

# **第四章 纯碱工业**

**机电学院：王庆锋副研究员**

## 第**4**章 制碱工业

### 思考题

- 1、纯碱工业有几种生产方法？
- 2、简述氨碱法生产纯碱的主要过程。
- 3、写出氨碱法生产纯碱的原则流程。
- 4、石灰石煅烧反应是何反应（                      ）、  
（                      ）？
- 5、煅烧与焙烧的主要区别是什么？
- 6、碳化塔为什么要“倒塔”操作？

## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.1 纯碱的作用

纯碱即碳酸钠 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，也称苏打（**Soda or Soda-ash**）为白色细粒结晶粉末，相对密度为**2.533**，熔点为**851℃**，易溶于水。工业产品纯度在**99%**左右，按颗粒大小、堆积密度不同，分为超轻质纯碱、轻质纯碱、重质纯碱。

纯碱是用途广泛的基本化工原料，大量用于玻璃、搪瓷、制皂、造纸、纺织、印染、合成纤维、冶金、皮革、无机盐和医药工业。

纯碱工业是在国民经济中有重要地位的基础化学工业。

## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.2 纯碱的工业生产方法

##### 1、氨碱法（索尔维法）

以食盐（**NaCl**）、石灰石（**CaCO<sub>3</sub>**）为原料，焦炭为燃料，以氨为催化剂在系统中循环使用的制碱法。

产品为纯碱，废物为氯化钙（**CaCl<sub>2</sub>**）。

具有原料易得，价格低廉，生产连续，产品纯度高，能大规模生产等优点。是当前占主导地位的行业制碱法。

重点介绍氨碱法的工艺流程和设备。

## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.2 纯碱的工业生产方法

##### 2、联碱法

1942年化学家侯德榜的研究成果，科学地将合成氨与制碱工艺联合起来，称“联合制碱法”，或“侯氏制碱法”。

联碱法以食盐（ $\text{NaCl}$ ）、合成氨装置的产品氨（ $\text{NH}_3$ ）、副产品二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ），产品为纯碱和氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）。

联碱法具有原料利用率高，可达95%以上，不需石灰石和焦炭，节省了原料、能量及运输等的消耗，故成本低，流程短，无大量废液、废渣等优点。

## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.2 纯碱的工业生产方法

##### 3、天然碱加工法

天然碱是制碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠的一种原料。

天然碱加工方法有：

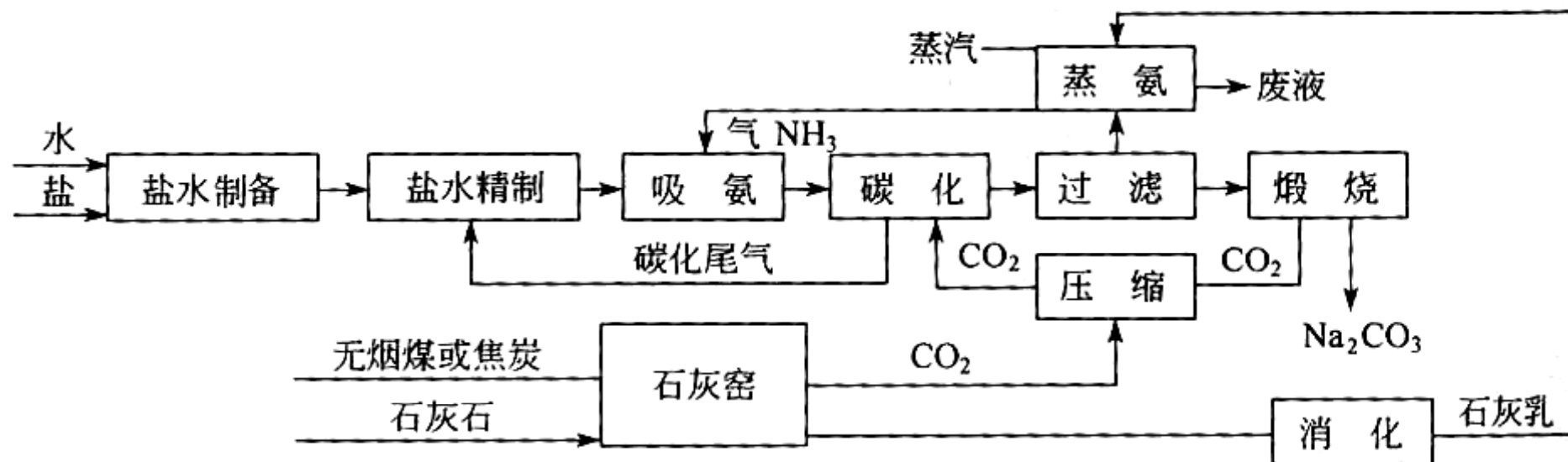
- 1) 半倍碳酸钠法；
- 2) 一水碳酸钠法；
- 3) 碳化法。

我国天然碱资源丰富，但种类较多，成分复杂，其加工方法应视矿石品种而定。

# 第4章 制碱工业

## 4.1 概述

### 4.1.3 氨碱法生产纯碱的主要过程



氨碱法示意流程

## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.3 氨碱法生产纯碱的主要过程

##### 1、石灰石的煅烧

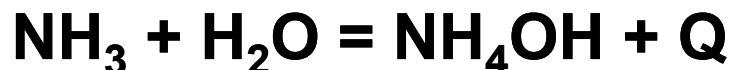
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - \text{Q}$ , 煅烧是无氧参加的高温分解反应, 而焙烧有氧。

$\text{CO}_2$ 是制纯碱的原料;  $\text{CaO}$ 用于制取石灰乳;

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{Q}$ , 用于氨的回收。

##### 2、氨盐水的制备

饱和盐水的制备和精制; 盐水吸氨生成氨盐水:





## 第4章 制碱工业

### 4.1 概述

#### 4.1.3 氨碱法生产纯碱的主要过程

##### 3、氨盐水碳酸化



**NaHCO<sub>3</sub>**的结晶（重碱）用过滤法从母液中分离出来。

##### 4、重碱煅烧



放出的**CO<sub>2</sub>**用作氨盐水碳酸化的原料。

##### 5、母液中氨的蒸馏回收（蒸氨）



加热回收氨；**CaCl<sub>2</sub>**成废液。

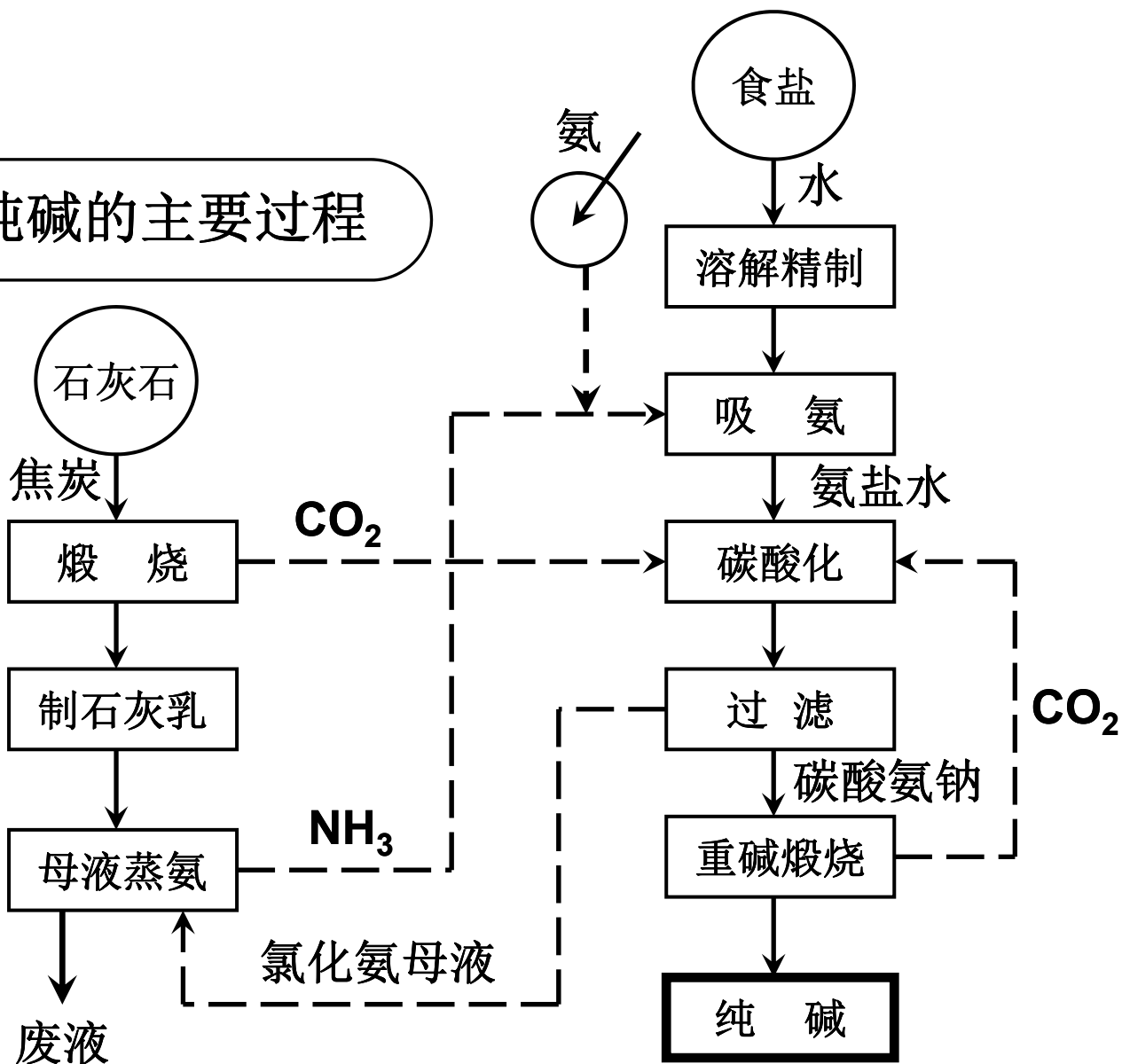
# 第4章 制碱工业

## 4.1 概述

### 4.1.3 氨碱法生产纯碱的主要过程

氨碱法  
生产纯碱的  
原则流程

3-1



## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.1 石灰石煅烧过程的主要特点



石灰石的成分：约95%为 $\text{CaCO}_3$ ；2~4%  $\text{MgCO}_3$ ；

少量 $\text{SiO}_2$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 1、煅烧反应为吸热反应

煅烧时石灰石中混入焦炭或煤，燃烧时可提供石灰石分解反应所需热量。燃料加入量（配焦比）要经热量衡算来确定。热量衡算中要考虑石灰石的煅烧反应热以及其他各种热量损失。

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.1 石灰石煅烧过程的主要特点

2、石灰窑的气相产物并非纯的 $\text{CO}_2$ ，还含有 $\text{N}_2$ 、及少量 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 。

窑气中的 $\text{CO}_2$ 浓度，可根据配焦比，通过系统的物料平衡估算出来，约40%。

3、石灰石煅烧为气-固相反应。

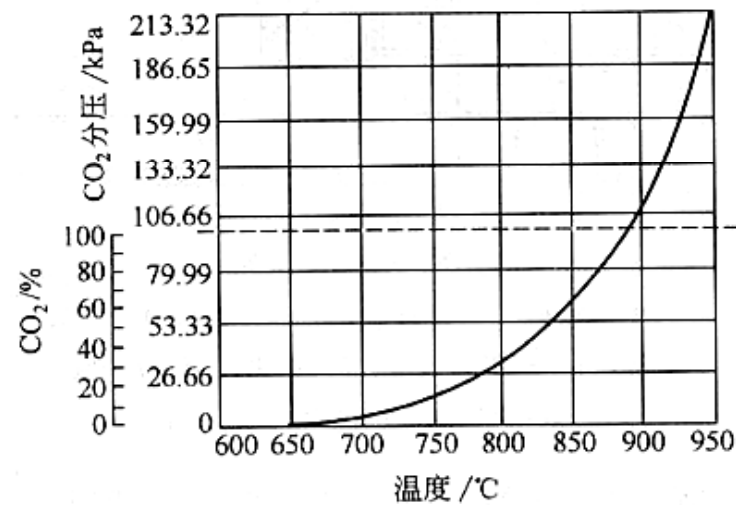
反应的平衡常数为： $K_p = p_{\text{CO}_2}$

其中， $p_{\text{CO}_2}$  为气相中 $\text{CO}_2$ 的平衡分压，其数值与温度有关，参看表3-1。

# 第4章 制碱工业

## 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

### 4.2.1 石灰石煅烧过程的主要特点



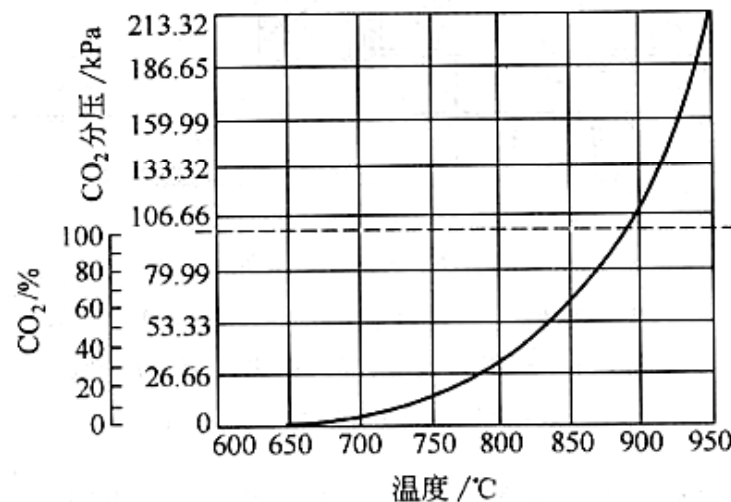
3-1 不同温度下  $\text{CaCO}_3$  的  $\text{CO}_2$  平衡压力  $p_{\text{CO}_2}$

温度, °C	$p_{\text{CO}_2}$		温度, °C	$p_{\text{CO}_2}$	
	kPa	mmHg		kPa	mmHg
500	0.02	0.13	800	21.9	164
600	0.32	2.42	850	49.7	373
650	1.10	8.25	900	105	789
700	4.31	24.8	950	209	1570
750	8.91	66.8	1000	395	2960

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.1 石灰石煅烧过程的主要特点



由表3-1可见，在898 $^{\circ}\text{C}$ 时， $\text{CO}_2$ 平衡分压等于1atm。这表明：在常压下进行石灰石煅烧时，从平衡的观点看，只要维持足够高的温度，石灰石就可完全分解。实际生产中，石灰石的完全分解温度更可低至840 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为窑气中 $\text{CO}_2$ 的浓度只有40%。但从反应速度的观点看，低温时反应速度慢，对生产不利。所以工业石灰窑的高温区一般为940~1200 $^{\circ}\text{C}$ 。温度过高，物料开始熔化，会得到“过烧石灰”并发生炉内结疤。

## 第4章 制碱工业

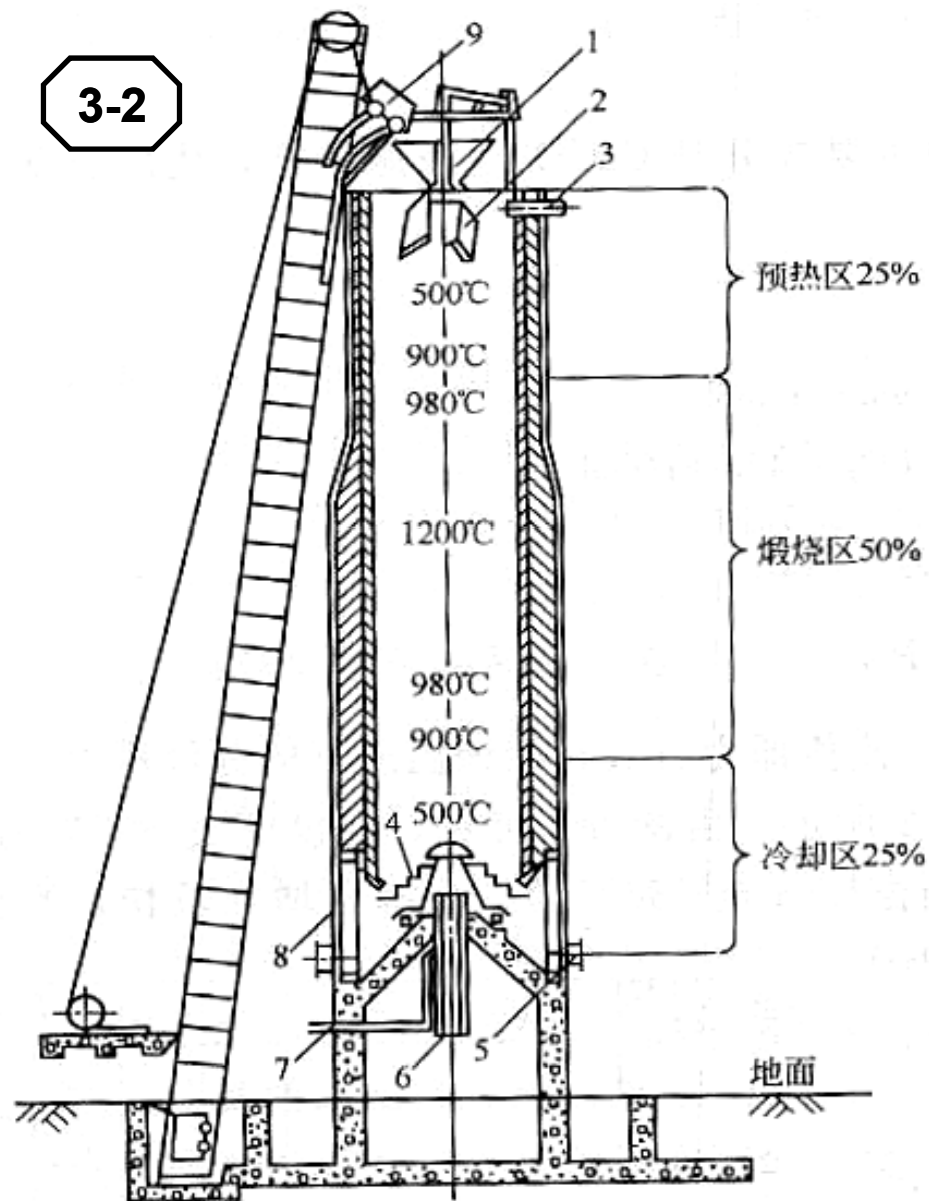
### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.2 石灰窑的结构

钢板，内衬耐火砖，中间填绝热材料。

高径比：**6~7**。石灰石由炉顶加入。炉内分成三区，以充分利用热量。石灰由炉底经出灰转盘和出灰口连续排出，去化灰机加水消化，成石灰乳。窑气由炉顶排出，经冷却、除尘，去压缩机压缩。

3-2



1—料斗；2—分石器；3—出气口；4—出灰转盘；5—四周风道；6—中央风道；7—风压表接口；8—出灰口；9—料斗车

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.3 石灰窑的主要操作指标

石灰窑的主要操作目标是：获得 $\text{CO}_2$ 浓度高的窑气和易于消化的石灰，低的配焦比和高的生产强度。

主要操作指标有：

##### 1、配焦比和鼓风量

配焦比以满足窑内热量平衡，保证全窑温度合理分布为原则，一般为 $6.9 \sim 7.2[(\text{kg燃料}) / (100\text{kg石灰石})]$ 。鼓入风量则以满足燃料完全燃烧即可。生产中是以窑气中的 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 含量来调节鼓风量的。 $\text{O}_2$ 含量高说明鼓风量偏大，而 $\text{CO}$ 含量高则为风量过小。通常控制窑气中 $\text{O}_2$ 含量为 $<0.2\%$ 。



## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.3 石灰窑的主要操作指标

##### 2. 窑上下部温度

通常维持较低温度，既可减少过程的热损失，又可减轻窑气洗气塔的冷却负荷，并且保护旋转灰盘。生产上窑气温度为**50~100℃**，出灰温度为**30~60℃**。

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.3 石灰窑的主要操作指标

##### 3. 石灰石和燃料的尺寸

入窑物料的颗粒尺寸过大，煅烧难以完全。尺寸过小则全窑阻力变大，鼓风机能耗增加。生产中石灰石颗粒尺寸最好为**75~150mm**，燃料为**50~75mm**。此外，石灰石与燃料、大颗粒与小颗粒都应均匀分布，否则煅烧将局限于窑截面的某一部分，导致窑气中 $\text{CO}_2$ 浓度低，部分石灰石煅烧不完全。

大型石灰窑的生产强度约为**49t (石灰石) / [ m<sup>2</sup>(窑截面)·d ]**。**CaCO<sub>3</sub>**分解率在**94~96%**之间，全窑热效率约为**75—80%**。

## 第4章 制碱工业

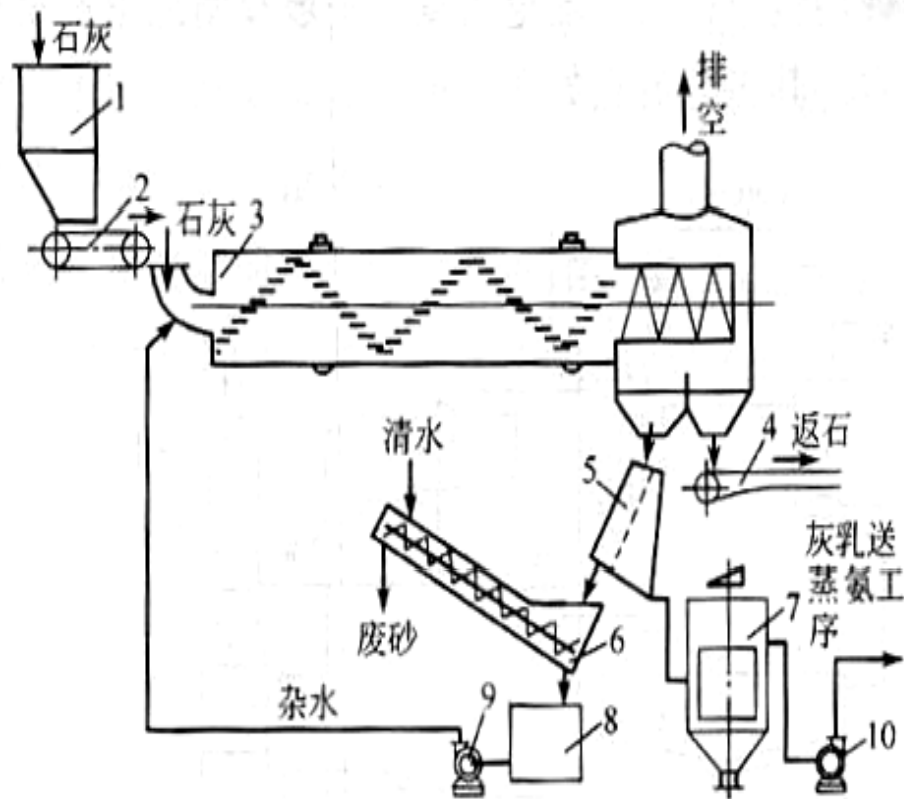
### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.3 石灰窑的主要操作指标

#### 4. 石灰乳制备

把石灰窑排出的成品石灰（**CaO**）加水进行消化，即成为盐水精制和蒸氨过程所需的氢氧化钙。

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 15.5\text{kJ/mol}$   
石灰消化系统流程见图。



1—灰包；2—链板机；3—化灰机；4—返石皮带；

5—振动筛；6—螺旋洗砂机；7—灰乳桶；

8—杂水桶；9—杂水泵；10—灰乳泵

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

将过量食盐置于水中，可制得饱和食盐水。常温下纯**NaCl**的溶解度为**315kg / m<sup>3</sup>(溶液)**。工业级食盐中含有钙、镁等杂质，制得的粗盐水大致组成(kg / m<sup>3</sup>溶液)为：**NaCl 300.4； CaCl<sub>2</sub> 0.8； MgCl<sub>2</sub> 0.35， CaSO<sub>4</sub> 4.81。**

盐水中的钙镁盐类在吸氨和碳酸化过程中将生成氢氧化镁和碳酸钙沉淀，不仅影响纯碱质量，而且造成设备及管道结垢甚至堵塞，因而盐水必须加以精制。

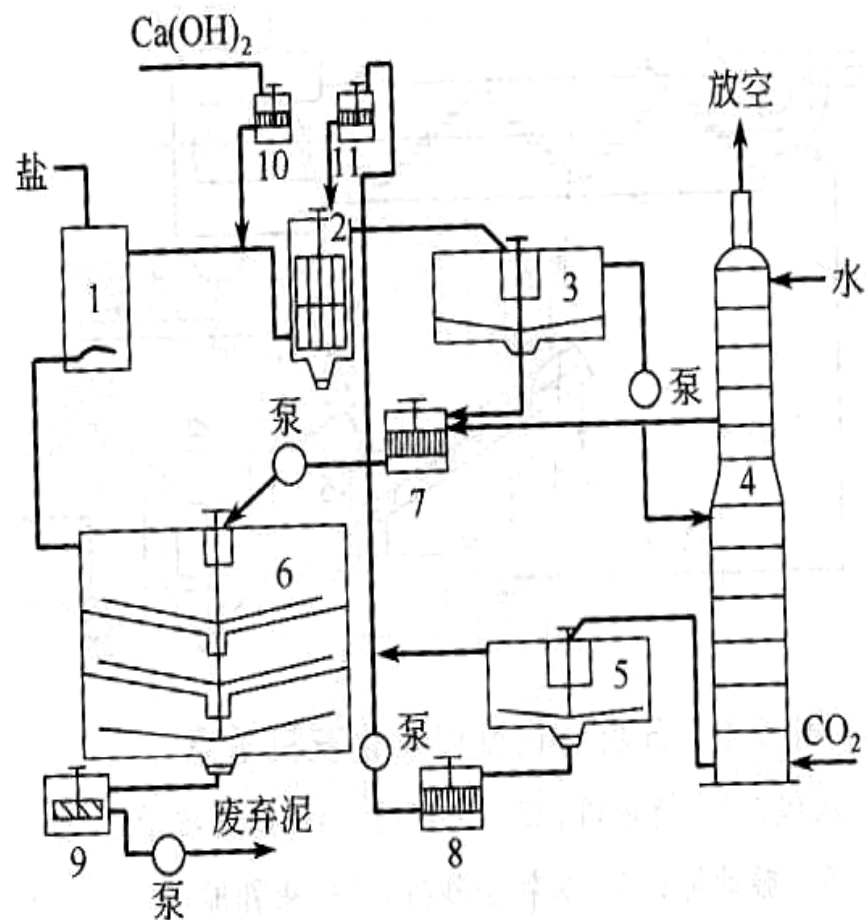
# 第4章 制碱工业

## 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

#### 1. 盐水的精制方法

盐水的精制常用石灰—碳酸铵法（也称石灰—塔气法）。其主要工艺流程见右图。



- 1—化盐桶；2—反应罐；3—一次澄清桶；  
4—除钙塔；5—二次澄清桶；6—洗泥桶；  
7—一次泥罐；8—二次泥罐；9—废泥罐；  
10—石灰乳桶；11—加泥罐

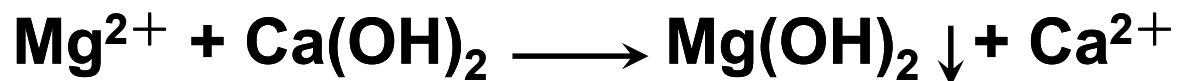
## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

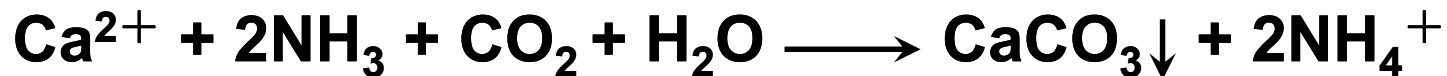
#### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

##### 1. 盐水的精制方法

石灰—碳酸铵法的第一步是往粗盐水中加入石灰乳，使镁离子成为氢氧化镁沉淀：



除镁后的盐水称为一次盐水，澄清后送往除钙塔，与由碳化塔塔顶排出的含 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ 的尾气逆流接触，发生下列反应：



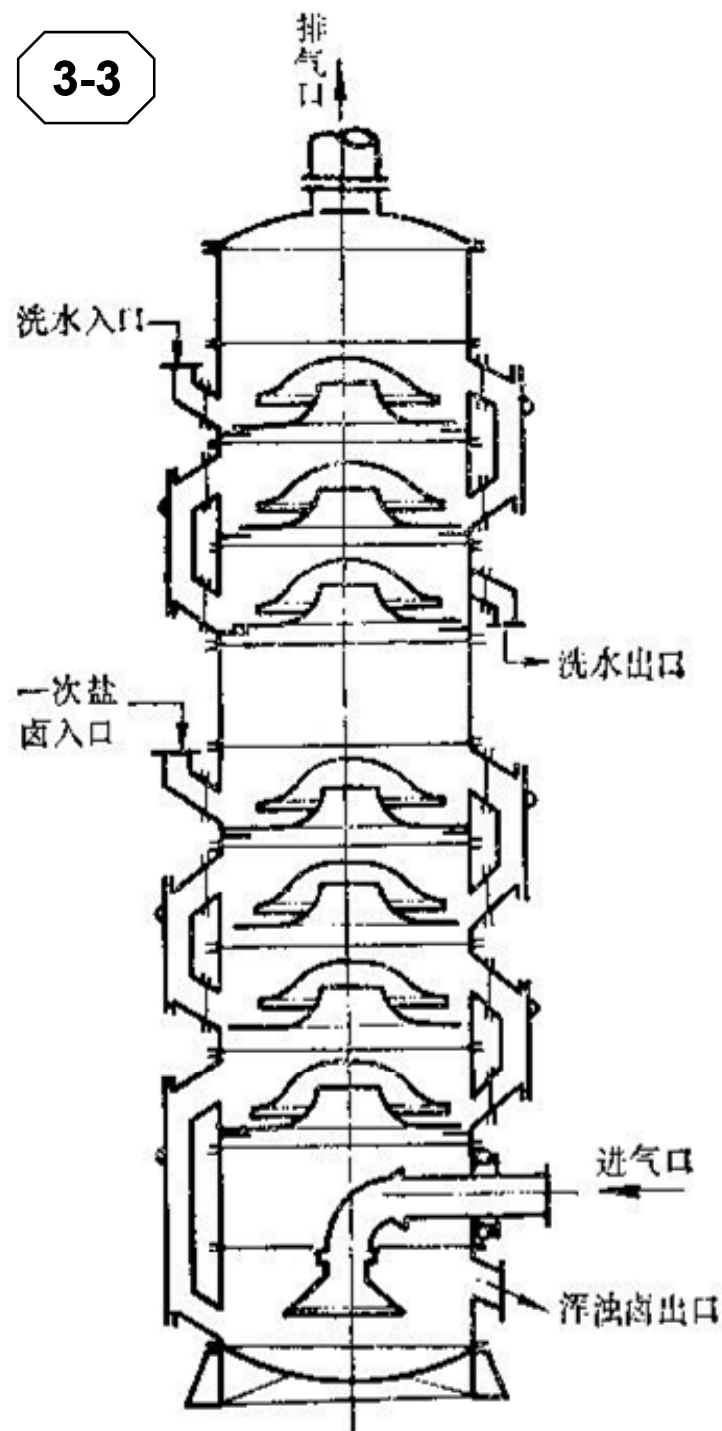
除钙后的精制盐水称为二次盐水，再经澄清后送往吸氨工序。制取每吨纯碱约需盐水 $5 \sim 5.3\text{m}^3$ 。

## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

除钙塔见右图。该塔为板式塔，塔体由铸铁塔圈组成。塔板设有泡罩，有溢流管，且置塔外，称外溢流管。盐水从中部送入塔中，含 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ 的尾气则从塔底进入，从泡罩的齿缝分散后与盐水充分接触。残气进入塔上部，用水洗涤后排空，洗涤水送去溶盐。



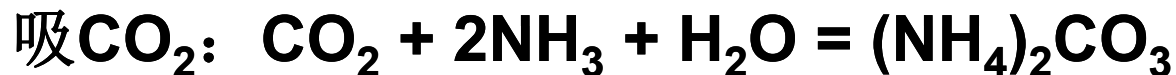
## 第4章 制碱工业

### 4.2 石灰石的煅烧和盐水吸氨

#### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

##### 2、盐水吸氨的特点

1) 是伴有化学反应的吸收过程:



通常化学吸收的速度较快。

2) 吸氨放热大, 需要冷却。吸氨的关键在于冷却。

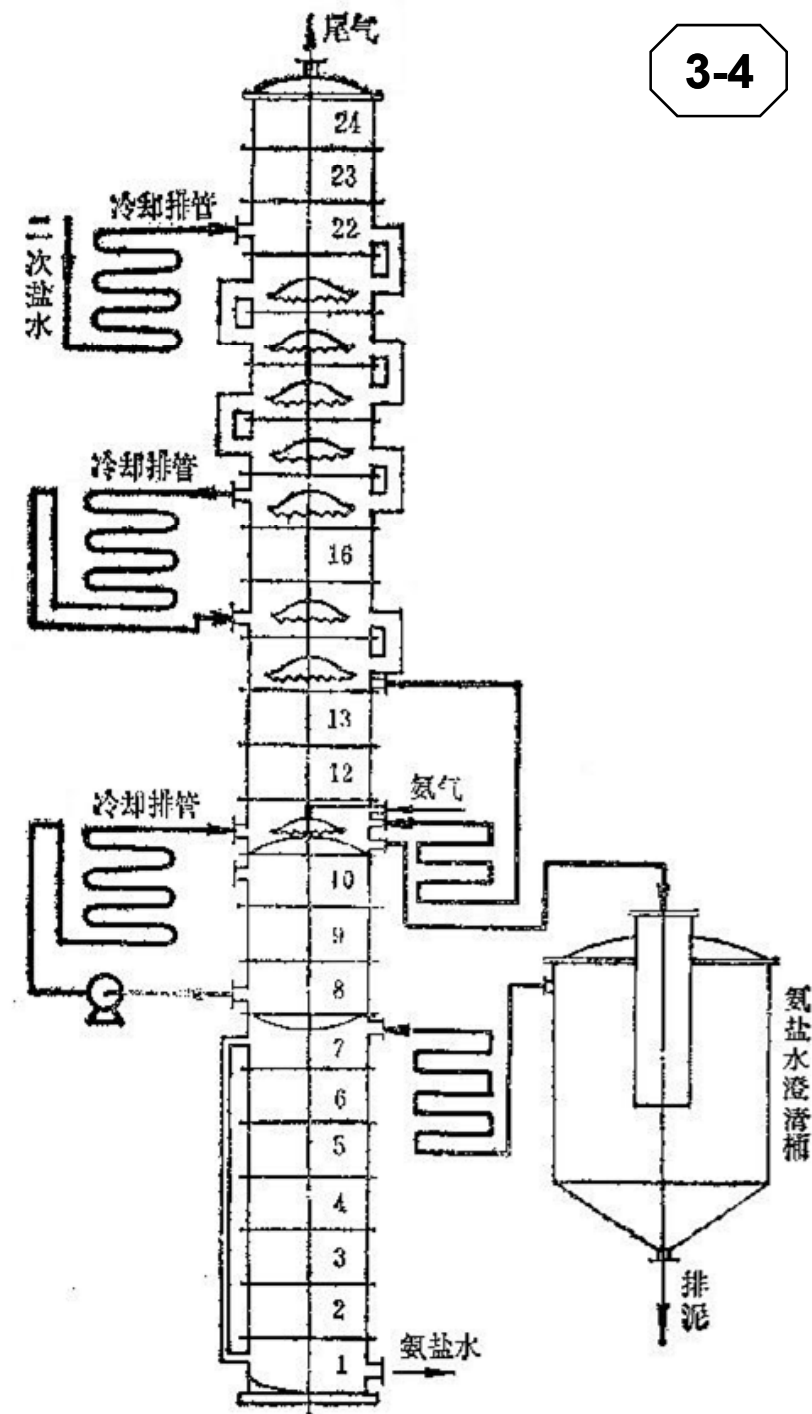
3) 氨盐水吸氨后, 盐的溶解度降低。两者要保持适当的比值。



#### 4.2.4 盐水的精制与吸氨

3-4

吸氨塔结构及吸氨流程见右图。塔体为**24**层塔圈连接而成，上半部装有单泡罩塔板。塔自上而下分洗涤段，吸收段，循环贮槽，氨盐水贮槽**4**部分。精制盐水经冷却排管送入塔顶，靠重力作用逐板流下。气体则通过泡罩边缘分散成细泡，扩大气液间的接触。氨气在塔中部引入，将循环贮槽(**8~10**圈)中的溶液冷却后送回氨气入塔部位，降温以提高吸氨效果。部分氨盐水经澄清桶排泥、排管冷却后送入氨盐水贮槽(**1~7**圈)。



## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.1 氨盐水碳酸化过程的特点

氨盐水吸收二氧化碳即碳酸化过程，是纯碱生产中的关键步骤。所得产物为 **$\text{NaHCO}_3$** 结晶，称为重碱。总反应式为：



上述反应主要在碳化塔中进行。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.1 氨盐水碳酸化过程的特点

##### 1、碳酸化过程的特点

1) 是一个伴有化学反应的吸收，同时又有结晶析出的复杂过程。

该过程大体可分为两个阶段；第一阶段，氨盐水吸收二氧化碳，使溶液中 $\text{NaHCO}_3$ 的浓度不断增加，直至为 $\text{NaHCO}_3$ 所饱和，第二阶段，边吸收二氧化碳，边析出 $\text{NaHCO}_3$ 结晶。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.1 氨盐水碳酸化过程的特点

##### 1、碳酸化过程的特点

2) 氨盐水吸收 $\text{CO}_2$ 和析出 $\text{NaHCO}_3$ 结晶等过程，均为放热过程。故碳酸化过程必须有良好的冷却装置。碳化塔与吸氨塔的冷却形式不同。后者采用自流式排管冷却，而碳化塔由于溶液中生成大量结晶，如在较长的管道中流动，势必形成结疤，影响操作的正常进行。为此，碳化塔直接在塔的适当部位设置冷却水箱，以移去反应热。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.1 氨盐水碳酸化过程的特点

##### 1、碳酸化过程的特点

3) 在溶液中生成 $\text{NaHCO}_3$  结晶的过程，实际上包括晶核生成和结晶生长两个步骤。当溶液中 $\text{NaHCO}_3$  的浓度超过该条件下 $\text{NaHCO}_3$  的溶解度时，首先生成极细的“晶核”，然后晶核逐渐成长为大粒而完整的结晶。生产中要求 $\text{NaHCO}_3$  结晶颗粒大而均匀，故碳化塔中不宜形成大量晶核，而应控制适量的晶核生成。在一些碳化塔中，甚至用少量 $\text{NaHCO}_3$  结晶进行循环，作为“晶种”，在溶液吸收二氧化碳时成长为大颗粒结晶。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.1 氨盐水碳酸化过程的特点

##### 1、碳酸化过程的特点

4) 碳化过程生成的 $\text{NaHCO}_3$  结晶，不可避免地要沉析在塔壁及冷却水箱的管壁上，逐渐积累形成较厚的垢层，致使正常操作无法维持。故要定期地在已结疤的碳化塔中加入新鲜氨盐水，在吸收少量 $\text{CO}_2$  的同时，由于溶液尚未达到 $\text{NaHCO}_3$  的饱和值，使 $\text{NaHCO}_3$  结疤逐步溶解。这一过程的实质是用氨盐水进行塔的清洗。因而，碳化塔在进行碳酸化反应生成 $\text{NaHCO}_3$  结晶的一定时间后，必须进行清洗作业。在同一设备中，制碱操作与清洗操作轮流进行，是碳酸化过程的一个特点。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.2 氨盐水碳酸化生产工艺条件分析

碳化塔的操作目标是尽可能获得数量多、颗粒大的 $\text{NaHCO}_3$ 结晶，使原料 $\text{NaCl}$ 的利用率高，生成的结晶易于过滤。

生产中常用钠利用率 $U_{\text{Na}}$ 来表示过程 $\text{NaCl}$ 转化为 $\text{NaHCO}_3$ 结晶的程度。即：

$$U_{\text{Na}} = \frac{\text{生成NaHCO}_3 \text{ 结晶的mol数}}{\text{原料NaCl 的mol数}} \times 100\%$$

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.2 氨盐水碳酸化生产工艺条件分析

##### 1、关于提高钠利用率

碳酸化过程中，由于受该条件下液—固相平衡的限制，母液中的**NaCl**不可能全部转化为**NaHCO<sub>3</sub>**结晶。未转化的**NaCl**最终将随蒸氨废液排出，造成原料的浪费。因而，提高钠利用率对生产的经济效益具有重要意义。



### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.2 氨盐水碳酸化过程工艺条件分析

##### 1、关于提高钠利用率

在一定温度及 $\text{CO}_2$ 压力下，随着系统组成的不同，可以出现下述情况：

1) 当水含量较高，而盐类含量较低时，溶液不出现任何结晶，当水量适中，盐类含量较多时，可以析出一种盐的结晶或多种盐的混合结晶；

2) 当水量与盐类含量均适中，且其中各盐的比例也较合适时，则溶液中仅仅出现 $\text{NaHCO}_3$ 结晶，而且结晶量为最大。

对碳酸化系统液-固相平衡的研究，目的就是寻找获得 $\text{NaHCO}_3$ 单独析出并具有最大结晶量的条件。

### 4.3

## 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

### 4.4.2

## 氨盐水碳酸化生产工艺条件分析

### 1、关于提高钠利用率

各种操作参数对系统相平衡的影响如下：

1) 温度：降低温度，溶液中 $\text{NaHCO}_3$ 溶解度变小，有利于增加 $\text{NaHCO}_3$ 的结晶量。

2) 气相 $\text{CO}_2$ 分压：比值越高，则 $\text{CO}_2$ 溶解度增加，溶液中 $\text{HCO}_3^-$ 浓度增加，有利于生成 $\text{NaHCO}_3$ 结晶。

3) 氨盐水的组成：氨盐水中氨与食盐的总含量高，即溶液中水含量低，有利于结晶的析出；

当溶液中 $\text{NH}_3 / \text{NaCl} = 1$ （摩尔比）时，有利于单独析出 $\text{NaHCO}_3$ 结晶并得到最大的析出量。因此氨盐水中总氨、盐含量及氨盐比，对析出 $\text{NaHCO}_3$ 结晶有较大的影响。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.2 氨盐水碳酸化生产工艺条件分析

此外，操作中应尽量使系统接近其相平衡状态，这就要求碳化过程中气—液相充分接触，以尽量提高 $\text{CO}_2$ 的吸收量。在一般条件下，理论上钠利用率为70~80%，实际生产中可接近此值。

### 4.3

## 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

### 4.4.2

## 氨盐水碳酸化过程工艺条件分析

### 2、关于改善碳酸氢钠结晶的质量

优质的 $\text{NaHCO}_3$ 结晶应为：颗粒较大，易于过滤及洗涤，其它盐分含量少。由于 $\text{NaHCO}_3$ 结晶过程包括晶核生成和结晶成长两个步骤。而欲从溶液中析出某一组分的结晶(晶核)，首先必须具备该组分的过饱和度 $\Delta S_A$ 。过饱和度的意义：

$$\Delta S_A = S_A - S_A^*$$

式中  $S_A^*$ ——该条件下组分A的溶解度(相平衡状态)；

$S_A$ ——该条件下组分A的实际浓度。

即溶液中的浓度达到其溶解度时，还不可能析出该组分的结晶，仅当溶液具有一定过饱和度，结晶才以一定的速度产生。

溶液中过饱和度愈大，结晶速度愈快，但结晶颗粒较小。

### 4.3

## 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

### 4.4.2

## 氨盐水碳酸化生产工艺条件分析

### 2、关于改善碳酸氢钠结晶的质量

改善重碱结晶质量的主要因素有：

1) 碳化塔的适宜温度分布：在塔中部晶核析出部位，维持较高温度，使过饱和度较小，晶核生成量不致过多。在塔下部则宜保持较低温度，以利结晶成长。

2) 添加晶种：此法有利于生成大颗粒结晶。添加晶种时应确定好加入的位置。从溶液碳酸化过程看，过早加入，溶液尚未饱和，晶种有可能溶解；过迟加入，溶液中已自发结晶，失去加入晶种作用。加入晶种的位置适宜，则可使其中细小的晶种先被溶解，溶液加速达到过饱和，然后以未溶解的晶种为中心继续长大，这就可能获得粒度较大的结晶。

## 第**4**章 制碱工业

### 思考题

- 1、重碱真空过滤机的滤鼓上分几个滤段？各自的作用？
- 2、重碱煅烧炉有几种形式？常用哪种？
- 3、简述联碱法的优缺点。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.3.3 碳酸化工艺流程和碳化塔

##### 1、碳酸化工艺流程

##### 1) 进料:

清水塔顶送入氨盐水；塔底通入窑气 ( $\text{CO}_2$  40%);

在碳化塔中部通入中段气。下部通入锅气( $\text{CO}_2$  80%), 也称下段气。

##### 2) 出料:

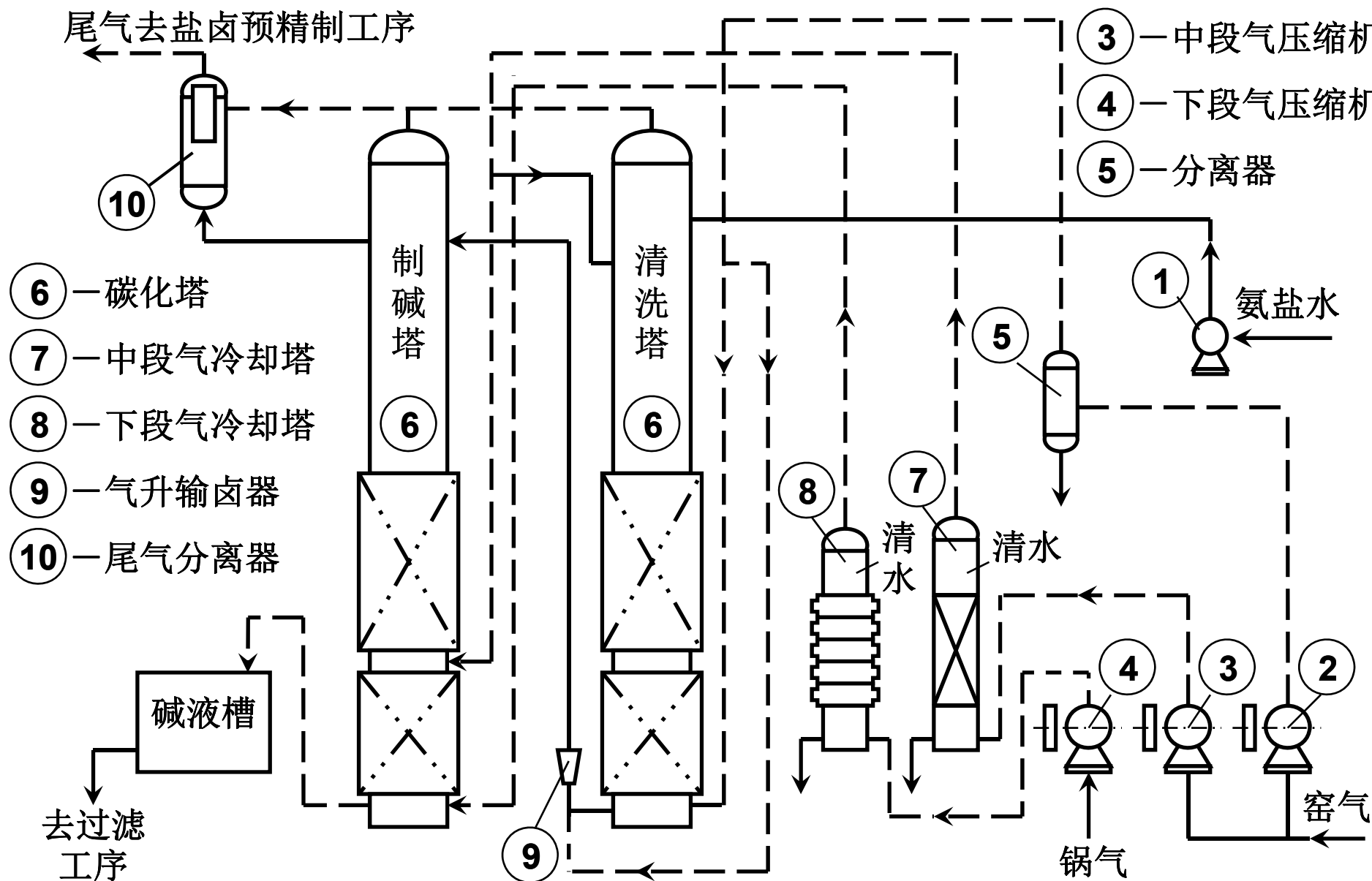
晶浆靠液位差流入碱液槽后送过滤工序。此外, 还有尾气。

### 4.3.3 碳酸化工艺流程和碳化塔

3-5

碳酸化流程示意图

- ①—氨盐水泵
- ②—清洗气压缩机
- ③—中段气压缩机
- ④—下段气压缩机
- ⑤—分离器





## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.3.3 碳酸化工艺流程和碳化塔

##### 1、碳酸化工艺流程

一般碳化塔以五塔为一组，其中四塔制碱，一塔清洗。因而制碱与清洗的时间配比为**4:1**。生产中将全部新鲜氨盐水送入清洗塔，再分配到各制碱塔。因此在管路配置上，均应考虑倒塔的需要。清洗塔与制碱塔基本上为液体所充满，故气体入塔的管路，应作成倒**U**型结构，并高出塔顶，以免停车时塔内液体流入压缩机中。制碱塔和清洗塔出口尾气中，尚含有**6~7%CO<sub>2</sub>**和从氨盐水挥发出来的氨(约含**15%**)，经气液分离后送往盐水精制工序，作为除钙之用。

### 4.3.3 碳酸化工艺流程和碳化塔

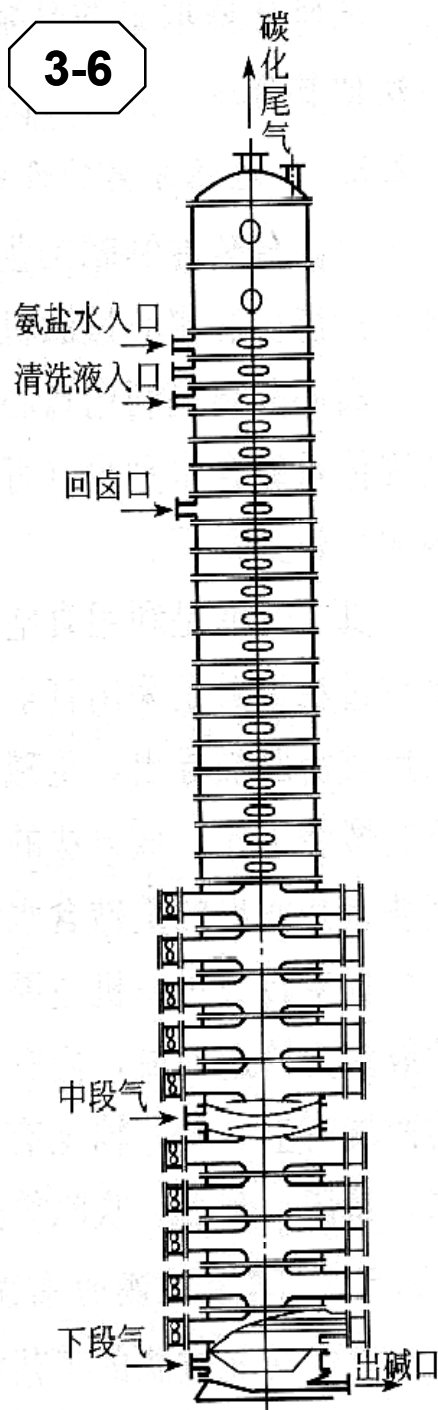
## 2、碳化塔

碳化塔结构见右图。塔体由多个铸铁塔圈连结组成。塔上部为 $\text{CO}_2$ 吸收段，装有笠形泡帽和漏液塔板。孔板和笠帽边缘有分散气泡的齿缝以增加气液间的接触面积，加快吸收过程。

塔中下部为冷却段，设有冷却水箱。冷却水以多程方式从管束内流过。用以移去反应热并调节塔内温度。水箱是设置在塔体中间的管壳式换热器，管束与塔轴垂直。管程走冷却水，壳程就是塔体。

两水箱间也装有笠形泡帽。操作关键是控制好温度。氨盐水停留时间**1.5~2.0h**。出塔晶浆含重碱**45~50%**（体积）。

3-6



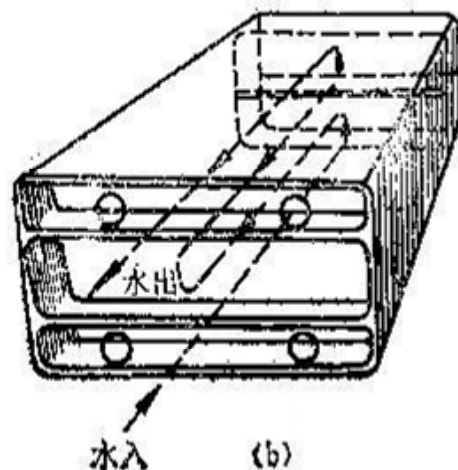
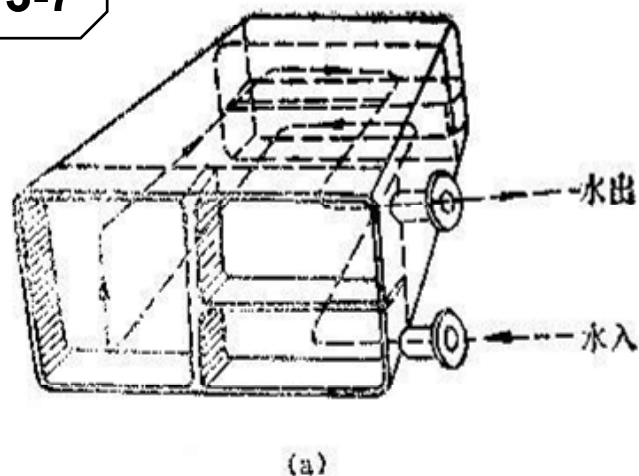
### 4.3.3 碳酸化工艺流程和碳化塔

#### 2、碳化塔

右图为水箱结构，上图冷却水为田字形走向，下图冷却水为弓字形走向。通常两水箱间也装有笠形泡帽，以增加气液接触表面。

碳化塔的操作中关键是控制好全塔温度分布。一般在塔高约 $\frac{3}{5}$ 的部位为高温区，温度可达 $60^{\circ}\text{C}$ ，以生成适量晶核。全塔温度变化应平滑，至出碱口温度最低( $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ )，以增加重碱产量，提高钠利用率。在调节温度时，应避免突然变化。碳化塔经一定时间后要进行倒塔操作，倒塔后要求在 $2\text{h}$ 内使各项指标达到正常值。

3-7



## 4.4.4

## 重碱的过滤

碳化塔取出液是含有大量重碱结晶的悬浮液。通过过滤分离出母液，并对滤饼进行适当的洗涤，以降低重碱中氯化钠等的含量。重碱过滤一般采用离心过滤机或真空过滤机。

离心过滤机是利用高速旋转的离心力使母液与重碱分离。真空过滤机的结构如右图，主要由回转的圆筒形滤鼓、篦子板、滤布组成。滤鼓用铸铁铸造，内部隔成多个区域，分别接在空心轴端的转动盘上。轴由齿轮传动，轴端有一个分别联接真空系统和压缩气体系统的固定盘。

### 4.3

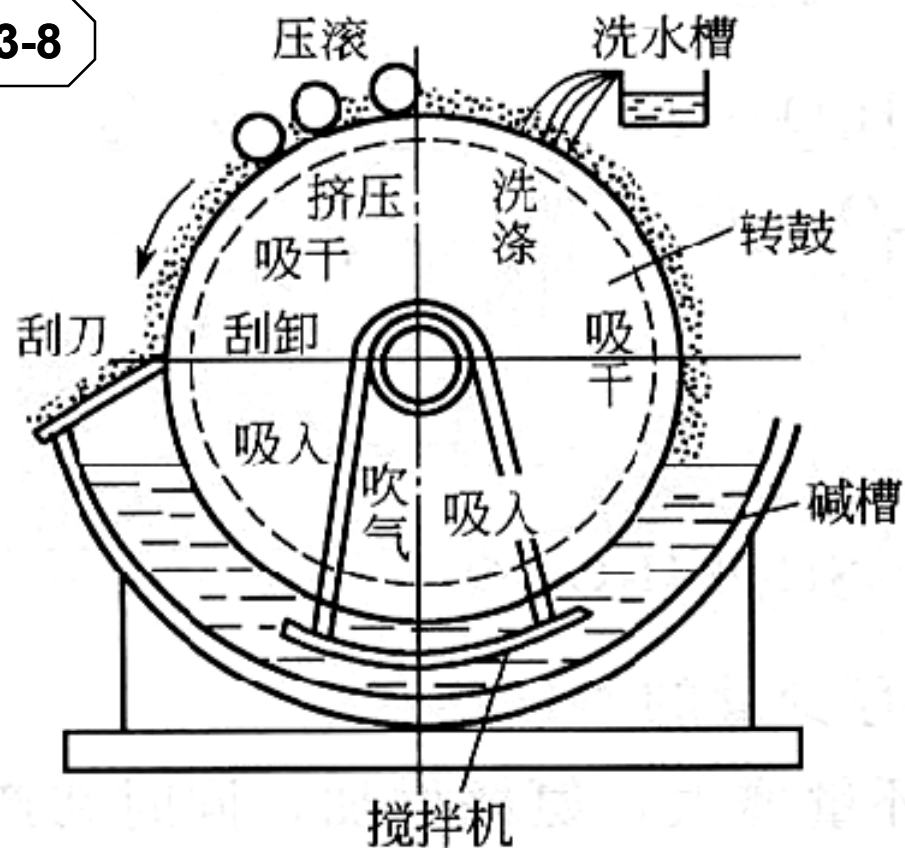
## 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

### 4.4.4

## 重碱的过滤

真空过滤机转鼓旋转一周过程中的作用见下图。

3-8

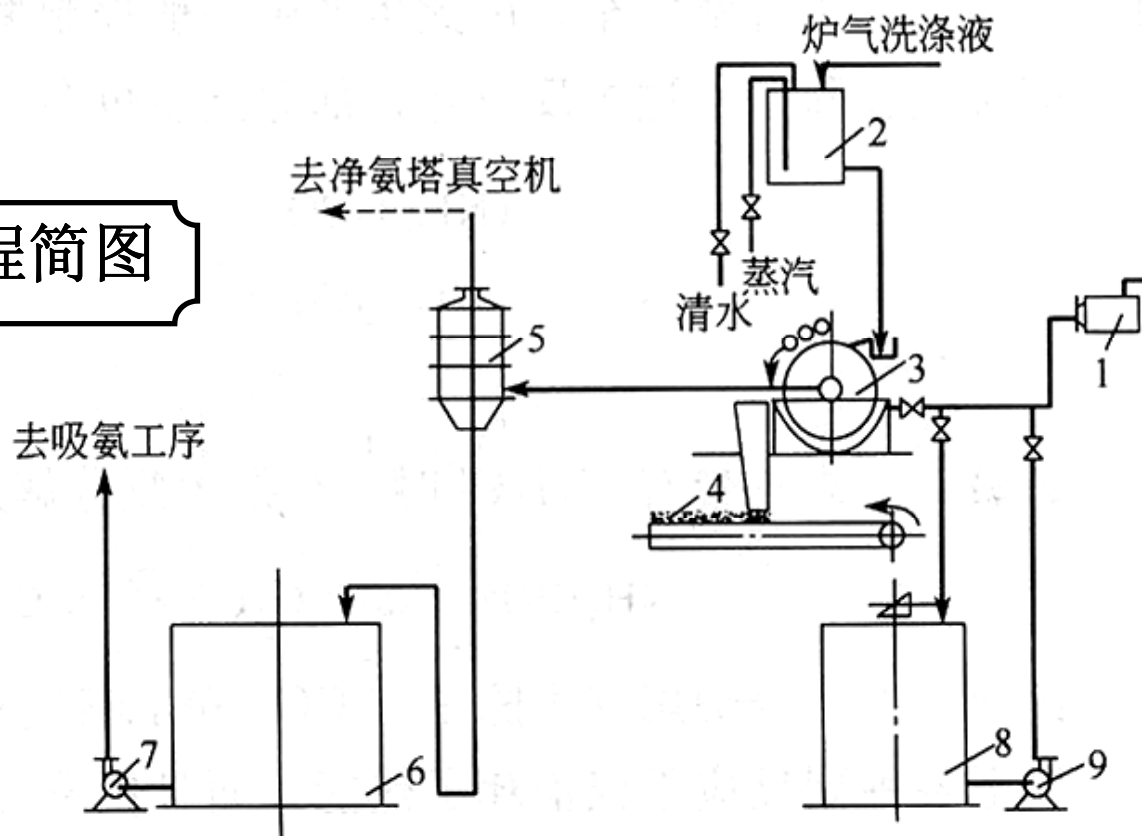


## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.4 重碱的过滤

重碱过滤流程简图



1—出碱液槽；2—洗水槽；3—过滤机；4—皮带输送机；  
5—分离器；6—母液桶；7—母液泵；8—碱液桶；9—碱液泵

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.4 重碱的过滤

滤鼓浸入悬浮液中，转动一周时经历下列滤段：

##### 1. 吸碱

此时与真空系统相连，在滤布上吸上重碱，初步分离去母液并吸干滤饼。

##### 2. 洗涤

用软水均匀地淋洒在滤饼表面并吸干。

##### 3. 挤压

由设置在滤鼓上的压辊将滤饼压平，借其压力“榨出”滤饼中的水分并予吸干。压辊还具有压碎使用，使刮刀卸下的滤饼较为疏松。

## 第4章 制碱工业

### 4.3 氨盐水碳酸化和重碱的过滤

#### 4.4.4 重碱的过滤

滤鼓浸入悬浮液中，转动一周时经历下列滤段：

##### 4. 刮卸

用刮刀连续地将重碱刮下，送去重碱煅烧工序。

##### 5. 吹除

此时与压缩的二氧化碳气流相通，压缩气体由里往外吹出，使滤布中细晶被吹除，提高过滤效果。

真空过滤机单机生产能力较大，如直径**2.2m**，宽**1.9m**的真空过滤机，每日可过滤重碱**320~380t**。但滤饼水分较高，一般为**14~18%**。

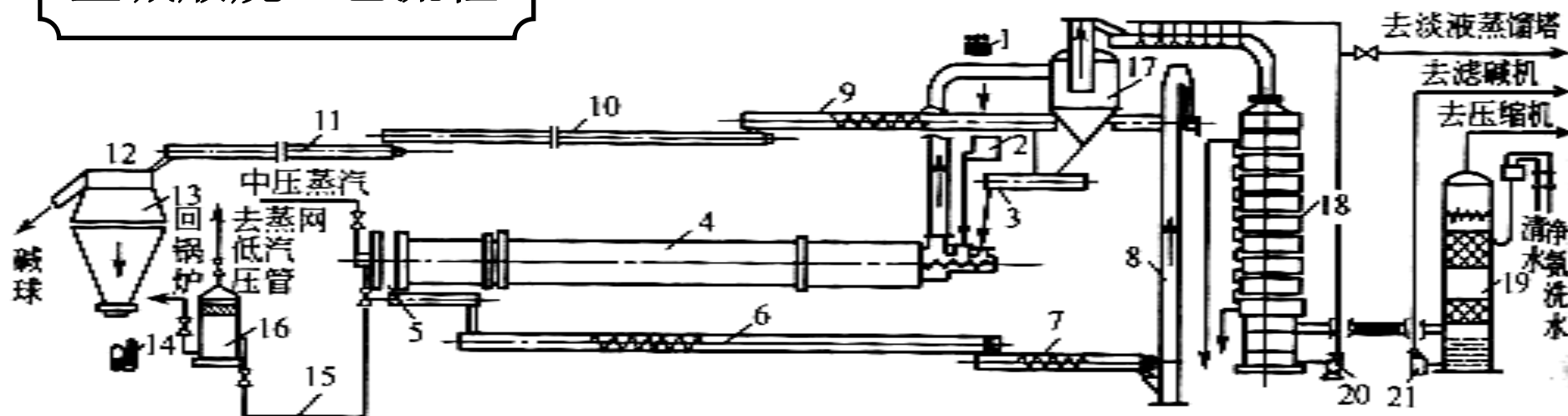


# 第4章 制碱工业

## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

#### 重碱煅烧工艺流程



1—皮带运输机；2—圆盘加料器；3—返碱螺旋输送机；4—煅烧炉；5—出碱螺旋输送机；6—地下螺旋输送机；7—喂碱螺旋输送机；8—斗式提升机；9—分配螺旋输送机；10—成品螺旋输送机；11—筛上螺旋输送机；12—圆筒筛；13—碱仓；14—磅秤；15—疏水器；16—扩容器；17—分离器；18—冷凝塔；19—洗涤塔；20—冷凝泵；21—洗水泵

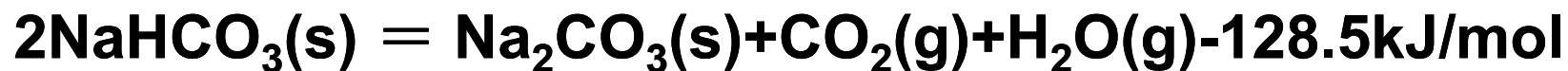
## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 1、重碱煅烧过程的特点

重碱是纯碱生产中的中间产物，经煅烧后生成纯碱。反应式为：



上述反应的平衡常数为：

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

式中：  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ,  $p_{\text{CO}_2}$  —— 分别为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的平衡分压。

对于纯  $\text{NaHCO}_3$ ，分解时  $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2}$ ，固有：

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = (K_p)^{1/2}$$

## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 1、重碱煅烧过程的特点

不同温度下 $\text{NaHCO}_3$ 上方的 $\text{CO}_2$ 平衡分压见下表：

温度, $^{\circ}\text{C}$	30	50	70	90	100	110	120
$p_{\text{H}_2\text{O}}$ , kPa	0.83	4.0	16.0	55.2	97.4	167	170

由于煅烧过程吸热，故  $p_{\text{CO}_2}$  值或  $K_p$  值随温度的升高而增大。当温度为  $88^{\circ}\text{C}$  时，气相  $\text{CO}_2$  平衡分压为  $50.6 \times 10^3 \text{Pa}$ ，气相总压力 ( $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 为  $0.1013 \text{MPa} (1 \text{atm})$ ，理论上在常压及该温度下  $\text{NaHCO}_3$  可分解完全。为提高分解速度，工业上的煅烧是在  $160 \sim 190^{\circ}\text{C}$  下进行的。

## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

#### 1、重碱煅烧过程的特点

1) 煅烧过程既要保证纯碱的质量，又需保持炉气中较高的二氧化碳浓度，以作为碳化塔的下段气。故一般采用间壁加热进行煅烧，加热介质不与重碱直接接触，以保证炉气中二氧化碳的浓度。如需将加热气体与重碱直接接触，则该气体与二氧化碳应容易分离。

2) 重碱滤饼具有结块倾向，在煅烧过程中，极易生成块状物，甚至在设备上结疤，使操作难以正常进行。因而通常要加入部分成品纯碱作为“返碱”，与重碱混合，降低物料的含水量，加返碱已成为重碱煅烧的必要条件。一般要将混合后的湿滤饼的水分调节到8%以下。

## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 2、重碱煅烧炉

重碱煅烧炉共有三种形式：

外热式烟道气煅烧炉；

内热式蒸汽煅烧炉；

过热蒸汽直接加热式沸腾煅烧炉。

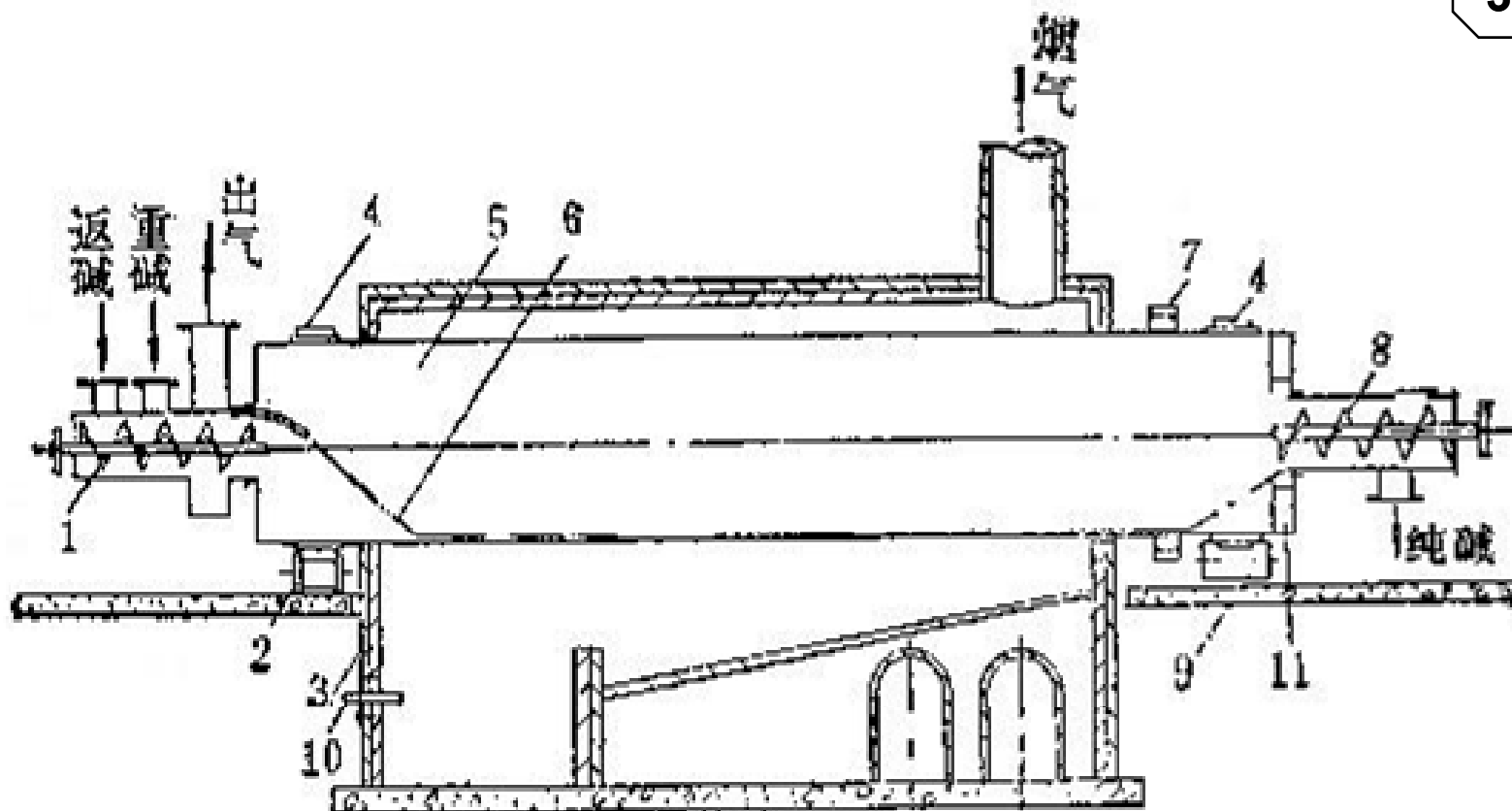
大中型碱厂主要用前两种形式。

## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

3-9



## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 2、重碱煅烧炉

##### 1) 外热式烟道气重碱煅烧炉

外热式煅烧炉结构较简单，但炉体加热面积小，生产强度不高，煅烧过程的热效率较低(**50%**以下)。炉体与高温烟道气接触的部位容易损坏。炉体**5**为卧式回转圆筒，两端装有滚圈**4**，水平地架卧在两对托轮**4**、**9**之上。后托轮**9**有凸缘，以固定炉体，使之旋转时不致前后串动或脱轨。电机通过传动机构带动齿圈**7**使炉体以**5~6r/min**转动。炉体中部置于炉灶**3**中，以重油或煤做燃料，用烟道气加热。

## 第**4**章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 2、重碱煅烧炉

###### 1) 外热式烟道气重碱煅烧炉

炉内链条**6**上装有刮刀，以防止炉内物料结疤。重碱与返碱按一定比例混合后由炉头通过进碱螺旋输送**1**机加入炉中，物料在炉体中的停留时间约**30min**。炉尾簸箕**11**随炉体转动至下方时，纯碱流入，后簸箕转至上方时，纯碱便因重力作用离开簸箕落入出碱螺旋输送机**8**中。重碱煅烧生成的气相产物，由炉头引出，经洗涤冷却后去碳化塔作为下段气。



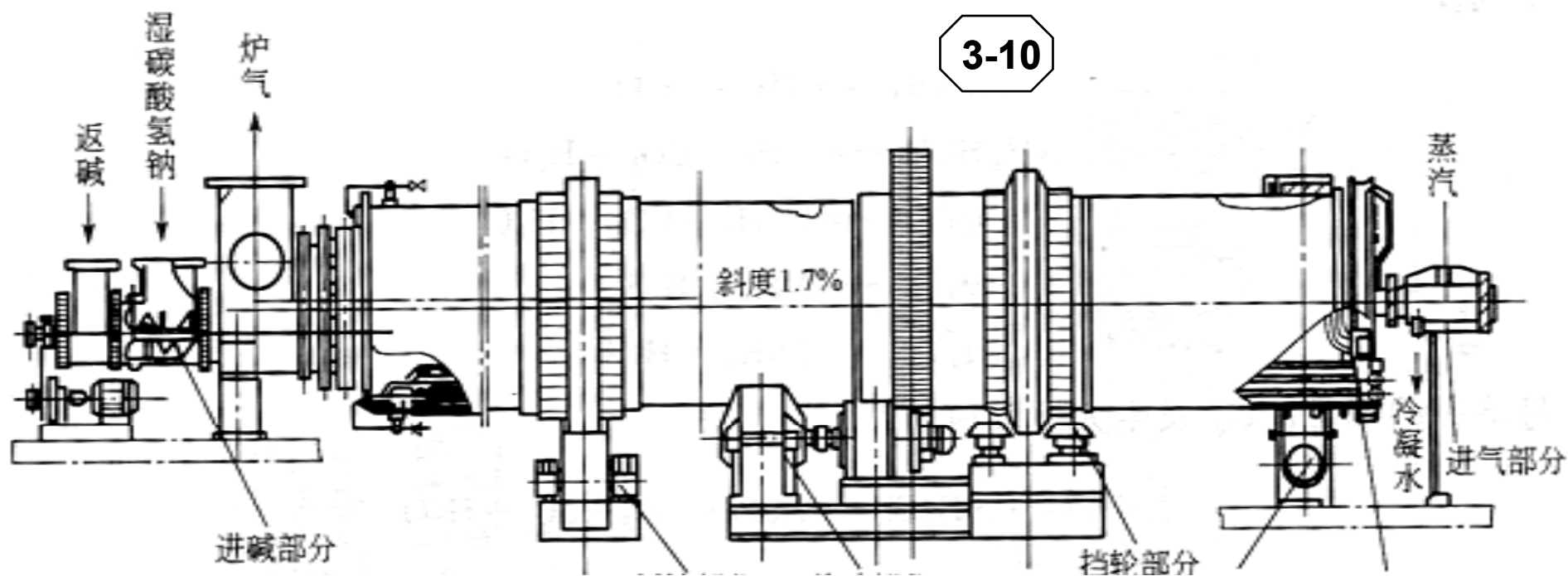
# 第4章 制碱工业

## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

#### 2、重碱煅烧炉

#### 2) 内热式蒸汽煅烧



## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

##### 2、重碱煅烧炉

##### 2) 内热式蒸汽煅烧

煅烧炉直径**2.5m**、长**27m**，炉中装有三层蒸汽加热管，管内用饱和蒸汽加热。加热管直径**53~114mm**，管外焊有翅片，以改善传热效果。炉头部分的加热管，不带翅片，以免入炉物料在此结疤。加热蒸汽由炉尾空心轴进入汽室，再分配到各加热管中，冷凝水则回汽室外围的冷凝水室，经疏水器排出炉外。高压冷凝水经减压膨胀后回收部分低压蒸汽，其余返回锅炉。

#### 4.4.1 重碱煅烧过程的特点和煅烧炉

### 2、重碱煅烧炉

#### 2) 内热式蒸汽煅烧

蒸汽煅烧炉炉体设有托圈，并卧于托轮或挡轮之上。整个炉体具有**1.7%**的倾斜度，炉尾略低。用挡轮防止炉体可能发生的轴向移动。由电机通过传动装置带动齿圈使炉体转动。重碱与返碱的进口及炉气的出口设于炉头，炉尾有出碱口，加热蒸汽的进口及冷凝水的出口。

蒸汽煅烧炉结构较复杂，尤其对加热蒸汽进口的密封装置要求高。但全炉热损失较少，热效率可达**70~75%**。由于采用翅片式加热管，总加热面积大，单炉生产能力为同直径外热式煅烧炉的**2.5~3.0**倍。蒸汽煅烧炉造价较高，加上需要压力较高的蒸汽，故总投资较外热式煅烧炉高。

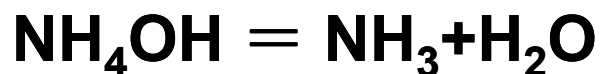
## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.2 氨的回收过程和蒸氨塔

##### 1、氨碱法制碱中氨的循环

氨碱法制碱中，由盐水吸氨生成氨盐水，气态氨变为溶液中的游离氨。氨盐水碳酸化后，大部分氨变为结合氨。氨回收过程简称蒸氨，是加热母液以蒸出游离氨，然后加入石灰乳，使结合氨转化为游离氨并加热蒸出。蒸出氨气返回吸氨工序制备氨盐水，从而构成氨的循环。蒸氨过程的主要反应有：

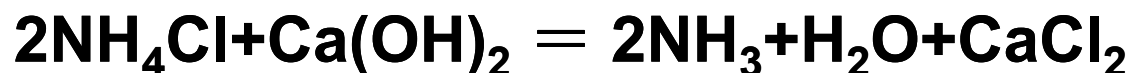


## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.2 氨的回收过程和蒸氨塔

#### 1、氨碱法制碱中氨的循环

溶液加入石灰乳后，结合氨转化为游离氨并受热逸出：



生产中除碳酸化母液需回收氨外，还有各种洗涤液、冷凝液等含氨稀溶液，常称为“淡液”，也需回收氨。通常母液与淡液分别回收氨，母液量约为 $(6\sim 7)\text{m}^3/\text{t}$ (纯碱)，淡液量约为 $(0.5\sim 1.0)\text{m}^3/\text{t}$ (纯碱)。制碱过程中氨的循环量为 $(0.4\sim 0.5)\text{t}/\text{t}$ (纯碱)。由于泄漏、排放等的损失，氨的补充量为 $(1.5\sim 3)\text{kg}/\text{t}$ (纯碱)。尽量减少过程氨的损失，对降低生产成本具有重要意义。

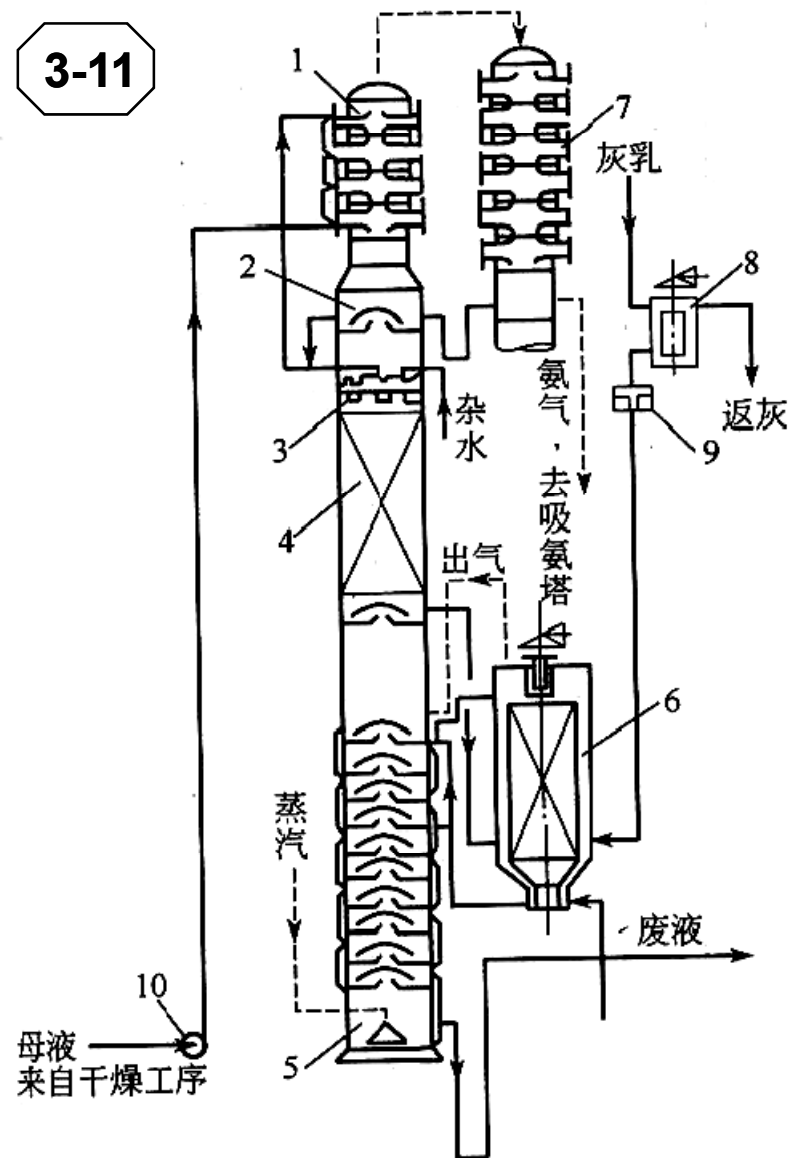
蒸氨后的母液主要成分为氯化钙和未转化的氯化钠，除部分母液回收氯化钠及制取氯化钙，大多成为废液排弃。

## 4.4.2 氨的回收过程和蒸氨塔

### 2、蒸氨的流程和蒸氨塔

蒸氨流程如右图。其中：1—母液预热器；2—蒸馏段；3—分液槽；4—预热段；5—石灰乳蒸馏段；6—预灰桶；7—气体冷凝器；8—加石灰乳缸；9—石灰乳流堰；10—母液泵。主要设备有蒸氨塔、气体冷凝器和预灰桶。预灰桶是加入石灰乳，使溶液中结合氨转化为游离氨的设备；蒸氨塔是将液相中游离氨蒸出的设备；气体冷凝器的作用在于将氨气中所含水蒸汽加以冷凝，减少氨气中的湿含量。

3-11



1—母液预热段；2—蒸馏段；3—分液槽；  
4—加热段；5—石灰乳蒸馏段；6—预灰桶；  
7—冷凝器；8—加石灰乳缸；9—石灰乳  
流程；10—母液泵

## 4.4

## 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.2

### 氨的回收过程和蒸氨塔

#### 2、蒸氨的流程和蒸氨塔

蒸氨塔结构如右图所示。

结构：

蒸氨塔由多个铸铁塔圈组成，  
直径 $D = 4.2\text{m}$ ，总高 $H = 40\text{m}$ 。

功能：

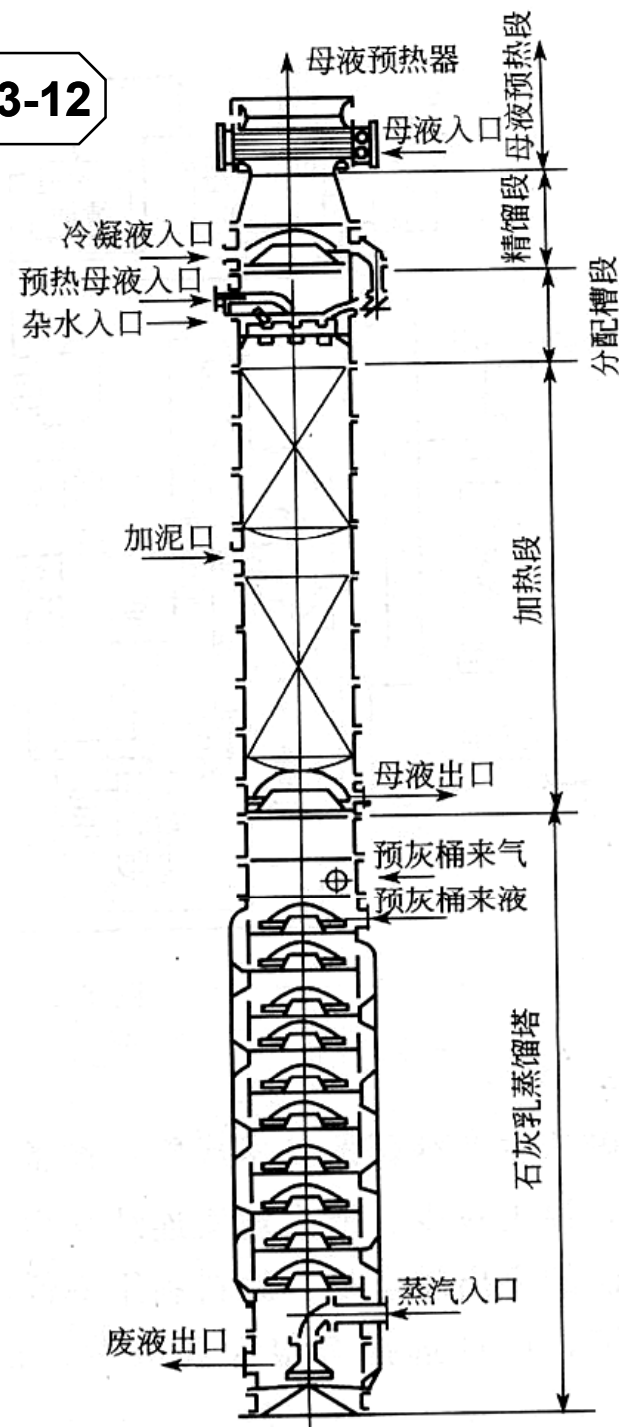
尽量回收母液中的氨，进行循环利用。

塔分三段：

顶部为母液预热段；中部为加热段；下部石灰乳蒸馏段。

蒸氨过程是高能耗过程。常用低压蒸汽作为热源，且全塔应有良好的保温。

3-12



## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.2 氨的回收过程和蒸氨塔

#### 2、蒸氨的流程和蒸氨塔

来自重碱过滤工序的母液送至蒸氨塔顶部的母液预热器。预热器由**7~10**个卧式列管换热器组成，母液走管内，管外为热氨气。母液由**30℃**左右被预热至**70℃**后导入加热段，热氨气由**90℃**左右降至**65℃**，进入气体冷凝器。冷凝器由多个水箱构成其结构与碳化塔的冷却水箱相同，气相自下而上走壳程。经冷凝、分离去其中大部分水蒸汽后去吸氨工序。排出气体的大致组成为：

**$\text{NH}_3$  50.6%(质量);  $\text{CO}_2$  29.2%;  $\text{H}_2\text{O}$  20.2%。**



#### 4.4.2 氨的回收过程和蒸氨塔

##### 2、蒸氨的流程和蒸氨塔

蒸氨塔的加热段一般为填料床，内装 $\phi 75 \times 75$ 的瓷环或马鞍形填料。经预热的母液在分液槽与其它含氨稀溶液汇合后流入加热段，在填料的表面与上升的热气体接触进行传热、传质，分离出氨和二氧化碳。

除去游离氨及二氧化碳的母液，从塔中部流出，进入预灰桶与石灰乳充分混合，然后返回蒸氨塔内，在石灰乳蒸馏段中继续蒸出新转化的游离氨。由于液相中带有石灰乳的悬浮颗粒，故此段不宜用填料床，而采用单菌帽形的塔板，塔板之间的溢流管位于塔圈之外，以增加塔内空间利于氨的蒸馏，也便于清理结垢。塔板一般为10~14层。通过石灰乳蒸馏段后，母液中氨有99%被蒸出。由于加入石灰乳及用蒸汽直接加热，使蒸氨塔废液量约为母液量的两倍，达到10~12m<sup>3</sup>/t(纯碱)。废液中约含CaCl<sub>2</sub> 100kg / m<sup>3</sup>，NaCl 50kg/m<sup>3</sup>。加热蒸汽消耗量为1.5~2.0 t/t(纯碱)。

## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.3 蒸氨塔的主要操作条件

##### 1. 压力

较低的压力有利于氨的蒸出。但压力低于大气压时，系统易漏入空气，降低了气氨的浓度，不利于盐水吸氨。一般维持塔底压力为**0.15~0.17MPa**，塔顶则略呈真空。这样既不致漏入大量空气，又避免氨气泄漏而污染环境。

## 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

### 4.4.3 蒸氨塔的主要操作条件

#### 2. 温度

主要控制塔底和塔顶的温度。塔底用低压蒸汽加热，当塔底压力确定后，溶液沸点也为一定值。由于其中含有各种组分，故其沸点高于纯水。如塔底供热不足造成温度偏低，残液中氨不能完全驱出。倘若塔底蒸汽用量过多，则可造成塔顶冷凝器负荷增加，或出塔氨气温度高，水蒸气含量多，导致氨盐水中氯化钠浓度降低，不利于碳酸化操作。一般要求排出冷凝器的氨气温度为**55~60℃**。若塔顶冷凝器中冷却过度，使出塔气氨温度远低于**55℃**，则气相中**NH<sub>3</sub>**和**CO<sub>2</sub>**将发生如下反应：



生成的氨基甲酸铵结晶，可能造成管道的堵塞。

## 第4章 制碱工业

### 4.4 重碱的煅烧和氨的回收

#### 4.4.3 蒸氨塔的主要操作条件

##### 3. 石灰乳的加入量

石灰乳实际是**CaO**的悬浮液。**CaO**溶解度很小，但随着反应的进行**CaO**不断溶解。因此，固定氨转化为游离氨的速度取决于**CaO**的溶解速度。石灰乳的加入量以预灰桶出液中不含固定氨为准，并略为过量。加入石灰乳后物系应进行充分的搅拌混合。

## 第4章 制碱工业

### 4.5 氨碱法工艺的基本特点综述

#### 4.5.1 生产总流程及其基本特点

##### 1、生产总流程

流程包括五个主要部分：氨盐水的制备；氨盐水碳酸化及重碱过滤；重碱煅烧；氨的回收；石灰石的煅烧及石灰的消化。

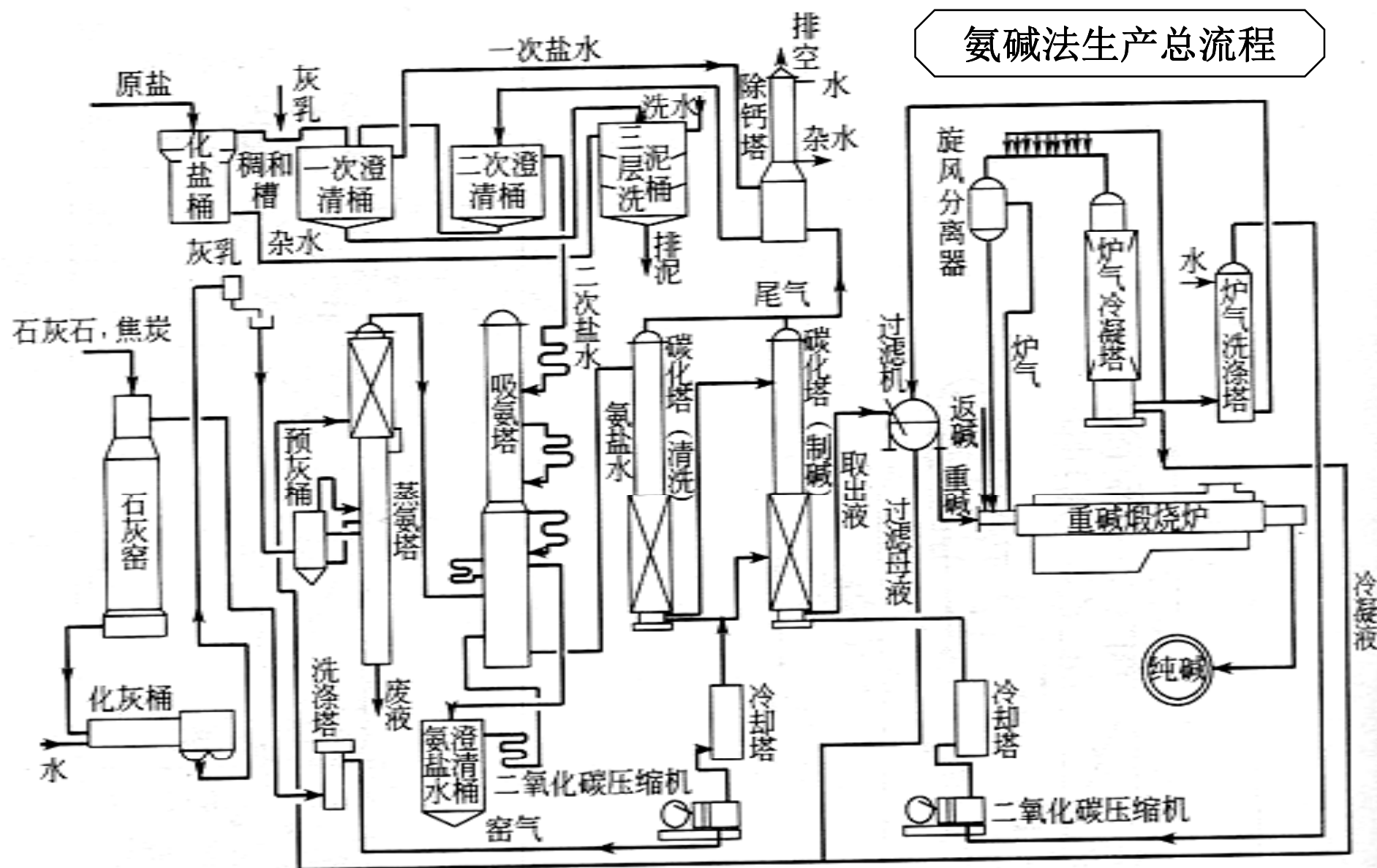
主要反应设备有：吸氨塔；碳化塔；重碱煅烧炉；蒸氨塔；石灰窑等。

制碱总流程见下图。

## 4.5.1 生产总流程及其基本特点

### 1、生产总流程

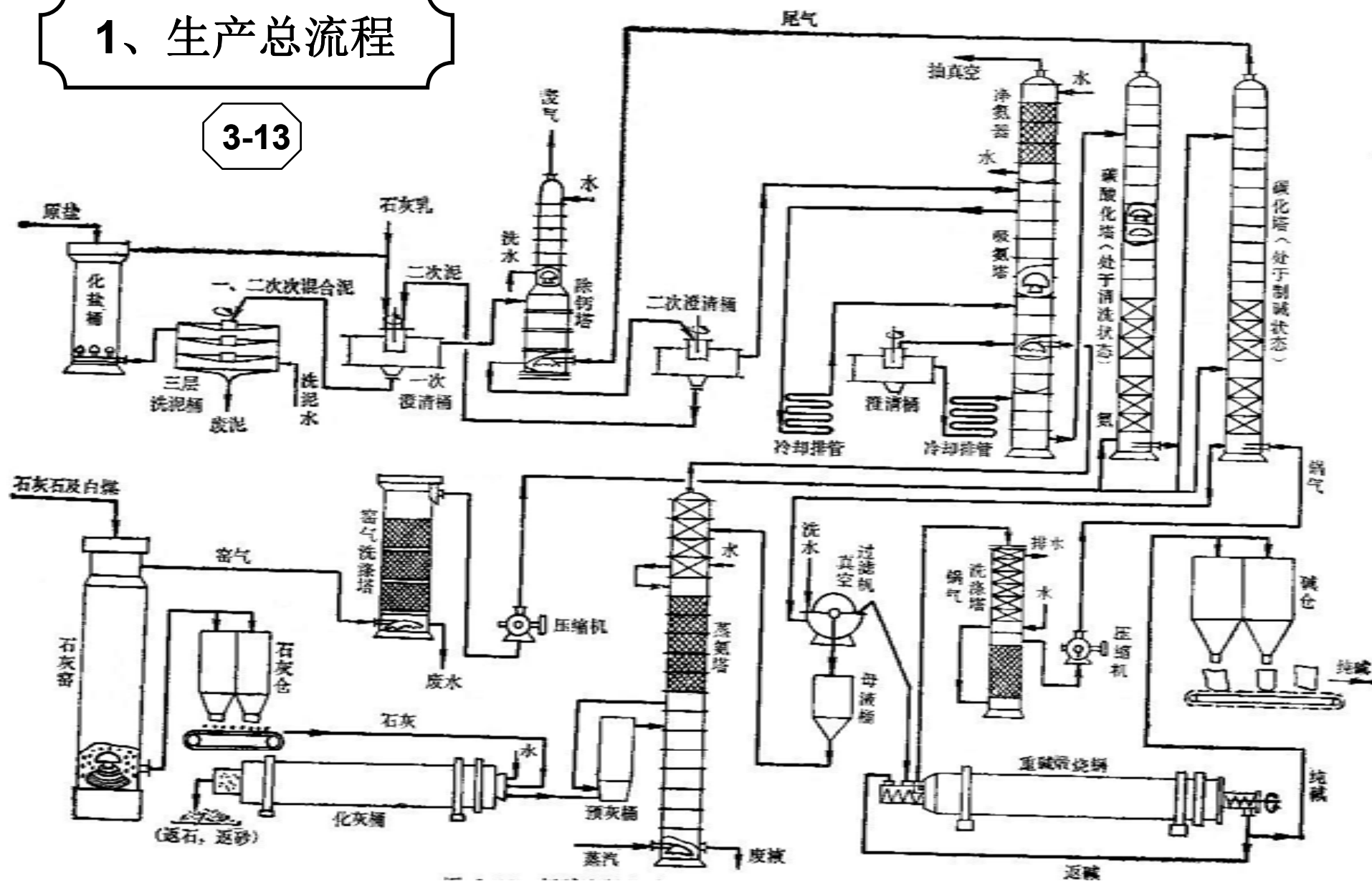
#### 氨碱法生产总流程



## 4.5.1 生产总流程及其基本特点

### 1、生产总流程

3-13



### 4.5.1 生产总流程及其基本特点

#### 1、生产总流程

原盐经化盐后，加入石灰乳使其中的镁生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，在一次澄清桶分离。一次盐水进入除钙塔，与二氧化碳的碳化塔尾气接触，使盐水中的钙生成 $\text{CaCO}_3$ 沉淀，经二次澄清桶分离后的精盐水（二次盐水）去吸氨塔吸氨生成氨盐水。二次澄清桶的 $\text{CaCO}_3$ 沉淀送入一次澄清桶，促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉降。钙镁沉淀在三层洗泥桶中用水洗涤后排放，洗涤水去化盐。

石灰石在石灰窑中煅烧。窑气经洗涤冷却后进入压缩机加压至 $0.4\text{MPa}$ 左右，作为碳酸化工序中清洗塔与制碱塔中段气气源。石灰窑排出的石灰在卧式化灰桶中加水消化生成石灰乳，供蒸氨及盐水除镁之用。



## 4.5 氨碱法工艺的基本特点综述

### 4.5.1 生产总流程及其基本特点

#### 1、生产总流程

氨盐水先后在清洗塔与制碱塔吸收窑气及炉气中二氧化碳并生成重碱结晶，经过滤分离，重碱去煅烧炉，母液去蒸氨塔，碳化塔尾气去盐水工序除钙。

重碱煅烧炉排出的纯碱，约有**40~65%**作为返碱在煅烧过程中循环。气相产物(炉气)经冷却、洗涤后去压缩机加压作为碳化塔下段气。

碳化母液在蒸氨塔及预灰桶中分离出游离氨与结合氨，气相产物 (含 $\text{NH}_3$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ) 去吸氨塔，残液 (含 $\text{CaCl}_2$ ， $\text{NaCl}$ 等) 排弃。

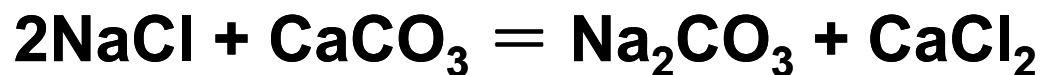
## 4.5 氨碱法工艺的基本特点综述

### 4.5.1 生产总流程及其基本特点

#### 2、流程基本特点

1) 流程中以氨作为循环物质，是氨碱法制碱的主要特点。

从整个流程总的进出物料看，主要原料为**NaCl**、**CaCO<sub>3</sub>**，产品为**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**，副产品为含**CaCl<sub>2</sub>**的废液。若写成总反应式为：

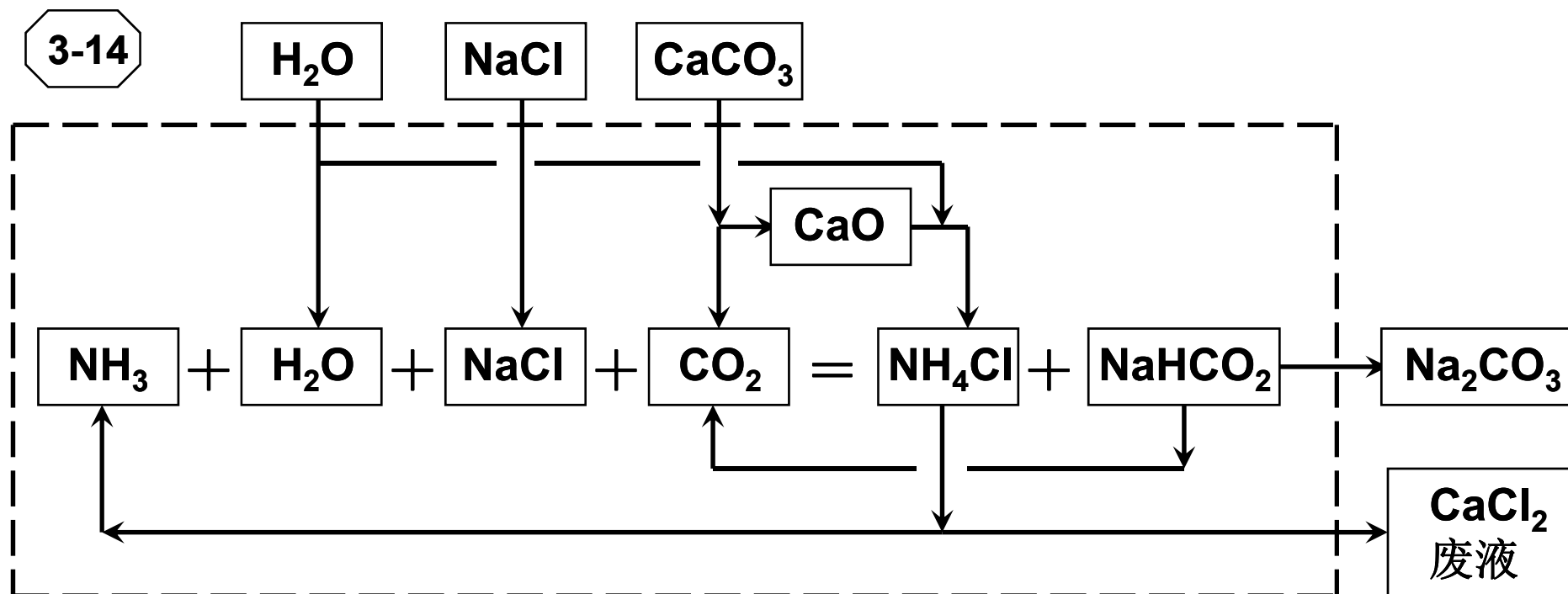


如无氨作为循环物质，上述反应不可能向右进行，实际上可向左进行且十分完全。氨的作用是与二氧化碳(石灰石分解所得)一起，首先使**NaCl**转化为**NaHCO<sub>3</sub>**这一中间产物，然后再转化为**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**。氨改变了反应途径，最终获得相同的产物。

### 4.5.1 生产总流程及其基本特点

#### 2、流程基本特点

氨碱法制碱的主要反应途径如下图所示。注意，氨在生产过程并非催化剂，氨是反应物，但可以回收。在蒸氨操作中，尽可能回收母液的氨是其主要目标。



## 第4章 制碱工业

### 4.5 氨碱法工艺的基本特点综述

#### 4.5.2 五个主要反应的比较

石灰石煅烧	重碱煅烧	盐水吸氨	氨盐水碳酸化	蒸 氨
固相加热分解	固相加热分解	有反应的吸收	有反应的吸收	有反应的蒸馏
有相变	有相变	有相变	有相变	有相变
			有结晶生成	
吸热过程	吸热过程	放热过程	放热过程	吸热过程
平衡压力只与温度有关	平衡压力只与温度有关			
希望得到高浓度CO <sub>2</sub>	希望得到高浓度CO <sub>2</sub>			

## 第4章 制碱工业

### 4.5 氨碱法工艺的基本特点综述

#### 4.5.3 氨碱法的难题

##### 1、氨碱法的难题

氨碱法存在的缺点：

- 1) 能耗高：石灰石煅烧与氨过程均属高能耗过程；
- 2) 原料利用率低：钠的利用率仅**70~75%**，氯、钙未利用；
- 3) 主要难题：含有 **$\text{CaCl}_2$** 、 **$\text{NaCl}$** 的蒸氨废液无法利用，废液排放量多达**10t**（废液）/ **t**（纯碱），使成片土地变为堆积废液的场所，造成环境污染。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.1 联碱法工艺流程

联合制碱法简称联碱法，是**1942**年著名分析家侯德榜先生提出的，科学地把合成氨工艺与制碱工艺联合起来，同时生产纯碱和氯化铵，故也称“候氏制碱法”。联碱法生产的纯碱约占总量的**45~50%**，农用氯化铵产量居世界第一。

联碱法生产分两个过程：第一过程为生产纯碱的过程，简称制碱过程；第二过程为生产氯化铵的过程，简称制铵过程。两个过程构成一个循环系统。向系统中连续加入原料（氨、氯化钠、二氧化碳和水），就能不断地生产出纯碱和氯化铵。

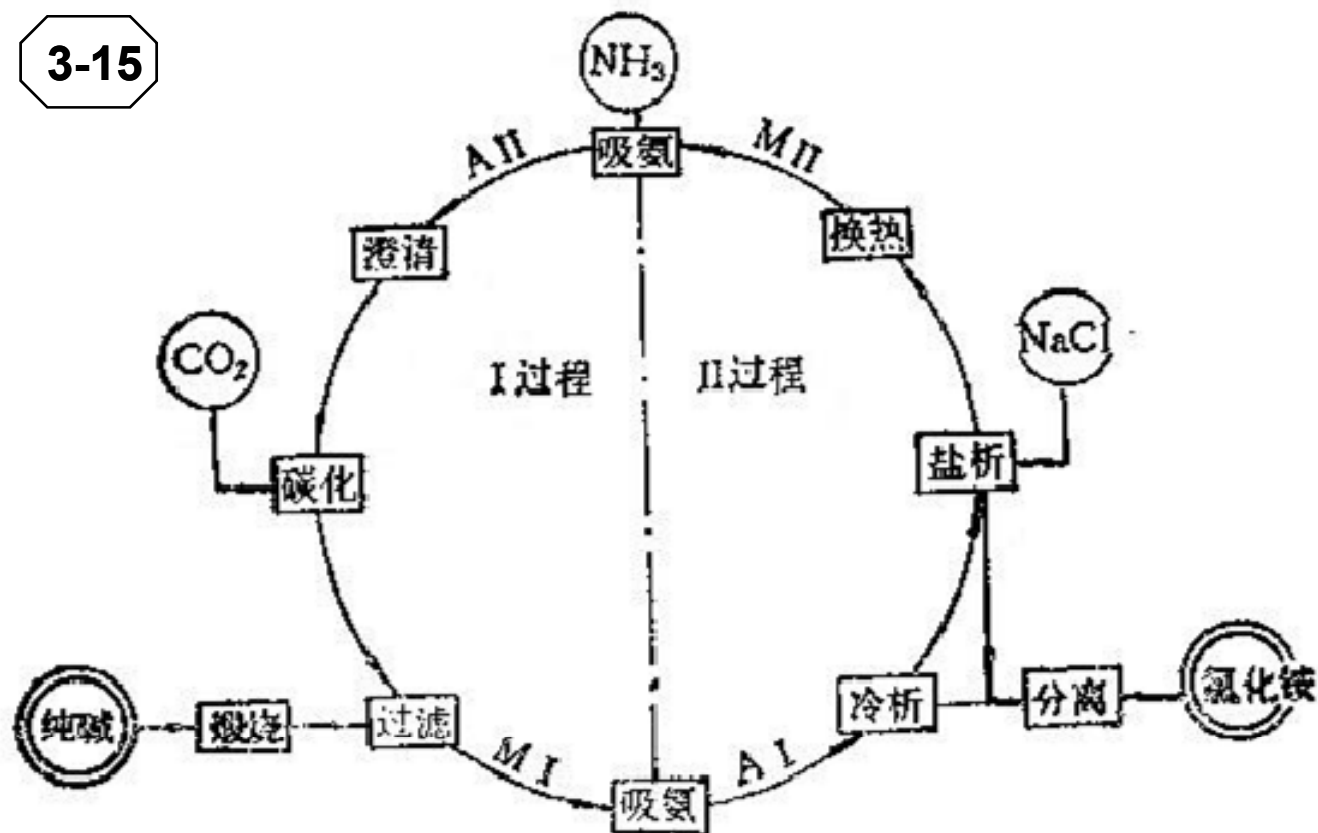
## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.1 联碱法工艺流程

联合制碱示意图见右图。

3-15



## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

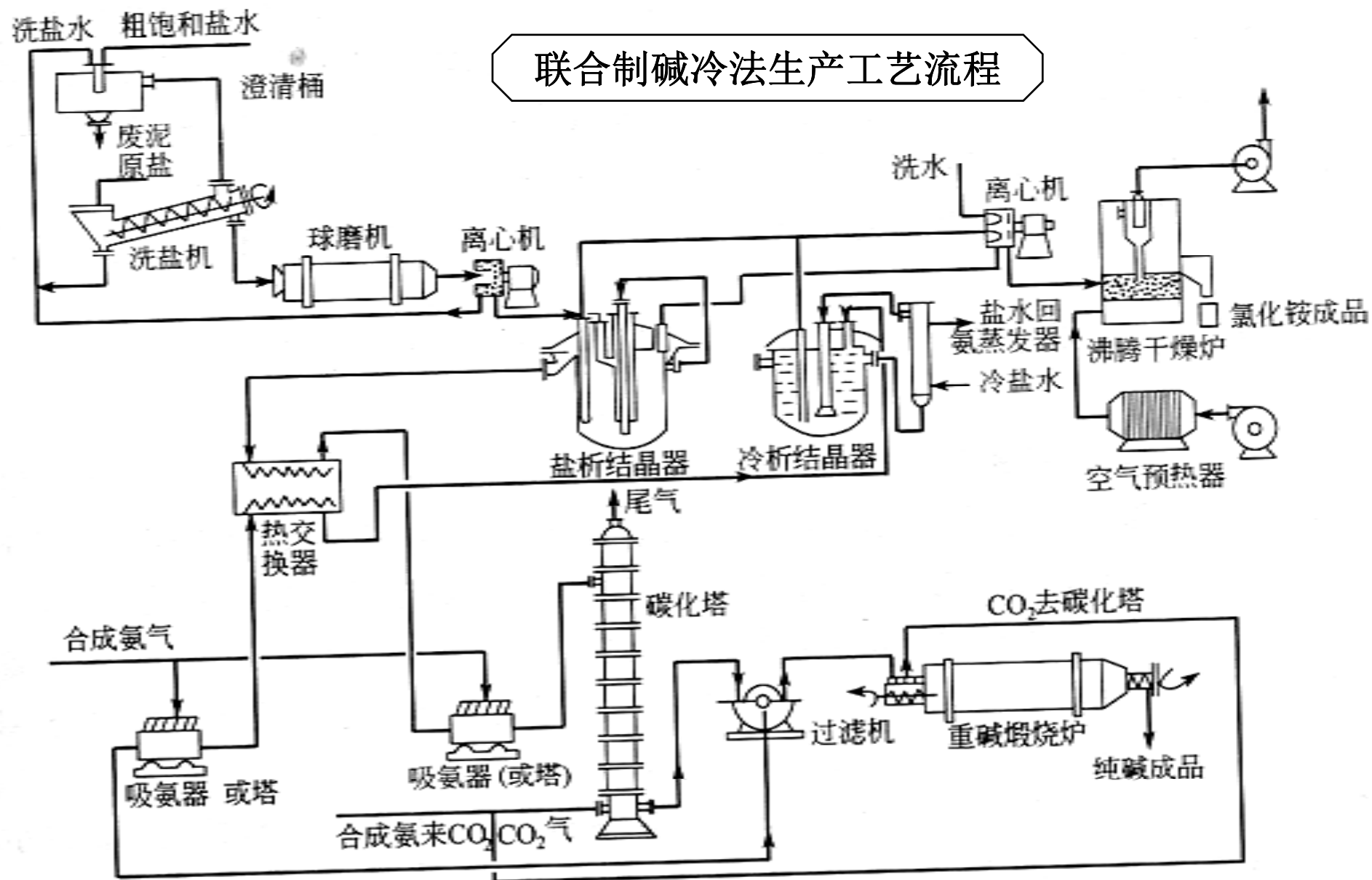
#### 4.6.1 联碱法工艺流程

其中联碱法的制碱过程，与氨碱法相似。将母液Ⅱ吸氨、碳酸化，使碳酸氢钠析出，过滤分离，再将碳酸氢钠煅烧制得纯碱。

制铵过程是将母液Ⅰ吸氨、降温并加入氯化钠，使氯化铵单独析出成为产品。从母液中析出氯化铵主要有两种方法，即热法（蒸发法）和冷法。由于热法需在高温、高浓度条件下进行操作的，腐蚀问题是关键。目前广泛采用冷法，即一次碳酸化、二次吸氨、一次加盐、冰机制冷的冷法工艺流程。



### 4.6.1 联碱法工艺流程



## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.1 联碱法工艺流程

联碱法与氨碱法比较，有下述优点：

1) 原料利用率高，生产1吨纯碱，副产1吨氯化铵，故食盐的利用率可高达**95%**以上。

2) 不需石灰石和焦炭，节约了原料、能量及运输等的消耗，故成本降低。

3) 纯碱部分不需要蒸氨塔、石灰窑、化灰机等笨重设备，缩短了流程，建厂投资可省**1/4**。

4) 无大量废液、废渣排出。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 联碱法生产工艺条件

##### 1、压力

制碱过程可在常压下进行，但 $\text{CO}_2$ 在加压条件下可以强化吸收和碳化的效率。因此，碳化制碱的压力可以从常压到加压，除碳化压力由合成氨系统定外，其他工序均可在常压下进行。

##### 2、温度

联碱法碳化温度略高于氨碱法。由于联合制碱的氨母液Ⅱ中有一部分 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，为防止碳化过程呈结晶析出，故选取较高的出塔温度。但此温度又不宜过高，否则制铵结晶又较困难或能耗提高。且温度过高时， $\text{NaHCO}_3$ 的溶解度增大，产量下降。工业生产上一般控制碳化塔出口温度为 $32\sim 38^\circ\text{C}$ 。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 联碱法生产工艺条件

##### 3、母液浓度

联合制碱循环母液有三个非常重要的控制指标，又称三比值，它们分别是 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 值。

1)  $\alpha$ 值是氨母液 II 中的游离氨  $F_{\text{NH}_3}$  与  $C_{\text{CO}_2}$ ，浓度之比。  
其定义为

$$\alpha = F_{\text{NH}_3} / C_{\text{CO}_2},$$

在联碱生产中  $\text{CO}_2$  浓度是以  $\text{HCO}_3^-$  的形式折算的。母液 I 吸氨是为了使液相中的  $\text{HCO}_3^-$  不致于在低温下形成太多的  $\text{NaHCO}_3$  结晶而与  $\text{NaCl}$  共析。只有母液中  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_2$  在一定比例时才能达此目的。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 联碱法生产工艺条件

