

田伟军 易卫国 主编

烧碱生产与操作

SHAOJIAN SHENGCHAN YU CAOZUO



化学工业出版社

田伟军 易卫国 主编

烧碱生产与操作

SHAOJIAN SHENGCHAN YU CAOZUO



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

烧碱生产与操作/田伟军, 易卫国主编. —北京:
化学工业出版社, 2012.10
ISBN 978-7-122-15275-6

I. ①烧… II. ①田…②易… III. ①烧碱生产
IV. ①TQ114.26

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 210934 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

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: 北京云浩印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 282 千字
2013 年 1 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

工业上将采用电解饱和 NaCl 溶液的方法来制取 NaOH 、 Cl_2 和 H_2 ，并以它们为原料生产一系列化工产品的行业，称为氯碱工业。氯碱工业是最基本的化学工业之一，其产品除应用于化学工业本身外，还广泛应用于轻工业、纺织工业、冶金工业、石油化学工业以及公用事业等。 NaOH 、 Cl_2 和 H_2 都是重要的化工生产原料，可以进一步加工成多种化工产品，氯碱工业及相关产品几乎涉及国民经济及人民生活的各个领域。

中国的氯碱工业目前主要采用隔膜法和离子膜法两种生产工艺，近年来氯碱工业发展迅速，原有的氯碱企业纷纷扩大了生产能力，一些新的企业也相继投产，产能快速提升，氯碱工业在产量、质量、品种、生产技术等方面都得到了长足的发展，呈现出加速向规模化，高技术含量方面发展的态势。中国氯碱工业在产能迅速提升的同时，技术也获得了长足发展，规模化装置增多，装置技术水平提高。2008 年年底，我国烧碱年产量达到 1852.1 万吨，居世界第一位。2010 年，中国的氯碱产能增至 2000 万吨/年，占到全球总产能的 30% 左右。未来 5 年中国新增氯碱产能将约占全球新增产能的 70%。

本书主要阐述典型氯碱化工产品烧碱的生产技术与操作，全书共分三篇，第一篇隔膜法电解，着重介绍金属阳极电解槽电解工艺，包括盐水精制、隔膜法电解和氯氢处理。第二篇离子膜法制碱，介绍了当今最先进的制碱工艺离子膜制碱技术，包括盐水的二次精制、离子膜法电解原理及离子膜电解槽的生产操作。第三篇电解产品加工重点介绍了液氯、盐酸和液体烧碱的生产工艺。本书绪论部分由湖南化工职业技术学院易卫国编写，第一篇由湖南化工职

业技术学院田伟军、李志松编写，第二篇由湖南化工职业技术学院周国娥、田伟军编写，第三篇由湖南化工职业技术学院周国娥、黄铃和李志松编写，中盐湖南株洲化工集团有限公司烧碱厂的伍焕、钟君、罗剑翔对本书的编写提出了宝贵意见，全书由田伟军、易卫国负责统稿。本书内容较为丰富，通俗易懂，可读性较强，力求贯彻理论与实际相结合的原则，既对基本概念基本原理作了详细阐述，更注重实际操作技能的培养和实际问题的解决，加强了课本知识与生产现场需求的联系。本书可作为烧碱生产人员的培训教材，也可作为专业技术人员的参考用书。

在本书编写过程中得到了编者所在单位湖南化工职业技术学院领导和同事们的关心和帮助，同时也得到了中盐湖南株洲化工集团有限公司等社会同仁的大力支持，在此特表谢意。由于编者水平有限，加之时间仓促，书中的错误及不妥之处在所难免，恳请各位专家及使用本书的广大读者批评指正。

编 者
2012 年 8 月

目 录

绪论	1
第一节 氯碱工业概况	1
一、中国氯碱工业概况	1
二、生产能力	3
三、我国氯碱工业的特点	5
四、氯碱行业存在的问题	6
五、氯碱行业发展趋势	9
第二节 烧碱的性质与用途	13
一、烧碱的物理性质	13
二、烧碱的化学性质	14
三、烧碱的标准	14
四、烧碱的用途	15
第三节 烧碱的工业生产方法	17
一、隔膜电解法	17
二、水银电解法	18
三、离子膜电解法	19
四、苛化法	20
第四节 氯气、氢气的性质与用途	21
一、氯气	22
二、氢气	26
第五节 氯气与烧碱的平衡	29
第六节 氯碱工业在国民经济中的重要地位	32
第七节 氯碱行业相关情况介绍	34
一、中国氯碱工业发展大事记	34
二、氯碱（烧碱、聚氯乙烯）行业准入条件	39
思考题	42

