

527

- 870056

5/1016

霞石原料综合加工生产 纯碱和钾碱

М.Л. 瓦尔拉莫夫 等著

ПРОИЗВОДСТВО
КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ
СОДЫ И ПОТАША
ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕФЕЛИНОВОГО
СЫРЬЯ



霞石原料综合加工 生产纯碱和钾碱

〔苏〕 M.П. 瓦尔拉莫夫 等著

化工部制碱工业研究所译校



化工部制碱工业研究所
云南省个旧霞石开发联合攻关组

内 容 简 介

本书阐述了霞石原料综合加工生产纯碱和钾碱的物理化学原理；说明了原料性能及其加工方法。还介绍了氧化铝生产及碱产品生产车间工艺流程和工艺设备。尤其对物理化学过程的数学描述、盐分离过程的静力学模拟及其最佳化给予了很大的关注；研究了自动控制系统，并对生产的主要技术经济指标进行了比较评价。

本书可供从事纯碱和钾碱生产的企业、科研和设计单位的工程技书人员、高等院校师生参考使用。

编辑：化工部纯碱工业科技情报中心站

出版：化工部制碱工业研究所

云南省个旧霞石开发联合攻关组

印刷：大连印刷工业总厂

字数：120,000

一九八八年三月

出版者的话

以霞石为原料综合加工生产纯碱和钾碱，为发展纯碱工业，合理利用资源开辟了一条新的原料路线和工艺生产途径。

苏联于1977年出版了《霞石原料综合加工生产纯碱和钾碱》(производство кальцинированной соды и поташа при комплексной переработке нефелинового сырья)一书，我们根据国内已发现的霞石资源，结合社会主义现代化建设的实际，认为该书对我国发展纯碱工业、寻求新的原料来源颇有启示，决定组织力量将原书全文翻译出版，以供从事纯碱和钾碱工作的专业技术人员借鉴。

苏联有较丰富的霞石资源，早在三十年代便开始研究用霞石综合生产氧化铝、纯碱、钾碱及水泥的方法。到了七十年代中期，已经陆续建成五个霞石加工厂，处理霞石精矿能力共达410万吨，年产氧化铝约100万吨，占当时全苏纯碱产量的16%，产纯碱77.3万吨，占当时全苏纯碱产量的16.5%，年产钾碱29万吨，水泥1000万吨。

我国云南、四川、辽宁、山西、河北、湖北、安徽、广东、新疆等省、自治区均已发现霞石资源，其中云南红河哈尼族彝族自治州个旧市西北的白云山蕴藏丰富，现已探明远景贮量约30亿吨，仅白云山主峰为中心的2.75平方公里内，矿石储量就达2.824亿吨，按其组成可分为两种类型：一为白霞正长岩，含 K_2O 较高，可达10%左右，一为霞石正长岩，含 K_2O 及 Na_2O 分别在7—8%，均适合于加工利用。

1983年5月，化工部制碱工业研究所曾派科技人员赴云南调查考察霞石资源，并提出了调查报告。1985年3月，中国有色金属总公司昆明公司主持召开了个旧霞石综合利用座谈会，嗣后，昆明冶金研究所、贵阳铝镁设计研究院分别开展了烧结法处理工

艺试验，郑州轻金属研究所也开展了此项试验工作。1987年6月，云南省科委在个旧市主持召开了霞石开发工作会议，参加会议的有云南冶金研究所、云南建材局、化工部制碱工业研究所和云南省化工研究所等单位。会议总结了前一阶段工作，安排了霞石综合开发的中间试验工作，并进行了分工协作，开展试验、设计和中试筹备工作。

