

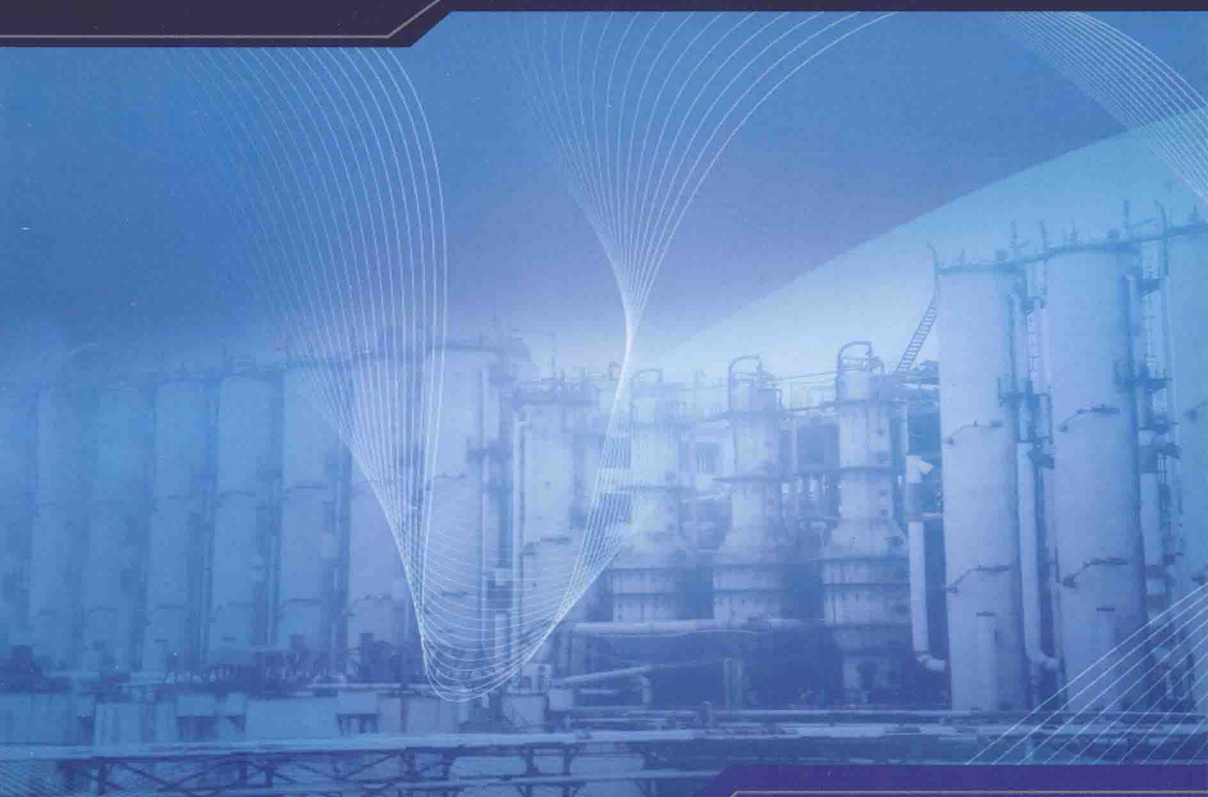
TANSUANHUA ZHONGJIAN
JIEJING GUOCHENG YU CAOZUO

碳酸化重碱



结晶过程与操作

◎ 王 全 著



化学工业出版社

本书由大连市学术著作出版基金资助出版

TANSUANHUA ZHONGJIAN
JIEJING GUOCHENG YU CAOZUO

碳酸化重碱

结晶过程与操作

◎ 王 全 著



化学工业出版社

本书详细论述了不冷式碳酸化联合制碱法制取重碱结晶技术,并与常规联合制碱技术作了比较和评价。全书按物理化学过程和工程基础、不冷式碳酸化工艺及生产流程,环流式碳化塔,工艺指标与操作控制,母液组成、物料平衡和热量平衡计算等内容分章节介绍。

