

# 无机盐工艺学

下 册

〔苏联〕 M. E. 波任等著

中国工业出版社

# 无机盐工艺学

## 下 册

〔苏联〕 M.E.波任

Л.З.阿尔先叶娃 Ю.Я.卡岡諾維奇  
Г.С.克列班諾夫 В.А.克列符克  
Б.А.科佩列夫 А.А.索克洛夫斯基

成都工学院无机物工学教研室等譯校

中 国 工 业 出 版 社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社出版的“无机盐工艺学”  
(Технология минеральных солей) 1961年增訂第二版譯出。本书是一本无机盐工艺学方面的专著。中譯本略有刪节。

本书下册包括原书21~39章，书中叙述了重要无机肥料（硫酸銨、硝酸銨、尿素、各种磷肥、各种混合肥料和复合肥料等）、砷酸盐、含氯酸盐、含磷工业产品、氟及其化合物、矿石高温氯化产物、锰化物、氟化合物等的原料来源、产品性质、用途、生产的物化原理、工艺流程和设备。

本书可供高等院校无机物专业师生和从事无机肥料和无机盐生产、科研和設計单位的工作人员参考。

М. Е. Позин

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ  
(УДОБРЕНИЙ, ПЕСТИЦИДОВ, ПРОМЫШЛЕННЫХ  
СОЛЕЙ, ОКИСЛОВ И КИСЛОТ)

2-е издание переработанное и дополненное  
при участии:

Л. З. Арсеньевой, Ю. Я. Каганович, Г. С. Клебанов  
В. А. Клевке, Б. А. Конькова, А. А. Соколовского

Госхимиздат Ленинград 1961

\* \* \*

## 无机盐工艺学

下册

成都工学院无机物工学教研室等譯校

\*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里7区8号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所發行·各地新华书店經售

\*

开本 787×1092 1/16 · 印张 27 1/4 · 字数 544,000

1965年12月北京第一版 · 1965年12月北京第一次印刷

印数 0001—1,610 · 定价 (科五) 3.10 元

\*

统一书号: 15165·4124 (化工·412)

## 下册 目录

第二十一章 氯化钙	1
物理化学性质	1
用途	3
原料	4
自纯碱生产的蒸馏废液制取熔融氯化钙	4
自氯酸钾生产中的母液制取氯化钙	5
羟基氯化钙的制取和由羟基氯化钙制取氯化钙	5
用盐酸和石灰石制取氯化钙	6
参考文献	8
第二十二章 钴的化合物	9
物理化学性质	9
用途	12
原料	14
贫锰矿的化学加工	15
人造二氧化锰	18
电化学法制取二氧化锰	18
活性软锰矿( $\Gamma\text{АП}$ )的制造	20
从贫锰矿制取活性二氧化锰	20
热法制取活性二氧化锰	22
硫酸锰	22
高锰酸钾	24
马日夫盐	27
参考文献	29
第二十三章 天然磷酸盐、磷块岩粉及其用途	31
磷矿	31
矿物组成	31
磷矿的类别与产地	32
磷矿的用途	35
物理化学性质	38
磷块岩粉	40
参考文献	42

第二十四章 普通过磷酸鈣.....	44
普通过磷酸鈣的成份与性质 .....	44
用途.....	45
生产方法.....	46
生产的物理化学原理.....	47
过程的化学原理 .....	47
硫酸鈣水合結晶的相轉变 .....	49
硫酸定額 .....	49
硫酸鈣薄膜的形成和硫酸的起始浓度 .....	50
溫度的影响.....	52
反应物料的混合 .....	52
磷矿的粉碎度.....	52
第一阶段反应結束时的分解率.....	53
CaO—P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —H <sub>2</sub> O体系相图 .....	54
磷酸分解磷灰石的速度 .....	56
过磷酸鈣的熟化 .....	57
卡拉-塔烏磷块岩分解过程的特点 .....	59
固体中和剂的应用 .....	61
过磷酸鈣的氨化 .....	62
科学的研究及实验工作.....	63
过磷酸鈣生产的工艺流程.....	65
間歇法生产过磷酸鈣 .....	65
半連續法生产过磷酸鈣 .....	66
連續法生产过磷酸鈣 .....	66
粒状过磷酸鈣的制取.....	67
含氟气体的逸出.....	70
过磷酸鈣生产的物料平衡.....	70
主要设备及其运转条件.....	71
设备材料及其防腐蝕 .....	74
技术经济指标.....	75
参考文献 .....	76
第二十五章 硫酸法制造磷酸.....	82
物理化学性质 .....	82
用途 .....	83
硫酸法制造磷酸的不同方案 .....	84
生产的物理化学原理 .....	84
过程的化学原理 .....	84

