



高等学校试用教材

无机化工工艺学

(四)

纯碱与烧碱

大连工学院等合编 陈五平 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

无机化工工艺学

(四)

纯碱与烧碱

大连工学院等合编

陈五平 主编

化学工业出版社

本书是高等学校试用教材《无机化工工艺学》第四分册，包括纯碱与烧碱两部分内容。按照教学大纲和学时安排，主要讲述了化工基础理论在纯碱及烧碱生产过程中的应用、纯碱及烧碱制造的基本原理、工艺计算、主要生产方法、工艺流程、主要设备及工艺分析等。其中纯碱制造主要讲述了氨碱法和联合制碱法，烧碱制造主要讲述了食盐电解法，对氯气的液化也作了一般介绍。

本书可作为高等学校无机化工专业试用教材，也可供有关方面的技术人员学习参考。

高等学校试用教材
无机化工工艺学
(四)

纯碱与烧碱
大连工学院等合编
陈五平 主编

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850×1168¹/₃₂；印张6¹/₂；字数164千字印数1—8150

1980年7月北京第1版1980年7月北京第1次印刷

书号15063·3057(K-223)定价0.78元

前 言

本书是根据1978年二月在上海召开的“化工专业教材编写工作会议”所制定的《无机化工工艺学》教材编写大纲编写的。

《无机化工工艺学》全书分为《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册，作为高等学校无机化工专业的试用教材。讲授全书约需132个学时。

全书由大连工学院陈五平主编，上海化工学院施亚钧主审。本分册绪论和纯碱部分由郑州工学院华克刚以及赵天源、曾之平编写，由化工部第八设计院戴福生审稿；烧碱部分由太原工学院杨国兰编写，由化工部第八设计院刘鸣和审稿。

本书经审、定稿会议反复讨论，作了必要的修改，力求在基本概念、基础理论和工艺计算方面有所加强，质量有所提高。但限于水平，书中还会有错误和不妥之处，希望师生和读者批评指正。

编者

一九七九年八月

目 录

绪论	1
一、纯碱与烧碱的主要性质及制碱工业的发展	1
二、制碱的方法	2
三、制碱的主要原料——原盐	7
参考文献	8
第一篇 纯 碱 制 造	
第一章 氨碱法制纯碱	9
第一节 概述	9
一、氨碱法制纯碱的主要化学反应	9
二、氨碱法生产程序	10
第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备	11
一、石灰石的煅烧	11
二、石灰乳的制备	16
第三节 盐水的精制及吸氨	18
一、盐水精制	18
二、盐水吸氨	20
第四节 氨盐水的碳酸化	25
一、碳酸化过程的基本原理	25
二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件分析	36
三、氨盐水碳酸化流程与碳化塔	50
四、碳化塔的操作控制条件	52
五、氨盐水碳酸化系统的物料及热量衡算	56
第五节 重碱的过滤	62
一、过滤分离的设备	63
二、真空过滤的流程及控制要点	64
第六节 重碱的煅烧	66

一、重碱煅烧的基本原理	66
二、重碱煅烧设备	68
三、重碱煅烧的流程及操作	70
四、纯碱规格及重质纯碱的制造	72
第七节 氨的回收	76
一、蒸氨过程的流程与设备	76
二、蒸氨过程中的化学反应与气液平衡关系	78
三、蒸氨塔理论塔板数的确定	82
四、蒸氨工艺条件分析	85
五、淡液蒸馏	89
第八节 氨碱法生产总流程及图示	90
参考文献	93
第二章 联合法生产纯碱和氯化铵	94
第一节 概述	94
第二节 联合制碱法总工艺流程	97
第三节 联合制碱系统的相图分析	98
一、溶液视为四元系统的相图分析	98
二、溶液视为五元系统的相图分析	103
第四节 制碱与制铵过程的工艺条件讨论	107
一、压力	107
二、温度	108
三、母液的浓度	108
第五节 氯化铵的结晶与并料、逆流流程	111
一、氯化铵结晶的原理	111
二、并料流程	113
三、逆流流程	118
第六节 制铵过程的主要设备——结晶器	119
第七节 热法氯化铵的生产	123
第八节 新旭法联合制碱简介	125
一、原盐处理	125
二、碳化塔的改进	127
三、直接冷却式冷析结晶器	128
四、重碱分离和重灰的制造	128