本书可供从事纯碱生产、研究的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳酸化重碱结晶过程与操作/王全著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 12
ISBN 978-7-122-21982-4

I. ①碱… II. ①王… III. ①碳酸氢钠-结晶-化工
过程 IV. ①TQ114. 17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 231574 号

责任编辑: 靳星瑞

责任校对: 边 涛

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 175 千字 2015 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

前言



全面系统地介绍不冷式碳酸化制重碱技术（碳酸化习惯上也称为碳化，在本书中两者可以通用），是作者多年的夙愿。在不冷式碳酸化联合制碱技术工业化及其放大、推广近 20 年的社会实践过程中，曾多次编写培训讲稿、讲义，也曾心血来潮，牵动过编写一本以不冷式碳酸化为主体技术的联合制碱工艺学的神经，铺了摊子，下过功夫，但终因怯于这部书面广、量大和困难多而搁浅，退避三舍。

1861 年，制碱巨匠比利时人索尔维工程师发明氨碱法，在世界范围内逐渐淘汰了路布兰法制造纯碱，从此，以重碱过程冷却为基础的索尔维制碱理论、索尔维制碱工艺和索尔维碳化塔便一统天下，主宰世界纯碱制造行业 150 年。可能由于历史原因，或者因为纯碱生产规模大而难以变动，甚或索尔维制碱法不可挑战的权威性，另一位世界制碱巨匠，我国著名科学家侯德榜博士于 1941 年发明的联合制碱法，其中的制碱过程几乎全部沿袭了索尔维制碱的理论、工艺和设备。撼山易，动索尔维制碱难。

“不冷却，结晶（重碱）怎么长大！”20 世纪 80 年代初，笔者提出不冷却的分步碳酸化制重碱结晶过程改革方案时，学术界的强烈反响，犹如一石激起千层浪，就连一位老师在审论文稿时也担心会“把理论界搞乱了”。平心而论，笔者在开发改良法制碱技术之前，也会把这一动议当作异想天开，奇谈怪论的。

然而，时至 2012 年，国内使用不冷式碳酸化联合制碱技术生产纯碱的装置规模已达 150 万吨/年，专利技术开始对外许可实施；近年，随着科技创新的需求，纯碱行业希望更多地了解不冷式碳酸化制重碱技术，也促成了笔者拾起旧笔，重新撰写教材，《碳酸化重碱结晶过程与操作》一书便应运而生。

本书力求深入浅出，通俗易懂。全书按物理化学过程和工程基础，不冷

式碳酸化工艺及生产流程，环流式碳化塔，工艺指标与操作控制，母液组成、物料平衡和热量平衡计算等，分成五章，后附联合制碱生产其他工序的物料和热量平衡，产品组成、原料流向和平衡表。

曾有业外人士奇怪，惊问在世界纯碱制造行业尚有一席之地的国内业界，竟然找不到一篇像样的物料衡算！作者深受奚落，多年汗颜，耿耿于怀，借此，不惜篇幅，增加了联合制碱母液组成设计方法，以过程物理化学反应，化合物质量变化为基础的物料平衡和热量平衡，了却一桩压在心头之事。

本书用单行本和工学体兼容的体裁撰写，旨在专述不冷式碳酸化联合制碱法制取重碱结晶技术，且日后容易编入联合制碱工艺学成为重碱结晶章节的内容，也可作为联合制碱工厂引进不冷式碳酸化技术培训之重碱工序教材。书中介绍技术特点时，与常规联合制碱技术或其他有关技术做了比较和评价，尽管笔者力避更多地描绘其他技术，但仍难免有偏颇或王婆卖瓜的地方；另外，限于笔者水平，错误和失当之处，亦恳请谅解，批评指正，不胜感谢。

