



高等学校教材

无机化工工艺学

第二版

(四)

纯碱与烧碱

陈五平 主编

化学工业出版社

37.7
284(2)
U

高等学校教材

无机化工工艺学

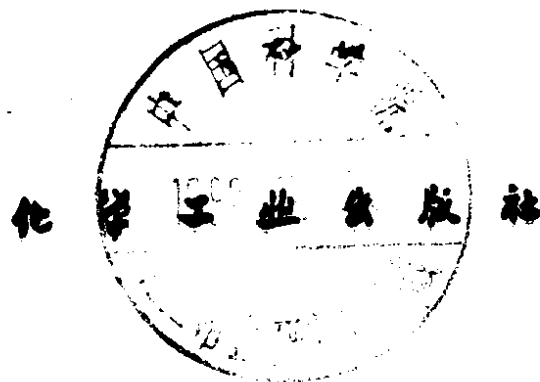
第二版

(四)

纯碱与烧碱

陈五平 主编

31-17/12



内 容 提 要

本书为高等学校无机化工专业教材《无机化工工艺学》第四分册的修订本。主要内容包括纯碱和烧碱两部分，分别讲述制造纯碱和烧碱的基本原理、工艺计算、主要生产方法、工艺流程及主要设备等。纯碱部分介绍了氨碱法、联碱法以及从天然碱制取纯碱的方法；烧碱部分介绍了苛化法和电解法（包括隔膜法、水银法、离子交换膜法）。

本次修订参照《无机化工工艺学》第二版编写大纲，增加了纯碱和烧碱生产的工艺、设备方面的最新成就，充实了理论基础，补充了一些计算例题，调整了某些内容的章节次序。全书采用中华人民共和国法定计量单位。

本书作为高等院校无机化工类专业课教材，也可供化工及有关部门的科技人员和教师参考。

高等学校教材
无机化工工艺学
第 二 版
(四)
纯 碱 与 烧 碱
陈五平 主编

责任编辑：骆文敏
封面设计：许立

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
化学工业出版社印刷厂装订
新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $7^{1/2}$ 字数204千字
1989年5月第1版 1991年6月北京第2次印刷
印数2,001—13,300
ISBN 7-5025-0512-1/G·133(课)
定 价2.50元

第二版 前 言

本书第一版四个分册于1980、1981年先后出版，在使用过程中承蒙兄弟院校提出不少宝贵意见，并根据近十年来无机化工在工艺、设备方面的新进展，参照《无机化工工艺学》第二版的编写大纲，将本书修订再版。

第二版内容更动较大的是增加了工艺、设备方面的最新成就，充实了基础理论，补充了一些计算例题，调整了某些内容的章节次序，并采用中华人民共和国法定计量单位。书中加有*号的章节，是供课外阅读参考的。

第二版仍分《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册出版。初稿完成后，先由审稿人初审，修改后再经审查定稿。

全书仍由大连理工大学陈五平主编。本分册纯碱、烧碱篇分别由郑州工学院华克刚、太原工业大学杨国兰修订、并由大连理工大学吕秉玲、天津大学沈曼丽分别审稿。

由于我们的水平有限，书中还难免有不足之处，甚至有错误的地方，希望使用本书的师生和读者多加批评和指正。

编 者

一九八八年四月

目 录

第一篇 纯 碱

绪论	1
一、纯碱的性质和用途	1
二、纯碱工业发展简史	2
三、中国纯碱工业概况	4
四、制碱的主要原料——原盐	5
参考文献	6
第一章 氨碱法制纯碱	7
第一节 概述	7
一、氨碱法制纯碱的主要化学反应	7
二、氨碱法生产程序	8
第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备	9
一、石灰石的煅烧	9
二、石灰乳的制备	14
第三节 盐水的精制及吸氨	16
一、盐水精制	16
二、盐水吸氨	18
第四节 氨盐水的碳酸化	22
一、碳酸化过程的基本原理	23
二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件分析	34
三、氨盐水碳酸化流程与碳化塔	48
四、碳化塔的操作控制条件	51
五、氨盐水碳酸化系统的物料及热量衡算	55
第五节 重碱的过滤	61
一、过滤分离的设备	61
二、真空过滤的流程及控制要点	63
第六节 重碱的煅烧	65