第一篇 隔膜法电解

第一章 盐水精制	43
第一节 引言	43
一、我国金属阳极隔膜法烧碱的发展历程	45
二、我国金属阳极隔膜法烧碱的发展现状	46
第二节 盐水制备	51
一、原盐生产	52
二、盐水溶液的性质	53
三、盐水制备原理与流程	55
第三节 盐水精制的基本原理	56
一、粗盐杂质及危害	56
二、盐水精制原理	59
三、盐水精制要求	60
四、盐水精制工艺技术综述	61
第四节 主要设备的操作	70
一、化盐桶	70
二、精制设备与操作	75
三、盐水精制操作法	86
第五节 盐水中和	90
一、盐水中和原理	90
二、精盐水的质量控制指标	90
三、中和岗位生产操作与安全环保	91
四、盐泥的处理	93
第六节 盐水系统的腐蚀与防护	95
一、盐水对碳钢的腐蚀	96
二、盐水对不锈钢及钛材的腐蚀	96
三、化盐设备的腐蚀与防护	97
思考题	98
第二章 隔膜法电解	99
第一节 隔膜电解基本原理	99
一、电解过程基本定律	99

二、电解过程与电极反应	100
三、副反应及控制措施	103
第二节 隔膜电解槽	104
一、隔膜电解槽	104
二、电极材料	106
三、隔膜材料	107
四、隔膜电解槽的改进方向	108
第三节 电解岗位生产工艺	109
一、工艺流程	109
二、主要控制指标	111
三、主要设备及操作控制要点	111
四、设备维护	112
第四节 电解岗位生产操作	114
一、电解岗位任务	114
二、开停车准备	114
三、正常开车与停车	115
四、安全生产	117
五、电解工序的腐蚀与防护	118
思考题	119
第三章 氯氢处理	120
第一节 氢气处理	120
一、氢气处理流程	120
二、氢气处理主要设备	120
三、氢气处理岗位生产操作	124
第二节 氯气处理	127
一、氯气冷却与干燥	128
二、氯气处理工艺流程	129
三、主要设备及操作控制要点	130
四、氯气处理设备腐蚀与防护	132
五、废氯与事故氯的处理	133
六、氯气处理岗位生产操作与安全环保	138
第三节 循环冷却水系统	143

一、循环冷却水流程	144
二、循环冷却水系统设备	144
三、循环冷却水处理	148
四、典型事故案例分析	152

第二篇 离子膜法电解

第四章 盐水二次精制	165
第一节 引言	165
一、一次盐水精制	167
二、二次盐水精制	168
第二节 盐水二次精制的目的	170
一、一次盐水的质量要求	170
二、二次盐水的质量规格	170
三、二次盐水质量对电解槽的影响	171
第三节 盐水二次精制工艺	172
一、盐水二次精制原理	172
二、盐水二次精制工艺流程	173
三、主要设备	175
第四节 淡盐水的脱氯	176
一、淡盐水脱氯原理	176
二、真空法脱氯工艺	176
三、空气吹除法脱氯工艺	178
四、化学法除残余氯工艺	179
第五节 二次盐水精制岗位生产操作	180
一、操作要点	180
二、二次盐水精制岗位开停车	181
三、二次盐水精制岗位正常运行	183
四、螯合树脂的更换与添加	184
五、常见故障与处理	185
六、安全与环保	185
第六节 盐水精制案例	185
一、一次盐水精制工艺与淡盐水脱氯工艺	185

二、工艺缺点	186
三、改进方案	187
思考题	189
第五章 离子膜电解	190
第一节 引言	190
一、离子交换膜法电解技术	190
二、离子交换膜法电解工艺流程	191
三、离子交换膜法电解原料要求	192
四、离子交换膜法制碱技术的优势	192
第二节 离子膜电解原理	193
一、电解槽中的化学反应	193
二、离子膜电解工艺流程	196
第三节 离子膜电解槽	198
一、离子膜电解槽的分类	198
二、离子膜电解槽的性能	200
三、离子膜电解槽结构	203
四、离子膜电解槽的发展趋势	219
第四节 离子交换膜	222
一、各种膜简介	222
二、全氟离子膜结构、特性及其要求	224
三、离子膜的国内使用情况	231
四、离子膜损伤的原因及预防措施	233
第五节 离子膜电解槽生产操作	238
一、离子膜电解槽的开车准备	238
二、离子膜电解槽的开停车操作	241
三、离子膜电解槽的正常运行	246
四、常见事故分析与处理	249
五、安全与环保	253
思考题	254

第三篇 电解产品加工

第六章 盐酸生产	255
-----------------------	------------

第一节 液氯生产	255
一、产品与原辅材料说明	255
二、液氯生产原理	257
三、液化岗位生产操作	257
四、冷冻岗位生产操作	260
五、液氯输送岗位生产操作	266
六、液氯生产安全与环保	268
第二节 氯化氢生产	272
一、氯化氢合成原理	272
二、氯化氢生产工艺流程	273
三、氯化氢生产操作	273
四、常见异常现象及处理	275
五、氯化氢生产的主要设备	277
六、氯化氢合成余热利用技术	280
七、氯化氢生产安全与环保	281
第三节 盐酸生产	284
一、盐酸生产原理	287
二、高纯盐酸生产工艺	288
三、盐酸生产操作	290
四、主要设备	291
五、常见异常现象及处理	294
第四节 事故案例	296
思考题	300
第七章 液体烧碱生产	301
第一节 蒸发目的与流程	301
一、电解液蒸发的目的	301
二、液体烧碱生产流程	301
三、多效蒸发生产流程	306
第二节 工艺控制与设备	310
一、液体烧碱生产工艺控制	310
二、不正常现象及处理	311

三、液体烧碱生产主要设备	313
第三节 安全与环保	321
第四节 生产案例	325
一、离子膜法制烧碱生产工艺	325
二、氯碱企业生产技术管理	328
思考题	335
参考文献	336

绪 论

氯碱工业是基础原材料工业，与国民经济各领域关联度大，其烧碱及众多氯产品广泛用于农业、石油化工、轻工、纺织、建材、电力、冶金、国防军工、食品加工等国民经济各领域，在中国经济发展中起着举足轻重的作用。近 20 年来，随着国民经济稳定快速发展，国内外政治、经济形势变化和下游消费结构改变，中国氯碱工业保持了较快的增长速度。“十一五”期间，中国主要氯碱产品——烧碱、液氯、聚氯乙烯等产能均跃居世界首位，已成为世界氯碱生产大国。但在快速发展过程中，随着经济全球化，特别是中国加入 WTO 后，国内市场国际化、国际竞争国内化趋势加快，中国氯碱行业和企业正面临更多的机遇和挑战。虽然中国已经成为世界氯碱生产和消费大国，但要真正成为世界氯碱工业强国，仍有许多制约因素。比如，竞争环境的变化，能源、原材料的制约，规模布局的不足，品种结构的落后，以及环保压力等，这些发展中的问题需要全行业和各企业认真思考并加以解决。

第一节 氯碱工业概况

一、中国氯碱工业概况

我国第一家氯碱厂是上海天原化工厂，于 1930 年正式投产，采用爱伦-摩尔 (Allen-Moore) 式电解槽，电容量 1500A，日产烧碱 2t。氯产品有盐酸（以石英管合成炉生产）和漂白粉，日产各约 3t。抗日战争爆发，上海被日本侵略者占领，天原化工厂迁往重庆。其后，1932 年河南巩县、1935 年太原、沈阳、汉沽、大沽、青岛等地相继建立了一些氯碱厂。1949 年全国烧碱产量只有 $1.5 \times$

10⁴t, 氯产品仅有盐酸、漂白粉、液氯、氯化钾等少数品种。新中国成立后氯碱工业在产量、品种和生产技术等方面都得到了很大发展, 而且从科研、设计到生产, 形成了一个完整的工业体系。1951年锦西化工厂日产 10t 的西门子隔膜电解槽装置建成投产, 次年该厂又建立国内第一套水银电解槽且投产。不久在上海天原化工厂试制成功第一台立式吸附隔膜电解槽, 与旧电解槽相比, 单槽产量可提高 10 倍、电耗可降低 23%。1974 年该厂建成了我国首批 40 台 30m² 的金属阳极隔膜电解槽, 这种新型电解槽容量大、产量高、运行周期长, 与石墨阳极隔膜电解槽相比, 单槽产量可提高 1 倍、电耗可降低 13%。近年来, 我国还引进了离子交换膜电解槽生产线, 同时由原化工部组织的离子交换膜技术攻关已取得了可喜成绩, 国产离子交换膜电解槽也已投入工业生产。

