

# 制碱技术资料汇编

## 第二辑

氨碱法制纯碱  
反苛化法制烧碱

化学工业出版社图书编辑部 编

化学工业出版社

# 制碱技术資料汇编

第二輯

氨碱法制純碱及苛化法制燒碱

化学工业出版社圖書編輯部 編

化学工业出版社



根据讀者要求和当前碱厂的生产需要，我們与化工部生产司、技术司以及化工設計院等单位共同研究从一九五四年以来内部发行的刊物“化工技术”、“化工技术通訊”和公开发行的刊物“化学工业”中遴选了一部分有关氨碱法制純碱及苛化法制烧碱的生产技术资料，汇编成此书，以供大家在工作中参考使用。

这部分资料虽曾于上述刊物中发表过，但限于过去发行范围甚小，对广大讀者仍有现实意义和参考价值。且在将零散资料整理汇编后，更便于大家在工作中随时查考使用。

在这一輯所收集的資料中，大都发表时间較早，目前各厂的实际情况，可能已有新的发展，因此我們在每篇文章后面都注明原载刊物名称和发表年度、期数，以供讀者查考。由于发表时日較久，原先资料可能与当前各厂生产实际不尽相适用，希讀者吸取其中經驗时要注意資料的时间性，适当加以采纳。

## 制碱技术资料汇编

### 第二輯

#### 氨碱法制純碱及苛化法制烧碱

化学工业出版社图书編輯部 編

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1960年2月第1版

印张：10 $\frac{6}{32}$  插頁：4 1960年2月第1版第1次印刷

字数：213千字 印数：1—3500

定价：(9) 1.37元 书号：15063·0604

# 目 录

|                         |                                 |
|-------------------------|---------------------------------|
| 純碱工业的进展.....            | 刘嘉树 ( 5 )                       |
| 关于氨碱厂精制盐水方法的討論.....     | 王楚、廖伯达 ( 45 )                   |
| 利用“二次鈣泥”加速一次盐卤的沉淀和减少    |                                 |
| 除鈣塔的結疤.....             | 刘福远 ( 60 )                      |
| 氯化鈉在氨水中的溶度.....         | Э. С. 涅諾 ( 64 )                 |
| 碱厂排出物的利用.....           | П. Д. 特列布科夫、П. Е. 烏司特拉什金 ( 67 ) |
| 碱厂磁圈去垢試驗.....           | 化工綜合研究所防腐蝕組衬里小組 ( 70 )          |
| 石灰車間废砂回收試驗.....         | 刘国祥 ( 73 )                      |
| 以白煤代替焦炭煅烧石灰的初步試驗.....   | 魏云昌 ( 78 )                      |
| 以白煤代替焦炭煅烧石灰生产能力的提高..... | 魏云昌 ( 87 )                      |
| 碳化塔循环結晶初步試驗.....        | 大連碱厂 ( 90 )                     |
| 氨水对于二氧化碳的吸收动程           |                                 |
| .....                   | T. A. 薩魯哈訖、A. И. 別露波里斯基 ( 94 )  |
| 碳酸化塔循环結晶扩大試驗的探討.....    | 段志騷、蔣坤良 ( 103 )                 |
| 重碱水分的車間分析与計算.....       | 刘福远 ( 144 )                     |
| 重碱湿分解.....              | 蔣坤良、方天鉞、尹永堂 ( 152 )             |
| 沉淀碳酸鈣与胶膜碳酸鈣.....        | 段志騷 ( 161 )                     |
| 多层洗泥桶試驗研究報告.....        | 魏云昌 ( 165 )                     |
| 氨碱厂设备中当气液固三相并存时在一定压力和   |                                 |
| 溫度下气体的取样方法.....         | 魏云昌、谷毓藻 ( 172 )                 |
| 石灰及石灰乳中有效氧化鈣的簡捷測定法..... | 郭如新 ( 178 )                     |
| 氨碱法及苛化法制碱设备的防腐蝕經驗.....  | 魏云昌 ( 180 )                     |
| 利用双翻斗自动計量固体純碱.....      | 永利久大沽厂仪表組 ( 188 )               |
| 制碱工业自动化的方法及全苏制碱研究所进行的碱厂 |                                 |
| 自动化工作.....              | В. И. 馬克修达 ( 190 )              |
| 杂水化灰試驗的簡略介紹.....        | 郭保国 ( 215 )                     |
| 鍋底烧碱的回收試驗.....          | 段志騷 ( 218 )                     |
| 关于苛化泥沉降問題的商榷.....       | 郭保国 ( 225 )                     |

