業的管理及控制.....	359
162. 蒸餾塔.....	334		
163. 氨的蒸餾過程.....	337		
第十五章 生產的物料及能量的平衡.....		362	
172. 原料的消耗及物料的運動.....	362	174. 生產熱力調查的結果.....	372
173. 生產的熱平衡.....	367		
第十六章 純碱的生產控制.....		376	
175. 生產控制的意義及範圍.....	376	179. 編製純碱生產報告表的說明...	383
176. 原料質量檢查.....	377	180. 快速分析法.....	400
177. 生產檢查.....	379	181. 生產的自動控制.....	403

第四編 生產的技術經濟性質

第十七章 產品成本.....		406	
182. 各索維爾工廠工作的經濟比 較.....	406	183. 生產成本的計算.....	408
		184. 成本各組成部份的分析.....	410

第十八章 生產組織情況 413

185. 勞動組織 413 187. 泵、電動機和送風機簡表 417
186. 技術保安 416 188. 各部分的電力消耗 419

結 語

第十九章 氨碱法的合理化和發展的道路 420

189. 生產合理化的道路 420 196. 合成氨廠是二氧化碳和氨的
190. 機械設備和技術過程的合理 來源 430
化 421 197. 岩鹽的來源和鉀石鹽的用途 430
191. 組織缺點 425 198. 氯化銨的用途 431
192. 利用廢物的新生產方法 425 199. 以硫酸鈉作為氨碱法製碱的
193. 氯化銨之利用 426 原料 431
194. 免除氨回收之意義 428 200. 路布蘭法是氨碱法的競爭者 432
195. 蒸發方法 429
- 製碱文獻介紹 434

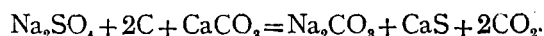
第一章

現有的純碱製法概況

製碱所需要的原料為硫酸鈉（天然芒硝或無水芒硝）、食鹽或鉀石鹽。

雖然在路布蘭所提出的第一個工業製碱方法中作為原料的是食鹽，但這個方法仍然屬於以硫酸鈉作為原料的許多方法的組合。路布蘭所提出的以硫酸作用於食鹽而製成硫酸鈉的輔助操作僅是對於那些缺少天然硫酸鈉的地區（國家）才是需要的。大家都知道，1864年在俄國巴爾惱爾（Барнаул）市建成的碱廠是以天然無水硫酸鈉作原料、按路布蘭法生產的。

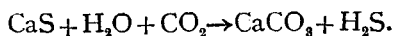
按路布蘭法製造純碱在其存在的最近幾年來的過程如下：硫酸鈉與粉碎過的石灰石及煤粉的混合物在間歇式迴轉爐內煨燒；由下反應生成碱：



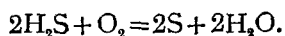
爐內所得到的黑灰注入裝在小車上的模型內。俟模型冷卻後將黑灰碎裂，再用水浸出。此時碱變為溶液，固體殘渣中有硫化鈣、未起反應的碳酸鈣及其他雜質。浸出液以小量二氧化碳及氧化劑處理並吹入空氣，使溶液內的一小部份氫氧化鈉變為碳酸鈉並使硫化鈉雜質分解。

這樣處理得的鹼液經過澄清後放入特別的器械內蒸發，蒸發析出的碱結晶在提連爐內煨燒。

在浸出黑灰時所得的固體碱渣在水中攪拌，並在壓力下通入二氧化碳氣。此時如方程式所示放出硫化氫：



硫化氫以理論空氣量在有接觸劑（氧化鐵或鐵鋁氧石）的 Кларс 爐內燃燒；由下列反應生成純粹的硫黃：

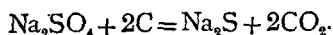


如用過量空氣燃燒硫化氫則製得製造硫酸用的的二氧化硫。

由於在蘇聯發現有豐富的自然硫酸鈉的產地，蘇聯學者在近年來研究出一些更完善的將硫酸鈉製成純碱的方法。

其中之一是在列寧格勒國家應用化學研究院研究出來的〔依里英斯基（Ильинский），莫林（Морин），克魯格利可夫（Кругликов）等教授〕⁽¹⁾，其方法如下。

硫酸鈉及煤的混合物裝入用石油或發生爐氣加熱的迴轉爐內。硫酸鈉在爐內還原成硫化鈉：



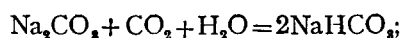
(1) Основные пути развития содовой промышленности СССР. ОНТИ. Главная редакция химич. литературы. М. 1936.