##### 3、母液浓度

其 $\alpha$ 值过低，则会发生重碳酸盐与氯化铵共同析出；若 $\alpha$ 值过高，氨的分压大，使氨的损失增大，同时恶化操作环境。一般情况下，只要操作条件稳定，母液 I 中的 $\text{CO}_2$ 浓度可视为定值，而 $\alpha$ 值就只与 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 结晶时的温度相关，如表所示。

由表可见，结晶温度越低，要求维持的 $\alpha$ 值越小，一定 $\text{CO}_2$ 浓度条件下，要求的吸氨量越少。

结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	20	10	0	-10
$\alpha$ 值	2.35	2.22	2.09	2.02

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 联碱法生产工艺条件

##### 3、母液浓度

母液 I 吸氨时的反应为：



此反应为放热反应。降低温度，反应向右移动，且平衡常数也增加，即 $\alpha$ 值随之减少。

可见当温度低时 $\alpha$ 值小；温度高时 $\alpha$ 值大。在实际生产中结晶析出温度在 $10^\circ\text{C}$ 左右，因此 $\alpha$ 值一般控制在 $2.1\sim 2.4$ 之间。

## 4.6.2 联碱法生产工艺条件

### 3、母液浓度

2)  $\beta$ 值是指氨母液 II 中  $F_{\text{NH}_3}$ ，与氯化钠的浓度之比，即相当于氨碱法中的氨盐比。其定义为

$$\beta = F_{\text{NH}_3} / C_{\text{NaCl}}$$

在制碱过程中，提高反应初浓度(即原料)有利于化学反应向生成物(即产品)的方向进行。因此，在碳化开始之前，应尽可能提高溶液中  $\text{NaCl}$  的浓度。碳化时  $\text{CO}_2$  气体的浓度应尽可能提高。在此二者的基础上，溶液中游离氨的浓度也应适度提高，保证有较高的钠利用率。实际生产过程中， $\beta$  值不宜过高，否则，碳化过程中将出现大量的碳酸氢钠结晶。同时，部分游离氨被尾气 and 重碱带走，造成氨的损失。因此要求氨母液 II 中  $\beta$  值控制 **1.04~1.12** 之间。

## 4.6.2 联碱法生产工艺条件

### 3、母液浓度

3)  $\gamma$ 值是指母液 II 中  $\text{Na}^+$  浓度 ( $C_{\text{Na}^+}$ ) 与固定氨浓度 ( $C_{\text{NH}_3}$ ) 的比值。其定义为

$$\gamma = C_{\text{Na}^+} / C_{\text{NH}_3}$$

$\gamma$  值的大小标志着加入原料氯化钠的多少。加入的氯化钠越多，根据同离子效应则母液 II 中结合氨浓度越低， $\gamma$  值越大，单位溶液体积的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  产率越大。但  $\text{NaCl}$  在溶液中的量是与溶液的温度相关的，即与该温度条件下  $\text{NaCl}$  溶解度相关。

生产中为了提高  $\text{NH}_4\text{Cl}$  产率，避免过量  $\text{NaCl}$  与产品共结晶，一般盐析结晶器的温度为  $10 \sim 15^\circ\text{C}$  时， $\gamma$  值控制在  $1.5 \sim 1.8$  左右。



## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

氯化铵结晶是联碱法生产过程的一个重要步骤。它不仅是生产氯化铵的过程，同时也密切影响制碱的过程与质量。氯化铵的结晶是通过冷冻和加入氯化钠产生同离子效应发生盐析作用而实现的，同时获得合乎要求的母液Ⅱ。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

##### 1、影响氯化铵结晶的因素

##### 1) 过饱和度

在碳化塔中由于溶液连续不断地吸收 $\text{CO}_2$ 而产生 $\text{NaHCO}_3$ ，当其浓度超过了该温度下的溶解度，并且形成过饱和时才有结晶析出。氯化铵的析出并不是由于逐步增加浓度而使其超过溶解度的，而是在一定浓度条件下降低温度而形成过饱和后析出的结晶。

对一个过饱和溶液，如果使之缓慢冷却，则仍可以保持较长一段时间不析出结晶。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

##### 1、影响氯化铵结晶的因素

##### 2) 影响氯化铵结晶粒径的因素

从溶液到析晶，可分为过饱和的形成、晶核生成和晶粒成长三个阶段。为了得到较大的均匀晶体，必须避免大量析出晶核，同时促进一定数量的晶核不断成长。影响晶核成长速度和大小的因素有以下几点。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

##### 1、影响氯化铵结晶的因素

##### 2) 影响氯化铵结晶粒径的因素

①溶液的组成。不同的母液组成具有不同的过饱和极限，氨母液I的介稳区较宽，而母液II的介稳区较窄。

②搅拌强度。适当增强搅拌，可以降低溶液的过饱和度，并使其不超过饱和极限，从而减少骤然大量析晶的可能。但过分激烈搅拌将使介稳区缩小，又易出现细晶，同时颗粒间的互相摩擦撞击会使结晶粉碎，因此搅拌强度要适当。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

1、影响氯化铵结晶的因素

2) 影响氯化铵结晶粒径的因素

③冷却速度。冷却越快，过饱和度必然有很快增大的趋势，容易超出介稳区极限而析出大量晶核，从而不能得到大晶体。

④晶浆固液比。母液过饱和度的消失需要一定的结晶表面。固液比高，结晶表面积大，过饱和度消失较完全，不仅可使已有结晶长大，且可防止过饱和度积累，减少细晶出现，故应保持适当的固液比。

## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

##### 1、影响氯化铵结晶的因素

##### 2) 影响氯化铵结晶粒径的因素

⑤结晶停留时间。停留时间为结晶器内结晶盘存量与单位时间产量之比。在结晶器内，结晶停留时间长，有利于结晶粒子的长大。当结晶器内晶浆固液比一定时，结晶盘存量也一定。因此当单位时间的产量小时，则停留时间就长，从而可获得大颗粒晶体。

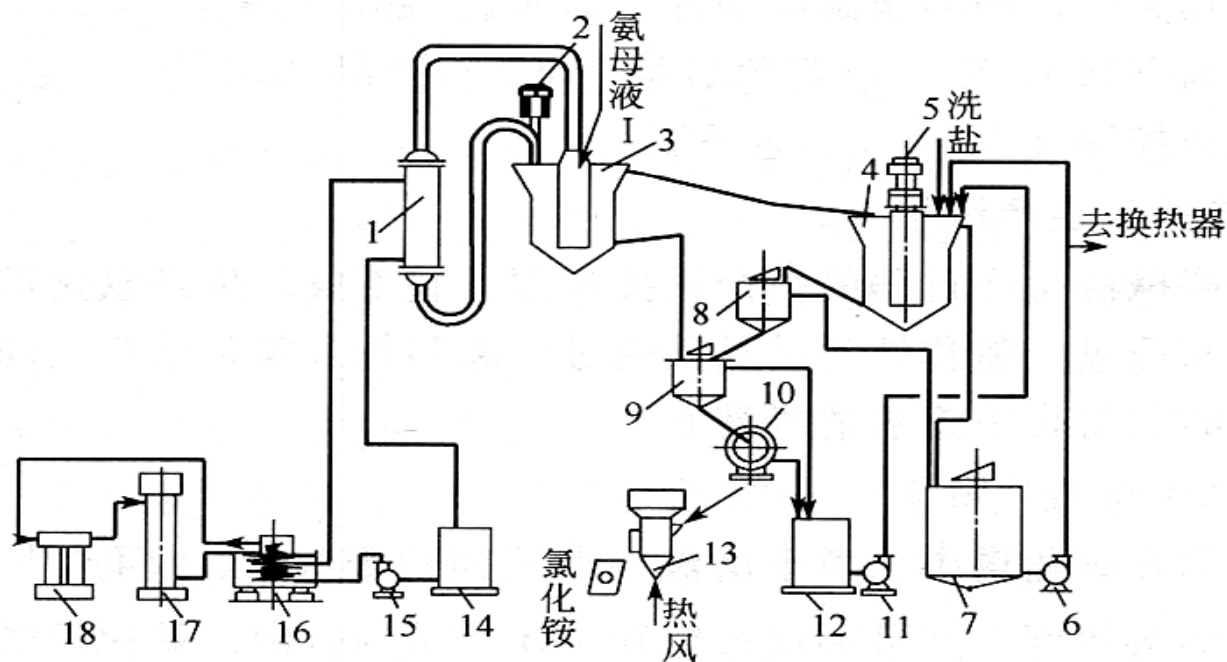
# 第4章 制碱工业

## 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

#### 2、氯化铵结晶 分离流程

##### 1) 并流流程



- 1—外冷器；2—冷析轴流泵；3—冷析结晶器；4—盐析结晶器；5—盐析轴流泵；6—母液 I 泵；  
7—母液 I 桶；8—盐析稠厚器；9—混合稠厚器；10—滤铵机；11—滤液泵；12—滤液桶；  
13—干铵炉；14—盐水桶；15—盐水泵；16—氨蒸发器；17—氨冷凝器；18—氨压缩机

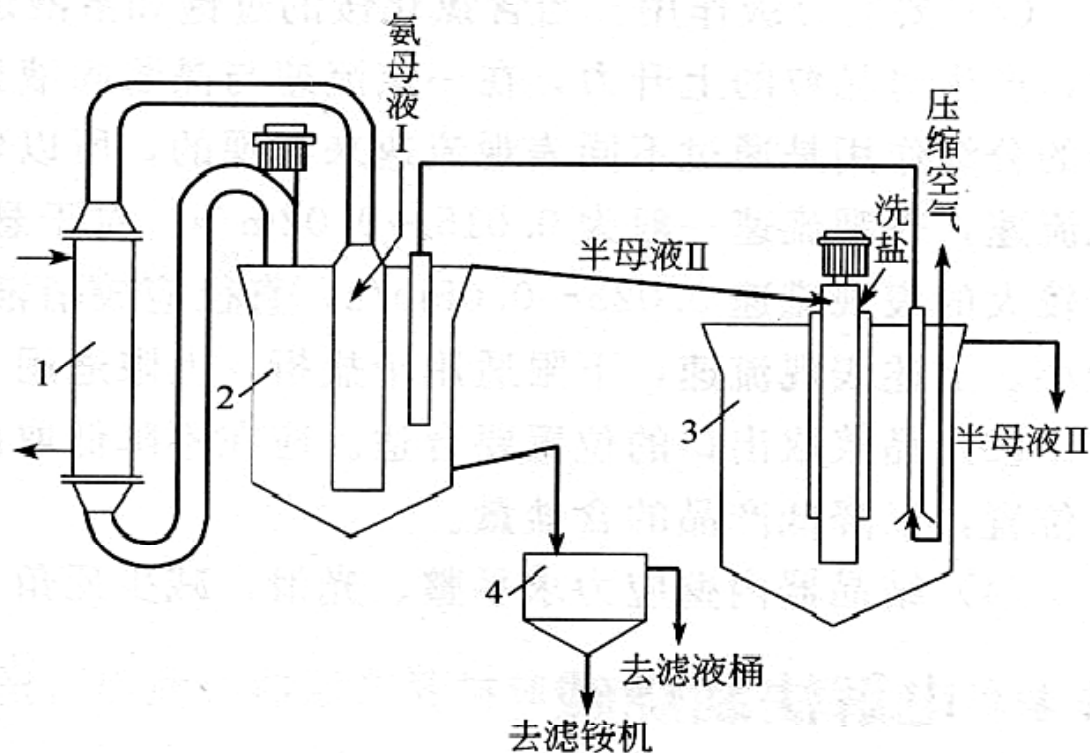
# 第4章 制碱工业

## 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

### 4.6.2 氯化铵的结晶与生产流程

#### 2、氯化铵结晶 分离流程

##### 2) 逆流流程



1—换热器；2，3—冷析结晶器；4—分离器



## 第4章 制碱工业

### 4.6 联碱法生产纯碱和氯化铵

#### 4.6.4 联合制碱法（联碱法）存在的问题

- 1) 氯化铵的肥效：早期有争议，研究表明，只要施用得当，肥效对大多数经济作物无问题；
- 2) 母液腐蚀性强：母液含氯化铵，设备材质要求高，对冷析过程的外冷器需用钛材等；
- 3) 纯碱与氮肥的需求不一：两者市场需求往往不同步，对纯碱短缺而氮肥供应并不紧张的地区，慎建联碱厂。

## 第**4**章 制碱工业

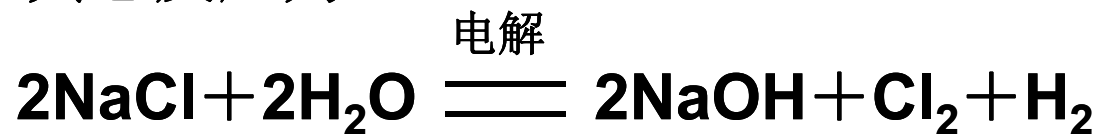
### 思考题

- 1、试述电解法制烧碱的电流效率的定义，并用数学表达式表示。
- 2、隔膜电解法制烧碱时，两电极上主要发生哪些电极反应？
- 3、隔膜电解法制烧碱采用哪些材料作阴极、阳极的电极材料？

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

电解是借助于直流电进行电化学反应的过程。当以直流电通过食盐水溶液时，产生离子迁移和放电，可以制造烧碱、氢气和氯气。其总反应为



电解产物除烧碱外，还有氯气和氢气，所以电解法生产烧碱又称氯碱工业。

电解食盐制烧碱时，因工业电解槽所用阴极材料的不同又分为隔膜法和汞阴极法。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.1 电解食盐水溶液的理论基础

电解过程属于电化学过程。溶液中的阴离子（即 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{OH}^-$ ）移向阳极，而阳离子（即 $\text{Na}^+$ 和 $\text{H}^+$ ）则移向阴极。离子在阴、阳极上放电及其放电数量如何由各离子的放电电位及电解时的其他因素决定。

电解过程的基本定律是法拉第第一和第二定律。

法拉第第一定律为：系统中通过直流电时，在电极上析出物质的量 $q$ 与通过电解溶液的电量成正比，即与电流强度 $I$ 及通电时间 $t$ 成正比。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.1 电解食盐水溶液的理论基础

数学表达式为

$$q = K I t$$

式中： $q$ ——电极上析出物质的量，g；

$K$ ——比例系数；

$I$ ——电流强度，A；

$t$ ——时间，h。

当  $I t = 1$  时，即  $1\text{A}\cdot\text{h}$  的电量通过电解质时析出物质的量等于  $K$ ，此值称电化当量。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.1 电解食盐水溶液的理论基础

法拉第第二定律为：将同量的电通过电解质时，在电极上析出物质的量与电解质的化学当量成正比。数学式为

$$Q = F N$$

式中： $Q$ ——通过电解质的电量；

$F$ ——法拉第常数，即96500C或26.8A·h；

$N$ ——析出物质的化学当量数。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.1 电解食盐水溶液的理论基础

产生1g mol的任何物质都需要消耗同样多的电量***F***，那么电  
化学当量 ***K***可用下式表示

$$K = N / F = \frac{m}{n F}$$

式中：***m*** —— 物质的摩尔质量；

***n*** —— 物质的化合价。

将***K***代入第一定律，则

$$q = K I t = \frac{m}{n F} I t$$

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.1 电解食盐水溶液的理论基础

用上式可计算出理论产量：

烧碱： $1.492/t$  (g)；氢气： $0.037/t$  (g)；

氯气： $1.323/t$  (g)

生产中的实际产量总是小于理论产量，因此，实际产量与理论产量之比称为电流效率或电流利用率。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

在现代电解食盐水溶液的氯碱工业中，电流效率一般为  
**95%~97%。**



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 1、电极反应与副反应

隔膜法电解是用电解槽进行生产的，电解槽以铁为阴极，以石墨或某些金属材料为阳极，中间有一层隔膜将阴阳极隔开。

食盐水溶液中主要有四种离子： **$\text{Na}^+$** ， **$\text{H}^+$** ， **$\text{Cl}^-$** 和 **$\text{OH}^-$** 。当电流通过时， **$\text{Na}^+$** 和 **$\text{H}^+$** 向阴极移动， **$\text{Cl}^-$** 和 **$\text{OH}^-$** 向阳极移动。

在阴极进行的主要电极反应为



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

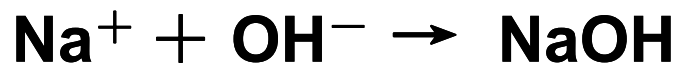
#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 1、电极反应与副反应

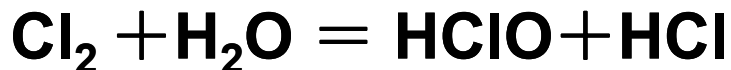
在阳极进行的主要电极反应为



$\text{OH}^-$  留在溶液中，与 $\text{Na}^+$ 形成 $\text{NaOH}$ 溶液。



在电解反应时，副反应也不断发生。当阴极附近的 $\text{NaOH}$ 浓度逐渐增大，阴极和阳极附近的 $\text{NaCl}$ 浓度也在下降，阳极上部分 $\text{Cl}_2$ 溶解在阳极液中，生成次氯酸与盐酸：



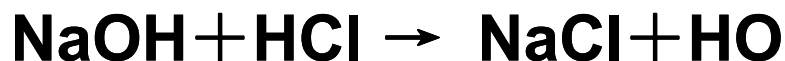
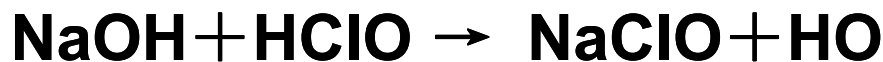
## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

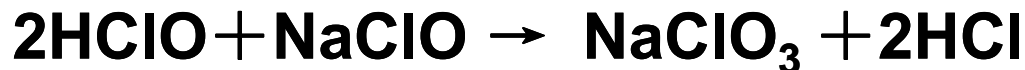
#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 1、电极反应与副反应

同时，阴极生成的**NaOH**溶液由于扩散和**OH<sup>-</sup>**的迁移，而使阳极附近的**OH<sup>-</sup>**浓度升高，并产生下列副反应：



由于**HClO**和**HCl**被**NaOH**中和，进一步促进**Cl<sub>2</sub>**溶解。当溶液中**HClO**和**NaClO**由于上述反应而增加，进而发生下列反应：



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

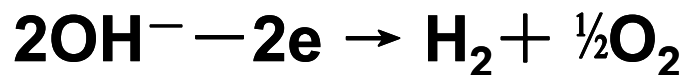
$\text{ClO}_3^-$ 离子也可能由于 $\text{ClO}^-$ 离子在阳极上放电产生



次氯酸钠到达阴极底可能被还原生成 $\text{NaCl}$ :



在阳极附近 $\text{OH}^-$ 离子浓度升高后,  $\text{OH}^-$ 在阳极放电, 逸出 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ :



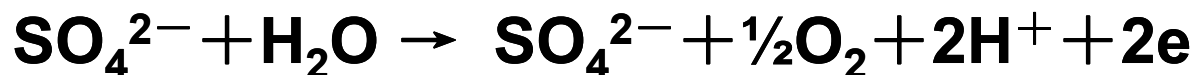
这是一非常有害而危险的反应。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

当溶液中有 $\text{SO}_4^{2-}$ 存在时，会发生放电反应：



总之，电解中副反应不仅消耗了产品 $\text{Cl}_2$ ， $\text{H}_2$ 和 $\text{NaOH}$ ，还生成了次氯酸盐、氯酸盐、氧等，降低了产品 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{NaOH}$ 的纯度，而且增大了电耗。因此，工业上为尽量减少副反应发生，需选用性能良好的隔膜以减少 $\text{NaOH}$ 向阳极迁移，并适当提高操作温度，使氯气在溶液中的溶解度减少，从而减少氯气与烧碱的作用，采用汞阴极就是为此目的。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2、电极与隔膜材料

1) 阳极材料 阳极材料的要求是：耐化学腐蚀性好；对氯的超电压低，导电性良好，机械强度高又易于加工；材料来源广，成本低；寿命长，单耗低等。

①石墨阳极。石墨主要是由碳素加工而成。石墨电极内有許多微细小孔，使电极消耗高，寿命短，工业用亚麻油浸渍成品电极，堵塞微孔，延长电极寿命，降低消耗。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2、电极与隔膜材料

②金属阳极。为了克服石墨电极寿命短、消耗高等缺点，近年来采用金属阳极。金属阳极是以钛为基体，在其表面涂布金属氧化物（氧化钛与二氧化钛），构成钛基钎—钛金属阳极。该阳极具有耐腐蚀性好，机械强度高，导电性能良，便于加工的优点，金属阳极一般采用网形结构。

金属阳极取代石墨阳极是一项重要的技术革新，优点多。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2、电极与隔膜材料

##### 2) 阴极材料

阴极材料必须满足：能耐**NaCl**，**NaOH**等的腐蚀；导电性良好；**H<sub>2</sub>**在电极上的超电压低；机械强度高，易于加工。

铁、铜和镍可以满足上述条件，可用作阴极材料。经比较，铁最经济实用，因此，工业上多采用铁作为阴极材料。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2、电极与隔膜材料

##### 3) 隔膜材料

隔膜在电解槽中是直接吸附在阴极上的多孔性物料层，用它将阳极室和阴极室隔开。隔膜材料必须具有：较强的化学稳定性，耐酸碱腐蚀；有相当的强度，不易损坏；保持多孔性及良好的渗透率；还应有较小的电阻值。

石棉具有上述一些特性，工业上一直采用它作为隔膜材料。这种材料在操作使用一段时间后，微孔通道会堵塞，影响各类操作指标。因此，隔膜要定期更换，一般使用寿命为**4~6**个月左右。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2、电极与隔膜材料

##### 3) 隔膜材料

近年来，也有采用聚合物作隔膜材料取代石棉，但大部分还有待改进。目前，一种离子交换膜正在迅速发展和完善。这种膜是选择性透析膜，**NaCl**不能通过，因此产品中几乎不含**NaCl**，各方面性能都优于早期的隔膜材料，是一种非常有发展前景的烧碱生产材料。