本书出版得到大连化工研究设计院以及《纯碱工业》编辑部、陈学顺诸位先生帮助，化学工业出版社编审对全书进行了细致的审读，在此深表谢意。

王 全

2014年8月

目 录



三 第 1 章

物理化学过程和工程基础

1

1.1 化学反应和相变化	2
1.1.1 早期化学反应理论	2
1.1.2 近代化学反应理论	2
1.1.3 副反应新说	3
1.1.4 相变过程	5
1.2 化学反应平衡	7
1.3 相图操作线	10
1.4 二氧化碳吸收动力学	11
1.4.1 吸收速度方程式	11
1.4.2 二氧化碳传质总系数	12
1.4.3 液相平衡蒸汽分压	13
1.5 碳酸氢钠结晶	15
1.5.1 反应结晶过程理论	19
1.5.2 碳化度理论	30
1.5.3 二次成核理论	44
1.5.4 重碱结晶成长机理	53

三 第 2 章

不冷式碳化工艺及生产流程

61

2.1 碳酸化制重碱工艺和发展	62
2.1.1 索尔维氨碱法碳酸化工艺	62
2.1.2 联合制碱法碳酸化工艺	63

第 3 章

2.1.3	新旭法制碱碳酸化工艺	65
2.1.4	改良法制碱半碳化工艺	67
2.1.5	纯碱制造分步碳化工艺	68
2.1.6	纯碱制造不冷式碳化工艺	69
2.2	不冷式碳化工艺流程	72
2.2.1	流程设计范围	72
2.2.2	工艺技术路线	72
2.2.3	工艺流程	72
2.2.4	工艺流程特点	75

环流式碳化塔

81

3.1	碳酸化设备的发展	82
3.1.1	索尔维碳化塔	84
3.1.2	筛板式碳化塔	86
3.1.3	A 式（外冷式）碳化塔	86
3.1.4	自然循环外冷碳化塔	88
3.1.5	不冷式碳化塔	90
3.2	环流反应器	90
3.2.1	环流反应器简介	90
3.2.2	喷射型环流反应器应用研究	92
3.3	环流式碳化塔	102
3.3.1	设备结构	102
3.3.2	工作原理和操作系统	103
3.3.3	塔内碳酸化重碱结晶过程	107
3.3.4	塔内物理化学过程的热效应和温度分布	109
3.4	环流式碳化塔的特点	110

第 4 章

工艺指标与操作控制

117

4.1	不冷式碳化塔的操作管理新理念	118
4.1.1	碳化操作的主要目的是制造优质重碱结晶	118

4.1.2	不冷式碳化联碱的当量概念	119
4.1.3	沉淀量、沉降时间改为固液比考察	121
4.1.4	β 值改为 A 值控制	121
4.2	工艺指标及控制方法	122
4.2.1	半母液 I 组成及温度	122
4.2.2	碳化取出液 CNH_3 浓度	125
4.2.3	碳化尾气 CO_2 浓度	128
4.2.4	碳化塔温度及温度分布“反常”现象 ...	130
4.2.5	重碱结晶质量及其他考察指标	134
4.3	开塔要领及步骤	135
4.3.1	联合制碱工厂技改工程开塔步骤	135
4.3.2	新建联合制碱装置原始开车方案要点 ...	136
4.4	碳化塔取出操作	138
4.4.1	不冷式碳化塔独特的取出方式	138
4.4.2	反应段中部取出方式的特点	138
4.5	碳化压力选择	139
4.5.1	碳化塔大型化, 碳化压力有提高趋势 ...	140
4.5.2	不冷式碳化塔的操作压力	141
4.6	碳化塔结疤、作业周期及清洗方法	142
4.6.1	碳化塔结疤和作业周期	142
4.6.2	碳化塔清洗方法	146

第 5 章

母液组成、物料平衡和热量平衡计算

147

5.1	母液组成设计 (体积法)	148
5.1.1	碳化取出液 CM 组成测算与选定	148
5.1.2	母液 I (M I) 组成计算	153
5.1.3	氨母液 I (A M I) 组成计算	154
5.1.4	母液 II (M II) 组成计算	155
5.1.5	半母液 I (B M I) 组成计算	156
5.1.6	半母液 II (B M II) 组成计算	157