硫化鈉的熔塊拿來浸溶，所得的溶液進行熱碳化；此時硫化鈉分解並發生下列反應放出硫化氫：

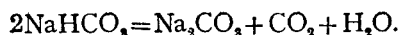


這樣得到的硫化氫在 Клайс 爐內燒成硫黃或用來造硫酸。

在熱碳化時得到的碱溶液送入過濾機以分離析出的雜質，以後則進行冷碳化。此時按下面的反應析出碳酸氫鈉：



碳酸氫鈉在過濾機上過濾，與母液分離，然後送入迴轉煅燒爐，在爐內分解，經下列反應生成純碱：



母液在過濾機上與碳酸氫鈉分開後，大部份（50%）用於浸溶硫化鈉的熔塊。部份母液（40%）直接加入進行冷碳化的碱溶液中。10%母液則從生產中放出。

碳化過程所需的二氧化碳是分解碳酸氫鈉時放出的氣體以及硫化鈉爐氣。

按照這種方法製造碱及硫黃的生產過程如下。粉碎過的硫酸鈉及煤粉按照必需的比率配合，然後送入混合螺旋運輸器，在該處充份混合。混合料中煤與硫酸鈉的比率視燃料的質量及其中固定碳的含量而定。固定碳量應較 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ 反應理論上所需要的多 25—30%。混合料最良好的成份為 100% 的硫酸鈉對固定碳的比等於 100:24。在使用 „ПЖ” 牌的煤時，混合料中每噸 95% 的硫酸鈉應加入 300—350 公斤這樣的煤。

硫酸鈉在間歇迴轉爐內還原為硫化鈉。在爐使用重油（發熱值約 10000 卡）時，其消耗量對每噸裝入的硫酸鈉約為 200 公斤。

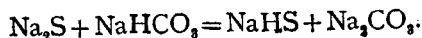
進入爐內的氣體溫度應不低於 1300—1350°；此時爐內熔塊的溫度等於 1050—1080°，而放出的氣體溫度為 850—900°。這些氣體除去塵粒後，其熱量應用於廢熱鍋爐中。

氣體中 CO_2 含量在 18% 至 30% 之間；在過程開始時， CO_2 濃度逐漸增大，而以後則降低。在放出的氣體中平均含 CO_2 22% 及 SO_2 0.5%。這些氣體部份在碱廠的碳化工段應用，為此要預先將其中的 SO_2 洗去並冷卻至 30°。

熔融時間視爐的大小及單位時間內裝入的混合料數量而定。平均為 1.5—2 小時。在製得的熔塊中 Na_2S 的含量達到 70—72%。加入混合料中的燃料的灰份對熔塊的質量有極大的影響；灰份超過 25% 的煤對這一過程來說是不適合的。

熔塊由爐中卸出，裝在鐵模型內，模型再拿去置冷。100 公斤 95% 的硫酸鈉生成熔塊 63—65 公斤。爐內的鈉利用率為 90—92%。這一數字應當看作僅是製取製碱用的硫化鈉的過程的；在生產商品硫化鈉時，爐內的鈉利用率僅為 82—83%。這個分歧的原因就是熔塊中含有的碱在製造商品硫化鈉中是一個主要的物質損失，而熔塊用來製碱時，則它是一個有用的物質。熔塊中的硫利用率為 82—83%。

置冷後的熔塊粉碎至 20—25 公厘的塊狀，然後浸溶。浸溶使用略以熱水稀釋的熱母液（母液 75%，水 25%）。溶液內一部份硫化鈉和母液內碳酸氫鈉反應而生成硫氫化鈉：



熔塊浸溶後經過澄清的鹼液成份大致如下： Na_2S 68 克/升， NaHS 37 克/升， Na_2CO_3 102 克/升， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 54 克/升。這些鹼液送入碳化塔的上部，而在塔的底部送入二氧化碳。碳化是在溫度 $105-110^\circ$ 下進行的，這一溫度是由預熱器中通入蒸汽而達到的。加入這個熱碳化塔的氣體是由碳酸氫鈉煨燒車間來的、含 CO_2 90% 的濃氣與含 CO 22% 的硫化鈉爐氣的混合氣。混合氣的平均濃度為 CO_2 44—45%。送入熱碳化的二氧化碳氣量為每噸鹼 500—550 公斤（換算為 100% 的 CO_2 ）。二氧化碳在這個塔內的利用率為 70%。