# 第4章 制碱工业

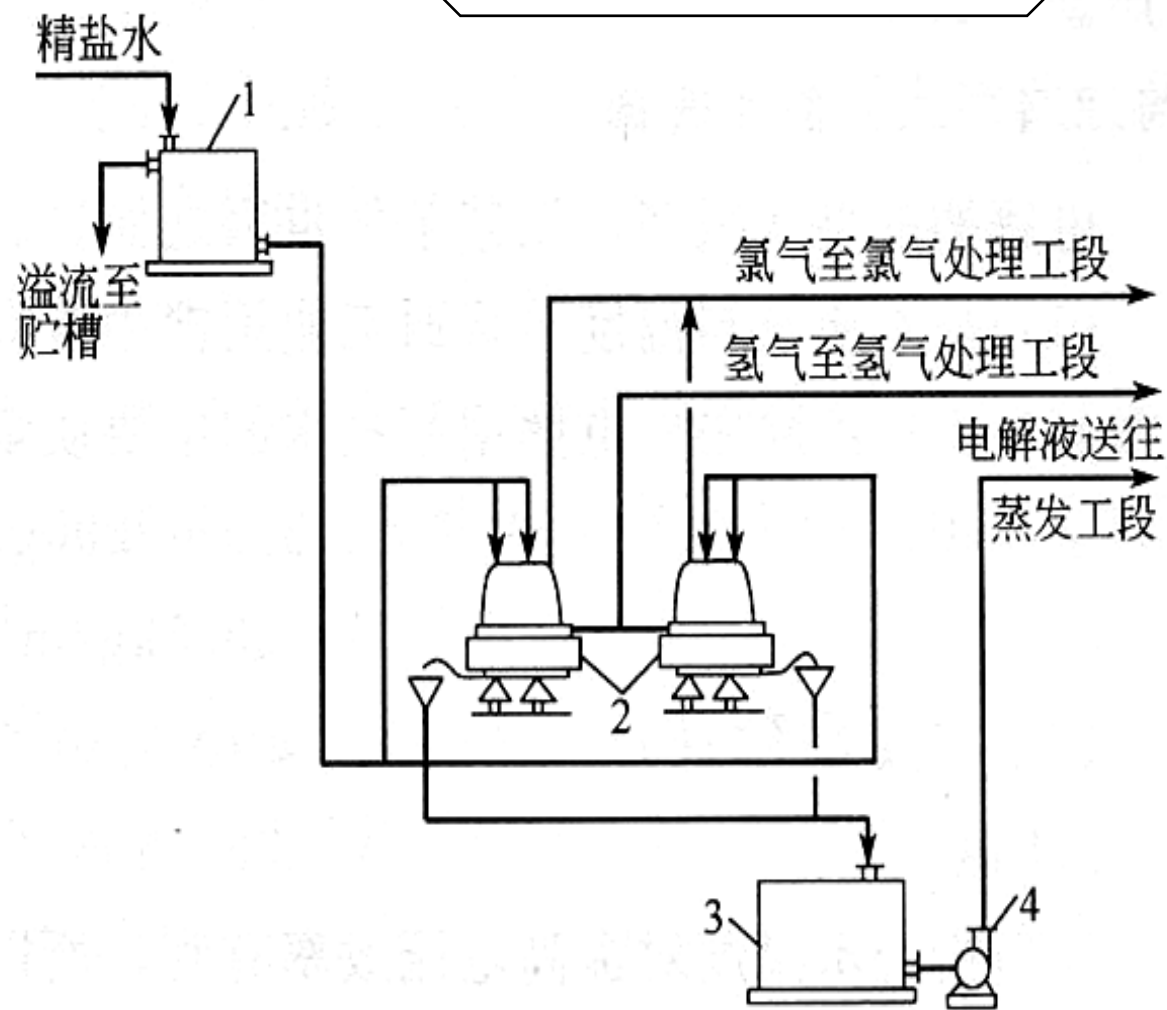
## 4.7 电解法制烧碱

### 4.7.2 隔膜法电解

#### 3、隔膜电解的工艺流程与设备

1) 隔膜电解的工艺流程见右图。

隔膜电解工艺流程



1—盐水高位槽；2—电解槽；3—电解液集中槽；4—碱液泵

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

### 3、隔膜电解的工艺流程与设备

#### 2) 隔膜电解槽的构造

隔膜电解槽可分为立式和水平式两种，目前水平式已被淘汰。虎克式立式电解槽是隔膜电解槽中技术指标较好、采用较多的一种，其结构下图。

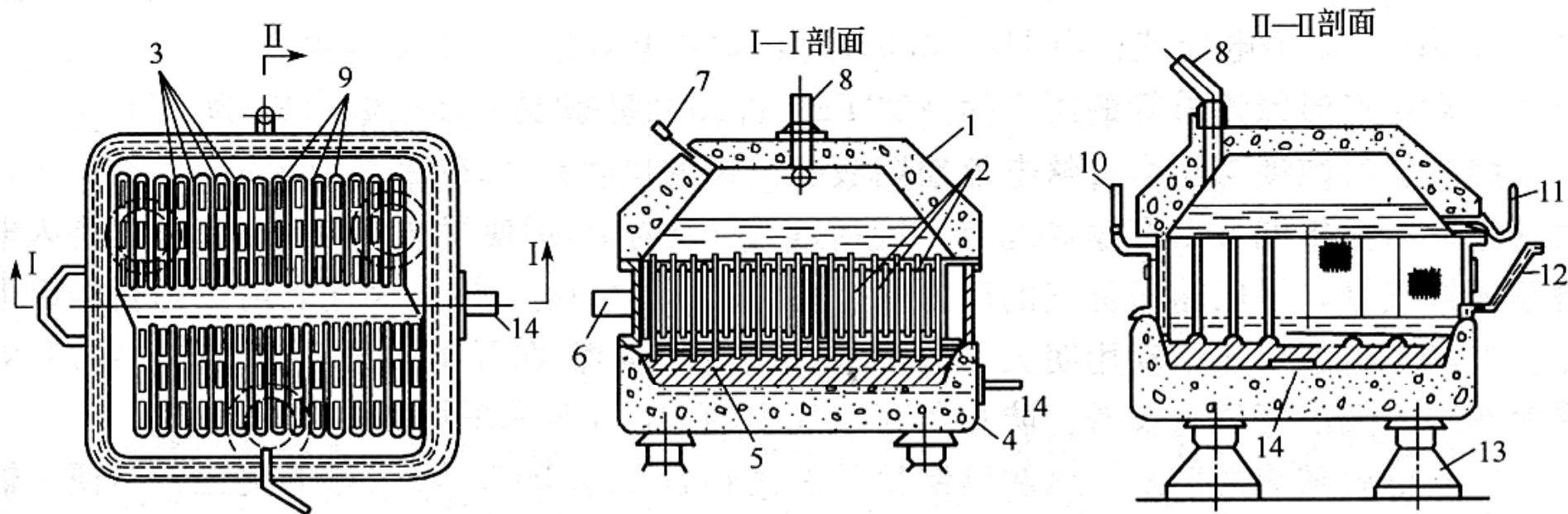
虎克式电解槽由阴极箱、浇铅阳极组、槽盖和槽底四个部分组成。

# 第4章 制碱工业

## 4.7 电解法制烧碱

### 4.7.2 隔膜法电解

虎克式电解槽结构示意图



- 1—混凝土盖；2—石墨阳极；3—铁阴极；4—混凝土槽底；5—铅层；6—母线；7—盐水加入管；8—氯气排出管；  
9—阴极网袋；10—氢气排出管；11—盐水液面指示剂；12—电解液流出管；13—瓷绝缘子；14—导电铜板

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2) 隔膜电解槽的构造

阴极箱的外壳是钢板焊制而成的无底无盖的正方形框，阴极网连焊在箱内。阴极网是由铁丝焊制成的网袋。每个网袋中间有几根圆钢筋作支承和导电用，其余部分为空室，即阴极室。阴极箱的外壁上焊导电铜板，下部有一电解液流出口，上方有一氢气排出口。在阴极网的外表面有一层沉积的石棉纤维吸附在阴极网上，即为隔膜。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2) 隔膜电解槽的构造

阳极是由多块整齐排列的石墨板构成，每板之间距离要准确，使每块板正好处于两个相邻的网袋的正中。石墨板的下边缘铸在铅层中，同时铸有导电铜板相连，电流经槽外铜排导入铅层，再导入石墨阳极。为了保护铅层免遭腐蚀，其上部浇注沥青作为保护层。槽底用混凝土制成，阳极组就放在方形的槽底中，槽底又放在瓷绝缘子之上。槽盖也用混凝土制成，下部装有一个盐水液位计。顶上有盐水加入管和氯气排出口。

阴极箱与槽底和槽盖连接处均以填料密封防止泄漏。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 2) 隔膜电解槽的构造

这种电解槽有以下优点：

- ①阳极与阴极直立紧凑排列，占地面积小；
- ②电流效率高，容量大，投资省，耗电少；
- ③电解液含碱浓度高，操作平稳，密闭好，对环境污染小。

这种电解槽的容积可大可小，一般以阳极的面积来标记，目前已有多种系列。

国外也采用复式电极电解槽。常将容量较小的多个隔膜电解槽单元组合在一起，构成一个容量较大的复式电解槽。它具有结构紧凑、生产能力大的优点，适用于大规模生产。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

#### 4、工艺条件选择

电解槽的型式很多，工艺条件也因之而异。

##### 1) 盐水质量与温度

普通工业用盐中含有钙盐、镁盐、硫酸盐和机械杂质，对电解操作极其有害，需除去。电解用精盐水的主要质量要求为：

含**NaCl**: **310~320kg / m<sup>3</sup>**      含**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** : **< 4.5kg / m<sup>3</sup>**

硬度（以**Ca<sup>2+</sup>**计）: **< 10×10<sup>-6</sup>**      **pH值: 2.5~4.5**

提高精盐水温度对提高电流效率有利，所以入电解槽的精盐水温度为**75℃**左右。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

#### 4、工艺条件选择

##### 2) 盐水流量与电解液成分

为防止阴极室 $\text{OH}^-$ 迁移至阳极室发生副反应使电流效率降低，工业上采用阳极液流向阴极的方法。但流速又不宜太快，否则产品 $\text{NaOH}$ 浓度降低， $\text{NaCl}$ 含量增高，造成技术经济上的不合理。因此，阳极液自阳极流向阴极的流量与流速主要通过控制电解精盐水加入量来实现。具体流量指标与电解槽的结构、大小、产品浓度的要求有关。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

#### 4、工艺条件选择

##### 3) 氯气纯度、氯中含氢量及氯气压力

氯气中含有少量的 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 等，并为水蒸气所饱和。水蒸气经冷却、干燥后可基本除去。氯气主要成分为 $Cl_2$ ，其含量约为**96.5%~98%**， $H_2$  **0.1~0.4%**， $O_2$  **1.0~3.0%**。

氯气为有毒气体，车间空气中最高允许浓度为**2mg/m<sup>3</sup>**。氯气与氢气混合易发生爆炸，因此用控制阳极室液面高于隔膜的办法加以防止。一旦氯气中 $H_2 > 1\%$ 时应采取紧急措施。

正常生产时氯气总管的压力为**98.1Pa**，拆卸电解槽时保持负压—**98.1Pa**为宜。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 4、工艺条件选择

##### 4) 氢气纯度与压力

从电解槽阴极室出来的氢气纯度一般在**99%**以上。

氢气与空气混合后有爆炸危险，特别是有火花存在时易促使爆炸。为了避免空气进入电解槽或输气管，一般输送氢气的压力保持在**98.1Pa**左右。氢气排入大气之前，先要经阻火器。严禁在电解厂房中动用明火，以防氢气泄漏发生爆炸。在开车输送氢气之前，需用**N<sub>2</sub>**置换输送氢气的管道与设备。防止留存空气中的**O<sub>2</sub>**与**H<sub>2</sub>**构成爆炸性混合物。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

##### 4、工艺条件选择

##### 5) 电解碱液的蒸发

电解槽制得的碱液约含**10%**的**NaOH**和大量的食盐，不便于输送和应用。一般将其蒸发浓缩至**30~40%**后出售或制固碱。同时，随着碱浓度的提高，则**NaCl**的溶解度降低，使产品纯度提高。我国广泛采用三效顺流蒸发。

##### 6) 固碱的制造

由蒸发浓缩来的约含**40%**的碱液还需进一步蒸发水分和除去杂质后得固碱。因为碱液浓度越高其沸点亦越高，因此，制固碱时，一般采用铸铁锅直接用火加热间歇熬制或用镍管连续进行降膜蒸发。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.2 隔膜法电解

#### 4、工艺条件选择

直接火加热间歇式生产固碱是将燃烧火焰直接对铸铁锅加热，锅内碱液进行蒸发，熔融和澄清，温度可高达**500℃**，当碱在锅内熔融时加入少量硝酸钠和适量硫磺，除去杂质保证碱呈洁白的颜色，碱温降至**330℃**时，用泵注入铁桶包装即为产品。

降膜法制固碱是以熔融混合物硝酸盐为热载体进行间接换热蒸发、熔融制成的。混合硝酸盐的组成大致为：**KNO<sub>3</sub>53%**，**NaNO<sub>2</sub>40%**，**NaNO7%**。温度在**500℃**左右。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

离子交换膜法电解食盐水的研究始于**20世纪50年代**，由于所选择的材料耐腐蚀性能差，一直未能获得实用性的成果，直到**1966年**美国杜邦（**Du Pont**）公司开发了化学稳定性好的全氟磺酸阳离子交换膜，即**Nafion**膜后，离子交换膜法电解食盐水才有了实质性进展。

日本旭化成公司于**1975年**在延岗建立了年产**40kt**烧碱的电解工厂。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

离子交换膜法制烧碱与传统的隔膜法、水银法相比，有如下特点。

- 1) 投资省 离子膜法比水银法投资节省约**10%~15%**，比隔膜法节省约**15%~25%**。
- 2) 现槽的碱液浓度高 目前出槽的**NaOH**浓度质量分数为**30~35%**，预计今后出槽浓度将会达到**40~50%**。
- 3) 能耗低 目前离子膜法制碱吨碱直流电耗**2200~2300kW·h**，比隔膜电解法可节约**150~250kW·h**。总能耗同隔膜电解法制碱相比，可节约**20~25%**。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

4) 碱液质量好 离子膜法电解制碱出槽碱液中一般含**NaCl**为**20~35mg/L**，质量分数为**50**的成品**NaOH**中含**NaCl**一般为**45~75mg/L**，质量分数为**99%**固体的**NaOH**含**NaCl<100mg/kg**，可用于合成纤维、医药、水处理及石油化工等方面。

5) 氯气及氢气纯度高 离子膜法电解所得氯气纯度高达**98.5~99%**，含氧**0.8~25%**，含氢**0.1%**以下，能够满足氧氯化法聚氯乙烯生产的需要，也有利于液氯的生产；氢气纯度高达**99.99%**，对合成盐酸和**PVC**生产提高氯化氢纯度极为有利。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

**6) 无污染** 离子膜法电解可以避免水银和石棉对环境的污染。离子膜具有较稳定的化学性能，几乎无污染和毒害。

但离子膜法电解也存在不足。首先，离子膜制碱对盐水质量的要求远远高于隔膜法，因此要增加盐水的二次精制，增加了投资费用。同时，离子膜本身的费用也非常昂贵，容易损坏。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 1、离子膜法制碱原理

离子膜法制碱与隔膜法制碱的根本区别在于离子膜法的阴极室和阳极室是用离子交换膜隔开。离子交换膜是一种耐腐蚀的磺酸型阳离子交换膜，它的膜体中有活性基团，活性基团是由带负电荷的固定离子（如 $\text{SO}_3^{2-}$ ）和一个带正电荷的对离子（如 $\text{Na}^+$ ）组成。磺酸性阳离子交换膜的化学结构式为：



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

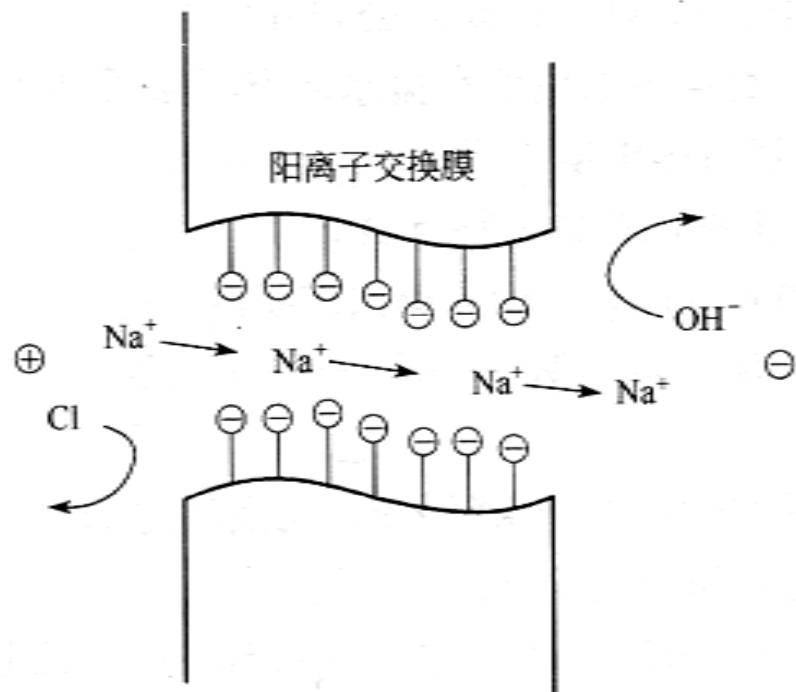
##### 1、离子膜法制碱原理

由于磺酸基团具有亲水性能，而使膜在溶液中溶胀，膜体结构变松，从而造成许多微细的通道，使其活性基团的对离子( $\text{Na}^+$ )可以与水溶液中同电荷的 $\text{Na}^+$ 进行交换并透过膜，而活性基团的固定离子( $\text{SO}_3^{2-}$ )具有排斥 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{OH}^-$ 的能力，从而获得高纯度的氢氧化钠溶液。离子交换膜示意图和原理图见下图。

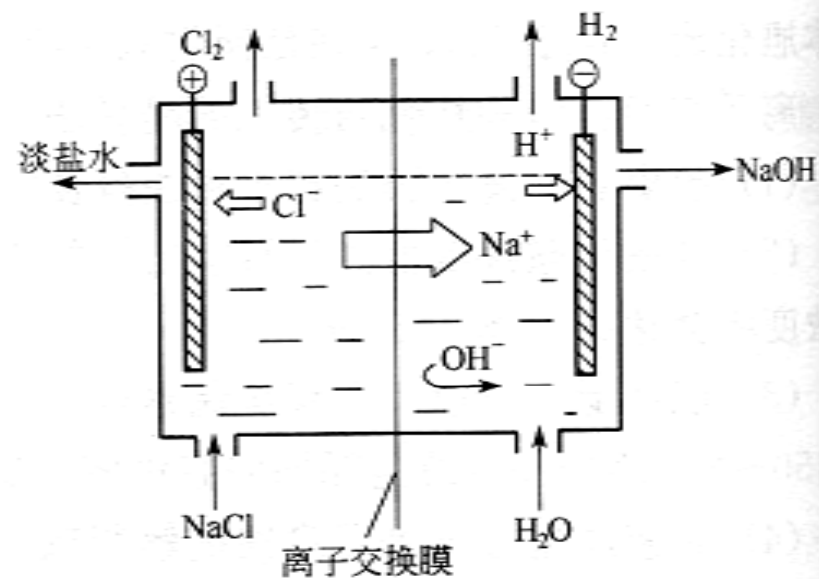
# 第4章 制碱工业

## 4.7 电解法制烧碱

### 4.7.3 离子交换膜法电解



### 离子膜法电子制碱原理示意



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

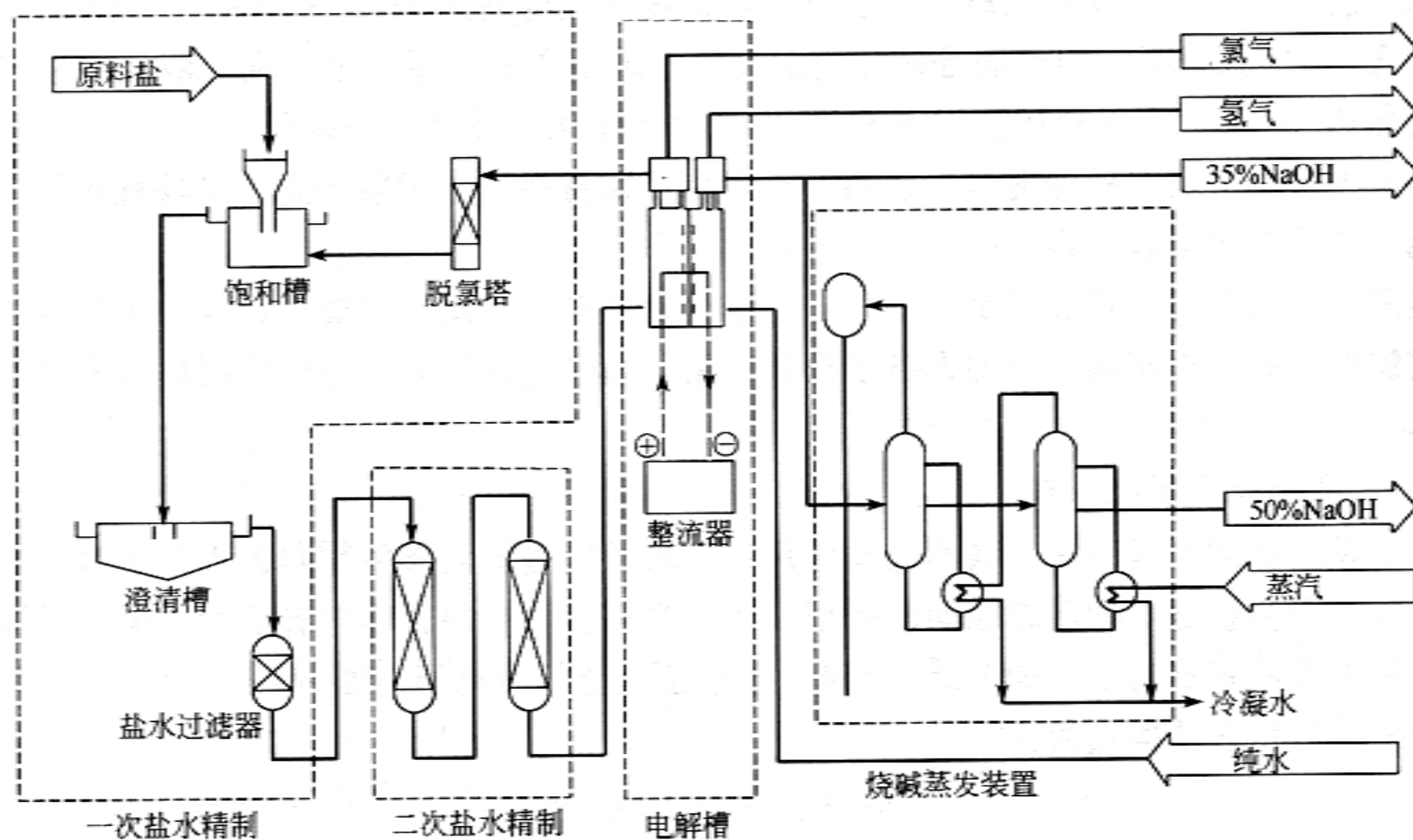
#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 1、离子膜法制碱原理

原理图可知，饱和精盐水进入阳极室，去离子纯水进入阴极室。由于离子膜的选择渗透性仅允许阳离子 $\text{Na}^+$ 透过膜进入阴极室，而阴离子 $\text{Cl}^-$ 却不能透过。所以，通电时， $\text{H}_2\text{O}$ 在阴极表面放电生成氢气， $\text{Na}^+$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 放电生成的 $\text{OH}^-$ 生成 $\text{NaOH}$ ； $\text{Cl}^-$ 则在阳极表面放电生成氯气逸出。电解时由于 $\text{NaCl}$ 被消耗，食盐水浓度降低为淡盐水排出， $\text{NaOH}$ 的浓度可通过调节进入电解槽的去离子纯水量来控制。

### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 2、生产工艺流程



### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 2、生产工艺流程

如上图所示，用食盐为原料，从离子膜电解槽流出的淡盐水经过脱氯塔脱去氯气，进入盐水饱和槽制成饱和盐水，而后再加入氢氧化钠、碳酸钠等化学品，盐水进入澄清槽澄清，但是从澄清槽出来的一次精制盐水还有一些是悬浮物，这对盐水精制的整合树脂塔将产生不良影响，因此盐水需要经过盐水过滤器过滤。而后盐水再经过二次精制，即盐水进入螯合树脂塔除去其中的钙、镁，就可以加到离子膜电解槽的阳极室；与此同时，纯水和碱一同进到阴极室。通入直流电后，在阳极室产生氯气和流出淡盐水经分离器分离，氯气输送到氯气总管，淡盐水一般含 **$\text{NaCl}$ 200~220g/L**，经脱氯去饱和槽。在电解槽的阴极室产生氢气和**30%~35%**碱液，同样也经过分离器，氢气输送到氢氧总管。**30%~35%**的碱液可以作为商品出售，也可以送到烧碱蒸发装置蒸浓到**50%**的碱液。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 3、离子交换膜的性能和种类