五、氯化铵产量的调节	128
------------	-----

参考文献	129
------	-----

附录 联合制碱生产工艺指标参考数据	130
-------------------	-----

第二篇 烧碱制造

第三章 电解食盐水溶液制造烧碱和氯气	132
--------------------	-----

第一节 基本原理	133
----------	-----

一、电解过程的基本概念	133
-------------	-----

二、电极反应与副反应	140
------------	-----

三、电解的方法	142
---------	-----

第二节 隔膜法电解	144
-----------	-----

一、概述	144
------	-----

二、电极及隔膜材料	145
-----------	-----

三、隔膜电解槽的构造	149
------------	-----

四、隔膜法电解的工艺流程、操作条件及主要技术经济指标	152
----------------------------	-----

第三节 水银法电解	160
-----------	-----

一、概述	160
------	-----

二、主要反应与副反应	162
------------	-----

三、水银电解槽的构造	165
------------	-----

四、水银法电解的工艺流程及操作条件	169
-------------------	-----

五、汞害问题	175
--------	-----

第四节 隔膜法、水银法生产的主要过程及部分工艺流程	176
---------------------------	-----

一、主要过程	176
--------	-----

二、盐水的制备与精制	179
------------	-----

三、精盐水电解	181
---------	-----

四、烧碱溶液的蒸发和固碱的生产	181
-----------------	-----

五、氯气、氢气的处理和输送	187
---------------	-----

六、氯气的液化	188
---------	-----

七、电解方法的比较及其发展趋势	189
-----------------	-----

参考文献	190
------	-----

附录 本书所用单位制的说明	191
---------------	-----

结 论^[1,2,3,4,5,6]

碱类是重要的化学工业产品，它被广泛用于玻璃、冶金、石油化工、纺织、无机盐、医药、合成纤维、化肥、造纸和食品工业部门及日常生活。因此，碱类是基本的工业原料，在国民经济中占有重要地位，其产量和用量可以反映一个国家的工业生产水平。

碱的品种很多，如纯碱、烧碱、洁碱(小苏打)、硫化碱、泡花碱、钾碱等二十余种。其中产量最大、用途最广的是纯碱和烧碱。1976年世界纯碱产量约2500万吨，烧碱产量约为2850万吨。它们的产量在无机化工产品中仅次于化肥和硫酸。

一、纯碱与烧碱的主要性质及制碱工业的发展

纯碱即碳酸钠 (Na_2CO_3) 也称苏打或碱灰，为白色粉末，比重 2.533，熔点为 $845\sim 852^\circ\text{C}$ ，易溶于水并能与水生成几种水合物。工业产品纯度在 99% 左右，依颗粒大小、堆积密度的不同，可分为超轻质纯碱、~~轻质纯碱~~、轻质纯碱和重质纯碱等，其大致范围见表 1。

表 1 不同纯碱产品的堆积密度范围

品 种	堆积密度 ^① , t/m ³
超 轻 质 纯 碱	0.3~0.44
轻 质 纯 碱	0.45~0.69
重 质 纯 碱	0.8~1.1

①按国际单位制，改用密度。

烧碱即氢氧化钠 (NaOH)，又称苛性钠，为白色不透明的羽

状结晶，比重为2.1，熔点为328℃，质脆易溶于水并放出大量的热。烧碱在空气中易潮解且吸收二氧化碳，它对许多物质都有强烈的腐蚀性。其产品可分为固体烧碱（简称固碱），液体烧碱（简称液碱）及片状烧碱（简称片碱）等。

人类使用碱已有几千年的历史，最早是取自天然碱和草木灰。大规模的工业生产起始于十八世纪末，1971年路布兰法问世，以硫酸、食盐、石灰石、煤粉为原料，在高温下煅烧制造纯碱成功。其后，1861年苏尔维（Solvay）法（即氨碱法）工业研究成功并投入生产，取代了路布兰法并控制了纯碱生产。到本世纪中期，又出现了联合法生产纯碱，由于此法原料利用率高，成本低，没有污染，所以有很大的发展。随着天然碱资源的不断探明，天然碱开采和加工量不断增加，1976年已达近千万吨。天然碱加工生产纯碱和烧碱也有很大发展。