從熱碳化塔放出的氣體含有 30% H_2S 。這個氣體的熱量在熱交換器內利用以預熱浸溶熔塊的母液及水。冷卻到 30° 的硫化氫送入 Kaayc 爐，在爐內燃燒成硫黃。每噸鹼生成 280—290 公斤 100% 的硫化氫，而從其中可得到 220—230 公斤硫黃。

由熱碳化塔放出的鹼液送入過濾機以分離出其中含有的固體雜質（硫，倍半氧化物，矽酸及硫化鐵——總共 5 克/升）。過濾後鹼液的成份如下： NaHS 3 克/升， Na_2CO_3 215 克/升， NaHCO_3 45 克/升， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 65 克/升。

熱碳化後過濾出的鹼液與一部份由碳酸氫鈉過濾機來的母液混合。為此應用約 40% 母液。送去冷碳化的液體中的全 Na_2CO_3 含量降低到 190—200 克/升。

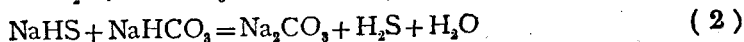
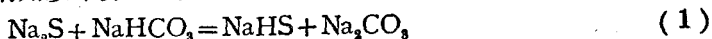
冷碳化用濃度低的硫化鈉爐氣，如工廠有石灰窖，則用石灰窖氣與硫化鈉爐氣的混合氣。當氣體中 CO_2 平均濃度為 25—26% 時，二氧化碳在冷碳化塔內的利用率為 50%。因此，每噸鹼需通入冷碳化塔的二氧化碳（100% 的）數量為 900 公斤。

在冷碳化塔上部鹼液的溫度約為 75° ，而在塔下面的冷卻部份約為 30° 。由碳化塔放出的懸浮液送入迴轉過濾機以分離碳酸氫鈉。後者在過濾機上洗滌，以後用運輸器送到煨燒爐去進行煨燒。

濾出的母液成份如下： NaHCO_3 75 克/升， Na_2CO_3 30 克/升， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 70 克/升， Na_2SO_3 17 克/升， Na_2SO_4 18 克/升。

製成鹼的成份如下： Na_2CO_3 95.7%， NaHCO_3 3.8%，雜質 0.5%。

莫林工程師提議以碳酸氫鈉與硫化鈉溶液共同煮沸來代替熱碳化以改善上述的過程。用碳酸氫鈉分解硫化鈉如以下方程式所示分兩階段進行：



碳酸氫鈉的用量應較理論量多 20%。反應時間約 5 小時。

這一過程的改變可使濃氣用於冷碳化，從而提高了氣體的利用率及碳酸氫鈉的質量。在用碳酸氫鈉分解硫化鈉時，氣體中硫化氫的濃度達 90—95%。

煮沸法母液的分配與二次碳化法不同點如下：

- | | |
|------------------------------|-----|
| (1) 用於浸溶熔塊..... | 45% |
| (2) 用於分解硫化鈉（與碳酸氫鈉懸浮液一齊）..... | 25% |
| (3) 用於稀釋冷碳化前的鹼液..... | 25% |
| (4) 廢棄..... | 5% |

這樣，由於碳化塔放出的碳酸氫鈉懸浮液可以送入過濾機，而在其中加入必需量的碳酸氫鈉後，用於分解硫化鈉。其餘部份與二次碳化法相同。

莫斯科肥料及殺蟲殺菌藥劑科學研究院別洛波里斯基(Белополюский)教授及其一道工作者曾研究出用氨法將硫酸鈉製成純鹼及硫酸銨。無水硫酸鈉(無水芒硝)以及芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)均可作為原料。在這一方法中鹼與合成氨的製造是結合起來的。

茲列出別洛波里斯基教授研究出來的以氨法處理硫酸鈉的一個生產程序⁽²⁾。含氨2—2.5%的淡氨液(洗滌水)通入吸收塔中,用氨飽和至含 NH_3 100—105克/升。吸氨過程中放出的熱量,由通入吸收塔冷卻管中的冷水帶走。

