

[苏联] C.B. 宾科夫斯基 等著
A.B. 谢姆克

纯碱生产及自动控制

(译文集)

4.1
33

化学工业出版社

纯碱生产及自动控制

〔译文集〕

钱庆元 古涛 刘玉其 译

化学工业出版社

本书是由苏联С. В. 宾科夫斯基等著的《Технология Содопродуктов》1972年版的绪论、第一、二篇和А. В. 谢姆克等著《Автоматизация процессов содового производства》1975年版的第一章和第三章合译而成。

本书主要讲述了氨碱法生产纯碱及其有关产品的工艺学和生产的自动控制。并讲述了天然碱加工、霞石制碱以及热法生产氯化铵、制碱废液制取氯化钙等。

本书译稿第一、二篇分别由陈宝庆、郭如新作了初审、校。第三篇由沈成林审校。

С. В. Бельковский

ТЕХНОЛОГИЯ СОДОПРОДУКТОВ

издательство «ХИМИЯ» 1972

А. В. Семке

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

издательство «Химия» ленинградское отделение 1975

纯碱生产及自动控制

〔译文集〕

钱庆元 古涛 刘玉其 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $8 \frac{1}{4}$ 字数216千字印数1—2,000

1982年10月北京第1版1982年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3415定价1.05元

目 录

第一篇 总论

第一章 碱类产品概述	1
一、纯碱	1
二、烧碱	4
三、碳酸氢钠	7
四、钾碱	7
第二章 碱类产品生产使用的原料和辅助物料	11
一、氯化钠	11
二、碳酸盐原料与二氧化碳气	15
三、天然碱及霞石正长岩原料	16
四、辅助物料	17

第二篇 纯碱及其有关产品的生产

第三章 石灰、二氧化碳气和石灰乳的制备	23
一、碳酸盐原料煅烧的物理化学原理	23
二、石灰乳制备的物理化学原理	27
三、工艺流程	29
四、主要设备	32
五、工艺条件与设备操作	40
第四章 盐水精制	46
一、盐水精制的物理化学原理	47
二、盐水精制的工艺流程	49
三、精制盐水设备	53
四、工艺条件	57
第五章 氨盐水的制备	59
一、吸氨过程的物理化学原理	59

二、吸氨工段的工艺流程	61
三、吸氨工段的设备	62
四、工艺条件和设备操作	71
第六章 氨盐水的碳酸化	75
一、碳酸化过程的物理化学原理	75
二、碳酸化工段的工艺流程	79
三、碳酸化工段的设备	84
四、工艺条件和设备操作	90
第七章 碳酸氢钠悬浮液的过滤	96
一、过滤过程的理论基础	96
二、过滤工段的工艺流程	98
三、转鼓式真空过滤机	99
四、工艺条件和设备操作	104
第八章 氨的回收(蒸氨)	108
一、蒸氨过程的物理化学原理	108
二、蒸氨工段的工艺流程	111
三、蒸氨工段的设备	112
四、工艺条件和设备操作	119
第九章 碳酸氢钠分解制取纯碱和纯碱溶液	125
一、重碱的煅烧(干法分解)	125
二、一水盐法制取重质纯碱	145
三、重碱的湿法分解(脱除二氧化碳法)	149
第十章 小苏打的生产	156
一、过程的物理化学原理	156
二、工艺流程	158
三、主要设备	161
四、工艺条件及设备操作	164
五、纯碱和小苏打生产中的安全技术	166
第十一章 氨碱法生产纯碱的副产品	169
一、蒸氨废液制氯化钙	169
二、由过滤母液制取氯化铵	176
第十二章 天然碱加工	183