原书共分十章为172页，插图56幅，附表20个。由李鹤廷、卢世传、古涛、范建平、由宝娣、徐丽翻译。方天钺、金平正、卢作德、李鹤廷、涂尚勤审校。

本书编辑出版过程中，承蒙云南省冶金工业厅、个旧市科委等单位的大力支持，在此表示感谢！由于时间紧迫，水平有限，错误之处在所难免，望读者给予批评指正！

化工部制碱工业研究所

1988年3月

目 录

前言	(1)
绪论	(2)
第一章 霞石原料及其综合加工生产的化工产品	(5)
霞石和正长岩	(5)
霞石原料综合加工生产氧化铝、水泥、碱产品和其它化工产品	(9)
钠—钾碱溶液	(15)
化工产品及其特性	(18)
第二章 钠—钾碱溶液加工过程中盐水体系平衡的研究	(23)
多元盐水体系的物理化学分析	(23)
$\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系的平衡研究	(30)
$\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度图	(34)
AlO_2^- 和 OH^- 离子对 $\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系盐类溶解度的影响	(38)
第三章 $\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}^+\text{K}^+ \parallel \text{CO}_3^{2-}\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系的物理化学性质的数学描述	(40)
溶解度图上的节点	(41)
盐类共同结晶线	(42)
钠—钾碱溶液的密度	(49)
钠—钾碱溶液的蒸汽压	(54)
溶液混合时体积比的计算	(56)
第四章 钠—钾碱溶液加工过程的物理化学基础	(61)
溶解度图上盐析过程的表示	(61)

	盐析过程各阶段的物料平衡计算	(69)
	钠—钾碱溶液加工流程的几种方案	(80)
第五章	钠—钾碱溶液加工过程的工艺流程及其条件	(82)
	原始溶液的中和	(82)
	溶液的预蒸发	(85)
	纯碱分离的第一阶段 (制碱—1)	(86)
	硫酸钾分离	(93)
	纯碱分离的第二阶段 (制碱—2)	(96)
	复盐分离	(96)
	氯化钾分离	(97)
	钾碱分离	(98)
第六章	钠—钾碱溶液加工的主要设备	(100)
	蒸发设备 (装置)	(100)
	离心机	(103)
	盐类结晶设备	(105)
	悬浮液稠厚和澄清设备	(106)
	盐类干燥设备	(107)
第七章	程过静力学的数学模型	(109)
	盐析过程模型化的系统处理方法。标准工	
	艺设备系列的划分	(109)
	工艺设备系列的数学描述	(113)
	钠—钾碱溶液多温分离过程的数学描述	(119)
第八章	钠—钾碱溶液加工过程的最佳化	(125)
	最佳化标准	(125)
	纯碱车间管理专用函数的计算	(127)
	最佳工艺条件的探求	(129)
	纯碱生产工艺流程各种方案的比较	(132)
	局部最佳化	(135)
第九章	氧化铝联合企业纯碱车间的自动化	(137)
	建立纯碱车间工艺过程自动控制系统的原则	(137)

局部自动化系统	(141)
纯碱生产	(142)
硫酸钾的制取	(152)
复盐的分离	(157)
氯化钾的制取	(158)
钾碱的生产	(158)
自动化仪器仪表	(158)
各生产工段技术经济指标的确定	(163)
第十章 霞石原料综合加工工艺过程的技术经济评价	(165)
用磷灰石—霞石矿加工为磷灰石精矿的尾砂制取霞石精矿	(165)
在霞石原料综合加工过程中生产氧化铝和用铝土矿生产氧化铝	(166)
从霞石精矿综合加工的废渣中制取水泥及用粘土和石灰石生产水泥	(169)
霞石原料综合加工生产碱产品（纯碱和钾碱）及氨碱法生产纯碱	(170)

俄 文 版 前 言

最近几年，苏联纯碱生产在很大程度上是以霞石原料综合加工生产为基础。同时，用这种方法生产全部所需的钾碱。利用霞石原料生产纯碱和钾碱与传统方法生产碱产品相比具有下列主要优点：原料能综合加工利用、生产无废料、生产流程经济性好，在碱产品生产过程中还副产氧化铝和水泥。

根据苏共第25次代表大会关于充分利用原料资源和无废料生产的决议，以霞石为主要原料生产纯碱、钾碱和其它产品的规模在未来将有很大的发展前途。在第十个五年计划中，规定对现有生产企业进行扩建，并拟定新建一批企业。

