

# 合成法生产小苏打的新工艺

曾凤春<sup>1</sup>, 张开仕<sup>2</sup>

(1. 四川理工学院化学系, 四川 自贡 643033; 2. 宜宾学院化学化工系, 四川 宜宾 644007)

**摘要:**对我国目前合成法小苏打生产工艺的现状进行了介绍与分析,指出了该工艺存在的不足。在此基础上,根据企业生产实际和实验研究结果,提出了一种新的低温制碱生产工艺。该工艺通过加入高纯度纯碱和硫化钠来改变原工艺的化碱过程,新工艺在国内某企业 5 万 t/a NaHCO<sub>3</sub> 生产装置应用结果表明,新工艺大大降低了产品成本与能耗,提高了产品质量与细粉比例,从而获得了显著的经济效益。

**关键词:**小苏打;合成法;工艺改进;低温

中图分类号:TQ114.17

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)01-0069-03

## Novel process for sodium bicarbonate preparation by low-temperature synthesis

ZENG Feng-chun<sup>1</sup>, ZHANG Kai-shi<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong 643033, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China)

**Abstract:** The present process for sodium bicarbonate production by synthesis in China is introduced and analyzed, and some problems which exist in the process are pointed out. A novel process for sodium bicarbonate preparation is proposed, in which the temperature of preparing alkali liquid is low by adding high purity of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>S. The new process is industrialized in an enterprise with NaHCO<sub>3</sub> production capacity of 50 kt/a, and the result indicates that the new process could decrease the production cost and the energy consumption greatly, and increase the proportion of tiny granule powder and the quality of product, and the economic benefit is thus obtained evidently.

**Key words:** sodium bicarbonate; synthesis; process modification; low temperature

小苏打(NaHCO<sub>3</sub>)是重要的无机化工产品,广泛用于食品发酵剂、饲料添加剂、消防、制药、选矿、冶炼、鞣革、水处理等行业,尤其是粒径 150 μm 以下的细粉产品用途更广,生产附加值更高<sup>[1]</sup>。NaHCO<sub>3</sub> 生产方法主要有合成法、复分解法和天然碱法等,而合成法由于主要消耗纯碱,且产品质量稳定可靠,是国内大量采用的小苏打生产技术<sup>[2]</sup>。但由于工艺自身的缺陷,现行合成法生产小苏打过程能耗大、成本高、产品粒度大、市场竞争力弱、企业生产效益低,特别是细粉和微细粉产品比例太少,不能满足市场的需求,极大地影响了企业的发展。因此,笔者与四川某纯碱企业合作开发出合成法生产小苏打的新工艺,即低温制碱工艺,并于 2006 年 2 月起正式在该企业 5 万 t/a 小苏打生产装置上应用。工艺运行 1 年多来,现场应用效果良好,生产能耗与成本降低,产品细粉比例及质量提高,取得了显著的经济效益。

## 1 现行小苏打生产工艺

### 1.1 工艺流程

目前国内的合成法小苏打生产装置基本上都是

与纯碱装置配套建设的,以便直接利用该过程煅烧系统出来的高温纯碱,加速母液化碱过程,为后续操作提供合格碱液。为了保证母液中过量的 NaHCO<sub>3</sub> 充分分解,减少在碱液运送过程中 NaHCO<sub>3</sub> 结晶堵塞管现象的发生,在整个操作过程中要维持较高的物料温度,因此也常称合成法为高温制碱工艺,其工艺流程见图 1。

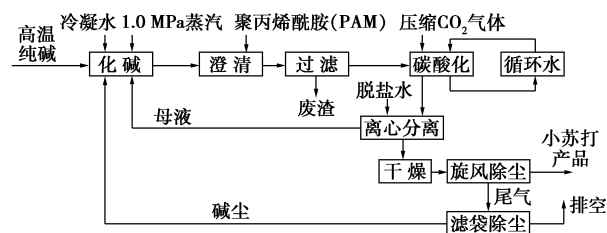


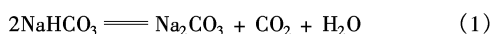
图 1 合成法生产小苏打工艺流程

从纯碱装置煅烧系统出来的高温纯碱,通过刮板运输机送到小苏打生产界区的高温碱仓,加入到盛有循环母液和冷凝水的化碱锅内。同时向锅内加热管通入 1.0 MPa 蒸汽进行间接加热,使碱液温度