|                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| 提高固体烧碱质量的一些經驗.....         | 郭保国 (242)           |
| 低温加液体硝酸鈉的試驗和推行.....        | 段志駁 (252)           |
| 鋼底碱回收試車的測定.....            | 段志駁 (257)           |
| 烧碱中鉄、鋁、錳等氧化物总量快速測定         |                     |
| 方法研究总结.....                | 化工綜合研究所 (261)       |
| 烧碱中鉄、鋁、錳等氧化物总含量的快速測定法..... | (270)               |
| 关于双段苛化法中提高苛化率、苛化液浓度及加速苛化液  |                     |
| 沉降的試驗研究.....               | 魏云昌 (280)           |
| 关于改进烧碱质量的几个問題.....         | 刘福远 (293)           |
| 用漂分法回收苛化廢泥中的輕質碳酸鈣.....     | 魏云昌 (305)           |
| 加硝对于固碱鋼腐蝕的影响.....          | 刘福远、宮凤珍 (310)       |
| 烧碱蒸发罐热交換器阴极保护的研究           |                     |
| .....                      | 大連化工設計研究分院腐蝕組 (312) |

# 純碱工业的进展

基本化学設計院 劉嘉樹

## I. 純碱工业的历史

法人路布兰氏于1791年取得制碱专利后，曾建厂于巴黎近郊。路布兰法的缺点是以芒硝为原料，欧洲缺乏芒硝，須用硫酸处理食盐制成。英国和德国曾用該法大量生产純碱，其石灰石、芒硝、煤的比例为100:100:35.5。

1861年比利时人苏尔維氏始創氨碱法，1863年开始建厂，1865年开工，至1872年日产量即达10吨，1827年在法国頓巴利地方建設一个厂，1874年英国卜內門公司設立一个厂，1884年美国西拉屯斯的一个碱厂开工。至此路布兰法逐渐被索尔維法所排挤，到1923年路布兰法在欧洲全部停止生产。

我国永利沽厂建于1924年，大連碱厂建于1935年。解放后两厂相繼扩建，目前产量已超过解放前四倍。

## II. 索尔維制碱法的发展

### 1. 索尔維法主要設備的演变

(1) 碳化塔 1877年专利的碳化塔，直径很小，共22圈，鑄鉄制，下部无冷却箱。1800年 Cogwell 氏开始用冷却箱，直径1.3公尺，共21圈，有7个冷却箱。其后碳化塔直径逐渐扩大，由1.8公尺到2.0公尺、2.3公尺、2.5公尺等，目前新厂多采用2.68公尺(8呎8吋)的直径，高25~26公尺，有冷却箱9~12个，笠帽35~36个，冷却面积800~1000平方公尺，生产能力140~185吨。日本曾使用过直径3公尺的碳化塔，效果不良，未见推广。

直径2.68公尺的碳化塔，塔圈高0.42公尺，冷却箱每圈高0.91公尺至0.95公尺(亦有用1.25公尺的)，笠帽上盖有錐形小孔576个，錐形孔上端直径12毫米，下端25毫米，笠帽底板四周有小孔72个，



底板中心大孔直径 0.31 公尺，四周有 8 个大椭圆孔，每个面积 0.0519 平方公尺，9 个大孔总面积相当于塔圈断面积的 8.3%。笠帽上盖锥形小孔的作用，实际上是减慢  $\text{CO}_2$  吸收速度。苏、日、德等国均曾用过，我国亦曾试用，但未大量推广。

冷却箱所用冷却管，在德、苏均用含镍铸铁，因组织均匀，较普通铸铁管使用寿命延长一倍（可用 8 年）。其成分如下，Ni——0.5%；Mn——0.4%；S——0.07%；C——3.3%，苏联近来改用离心法铸造的耐碱天然合金生铁管及  $\text{HT}$  不锈钢冷却管。

为了提高冷却效率，各冷却箱间水管连接方法（在使用地面水的碱厂），冬季和夏季不同，冬季因水温较低，冷却水串联流过 10 个冷却箱；夏季因进水温度较高，冷却水则分为二路，并行流经单数及双数冷却箱。

