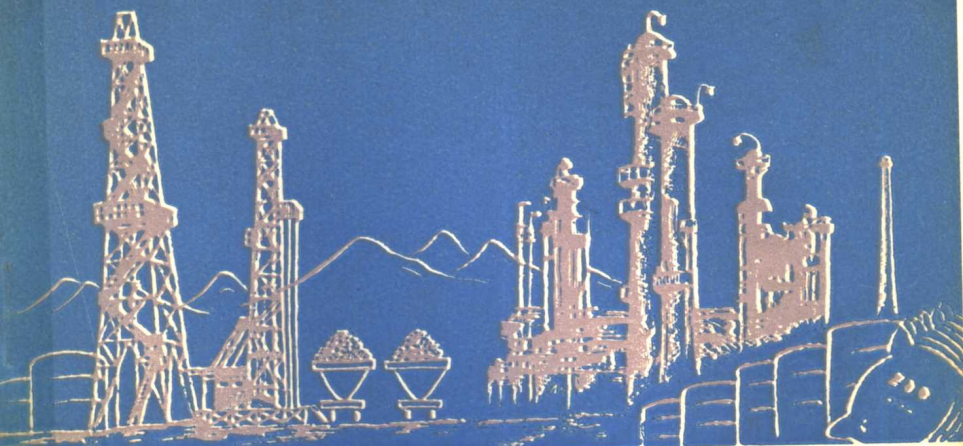
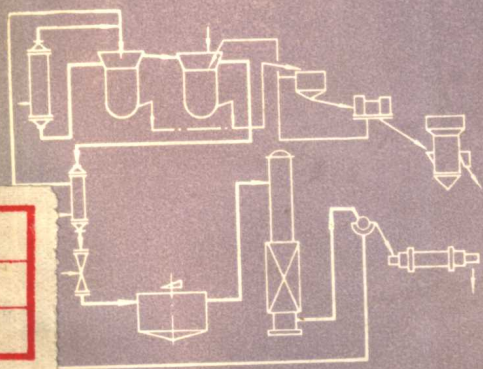




纯碱工业知识



14.1

石油化学工业出版社

纯碱工业知识

大连制碱工业研究所 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书是化学工业基础知识丛书之一，重点介绍纯碱工业知识。

全书共分四章：第一章概述，主要介绍有关纯碱的化学知识和纯碱工业概况；第二章和第三章分别介绍目前工业中采用的氨碱法生产纯碱及联合法生产纯碱和氯化铵，第四章简单介绍天然碱的加工方法。

本书供从事化工生产的领导干部和新工人学习参考。

纯 碱 工 业 知 识

大连制碱工业研究所 编

*

石油化学工业出版社 出版
(北京安定门外和平北路16号)
燃料化学工业出版社印刷一厂印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{1/4}$
字数68千字 印数1—16,200
1975年7月第1版 1975年7月第1次印刷
书号15063·化33 定价0.25元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

FC3P/100

出版者的话

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国石油化学工业战线广大革命职工，高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜，深入开展了“工业学大庆”和技术革新的群众运动，掀起了“抓革命，促生产，促工作，促战备”的新的跃进高潮。石油化学工业、三大合成材料以及化肥、农药、酸、碱等工业得到了迅速的发展。为适应革命和生产战线上的大好形势，满足广大革命干部和新工人学习化学工业基础知识的要求，我们组织有关单位编写了《基本有机原料工业知识》、《塑料工业知识》、《合成橡胶工业知识》、《合成纤维工业知识》、《农药工业知识》、《化肥工业知识》、《硫酸工业知识》、《硝酸工业知识》、《纯碱工业知识》、《氯碱工业知识》、《无机盐工业知识》等一套化学工业基础知识丛书。由我社陆续出版。

这套丛书从最简单的化学原理谈起，联系我国化学工业发展情况，以通俗的语言，简明扼要地介绍了化工产品的性能和用途、原料路线、生产工艺过程等方面的基础知识。可供刚刚从事化学工业的领导干部、管理人员和新进厂的青年工人学习，也可供有关知识青年阅读及有关学校师生参考。

在本丛书的编写过程中，各编写单位领导非常重视，坚持无产阶级政治挂帅，积极组织三结合写作小组，充分发挥工人和技术人员的积极作用，大力支持出版工作。在这里，我们谨表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，切望读者批评指正。