磷矿分解过程的动力学 .....	85
硫酸钙的结晶 .....	87
科学的研究与试验工作 .....	90
工艺流程和生产操作 .....	91
萃取磷酸的浓缩 .....	95
生产废料及副产品 .....	97
生产的物料平衡 .....	98
主要设备 .....	99
设备防腐 .....	101
消耗系数 .....	102
参考文献 .....	103
<b>第二十六章 电热法生产元素磷和磷酸</b>	
磷及过磷酸的物理化学性质 .....	108
磷和电热法磷酸的用途 .....	108
热法生产磷及磷酸的各种方法 .....	108
碳还原磷酸钙盐和制取磷酸的理论基础 .....	110
还原过程 .....	110
磷酸的制取 .....	110
磷及磷酸的制造 .....	112
生产的排出物及其利用 .....	113
主要设备 .....	115
设备材料及防腐 .....	116
消耗系数 .....	118
参考文献 .....	118
<b>第二十七章 重过磷酸钙和富过磷酸钙</b>	
组成和性质 .....	122
高效过磷酸钙的用途 .....	122
生产方法 .....	123
生产过程的物理化学原理 .....	123
化学原理 .....	124
磷灰石—磷酸—水体系的平衡 .....	124
磷矿分解的动力学 .....	125
科学的研究和试验工作 .....	127
工艺流程、设备和生产操作 .....	129
消耗系数及技术经济数据 .....	131
参考文献 .....	133
<b>第二十八章 沉淀磷酸钙（磷酸二钙）</b>	
	134
	137

# V

物理化学性质 .....	137
用途 .....	138
生产方法 .....	139
磷矿的盐酸分解 .....	139
物理化学原理 .....	139
工艺条件 .....	142
磷酸二钙的沉淀 .....	143
物理化学原理 .....	143
沉淀磷酸鈣生产的工艺流程和操作条件 .....	147
制造飼料用沉淀磷酸鈣的特点 .....	149
技术經濟数据 .....	150
参考文献 .....	151
<b>第二十九章 热法磷肥 .....</b>	<b>154</b>
组成和性质 .....	154
用途 .....	156
天然磷矿的热法加工 .....	157
脱氟磷肥的制取 .....	157
熔融鈣镁磷肥的制取 .....	160
碱熔磷肥的制取 .....	162
偏磷酸鈣的制取 .....	163
生产的技术經濟指标 .....	163
参考文献 .....	164
<b>第三十章 含磷的工业产品 .....</b>	<b>169</b>
硫化磷 .....	169
氯化磷 .....	169
磷化物 .....	169
磷酸酐 .....	170
正磷酸 .....	170
正磷酸钠和正磷酸钾 .....	171
磷酸鈉盐的生产 .....	173
脱水磷酸钠 .....	174
脱水磷酸盐的生产 .....	176
磷酸铵盐和磷酸铵类的复盐 .....	177
磷酸钙盐 .....	178
参考文献 .....	179
<b>第三十一章 氟的化合物 .....</b>	<b>182</b>
物理化学性质 .....	182