42644

一、重碱煅烧的基本原理	65
二、重碱煅烧设备	67
三、重碱煅烧的流程及操作	69
四、湿法分解	71
五、纯碱规格及重质纯碱的制造	73
第七节 氨的回收	76
一、蒸氨过程的流程与设备	78
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
六、氨碱法制碱厂的排污与三废处理	90
第八节 氨碱法生产总流程及图示	92
参考文献	95
第二章 联合法制取纯碱和氯化铵	97
第一节 概述	97
第二节 联合制碱法总工艺流程	100
第三节 联合制碱系统的相图分析	101
一、溶液视为四元系统的相图分析	101
二、溶液视为五元系统的相图分析	107
第四节 制碱与制铵过程的工艺条件讨论	111
一、压力	111
二、温度	111
三、母液的浓度	112
第五节 氯化铵的结晶与并料、逆料流程	114
一、氯化铵结晶的原理	114
二、并料流程	117
三、逆料流程	121
第六节 制铵过程的主要设备——结晶器	123
第七节 热法氯化铵的生产	127
第八节 新旭法联合制碱简介	129
一、原盐处理	129
二、碳化塔的改进	131

三、直接冷却式冷析结晶器	132
四、重碱分离和重灰的制造	132
五、氯化铵产量的调节	132
第九节 联合法生产纯碱中碳化塔的清洗	133
第十节 用变换气碳化制造纯碱	135
第十一节* 联碱生产中母液循环的调整	136
第十二节 联合法与氨碱法的比较	139
参考文献	140
第三章 由天然碱等原料和其他方法制碱	141
第一节 天然碱及其加工方法	141
一、苛化法制烧碱	141
二、碳化法制纯碱或小苏打	142
三、氨法-碳化法制取纯碱	142
四*、地下天然碱的溶采制碱	143
第二节 芒硝制碱	150
一、芒硝干法制碱	150
二、芒硝联合生产纯碱及硫酸	151
第三节 有机胺法制碱	153
参考文献	157
附录	158
一、联合制碱生产工艺指标参考数据	158
二、 Na_2CO_3 溶液的密度	160
三、 NaCl 溶液的密度	160
第二篇 烧 碱	
绪论	161
一、烧碱的生产方法	161
二、电解法及其发展概况	162
三、中国氯碱工业概况	163
四、氯碱工业今后展望	164
五、烧碱、氯气和氢气的性质	164
第四章 苛化法制造烧碱	166

第五章 电解法制造烧碱和氯气、氢气	170
第一节 基本原理	170
一、电解过程的基本概念	170
二、电极反应与副反应	181
第二节 隔膜法电解	183
一、概述	183
二、电极及隔膜材料	184
三、隔膜电解槽的构造	188
四、隔膜法电解的工艺流程、操作条件及主要技术经济指标	191
第三节 水银法电解	197
一、概述	197
二、主要反应与副反应	199
三、水银电解槽的构造	201
四、水银法电解的工艺流程及操作条件	205
第四节 离子交换膜法电解	211
一、电解原理	211
二、离子交换膜法电解的工艺流程	214
三、离子交换膜电解槽	215
四、技术经济特性	217
第五节 氯碱生产的主要过程及部分工艺流程	219
一、主要过程	219
二、盐水的制备与精制	223
三、精盐水电解	225
四、烧碱溶液的蒸发和固碱的生产	226
五、氯气、氢气的处理和输送	232
六、氯气的液化	233
参考文献	234

第一篇 纯 碱

绪 论

一、纯碱的性质和用途^{〔1〕〔2〕〔3〕}

纯碱即碳酸钠 (Na_2CO_3)，也称苏打或碱灰，为白色粉末，相对密度 2.533，熔点 $845\sim 852^\circ\text{C}$ ，易溶于水、水溶液呈碱性。碳酸钠与水生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (商品名“碳氧”)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (又称晶碱或洗涤碱) 三种水合物。工业产品纯度为 98~99%，依颗粒大小、堆积密度不同，可分为超轻质纯碱、轻质纯碱和重质纯碱，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 按法定计量单位制，改用密度。