现已出版了一些有关霞石加工书籍，其中包括：И·Н·基特列尔和Ю·А·拉依涅尔作的《铝工业的霞石综合原料》，1962年版和В·И·考尔涅也夫主编的《霞石矿渣综合加工》，1974年版，其主要内容是关于氧化铝和水泥的制取。在这些书里，对纯碱和钾碱的生产涉及不多。本书阐述了用霞石原料生产纯碱、钾碱和其它盐类的现状；说明了霞石综合加工生产纯碱和钾碱的物理化学原理，并且研究了原料特性和其加工方法，氧化铝联合企业纯碱车间的工艺流程及其设备。对物理化学过程的数学描述、盐类分离过程静力学模拟化及最佳化给予了极大重视。研制了自动控制系统，并进行了生产主要技术经济指标的比较评价。

绪

论〔1—3〕

碱产品—纯碱和烧碱、以及小批量生产的碳酸氢钠和钾碱（碳酸钾和苛性钾）都是化学工业最主要的产品品种。目前，全世界纯碱和烧碱产量各为2500万吨。

在化学工业中，用纯碱制取碳酸氢钠、化学法生产烧碱、制造洗涤剂、生产铬化物和各种盐类。大约有25~30%的纯碱用于生产各种类型的玻璃。在冶金工业中，当用铝土矿制取氧化铝时需用纯碱，从矿石中提取一系列金属和生铁脱硫也用纯碱。纯碱还应用于造纸工业、纺织工业、石油加工工业和其它工业部门。

钾碱（碳酸钾）用在制造高级光学玻璃中，在制取固液态二氧化碳和气体净化时均使用钾碱，此外，作为防冻剂加进建筑砂浆中。对制取无氯的钾肥来说，钾碱的用处是极有发展前途的。

在古代和中世纪，玻璃制造业和肥皂制造业用碱是以碱湖和自然植物灰为制碱的原料，后来用特别栽培的植物灰。随着工业的发展，主要是玻璃制造业和肥皂制造业的发展，因此必须组织生产碱。当时，碱生产是以钠盐矿物资源—天然硫酸钠为基础，它是从天然卤水中萃取而得。而另一种合成盐是18世纪中期克鲁别尔（Глаубер）用硫酸和食盐反应而得。碱和钾碱不同的化学组分，甚至碳酸钠和苛性钠的不同化学组分，就是在此时确定的。

在18世纪后二十五年，介绍和试验了硫酸钠制碱的许多方法，而路布兰制碱法就是此时建立的。该方法以硫酸钠与煤和石灰石烧结为基础，并以浸滤所结成的碱熔块为基础制碱。而硫酸钠是用硫酸分解氯化钠而生成的。这种方法在工业中的实施使硫酸、盐酸、漂白粉和其它化工产品生产得到了发展。

十九世纪，由于化学科学的发展和对纯碱需求的增长，因此创造了一种氨碱法制优质纯碱的新工艺过程（氨碱法）。这种方

法是以氯化钠溶液和碳酸氢铵相互反应为基础的。在索尔维研究制造出连续作业的设备结构之后，这种方法更具有工业用途。氨碱过程的物理化学原理是俄罗斯学者П·П·费道奇也夫在1903~1904年研究确定的。在其后，又有许多苏联学者对这一理论工作的发展做出了贡献。

氨碱过程的进一步改进，归结一点就是提高主要设备的生产能力。另外，在吸氨之前增设了一个盐水予净化辅助工序。这就可以防止因原料—氯化钠中杂质沉淀堵塞设备。在这一过程中，还可以按实际需要生产部分商品氯化钙。

氨碱法生产过程的产品质量好、原料价格低廉、工艺过程连续并采用高效设备，因此，具有较好的经济性，从而决定了该过程的发展。尽管如此，它依然存在着一些严重的缺点：无法全部综合利用、原料所含的氯、钙以及约 $\frac{1}{3}$ 的钠变成含氯化物的大量工业废水，从而给纯碱生产带来严重困难和使其价格提高。因此，目前采用其它类型的含钠原料生产纯碱更有意义。

在美国，纯碱生产的发展主要是以大型露天天然碱—湖盐卤和层状沉积盐为主要原料。此时，除析出纯碱外，原料中其它组分也被析出（苏联用加工原料固体层状沉积盐生产天然碱的规模比较小。目前正在组织天然碱新矿的勘探工作）。