第十三章 综合加工霞石和正长岩生产碱类产品	188
-----------------------------	-----

第三篇 纯碱生产自动控制

第十四章 纯碱生产工艺过程的自动控制	195
一、纯碱生产工艺过程自动控制系统设计和实践的几个问题	195
二、用动态规划法解决多单元碱厂碳化塔的负荷分配问题	199
三、纯碱生产预报工艺参数变化用的科莫哥罗-加波预报滤波器特性的选择	207
四、气液相流量比对纯碱生产第二吸收段温度及浓度状态的影响	211
五、研究纯碱生产吸氨过程自动化系统用的一些生产规律	220
六、纯碱生产中吸收、碳化工序负荷协调系统	231
七、纯碱生产反常状态的技术诊断	238
八、纯碱生产中氨水和含硫液体流量的稳定系统	242
九、深度预碳化条件下第一洗涤塔的动态特性	245
第十五章 纯碱输送系统的自动控制	251
一、空气输送系统的自动化	251
二、不用称量装置的煅烧炉加重碱装置	255

第一篇 总 论

第一章 碱类产品概述

一、纯 碱

纯碱(碳酸钠, Na_2CO_3) 是白色粉末, 密度 2.5 克/厘米³。轻质纯碱的密度为 0.5~0.6 克/厘米³, 重质纯碱的密度为 0.9~1.0 克/厘米³。碳酸钠的熔点为 854℃。

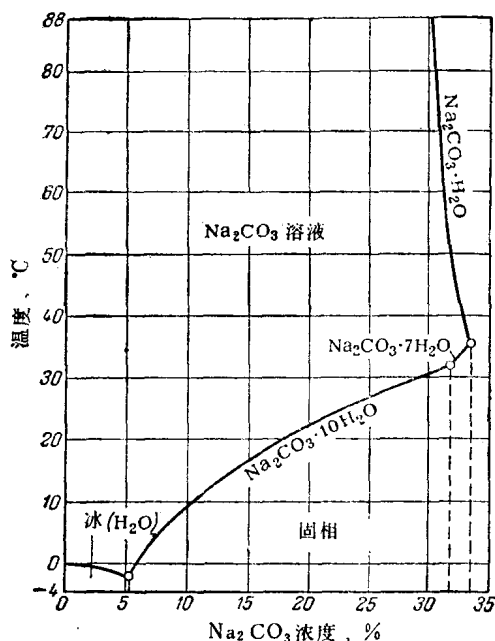
随温度而变化的碳酸钠在水中的溶解度列于图 1-1。在这个曲线图上, 可以看出结晶水合物从碳酸钠饱和溶液析出的温度区: 在低于 32.5℃ 的温度下, 析出十水碳酸钠 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 在 32.5~36℃ 范围内, 析出七水碳酸钠 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 在 109℃ 以下, 析出一水碳酸钠 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 在温度再高时, 析出无水盐 Na_2CO_3 。

在化学工业中, 很大一部分产品纯碱(约有 25%) 用于制造苛化法烧碱, 碳酸氢钠、洗涤剂、铬的化合物和各种盐类。在一些国家, 纯碱被用来制造磷肥〔所谓托马斯 (Thomas) 磷肥或雷纳尼亚磷肥〕。大约 25~30% 的纯碱用于生产窗用玻璃、瓶玻璃、光学玻璃、精制玻璃和高级器皿。在所有这些产品和制品的成分里, 纯碱是作为 Na_2O 加入的。

此外, 纯碱也用于仅利用它的碱性, 而在最终产品中并不含有作为纯碱成分加入的 Na_2O 的一些过程。与这些过程有关的, 首先是从铝土矿用烧结法生产铝氧、在矿石中提取各种金属、铸铁脱硫。纯碱也应用于纸浆造纸、纺织、石油加工和其他工业部门。

按照 ГОСТ (全苏国定标准) 5100-73^①, 氨碱法制得的纯

① 校者补入

图 1-1 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ 系统相图

碱（合成碱）应当符合下列要求：

外观		I 级	II 级
		白色粉状或粒状细晶	
Na_2CO_3	% >	99.2	99.0
烧失量	% <	0.8	1.5
NaCl	% <	0.5	0.8
铁 (Fe_2O_3)	% <	0.003	0.008
水不溶物	% <	0.04	0.08
硫酸盐 (Na_2SO_4)	% <	0.05	未定

用于光学玻璃和电化学真空玻璃生产的纯碱中应当含氯化钠不多于0.5%，硫酸钠不多于0.05%，铁不多于0.005%。对于电化学真空玻璃的生产，也规定了产品的粒度组成。用于生产二氧化钛的纯碱中，铁的含量不应超过0.002%。用于生产亚硝酸钠以制取己内酰胺和亚硫酸盐类的纯碱产品中，油的含量应不多

于0.01%。用于合成甘油生产的纯碱中，铁的含量应不多于0.0035%，硫酸钠不多于0.05%。

纸袋包装的纯碱用铁路棚车运输，而没有包装的则用发货单位的专用铁路槽车（碱车）来运输。

在苏联，数量较少的天然纯碱是加工天然碱矿而制得的。产品是白色或浅灰色颗粒，粒径为5毫米以下，密度为1.22~1.25克/厘米³。根据MPTY① 6-18-33-68，一级和二级的煅烧产品中应含Na₂CO₃分别不小于86%和81%，灼烧失量不大于1%。规定的各种杂质最高含量分别为：Na₂SO₄10%和13%；NaCl2.5%和3.5%；水不溶物1.5%和2.5%。

天然碱用四层纸袋（净重不多于50公斤）包装，并用铁路棚车运输。

按照ГОСТ10689-70，以霞石为原料制得的工业用纯碱，应符合下列要求：

	一级	二级	三级
折算为Na ₂ CO ₃ 的总碱度	98.0	94.0	91.0
（干基），不少于			
杂质含量（干基），不多于			
折算为K ₂ O的钾化合物	2.3	6.0	8.5
其中折算为K ₂ O的K ₂ SO ₄	0.9	2.4	3.8
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02
不溶残渣	0.2	0.2	0.2
密度，克/厘米 ³ ，不小于	1	1	1
水份，不大于	1	1	1

对于玻璃工业，要供给一级品的纯碱。根据与用户的协议，两批供货之间K₂O含量的允许波动范围是±0.6%，也允许提供二级品纯碱。产品用四层、五层和六层纸袋，麻袋或容器包装。

纯碱的装运也规定用专门车皮（碱车）。

① MPTY即共和国之间通用的技术条件。

二、烧 碱

固体烧碱（苛性钠， NaOH ）是不透明的白色物质，密度为 2.13克/厘米^3 。它具有很大的吸湿性，甚至在空气介质中会潮解。苛性钠的熔点为 328°C 。

氢氧化钠在不同温度下在水中的溶解度和烧碱水溶液的结晶温度，示于图1-2。在这个图中，位于曲线以下的区段，正与各种组分的氢氧化钠结晶水合物相对应。在曲线的各转变点，结晶水合物的组分改变。

在冷却时，从浓度低于 19.1% 的苛性钠溶液中结晶出冰和沉淀出 $\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶。在与浓度为 19.1% NaOH 相应的转变点

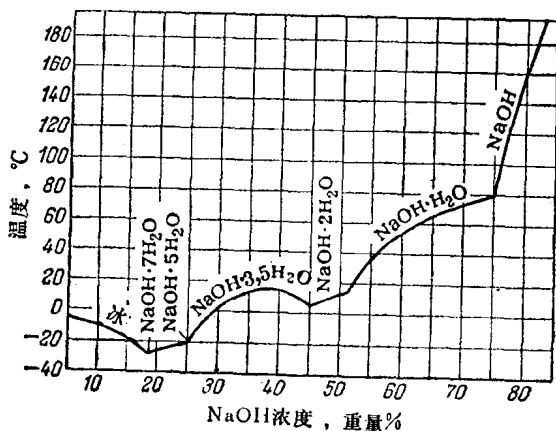


图 1-2 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 系统相图

上，结晶温度最低（ -28°C ）。当 NaOH 溶液浓度进一步提高到 38.8% ，它的结晶温度则上升到 15.8°C ，而结晶水合物中水分子的含量也增加。然后，随着溶液浓度的提高，结晶温度重新下降。当浓度为 45.5% NaOH 时，结晶温度降到 5.5°C 。 NaOH 溶液浓度进一步提高到 74.4% ，则导致苛性钠（以二水合物和一水合物形式存在）结晶温度的提高。

溶液的浓度再高，则只有无水NaOH结晶从溶液中沉降析出。

烧碱应用的主要部门有：化学工业、冶金工业、石油加工工业、肥皂制造工业、玻璃工业、纸浆造纸工业。化学工业所消耗的约40%烧碱，是用于生产合成纤维。此外，苛性钠还用于合成苯酚、 β -萘酚、己内酰胺、洗涤剂、植物保护的化学药品，以及用来制取磷酸钠、氢氧化钡和一系列其他产品。

在冶金工业中，烧碱用于从铝土矿中用拜耳尔 (Bayer) 法制取铝氧土，而在石油加工工业中则用于精制石油产品。工业烧碱产品既有固体的，也有液体的。

这些产品的种类和质量，在ГОСТ2263-71和11078-71中有规定。

固体烧碱有四种牌号：TP——固体水银法的（鳞片状的）、TX-1 和 TX-2——固体化学法的（熔融的和鳞片状的）、ТД——固体隔膜法的（熔融的和鳞片状的）。

ГОСТ2263-71对固体烧碱质量的主要技术要求是：

	TP	TX-1	TX-2	ТД
NaOH含量, %, 不少于……	98.5	97.0	96.0	94.0
杂质含量(折为100%产品), %, 不多于……				
Na_2CO_3	0.8	1.5	1.9	1.8
NaCl	0.05	0.7	0.9	3.5
Fe_2O_3	0.005	0.01	0.02	0.1
SiO_2	0.02	0.5	0.5	未规定
Na_2SO_4	0.03	0.6	0.9	0.9

在牌号TP产品中铁、铝和锰的氧化物、钙和镁(折算为钙)，氯酸钠，汞，硫化氢族重金属(折算为铅)的总含量，作了补充规定。在应用于生产金属钠的牌号TX-1工业用烧碱中，硅酸的含量应不多于0.1%，钾不多于0.1%，折算为钙的钙和镁的总量不多于0.03%。

液体烧碱有以下的牌号：

牌号PP(ГОСТ2263-71)：水银法的溶液，用电解法在装有水银阴极的电解槽中制得。

一级和二级(ГОСТ11078-71)：优质产品，它用同样的方法制得：

牌号РДУ(优质的)、РД-1和РД-2(ГОСТ2263-71)；隔膜法的溶液，用电解法在带有隔膜的电解槽中制得。

牌号PX-1—PX-2(ГОСТ2263-71)：化学法的溶液，用化学法(苛化法和亚铁酸盐法)制得。

按照ГОСТ2263-71，对牌号PP、РДУ、РД-1、РД-2、PX-1和PX-2的液体烧碱，规定了以下主要的技术要求：

PP	РДХ	РД-1	РД-2	PX-1	PX-2
NaOH含量，%，不小于…42	50	44	42	45	43
杂质含量(折算为100%产品)，%，不多于					
Na ₂ CO ₃ ……………0.6	1.0	1.2	2.0	1.2	2.0
NaCl……………0.05	2.2	3.8	4.0	1.0	1.5
Fe ₂ O ₃ ……………0.0015	0.03	0.03	0.04	0.015	0.2
SiO ₂ ……………0.008	未	規	定	0.5	未規定
NaClO ₃ ……………0.001	0.2	0.3	未	規	定

在牌号PP产品中，Na₂SO₄、Al₂O₃、Hg的含量、折算为钙的钙和镁的总量、折算为铅的H₂S族重金属，作了补充规定。在牌号PX-1的产品中铜的含量，也有规定(不多于0.005%)。

按照ГОСТ11078-71，对主要为化学纤维工业生产的优质烧碱，规定了对Na₂CO₃、NaCl和Fe₂O₃含量更高的要求，并补充规定了Ba、Mn、Cu、Ni、Pb、K、Ca和Mg的含量(单独的)以及光透射系数。

工业用的熔融状固体烧碱，包装于容积为50~170升用黑铁皮制的圆筒里。制成鳞片状的产品，用厚度不小于0.1毫米的聚乙烯袋包装，放在用黑铁皮制的圆筒或上部活底的胶合板圆筒(容积

25~100升)内。

按照ГОСТ2263-71,工业用的溶液状烧碱,装在铁路槽车内输送,也允许装在钢制容器和钢制桶或聚乙烯桶内运输。合成纤维和医药工业用的产品,用衬胶槽车或不锈钢制的槽车供货。

按照ГОСТ11078-71制得的优质烧碱,装在带有不锈钢的专用密闭铁路槽车内或在涂有一层胶的槽车内以及在涂有耐碱涂料的其他包装材料内进行输送。

三、碳酸氢钠

碳酸氢钠(小苏打, NaHCO_3)是一种白色结晶粉末,密度为2.2克/厘米³,具有弱碱味。加热高于70℃时,开始分解为碳酸钠、二氧化碳和水蒸汽。 NaHCO_3 在水中的溶解度比较小。它的溶解度:在0℃时为6.43%,40℃时为10.14%,60℃时为13.43%,80℃时为16.08%。

相当多的碳酸氢钠(总产量的75%)用于日常生活的需要。因此,产品是定量包装在小型包装材料中,每100克和250克一袋。

此外,碳酸氢钠应用于制造药物和药剂、糖果、不含酒精的饮料、人造矿泉水、微孔橡胶制品,以及用于充填液体的和泡沫灭火器。

按照ГОСТ2156-68,以主要物资和杂质含量的不同有三种牌号的碳酸氢钠。牌号A、B和B的产品应含 NaHCO_3 分别不少于:99.5%、99%和98.5%;也规定 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Fe 、 Ca 、 SO_4^{2+} 、水不溶物等杂质的含量;不能有砷、铵盐类和重金属。

四、钾 碱

碳酸钾(钾碱, K_2CO_3)是一种白色粉末,它的密度为2.29克/厘米³,在891℃下熔化,与水生成 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是一种易溶于水的水合物。它的特性如下:

温 度	溶 解 度	温 度	溶 解 度
℃	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, %	℃	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, %
0	51.9	100	60.9
20	52.8	110	62.5
40	53.9	120	64.4
60	55.9	130	66.2
80	58.3		

在制造高级玻璃、净化气体时，以及在制取液体和固体二氧化碳的过程中，都使用钾碱。

苏联在铝氧土工厂里用霞石作原料生产出的工业用碳酸钾应符合ГОСТ10690-63的技术要求：

碳 酸 钾		一个半水的碳酸钾 ^①		
	一 级	二 级	一 级	二 级
K ₂ CO ₃ 含量, %, 不少于	98	93	97.5	92.5
杂质含量, %, 不多于:				
钠 (折算为Na ₂ CO ₃)	0.9	4.0	0.9	6.0
氯化物 (折算为Cl)	0.07	0.5	0.07	2.0
硫酸盐 (折算为SO ₄)	0.4	1.0	0.5	1.5
铁 (折算为Fe ₂ O ₃)	0.005	未规定	0.005	未规定

① 物质的含量是折算为煅烧物质得出的。

对于电学真空工业，钾碱应按专门的协议来提供，即预先声明硫的含量(折算为 SO_4)不多于0.3%。在供给制造精制玻璃和光学玻璃制品用的产品中，根据供货和消费两方的协议，限定铬(Cr_2O_3)和钒(V_2O_5)的氧化物含量。