纯碱主要用于生产各种玻璃、制取各种钠盐和金属碳酸盐等化学品，其次用于造纸、肥皂和洗涤剂、染料、陶瓷、冶金、食品工业及日常生活。因此，纯碱是基本的化工原料，在国民经济中占有重要地位，1985年世界生产能力已达 37.1Mt，但产量约为 30Mt。表 2 为 1980年纯碱在各个生产部门的消费量：

表 2 1980年世界纯碱在各生产部门的消费量

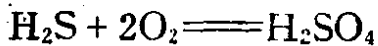
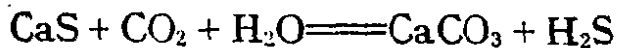
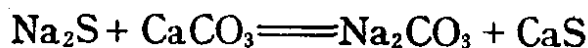
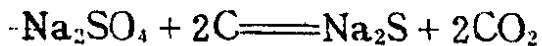
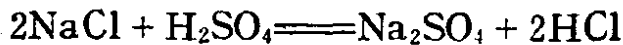
	玻璃生产	化学制品 生 产	造纸工业	肥皂和洗涤 剂生产	其 他	总 计
消费量, Mt	15.66	7.83	1.16	1.45	2.90	29.00
消费比例, %	54	27	4	5	10	100

二、纯碱工业发展简史^[4,5]

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。大规模的工业生产开始于18世纪末,随着制碱原料的改变和生产技术的发展,法国人路布兰(N. Leblanc)、比利时人索尔维(E. Solvay)、我国侯德榜等都做出了突出的贡献。

(一) 路布兰制碱法

由于英法七年战争(1756~1763年),法国植物碱来源断绝。1775年,法国科学院悬赏征求制造纯碱的方法。路布兰提出以食盐、硫酸、石灰石、煤粉为原料的工业生产纯碱方法,现称之为路布兰制碱法,其反应过程如下:

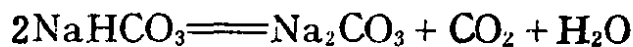
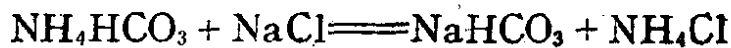
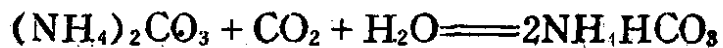
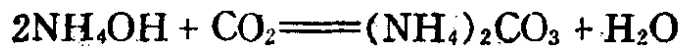
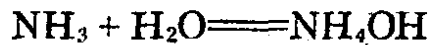


直到1791年,在巴黎附近圣德尼建立第一个日产300kg的路布兰法制碱工厂。其后,采用此法的碱厂遍布整个欧洲,1880年最高年产量已达0.6Mt。路布兰法制纯碱是化学工业兴起的重要标志之一,不仅为生产纯碱提供了工业方法,而且也促进了硫酸、盐酸等工业的发展。但是该法几乎都是在固相范围内进行生产、难以连续作业,产品质量低,成本高,回收的盐酸必须外销。因此,人们开始探索新的制碱法。

(二) 索尔维制碱法(氨碱法)

1861年,索尔维在煤气厂从事稀氨水的浓缩工作,发现用食盐

水吸收氨和二氧化碳的试验中可以得到碳酸氢钠，是年获得用海盐和石灰石为原料制取纯碱的专利。此法被称为索尔维制碱法，因为氨在生产过程中起媒介作用，故又称氨碱法，其反应过程如下：



1863年索尔维集资在比利时的古耶 (Couillet) 建立第一个日产12t的碱厂，1865年开工，几经挫折、不断改进，到1872年获得成功。由于原料（食盐和石灰石）来源容易、生产过程以液相和气相为主，适于大规模连续作业，产品质量可达99%Na₂CO₃以上，成本低，到本世纪30年代取代路布兰制碱法、成为生产纯碱的主要方法。但是该法食盐利用率低、只能达到75%，氯离子完全没有得到利用；生产1t纯碱约有10m³废液排出，污染环境，不宜在内陆建厂。