在正常情况下，碳化塔内在五分之四高度处，即开始生出  $\text{NaHCO}_3$  结晶。液体温度由  $38^\circ\text{C}$  升至  $55\sim 58^\circ\text{C}$ 。至冷却箱上部已有 40% 结晶分离，温度升至  $65\sim 68^\circ\text{C}$ ，进入冷却箱上部的冷却水与塔液间温差达  $25^\circ$  至  $32^\circ\text{C}$  塔液温度急速下降，操作情况稍一变动，该处过饱和度即超出不稳定状态（过饱和度在正常操作情况下约为 1~1.5 滴度，不正常情况时高达 6~8 滴度）；不仅生成细小结晶，并且易在塔壁及冷却管表面结成疤垢，以致堵塞。同时因中部温度过高，一部分  $\text{NH}_3$  及  $\text{CO}_2$  发生脱吸现象，至塔顶又被新氨盐水所吸收，增加了塔顶负荷。为了得到较大的  $\text{NaHCO}_3$  结晶，避免塔中部脱吸现象及避免过高的过饱和度，并符合结晶原理，可仿照 Rheinberg 型碳化塔（德国 Deutsche Solvay Werke），在塔中部亦装置一部分冷却箱，例如塔底安装 5~6 个冷却箱，再上面每隔一两个小圈安装一个冷却箱，最上面的冷却箱位置约相当于塔高度的四分之三或五分之三。冷却箱总数为 10~12 个，中部及上部冷却箱冷却面积减少，管距加大，使冷却缓慢，并不易堵塞。如此则塔内上下温度曲线及反应情况比较均匀。同时因近年来，碳化塔下段进气  $\text{SO}_2$  浓度已提高至 88~92%，吸收速度已非决定条件，当温度及反应情况比较均匀时，则碳化塔强度可以继续提高。液体在塔内停留时间可由 2 小时降低至 70~80 分钟。

(2) **碳化出气洗涤塔** 为了增加  $\text{NaHCO}_3$  结晶，并提高碳化变化率，尽量将结晶生成段移至碳化塔中上部，碳化塔出气中  $\text{CO}_2$  含量由原来的 5~6% 增加至 8~10%。为了提高  $\text{CO}_2$  吸收率，并减少压缩机动力消耗，德国碱厂首先增加了第一碳化洗涤塔，氨盐水经过清洗塔后，自流入第一碳化洗涤塔，以吸收碳化出气中的  $\text{CO}_2$ 。该塔为生铁空塔，内衬混凝土层厚 50 毫米，直径 2.8 公尺，高 17.5 公尺，最上部为散水板，中部焦炭或木格，填料层高 13 公尺，底部高 3 公尺，为储集碳化氨盐水桶。碳化塔出气流经该塔后，其中  $\text{CO}_2$  含量自 10% 降至 3%，再入回收塔。

(3) **滤过机** 最早是采用假底真空滤过器，1800 年开始使用回轉真空滤过机，到 1900 年才添加連續吹风设备。粗碳酸氢钠中的水分因而逐渐降低。其后又有人采用压滚，压滚数目由 1~2 个增加至 5~6 个。水分由 20% 降低至 12%。普通真空滤过机轉鼓直径 1.8 公尺，滤面宽 1 公尺，滤面約 5 平方公尺，每平方公尺滤过面积每小时滤过粗碳酸氢钠相当于純碱 1~1.2 吨，每日生产純碱 120~150 吨。大型真空回轉滤过机有滤过面 10、15、20 平方公尺，能力为 250~550 吨。为了进一步减低粗重碱中的水分，自 1930 年德国碱厂开始采用自动远心分离机，直径 2.5 公尺，每日产量 180 吨，水分可以降低至 8%。日本碱厂亦相繼采用，虽节省了真空机及吹风机等，但电力消耗則相差不大。

(4) **煨燒爐** 煨燒往往容易限制碱厂的发展，早期使用炒鍋，直径 3 公尺，内有搅拌器，間断操作  $\text{CO}_2$  的浓度很低 (45~50%)，以致碳化率不高，盐的消耗量大。1877 年索尔維厂开始采用回轉爐，連續操作，用直接火加热，后曾改用多层机械煨燒爐。

早在 1870 年路布兰法碱厂即已使用提連爐，但因专利关系，索尔維碱厂直到 1882 年才开始采用这种设备。炉气中  $\text{CO}_2$  含量已能达到 70~80%，每炉日产量为 15~20 吨。1890 年索尔維碱厂开始使用間接加热回轉式煨燒爐，中部传动，并使用返碱，直径 1.5 公尺，长 18 公尺，日产量 40~45 吨。其后直径由 1.5 公尺逐渐增至 3 公尺，长度 25 公尺，用烟煤、粉煤、发生炉气、天然气及重油为燃料。1936 年美国南部一个碱厂采用蒸汽煨燒爐用 22~28 公斤压力蒸