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 什么是“纯碱”?	(1)
第二节 纯碱的性质和用途	(3)
第三节 纯碱的生产方法	(7)
第四节 纯碱工业概况	(11)
第五节 制造纯碱的原料	(14)
第二章 氨碱法生产纯碱	(17)
第一节 总工艺流程	(17)
第二节 氨盐水的制备	(20)
第三节 氨盐水的碳酸化	(30)
第四节 重碱的过滤	(37)
第五节 重碱的煅烧	(40)
第六节 氨的回收	(46)
第七节 石灰石的煅烧及石灰乳的制备	(49)
第八节 氨碱法生产纯碱中存在的问题	(55)
第三章 联合制碱法生产纯碱和氯化铵	(56)
第一节 联合制碱法概述	(56)
第二节 联合制碱法总工艺流程	(60)
第三节 联合制碱法原料	(62)
第四节 联合制碱中纯碱生产过程	(68)
第五节 联合制碱中氯化铵生产过程	(72)
第四章 天然碱加工	(88)

第一章 概 述

化学工业在整个国民经济中占很重要的地位，而酸碱工业则是化学工业中的基础工业。制碱工业包括纯碱、烧碱、洁碱等多种，其中以纯碱与烧碱最为重要，本书主要是介绍纯碱工业。

纯碱广泛地用于化学工业，在合成氨、烧碱、化学农药、无机盐、基本有机原料、合成纤维、合成橡胶、塑料、医药、染料、化学试剂等产品的生产过程中用纯碱。而纺织、造纸、印染、肥皂、玻璃、搪瓷、食品、民用、石油炼制、黑色冶金和有色冶金等工业部门都需用大量纯碱。可见纯碱在国民经济各部门和日常生活中用途相当广泛。

第一节 什么是“纯碱”？

化学上所谓的“碱”是指金属元素的氢氧化物，如氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 等。但就普遍意义来说“碱”是指在水溶液中能产生氢氧根离子(OH^-)的化合物，“碱”的水溶液发滑，有涩味，能使红色石蕊试纸变蓝，能和酸起中和反应^①。

● 中和反应——酸和碱相作用生成盐和水的反应。

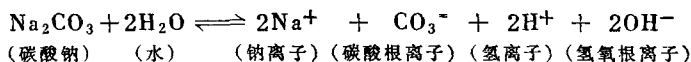
一、烧 碱

烧碱学名为氢氧化钠(NaOH)，纯品为无色透明的晶体，比重 2.1，熔点 318°C ，易溶于水，同时强烈放热，水溶液呈碱性。烧碱不论从分子结构和化学性质上看都是一种典型的碱。

固体烧碱具有很强的吸水性，露放在空气中会迅速吸收空气中的水分，以致使固体烧碱完全溶化成液体烧碱（化学上称这种现象为“潮解”），液体烧碱对皮肤、织物、纸张等有剧烈的腐蚀性。

二、纯 碱

纯碱的学名为碳酸钠 (Na_2CO_3)，它是由金属钠离子和碳酸根离子组成，从分子结构看它没有氢氧根离子 (OH^-)，不属碱类，而是一种无机盐。那工业上为什么称它为“碱”呢？这是由于碳酸钠溶解在水中时就电离^①为钠离子 (Na^+) 和碳酸根 (CO_3^{2-}) 离子，这时水也部分地电离成氢离子 (H^+) 和氢氧根离子 (OH^-)。所以当碳酸钠溶在水中时，就有四种离子生成：



在这四种离子中，氢离子很容易和碳酸根结成不易电离的碳酸 (H_2CO_3) 和碳酸氢根 (HCO_3^-)，这样溶液中就存在较多的

① 电离（作用）——又称离子化（作用）。中性原子或分子形成能自由移动的离子的过程。

钠离子(Na^+)和氢氧根离子(OH^-)，溶液中氢氧根离子的存在，就使碳酸钠的水溶液表现出碱的性质。碳酸钠在高温情况下能分解出氧化钠和二氧化碳，氧化钠是一种碱性和烧碱相似的物质，常作为烧碱应用。由于碳酸钠具有这样一些性质，所以工业上称碳酸钠为碱。

碳酸钠在刚开始工业化时是用路布兰法进行生产，产品质量最高不过95%左右，当采用了氨碱法生产碳酸钠，产品质量可达99%以上，相对比较还是“纯”的，所以在制碱工业中习惯地称碳酸钠为“纯碱”。

第二节 纯碱的性质和用途

目前生产的碳酸钠由于生产时工艺条件不同，产品有非晶型的无水物和结晶型的有水物两类。通常讲的纯碱是指非晶型的无水碳酸钠。纯碱按密度不同又可分为轻质纯碱、中质纯碱和重质纯碱三个品种。常用的晶型碳酸钠有十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和一水碳酸钠两种。十水碳酸钠又称面碱、洗涤碱；一水碳酸钠在摄影行业中称碳氧。