苏联建立了用磷灰石—霞石原料为主的霞石加工生产氧化铝、碱产品（纯碱和钾碱）和水泥的工艺过程。原料产地是科拉半岛（哈滨）以及西伯利亚。用这种方法发展纯碱、钾碱和其它化工产品具有如下主要优点：

在生产氧化铝和水泥的同时，原料可以综合利用，尤其是科拉霞石精矿。精矿是霞石尾矿—哈滨和其它产地的磷灰石—霞石矿加工生产磷酸盐原料的废料二次富选时得到的；

无氨碱法纯碱生产时排放大量含氯化物的工业废水；

在铝土矿藏量不足情况下，大量霞石矿是生产氧化铝的主要原料；

工艺过程的技术经济指标良好。

另外，还研制了含硅高的霞石原料加工方法，并建成一座这种企业。这种原料加工除生产氧化铝和水泥外，还产一些其它化工产品（请参见第一章 3 图）。其它产地的原料利用的研究工作正在进行。

最初，钾碱甚至纯碱均是用植物灰制取，当然也包括树木灰，因此给林业造成了损失。在某些国家里，钾碱是用含碳酸钾 (K_2CO_3) 60% 的酒糟发生产的。另外，还有一种埃格里—普列哈特镁氧法，这种方法是以压力碳化氯化钾溶液中活性碳酸镁悬浮液为基础的。在国外广泛采用制取钾碱的方法是用二氧化碳碳化苛性钾（用氯化钾电解法生产的）溶液。在苏联最早是用向日葵灰制取钾碱。而在二次世界大战后，几乎全部钾碱都是用霞石综合加工方法制取。这一过程就是本书所述的主题。

第一章 霞石原料及其综合加工 生产的化工产品

霞石和正长岩^(2,3)

霞石—无机矿物，其化学式为 $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。它是一种类型繁多的岩石，统称为霞石正长岩。矿岩石中还含有其它硅酸盐， $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比为2.3—2.5或者更高一些。

苏联白海科拉半岛的磷灰石霞石是工业上用的主要霞石原料。磷灰石霞石是由带有霞石油皮夹层及粒磷灰石和其伴生矿物——有用的晶石、霓石、水云母、粘土质物料、榍石、钛磁铁矿和其它矿石组成。这些矿岩石加工制成磷灰石精矿和霞石精矿，磷灰石是生产磷肥用的高级磷酸原料。

原始矿石含五氧化磷(P_2O_5)17%和含三氧化铝(Al_2O_3)11—12%，经过打碎和研磨之后进行浮选，这时得到磷灰石精矿和尾矿。尾矿中有霞石及其副产—无机矿物。尾矿的矿物组分以干基计算，其组分如下：霞石为60—70%；霓石 $[\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2]$ 为14—15%；榍石 (CaTiSiO_6) 为3—3.5%；钛磁铁矿（机械混合物由磁铁矿— Fe_3O_4 和钛铁矿— FeTiO_3 颗粒组成）为2—2.5%；有用的晶石为6—8%；磷灰石 $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$ 为3—4%和其它无机矿占2—3%。氧化铝(Al_2O_3)含量约为23%。

得到矿浆形尾矿，含固相为20—22%，用水力旋风分离器进行分级，分离矿沙后送去二次浮选，这样可得含氧化铝(Al_2O_3)约为29%的霞石精矿。可提取氧化铝(Al_2O_3)约50%。

选矿厂从尾矿中制取霞石精矿的流程如图1—1所示。选矿厂是把磷灰石—霞石粗矿加工成磷灰石精矿和霞石精矿。

根据14年来平均数据，选矿富集选出的霞石精矿具有如下无

机矿物成分（以干产品计，%）：

霞石……81.1	榴石……0.4
有效晶石……8.6	钛磁铁矿……0.7
霓石 + 霓石 - 辉石……2.6	Алипидомелан……0.1
水云母 + 粘土质矿物……3.1	磷灰石……0.4
合生体……0.7	矿渣……2.3
	总计……100.0