收稿日期:2007-09-14

作者简介:曾凤春(1964-),女,大学,副教授,主要从事化学化工方面的教学与科研工作;张开仕(1959-),男,教授,主要从事应用化学的教学与研究工作,通讯联系人,zhangkaishi@126.com。

保持在 95℃ 以上,这时循环母液中的  $\text{NaHCO}_3$  分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,得到高温化碱液。反应式为:



当碱液的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量达到规定要求时,用泵送入道尔澄清桶,澄清液经蛇纹石管过滤器过滤得高温合格碱液,然后泵至碳酸化塔进行碳酸化,其反应式为:



生成的  $\text{NaHCO}_3$  经离心分离、气流干燥和旋风分离,得到不同粒径的小苏打产品,母液和碱尘返回至化碱锅循环使用。

## 1.2 原工艺存在的不足

现行合成法小苏打的高温制碱生产工艺存在明显的不足:

(1)返回化碱锅的循环母液中含有一定量溶解度较小的  $\text{NaHCO}_3$ ,它在运输过程中会结晶堵管,因此必须将其加热分解。工艺中利用蒸汽间接加热母液产生的高温,使过量的  $\text{NaHCO}_3$  分解,造成了热能的极大消耗。

(2)纯碱在 50℃ 左右时具有最大的溶解度,在 50 ~ 105℃ 下,随着温度升高,纯碱溶解度呈逐步降低趋势<sup>[3]</sup>。原工艺中维持母液 95℃ 以上的高温,会降低纯碱的溶解度,增加原料成本。

(3)在碳酸化塔中,碱液碳酸化的质量直接决定产品的粒径和成本。而碱液碳酸化的质量又取决于  $\text{CO}_2$  在溶液中的溶解吸收程度。工艺流程中采取高温化碱,使得进入碳酸化塔中的碱液温度高达 85℃ 左右。很显然,这不利于  $\text{CO}_2$  的溶解,不利于碱液碳酸化过程的进行,最终导致纯碱转化率降低,生产成本升高。与此同时,碱液进塔温度的提高又使  $\text{NaHCO}_3$  晶核的临界点处于较高温度,这时溶液的过饱和极限(即介稳区)减小,结晶速率减慢,晶核析出数量减少,有利于粗大晶粒的形成,直接影响了细粉和微细粉小苏打产品的生产<sup>[4]</sup>。为了改变这个状况,一些企业不惜花巨资购买冷冻机,同时对碳化塔进行改造,将塔下部第二孔的塔板割掉,设置冷却盘管,由外部冷冻机提供冷量对塔内碱液进行冷却。这虽然降低了碳酸化温度,保证了产品的产率和细度,但带来了投资和电耗的增加,使得生产成本大幅度提高,经济效益并不明显。

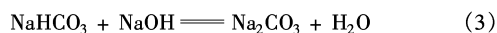
## 2 合成法生产小苏打的新工艺

### 2.1 工艺改进原理

原工艺之所以采用高温化碱,主要是利用高温

来分解母液中过量的  $\text{NaHCO}_3$ 。为使母液中过量  $\text{NaHCO}_3$  尽可能分解,化碱温度必须维持在 95℃ 以上,否则  $\text{NaHCO}_3$  分解效果不佳。

新工艺中化碱过程不通蒸汽,改为加高纯度烧碱来中和母液中的  $\text{NaHCO}_3$ 。其反应原理如下:



由于送到化碱锅的纯碱温度约为 160℃,且纯碱的溶解过程为放热过程,所以得到的碱液温度为 70℃ 左右,该过程既有利于纯碱的溶解,又加速了反应(3)的进行,使过量的  $\text{NaHCO}_3$  基本转化完毕,得到低温合格碱液。由于在合格碱液中要维持一定的  $\text{NaHCO}_3$  含量,所以完全可以避免因烧碱过量对设备和管线造成的腐蚀。

### 2.2 新工艺流程

根据上述原理分析,笔者在实验研究的基础上开发出合成法生产小苏打的低温制碱新工艺,其工艺流程见图 2。

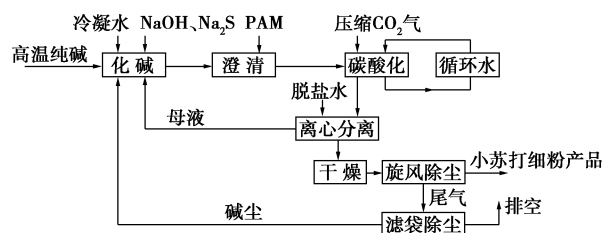


图 2 合成法生产小苏打新工艺流程

将从纯碱界区送来的高温纯碱加入到盛有循环母液和冷凝水的化碱锅内,同时在搅拌下加入适量的高纯度烧碱(纯度 99.9% 片碱)和硫化钠,使母液中过量的  $\text{NaHCO}_3$  转化为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,母液中铁、铅等杂质转化为难溶的  $\text{FeS}$  和  $\text{PbS}$ ,化碱锅内得到温度低于 70℃ 的低温碱液。待碱液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量达到要求时,送澄清桶澄清,澄清液直接进入碳酸化塔,在 60 ~ 70℃ 的条件下碳酸化,再经分离、干燥步骤,便得到小苏打细粉和微细粉产品,母液和碱尘返回化碱锅内循环使用。

### 2.3 新工艺优点

与现行高温制碱工艺相比,低温制碱新工艺具有下列明显的优点:

(1)流程短,投资低,生产耽误少。新工艺利用烧碱代替蒸汽除去循环母液中过量的  $\text{NaHCO}_3$ ,用硫化钠除去母液中的铁等杂质。新工艺不但使  $\text{NaHCO}_3$  转化更完全,细颗粒的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等不溶物转化为  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  等更难溶的沉淀,而且还使化碱液温度降低到 70℃ 以下,促进了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解,能得到较清

澈干净的化碱液。该化碱液经道尔澄清桶澄清后直接送碳酸化塔碳酸化,便可得到高质量的小苏打产品。流程中省去了庞大的过滤装置,节约了设备投资,降低了操作成本。更重要的是因母液中过量的 $\text{NaHCO}_3$ 分解较彻底,进一步减少了生产过程中结晶堵管现象的发生,从而减少了生产延误。

(2)产品生产成本降低,粒度更细。低温合格碱液的制得,大大降低了碳酸化塔的进碱液、 $\text{NaHCO}_3$ 结晶温度和出碱温度。碳酸化塔进碱液温度的下降,有利于 $\text{CO}_2$ 的溶解吸收,加速了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的转化,从而使 $\text{NaHCO}_3$ 产率提高。由实验可知,在原料投料量相同的情况下,小苏打产量可提高20%以上,因而大大降低了生产成本。由于塔内产生 $\text{NaHCO}_3$ 晶核的临界点处温度因进塔碱液温度的降低而降低,又促使体系在一定的过饱和度下产生更多的晶核,进而产生大量的 $\text{NaHCO}_3$ 细晶体,最后得到粒度更细的小苏打产品,满足了市场对细粉和微细粉产品的需求。

(3)能耗降低,操作方便。在化碱工序中,用烧碱直接中和循环母液中的 $\text{NaHCO}_3$ ,避免了热能的消耗,节约了能源。与此同时,出碳酸化塔碱液温度的减少,又降低了 $\text{NaHCO}_3$ 的溶解度,为后续的分选操作带来了极大的便利。

### 3 工业应用

在小试和中试基础上,低温制碱新工艺于2006年2月在四川某纯碱企业5万t/a小苏打生产装置上应用,至今过程运行平稳,产品各项指标均符合国家《食品添加剂碳酸氢钠 GB 1887—98》质量标准。笔者于2006年4—6月和2007年7—8月分别对该工艺现场应用效果进行连续监测和数据统计,结果发现,2次检测统计数据基本一致,都大大优于原高温制碱工艺的运行效果。新旧工艺的工艺数据统计比较见表1,物料消耗及产品成本数据统计比较见表2,产品粒径及质量数据统计比较见表3。

表1 新旧工艺的工艺数据比较

	碱液 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 质量分数/ %	碱液 $\text{NaHCO}_3$ 质量分数/ %	碱液 温度/ $^{\circ}\text{C}$	碳化塔 中温度/ $^{\circ}\text{C}$	出碱 温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 转化率/ %
新工艺	72	13	68	64	57	89
旧工艺	77	24	84	78	70	77

从表1可以看出,用新工艺生产小苏打,进碳酸

化塔的碱液温度降低了 $16^{\circ}\text{C}$ ,碳酸化温度降低了 $14^{\circ}\text{C}$ ,出塔碱液温度降低了 $13^{\circ}\text{C}$ ,较好地改善了工艺条件;碱液中 $\text{NaHCO}_3$ 质量分数由24%降至13%,碳酸化反应中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 转化率提高了12%,取得了明显的效果。

表2 新旧工艺消耗与生产成本比较

	蒸汽单耗/t	电单耗/kWh	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 单耗/t	$\text{NaOH}$ 单耗/t
新工艺	0.28	76	0.71	0.04
旧工艺	0.69	103	0.87	0.00

注:单耗指生产1t $\text{NaHCO}_3$ 的消耗量。

表3 新旧工艺产品粒径与质量比较

	筛过率/%			平均 粒径/ $\mu\text{m}$	$\text{NaHCO}_3$ 含量/ %	Fe 质量 分数/ %	重金属(以 Pb 计)质 量分数/%	白 度
	$\leq 180$ $\mu\text{m}$	$\leq 150$ $\mu\text{m}$	$\leq 90$ $\mu\text{m}$					
新工艺	100	98	82	64	99.68	0.0002	0.0003	94
旧工艺	78	45	21	140	98.15	0.0006	0.0005	90

由表2可知,按新工艺生产小苏打,每吨产品的蒸汽消耗下降0.41t、电耗下降27kWh、纯碱原料用量下降0.16t,但增加了烧碱(纯度99.9%片碱)消耗0.04t。依目前市场的蒸汽价格58元/t、电0.40元/kWh、纯碱价格1400元/t、片碱3300元/t计算,每吨小苏打生产成本下降126.58元,按生产5万t/a小苏打计算,共节约费用633万元/a。如果再考虑生产耽误减少和因产品粒径降低带来的产品市场价格升高等因素,则生产经济效益就更加显著。再由表3可知,新工艺产出的小苏打平均粒径为 $64\mu\text{m}$ ,远远低于原工艺生产出的产品粒度,且产品质量也明显提高。该质量和粒径的产品,可以满足市场不同客户的需求,能获取较好的经济效益。

### 4 结论

(1)合成法生产小苏打的低温制碱新工艺优于目前的高温制碱生产工艺,它不仅能降低生产能耗和成本,提高产品质量和细粉比例,获得较好的经济效益,而且还具有流程短、投资省、操作简便、生产效率高优点,具有较好的推广应用前景。

(2)低温制碱新工艺是在现有高温制碱旧工艺的基础上开发出来的,因此企业可以根据市场需求,在同一装置上灵活运用新旧工艺来生产细粉产品和粒状产品。

(下转第73页)

表1 流程数据表

物流	温度/ ℃	压力/ kPa	流量/ kg·h <sup>-1</sup>	组成(质量分数)/%	
				苯胺	水
原料含苯胺废水	40	200	12500	3.60	96.40
排放废水	70	110	9274	0.05	99.95
回收物料	40	100	3226	13.80	86.20

汽相冷凝潜热很多,需通过冷凝器将其冷凝到40℃左右,该过程需要消耗大量的循环冷却水。经计算,9万t/a负荷下,原流程需要新鲜蒸汽2.5t/h、循环水180t/h。所以,可以考虑利用塔顶汽相来对进料进行预热,而通过其他方式来回收塔底废水的余热。