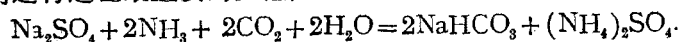
得到的氨水在冷卻排管中進一步冷卻至 35° ,然後用於洗滌製造合成氨的變換氣。這裡利用氨溶液能吸收合成氣體中是有害的二氧化碳的性能,而這樣得到的碳酸銨在製鹼中是很有用的。從洗滌塔流出的液體是含有略略過剩游離氨的碳酸銨溶液(溶液中含 NH_3 6.9—7%, CO_2 6.7—6.8%)。

將天然硫酸鈉溶解於這一液體中;此時硫酸鈉中含有的鈣、鎂雜質成沉澱沉降。鹽水在澄清槽中與析出的沉澱分離澄清。在其中沉下的沉澱用泵送至廢泥槽。沉澱在此積集起來。而由沉澱從澄清槽帶來的溶液,在這裡澄清後由廢泥槽上部用泵送回到鹽水澄清槽。從廢泥槽放出的積集的沉澱用水洗淨,以減少氨的損失,然後棄去。洗滌水含 NH_3 12—15克/升, CO_2 13—15克/升及 Na_2SO_4 35—40克/升,送入所謂「淡」液貯槽,即通至過程開始處。

精製鹽水含 Na_2SO_4 22%, NH_3 7%, CO_2 7.5%及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5%或相當於 Na_2SO_4 260克/升, NH_3 85克/升, CO_2 90克/升, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 6克/升。

以此鹽水再將所謂「冷凍析出物」溶解,它主要是由芒硝及碳酸銨鈉構成,這樣就得到飽和的硫酸鈉溶液。溶液中所含有的氨都是與二氧化碳化合的。溶液中含 NH_3 85克/升, CO_2 110克/升, Na_2SO_4 320克/升, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8克/升。

製得的溶液送入碳化塔上部,含 CO_2 65—70%的二氧化碳氣由塔的下部通入,與溶液相遇,塔內進行過程最主要的反應,可用下面總括的方式表示之:



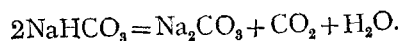
塔中二氧化碳利用程度在上述氣體濃度下為85—90%。因此每噸鹼約需600公尺³氣體進入碳化塔。碳化塔的溫度情況如下:進塔液溫度應為 $40—45^\circ$,塔上部溫度昇至 60° ,在塔下部裝有冷卻管,通入冷卻水,將碳化塔放出的懸浮液冷卻至 $26—27^\circ$ 。在這種情況下,鈉利用率達64—65%,氨利用率也與此數字相吻合。

氨從碳化塔頂被氣體帶走的損失為8—10%。

在碳化塔中析出的碳酸銨鈉在過濾機上與母液分離並加以洗滌,濾液內含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 200克/升, Na_2SO_4 125克/升, $(\text{NH}_4)_2\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 95克/升。

洗滌後的碳酸銨鈉成份為: NaHCO_3 79%, Na_2CO_3 2.5%, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2.5%, Na_2SO_4 0.5%, H_2O 16%。

碳酸銨鈉進入迴轉煅燒爐,在溫度 $160—180^\circ$ 進行分解:



(2) Труды НИИУИФ, Вып. 144. Производство соды и сульфата аммония из минералов. Сб. работ, проведенных под руководством проф. А. П. Белополюского. Госхимиздат. М.—Л. 1940 г.

煨燒爐出來的鹼的成份爲： Na_2CO_3 97.5%； NaHCO_3 1.5%； Na_2SO_4 1%。

上述成份的濾液以一定的比例與所謂「共熔點溶液」混合，共熔點溶液是由蒸發部門送來的，其成份如下： Na_2SO_4 220克/升， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 500克/升。

混合溶液總共含有： NH_3 20克/升， CO_2 50克/升， Na_2SO_4 150克/升， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 275克/升。

將此溶液冷卻至溫度 -5° 至 -10° ，此時析出芒硝及碳酸氫鈣混合的沉澱。如上所述，這一「冷凍析出物」送入硫酸鈉溶解車間去。沉澱含 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 70%， NH_4HCO_3 15%， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3%及水份12%。

冷凍後溶液含 NH_3 13克/升， CO_2 26克/升， Na_2SO_4 72克/升， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 325克/升。將此溶液送往蒸餾以蒸出其中所含有的氨及二氧化碳。從蒸餾塔出來的含氨及二氧化碳的蒸汽及氣體，通入冷凝器，在這裡生成的冷凝液送入「淡」液貯槽。