5.1.7	系统母液组成	161
5.2	母液离子组成及化合物搭配	161
5.2.1	母液离子浓度计算例	162
5.2.2	母液离子组成及化合物搭配表	163
5.3	碳化塔物料计算与平衡	164
5.3.1	BM I 带入物料	164
5.3.2	CM 带出物料	166
5.3.3	碳酸化过程的化学反应和相变化	167
5.3.4	重碱结晶带出物料	171
5.3.5	二氧化碳气带入物料	171
5.3.6	碳化尾气带出物料	174
5.3.7	碳酸化过程水平衡	176
5.3.8	碳化塔物料平衡表	177
5.4	碳化塔热量计算与平衡	177
5.4.1	BM I 带入热量 q_1	177
5.4.2	二氧化碳气带入热量 q_2	178
5.4.3	碳酸化反应热 q_3	178
5.4.4	重碱结晶带出热量 q_4	181
5.4.5	碳化尾气带出热量 q_5	181
5.4.6	取出口暴空 CO_2 带出热量 q_6	181
5.4.7	塔壁散热损失 q_7	182
5.4.8	CM 带出热量 q_8	182
5.4.9	CM 温度 t_{CM}	182
5.4.10	碳化塔热量平衡表	183
附录 1	重碱分离工序物料和热量平衡计算	185
附录 2	有关工序物料和热量平衡表	197
附录 3	产品组成、原料流向及平衡	205
参考文献		211

≡ 第 **1** 章 ≡

物理化学过程和工程基础



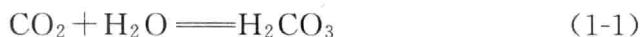
以往的纯碱制造法专著，对碳酸化过程理论方面的描述，偏重于氨盐水碳酸化过程的相律和相图研究及氨盐水吸收二氧化碳及其动力学等。鉴于碳酸化制重碱乃一传统的无机盐分离方法，至今已有一个半世纪的历史，而联合制碱法母液封闭循环，碳酸化制重碱的单程得（转化）率已经不太重要，同时氨盐溶液吸收二氧化碳属于化学吸收过程，在氨盐溶液碳酸化重碱结晶过程中并非控制过程，可以更好地由工程设计解决，所以本书将用更多的篇幅描述过程的化学反应、热效应和重碱结晶操作的新概念和工业化实践。

1.1 化学反应和相变化

1.1.1 早期化学反应理论

氨盐溶液碳酸化反应的中间过程生成碳酸铵，即碳酸铵理论。

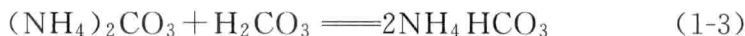
第一步：二氧化碳水化成碳酸。



第二步：碳酸和氢氧化铵发生中和反应生成碳酸铵。



第三步：碳酸铵重碳酸化生成碳酸氢铵。



第四步：碳酸氢铵和氯化钠发生复分解反应生成碳酸氢钠和氯化铵，碳酸氢钠沉淀析出。



1.1.2 近代化学反应理论

氢氧化铵碳酸化反应生成碳酸氢铵经过氨基甲酸铵中间产物步骤，即著名的氨基甲酸铵理论。

关于氨盐溶液碳酸化机理生成氨基甲酸铵中间产物的理论，自20世纪初提出和创立以来已逐渐被人们接受，一致认为二氧化碳

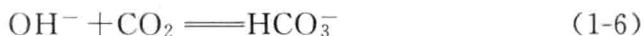


被氨盐溶液吸收后大部分与氨反应生成氨基甲酸铵，只有少部分被水化。生成氨基甲酸铵只需和氨分子直接结合，不需要进行缓慢的水化。氨基甲酸与碳酸相比是一种相当强的酸，所以与生成碳酸铵相比较，生成氨基甲酸铵既快又容易。

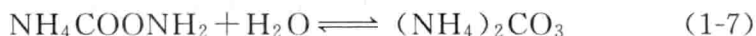
氨属于弱电解质，氨的水溶液中 OH^- 很少，而且在碳酸化度增高时， NH_4OH 电离的 OH^- 更少，二氧化碳的水化更弱。因此，当二氧化碳被氨盐溶液吸收后，与氨分子直接生成氨基甲酸铵：