烧碱的工业生产，首先在1884年采用石灰乳苛化纯碱溶液的方法，此法称石灰苛化法。1890年出现了电解食盐水溶液生产烧碱和氯气的方法，简称氯碱法。由于近代化纤及其它有机合成产品对高纯度烧碱和氯的迫切要求，苛化法已被电解法所取代。

二、制碱的方法

近代制取纯碱的工业方法，主要有氨碱法和联合法（即纯碱与氯化铵联合生产），烧碱的生产以电解法为主，此外还有苛化法。上述生产方法是本书讲述的主要内容。根据我国资源情况，尚有其它工业制碱的方法，现简要介绍如下：

1. 天然碱及其加工方法

所谓天然碱，就是含 Na_2CO_3 及 NaHCO_3 的可溶性盐类矿物。它是在漫长的地质年代里，当有利于生成盐类矿物的地球化学、水文地质以及气候条件出现时而形成的。到目前为止，已发现的天然碱矿床多是地质年代第三纪、第四纪开始发育的盐类沉积矿床。

天然碱按其矿床地质条件不同可分两大类，一类是地层深处的固体天然碱和液体天然碱。另一类是地表天然碱湖及天然碱沉

积层。我国天然碱矿多分布于内蒙、吉林、河南等地，其主要矿物为倍半碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或十水碱晶体($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)并伴生不同含量的 NaCl 和 Na_2SO_4 及其它杂质，加工精制后可得到纯碱或烧碱，品位纯净的天然碱也可直接使用。天然碱的加工方法有以下几种：

(1) 苛化法制烧碱 天然碱中碳酸钠、碳酸氢钠能与石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 反应生成氢氧化钠，而天然碱中其它成分(如氯化钠等)，则不能和石灰乳起反应。该过程的化学反应为：



苛化法制烧碱的简要流程如图1所示，苛化所得烧碱溶液经两效蒸发并分离出溶解度小的盐以后，含 NaOH 为50%左右的烧碱溶液即可作为成品出售或熬制成固体烧碱。

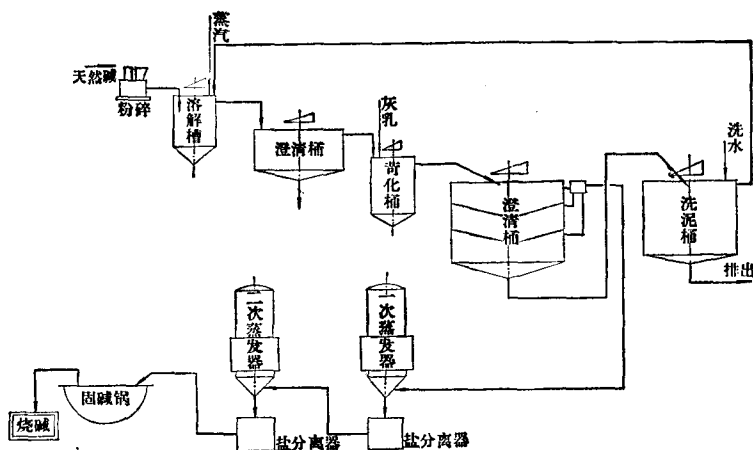
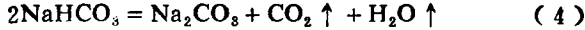


图1 苛化法制烧碱简要流程

(2) 碳化制纯碱或小苏打 天然碱中所含碳酸钠溶解后进行碳化、过滤、干燥可得小苏打。如再经煅烧，又可得质量较高的纯碱。其反应为：





若原料中含有较多的芒硝或其它盐类，可依照不同温度下溶解度不同，经分步蒸发、析出，分离予以提纯。如图2所示。我国天然碱资源丰富，但种类较多，成分复杂，所以开采和加工方法各有不同，这方面的工作还有待研究、解决，以便使之得到发展。