(三) 联合制碱法

20世纪初，德国人施赖布 (Schreib) 提出将氨碱法的碳化滤过母液所含氯化铵直接制成固体作为产品的建议，各国曾先后加以研究，但均未得到满意结果。1931年，德国人Gland和Löpmann获得初步结果，但其工艺过程是间歇的，1935年将此专利售与德国察安公司，故有称该法为察安法。当时察安公司曾为朝鲜兴南化学厂设计日产50t的纯碱装置，投产以后，产品质量较差。在我国抗日战争发生后，天津塘沽的永利碱厂西迁到四川乐山五通桥，由于当时盐价昂贵，采用当地的地下卤水，也因浓度过稀不符合氨碱法要求，而在该地建厂排放废液也有困难。1939年该厂在侯德榜主持下开展改进氨碱法的试验研究工作，历经4年时间，把“索尔维制碱工业和合成氨工业联合起来，既产纯碱、又产氯化铵”的新工艺取得满意结果，可以连续生产，原料利用率达98%。1943年底中国化学会第11届年会命名此法为“侯氏制碱法”(Hou's Process)。现称“联合制碱法”，简称联合法。限于当时条件，此法未能投入工业

化生产。新中国建立以后，由于大连化学厂和大连碱厂近在咫尺，具有采用此法的有利条件，1952、1962年在大连化学厂先后建成日产10t的联合制碱中试装置和年产0.16Mt的联碱车间投产，该法在生产1t纯碱的同时，能生产1t氯化铵。日本也从50年代建立联合制碱法工厂，到70年代，由于氯化铵供大于求，旭硝子公司对该法进行了改良，开发了可根据需要，调整氯化铵多余产量的“新旭法”，或称NA法（New Asahi Process）。

（四）天然碱加工

天然碱，就是指含有 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 等可溶性盐类的矿物。在天然碱资源丰富的国家，优先发展以天然碱为原料制造纯碱，例如美国现在已全部取代氨碱法，年产量约9Mt纯碱，居世界首位。

（五）烧碱碳化法

随着氯碱工业的不断发展，有时烧碱过剩，西欧各国为了既能满足氯气需要、又能解决多余的烧碱，有将含氢氧化钠电解液碳化制成一水物（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），然后分离、焙烧成重质纯碱的方法，称之为烧碱碳化制碱法。

百余年来，纯碱工业从利用制碱资源、提高原料利用率、降低成本等方面出发，开发了各种制取纯碱的生产方法。迄今为止，全世界仍以氨碱法产量所占比例最大，可达60%以上；联合制碱法约为5%，主要采用国家除我国外、还有日本、印度；从天然碱加工的约占30%，主要国家为美国。表3为生产纯碱主要国家的1985年产量。

表3 1985年纯碱生产的主要国家产量Mt(100% Na_2CO_3)

美 国	苏 联	中 国	联邦德国	日 本	印 度
7.71	5.37	2.01	1.41	1.06	0.82

三、中国纯碱工业概况^{〔5〕}

1949年前，全国仅在天津塘沽、大连有两家氨碱法制纯碱工厂，最高产量为101kt(1940年)。新中国成立后，为了满足工业发展需

要，纯碱生产有了较大发展，除了恢复与扩建原来两家碱厂外，还在四川自贡、青岛、湖北应城、杭州龙山等地设计和建设了中小型的碱厂几十座，产量由1949年的 88kt发展到 1987年的 2.37Mt（不包括台湾省），居世界第三位。主要原材料消耗也有所降低，工艺和设备有了不少改进。我国自己开发的联合制碱生产，虽然在投产时间上比日本略晚，但技术水平差距不大。目前主要以海盐为原料，而在内地还有一定数量的天然碱，多年来对内蒙古察干里门诺尔碱矿、吉林大布苏天然碱湖和河南吴城天然碱矿加工利用的科学研究上都取得了一定成绩。近年还在沿海各省发现 20 多处地下岩盐资源，例如江苏淮安地区的岩盐储量相当可观，如采用这种卤水制碱，将会降低生产成本、改善制碱生产面貌。

虽然30多年来在各方面取得了显著成绩，但从国民经济对纯碱工业的需要，和赶上世界平均每人纯碱7.5kg水平，仍有很大差距。因为我国1987年生产的纯碱按每人平均只有 2.2kg，所以自产纯碱不能满足消耗需要，仍需从国外进口相当数量纯碱。为了迅速改变纯碱供应紧张，部分依赖进口的局面，我国已在山东潍坊、河北唐山、江苏连云港各新建年产0.6Mt的大型碱厂。

此外，我国与先进国家纯碱工业技术的主要差距是能耗高，同一工艺的单位产品能耗约高25~33%。先进国家氨碱法生产1t纯碱能耗指标为13GJ，联合制碱法为9GJ。

四、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。

（一）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.....	0.01
CaSO ₄	0.48	KCl.....	0.22
MgSO ₄	0.57	水分.....	6.43
MgCl ₂	0.52	其他.....	0.27

(二) 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	297.84kg/m ³	CaSO ₄	4.77kg/m ³
MgCl ₂	1.68kg/m ³	MgSO ₄	0.76kg/m ³
相对密度	1.199(23℃)		

(三) 天然盐水

一般含NaCl 12%以上，并含有KCl、NH₄Cl、CaSO₄、MgCl₂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] 《世界化学工业年鉴》编辑部编，1987年世界化学工业年鉴，化学工业部科技情报研究所出版发行，1987年。
- [2] 侯德榜，《制碱工学》，化学工业出版社，1959年。
- [3] 刘嘉树，化学工业，11，12，(1957)。
- [4] 中国大百科全书编辑部编，中国大百科全书·化工·，中国大百科全书出版社，1987年。
- [5] 《当代中国》丛书编辑部编，当代中国的化学工业，中国社会科学出版社，1986年。

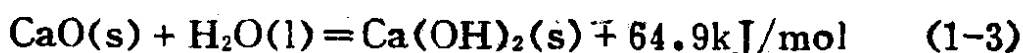
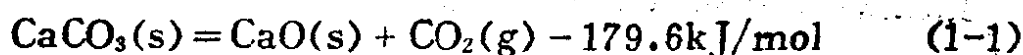
第一章 氨碱法制纯碱

第一节 概 述

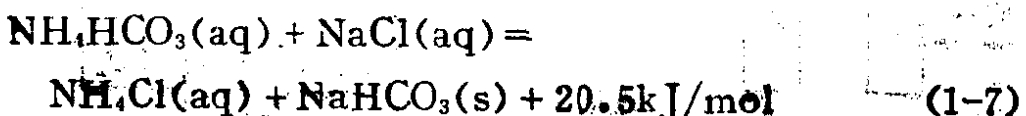
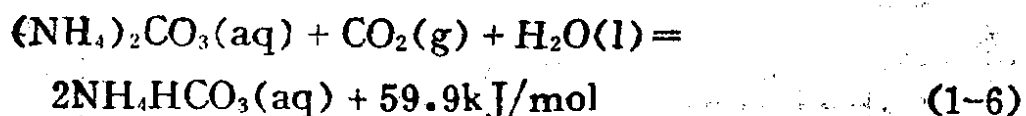
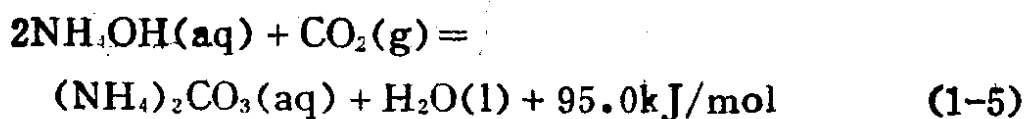
一、氨碱法制纯碱的主要化学反应