###### 1) 离子交换膜的性能

离子膜法氯碱生产工艺对离子膜性能的要求如下。

① 电解时，阳极侧是强氧化剂氯气、次氯酸根及酸性溶液。阴极侧是高浓度**NaOH**，电解温度为**85~90℃**。在这样的条件下，离子膜应不被腐蚀、氧化，始终保持良好的电化学性能。并具有较好的机械强度和柔韧性。

② 具有较低的膜电阻，以降低电解能耗。

③ 具有很高的离子选择透过性。离子膜只能允许阳离子通过，不允许阴离子**OH<sup>-</sup>**及**Cl<sup>-</sup>**通过，否则会影响碱液的质量及氯气的纯度。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 3、离子交换膜的性能和种类

离子交换膜的性能由离子交换容量 (**IEC**)、含水率、膜电阻这三个主要特性参数决定。

离子交换容量 (**IEC**)以膜中每克干树脂所含交换基团的摩尔数表示。含水率是指每克干树脂中的含水量，以百分率表示。膜电阻以单位面积的电阻表示，单位是 $\Omega/\text{m}^2$ 。

上述各种特性相互联系又相互制约。如为了降低膜电阻，应提高膜的离子交换容量和含水率。但为了改善膜的选择透过性，却要提高离子交换容量而降低含水率。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 3、离子交换膜的性能和种类

##### 2) 离子交换膜的种类

根据离子交换基团的不同，可分为全氟磺酸膜、全氟羧酸膜以及全氟（羧酸/磺酸）复合膜。三种膜的特点如下。

① 全氟磺酸膜 全氟磺酸膜的主要特点是酸性强，亲水性好，含水率高，电阻小，化学稳定性好。由于磺酸膜固定离子浓度低，对 $\text{OH}^-$ 的排斥能力小，致使 $\text{OH}^-$ 的返迁移数量大，因此，电流效率 $<80\%$ ，且产品的 $\text{NaOH}$ 浓度 $<20\%$ 。因可在阳极液内添加盐酸中和 $\text{OH}^-$ ，所以氯气质量好。

### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 3、离子交换膜的性能和种类

##### 2) 离子交换膜的种类

② 全氟羧酸膜 全氟羧酸膜是一种弱酸性和亲水性小的膜，含水率低，且膜内的固定离子浓度高，因此，产品的**NaOH**浓度可达**35%**左右，电流效率可在**96%**以下。其缺点是膜的电阻较大。

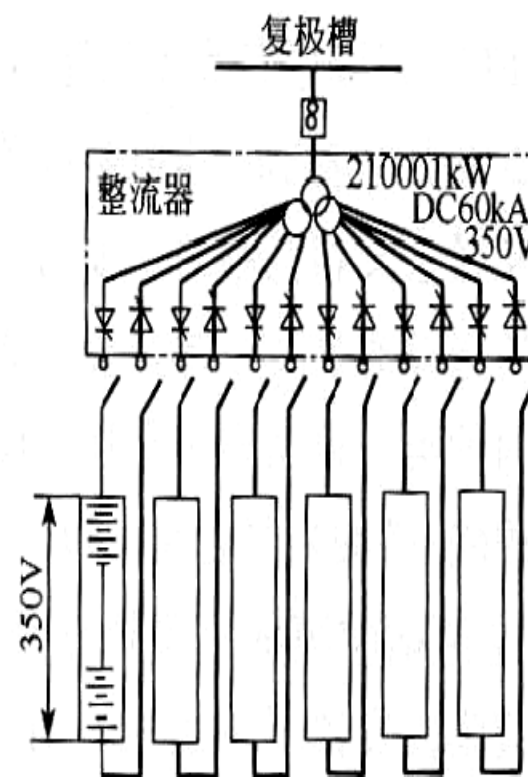
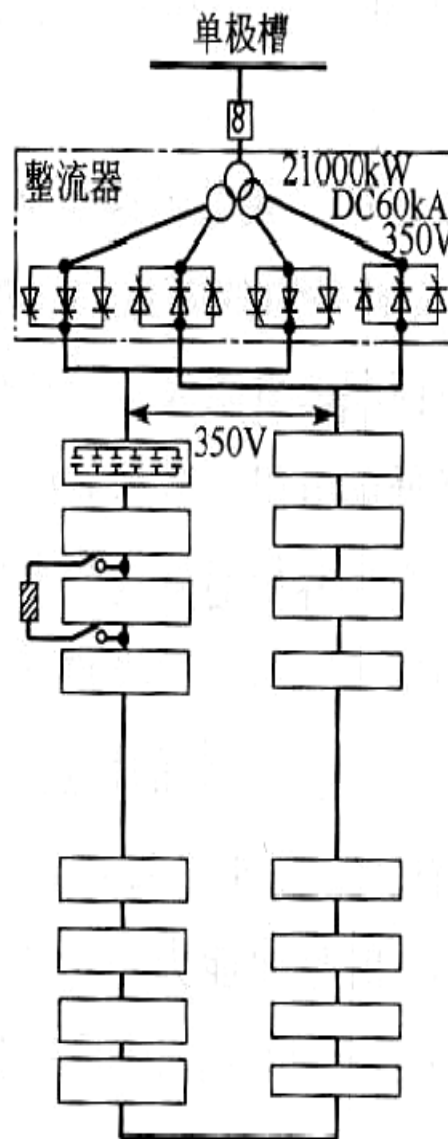
③ 全氟磺酸/羧酸复合膜 全氟羧酸磺酸复合膜是一种性能比较优良的离子膜。使用时较薄的羧酸层面向阴极，较厚的磺酸层面向阳极，因此兼有羧酸膜和磺酸膜的优点。由于 $\text{R}_f-\text{COOH}$ 的存在，可阻止 $\text{OH}^-$ 返迁移到阳极室，确保了高的电流效率，电流效率可达**96%**。又因 $\text{R}_f-\text{COOH}$ 层的电阻低，能在高电流密度下运行，且阳极液可用盐酸中和，产品氯气含氧低，**NaOH**浓度可达**33~35%**。

### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 4、离子交换膜电解槽

目前，工业生产使用的离子膜电解槽型式很多，不管是哪一种槽型，每台电解槽都是由若干电解单元组成，每个电解单元由阳极、离子交换膜与阴极组成。

按供电方式的不同，离子膜电解常分为单极式和复极式两大类，如右图。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 4、离子交换膜电解槽

对一台单极式电解槽而言，电解槽内的直流电路是并联的，因此，通过各个电解单元的电流之和就是通过这台单极电解槽的总电流，各个电解单元的电压是相等的。而复极式电解槽则相反，各电解单元的直流电路都是串联的，各个单元的电流相等，电解槽的总电压是各个电解单元的电压之和，所以每台复极式电解槽都是低电流高电压运转。

### 4.7.3 离子交换膜法电解

单极槽与复极槽各有优缺点，其特性比较如下表所示。

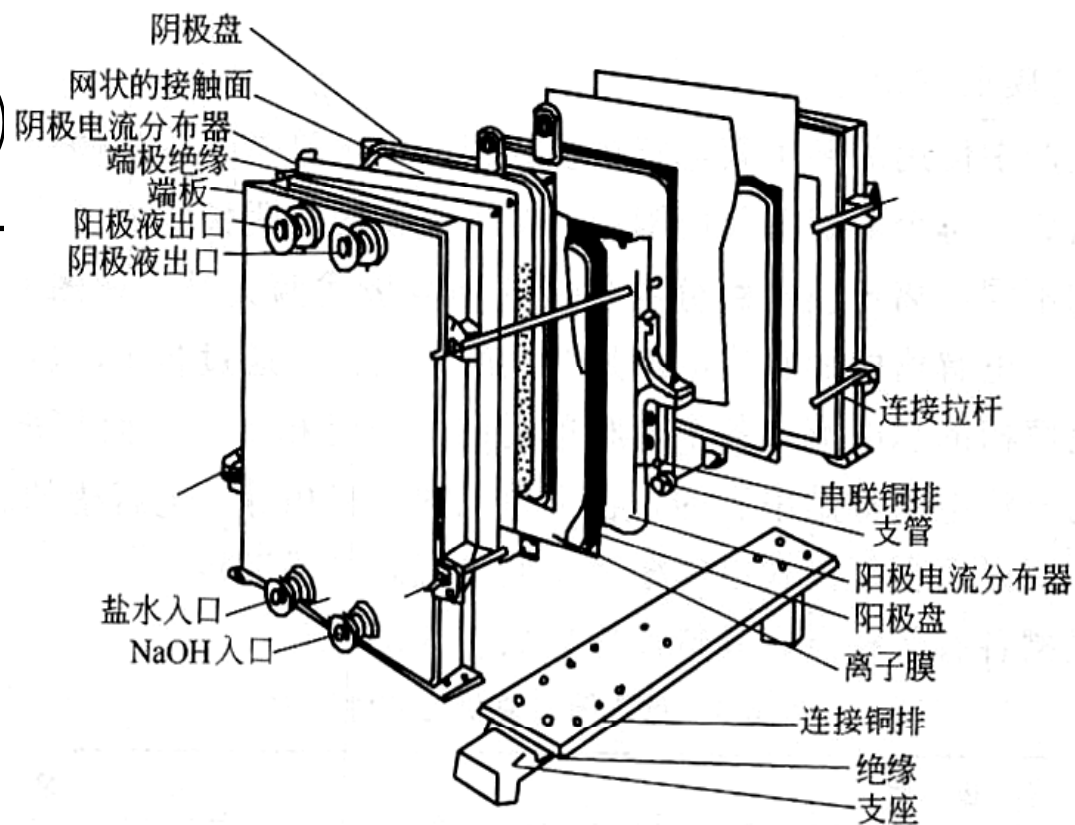
单极槽	复极槽
单元槽并联，供电是高电流、低电压	单元槽串联，供电是低电流、高电压、电流效率高
电解槽之间要有连接铜排，耗用铜量多，且有电压损失约 <b>30~50mV</b>	电解槽之间不用连接铜排，而用复合板等方法，电压损失约 <b>3~20mV</b>
一台电解槽发生故障，可以单独停下检查，其余电解槽仍可继续运转	一台电解槽发生故障，需要停下全部电解槽才能检修影响生产
电解槽检修拆装比较繁琐，但每个电解槽可以轮流检修	电解槽检修拆装比较容易
电解槽厂房面积大	电解槽厂房面积小
电解槽的配件管件的数量较多	电解槽厂房面积少，但一般需要油压机构装置
设计电解槽时，可以根据电流的大小来增减单元槽的数量	单元槽的数量不能随意变动

### 4.7.3 离子交换膜法电解

4、离子交换膜电解槽  
目前世界上的离子膜电解槽类型很多，美国的**MGC**电解槽和日本的旭化成复极槽是为典型的。

#### 1) **MGC**电解槽

**MGC**电解槽由6个部件组成，端板和拉杆、阳极盘、阴极盘、铜电流分布器。该槽在阳极与弹性阴极之间安放离子膜。阳极与阴极盘的背面有铜电流分布器，将串联铜排连接在铜电流分布器和连接铜排上。整台电解槽由连接铜排支撑。连接铜排下是绝缘垫和支座。每台电解槽的阳极和阴极不超过**30**对。





## 第4章 制碱工业

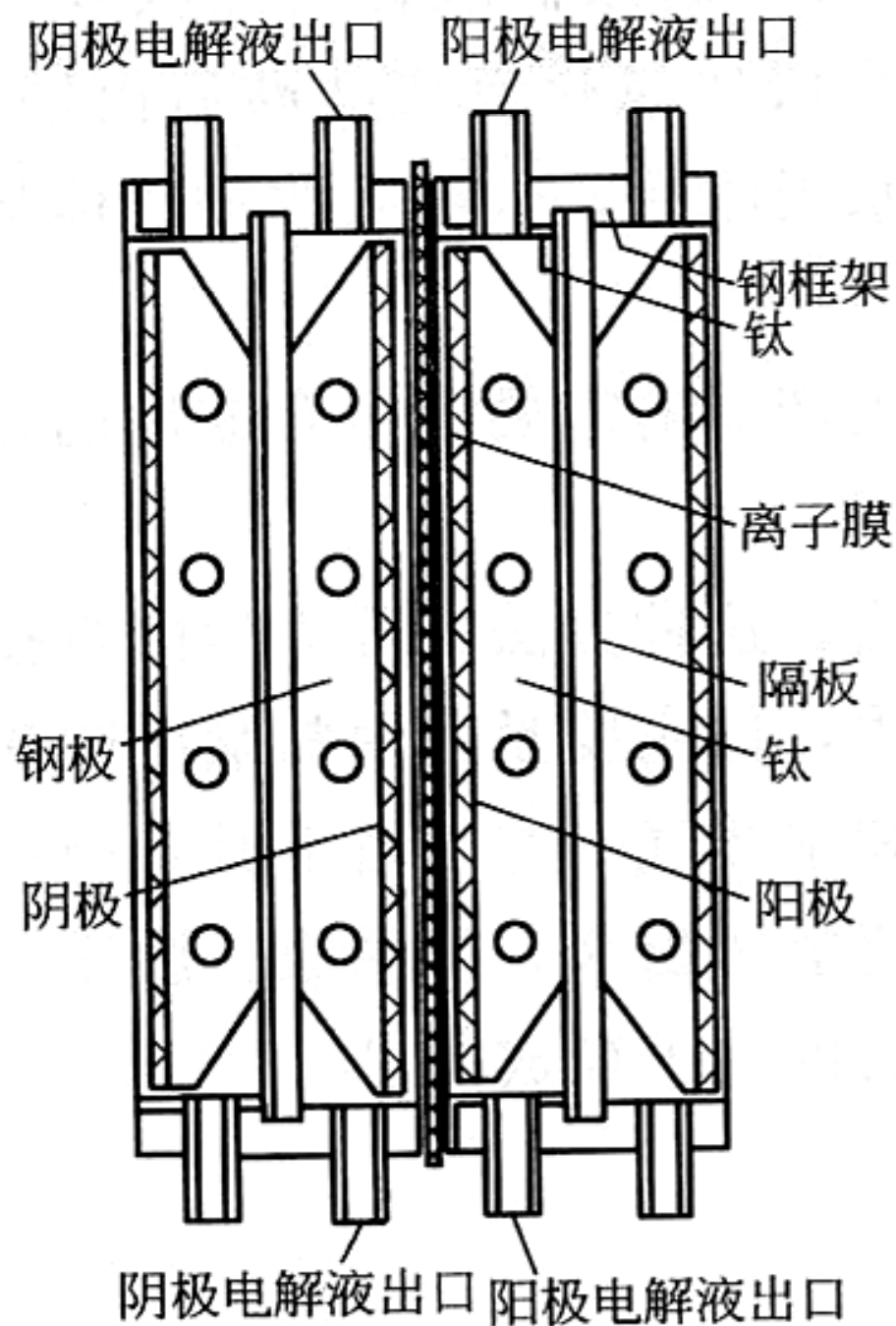
### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 4、离子交换膜电解槽

##### 2) 旭化成复极式电解槽

旭化成复极槽式电解槽的外形如压滤机，由许多单元槽串联组成，并独立组成供电线路。可根据生产量的要求将多台电解槽并联供电。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

#### 4、离子交换膜电解槽

##### 2) 旭化成复极式电解槽

旭化成复极式电解槽的主要部件有：阳极、阴极、隔板和槽框。槽框为长方形，在槽框的当中有一块隔板把阳极室和阴极室隔开。两室的材质不一样，阳极室为软钢衬钛，阴极室为软钢。隔板是软钢和钛板的复合板。在隔板的两边还焊上筋板，其材质与阳极室和阴极室的材质相同。筋板上还开有圆孔以利电解液的流通，在筋板上焊有阳极和阴极。复极槽因带有液压系统，拆卸和装配比较方便；因为橡胶垫圈有较好的弹性，槽框的加工精度也高，故受力均匀，密封较好，膜的安装简便。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

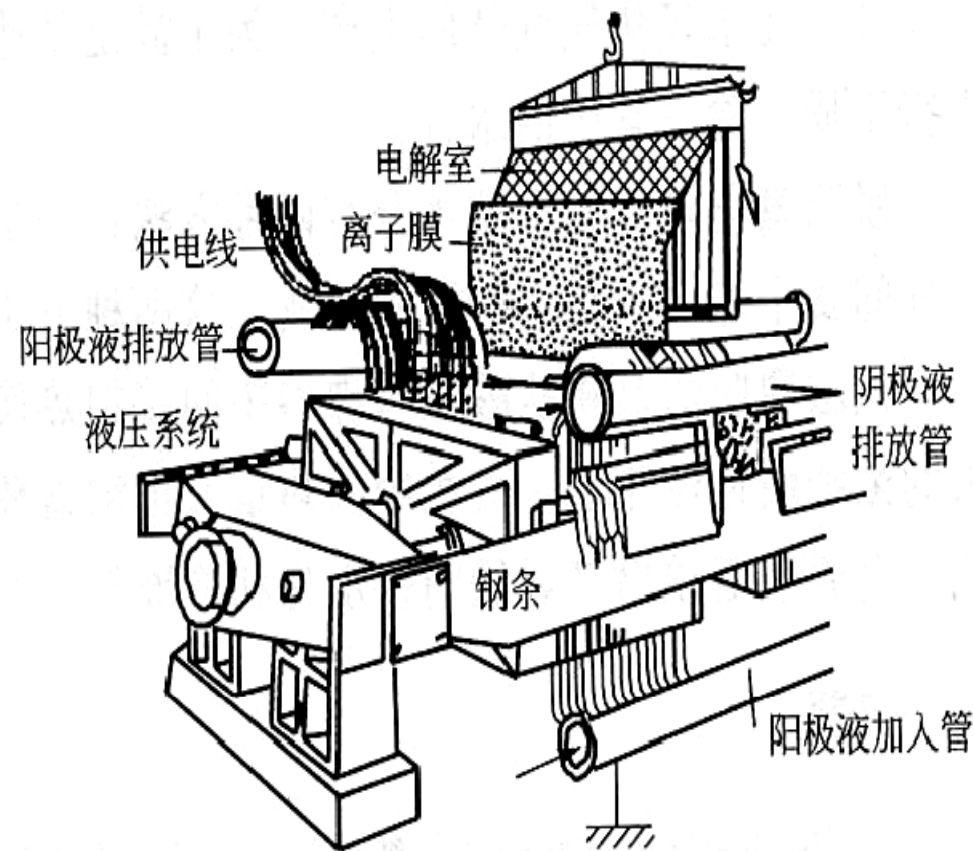
#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 4、离子交换膜电解槽

##### 2) 旭化成复极式电解槽

目前，电解槽结构已做了改进，并使用了活性阴极，

因而电耗较前有所下降。各单元槽的进出口管由四氟乙烯软管同总管连接。复极槽的装配如上图。该槽阳极液的进口在单元槽的下部，而阳极液、阴极液出口均在上部。为减少气泡效应，在单元槽的上部均装有阴极堰板和阳极堰板。为防止电化腐蚀，阳极侧密封面的阳极液进出口管均有防电化腐蚀涂层。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.3 离子交换膜法电解

##### 5、离子交换膜法电解的技术经济指标

以某厂离子交换膜法为例，生产1t NaOH（100%）其消耗定额为：

原盐(100%NaCl)	1480 kg
动力电	50.17 kW·h
离子膜	0.01 m <sup>2</sup>
高纯度盐酸(31%)	135.5 kg
直流电	2100 kW·h
蒸汽	665 kg

## 第**4**章 制碱工业

### **4.7** 电解法制烧碱

#### **4.7.4** 液氯制造和盐酸合成

##### 1、液氯制造

液氯是暗绿色的油状液体，常压下于 **$-34.6^{\circ}\text{C}$** 沸腾，冰点为 **$-101.5^{\circ}\text{C}$** ，在 **$15^{\circ}\text{C}$** 时的密度为 **$1.426\text{g}/\text{cm}^3$** ，不含水分的液氯与干燥氯气一样，对钢不起作用，但含水分时则具有强烈的腐蚀作用。因此，气氯液化前要用硫酸干燥至水分含量为 **$0.02\sim 0.06\%$** 。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.4 液氯制造和盐酸合成

##### 1、液氯制造

氯气是一种易液化气体，液化过程可在常温甚至高温下进行。生产过程中有低温低压法、中温中压法和高温高压法。我国主要采用低温低压法，也有采用高温高压法的，但很少。低温低压法是在表压**101.325kPa**条件下进行液化。当绝对压力为**202.650kPa**，纯氯气的液化温度约为**-15℃**。如果电解氯气不纯时，液化温度比**-15℃**低一些，一般在**-30℃**左右。

现规定出售的液氯应含氯不小于**99.5%**（质量），含水分不多于**0.06%**（质量）。

## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.4 液氯制造和盐酸合成

##### 2、合成盐酸

电解氯化钠水溶液制得的氯气和氢气，可以直接用于合成氯化氢，再用水吸收成盐酸。

##### 1) 氯化氢的合成

合成法制氯化氢，是使氢在氯气气流中燃烧。化学反应为



氯化氢的解离温度非常高，上述反应温度条件下合成HCl是不可逆过程。为了避免氯化氢中残存氯气，合成时使氢气过量10~15%（体积）。

## 第④章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.4 液氯制造和盐酸合成

##### 2、合成盐酸

电解氯化钠水溶液制得的氯气和氢气，可以直接用于合成氯化氢，再用水吸收成盐酸。

1) 氯化氢的合成 合成法制氯化氢，是使氢在氯气气流中燃烧。化学反应为



氯化氢的解离温度非常高，上述反应温度条件下合成HCl是不可逆过程。

为了避免氯化氢中残存氯气，合成时使氢气过量10~15%(体积)。



## 第4章 制碱工业

### 4.7 电解法制烧碱

#### 4.7.4 液氯制造和盐酸合成

##### 2、合成盐酸

##### 2) 用水吸收氯化氢制盐酸

氯化氢极易溶于水，溶解时放出大量的热并生成盐酸。将所放出的热移走称为冷却吸收，不加冷却并利用所放热量来制浓盐酸称为热吸收或绝热吸收。吸收过程在吸收塔中逆流接触进行。从塔顶进入的水吸收氯化氢成盐酸后由塔底流出，经冷却后即可为产品盐酸。从塔底进入的氯化氢气体经水吸收后，未被吸收的气体从塔顶经喷射冷却，废气通过阻火器排入大气。

#### 4.7.4 液氯制造和盐酸合成

### 2、合成盐酸

#### 3) 无水氯化氢气体的生产

为了满足某些有机化工产品的需要，对合成后的氯化氢要进行干燥，除去其中的水分。

脱除氯化氢气体中的水分有两种方法：一是用干燥法。这种方法又分为硫酸直接干燥和冷冻间接干燥。二是用盐酸脱吸法。这两种方法都被采用，但主要是采用盐酸脱吸法。

盐酸脱吸法是将盐酸在再沸器中，间接加热使氯化氢和水蒸气一并沿塔上升，与塔顶淋下来的浓盐酸逆流相遇，气相中的热量又把浓盐酸中的氯化氢蒸出来，即脱吸。脱吸出来的氯化氢自脱吸塔顶出来，经间接水冷和冷冻盐水冷却除水后即干燥成品。