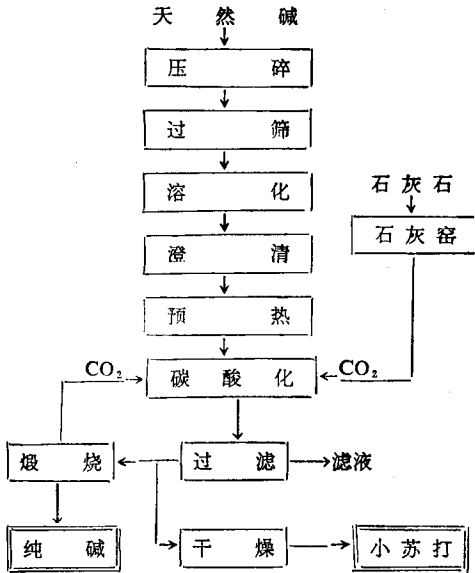


图2 碳化法制纯碱或小苏打流程

2. 芒硝制碱

芒硝即十水硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。十八世纪的路布兰法制碱实质上是以硫酸与食盐先制硫酸钠然后制纯碱，因而，也可视为芒硝制碱的范围。我国芒硝资源丰富，是良好的制碱原料，现将芒硝制碱的方法介绍如下：

(1) 芒硝干法制碱 以水煤气还原芒硝制取纯碱，同时得到 H_2S 气供制硫磺或硫酸，简单流程如图3所示。

先在芒硝中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 作为催化剂，其量以 Fe_2O_3 计约占

总量的 0.2%，混合压成块后入窑，加热并通入热的水煤气，维持反应温度为 620~650℃，水煤气中水蒸汽分压维持在 0.122~0.3atm，所进行的反应是：

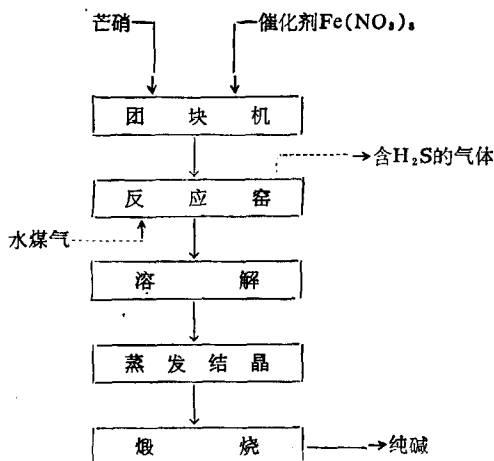
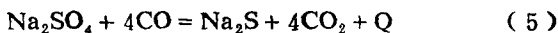


图 3 水煤气还原芒硝制纯碱流程

若温度超过 650℃，则 Na_2CO_3 与 Na_2S 有共同熔融的可能，不利于反应进行。若水蒸汽分压大于 0.4atm，则转化率不高。反应经 4 小时后即有 92~97% 的转化率，成品中含有 Na_2CO_3 85~92%，经溶解、蒸发、结晶得到 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，煨烧后即为纯碱。若在溶解经重碳化则可除去溶液中的铁、铝离子，进一步提高碱的纯度。

(2) 芒硝联合生产纯碱及硫酸 多年来，国内曾对芒硝用于氨、碱联合生产进行了研究，现以实验流程为例(见图 4)，作简单介绍。

先用回收各处尾气中 NH_3 、 CO_2 所获得的稀 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液于 40~50℃ 溶解芒硝，以制得芒硝溶液，同时除去溶液中的 Ca^{2+} 、

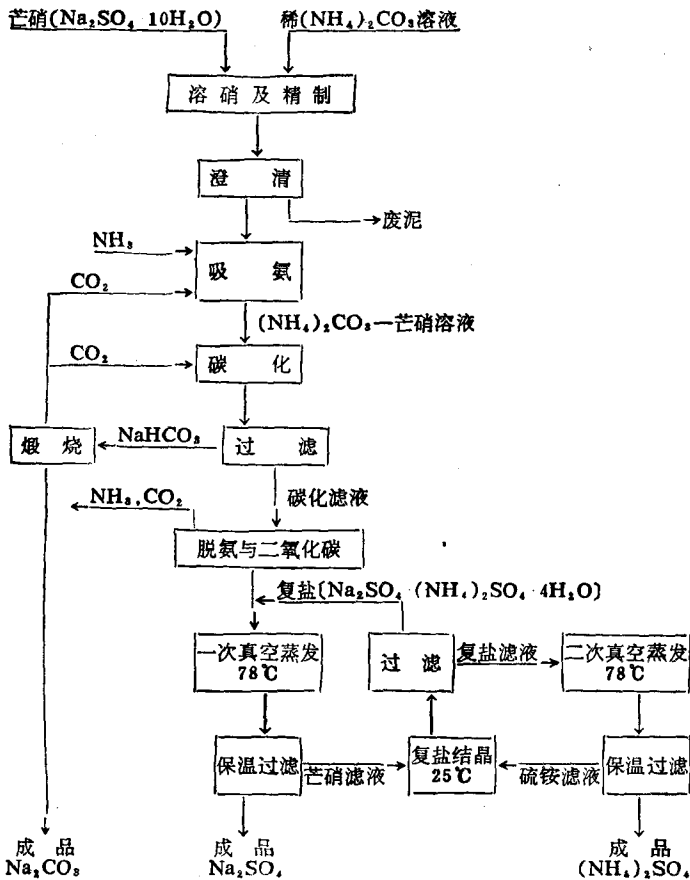
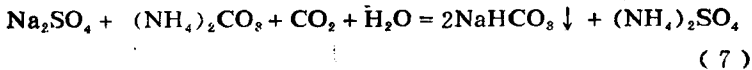