## 2 流程改造

通过上述分析,提出的改造流程见图2。储罐中含质量分数4%左右苯胺的废水由塔顶蒸汽进行预热,然后再经过1个冷凝器将其冷却到40℃,处理后的物料送苯胺、水分层装置。塔底废水先送到1个闪蒸罐,然后利用喷射装置对闪蒸罐内饱和废水进行减压闪蒸,以回收废水余热。经计算,通过闪蒸可以回收蒸汽0.5t/h,经过回收余热后,闪蒸罐内废水温度为75℃左右,再进行排放。

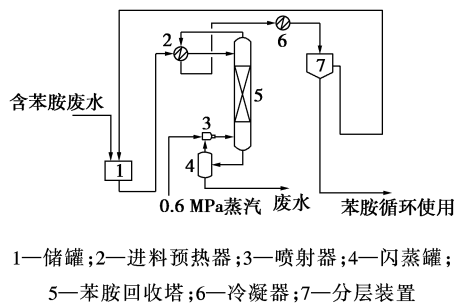


图2 现流程示意图

与原流程相比,改造后的流程只增加了1台冷凝器、1个闪蒸罐和1台喷射器。由于原料没有腐蚀性,所有设备材质都选用碳钢,设备费用投资很低,但处理效果明显。通过闪蒸可以回收蒸汽0.5t/h,经过回收余热后闪蒸罐内废水温度为70℃左右,再进行排放。由于塔顶蒸汽冷凝潜热较大,所以进料温度大大提高,由原来的65℃提高到90℃左

右,此举一方面降低了塔的蒸汽消耗量,由原来的2.5t/h降低到2.2t/h(包括回收的0.5t/h,实际使用新鲜蒸汽1.7t/h);另一方面也大大降低了循环水的用量,由原来的180t/h降低到120t/h。另外,由于进料余热温度升高,使得进料温度更接近塔顶物料饱和温度,使得塔效率有所提高,排放废水中的苯胺质量分数由原来的 $500 \times 10^{-6}$ 降低到 $200 \times 10^{-6}$ 。改造前后能耗和物耗对比见表2。

表2 改造前后主要经济指标对比

指标	新鲜蒸汽/ t·h <sup>-1</sup>	循环水/ t·h <sup>-1</sup>	排放废水中苯胺 质量分数/ $\times 10^{-6}$
原流程	2.5	180	500
改造后流程	1.7	120	200

由表2可知,流程改造后新鲜蒸汽可节省32%,循环水用量节省33%,排放的废水中苯胺浓度减少60%。

## 3 经济效益分析

通过流程改造,一方面降低了新鲜蒸汽和循环水消耗;另一方面,由于原进料是过冷物料,改造后物料更接近于饱和温度进料,提高了苯胺回收塔的效率,使得废水中苯胺含量也有所降低。若以每年生产时间7200h计算,经济效益核算如下:

原来新鲜蒸汽消耗为2.5t/h,改造后可降低为1.7t/h,可节省新鲜蒸汽5760t/a,以蒸汽150元/t计算,则可节省蒸汽消耗费用86.4万元/a。

循环水用量由原来的180t/h降低到120t/h,可以节省循环水43.2万t/a,循环水以0.2元/t计,则节省循环水用量费用8.64万元/a。

原来废水中苯胺质量分数为 $500 \times 10^{-6}$ ,改造后可降低为 $200 \times 10^{-6}$ ,按照处理新鲜废水9.632t/h计算(因为进料的12.500t/h废水并不能完全处理,塔顶蒸出液分相后还有约2.868t/h废水需要返回塔继续蒸馏),则废水中苯胺量可降低20.805t/a,按照苯胺处理费5000元/t计算,则可节省处理费用10.4万元/a。

(下转第75页)

(上接第71页)

### 参考文献

[1] 苑永承,孙树明.浅谈国内外小苏打行业现状及展望[J].纯碱工业,2004(1):14-17.

[2] 门闯.天然碱法生产的小苏打粒度问题的探讨[J].纯碱工业,2004(6):28-29.

[3] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册[M].北京:化学工业出版社,2002:329.

[4] 大连化工研究设计院.纯碱工学[M].2版.北京:化学工业出版社,2004:385-386. ■