氯碱产品的品种从新中国成立初期的盐酸、液氯、漂白粉等几种, 到目前已经发展到上千种。作为氯碱工业的主要产品之一, 烧碱产量的增长在一定程度上反映出了我国氯碱工业的发展速度。产量的飞跃离不开生产工艺技术的革新以及装备的升级换代, 60 年来, 我国烧碱生产工艺发生了很大变化, 从新中国成立初期的苛化法、隔膜电解法、水银电解法、立式吸附隔膜电解法, 到 20 世纪 70 年代的金属阳极隔膜电解法, 再到后来的离子交换膜法, 我国一直在探索先进的烧碱生产工艺。20 世纪 70 年代中期, 离子交换膜制碱技术开始在上广泛应用。我国自 1985 年引进首套离子膜生产装置以来, 离子膜烧碱发展突飞猛进。1993 年 7 月, 我国第一套国产化离子膜烧碱装置在河北沧州化工厂一次试车成功, 结束了我国离子膜烧碱生产技术完全依赖引进设备的被动局面。今天, 我国离子膜法烧碱产量已经占到了烧碱总产量的 60% 以上, 国产装置也撑起了离子膜烧碱产能的“半边天”。目前国内烧碱生产方法主要有隔膜法和离子膜法, 隔膜法流出电解槽的电解液含 NaOH 为 10%~12%, 经蒸发除盐后可得到 30%、42%、45%、50% 的商品液碱; 水银法可在解汞塔直接得到 45%~50% 的液碱;

离子交换膜流出电解槽的液碱浓度可达 30% 以上；苛化法生产的稀碱液经澄清、蒸发可得到 42% 的液碱。以上四种生产方法生产的液碱经蒸发后生产固体烧碱的产品纯度分别是：隔膜法 96%、苛化法 98%、水银法 99.5%、离子交换膜法 98%。

二、生产能力

氯碱工业在我国国民经济中占有重要地位，近年来由于市场的竞争日益激烈，我国各氯碱企业为了提高自身的竞争力，纷纷扩大了烧碱装置规模。目前我国的烧碱企业有 200 多家，装置规模普遍较小，生产能力超过 100kt/a 的生产企业只有 24 家，见表 0-1。截止 2008 年年底，我国烧碱年产量达到 18521kt，居世界第一位。

表 0-1 我国烧碱主要生产厂家及生产能力 单位：kt/a

序号	单位名称	生产能力
1	齐鲁石化股份有限公司氯碱厂	500
2	上海氯碱化工股份有限公司	450
3	江苏泰兴新浦化学有限公司	450
4	天津大沽化工责任有限公司	410
5	浙江巨化股份有限公司电化厂	400
6	锦化化工(集团)责任有限公司	300
7	天津渤海化工(集团)公司天津化工厂	280
8	江苏常州江东化工股份有限公司	260
9	山东恒通化工股份有限公司	250
10	宜宾天原集团有限公司	200
11	沈阳化工股份有限公司	180
12	青岛海晶化工集团有限公司	180
13	中盐株洲化工集团有限责任公司	180
14	北京化工股份有限公司	160
15	江西电化厂	140
16	太化股份有限公司氯碱分公司	140
17	自贡鸿鹤化工股份有限公司	130
18	安徽氯碱化工集团有限责任公司	120
19	福建省东南电化股份有限公司	120
20	江苏化工农药集团有限公司	110
21	岳阳石油化工总厂环氧树脂厂	110
22	武汉葛化集团有限公司	100
23	无锡化工集团股份有限公司	100
24	杭州电化集团有限公司	100

目前烧碱的生产几乎全部采用电解食盐水的方法,每生产 1t 烧碱联产 0.88t 氯气。随着离子膜法新装置的普及,造成严重环境污染的水银法已停止生产,苛化法的产量也相当少。

随着生产能力的不断扩大,近年来烧碱的产量也不断增加,2002 年全国烧碱产量达 8089kt,为历史最高纪录。截至 2006 年年底,全国共有烧碱生产企业 220 余家,全国烧碱产能为 17610kt/a,产量 18100kt/a 超过美国跃居世界第一,2006 年全国新建、扩产烧碱产能 3940kt/a,当年实际投产 2900kt/a,增幅约为 20%。产量排在前 40 名的氯碱企业中,有 17 家产量增长幅度超过全国平均水平,其中宁夏西部氯碱增幅最高,达到了 303.83%。西北地区的烧碱产量增速最快,全年产量同比增加 51.9%,华东和西南地区产量增幅也较大,分别为 22.9%和 22.3%,高于全国平均水平。与此同时,下游产业的发展将影响到中国氯碱市场的供求平衡。2011 年 11 月份,我国生产烧碱(折 100%)1990kt,同比增长 6.45%。中商情报网数据显示,2011 年 1~11 月,全国烧碱的产量达 22638.7kt,同比增长 15.44%。离子膜法烧碱的产量达 13740kt,同比增长 14.94%,占全国总产量的 60.68%。2011 年年底我国烧碱装置总能力达到 34121kt/a,2012 年又将有超 8000kt 烧碱装置计划投产,预计截止 2012 年底,我国烧碱产能将突破 40000kt/a。中国的 PVC 进口量占消费总量的比例,已从 20 世纪 90 年代末的 50%下降至目前的低于 25%。这将促使向中国出口 PVC 的供应商将目标转向世界其他地区,从而将影响全球各个地区的氯市场供求平衡。化工、轻工和纺织是烧碱消费的主要行业,每年消费的烧碱约占总产量近 80%,其发展情况将很大程度上决定烧碱消费量的增长情况。另外,医药、精细化工、有色金属和环保等行业也是烧碱重要消费行业,近年来其发展速度较快,对烧碱的需求日益增加。受下游消费持续增长的影响,烧碱行业的产能和产量仍将保持较快增长,其产品的出口量也迅猛增长,见图 0-1。

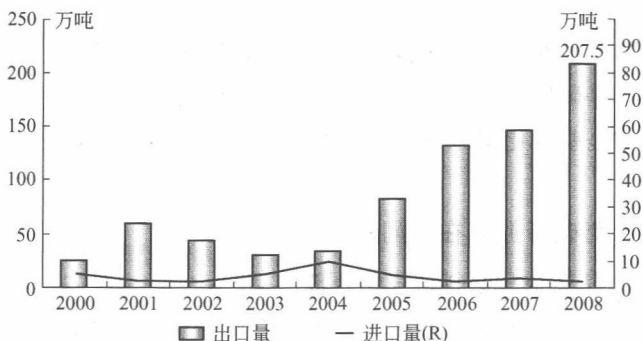


图 0-1 烧碱出口增长迅猛，国际化程度逐步提高

三、我国氯碱工业的特点

1. 原料易得

氯碱原料有井矿盐、海盐、卤水和精盐。

2. 能源消耗量大

氯碱工业耗电量仅次于电解铝，在发达国家的化学工业中，94%的电能用于氯碱工业和铝的电解。我国氯碱生产耗电量约占整个化学工业总用电量的10%左右，占全国工业总用电量的2%左右。按目前国内生产水平，每生产1t 100%烧碱需耗电2580度，耗汽5t，总能耗折标煤1.815t。

3. 氯与碱的供求平衡问题较突出

电解盐水溶液时，按固定质量比例（1 : 0.88）同时产出烧碱和氯气两种产品。在一个国家和地区，对烧碱和氯气的需求量不一定符合这个比例。目前我国氯碱工业的主要产品有烧碱、聚氯乙烯、液氯和盐酸。其中烧碱是重要的基本无机化工原料，广泛应用于轻工、化工、纺织、医药、冶金、电力等领域；聚氯乙烯是五大通用树脂之一，仅次于聚乙烯，占世界合成树脂总消费量的29%，是重要的石油化工产品，同时又是主要的耗氯产品，我国氯碱工业副产氯气的22%~24%用于生产PVC（美国38%~40%的氯气用于PVC生产，日本约为30%）。PVC广泛应用于轻工、建材、农