碳酸钾包装于多层涂沥青的纸袋、塑料薄膜制的袋子或其他防潮湿的包装材料中。

苛性钾，固体苛性钾KOH与苛性钠相似，是一种不透明的白色物质，密度为2.12克/厘米³，在空气中潮解。

苛性钾与水生成含一、二和四分子水的水合物。苛性钾在水中在各种温度下的溶解度、结晶水合物的种类和结晶温度示于图

1-3。由图可见，苛性钾甚至在低温（ -25°C 以内）下也易溶解。

苛性钾应用于有色冶金制取金属钾，作为碱性蓄电池用的电解质。

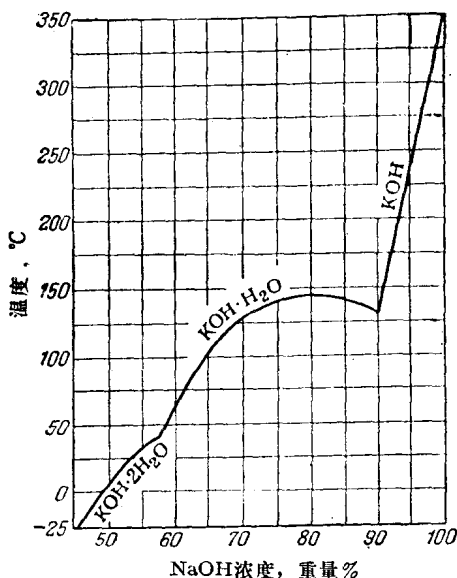


图 1-3 KOH—H₂O系统相图

工业用苛性钾有固体和液体，固体苛性钾制成鳞片状。按照ГОСТ9285-69，产品相当符合于下列技术要求：

固 体 的		液 体 的	
牌号A	牌号B	牌号B	牌号Г
苛性碱(KOH+NaOH)折算 为KOH的含量，%，不少于……95.0	93.0	52.0	50.0
杂质含量，%，不多于：			
钠（折算为NaOH）………2.0	3.0	2.0	3.0
碳酸盐类（折算为K ₂ CO ₃ ）………1.5	2.0	0.6	1.0
氯化物（折算为Cl）………0.7	0.9	0.7	0.9
氯酸钾（KClO ₃ ）………0.2	0.2	0.2	0.3
硫酸盐类（折算为SO ₄ ）………0.05	0.1	0.03	0.1
铁（Fe）………0.03	0.05	0.007	0.01

在供蓄电池用的牌号A固体苛性钾和牌号B液体苛性钾中，含硅量应不多于0.02%、铝不多于0.005%、钙不多于0.01%和亚硝酸盐硝酸盐不多于0.003%（折算为N）。

固体苛性钾包装于钢制圆筒（净重100至325公斤）内。液体产品装于槽车、容器或钢桶内输送。

第二章 碱类产品生产使用 的原料及辅助物料

纯碱生产使用的原料及辅助物料有：

氯化钠（食盐）、碳酸盐原料——石灰石或白垩（在个别情况下向纯碱厂供给二氧化碳气）。用氨碱法生产纯碱时，氨（氨水）作为辅助物料来使用；

天然碱原料（天然卤水、天然碱矿石）；

霞石和正长岩原料，当这些原料加工时，与制得铝氧化土和水泥的同时，制得碱类产品——纯碱和钾碱。

电解法烧碱用食盐来制得。在这些过程中的辅助物料是硫酸、盐酸、纯碱和汞（当用水银电解法时）。化学法烧碱用纯碱来生产：采用苛化法时，还使用石灰，而采用亚铁酸盐法时，其辅助物料是氧化铁。

作为商品的碳酸氢钠是用纯碱或纯碱溶液来制得的。

苛性钾生产用的原料是氯化钾。这时，作为辅助物料使用的有硫酸、盐酸和钾碱。

一、氯化钠

氯化钠广泛地应用于工业以及制造食品的需要。作为岩盐的氯化钠的世界开采量，超过9,000万吨/年，其中苏联约为1,000万吨/年。

纯净的氯化钠是无色的结晶物质。在不同温度下，它在水中的溶解度如下所列：

温度，℃	NaCl溶解度，%	温度，℃	NaCl溶解度，%
-21.2 ^①	22.40	-6	25.48
-14	24.41	0	26.34