而可以不计水化反应：



即可以不考虑生成碳酸，进而生成碳酸铵中间产物的反应。溶液中存在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 主要是下述平衡反应的结果：



生成的氨基甲酸铵水解生成碳酸氢铵，并放出氢氧化铵。



碳酸氢铵和氯化钠发生复分解反应生成碳酸氢钠和氯化铵。



1.1.3 副反应新说

(1) 碳酸氢钠结晶部分热分解生成碳酸钠伴生

碳酸化过程的生成物重碱的组成中除夹杂 3%~4% 碳酸氢铵外，还含有 5%~7% (约 1 kmol/t) 碳酸钠，然而几乎所有论述碳酸化过程的反应和反应热的著作都回避这一重要事实。

既然重碱结晶中的另一伴生物碳酸氢铵在碳酸化过程中与碳酸氢钠共析的结论已无可置疑，那么，把重碱结晶中碳酸钠的来源断定为重碱过滤操作时暴空，在常温下迅速失去二氧化碳而产生则不可思议。与碳酸氢钠相比，碳酸氢铵的热稳定性更差，常温下更容易分解，按照重碱加热分解的理论和实践，首先是游离水的蒸发，



其次是碳酸氢铵分解，最后才是碳酸氢钠分解。重碱干燥生产测定表明，当游离水的脱除率达 95% 时，碳酸氢铵已分解 44%，而碳酸氢钠尚未开始分解。

Я. Р. 哥尔式登在氨盐水碳酸化的理论中论及碳酸钠是在碳化塔中形成的，根据碳化塔壁析出的沉淀分析，塔上部沉淀中的 Na_2CO_3 达 16%，塔下部的粗重碱中常有 3%~4% 的 Na_2CO_3 。又在碳酸氢钠结晶动力学研究中提到：在临界点之前的缓慢结晶，析出很好的纺锤形 NaHCO_3 结晶粒，含有大量的 Na_2CO_3 。并认为碳酸钠的溶解度相当大，在碳化塔的条件下不会析出，所以不是过程的中间化合物，而是一种参与平衡的盐。

侯德榜博士也提供了碳化塔结垢中含有碳酸钠的相同事实，其中塔上段结垢含 Na_2CO_3 高达 21%，塔下段结垢含 Na_2CO_3 5.36%。并认为在碳酸化过程中存在着多个化学平衡，其中之一为碳酸氢钠和碳酸钠之间的平衡：



平衡有向右移动的趋势。

碳酸氢钠的稳定性低，在不太高的温度下就发生分解。不同温度条件下纯碳酸氢钠的分解压力列于表 1-1。

表 1-1 纯 NaHCO_3 的分解压力

温度/℃	30	50	70	90
分解压力/mmHg	6.2	30.0	120.4	414.3

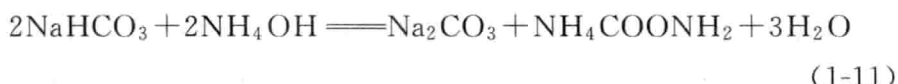
注：1mmHg=133.322Pa。

由于碳化塔中上部温度较高，气相二氧化碳分压较低，平衡反应有向生成 Na_2CO_3 方向移动的趋势，而且碳化塔中上部开始形成的 NaHCO_3 结晶细小，比表面积大，所以分解生成的 Na_2CO_3 数量较多。

(2) 原料溶液带入的碳酸钠在碳酸化过程中被重碳酸化，碳化完成液中微量碳酸钠略去不计。

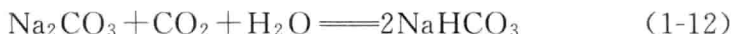


以石灰-纯碱法精制盐水的氨碱法生产，原料溶液氨盐水中含有 13.8~26.4kg/t 碳酸钠。联合制碱法生产系统母液封闭循环，碳化取出液中溶解态的碳酸氢钠和重碱过滤或分离过程中被洗水溶解而进入母液 I 的碳酸氢钠，在母液 I 吸氨过程中全部转化为碳酸钠：



碳化取出液中溶解态的碳酸氢钠 6~8g/L，真空过滤机上被洗水溶解并进入滤液的碳酸氢钠量为 25.4kg/t。母液 I 吸氨时生成的碳酸钠，经过氯化铵过程再循环至碳化塔的过程中原则上不发生变化。

于是，在碳酸化过程中便进行着碳酸钠的重碳酸化反应：



碳化完成液中，包括 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 在内的总 CO_3^{2-} 离子浓度很低，文献记载仅 0.00434mol/L (0.17tt^①)。所以出碱液中碳酸钠的浓度在计算中可以略去，Z·兰特在碳酸化反应热计算中把氨盐水带入的 26.4kg/t 碳酸钠全部作重碳酸化处理。

同理，原料溶液带入的碳酸铵亦被重碳酸化：



1.1.4 相变过程

(1) 碳酸氢钠结晶析出

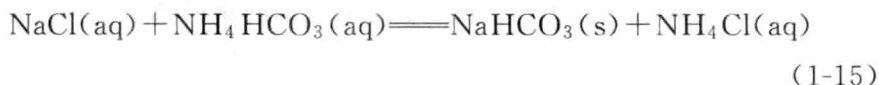
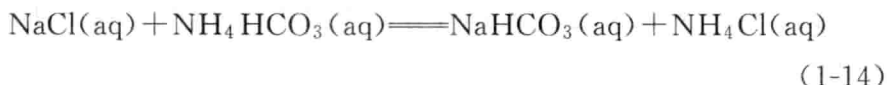
当碳化液中的碳酸氢根与钠离子浓度的乘积大于碳酸氢钠的溶度积时，碳酸氢钠便从溶液中结晶析出。碳酸氢钠的析出促进了氨基甲酸铵的水解。碳酸氢钠在碳化液中的溶解度很低，而且，在碳化液中氯化钠的电离能力远大于碳酸氢钠，因此，反应 (1-8)、反应 (1-13) 生成碳酸氢铵后很容易在碳化液中析出碳酸氢钠结晶。

① tt 为纯碱生产专用浓度单位。

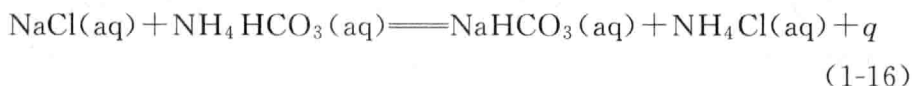


碳酸氢钠在碳化液中的溶解度，决定了碳酸氢钠结晶析出是不完全的，碳化完成液中存在少量溶解态的碳酸氢钠。

碳酸氢钠在碳化塔出碱液中有一定的溶解度，根据侯德榜博士测定，在正常反应的塔液中， NaHCO_3 的溶解度于 29.5°C 下为 $1.43\sim 1.90\text{tt}$ ($6\sim 8\text{g/L}$)，另一组数据为 1.65tt (6.93g/L)。Z·兰特在作碳化塔物料平衡和能量平衡时计入了出碱液中溶解态的碳酸氢钠。永久沽厂的资料记载分别为 $1.5\sim 2\text{tt}$ 和 $2\sim 4\text{tt}$ 。因此，在碳酸化过程中发生的碳酸氢钠和氯化钠复分解反应可以写成两个反应式：



在进行化学反应热讨论或计算时也可写成：



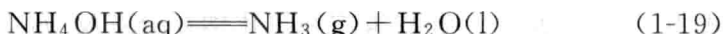
(2) 碳酸氢铵结晶析出

在现行碳酸化过程的温度和组成条件下，发生碳酸氢铵和碳酸氢钠结晶共析相变过程。与碳酸氢钠共析的碳酸氢铵数量，氨碱法生产 $1.0\sim 1.1\text{kmol/t}$ ，常规联合制碱法 $0.8\sim 1.0\text{kmol/t}$ ，不冷碳化联合制碱生产 $0.7\sim 0.8\text{kmol/t}$ 。