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：

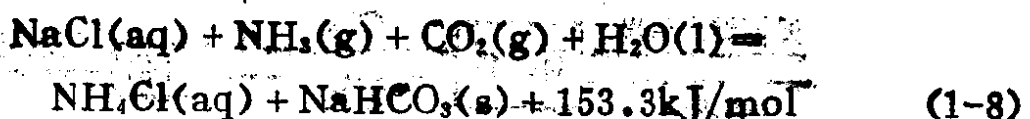
(一) 煅烧石灰石制取 CO_2 及灰乳



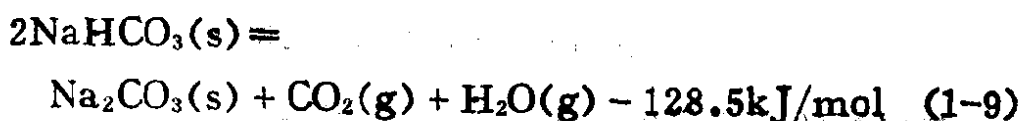
(二) 吸氨及碳化反应



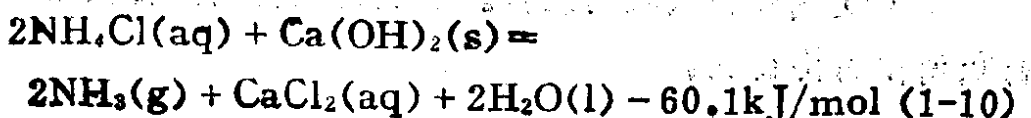
或用总反应表示如下：



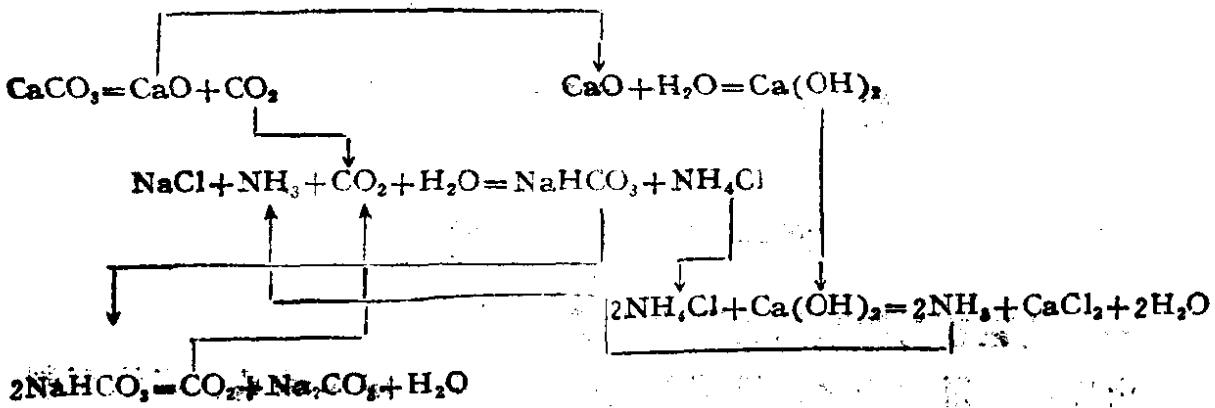
(三) 重碱 (NaHCO_3) 的煅烧



(四) 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图见图1-1。

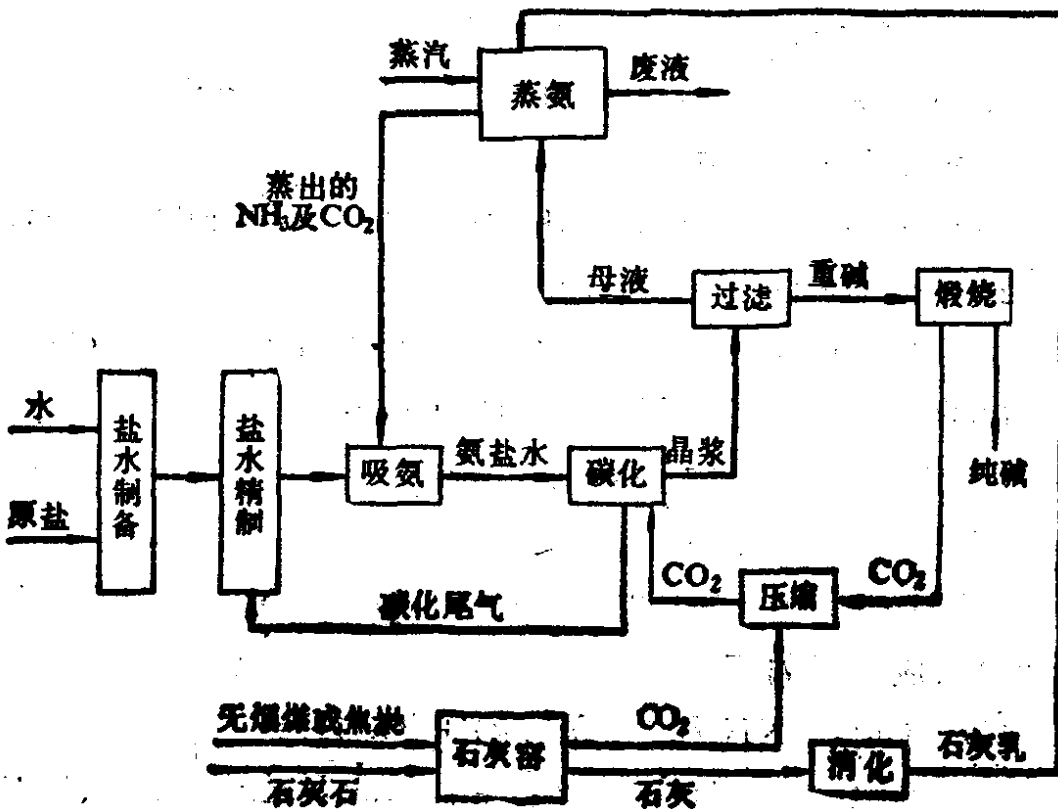


图 1-1 氨碱法示意图

氨碱法的生产程序大致可分以下步骤：

1. CO_2 气和石灰乳的制备。煅烧石灰石制得石灰和二氧化碳，石灰消化而得石灰乳。

2. 盐水的制备、精制及氨化，制得氨盐水。
3. 氨盐水的碳酸化制重碱。来自石灰石煅烧及重碱煅烧的 CO_2 ，经压缩、冷却送至碳化塔。
4. 重碱的过滤及洗涤（即碳化所得晶浆的液固分离）。
5. 重碱煅烧制得纯碱成品及 CO_2 。
6. 母液中氨的蒸馏回收。

第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备

在盐水精制及氨的回收中，都需要大量的石灰乳。碳酸化过程又需要大量的 CO_2 气，因而煅烧石灰石以制取 CO_2 及石灰，再由石灰消化制取石灰乳，成为氨碱法生产中不可缺少的准备工序。

一、石灰石的煅烧

（一）石灰石煅烧的基本原理

1. 石灰石的主要成分为 CaCO_3 ，较优者含量95%左右，此外尚有2~4%的 MgCO_3 及少量的 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 等，在煅烧过程中的主要反应是1-1。

现从理论上求算分解出 CO_2 分压达到0.1MPa时的最低温度⁽³⁾。根据热力学数据，这一反应的

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}, \text{CaO}(\text{s}) + S_{298}^{\circ}, \text{CO}_2(\text{g}) - S_{298}^{\circ}, \text{CaCO}_3(\text{s}) \\ &= 39.8 + 214 - 93.0 = 160.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ}, \text{CaO}(\text{s}) + \Delta H_{298}^{\circ}, \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta H_{298}^{\circ}, \text{CaCO}_3(\text{s}) \\ &= -635 - 394 + 1210 = 181 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

三种物质的等压热容 C_p° 与温度的关系分别是：

$$\begin{aligned}C_{p, \text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} &= a + bT + cT^2 \\ &= 28.7 + 35.7 \times 10^{-3}T - 10.35 \times 10^{-6}T^2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{p, \text{CaO}(\text{s})}^{\circ} &= a + bT + \frac{d}{T^2} \\ &= 41.87 + 20.25 \times 10^{-3}T - 452.5 \times 10^3 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}\end{aligned}$$

$$C_{p, \text{CaCO}_3(\text{s})}^{\circ} = a + bT + \frac{d}{T^2}$$