由蒸餾塔出來的溶液中殘留的游離氨，以硫酸中和。

現在溶液內含有26% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及約5% Na_2SO_4 。

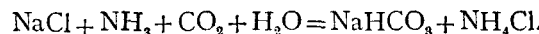
將此溶液通入真空蒸發器。在這裡，硫酸鈣因溶液濃度提高而析出結晶，經離心機及乾燥器，再送入成品倉庫。乾燥後的硫酸鈣成份爲 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 97.5%， Na_2SO_4 2%， H_2O 0.5%。

硫酸鈣溶液蒸發至共熔點，此時硫酸鈉與硫酸鈣一齊結晶析出。如上所述，共熔點溶液含有 Na_2SO_4 220克/升及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 500克/升，將它與要進行冷凍的濾液混合。

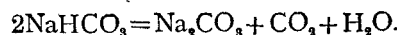
按照這個方法，每噸鹼可製得1.25噸硫酸鈣。原料利用率不低於95%。

莫林工程師先後曾提出兩個建議，改變上述母液的處理方法，以資減少過程中的冷卻費用。第一個建議在於由共熔點溶液中析出成份爲 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的複鹽，這只須將共熔點溶液冷卻至溫度 15° — 25° 即得。母液在離心機與結晶分離，又回到蒸發器去，而複鹽結晶則溶解於從碳酸氫鈉過濾機來的濾液中，這樣得到的溶液冷卻至溫度 -5° 。生產過程的這一改變使冷卻的溶液體積減少，因此降低冷卻費用30—35%。莫林工程師在他的第二個建議中更加在這一方面發展，他建議將上述成份的複鹽溶液加熱至100使之分解，而析出過程第一階段尚未反應的硫酸鈉。這樣處理母液的方法，主要因爲要蒸發的液體體積增多，而需消耗較多的蒸汽。但由於在過程中完全不用冷卻而節省費用仍然超過蒸汽所增加的費用。

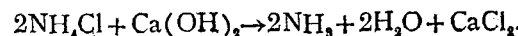
由食鹽製鹼是應用氫鹼法，其中第一個方法就是索爾維法，在目前工業上生產過程如下。濃度爲 NaCl 305—310克/升的鹽水使用石灰及純鹼精製以除去鈣鎂雜質，並在澄清槽中澄清。精製鹽水用氨飽和至含 NH_3 85克/升，以後在高25公尺的碳化塔內碳化。在塔內發生本過程的主要反應，可用下面總括方程式表示之：



在碳化塔內沉澱出的碳酸氫鈉在過濾機上與母液分離，然後在迴轉煨燒爐內煨燒，發生下列反應製得純鹼：



母液加石灰乳及蒸汽處理由下述反應以回收氨：



這樣蒸出的氨經冷卻後再回到過程的開始處。冷卻氨氣主要是利用溫度為26—28°C的碳化母液。同時母液本身被加熱，其中除氯化銨以外其他含有的碳酸銨鹽類全被分解：

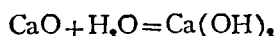


分離出的氨及二氧化碳匯合到由氨回收（蒸餾）工段到吸收工段的氣流中。

回收氨所需的石灰由煅燒石灰石或白堊得來，反應如下：



石灰用水消化製得石灰乳：



氨鹽水碳化所用的二氧化碳的來源是煅燒爐中碳酸銨分解所放出的氣體及石灰窖氣。

在回收氨的過程中由母液中得到的10%的氯化鈣溶液，還含有未起反應的氯化鈉及其他的雜質，是碱廠的廢物。在現代的工廠中，利用一部份廢液以製造氯化鈣出售。

氨碱法製碱亦可不用回收氨而生產氯化銨產品。在這種情況下，碱廠須與合成氨廠聯合。從碳化母液中分離氯化銨可以將母液在蒸發器中濃縮，亦可以在一定條件下冷凍來實現。第一個分離氯化銨的方法（蒸發）由於氯化銨的熱溶液對設備腐蝕性極強而很難實現。

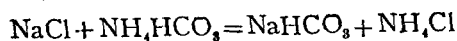
在不回收氨的生產中，每噸純碱可同時製得一噸氯化銨。

近年來在工業上有小規模地應用着形式上改變了的將氯化鈉製成純碱及氯化銨的氨碱法，這一方法是在1924年由格龍特（Glund）教授及列曼（Löpmann）博士研究出來的。在這一方法中原料是固體氯化鈉及固體碳酸銨，亦可使用 NH_4HCO_3 溶液。固體碳酸銨可由合成氨廠的高濃度廢二氧化碳及氫製得。