(3) 氨挥发

在碳化塔中液相氨很容易被气化。溶液中氨进入气相的挥发量主要与碳酸化过程的尾气量有关。氨碱法生产为 $2.5\sim 2.7\text{kmol/t}$ ，常规联合制碱 1.0kmol/t 左右，变换气加压碳化约 0.8kmol/t ，外冷碳化 0.18kmol/t (双外冷)，不冷碳化联合制碱为 0.11kmol/t 。



(4) 水蒸发或水蒸气冷凝

碳酸化过程中水的相变化与生产方法有关。氨碱法生产母液的水蒸发进入碳化尾气，蒸发量约 1.7kmol/t ；常规联合制碱法也发生母液水的蒸发，但蒸发量较少，仅 0.2kmol/t 左右；外冷碳化和不冷碳化联合制碱生产的碳酸化过程则发生原料气中水蒸气向母液冷凝的相变化，外冷碳化冷凝 0.17kmol/t ，不冷碳化联合制碱冷凝 0.25kmol/t 。制碱塔在进浓二氧化碳气体时也发生水蒸气的冷凝。



1.2 化学反应平衡

化学反应平衡属于化学热力学范畴，是以研究化学反应的产率和达到最大产率的反应条件，如温度、压力和反应物浓度等为内容的。在不同的温度、压力和反应物浓度条件下可以建立不同的化学反应平衡。

上述碳酸化过程的化学反应（1-5）～反应（1-13）均为可逆反应，每个反应都有其自身的化学反应平衡，平衡常数 K 。

由于氨盐溶液碳酸化过程中的二氧化碳吸收属于化学吸收，几个有影响的副化学反应和相变过程的平衡，在碳酸化过程中已经被主化学反应（1-5）、反应（1-8）和反应（1-9）的平衡条件所制约或包容，这里只讨论主（终）化学反应：



的平衡条件，对于实际生产中工艺操作指标的确定和控制，是可以满足需要的。

平衡常数：

$$K = \frac{[\text{NaHCO}_3][\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{HCO}_3][\text{NaCl}]} \quad (1-23)$$



式中 K ——碳酸氢铵和氯化钠复分解反应的平衡常数；

$[\text{NaHCO}_3]$ ——结晶+液相碳酸氢钠浓度， tt ；

$[\text{NH}_4\text{Cl}]$ ——液相氯化铵浓度， tt ；

$[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ ——液相碳酸氢铵浓度， tt ；

$[\text{NaCl}]$ ——液相氯化钠浓度， tt 。

平衡常数 K 是温度的函数，在一定的碳酸化温度下，有一定的 K 值。由于碳酸氢铵和氯化钠两盐对生成碳酸氢钠和氯化铵的复分解反应是在溶液状态下进行的，因而就反应本身而言，其平衡与压力无直接关系，可以只从温度和浓度两个方面来研究反应平衡，确定适宜的操作条件。

(1) 提高反应物的浓度

从化学反应平衡的观点看，提高反应物的浓度可以使平衡向生成物方向移动。

①提高半母液 I 中的氯化钠浓度

提高半母液 I 中的氯化钠浓度，可以使化学反应 (1-22) 的平衡向生成碳酸氢钠和氯化铵的方向移动，碳化取出液（反应完成液）的结合铵浓度增高，从而提高单位体积母液碳酸氢钠和氯化铵产量，减小循环过程的母液当量，节省输送母液的电能消耗。

与常规联合制碱法生产一样，不冷式碳化联合制碱工艺半母液 I 中的全氯 TCl 浓度已相当高，没有必要实施二次加盐。同时，半母液 I 是由母液 II 和氨母液 I 混合而成，由于氨母液 I 的 TCl 浓度间接地决定于母液 II TCl 的高低，所以，半母液 I 的 TCl 浓度完全取决于母液 II 的 TCl ，取决于氯化铵过程盐析结晶器操作加盐量的多少，但是，盐析结晶器加盐量受到氯化铵产品质量的限制，因而，为了保证半母液 I 有足够高的 TCl 浓度，氯化铵过程采用逆料取出操作是适宜的。

②适当提高液相碳酸氢铵浓度

按照碳酸化反应的前期过程：