霞石精矿应满足共和国间通用技术条件6·12·10—66的要求，根据技术条件的要求，氧化铝含量(Al_2O_3)应为 $29\% \pm 1\%$ ；湿度为 $1 \pm 0.5\%$ 。

根据1960年—1970年间的平均数据，精矿（以干产品计）的全化学分析如下（重量%）：

Al_2O_3 ……29.2	TiO_2 ……0.5
SiO_2 ……43.3	CaO ……1.6
Na_2O ……12.1	MgO ……0.5
K_2O ……7.1	P_2O_5 ……0.2
$Fe_2O_3^*$ ……2.5	煅烧损失率(1000℃)……1.0
FeO ……1.0	其它……1.0
	总计……100.0

在其它组分中，只有精矿中镓化合物的存在方有实际意义。

每月成批浮选的精矿质量是稳定的，按 Al_2O_3 含量不高于0.2—0.3%， SiO_2 和 Na_2O 含量的变化不超过1%， K_2O 不超过0.5%。精矿湿度为0.3—0.5%，散比重为1.2—1.3吨/米³。

根据国家标准(ГОСТ)，余渣中大于0.15毫米的颗粒数量不应超过14%。

苏联克麦罗沃省基雅—沙勒特尔产地的矿石是霞石原料的最大大开采矿源，这种矿在加工时无须进行予浮选。矿石中主要成分平均含量如下（重量%）：

Al_2O_3 ……27.3	K_2O ……2.8
------------------	--------------

* 原文为 F_2O_3 恐误一译者。

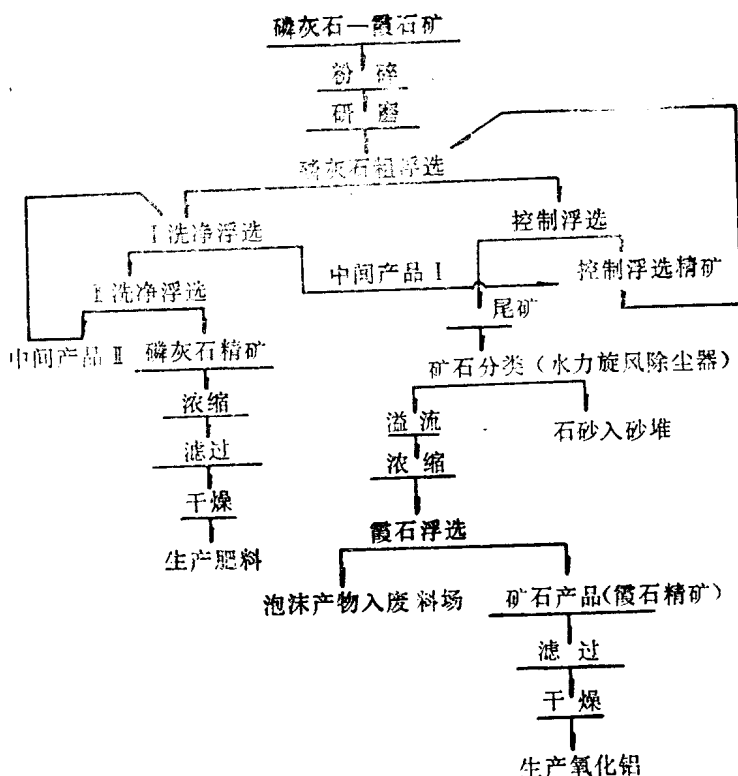


图1—1 磷灰石—霞石矿制取霞石精矿流程

SiO_240.3

Fe_2O_35.2

Na_2O10.0

CaO7.6

与哈尔滨产地原料加工所得的霞石精矿相比，基雅—沙勒特尔产地矿石具有 Al_2O_3 含量低（约低2%）的特点，而 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 总碱量（1.5倍）主要由于 K_2O 含量减少而下降。在两种不同种类的原料中 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比约为1.5。

切治沙尔产地（亚美尼亚加盟共和国）的矿含 Al_2O_3 量较贫，而含 SiO_2 量很高。矿石成分如下，（重量%）：

Al_2O_321.7

K_2O6.0

SiO_254.5

Fe_2O_33.5

Na₂O.....6.6

CaO.....3.2

原料中Al₂O₃含量比基雅—沙勒特尔砂石和科拉半岛霞石精矿低，而SiO₂:Al₂O₃重量比为2.5（代替1.5）。在K₂O含量与碱氧化物总量之比很高（约50%）时，碱氧化物总量大致与基雅—沙勒特尔矿中相同。

霞石原料其它产地还有：

克拉斯诺雅尔地区乌茹尔霞石岩矿，其特点是Fe₂O₃和CaO含量高（分别为12%和8.3%），而Al₂O₃含量（约23%）和Na₂O+K₂O含量（7.6—8.6%）也较低；在矿岩石予浮选中原料中铁含量可能降低；

顿涅兹省（乌克兰共和国）的霞石正长岩；

塔考贝索巴克（外泽拉夫森支流）和赫特治阿切凯河上游（中亚细亚）的霞石岩，并在朱木古尔塔乌山脉高山地区的霞石岩矿。

乌克兰加盟共和国科学院无机化学研究所正在进行顿涅兹省出产的霞石岩加工方法的研究，而克拉斯诺雅尔地区乌茹尔霞石岩矿的浮选和加工方法正在全苏铝镁研究院和其它一些研究单位进行研究。

在表1—1中列有三种霞石原料组分并给确定其加工条件的主要指标。

表1—1 不同种类霞石原料的组分

指 标	科 拉 半 岛 霞 石 精 矿	基雅—沙勒特尔 产地的矿石	切治沙尔产 地的矿石
含量，%（重量）			
Al ₂ O ₃	29.2	27.3	21.7
Na ₂ O+K ₂ O	19.2	12.1	13.6
其中			
Na ₂ O	12.1	10.0	6.6
K ₂ O	7.1	2.1	6.0
SiO ₂	43.3	40.3	54.5
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ 重量比	1.4	1.4	2.51
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ 克分子比	2.51	2.51	4.31
(Na ₂ O+K ₂ O):Al ₂ O ₃ 重量比	0.657	0.47	0.25

碱性氧化物 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 计算): Al_2O_3			
重量比	1.07	0.77	0.93
克分子比	0.74	0.72	0.70
$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$			
重量比	0.57	0.22	0.44
$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$			
克分子比	0.21	0.15	0.375

由表1—1可见，基雅—沙勒特尔和切治沙尔矿石中 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 碱性氧化物总和与 Al_2O_3 的克分子比大大地低于科拉半岛霞石精矿。基雅—沙勒特尔矿石另一特点是： $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 之比又特别高于其它产地的矿石*。切治沙尔产地矿石中的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 总和中的 K_2O 克分子最大，而基雅—沙勒特尔产地的霞石岩矿中 K_2O 克分子最小，科拉半岛霞石精矿中 K_2O 则占平均数。

霞石原料综合加工时，碱产品理论产量是：用科拉半岛矿石生产1吨氧化铝，可出产1.07吨 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ，其中约三分之一是 K_2CO_3 。用基雅—沙勒特尔产地的矿石生产1吨氧化铝，大约可出产0.78吨纯碱和碳酸钾，大约有20%的 K_2CO_3 和部分 K_2SO_4 。采用切治沙尔产地矿石生产1吨氧化铝，可出产碳酸钠和碳酸钾为0.93吨（不包括矿石浮选和溶液加工的损耗）。

霞石原料综合加工生产氧化铝、水泥、碱 产品和其它化工产品 (1—5)

霞石原料综合加工生产氧化铝、水泥、纯碱和钾碱的工艺流程如下：

1. 采用多室球磨机粉碎霞石精矿，或矿石与研磨了的石灰石一道粉碎，然后在贮矿池内调整制备好的炉料，使贮池内炉料中 $\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比为1.0—1.05，而 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 为1.98—2.00。

2. 炉料烧结以生成铝酸钠和铝酸钾以及硅酸二钙β变体，

*表中数据（指切治沙尔矿石 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 特别高于其它产地的矿石—译者）。