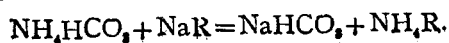
格龍特法常稱為有中間鹽的製碱及氯化銨法，其過程如下。在飽和氯化銨及含有大量鈉離子的母液中加入固體碳酸銨，隨着其自身的溶解生成過剩的 HCO_3^- 離子，而使碳酸銨結晶。此時，母液富有 NH_4^+ 離子同時失去大部份的 Na^+ 離子。在過濾機上分離母液後的碳酸銨在迴轉煅燒爐內煅燒成純碱。

分離碳酸銨以後的母液中加入固體食鹽，隨着食鹽的溶解在溶液中生成過量的 Cl^- 離子，使氯化銨結晶。此時母液富有 Na^+ 離子同時失去大量的 NH_4^+ 離子，這樣就回復到最初的狀況。析出的氯化銨在離心機上與母液分離，經過乾燥再送入成品倉庫。爲了不用人工冷卻而析出固體氯化銨，母液中需加入已知量帶有與本過程無關的陰離子（如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等等）的鈉或銨的可溶鹽（中間鹽），溶液含中間鹽則改變離子平衡並降低氯化銨的溶解度，因而可以在常溫下使其析出。

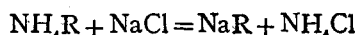
雖然在這個過程中進行的全部反應都具有典型的離子性質，但仍然可以用以下方法表示出本過程的化學學說：氨碱法的基本反應：



有〔中間鹽〕存在時分爲兩個獨立的反應。首先碳酸銨與中間鈉鹽發生作用：



此時生成碳酸氫鈉沉澱，而溶液中則殘留有易溶的中間鹽 NH_4R 。以後在過程的第二階段，生成的鉍鹽 NH_4R 與食鹽再起作用：



並析出固體氯化鉍。因此「中間鹽」理論上是不需消耗的，經常留在溶液中。

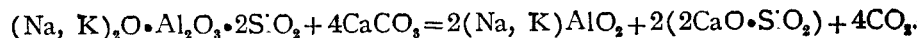
鉀工業的巨大發展，使含 NaCl 70—75% 及 KCl 25—30% 的鉀石鹽可作為鹼工業的原料。在這種情況下過程按氨鹼法進行，製得的成品為純鹼及約含 KCl 30% 及 NH_4Cl 70% 的氮鉀肥料。其過程如下。生產中的食鹽溶液用氨飽和至含 NH_3 90 克/升，再用食鹽飽和至含 NaCl 240 克/升，送入澄清槽澄清，以除去沉澱的雜質。澄清後的氨鹽水送入碳化塔，塔內通入二氧化碳。在這裡析出的碳酸氫鈉在過濾機上分離並送入迴轉煅燒爐內煅燒，由煅燒爐出來的純鹼成品送至倉庫。分離碳酸氫鈉沉澱後的母液用氨飽和至含 NH_3 65 克/升，以後用二氧化碳飽和至含 CO_2 70 克/升。製得的液體通入結晶器，器內經加料器還加入粉碎過的鉀石鹽。結晶器冷卻至 -10°C 。此時在結晶器內從溶液中析出氯化鉍沉澱，同時鉀石鹽中的氯化鈉溶解。鉀石鹽中的氯化鉀留在沉澱中，與析出的氯化鉍沉澱形成氮鉀肥料。這樣得出的氮鉀肥料在離心機上與鹽水分開；鹽水回到過程開始處，而氮鉀肥料送入乾燥器除去水份，從這裡再送入成品倉庫。

每噸純鹼可同時製得 1.4 噸氮鉀肥料。

如加入結晶器的不是鉀石鹽，而是食鹽，則製得的不是氮鉀肥料而是氯化鉍。

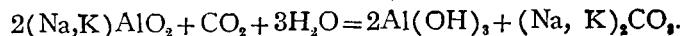
鋁工業的發展提出了這一工業使用霞石 [Heфe.иш , nepheline; $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$] 作為原料。