汽在管内加热，每吨純碱用蒸汽1.3~1.5吨，煅烧能力較外部加热时的能力增大一倍至二倍。西德为印度設計的一个新碱厂，即使用蒸汽煅烧炉，近来苏联已試驗过，我国正在試用中。

至于投入重碱方式，德国首先使用无返碱煅烧炉，取消返碱系統，英、美及苏联碱厂亦相繼使用。

(5) 蒸餾塔 蒸餾最初系利用4个桶串联，蒸汽及氨消耗較大。1877年开始使用和目前大同小异的蒸餾塔，上部为預热段，下部为石灰段，頂上有冷却器以預热母液。1883年預热段改用泡罩形，与现代蒸餾塔相似。其后又改用填充塔，用焦炭、瓷环或木格作填料。1900年出现机械蒸餾塔，在石灰段内有搅拌器及刮刀。石灰段的使用寿命由2个月延长至8个月，但泡罩层数則由11段增至15段。因机械蒸餾塔較同样直径的蒸餾塔能力小一半，故采用的碱厂較少。德、英及印度均有此設備。

为了减少石灰及蒸汽消耗，近年来碱厂多将各种含氨淡液与母液分开：另設淡液塔单独蒸餾。淡液塔多使用填充塔，以减少阻力。近来亦有用泡沫塔及向流塔者，所用蒸汽多为大蒸餾塔废液分离出的低压蒸汽，每吨碱废液中可分离出低压蒸汽250~270公斤。

各国在蒸餾操作上，除英国外，多采用减压低温操作，預热塔底温度仅90°C左右，以致能力較低。英国則采用压力操作，塔頂維持相当的壓力，預热塔底温度在100°C左右。近来苏联亦改用在压力下操作。

我国永利沽厂多年来均系在压力下操作，进吸收塔維持压力50~70毫米汞柱，預热塔底温度在100~102°C左右，能力較减压操作高三分之一。

各国蒸餾吸收塔多系单組連接。蒸餾塔每隔2~3个月清理一次，吸收塔亦随之停用。我国永利沽厂及大連碱厂的蒸餾塔出气及吸收冷凝塔进出气。均装設总管，将多組塔串連，以便任意开用，停修时互不影响。

(6) 吸收塔 最初用小型塔，气相及液相同时冷却。其后因单位产量增大，热負荷加多，故取消气相冷却，只冷却液相，以提高传热系数。以前因粗盐水未經过預先精制，故吸收系統易被疤垢

堵塞，碳化出气洗滌塔使用一个月即須清理，吸收塔使用三个月亦須輪換。故將碳化气洗滌塔，吸收淨氨塔以及吸收塔分別安裝，以便輪換清理。自改用精制盐水后，吸收系統已可連續工作一年。故近代化的碱厂多采用綜合吸收塔，即將儲桶，第一及二吸收塔，吸收淨氨塔和碳化气洗滌塔等安裝成一個高塔，以節省建築面積，并減少厂房負荷。盐水在吸收过程中，分段引出冷却。綜合吸收塔高42~50公尺，与蒸餾塔并列。

吸收塔塔板早期用一个大泡罩，外部溢流，近来大型吸收塔(直径2.8公尺)多采用数个小泡罩的設計，用外溢流或內溢流，亦有用填充塔者(如美国麻济森公司加里湖碱厂)。不过填充塔控制比較困难，能力較小，使用者不多。大型吸收塔能力为550~800吨。

(7) 压縮机 从煅燒炉出来的  $\text{CO}_2$  气体比較純淨，但石灰窑气含尘量較大，最初用湿式压縮机，每分鐘30~60轉。自采用电除尘器后，才改用干式压縮机，容积效率由50%提高到80%。1935年采用多段透平式压縮机其优点是能力大，效率高，占地小，維護費低，二次大战后各国新碱厂多已采用。

(8) 石灰窑 石灰窑的历史虽久，但因各种工业的要求不同，形式互有出入。碱厂对  $\text{CO}_2$  浓度要求較高，所以石灰窑的机械程度亦較高。灰窑直径由2公尺逐漸增大至6.2公尺，高度由15公尺增加至25公尺。上石及出灰已全部机械化。在国外，石灰石在窑內停留24小时，强度較低，窑底透风压力仅150~180毫米水柱。