非晶型无水碳酸钠（纯碱）与晶型碳酸钠比较，由于重量轻、容积小，运输及使用方便，价格低廉等优点，在工业上用途很广。现将纯碱的物理性质、化学性质及用途分别介绍于下。

一、纯碱的物理性质

纯碱的分子量为106.00。纯碱是无水、白色的粉末或细粒状的碳酸钠。比热为0.249卡/克·度，20℃时的真比重为2.533，熔点为851℃。

1. 碳酸钠的水合热 无水碳酸钠与水化合成带有结晶

水的水合碳酸钠(如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，同时放出热量。所放出的热量称水合热。与碳酸钠结合的水分子越多，则水合热越大。

2. 碳酸钠的溶解热^① 无水碳酸钠和晶型碳酸钠溶解在水中时有热效应发生，无水碳酸钠和一水碳酸钠溶解在水中时放出热量使溶液温度升高。十水碳酸钠溶于水中时吸收热量，使溶液温度下降。

3. 碳酸钠的溶解度^② 碳酸钠易溶于水，且溶解度随温度升高而增加。现将碳酸钠在不同温度时的溶解度列于表 1-1。

表 1-1 碳酸钠在不同温度下的溶解度

温度, °C	100 克水中溶解碳酸钠的克数	温度, °C	100 克水中溶解碳酸钠的克数
0	7.0	30.4	40.1
5	9.5	32.1	45.6
10	12.5	32.4	43.5
15	16.4	32.9	46.3
20	21.5	34.8	49.0
27.8	34.2	35.4	49.7

二、纯碱的化学性质

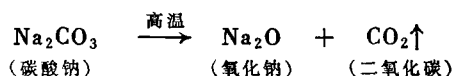
纯碱是一种强碱与弱酸生成的盐，在干燥状态下呈中性，但在某种条件下，它能表现出碱的性质（呈碱性）。

① 溶解热—— 一克分子物质溶解于大量溶剂中产生的热效应称溶解热。溶解热与温度、压力以及溶剂的种类和用量都有关。

② 溶解度—— 在一定温度下，物质在一定量的溶剂中溶解的最大量称溶解度。固体或液体溶质的溶解度，常用100克溶剂中所溶解的溶质的克数来表示。

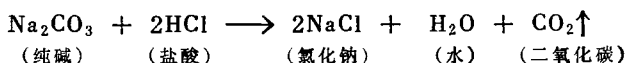
1. 水溶液呈碱性 前面已叙述过, 碳酸钠溶解在水中时能电离成氢氧根(OH^-)等四种离子, 使溶液呈碱性, 能使红色石蕊试纸变蓝。

2. 在高温下易分解 纯碱是一种强碱弱酸组成的盐, 分子间结合得不很牢固, 所以在高温时纯碱可分解成氧化钠和二氧化碳。其反应式如下:

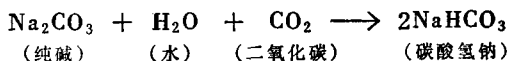


氧化钠是一种和烧碱相似的碱性物质。

3. 能与酸进行中和反应 纯碱能和酸进行中和反应, 凡是比碳酸稍强的酸, 就能从纯碱中把碳酸顶出来。这种反应和酸碱中和反应很相似, 在这种情况下纯碱明显地表现出碱性。纯碱和酸的反应式如下:



此外, 无水碳酸钠长期暴露在空气中时能缓慢地吸收空气中的水分和二氧化碳(是酸性氧化物), 生成碳酸氢钠, 这也是纯碱具有碱性的一种表现。纯碱吸收空气中二氧化碳和水分的反应式如下:



三、纯碱的用途

古代的劳动人民在长期的生产实践中积累了丰富的有关

纯碱的知识，并且已在生产中应用。远在两千年前，劳动人民就有使用碱的知识，并用于冶炼金矿或制药。随着工业的发展，纯碱的用途越来越广泛，不论是人民生活还是工农业生产，到处需要纯碱，现将其在几个主要工业部门的用途择要介绍如下：

1. 钢铁工业 在炼钢时使用纯碱来脱硫和促使熔渣的流动性加大，使熔渣和钢水易于分开。生铁在铸造过程中如不事先除去杂质，则容易脆裂，造成损失。生铁中杂质以硫、磷危害最大，在化铁时加入纯碱，使硫变成二氧化硫、三氧化硫气体逸出。同时纯碱中的氧化钠则与三氧化硫及磷的氧化物反应，变成熔渣而易于除去。生产一吨钢和铸铁约需纯碱 10 公斤。

2. 炼铝工业 在现代的国防工业和生活用品中铝的需用量增加很快，在炼铝工业中纯碱用量也很大，每炼一吨铝需纯碱 398 公斤。在石灰烧结法炼铝过程中，利用纯碱使氧化铝转化为铝酸钠而使矿石中的氧化硅转化为不溶性的硅酸钙而与铝酸钠分离。

3. 石油精制 石油经蒸馏后分出的各种馏分颜色暗黑，气味也不好，必须进行精制。精制的方法是先加入适量的硫酸进行反应，然后分出多余的酸和黑色渣滓。精制后的油需加纯碱中和油中残存的硫酸，然后用热水洗净，进行漂白就得到精制石油。

4. 制面食 面粉经过发酵后有酸味产生，加入纯碱后，就能除去酸味。据不完全统计，我国每年供食用的纯碱就在十万吨以上。

5. 玻璃工业 纯碱是玻璃工业的原料，它不但能提供玻璃中不可缺少的氧化钠，而且还可降低石英砂的熔化温

度。在玻璃工业中纯碱的消耗量很大，每制一吨玻璃就需要纯碱 200 公斤。目前全世界用于玻璃制造工业的纯碱占总产量的四分之一左右。

6. 制造水玻璃 水玻璃的化学名叫硅酸钠，是一种用途很广的工业产品。纯碱是制造水玻璃的原料，生产一吨水玻璃约需纯碱 200 公斤。

7. 制造小苏打 纯碱是制造医用和食用小苏打（碳酸氢钠）的原料，每制一吨小苏打约需纯碱 640 公斤。

此外，在一般化工生产中常需要用到纯碱，如碳酸盐（碳酸镁、碳酸钙）的制造，食盐的精制，制碱工业和电解烧碱工业以及工业上的锅炉用水等。

总之，纯碱的用途很广，用量也很大，许多工业部门都离不开它，是比较重要的化工产品。

第三节 纯碱的生产方法

碱的使用已有几千年的历史了。但是，用工业方法大量制碱，最多不过二百年的历史。在没有形成制碱工业之前，人们所需的碱都取自天然碱和草木灰。我国内蒙古自治区和西北地区天然碱湖很多，劳动人民早在几百年前，在与自然界的斗争中积累了丰富的天然碱开采加工的经验。当时的加工方法主要是将天然碱进行熬制，并铸成块碱。除天然碱外大量的碱还是从草木灰中提取，我国明朝的药物学家李时珍在“本草纲目”一书中对在植物中提取碱的方法有详细记载：“采蒿蓼之属，晒干、烧灰以原水淋汁。”由草木灰淋取的“碱”，其主要成分是碳酸钾（ K_2CO_3 ）。

上述是在工业方法制碱以前，碱的两种主要来源，下面简单介绍几种工业制碱的方法。

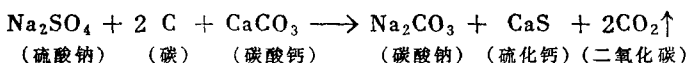
一、路布兰法

法国人路布兰首先于 1787 年提出用工业方法制碱的流程。主要原料为食盐、硫酸、石灰石及煤，全部过程可分如下两个步骤。

1. 用食盐和硫酸加热反应生成硫酸钠（芒硝）：



2. 将硫酸钠、石灰石和煤混合于反射炉（回转炉）加热至 950~1000℃ 生成碳酸钠：

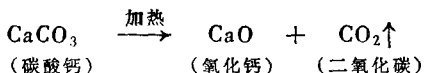


二、氨碱法制造碱

路布兰法制碱由于生产方法不连续，原料贵（因需用硫酸），成本高，产品质量差等缺点，逐渐不能满足工业发展的需要。

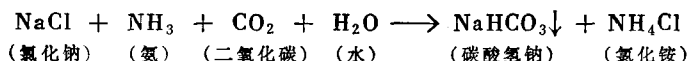
1861 年比利时人苏尔维在总结了前人提出的各种制碱方法的基础上，提出氨碱法制碱流程，到 1872 年正式投入生产，氨碱法生产纯碱的主要原料是食盐、石灰石、焦炭（或白煤）、氨等四种。生产过程可分为如下四个步骤：

1. 将石灰石在窑内煅烧，分解为氧化钙和二氧化碳：

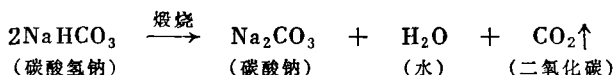


2. 用食盐制成的饱和盐水吸收氨及二氧化碳，生成碳

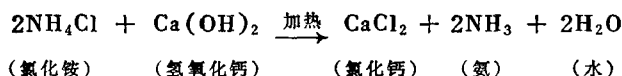
酸氢钠及氯化铵:



3. 将碳酸氢钠经煅烧得纯碱, 并回收近一半的二氧化碳:



4. 将氯化铵加石灰乳分解, 回收氨:



氨碱法制碱由于原料简单, 生产连续, 产量大, 质量高, 成本低等优点, 日渐代替了路布兰法。

三、联合法制纯碱和氯化铵

氨碱法与路布兰法比较有很多优点, 但方法本身还存在不少缺点。每制一吨纯碱, 要排出大量废液, 废液渣堆积如山占用大量土地, 若将废液排入江河则造成公害; 原料的利用率低, 食盐总利用率还不到 30%; 工艺流程长而复杂, 设备高大笨重。因此, 在氨碱法投入生产后, 有很多人在改进氨碱法流程方面作了不少工作, 并探索更好的制碱方法。

我国制碱工作者早在 1938 年就开始进行改进氨碱法流程的研究, 至 1942 年已提出了联合法制碱流程, 由于国民党反动政府腐败无能, 使这项新技术在解放前一直没有多大进

展。

解放后在伟大的中国共产党和毛主席的英明领导下，仅在建国初两年就使联合制碱技术得到很快的发展，1952年建设了日产10吨的中间试验厂，并取得了一系列数据，在此基础上进行联合制碱大型工业设计，1961年开始投入生产。

联合法制碱是将合成氨生产和纯碱生产联合起来，生产纯碱和氯化铵。联合法制碱和氨碱法比较，有以下几个优点：（1）所需的氨和二氧化碳都来自合成氨系统；（2）砍掉了氨碱法中使用的蒸氨塔和石灰窑；（3）分离碳酸氢钠结晶后的母液通过冷析和盐析的方法，将氯化铵取出作为成品；（4）食盐利用率可提高到90%以上。

由于联合法制碱具有这些优点，所以很快走上了工业化的道路。目前我国和亚洲的某些国家都建立了采用联合制碱法的碱厂。

四、天然碱●加工

在人工制碱方法没有发明之前，天然碱曾是碱的主要来源之一。自从有了工业方法生产纯碱以后，由于工业方法制得的纯碱产量大，价格低廉，质量好，而使由天然碱加工制得的纯碱，在整个纯碱生产中日渐处于次要的地位。但近二十年来由于世界各地大型天然碱矿的相继发现，交通运输业的发展，开采和加工的机械化程度的提高，为大规模开发天然碱创造了有利条件，使天然碱加工工业得到了迅速的发

① 天然碱——是指一种含碳酸钠、碳酸氢钠为主，还含有硫酸钠，氯化钠及其它无机物等，成分不定的混合矿。

展。

天然碱的加工方法通常是将天然碱矿通过粉碎、溶解、澄清、碳酸化、过滤、煅烧等工序，制得纯碱（在过滤后直接进行干燥可制得小苏打）。也有将天然碱经过粉碎、煅烧、溶解、澄清、蒸发、分离、煅烧等工序生产重质纯碱的加工过程。还有的将天然碱粉碎、溶解、澄清后直接加入石灰乳进行苛化，浓缩后制得苛化烧碱的。

第四节 纯碱工业概况

一、我国纯碱工业概况

二十世纪初，我国使用的纯碱，除北方部分地区是使用经过粗加工的天然碱外，绝大部分是依赖进口。旧中国由于国民党反动统治和帝国主义的侵略压迫，几十年来我国纯碱工业一直没有得到应有的发展，解放时只有个千疮百孔、年产仅几万吨的纯碱工业破烂摊。

中华人民共和国成立后，我国纯碱战线的全体职工在毛主席、共产党的英明领导下，发扬了自力更生，艰苦奋斗的精神，很快恢复、改造和扩建了解放时遗留下来的两个老碱厂，并且根据形势发展的需要，依靠自己的力量，建设了一批新的碱厂，使我国的纯碱工业得到迅速的发展，产品产量超过解放前的十三倍，使我国所需的纯碱，由解放前依赖进口转为自给有余，我国纯碱的质量在世界市场也得到好评。在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国纯碱工业战线的工人、干部和技术人员团结一致，在建国初期很快就把我国自己研究成功的联合制碱的成果进行中间试验，进一步改进流程为建厂设计提供了必要的数字。但是在反革命修正主义路线和苏修的干扰和破坏下，严重阻碍了新生事物的发展。