在由霞石製造氧化鋁時，可製得副產品純鹼、碳酸鉀及波特蘭水泥。生產過程如下：粉碎過的霞石及石灰石以一定比例混合，混合物在迴轉爐內焙燒。此時發生下面的反應：

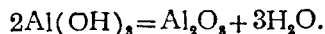


焙燒成的物質用水浸溶，此時鋁酸鹽成為溶液，不溶物為成份 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的殘渣。殘渣在澄清槽內與溶液分離，然後用於製造波特蘭水泥。

將鋁酸鹽溶液碳化，此時發生下面的反應：



此時沉澱出的氫氧化鋁在過濾機上分離，並如下反應式煅燒：



含碳酸鉀及碳酸鈉的母液送去蒸發濃縮。母液成份如下： Na_2CO_3 9.5%， K_2CO_3 4%， NaOH 0.22%。

在蒸發碳酸鹽溶液時，首先析出的是含一個結晶水溶解度較低的純鹼。一個結晶水的純鹼在廣闊的範圍內、即在由 10 至 47% 的 K_2CO_3 濃度範圍內析出。

上述成份的溶液可用各種方法蒸發。茲列出蒸發碳酸鹽溶液一種可能的方法。按這種方法蒸發分三個階段進行：進行第一次蒸發的為含有 Na_2CO_3 110 克/升及 K_2CO_3 45 克/升的溶液。在這一階段中溶液蒸發至含 Na_2CO_3 20% (260 克/升) 及 K_2CO_3 8% (105 克/升)；此時溶液中沒有任何鹽類析出。大部份的純鹼（約 80%）是在蒸發的第二階段析出，在這一階段中 K_2CO_3 濃度達 43—44% (675 克/升)，而 Na_2CO_3 濃度在析出

一水化物純碱後降低至 7.5% (110克/升)。

在蒸發的這一階段，析出的沉澱量極多，而剩下的液體體積很少，故很容易堵塞蒸發器的管子。爲使固體及液體體積的比率更加適合，進行第二次蒸發的溶液中加入相當其體積40%的第二蒸發以後經過離心機的母液。

析出的純碱一水化物的結晶在離心機上與母液分離並用原液洗滌。以後將它送入迴轉煨燒爐內進行煨燒。由煨燒爐放出純碱的成份爲： Na_2CO_3 96.25%， K_2CO_3 1.25%， H_2O 2.5%。

第三階段將碳酸鹽溶液蒸發至 K_2CO_3 濃度達58% (925克/升)：此時 Na_2CO_3 含量降低到 2.2% (35克/升)。蒸發溫度比溶液在大氣壓的沸點高 10° ，以免析出複鹽。爲此，在這一階段蒸發是在絕對壓力 1.5—1.6 大氣壓下進行，以保證上述碳酸鹽濃度的溶液的溫度爲 140° 。

析出的純碱在封閉的濾器中加壓下與母液分離，以免母液自行蒸發，因爲這會使溫度降低，從而生成複鹽。在濾器中濾出的在第三次蒸發析出的純碱一水化物再溶於原液內，母液則送往最後濃縮並使碳酸鉀脫水。後一操作在迴轉爐中進行。這樣製得的碳酸鉀的成份爲： K_2CO_3 96.5%， Na_2CO_3 3.5%。

每一噸氧化鋁可同時製得一噸碳酸鹽，其中約 700 公斤純碱，300 公斤碳酸鉀。

本書主要是闡述世界碱工業中最爲廣泛應用的製碱方法，即索爾維氨碱法。

第一編

氨 碱 法 的 理 論

1. 緒 言

氨碱法反應在技術上的實現，幾十多年以前就有人開始試行，經過許多技術家和工業家一系列的失敗，始在十九世紀六十年代由索爾維及其一道工作者試驗成功。

雖然看來是很簡單的反應，但其在技術上實現的道路上的困難是非常多的和需要付出極大的力量和手段去克服，以致研究出來的方法，特別是索爾維法，過去和現在都沒有公開。

流傳入文獻中關於工廠過程的數據是極不明白的和經常與真象矛盾的，因而使到在研究這些數據時產生出有意識地引入科學及技術工作的迷途的念頭。

我們只須看看即使是最近的烏爾門 (Ullmann) 或是母士柏拉特 (Мусиратт) 德文版化學大全中氨碱法的敘述，即足以看出它們和碱廠的實際情況有多麼大的距離（至少30至40年），雖然在那個時期以前，俄文的刊物已有了索爾維真實設備的敘述。