我国灰窑操作强度較国外高一倍，故窑底风压达450毫米水柱。每平方公尺窑內断面面积每日可装石灰石38吨。

混料豎式石灰窑，多用焦炭或白煤为燃料，石灰石与焦炭粒度大小比例，一般主張一块石灰石混入一块焦炭，則燃燒情况良好，近来苏联文献主張石块与焦块大小比例为1:1最好。这是在直径380毫米，高3公尺的小型試驗窑中得到的結果，該块状比例似不适用于大型豎窑。

近来灰窑多加厚保温层，以减少幅射热損失，节省燃料并提高  $\text{CO}_2$  浓度，石焦最低比值可达6.6%。

## 2. 索尔維法碱厂生产能力的演变

目前，索尔維法碱厂每組設備的生产能力有下列几种：

A型..... 50~100吨/日； D型.....200~250吨/日；  
B型.....100~200吨/日； E型.....250~350吨/日；  
C型.....150~250吨/日； F型.....350~550吨/日。

第一次大战时，碱厂設備能力仅有A、B、C、D、E五种型式。苏联的頓涅茨碱厂即属E型。F型出现較晚(1934~1935年)波兰新建杨科夫碱厂即属F型，其第一期日产能力为860吨，第二期为1300吨。苏联及美国新厂，也都采用F型。A、B型目前已不再采用。茲将各种类型的設備规格列于表1。

各种类型的設備的规格 表1

| 設 备       | A,B 型    | C 型     | E 型     | F 型      | 附 注           |
|-----------|----------|---------|---------|----------|---------------|
| 蒸馏塔直径(公尺) | 2.44~2.6 | 2.75    | 2.8     | 3.06     | 系石灰段高度        |
| 高(公尺)     | 13       | 13      | 13.4    | 16~20    |               |
| 吸收塔直径(公尺) | 2~2.3    | 2.4~2.6 | 2.5~2.8 | 2.8      | 近来采用綜合吸收塔高度不同 |
| 高(公尺)     | 6.0      | 6.0     | 6.6     | 7.8      |               |
| 碳化塔直径(公尺) | 1.8      | 2.0     | 2.3     | 2.68     |               |
| 高(公尺)     | 18~21    | 21      | 21~23   | 25~26    |               |
| 煅烧炉直径(公尺) | 1.5~1.8  | 1.8~2.2 | 2.2~2.5 | 2.5~2.65 |               |
| 长(公尺)     | 18       | 18~21   | 25      | 25~28    |               |

各国几个生产能力較大的碱厂，近年来生产规模如下：

|                |               |
|----------------|---------------|
| 法国頓巴利          | 1200~1800公吨/日 |
| 英国維明頓厂(帝国化学公司) | 1500公吨/日      |
| 德国布伦堡          | 1100公吨/日      |
| 波兰楊科夫          | 1300公吨/日      |
| 美国索尔維公司        |               |
| 西拉屯斯厂(紐約)      | 2460公吨/日      |
| 底托律厂(密西根)      | 2420公吨/日      |
| 巴塘魯智(露西亚納)     | 1950公吨/日      |
| 金鋼石碱公司         |               |
| 茲斯維尔厂(欧海欧)     | 1900公吨/日      |



哥倫比亞南方化學公司

巴布塘廠(歐海歐)

1500公噸/日

溫道提化學公司

南廠(密西根)

1300公噸/日

意大利索爾維公司露西安諾廠

1200公噸/日

### 3. 消耗定額

$\text{NH}_3$ 的消耗定額1901年每噸鹼為6.5公斤，1930年降至3.2公斤，1938年降至2~2.9公斤，1940年後降至1.5公斤。

$\text{NaCl}$ 的轉化率在1910年為69~72%，1940年後因改用二段進氣，下段氣中 $\text{CO}_2$ 濃度由65%提高至85~92%，故變化率由73%提高至75~76%。

石灰石的消耗定額在1938年以後為1100~1300公斤。

鹼廠人工隨着設備能力加大及機械化自動化程度的提高，人員逐漸下降。1938年每噸純鹼工時定額已降低至1~1.2人日，1945年降至0.5~0.6人日，直接生產工人在1945年每噸純鹼為1~1.5工時，比較差的廠則為2.32工時。

## III. 索爾維制鹼法的變形

索爾維法有兩個主要缺點：

1) 鹽的利用率低 食鹽的轉化率在理論上雖然可以達到81%，但實際只有70~72%，僅鈉離子成為產品成分， $\text{NaCl}$ 的總利用率不到三分之一(28%)，其餘則全部廢棄。

2) 廢液的排出問題 每生產一噸純鹼，約有10立方公尺廢液排出，如果工廠靠近海洋、湖泊，則問題不大，否則廠址附近非堆成白海不可。其中廢渣經過洗去氯根，摻和爐灰及泥土，雖可以製成中級或低級水泥，但溶液仍無法處置。

由於有這些缺點，所以很多人進行了研究改進。這樣，就產生了循環制鹼法，用食鹽或芒硝為原料。茲分述如下：

### 1. 用食鹽為原料的循環制鹼法

該法自十九世紀末葉即有人創議，但於1930年以後才見諸實

现。該法在各国的发展情况如下：

(1) 德人施来氏 (1885 年) 提議, 在重碱滤过母液中通入  $\text{NH}_3$  及  $\text{CO}_2$ , 并加入  $\text{NaCl}$ , 冷冻至  $2\sim5^\circ\text{C}$ , 然后分离出  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。母液内含  $\text{NaCl}$  25.5% 及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4%, 再送入碳化塔通  $\text{CO}_2$  使  $\text{NaHCO}_3$  沉淀, 重碱滤过母液則反复利用。将固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于热水中, 加石灰乳蒸馏, 这样, 可使废液的体积减少一半, 盐的利用率大大提高。

德国在第二次世界大战前 (1930~1938 年), 在 Oppau, Köln-Kalk 及 Chorzow (现属波兰) 有三个厂采用冷冻法联合制造純碱及氯化銨, 生产规模为 80、50 及 25 吨。Oppau 及 Köln-Kalk 二厂采用高温操作, 碳化温度为  $40^\circ\text{C}$ 。重碱用离心机过滤后, 加水調成碱浆, 送重碱分解塔內, 通蒸汽分解成为含 70%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及 30%  $\text{NaHCO}_3$  的碱液, 即用硝酸尾气的回收, 以制成  $\text{NaNO}_3$ 。滤过重碱母液通入  $\text{NH}_3$ , 使  $\text{NaHCO}_3$  及  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  全部变为碳酸盐, 在冷却桶內冷却后加入固体  $\text{NaCl}$ , 再冷却至  $20\sim23^\circ\text{C}$ , 以分离出  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 经过稠厚器再用离心机 (橡胶衬里) 分离。氯化銨在鋁制回轉圓桶內用热风干燥, 氯化銨母液經二次吸收  $\text{NH}_3$ , 再送入碳化器內通  $\text{CO}_2$  制碱。該法流程见图 1。

Chorzow 厂采用低温操作, 碳化器温度是  $30^\circ\text{C}$ 。碳化器放料入稠厚器 (有保温装置以免  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶出来), 再經過离心机。重碱或先用热风干燥, 再加入提炼炉煅烧成純碱; 或調成重碱浆入重碱分解塔用蒸汽分解成純碱液, 供硝酸尾气吸收用。重碱母液流入儲桶, 其成分如下:

|                                       |                                |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{NaCl}$ —— 64.31 克/升,           | 游离 $\text{NH}_3$ —— 18.70 克/升, |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ —— 235.40 克/升, | $\text{CO}_2$ —— 44.0 克/升。     |

重碱母液送入吸氮及二次碳化系統, 再次吸收  $\text{NH}_3$  及  $\text{CO}_2$ , 然后冷却至  $30\sim32^\circ\text{C}$ 。其成分如下:

|                                |                             |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 游离 $\text{NH}_3$ —— 75~85 克/升, | $\text{CO}_2$ —— 80~90 克/升。 |
|--------------------------------|-----------------------------|

氯化重碱母液送入調盐桶 (附搅拌器), 加入精盐全量的 80~85%, 內有蛇管用卤水冷却至  $-5^\circ\text{C}$  至  $3^\circ\text{C}$ , 使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶, 流入稠厚器, 再用离心机分离。粗  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用热水溶解, 再行冷却結晶,