用途	188
原料	190
元素氟的制取	191
氟化氢和氢氟酸	193
氟石的分解	193
氟化氢的吸收和冷凝	195
自氢氟酸生产氟盐	197
冰晶石	197
氟化鋁	198
氟化鈉	199
用碱法从氟石制造氟化钠和冰晶石	200
从含氟废气中用水回收氟的化合物及所得氟化物的加工	204
氟硅酸的制取	204
氟硅酸加工为氟硅酸盐	207
从含氟废气制取氟化物	210
氟化鈉	211
氟化鈣	216
冰晶石和氟化鋁	218
含氟气体的氯法回收与加工	219
参考文献	221
<b>第三十二章 硝酸盐</b>	226
硝酸铵	226
物理化学性质	226
用途	229
原料和生产方法	230
蒸发溶液生产硝酸铵的方法	231
无蒸发法制造硝酸铵	240
硝酸盐溶液轉化制取硝酸铵	241
复合肥料和混合肥料	242
以硝酸铵为主体的肥料	242
混合肥料	245
液体肥料	249
概述	249
氨合物的物理化学性质	251
以硝酸铵为主体的氨合物的生产流程	253
液体混合肥料	255
硝酸钙	256

物理化学性质 .....	256
用途 .....	256
生产方法 .....	257
硝酸钠和亚硝酸钠 .....	260
物理化学性质 .....	260
用途 .....	260
硝酸钠的生产方法 .....	261
硝酸钾 .....	264
物理化学性质 .....	264
用途 .....	264
硝酸钾的生产方法 .....	265
参考文献 .....	269
<b>第三十三章 铵盐 .....</b>	<b>273</b>
硫酸铵 .....	273
物理化学性质 .....	273
用途 .....	273
硫酸铵的制造 .....	274
氯化铵 .....	281
物理化学性质 .....	281
用途 .....	281
氯化铵的制造 .....	282
铵的碳酸盐 .....	284
物理化学性质 .....	284
用途 .....	285
碳酸铵的制取 .....	285
碳酸氢铵的制取 .....	286
磷酸铵盐 .....	286
物理化学性质 .....	286
用途 .....	288
磷酸铵盐的制造 .....	288
含偏磷酸铵的肥料 .....	290
参考文献 .....	291
<b>第三十四章 硝酸分解天然磷矿制造单效肥料和复合肥料 .....</b>	<b>293</b>
硝酸分解磷矿 .....	293
物理化学原理 .....	293
硝酸分解磷矿的工业实施 .....	295
硝酸分解磷矿所得到的溶液中氟和稀土元素的分离 .....	296

硝酸分解磷矿制得的溶液的加工.....	298
加工硝酸萃取液的物理化学原理.....	298
硝酸萃取液的加工方法 .....	304
加工硝酸萃取液制取单效肥料.....	306
制取沉淀磷酸鈣和硝酸鈣 .....	306
制取沉淀磷酸鈣和硝酸銨 .....	308
加工硝酸萃取液制取复合肥料.....	309
碳化法 .....	310
硫酸法 .....	314
磷酸法 .....	316
冷冻部分硝酸鈣制取硝基磷鉀肥料 .....	317
部分回收硝酸制取水溶性硝基磷鉀肥料 .....	320
参考文献 .....	322
<b>第三十五章 尿素.....</b>	<b>324</b>
物理化学性质 .....	324
尿素的用途及其农业化学性能.....	325
生产方法.....	326
自氨和二氧化碳合成尿素的物理化学基础.....	327
由氨和二氧化碳制造尿素的方法.....	329
两段蒸餾法制造尿素 .....	329
蒸餾尾气的回收方法及其再循环 .....	332
用一乙醇胺水溶液分离蒸餾尾气 .....	333
三段双吸收剂分离蒸餾尾气 .....	335
参考文献 .....	336
<b>第三十六章 砷盐.....</b>	<b>338</b>
物理化学性质 .....	338
砷制剂的用途和技术要求 .....	342
原料 .....	343
煅烧砷矿制取白砷 .....	344
亚砷酸钙 .....	345
湿法生产 .....	345
半干法生产 .....	346
亚砷酸钠 .....	347
巴黎绿和谢尔科夫绿 .....	348
砷酸 .....	350
硝酸法 .....	350
制取砷酸的其他方法 .....	351

# X

砷酸钙 .....	351
空气催化氧化亚砷酸盐溶液法 .....	352
自砷酸制取砷酸钙 .....	354
硝酸法 .....	354
氯法 .....	355
电化氧化法 .....	356
热法 .....	356
从含五价砷的砷矿制取砷酸钙 .....	357
参考文献 .....	357
<b>第三十七章 含氧氯酸盐 .....</b>	<b>359</b>
物理化学性质 .....	359
用途 .....	363
漂白粉的制造 .....	365
石灰石煅烧 .....	365
消石灰的制取（石灰消化） .....	366
消石灰的氯化 .....	367
漂白粉的制造 .....	368
次氯酸钠 .....	370
次氯酸钙 .....	371
二氧化氯 .....	373
硫酸法 .....	373
甲醇法 .....	375
盐酸法 .....	375
自亚氯酸钠制二氧化氯 .....	376
亚氯酸钠 .....	376
钠、钾、钙和镁的氯酸盐 .....	377
电化学法制氯酸钠和氯酸钾 .....	377
石灰法制造氯酸钾 .....	378
氯酸钠 .....	382
氯酸钙 .....	382
氯酸镁 .....	382
钠、钾、铵的过氯酸盐及过氯酸 .....	383
过氯酸钠 .....	383
过氯酸钾 .....	383
过氯酸铵 .....	384
过氯酸 .....	384
参考文献 .....	385

<b>第三十八章 矿石高温氯化产物</b>	389
<b>四氯化钛</b>	389
物理化学性质	389
用途	390
原料	390
钛铁矿精矿脱铁的方法	391
自金红石精矿和钛渣制取四氯化钛	392
自其他原料制取四氯化钛	395
<b>三氯化钛</b>	396
<b>四氯化硅</b>	396
物理化学性质	396
用途	396
四氯化硅的制取	397
<b>无水氯化铝</b>	398
物理化学性质	398
用途	399
无水氯化铝的制取	399
<b>参考文献</b>	400
<b>第三十九章 氮的化合物</b>	404
<b>物理化学性质</b>	404
用途	406
原料	409
<b>氯氮化钙</b>	409
电炉法制取氯氮化钙	410
粒状氯氮化钙的制造	411
氯氮化钙的其他制法	412
<b>氯化钠和氯化钾的生产</b>	413
由氢氯酸制取氯化物	413
由氯氮化钙制取氯化物熔体	413
用纯碱和炭的混合物固定氯	414
氯酸盐（由氯和碳酸盐制得）还原制取氯化物	415
氨基钠和炭共熔	415
酒糟的干馏	415
从焦炉气回收氯化物	416
<b>从净化气体的废碱液中制取硫氯化钠和硫氯化铵</b>	416
<b>亚铁氯化物和铁氯化物的制造</b>	417
<b>亚铁氯化物</b>	417

XII

鉄氰化物 .....	418
催化法制造氢氰酸 .....	418
氢氰酸的合成方法 .....	418
催化氧化法由甲烷和氨制造氢氰酸 .....	419
由氨和一氧化碳制取氰化氢（甲酰胺法） .....	421
参考文献 .....	422

## 第二十一章 氯化鈣

### 物理化学性质

氯化鈣(氯鈣石)  $\text{CaCl}_2$  是密度为 2.51 克/厘米<sup>3</sup>的白色立方晶体，在 772°C 熔融。强烈吸湿，在空气中潮解。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  上方空气的平衡相对湿度，在 20°C 时等于 22%，50°C 时等于 17%；在  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  上方的空气的平衡相对湿度在 10°C 时等于 38%、20°C 时等于 32.3%、24.5°C 时等于 31%。用颗粒状氯化鈣在 25°C 干燥气体时可使气体的水份降到每 1 米<sup>3</sup> 中含 0.14~0.25 克水。氯化鈣在 25°C 时的实际持水量(表面层的)为：

气体的相对湿度, %	.....	36	60	70	80	85	90	95
持水量, 公斤/公斤	.....	1.0	1.6	2.0	2.8	3.5	5.0	8.4

关于  $\text{CaCl}_2$  的溶解度和水合结晶的资料示于表 48 和图 191。

$\text{CaCl}_2$  溶液的沸点为：

$\text{CaCl}_2$ , %	.....	40.8	50	58	75
沸点, °C	.....	120	130	140	175

$\text{CaCl}_2$  与氨生成复盐  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 。

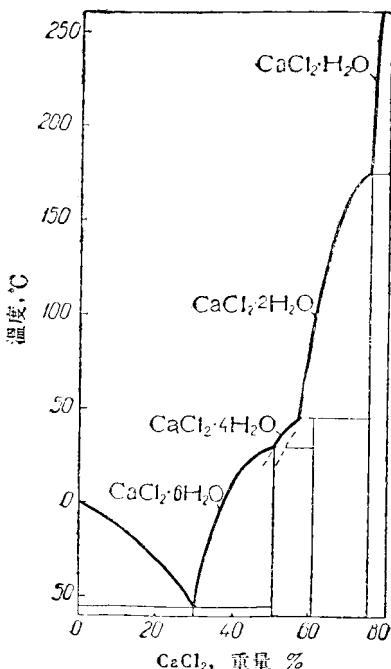
$\text{CaCl}_2$  与金属钙共热时生成众所熟知的氯化亚钙  $\text{CaCl}$ 。氯化亚钙呈红紫色，高于 800°C 时仍然稳定。如迅速冷却到室温则可得到介稳状态的氯化亚钙。

5~75°C 之间从  $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  体系中(图 192) 结晶出 8 种固相： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha$ -、 $\beta$ - 和  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1]</sup>。羟基氯化钙  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  呈透明的针状斜方晶体，在高于 50°C 的水中分解，生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCl}_2$  溶液。

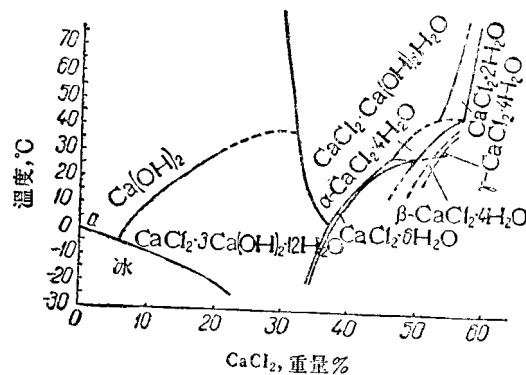
温度越低， $\text{CaCl}_2$  在盐酸溶液中的溶解度降低的程度越大。0°C 时，含 27.98% HCl 的溶液中溶解 9.1%  $\text{CaCl}_2$ (在水中溶解 37.30%)；15°C 时，在含 26.20% HCl 的溶液中溶解 21.3%  $\text{CaCl}_2$ (在水中溶解 41.2%)。15°C 时由  $\text{HCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  体系中结晶出两种固相： $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，25°C 时结晶出三种固相： $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

氯化钙从  $\text{NaCl}$  水溶液中盐析出氯化钠，低温时盐析效果更大。 $\text{NaCl}$  在  $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中(0°C)的溶解度随着  $\text{CaCl}_2$  浓度的增大不断下降(从纯水中的 26.23% 下降到在 34.87%  $\text{CaCl}_2$  溶液中的 0.62%)。较高温度下，除  $\text{NaCl}$  外，还结晶出  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；在 -5°C 和 -23°C 结晶出的固相有冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

在  $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中，当  $\text{NaCl}$  浓度在 0.5% (克分子) 以下时，能从介稳

图 191  $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系的溶解度

溶液中析出  $\alpha$ -、 $\beta$ - 和  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在  $\text{CaCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  体系中，除有稳定结晶区外，还有能析出  $\alpha$ -、 $\beta$ - 和  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的介稳区。介稳溶液的特点是粘度和比重较大<sup>[2]</sup>①。

图 192  $\text{CaCl}_2-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  体系的溶解度

在 0°C 到 170°C 的范围内，从  $\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系中结晶出  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (稳定的和介稳定的)、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在 55°C 时，不相称溶解的复盐  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的溶解度最小。与 25°C 的等温线相比，该盐在 55°C 的结晶线段约长出了 4 倍<sup>[5]</sup>。

CaCl₂ 在水中的溶解度

表 48

溫 度 °C	CaCl₂ 饱 和溶液的 浓度, %	固 相	溫 度 °C	CaCl₂ 饱 和溶液的 浓度, %	固 相
-55	29.8	冰 + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	57.8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-25	33.3	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70	58.6	"
0	37.3	"	80	59.5	"
10	39.4	"	90	60.6	"
20	42.4	"	100	61.4	"
30.2	50.7	"	120	63.4	"
20	47.6	$\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (介稳)	140	65.6	"
29.8	50.1	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (稳定)	160	69.0	"
40	53.4	$\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (稳定)	170	71.8	"
20	51.1	$\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (介稳)	175.5	74.8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
29.2	53.0	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	180	75.0	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
35	55.0	$\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200	75.7	"
38.4	56.0	$\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	235	76.3	"
45.3	56.6	$\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	260	77.6	"

① 关于  $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  体系的蒸气压参阅文献[3, 4]。

在 18~93°C 的范围内，随着温度的升高， $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{K}^+ \parallel \text{Cl}$  水盐体系中  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的结晶区（22°C 时开始出现）扩大，而  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的结晶区则缩小。 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{KCl}$  结晶区由于  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和光卤石结晶区的缩小而扩大。92°C 开始结晶出  $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，当温度继续提高时， $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的结晶区由于  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  区和  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  区的缩小而扩大[6]。

## 用 途

氯化钙用于氯化鋇及某些染料的生产，用于胶乳的凝结，用于化学制药工业，以及在系统中调节空气的湿度。由于它的吸湿能力很大，常常用它作为气体和液体的干燥剂。氯化钙还用于电解制取金属钙，制取钙合金以及巴氏合金。

由于氯化钙水溶液的凝固点低，故可利用它来作为冷冻技术中的载冷体，和作为航空及汽车内燃机的抗冻剂。对金属有强烈的腐蚀作用是氯化钙的严重缺点；往氯化钙溶液中添加氧化剂（铬酸盐或重铬酸盐）能减轻它的腐蚀作用[7,8]。

国外氯化钙的用量是相当大的，这是由于利用氯化钙可以防止泥路和碎石路飞起尘土以及在修筑道路时使用氯化钙的缘故。定期（每年夏季 3~4 次）将  $\text{CaCl}_2$  溶液喷洒在道路上能防止道路飞起尘土。修筑道路时使用  $\text{CaCl}_2$  作为道路的垫层水泥土壤的组份之一。每修筑一公里的水玻璃处理的道路约消耗 3 吨 75%  $\text{CaCl}_2$  溶液。

有  $\text{CaCl}_2$  存在能加速混凝土的硬化和增加建筑砂浆的耐寒能力。

近年来，氯化钙在自然干燥生产砖坯的工厂中作为添加剂得到了某些推广。若用氯化钙改良盐碱土，其效果比石膏要好。也可利用氯化钙溶液作为选煤时的加重液。

氯化钙可制成溶液状态、熔块状态（二水合物和四水合物的混合物）和无水  $\text{CaCl}_2$  状态出售（表49）。

ГОСТ 450-58, ВТУ МХП 4401-55, ЦМТУ 2022-77,

表 49

ВТУ МХП 2096-50 对氯化钙质量的规定

(组份含量以%计)

	溶 液		熔 块		脱 水 物		无水物	
	I 级	II 级	I 级	II 级	由金属镁生产的镁料制得的	I 级	II 级	
$\text{CaCl}_2$ , 不少于	32	32	67	67	65	95	85	92
$\text{MgCl}_2$ , 不大于	—	—	0.3	—	—	0.6	—	—
换算成 $\text{SO}_3$ 的硫酸盐, 不大于	—	—	—	—	—	0.06	—	0.06
铁, 不大于	0.01	—	0.02	9.05	0.3	0.004	—	0.004
$\text{KClO}_3$ , 不大于	沒有	1.2	沒有	2.7	5.0	沒有	沒有	—
换算成 $\text{NaCl}$ 的氯化物, 不大于	3.0	3.0	2.0	—	—	—	—	—
碱金属和镁, 不大于	—	—	—	—	—	—	—	0.15
水不溶物, 不大于	0.03	0.2	0.2	0.5	2.0	0.2	—	8.0

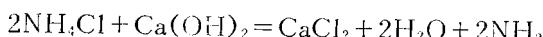
熔融氯化钙用钢桶包装。已提出用铁路槽车输送熔融氯化钙，将热而浓的  $\text{CaCl}_2$  溶液

注入槽車中，借空气冷却而凝固。为了从槽車卸出熔融氯化鈣，需往槽車中加水或稀溶液，其数量以达到制得标准氯化鈣溶液为度<sup>[9]</sup>。

## 原 料

純碱厂和氯酸鉀等生产中得到的大量氯化鈣废液可作为生产熔融氯化鈣的原料。

氨碱法純碱生产中，按下列反应回收氨：



得到的蒸餾废液的密度为 1.12~1.13 克/厘米<sup>3</sup>，其中含約 100 克/升  $\text{CaCl}_2$ 、50~70 克/升  $\text{NaCl}$  和少量溶解态的石膏、氢氧化鈣和氢氧化銨，此外还含有悬浮物。悬浮物是由  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  构成的，其量为 20~25 公斤/米<sup>3</sup>。每产 1 吨純碱抛弃掉的蒸餾液中含有 1 吨以上的  $\text{CaCl}_2$  和 0.5~0.6 吨  $\text{NaCl}$ 。

在氯酸鉀的生产中，結晶出  $\text{KClO}_3$  之后的母液含有 400~500 克/升  $\text{CaCl}_2$ 、各 10~20 克/升  $\text{KClO}_3$  和  $\text{KCl}$  以及少量其他杂质。这种母液是生产的排出物，但也作为商品出售，用于不同的场合，特別是用于氯化鋇生产（参阅第十二章）。蒸发此母液則可得到固体氯化鈣（熔块）。

也可用盐酸和石灰石作为生产氯化鈣的原料。石灰石的质量应滿足 TY 130—49 的要求，含有不少于 96.5%  $\text{CaCO}_3$ （或 54%  $\text{CaO}$ ）、不大于 1%  $\text{R}_2\text{O}_3$ 、0.8%  $\text{MgO}$ 、0.8%  $\text{SiO}_2$ 、0.15% S（或 0.37%  $\text{SO}_3$ ）和 0.1% P。

## 自純碱生产的蒸餾废液制取熔融氯化鈣

自純碱生产蒸餾废液制取商品氯化鈣<sup>[10]</sup>的方法，是連續地蒸发蒸餾废液使其浓度由約含  $\text{CaCl}_2$  10% 增加到 67%，以达到 ГОСТ 对熔融氯化鈣产品的要求。把蒸餾废液澄清。如果将得到的澄清溶液的一部分（24~25%）用于制备石灰乳，以供給純碱厂蒸餾工段回收氨用，则可避免蒸餾过多的稀溶液，它的浓度可从 10% 提高到約 12%  $\text{CaCl}_2$ 。这将大大地节省蒸发所消耗的热量，因为蒸发水量可減少 20~25%<sup>[11]</sup>。

澄清后的蒸餾废液进行碳酸化并用氯化鋇处理，然后再澄清以除去溶解在溶液里的石灰和石膏。溶液中如含有  $\text{SO}_4^{2-}$  离子会使蒸发设备的传热表面生成一层石膏。但是用  $\text{BaCl}_2$  净化溶液将使生产費用增大。

在自然循环蒸发器內蒸发未除去  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  离子的蒸餾废液时，传热系数在 92 小时內从初始值降低約 40%。〔实验是用下述組成（克/升）的蒸餾废液进行的： $\text{CaCl}_2$ ——122.7、 $\text{NaCl}$ ——62.84、 $\text{CaSO}_4$ ——0.93、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ——1.51；比重 1.134 克/厘米<sup>3</sup>。〕采用强制循环蒸发（管內液体流速約为 3.5 米/秒），并往溶液中添加石膏作为晶种（加入石膏量为溶液重量的 3~5%），也不能防止硫酸鈣在传热表面上結垢。但是，此时设备的生产能力增加了二倍，而两次清洗間的運轉时间则增加約一倍<sup>[12]</sup>。

净化和澄清后的蒸餾废液在多效蒸发器中进行蒸发。当  $\text{CaCl}_2$  浓度达到 40% 左右时，