這種情況對氨碱法不論是理論上，或是技術上都有惡劣的影響。其設備及操作規程都是以實驗求得的數據為基礎。無疑地，索爾維公司進行過無數的試驗工作（大家都知道在布魯塞爾有專門的研究院），但這些材料甚至在工廠裡也沒有傳佈。

在十九世紀九十年代被人視為是氨碱法原理的簡單的複交換反應，雖然在各索爾維碱廠很早就意識到這個見解不完全和不適合，但現今仍佔據着人們的頭腦。

應該想一想，近年來在理論化學領域內發生的和發展的新的方法和見解，以及在最近幾年出現的、主要是在蘇聯出現的從事於氨碱法的許多研究工作，將會可能為氨碱法各個階段發生的現象奠定理論的基礎並闡明其化學機構。

第 二 章

參加氨碱法製碱的物質的物理化學性質

2. 純 碱

在技術上及一般生活上碱這個名稱所指的有下列幾種物質：

1. 純碱，即碳酸鈉， Na_2CO_3 。

2. 小蘇打，潔碱，即碳酸氫鈉， NaHCO_3 ，與工業上的碳酸氫鈉相反，不是製造純碱的半成品，而是由純碱製造成的（以純碱碳酸化以除去其中的雜質而製成）。

3. 燒碱，氫氧化鈉 NaOH ，以純碱按萊徹法（Low's process）及石灰法或電解食鹽溶液而製得。

4. 結晶碱，含十分子結晶水的碳酸鈉， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，以純碱在水中再結晶製成（僅在家庭中應用）。

我們僅限於述說純碱的性質。

化學上純淨的無水碳酸鈉分子式為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \left(\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix} \right)$ ，分子量為 106.00，含 Na_2O 58.49%， CO_2 41.51%。碳酸鈉是無色的單斜系結晶，但因為不生成大粒的晶體，故成白色的結晶粉末，比重等於 2.50，粉狀碱佔據的實際體積視其製造方法而異，故重度（1 立方公分的重量）在 0.7 克至 1.5 克之間：索爾維碱為 0.7 克至 1.0 克，路布蘭碱為 1.0 克至 1.2 克，特別重的煨燒碱（含有一些 NaOH ）為 1.2 克至 1.5 克。

工業純碱尚含有少量未分解的碳酸氫鈉、水份、不溶物（由鈣鹽及鎂鹽得來）以及氯化鈉（由母液中得來）等等。

根據國防勞動委員會（CTO）附屬下的標準化委員會批准的純碱規格如下（全蘇標準 4892）：

碳酸鈉 (Na_2CO_3) 不少於	98%	} 於雙坩堝中煨燒成的物質
氯化鈉 (NaCl) 不多於	1%	
硫酸鈉 (Na_2SO_4) 不多於	0.1%	
雙坩堝內煨燒的損失不多於		...4%

『純碱應該是可溶於水中的白色粉末；溶解時容許有些少渾濁現象。』

茲列出蘇聯的及某些外國碱廠純碱的分析（第 1 表）。

第 1 表

工廠名稱 純碱的成分	頓 涅 茲		別 列 茲	斯 拉 夫	外 國 工 廠		
	戰 前	1930年	尼 克				
Na_2CO_3	97.65	95.87	98.35	96.7	98.8	98.9	18.25
不溶物	—	0.38	0.29	無測定	0.06	0.1	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.11	0.19	0.01	”	0.008	0.00	—
NaCl	1.37	0.82	0.81	1.06	0.83	0.55	0.98
Na_2SO_4	0.03	0.1	0.05	無測定	0.04	0.06	—
水份 CO_2 等等	0.84	3.2	0.40	2.24	0.26	0.40	0.56

國外市場上的純碱含 Na_2CO_3 不少於 98.1% *， NaCl 少於 0.7%；輕煨燒時的損失少於 0.5%，碱的成份的差異依製造情況而定，其原因將在下面闡述。

碳酸鈉的熔點各處所載的為 860° 至 861° 不等，較為可靠的為 853° 。在灼燒時碳酸鈉放出小量的二氧化碳——達 1.75%；在有氫氣或水蒸汽時很容易離解，根據列波

* 在美國和美國 Na_2CO_3 的含量是用給呂薩克度（Gay-Lussac degree）表示，即換算為 Na_2O 的百分率（但當量數 31 却使用陳舊不準確的 32）。