粗  $\text{NH}_4\text{Cl}$  成分如下：

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ——96%；

$\text{NaCl}$ ——3~4%；

不溶物——1~2%

上述三厂是根据 Solvay Werke 和 BASF 公司的研究和专利流程建立的。

(2) 苏联自1930年起对循环制碱法作了許多研究工作。首先在頓涅茨碱厂試用“盐塔”法，即将氨盐水送入一个1.3公尺的小型碳化塔，并加入固体食盐，通  $\text{CO}_2$  使  $\text{NaHCO}_3$  分离。滤过后，母液中含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  72~75滴度，送入結晶器內冷冻到  $-3^\circ\text{C}$  至  $-7^\circ\text{C}$ ，使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶，經假底真空器滤过后，再用离心机脫水，母液送往蒸餾。該法近来已不再用。改用重碱母液通  $\text{NH}_3$  加盐冷冻到  $2^\circ\text{C}$  至  $3^\circ\text{C}$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶用离心机脫水，并用  $\text{HCl}$  水洗滌，滤液送往蒸餾， $\text{NH}_4\text{Cl}$  在气流管中用热风干燥。

在施来伯法的基础上，苏联研究了循环制碱法。并設有小型試驗厂，其流程数据见图2。

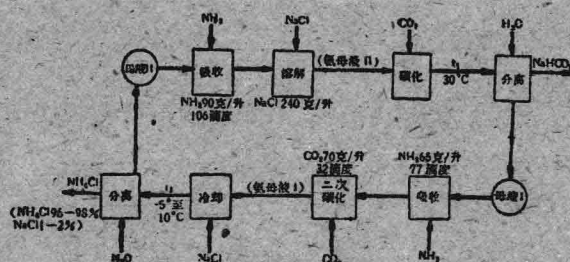


图2 苏联联合制碱流程

該法如用鉀石盐来代替食盐，則  $\text{KCl}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  同时分离，而生成氮鉀肥料。所用的鉀石盐成分如下：

$\text{NaCl}$ ——73%；

$\text{KCl}$ ——23%；

$\text{MgO}$ ——0.04%；

$\text{CaO}$ ——0.4%；

$\text{CaSO}_4$ ——1%；

不溶物——1.5%。

得出的粗氮鉀肥料成分如下：

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ——60~70%；

$\text{KCl}$ ——20%；

$\text{NaCl}$ ——2~3%；

$\text{H}_2\text{O}$ ——10%。

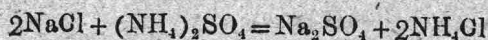
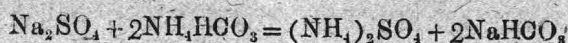
Г.И. 米古林氏建議改变上述流程，即往重碱过滤母液中重新通入 $\text{NH}_3$ 至60滴度，并加入固体食盐，送入碳化塔进行热碳化，再生成部分 $\text{NaHCO}_3$ 结晶，母液中 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 亦增至90~93滴度，将 $\text{NaHCO}_3$ 及一部分固体 $\text{NaCl}$ 分出后，母液的成分如下：

- 全碱度 ——22滴度，
- 全 $\text{NH}_3$ ——112~115滴度，
- 结合 $\text{NH}_3$ ——90~93滴度，
- $\text{Cl}^-$ ——117~118滴度，
- $\text{CO}_3^{2-}$ ——33滴度。

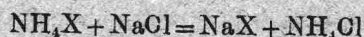
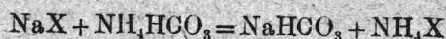
将母液加热至 $60^\circ\text{C}$ ，再通以 $\text{NH}_3$ ，将 $\text{NaHCO}_3$ 及 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 全部变为碳酸盐，然后加入 $\text{NaCl}$ ，将过量 $\text{NaCl}$ 滤过，将母液冷却至 $25^\circ\text{C}$ 或 $0^\circ\text{C}$ ，使 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 结晶分离。在 $25^\circ\text{C}$ 时可分离35~38滴度的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，冷至 $0^\circ\text{C}$ 时可分离50~52滴度的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。该法操作较复杂，并放出多量的 $\text{NH}_3$ 气，使工作环境恶劣，且 $\text{NH}_3$ 的损失较多。

Г.И. 米古林氏曾用相律图表示循环制碱法在循环过程中组分的关系，说明 $\text{NaHCO}_3$ 及 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 均不易出纯净产品。

(3) 德国Glund教授及 Löpmann 博士在1924年于 Dorstfeld 煤炭研究所试验用固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 及 $\text{NaCl}$ 反复加于母液中，借中间盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 或 $\text{NaCNS}$ 等)之助，可循环制造 $\text{NaHCO}_3$ 及 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。其反应如下：



或



式中：X为 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 或 $\text{CNS}$ 等中间阴离子。

该法流程如下：在2.6吨水中于 $30^\circ\text{C}$ 时加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 400公斤，及食盐1000公斤，滤过不溶物质，得到母液约3.0立方米，含有17.6% $\text{Cl}^-$ 及3.2% $\text{NH}_3$ 。温度升至 $40^\circ\text{C}$ 时，分批加入 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 600公斤。不停搅拌3小时。用真空滤过机分离重碱，用水洗涤三次，得出重碱380公斤(含水分170公斤)。滤过母液(简称母液I)含全碱度(折算为 $\text{NaHCO}_3$ )5.8%， $\text{NH}_3$ 6.2%， $\text{Cl}^-$ 16.6%。然后加 $\text{NaCl}$ 200公斤，冷却至 $28^\circ\text{C}$ 。这时因 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 尚未达到饱和状况，无结晶分出。母液升温至 $40^\circ\text{C}$ ，分批加入 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 440公斤，滤过得

$\text{NaHCO}_3$  340公斤。此次母液 I 含全碱度 9.1%  $\text{NaHCO}_3$ ，9.3%  $\text{NH}_3$ ，20.6%  $\text{Cl}^-$ ，容积約3.5立方米。母液 I 中加入粉碎的  $\text{NaCl}$  (通过20网目) 250公斤，降温至  $28^\circ\text{C}$ ，得到  $\text{NH}_4\text{Cl}$  190公斤，用离心机脱水。母液 I 升温至  $40^\circ\text{C}$ ，将  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  440公斤分批加入，得出  $\text{NaHCO}_3$  結晶346公斤。此次母液 I 中含有全碱度  $\text{NaHCO}_3$  13.1%， $\text{NH}_3$  10%， $\text{Cl}^-$  21%，再加入粉碎  $\text{NaCl}$  275公斤，降温至  $28^\circ\text{C}$ ，得出  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  結晶238公斤。至此母液成分稳定，即可循环操作。为了保持母液中含有定量的中間盐(6%  $\text{NaNO}_3$  或其它二种盐类)，可按时于母液 I 中加入少量中間盐。为了得到較純的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，于加盐前，母液 I 中可通入一部分  $\text{NH}_3$ ，将  $\text{HCO}_3^-$  变为  $\text{CO}_3^{2-}$ ，同时加盐量减少半，其余五分之一的  $\text{NaCl}$  (約为50公斤) 与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  一同加入母液 I 內，并通入少量  $\text{CO}_2$  气以分离  $\text{NaHCO}_3$  結晶。

为了制备固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，在吸收器內吸收  $\text{NH}_3$ ，制成20%氨水，然后在碳化器內于  $15\sim 25^\circ\text{C}$  通入  $\text{CO}_2$  进行碳化。用离心机分离  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。母液再入吸收器內吸收  $\text{NH}_3$  循环使用。

該法  $\text{NH}_4\text{Cl}$  結晶温度与  $\text{NaHCO}_3$  分离温度相差須在  $10^\circ\text{C}$  以上，如果  $\text{NaHCO}_3$  在  $35\sim 40^\circ\text{C}$  間結晶，則  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可在  $0\sim 25^\circ\text{C}$  之間加盐結晶。温差愈大，則单位容积母液的产量愈高。該法的缺点是，制备固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  及使用中間盐，不仅操作复杂， $\text{NH}_3$  損失較多，且所得  $\text{NaHCO}_3$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  純度較低。

該法于1924年在 Zeche Hollond (Watten Scheid) 建立了一个半吨中間厂。于1929年取得专利，1930年在 Dorstfeld 煤炭研究所建立了一个小型厂，每日产量  $8\sim 10$  吨。1934年为捷克 Semtin 設計一个20吨厂，并有一个日产合成氨6吨的車間，属于索尔維公司。煤炭研究所于1935年将該专利售与 Zahn 公司，故亦称 Zahn 法。1935年 Zahn 公司为朝鮮兴南化学厂設計一个日产50吨工厂，于1938年建成，1938年秋季开工，实际产量每年約2万吨，但产品质量較差。

战后 Zahn 公司吸收其它循环制碱法的优点加以改进，为比利时設計了一个日产25吨的碱厂，1956年为印度 Sahu, Jahn 公司設計了一个日产120吨的工厂，其新流程如下：重碱母液(1)送入吸氨器，吸收  $\text{NH}_3$  至70~75滴度，送入加盐器，升温至  $35\sim 37^\circ\text{C}$ 。