图4 芒硝联合制碱试验流程图

Mg^{2+} 并经澄清桶将盐泥除去。澄清后的芒硝溶液在吸氨塔中吸收等量的 NH_3 与 CO_2 ，以制得含 NH_3 6.7%、 CO_2 4.12%、 Na_2SO_4 24.6%合格的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -芒硝溶液。因芒硝在氨水中的溶解度远较在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中的溶解度为低，故吸氨时，若 CO_2 量不足，将会造成芒硝结晶析出，得不到合格的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -芒硝溶液并使设备管道堵塞。

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -芒硝溶液进入碳化塔与 CO_2 进行碳化反应并生

成 NaHCO_3 结晶。



碳化塔取出晶浆经过滤，所得的 NaHCO_3 结晶经煅烧制得成品纯碱。而碳化滤液经脱 NH_3 与 CO_2 后与复盐 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 混合，进行一次真空蒸发，蒸发完成液在 78°C 保温过滤获得副产品 Na_2SO_4 （精硝）。芒硝滤液与硫铵滤液混合，经降温冷却至 25°C 后过滤分出复盐结晶，此复盐又与碳化滤液混合，进行一次真空蒸发，构成一个循环；复盐滤液经二次真空蒸发，蒸发完成液在 78°C 经保温过滤，获得成品 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。硫铵滤液又与芒硝滤液混合，经降温冷却析出复盐结晶，构成了另一个循环。

上述一次、二次真空蒸发完成液，采取保温过滤，是为了防止其它盐共析，以保证产品 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Na_2SO_4 的纯度。

三、制碱的主要原料——原盐

原盐为制碱的主要原料，其主要来源为海盐、岩盐和天然盐水。

1. 海盐

海水溶有各种盐类，其中以 NaCl 为主。将海水引入盐田，可晒得海盐，其成分因地、因晒制条件而异。下面为某地的海盐化学成份（重量%）：

NaCl	89.93	MgBr_2	0.01
CaSO_4	0.48	KCl	0.22
MgSO_4	0.57	水分.....	6.48
MgCl_2	0.52	其他.....	0.27

2. 岩盐

天然氯化钠尚有以矿床形式存在于地层中的称为岩盐。常用注水溶化的方法予以开采，所得盐卤成分各不相同。现举出一种为例：

NaCl	297.84	kg/m^3	CaSO_4	4.77	kg/m^3
MgCl_2	1.68	kg/m^3	MgSO_4	0.76	kg/m^3

比重 1.199(23℃)

3. 天然盐水

一般含NaCl 12%以上,并含有 KCl、 NH_4Cl 、 CaSO_4 、 MgCl_2 等杂质。

目前,我国海盐产量最大,因交通便利,靠近碱厂,故成本最低,为原盐的重要来源。

参 考 文 献

- (1)侯德榜:《制碱工学》上册,化学工业出版社,1959。
- (2)刘嘉树:化学工业,11、12(1957)。
- (3)大连制碱研究所:《纯碱工业知识》,石油工业出版社(1975)。
- (4)日本ソーダ工业会:ソーダと盐素,28,5,181(1977)。
- (5)叶铁林:制碱工业简讯,2,38(1977)。
- (6)叶铁林:化工矿山技术,6,18(1978)。

第一篇 纯碱制造

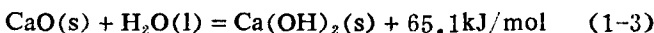
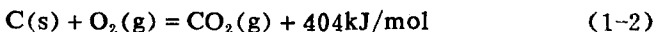
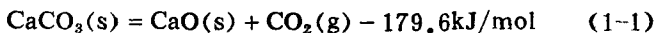
第一章 氨碱法制纯碱^[1]

第一节 概述^[2]

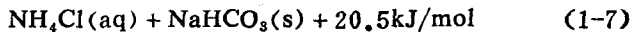
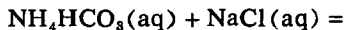
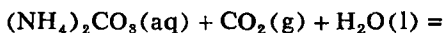
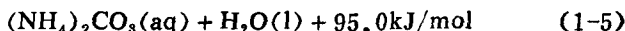
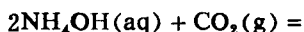
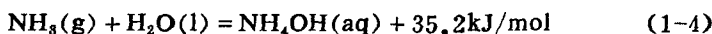
一、氨碱法制纯碱的主要化学反应

由原盐制得的盐水，经精制吸氨、碳化、析出结晶、煅烧可制得纯碱。母液经加入石灰乳蒸出氨，回收循环使用。主要反应如下：

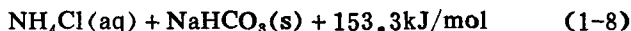
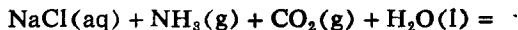
1. 煅烧石灰石制取CO₂及灰乳：



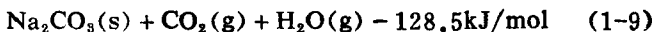
2. 吸氨及碳化反应：



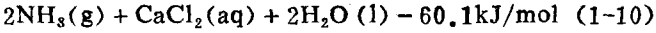
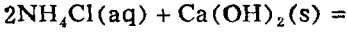
或用总反应表示如下：



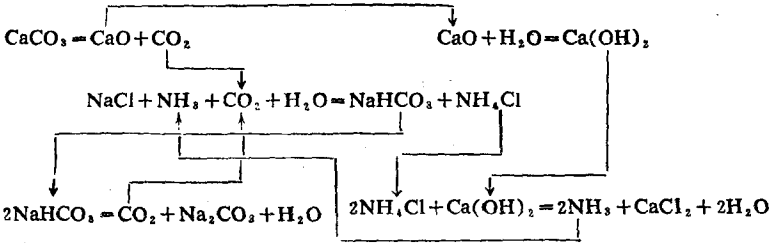
3. 重碱 (NaHCO₃) 的煅烧：



4. 氨的回收:



由以上物料间的反应, 可得出如下反应之间的关系:



二、氨碱法生产程序

氨碱法生产纯碱示意流程见图1-1。

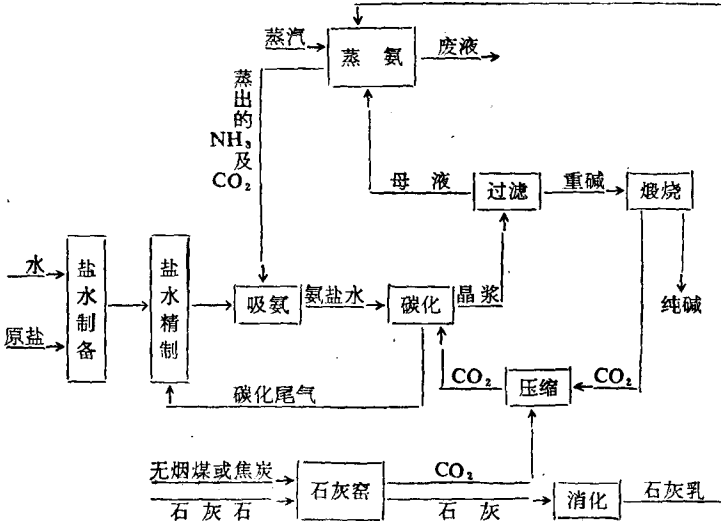


图 1-1 氨碱法示意流程

氨碱法的生产程序大致可分以下步骤: