

全民办化学工业参考资料

电解法制烧碱联合企业 小型通用设计

(年产80吨)

化学工业部化学工业设计院 编

化学工业出版社

目 录

I 方案說明	3
一、設計的目的	3
二、設計的原則	3
三、品种及其用途	3
四、产品規格及产量	3
五、几个方案的氣气平衡	3
六、方案要点	3
II 燒碱及漂粉工段	4
一、概論	4
二、流程說明	5
三、主要原材料消耗定額	5
四、人員表	5
五、設備一覽表及管道材料表	6
六、因地制宜說明	7
七、投資估算	7
八、生产操作說明及分析方法	7
九、几种主要材料的性質和选择	24
十、供电設計說明	26
附图:	30
图 1 燒碱、漂粉工段工艺生产流程图	30
图 2 燒碱、漂粉工段工艺設備平面布置图	31
图 3 燒碱工段設備布置立体示意图及电解槽安装放大图	32
图 4 漂粉工段設備布置立体示意图	33
图 5 盐水、电解、蒸发、石灰消化、漂粉及整流等工段(室)土建基軸平面图及詳图	33后—1
图 6 盐水、电解、蒸发、石灰消化、漂粉及整流等工段(室)土建平面图及剖面图	33后—2
图 7 盐水、电解、蒸发、石灰消化、漂粉及整流等工段(室)土建立面图及詳图	34
图 8 燒碱、漂粉工段供电系統及供电盘布置图	35
图 9 燒碱、漂粉工段供电盘背面接綫图	37
图 10 燒碱、漂粉工段电气动力配綫图	38
图 11 燒碱、漂粉工段电气照明配綫图	39
图 12 燒碱工段汞弧整流器布置及接綫系統图	39后
图 13 瓦缸水平隔膜电解槽装配图	40
图 14 瓦缸水平隔膜电解槽零件图	42
图 15 消石灰篩子	43
图 16 鼓风机装配图	43后—1
图 17 鼓风机零件图	43后—2
图 18 联合生产厂房方案布置图	44
III 氯酸工段	45
一、概論	45
二、流程說明	45
三、主要原材料消耗定額	45

四、人員表	46
五、操作班次及年工作日	46
六、設備一覽表	46
七、建廠條件及因地制宜說明	46
八、勞動保護及用具	47
九、投資估算	47
十、分析方法	47
附圖:	48
圖19 氯酸鈣溶液生產流程圖	48
圖20 氯酸鈣溶液生產設備平面布置圖	48
圖21 氯酸鈣溶液生產設備立體布置圖	49
圖22 抽風機圖	50
圖23 氯酸鈣溶液生成塔	52
Ⅴ. 氯酸鉀工段	53
一、概論	53
二、流程說明	53
三、主要原材料消耗定額	54
四、人員表	54
五、操作班次及年工作日	54
六、設備一覽表	54
七、建廠條件及因地制宜說明	54
八、勞動保護說明及用具	55
九、投資概算	55
十、成本估算	55
十一、分析方法	56
附圖	56
圖24 氯酸鉀生產流程圖	56
圖25 氯酸鉀生產設備平面布置圖	57
圖26 氯酸鉀生產設備立面布置圖	57
圖27 氯酸鉀生產設備立體布置圖	58
Ⅵ. 次氯酸鈣工段	58
一、概論	58
二、流程說明	58
三、主要原材料消耗定額	59
四、人員表	59
五、操作班次及年工作日	59
六、設備一覽表	59
七、建廠條件及因地制宜說明	59
八、勞動保護及用具	60
九、投資估算	60
十、成品化驗	60
附圖:	61
圖28 漂白液生產流程圖	61
圖29 漂白液生產平面布置圖	61
圖30 漂白液生產立體圖	62

工. 方案說明

一、設計的目的

为贯彻化学工业遍地开花，土洋并举，土小群为主的方针，本设计是以烧碱、氯气为主的联合企业。并以多种方案的配合，使各地能根据具体情况，灵活应用。

二、設計的原則

贯彻地方办工业，自产自销，多、快、好、省，勤俭办企业的原则，达到减少投资，降低成本，简化操作为目的。

三、品种及其用途

烧碱——用于人造丝、人造纤维、肥皂、造纸等工业。

漂粉——用于纺织、造纸等工业作漂白剂，清淨饮用水。

氯酸钙——用于除苯及氯酸钾的制造。

氯酸钾——用于炸药、染料、火柴及医药等方面。

次氯酸钙——用于纺织及造纸工业作为漂白剂。

六六六——作为农药，环境消毒。

四、产品规格及产量

烧碱——年产80吨折合100%的NaOH(氢氧化钠)，实际产品为含NaOH 30%的液体碱266吨。

漂粉——最大设计能力为195吨漂粉，漂粉内含有有效氯量为28~31%。

氯酸钙——年产173米³氯酸钙溶液，折合为5吨无水氯酸钙。每升溶液中含氯酸钙29克。

氯酸钾——年产氯酸钾粉5吨，内含氯酸钾99.8~99.9%。

次氯酸钙——年产89.5米³漂白液，折合次氯酸钙为年产9吨。每升溶液含有有效氯50克。

六六六(注)——年产六六六原粉10吨，内含有效成分丙体10~15%。

五、几个方案的氯气平衡

现作下面三个方案，举例说明氯气平衡方法，列表如下(见表1)。

六、方案要点

1. 表中所列三个方案，系举例说明，各地可按具体需要，作因地制宜的修改，任意选择几个工段组成一个工厂。

2. 第一方案设计时包括所有各工段，但不必照样套用。如就地使用漂白剂，可生产部分漂白液，使用较为方便。近处不需漂白剂，则以生产漂粉为宜，运输上方便。如需生产氯酸钾，必须有氯酸钙的工段，先生产氯酸钙，再生成氯酸钾。如不需六六六、或另外的产品，则多余的氯气可作漂粉。我们认为漂粉应作为基本产品，漂粉室按最大能力考虑有缓冲的作用。

3. 第二方案最为简单，全部氯气生产漂粉。

(注) 此产品在本册未附设计，请参阅本院编的年产10吨六六六小型定型设计，1958年12月化工出版社出版。

氯气平衡表

表 1

序号	产 品	产 量 吨	每吨产品消耗 氯气量 吨	总用氯气量 吨	备 注
1	第一方案				氯酸钙用以制造氯酸钾
	烧碱	80			
	漂粉	98	0.361	35.3	
	氯酸钙	5	3.8	19	
	氯酸钾	5			
	次氯酸钙	9	1	9	
六大	10	0.75	7.5		
				70.8	
2	第二方案				
	烧碱	80			
	漂粉	195	0.361	70.8	
3	第三方案				
	烧碱	80			
	漂粉	195	0.361	70.8	其中35.4吨氯气制的漂粉用于造纸
造 纸	155				

4. 第三方案是設有造纸工段的方案。全部氯气制成漂粉。漂粉的一半供給造纸工段。造纸工段的规模为年产 155 吨紙品，包括有光紙、包装紙、卫生紙、各类包貼紙、火柴紙等。造纸工段的设计系北京輕工业部造纸设计院所作，如需要时可向該院联系。

5. 石灰可用土窑烧，不附設計。

6. 各工段間氯气管道的连接未曾作出設計，在安装时，各工段的氯气进口管上应裝一木插板，調节氯气量。

7. 烧碱及漂粉工段作有供电設計，其他各工段未作，安装时如用电动抽风机，应考虑接綫。

8. 水塔，工人生活室等公用設施未曾設計，各地可按具体情况适当安排。

9. 本厂如能与其他小厂联合生产更为經濟。

II. 燒碱及漂粉工段

一、概 論

1. 在任一方案中都有烧碱及漂粉二工段，故將該二工段的设计书合并編制。

2. 烧碱为基本化学工业主要产品之一，用于制造人造絲、人造纖維、肥皂、造纸等工业，漂粉用于漂白消毒。

3. 烧碱产品为液体碱含氢氧化鈉30%。漂粉为白色粉末，易吸收水分变潮，受熱后会分解失效。

4. 烧碱产量在任一方案中均为80吨/年(折100%的NaOH計算)，漂粉最大产量为195吨/年，即将全部氯气制造漂粉。漂粉含有有效氯28~31%。

5. 除化盐可以二班操作外，其他各部分都为三班操作。主要設備如电解槽等輪換修理。每年操作时间为350天。

二、流程說明

將食鹽放入化鹽缸內用熱水溶化，製成氯化鈉310~315克/立升的飽和鹽水。然後加入純鹼及熬鹼的析出鹽，除去鹽中的鈣、鎂雜質。此後使鹽水靜置12小時左右，將上面清液撇出，流至中和缸，加鹽酸中和過剩的鹼量，最終制得微鹼性(pH值為7~8)的鹽水。用人工提至高位缸，自流至加熱桶，加熱至溫度80°C，即可送往電解槽。化鹽缸中的泥漿用水洗二、三次後扔掉。

電解槽中通直流電後，氯化鈉(即食鹽)起電解作用，在缸的底部生成氫氣及電解液，缸的上部放出氯氣。

電解液濃度約含氫氧化鈉100~120克/立升，流入電解液缸，進熬鹼鍋熬制，熬濃到含氫氧化鈉400克/立升左右，稍為冷卻即可出鍋包裝。在熬鹼過程中結晶析出的食鹽先攔在鐵絲網上，滴出鹼液，然後放進洗鹽缸，用不同濃度的鹼水洗二次，再用清水洗滌即可供給化鹽缸用。

氯氣通入漂粉室內，在這之前將生石灰加水消化，製成消石灰，經搖篩過篩，細度合格後加入漂粉室與氯氣作用生成漂白粉。含有效氯28~31%時即可包裝出售。漂粉室放出廢氣在廢氣吸收塔內用石灰水吸收剩餘微量氯氣由抽風機排入空氣中。

電槽中放出的氫氣因設備限制，本設計中不予利用，經管道排入室外空氣中。

三、主要原材料消耗定額

1. 燒鹼 (以每噸100%NaOH計)

原料：	原鹽(以含100%NaCl計)：	1.73噸
	純鹼(以含100%Na ₂ CO ₃ 計)：	9.8公斤
	鹽酸	12.1公斤
	燒鹼	31.4公斤
	石墨	7.15公斤
	石棉布	1.02公斤
	煤	約2噸
	水	約4.5噸
動力：	直流電	用600公厘瓦缸為2610度 700公厘瓦缸為2500度 800公厘瓦缸為2440度

2. 漂白粉 (每噸含有效氯28~31%)

原料：	氯氣(以100%Cl ₂ 計算)	0.361噸
	生石灰(以100%CaO計算)	0.528噸
	水	0.2 噸

四、人員表

序號	操作崗位	班數	需 要 人 數					備 注
			第一班	第二班	第三班	替 班	合 計	
1.	電 氣 工	3	1	1	1	1	4	替班工人与熬鹼工合 內一人为工长
2.	化 盐 工	2	2	2		1	5	
3.	电 解 工	3	2	2	2	1	7	
4.	熬 鹼 工	3	1	1	1		3	
5.	漂 粉 工	3	1	1	1	1	4	
工段工人总数							23	

另設廠長1人，共計人員24人。如按當地情況，工人為二班制操作，則人員可相應減少。

五、設備一覽表及管道材料表

1. 設備一覽表

設備位號	名稱	規 格	數 量	主要材料	单个設備重(公斤)	備 注
1.	化 盐 缸	直徑800公厘以上,高1公尺以上	6	陶 土		
2.	中 和 缸	同 上	3	"		
3.	盐 水 高 位 缸	直徑600公厘左右	1	"		
4.	加 热 桶	汽油桶	1	鉄 皮		
5.	洗 泥 缸	直徑800公厘以上,高1公尺以上	2	陶 土		
6.	洗 水 缸	同 上	1	"		
7.	热 水 鍋	直徑1.2公尺以上	1	鑄 鉄		
8.	电 解 槽	直徑600公厘,或700公厘,800公厘 高500公厘	32	陶 土 銅 板 石 板 鉄 絲 网 鉛 板	25 1.5 25.5 1 0.7	視当地購得瓦缸尺寸決定選用 那种,其裝配圖另附
9.	电 解 液 缸	直徑800公厘以上,高1公尺以上	2	陶 土		翻砂時比一般燒飯大鍋要厚些
10.	熬 碱 鍋	直徑1.2公尺以上	3	鑄 鉄		
11.	回 收 盐 缸	直徑800公厘以上,高1公尺以上	2	陶 土		
12.	洗 盐 水 缸	同 上	2	"		
13.	漂 粉 室	2000 × 1800 × 1800公厘	8	磚 砌		
14.	廢 气 吸 收 塔	由直徑 600 公厘左右的两缸疊成內放 碎瓦片,頂部有一打孔石板使石灰水 分布均匀	1	陶 土		
15.	抽 风 机	木制抽风机,电动机1.7瓩	2	木		
16.	石 灰 水 缸	直徑600公厘左右的陶缸	2			一个放在木架上,向吸收塔內噴 淋石灰水,一个埋在地下,接受由吸 收塔流出的石灰水
17.	棉 篩	双层篩密閉于木箱內,第一层每平方 公分6个孔,第二层約120~140孔。	1	木,鉄絲,		
18.	电动机发电机组	容量27仟瓦,直流感电压115伏特,电流 235安培	1	鋼,鑄鉄		也可用滾筒整流器(灯泡整流器) 或土整流器,詳見电气部分說明
19.	配 电 盘		1			
20.	磁 場 变 阻 器					
21.	磁 力 啓 动 器					

2. 管道材料表

序 号	名 称 及 規 格	单 位	数 量	備 注
1	橡皮軟管	公 尺		以下各种管道材料都可以用鋼管,硬塑料管 代替
	1/2吋		30	
	1吋		60	
	1 1/2吋		30	
2	硬玻璃管	公 尺		
	1/2吋		40	
	1吋		85	
	1 1/2吋		40	
3	陶瓷管	公 尺		如陶瓷管采用玻璃管時可減小內徑为2吋的 管子
	3吋		100	
	6吋		15	
4	玻璃井关	个		可用鉄夾子代替,夾在橡皮管上,放鬆或夾緊 以調节盐水流速
	1吋		32	

六、因地制宜說明

1. 本工段生产漂粉一种氯气制品，当地可根据具体情况增加其他品种及减少漂粉产量。
2. 厂房可按具体情况利用旧房，或就地取材利用其他廉价材料。
3. 无缸鉄鍋的规格可以根据具体情况自行确定，但应尽量选用较大尺寸的，以免增加设备个数，使操作复杂。
4. 盐水、电解液及氢气管子设计中采用玻璃管，用橡胶管连接；氯气管的总管采用陶瓷管，支管用玻璃管、硬塑料管、竹管等代替。
5. 如当地有自来水或装有水塔，则化盐缸可不用人工搅拌化盐将二个高于1公尺的缸重迭起来，放满盐，水先自下缸底部进入，自上缸顶部流出即得饱和盐水。另外的四个缸加純碱及回收盐后作澄清用。
6. 整流部分设计中采用电动机发电机组，但也可使用玻璃汞弧整流器，鋤駝机带发电机，煤气机带发电机、硒整流器、氯化銅整流器及土整流器等等。

七、投資估算

1. 工艺設備部分

序号	名 称	数量	单价	总价	备 注	序号	名 称	数量	单价	总价	备 注
1	化盐缸	6	30元	180元		14	废气吸收塔	1	60	60	
2	中和缸	3	30	90		15	抽风机(带电动机)	2	230	469	木脚抽气机有困。
3	盐水高位缸	1	20	20		16	石灰水缸	2	30	60	
4	加热桶	1	20	20		17	搖篩	1	100	100	
5	洗泥缸	2	30	60			管子, 管件			500	
6	洗水缸	1	30	30			其他附属设备, 工具等			500	附属设备, 工具包括电解槽上的玻璃漏斗、漂粉室的水封瓶、烧火用鉄鍋、勺子、提桶、分析用品等
7	热水鍋	1	30	30			共 計			7220	
8	电解槽	32	120	3840							
9	电解液缸	2	30	60							
10	熬碱鍋	3	30	90							
11	回收盐缸	2	30	60							
12	洗盐水缸	2	30	60							
13	漂粉室	1	1000	1000	1组有八个室						

2. 电气部分

电动设备	7500元(包括电动机发电机组5282元)
电照设备	350元
共計	7850元

3. 土建部分

厂房建筑費	8500元。
-------	--------

4. 化驗仪器

	500
合計	24070元

八、生产操作說明及分析方法

(一) 盐 水 部 分

这一工序的主要任务是用水化盐制成食盐的饱和溶液使 NaCl 含量310克/立升左右，并經過精

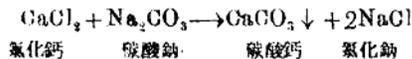
制，再加热到80°C左右送入电解槽。

1. **化盐** 先将化盐用的水在热水锅内烧至温度80°C左右，将盐和水放进化盐缸，大致按照盐100公斤加水250公斤的比例放至缸中约五分之四处，用木棒搅动，直至盐不再溶化为止，此时可用比重计检查，至比重为1.19~1.20，或分析其中氯化钠(NaCl)含量为310~315克/立升为止(见分析方法)。

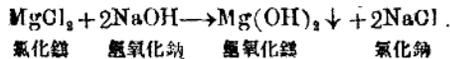
在有自来水的地方，化盐可采用连续操作，即水不断地从缸底流入，通过盐层，由上部溢出，盐则间断地用人工往里加。化盐缸用二个高于1公尺的缸重叠起来。

2. **精制** 在食盐中钙盐镁盐以氯化物存在为多，它们在电解槽中能够跟生成的碱作用，形成氢氧化钠和碳酸盐的沉淀，积聚于隔膜上，使隔膜堵塞，同时也消耗了碱，隔膜一经堵塞，电解碱液的渗透速度就小了，电解碱液的浓度因而上升，电流效率下降，槽子电压升高，因此提高了用电量和缩短电槽寿命。

要除去钙盐杂质，可以加碳酸钠使其生成碳酸钙，因碳酸钙的溶解度小，可以从盐水中沉淀下来，其反应为：



至于氯化镁，则可采用氢氧化钠来除去，其反应为：



精制的方法是在化好的盐水中加些从蒸碱锅中取出的回收盐化成的回收盐水，再加些碳酸钠，加完后用木棒搅拌十分钟(回收盐水中含有烧碱)，有的地方含钙的杂质少，那末由于回收盐水中的部分烧碱吸收了空气中的二氧化碳生成碳酸钠，加到饱和盐水中去已经够了，就不用再加纯碱，又如镁太多，回收盐水中的烧碱就不够用，可以加入一些电解液。

为了保证沉淀完全，碳酸钠和氢氧化钠应分别过量0.2~0.3克/升左右。这可用分析方法检查(分析方法详后)。

需加入的碱量可以下面几种方法确定：

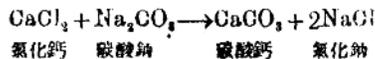
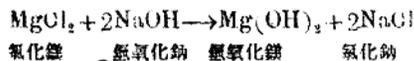
1. 如有条件，可以将每批食盐进行分析，确定其中钙、镁含量，再计算需用碱量。
2. 如不能分析钙、镁，则可作一小型试验确定。

首先，称取一定量的盐全部化成水，加入已知重量的烧碱和纯碱，直至沉淀完全为止，再用标准盐酸滴定碱的过剩量，所用碱减去过剩碱就是反应所需碱量。

举例如下：

例 分析食盐中得其中含钙为0.77%，镁为0.65%，问每100公斤盐应加多少烧碱和纯碱？

列出反应式



每100公斤盐所需碱的理论量：

$$\text{烧碱} = 100 \times \frac{0.77}{100} \times \frac{80}{25} = 2.46 \text{ 公斤}$$

$$\text{纯碱} = 100 \times \frac{0.65}{100} \times \frac{106}{40} = 1.72 \text{ 公斤}$$

若精制盐水中规定过量碱含量均为0.2克/升，即0.2公斤/米³，及每立升盐水中含NaOH 310克/升，即310公斤/米³，则应加入

$$\text{烧碱 } 2.46 + \frac{100}{310} \times 0.2 = 3.105 \text{ 公斤}$$

$$\text{纯碱 } 1.72 + \frac{100}{310} \times 0.2 = 2.365 \text{ 公斤}$$

例 用小型试验确定加碱量

称取食盐90克溶于水，以量筒量得溶液体积为405毫升（不一定饱和），加烧碱2.2克，纯碱3克，充分搅拌后静置，俟沉淀完全后再取小量溶液加少量烧碱，纯碱溶液观察有无沉淀，若无沉淀，取5毫升溶液，以标准盐酸溶液滴定之（方法详后）计算所得过量碱为：

$$\begin{array}{ll} \text{NaOH} & 0.86 \text{ 克/升} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 3.216 \text{ 克/升} \end{array}$$

则该食盐溶液中过量碱

$$\begin{array}{ll} \text{NaOH} & 0.86 \text{ 克/升} \times 0.405 = 0.348 \text{ 克} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 3.216 \text{ 克/升} \times 0.405 = 1.3 \text{ 克} \end{array}$$

反应用去碱量：

$$\begin{array}{ll} \text{NaOH} & 2.2 - 0.348 = 1.852 \text{ 克} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 3 - 1.3 = 1.7 \text{ 克} \end{array}$$

过剩碱应为：

$$0.2 \times 0.405 = 0.81 \text{ 克}$$

故正常时应加

$$\begin{array}{l} \text{NaOH } 1.852 + 0.81 \text{ 克} = 2.662 \text{ 克} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 1.7 + 0.81 \text{ 克} = 2.51 \text{ 克} \end{array}$$

得出每吨盐所需

$$\begin{array}{l} \text{NaOH } \frac{2.662}{90} \times 1000 = 29.6 \text{ 公斤} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{2.51}{90} \times 1000 = 27.9 \text{ 公斤} \end{array}$$

已经知道了每吨盐中应该加入的碱量，则可根据它来确定应该加入的回收盐水（或电解液）和纯碱量此时需要先分析决定回收盐水或电解液中的NaOH，Na₂CO₃的含量，举例如下：

例 已知每100公斤盐需加NaOH 2.96公斤，Na₂CO₃ 2.79公斤回收盐水中含NaOH 300克/升Na₂CO₃ 30克/升求此100公斤盐应加多少回收盐水？多少纯碱？

设应加入回收盐水之体积为 X 立升

回收盐水中含NaOH量为 G 克/立升

每100公斤盐应加入NaOH量为 W 克

$$\text{则 } X \cdot G - 0.2X = W$$

$$\text{故 } 300X - 0.2X = 2960$$

$$X = \frac{2960}{299.8} = 9.88 \text{ 立升}$$

此盐水中存在之纯碱为

$$9.88 \times 30 = 296 \text{ 克}$$

尚需另外加純碱

$$2790 - 296 = 2494 \text{克}$$

注：为計算方便可将回收盐水中自己需要量略去不計而将上式簡化为

$$X \cdot G = W$$

3. 沉降 加入烧碱和純碱后立即生成沉淀，靜置15~24小时左右，即可得清彻的精盐水，若需加快沉淀速度可加少量助沉剂——苛性淀粉或盐泥，盐水与助沉剂的体积比为1000:1。

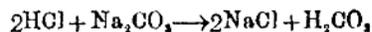
苛性淀粉的配法：土豆粉(淀粉)20份、水600份、固体烧碱1份(注：不一定用固体碱但需維持此比例，比例数字是以重量計)再加热即可。

4. 中和 沉淀完全后，小心地(切勿将沉淀物带入)用橡皮管将清彻见底的盐水吸入中和缸，加入少量盐酸充分搅拌以中和过量的碱(因过量碱进入电解槽会产生一些副反应而降低电流效率)，此时可取少量盐水，滴入二、三滴酚紅试剂，盐水呈淡紅色表示已达到微碱性(此时酸度pH值約7~8)。盐水如为黄色，表示酸加多了，可再加一点碱。为了避免盐酸加得太多，应该緩緩加入并用酚紅试剂試几次。也可以根据計算初步估計盐酸加入量。

例 在中和缸內盐水体积为200升，其中含NaOH 0.2克/升，Na₂CO₃ 0.3克/升，試估計需要加入盐酸量？



$$36.45 \quad 40$$



$$2 \times 36.45 \quad 106$$

需加入盐酸(31%)量为

$$\left(200 \times 0.2 \times \frac{36.45}{40} + 200 \times 0.3 \times \frac{2 \times 36.45}{106} \right) \div 31\% = 251 \text{克} = 0.251 \text{公斤}.$$

5. 加热 中和好的盐水用提桶放进盐水高位槽再流入加热桶，加热到温度80°C左右即可用管子輸送到电解槽去。

6. 沉淀物的处理 将沉淀物移至洗泥缸中装 $\frac{1}{2}$ 的容积后加入与沉淀物等体积的清水，搅拌均匀，然后靜置，使之沉降，2~3小时后将清液取出，送去化盐。重复洗滌几次直到清液比重降到1.02以下为止(或者控制NaCl含量在30克/升以下)。

洗滌完的沉淀废弃之。

7. 分析控制

(1) 化盐时盐水浓度的分析

1) 用比重計測量法：比重計浸入盐水中，讀数在1.19~1.2即合格。

2) 用硝酸銀滴定法：用吸管吸取2毫升盐水放入500毫升容量瓶內加水冲淡到500毫升，从中吸取25毫升放入三角烧瓶內，加少量蒸馏水冲淡，滴2~5滴铬酸鉀试剂作指示剂，用已知浓度的約0.1N硝酸銀溶液滴定。先在滴定管中，装入硝酸銀溶液，滴定开始时，記下滴管中液面刻度数，滴定过程中不断旋轉三角烧瓶使溶液均匀混合，直到瓶中产生的沉淀稍现微紅色时停止滴入硝酸銀，記下刻度数。二次刻度讀数相减求出用去的硝酸銀体积毫升数。

此盐水中氯化鈉含量可根据下式計算：

$$\frac{2 \times 25}{500} \times \frac{\text{氯化鈉含量}}{58.5} = \text{用去硝酸銀毫升数} \times \text{硝酸銀浓度}$$

$$\text{即氯化鈉含量(克/升)} = 585 \times \text{用去硝酸銀毫升数} \times \text{硝酸銀浓度}$$

式中: $\frac{2 \times 25}{500}$ ——三角烧瓶中加入的盐水体積;

58.5——氯化鈉的分子量。

例 如用去硝酸銀 5.3 毫升, 它的浓度等于 0.1 当量浓度时 (即每立升硝酸銀溶液中有硝酸銀 16.988 克)。

于是 氯化鈉含量 = $585 \times 5.3 \times 0.1 = 310$ 克/立升

(2) 过碱量分析

用吸管吸取 50 毫升澄清后的清液, 放入三角烧瓶内, 加蒸馏水适当冲淡, 加二滴酚酞作指示剂, 此时盐水呈深紅色, 用已知浓度的盐酸 (或硫酸) 进行滴定, 开始滴定时記下刻度, 滴定时不断搖动三角烧瓶。直到溶液刚刚变为微紅色时为止, 停止滴定, 記下刻度。再在此盐水中加入二滴甲基橙作指示剂, 盐水呈桔黄色, 用盐酸繼續滴定, 直到溶液变橙黄色为止, 再記下用酸量。

过碱量根据下式計算:

1) 烧碱过量

$$50 \times \frac{\text{烧碱过量(克/立升)}}{40} = (\text{第一次用酸量} - \text{第二次用酸量}) \times \text{盐酸浓度。}$$

2) 純碱过量

$$50 \times \frac{\text{純碱过量(克/立升)}}{53} = 2 \times \text{第二次用酸量} \times \text{盐酸浓度}$$

式中: 50——是三角烧瓶内加入盐水毫升数

40——是烧碱的当量

53——是純碱的当量

举例: 如第一次滴定做用盐酸 3.92 毫升

第二次滴定做用盐酸 1.42 毫升

盐酸浓度是 0.1 当量, 即 1 立升盐酸中有氯化氢 $36.5 \times 0.1 = 3.65$ 克, 36.5 是氯化氢的分子量。

$$\text{烧碱过量} = \frac{40}{50} \times (3.92 - 1.42) \times 0.1 = 0.2 \text{ 克/立升}$$

$$\text{純碱过量} = \frac{53}{50} \times 2 \times 1.42 \times 0.1 = 0.3 \text{ 克/立升}$$

(3) 加盐酸中和的分析

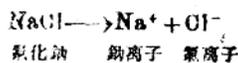
1) 可用酚紅試剂作指示剂如前所述。

2) 用标准試紙浸入盐水中二分钟取出和标准顏色的試管比較。标准顏色的試管是玻璃管中裝有不同酸度的顏色, 当 pH 值在 7~8 的范围内最为合适。

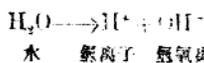
(二) 电解部分

1. 简单原理 这一工序的主要任务是通直流电把饱和食盐溶液电解为我们所需要的产品——烧碱 (NaOH)、氯气 (Cl₂) 和氢气 (H₂), 它的化学过程簡述如下:

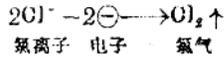
氯化鈉 (NaCl) 是一种电解质, 在水溶液中能离解为两种离子, 一为阳离子, 带正电; 一为阴离子, 带負电, 如下表示:



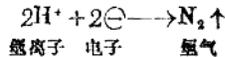
水亦能离解为离子



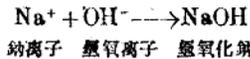
通电后，离子可以传递电子，并在电解液中移动，氯离子往阳极移动，失去电子（放电）而成氯气。



而氢离子则往阴极移动，得到电子而成氢气；



在氢离子放电的同时，钠离子与氢氧离子在阴极结合而生成氢氧化钠。



电解槽中横放一铁丝网，上面铺着石棉布，并涂上硫酸铜作为隔膜。隔膜层把电槽分为阴极和阳极，隔膜上面放炭板作阳极，隔膜下面放铁丝网作为阴极。

分解不同电解质需要不同的电压，食盐溶液的分解理论上要2.3伏特的电压，实际上，因导线、隔膜、溶液等的电阻要增加到3~4伏特左右，而通入的电流强度则是与产量成正比的。

下面再进一步叙述电流和产量的关系，有关电流效率，电压效率等概念。

(1) 法拉第第一定律 以直流电通过任何电解质在电极上分解出的物质的量与电流强度和時間成正比。即电流强度愈大、時間愈长，电解出的产量就愈大。

(2) 法拉第第二定律 以同样的电流通过不同的电解质，在电极上分解出的物质质量与电解质的当量成比例，也就是产生一克当量的任何物质所需的电量是相等的，电量用库仑，或法拉表示，法拉可换算成安培-小时。

· 96500库仑 = 1 法拉 = 26.8安培-小时。

综合以上定律得公式

$$Q = \frac{AIt}{nF}$$

式中：

Q ——电极上产生的物质的量，克；

A ——物质的克原子量；

I ——电流强度，安培-小时；

n ——物质的原子价；

t ——時間，秒；

F ——法拉数即96500库仑或26.8安培-小时。

(3) 电流效率 由以上公式，可以计算电解过程中产生的物质质量，但在生产过程中所得的物质要比理论量要低，这是因为电解过程中生成不希望有的副反应及漏电等，兹分述如下：

1) 电流分布不均匀，造成电解质浓度亦不均匀因而产生了极化现象，在电流大的地方碱液浓度就高， OH^- 多，就可能放电变成氯气因而消耗了电流，另外电流大的地方使隔膜硬化，更促使极化作用进行，并使 NaCl 含量减少，造成分解困难。

2) 漏电：进入的盐水和排出的电解液如绝缘不好，也可导致电从盐水及电解液传到地下去的结果，所以碱液最好成点滴状往下流。

3) 槽温和浓度：槽温高可以促进钠离子和氯离子的游离传递作用加快，减少极化作用，同时减少了氯气在盐水中溶解度以免氯气在盐水中生成副反应。含 NaCl 浓度高也可增加盐水的导电率。

4) 由于电解槽内含有某些杂质和电解液的扩散作用而产生了一系列我们不需要的副反应，因而消耗了电流。

实际产量与按法拉第定律计算的理論量的比即称为电流效率。

(4) 电压效率 上面已說到实际电压比理論所需电压(2.3伏)要高，影响电压效率的因素有以下几方面：

1) 极化现象：其中包括由于浓度不同而产生的浓差极化和因反应过程进行速度緩慢而产生的化学极化，因此再一次說明維持适当的温度和浓度对生产的作用。

2) 过电压：在电解的过程中产生的气体如氯气、氢气等，不能及时离开电极，停滞于电极表面而引起的，并随电流密度的增大而增大。

3) 导电板的电阻：目前材料多用銅和鋁，若采用导电板的截面积太小，則电阻增加，采用太大則浪費材料，一般导电板电流密度采用

銅 1.25~1.5安培/毫米²

鋁 0.75~0.9安培/毫米²

4) 阴阳极距离的阻抗：距离愈短，阻抗愈小，但过短則有短路的危險，一般为10~20毫米。

5) 隔膜电压降：隔膜愈厚，空隙愈小則电压降愈大。

6) 接触电压降：这是指导电板所有接头的接触面間产生的接触电压降，它决定于接触面間的壓力，压力大，电压降小。另外决定于接触面积的大小，面积大，电压降小。所以在生产中必須經常注意拧紧接头用的螺絲。为了接触良好，可以在接触面加以硬度較小的金属片如錫、鉛，通常用厚5毫米的30%鉛和70%的錫作成的合金片。

7) 食盐溶液的阻抗：其大小与盐水中NaCl的含量及温度高低有关，浓度高、温度高則电阻小。生产中电压降是很难避免的，但应尽量發揮有利的因素，如提高盐水浓度和温度，选择适当的接触面材料，使接触表面紧密等等。

2. 简单計算和实例

例 已知直流发电机的输出电压为115伏特，电流235安培，試决定电解槽的容量大小和数量？設每个电槽需要的电压为3.6伏特，則該发电机可以带动的电槽数为：

$$\frac{115}{3.6} = 32 \text{ 个}$$

若阳极的电流密度取1000安培/米²則阳极的面积为：

$$\frac{235}{1000} = 0.235 \text{ 米}^2$$

則电解槽阳极直径(按阳极为圓形考虑)为：

$$\sqrt{\frac{0.235}{\frac{\pi}{4}}} = \sqrt{0.3} = 0.547 \text{ 米}$$

例 电解NaCl溶液所用电流强度为235安培，通电12小时，得氯气3.43公斤，試求电流效率。

(注一)在罐厂中，所購置的发电机常不完全符合設計中所采用者，此时即可参考此例进行电槽数量大小的选择，但电流以不低於200安培为宜，否則便不經濟。

(注二)电流密度可以在300~1500安培/米²內选择，根据所購置瓦缸大小决定，前面已經說过，电流密度愈高則槽电压愈高，所以在电流温度已經確定的情况下，瓦缸可以尽量大一些以便在較低的电流密度下操作，則經常維持費較少，(电流密度太低也不好，材料耗費太多，占地太大)，在今后扩大規模时，可以提高电流密度，因而电槽通过的电流多一些，产量就多一些。

根据法拉第定律，要得到一克当量的任何物质均需消耗 96500 库仑或 26.8 安培-小时的电量，在电解氯化钠溶液时，1 安培-小时能得到的理论产量为：

$$\text{氯气} \quad \frac{35.46}{26.8} = 1.323 \text{ 克}$$

$$\text{氢气} \quad \frac{1.008}{26.8} = 0.037 \text{ 克}$$

$$\text{氢氧化钠} \quad \frac{40.01}{26.8} = 1.492 \text{ 克}$$

故理论上应得氯气

$$235 \times 12 \times 1.323 = 3730 \text{ 克} = 3.73 \text{ 公斤}$$

电流效率则为：

$$\frac{3.43}{3.73} \times 100\% = 92\%$$

(注一)实际生产中测量电流效率的简便办法是记录时间和电流，并测定 NaOH 的产量，参考以上公式计算。

(注二)一克当量的氯气相当于 1.323 克，氢气 1.008 克，氢氧化钠 1.492 克。

例 根据上面二例，将 235 安培电流通过 32 个串联的电槽，设电流效率为 92%，问 24 小时能生成多少 NaOH？

理论产量 = 1 安培-小时的产量 × 时间 × 槽数 × 电流强度

实际产量 = 理论产量 × 电流效率

$$\text{故 NaOH 产量} = \frac{1.492 \times 24 \times 32 \times 235 \times 0.92}{1000} = 248 \text{ 公斤}$$

例 从直流电流表测得总电压为 110 伏，电槽开动 30 个，计算电压效率，电能效率。(电流效率为 92%)

$$\text{实际平均槽电压} = \frac{110}{30} = 3.67 \text{ 伏特}$$

$$\text{电压效率} = \frac{2.3}{3.67} \times 100\% = 62.7\%$$

$$\text{电能效率} = 0.627 \times 0.92 = 57.7\%$$

3. 电解槽的安装

(1) 安装槽体 把已经打孔的瓦缸配上橡皮塞，检查是否严密，如果孔不整齐以致可能漏气时，可用水泥修补。必须使橡皮塞能够塞得很严密而又便于取出。然后把阴极放进瓦缸内（放的位置见设备图），在阴极上铺石棉布，石棉布的边往下卷，用阴极压住，使石棉布很紧的贴在阴极上。如果用的是新石棉布，应该用电解液浸 24 小时，以免石棉布以后在电解槽中收缩，如果没有电解液，可以用 10 份烧碱，15 份食盐和 75 份水（重量比）配成溶液来浸石棉布。石棉布铺好后在其缝隙处先以石棉绳再抹水泥来堵住阴极石棉布与瓦缸之间的缝。水泥可以压住一点石棉布，必须注意将缝很好的填住。再将瓦缸搬上基础摆正，在基础与瓦缸间用磁板来绝缘。应使石棉布的位置尽量水平，测量水平的方法是用一个玻璃管装水，仅留一点空隙然后两头塞死，把玻璃管平放在石棉布上垂直的两个方向各测一次看玻璃管中的气泡是否在正中位置。

(2) 制备隔膜 等瓦缸中水泥完全凝固后（约四十八小时），才可以制备隔膜。制隔膜时，先把瓦缸的碱液出口管接上，氢气出口敞开，往瓦缸内装水，通过石棉布的水由 U 字形的碱液出口管流出。

等到缸内水面高出石棉布约8公分时停止加水，用量筒接住流出的水，并用表计时，一分钟在量筒中接住的水量称为石棉布的清水流量。根据石棉布的清水流量来决定制备隔膜用硫酸银的量，当清水流量为每分钟1000毫升（1立升）时，每个电解槽隔膜用硫酸银约0.3公斤，由于石棉布的质量不同，这个数字可以根据生产经验适当调整。如果清水流量大于每分钟1000毫升时，硫酸银用量可按比例增加，相反则按比例减少。称好硫酸银后，在碱液出口管上接一段橡皮软管，把橡皮管向上弯起至出口与瓦缸内石棉布以上水面的高度相同，再往缸内加水，等到氢气出口有水冒出，就堵好氢气出口管。将缸内水面维持在石棉布以上4~5公分，将橡皮管高举高出缸内水面，再把称好的硫酸银倒入缸内，用手把硫酸银与水搅匀，再将橡皮管放在地上，水就从橡皮管流出，产生抽力。这个时候要检查和堵塞漏气的地方，凡是有嘶嘶声的地方就是在漏气，塞子塞不住的地方可以塞上石棉绳来堵住，石棉布上漏气的地方可以用长约1公分的石棉绒加少量的硫酸银和水调匀来堵塞。当橡皮管水流完后，看看石棉布上的水抽干没有，如果没有抽干，可以把氢气管口，氢气压力计上的塞子拔去，由其中一孔径内加水，并把橡皮管向上弯起，等到另外一孔有水时，把两个孔都塞紧，橡皮管再放下使水流出，产生抽力，进行步骤同上，可以反复进行，必须将石棉布上的水抽干，如果石棉布织得太稀，硫酸银可能穿过石棉布与水一起流出，这时，制备隔膜时可以使石棉布上不存水，只在石棉布以下装满水（装水的方法同前），把硫酸银称好后加水调成稠浆，用手涂抹在石棉布上，然后同前放水抽，直到抽干为止。隔膜制备完后，慢慢加入清水，必须注意不要将抽好的硫酸银冲起，同时取掉橡皮管使水从碱液出口管流出，加水至石棉布以上约8公分时，用同前面所讲的方法测清水流量，若流量为每分钟40~60毫升时则制备的隔膜为优良。大于60毫升时，加入少量硫酸银，若流量仍小于40毫升时，可将缸内水面提高再测，水面高至12公分，流量仍小于40毫升时，隔膜需重新制造。

3) 电解槽装配

制备隔膜后的电解槽可以进行装配，先将厚约1公分的小磁块放在石棉布上，每块阳极下面放四块磁块，然后把石墨阳极放在磁块上，再在缸边上沿放一圈搓成直径约1.5~2公分的园条的腻子，腻子为80份废机油120~150份硫酸银20~30份，石棉绒（重量比），在锅内加热混合均匀而制成的，由于各处原料质量不同，可以适当调整配合比例使腻子不致太软或太硬就可以。放上腻子后就盖槽盖，石墨阳极与槽盖间的空隙，先用石棉绳塞住，再涂上腻子，再把温度计，压力计液面计及接管部装好，所有电解槽上的缝隙均涂抹腻子封住，再将导电排连接处用砂纸打光，用螺栓将导电排与阴阳极接上，接触处必须磨光亮并且紧密以免电阻太大，导电排连上后安装就完毕。

4. 电解槽的开工 全部电槽安装完毕，全厂其他各部分也安装完毕，并已准备好足够的精制盐水时就可以开工。开工前检查设备和管道安装是否正确，全厂其他各部分的开工准备工作是否完成。全部就绪后，往各个电槽内加入盐水，盐水并不由碱液出口管流出。由液面计看出盐水液面高出石棉布约8公分时，测定电解槽流量是否为每分钟40~60毫升，如果流量太大可适当降低液面，太小则提高。但液面必须在6~12公分之间，测定后调节盐水橡皮管的开关或夹子，控制盐水流速以维持液面稳定。同时通知开动鼓风机，检查氢气压力计应有约1~2毫米水柱以上的负压，则通知整流室送电，开始时送100安培，一小时后停下鼓风机，用棉花蘸氨水往各处通氧气的设备和管道试漏，如发生白雾表示漏气，可用腻子来堵塞，试漏后，继续开鼓风机，并以每半小时增加50安培的速度增加电流，直到正常操作需要为止。开工24小时后，电解槽温度、流量才逐渐正常，将盐水流速适当调节以维持正常液面，转入正常生产。

5. 电解槽的正常生产操作方法

(1) **调节流量** 电解碱液流量维持每分钟40~50毫升，正常时，盐水液面在石棉布以上约8公

分。当流量渐小时可加大盐水量将液面逐步提高，但不超过12公分，太大时可降低但不低于6公分。然后调节盐水流量维持液面。经常检查液面。每班用量筒及表测定电解槽流量两次。

(2) 正常运转30个槽子，2个槽子作为检修。

(3) 电压测定 用0~10伏特的伏特计量电解槽阴极与阳极之间的电压降，正常为3.2~3.8伏特。用0~1伏特的伏特计量各个接头的电压降，正常为0.1以下，每班量一次。

(4) 温度与压力检查 检查各个电槽温度应为60~80°C。氯气负压为0~10公厘水柱，氢气压力为0~3毫米水柱。氯气及氢气U形玻璃压力管中加入有颜色的水，以便观察。

6. 事故现象和处理方法

(1) 盐水流量波动 由于1)盐水高位缸液面波动太大，须调节盐水总管活门。2)盐水管积有空气，可全开一些时间排出空气再关小。

(2) 电解槽的碱液流量过大 由于隔膜穿孔或阴极与缸之间有缝隙，如降低液面仍不能解决，新装上的电槽可加入硫酸银，若仍无效，则应停槽。已生产的电槽发生此现象时必须立即停槽。

(3) 氯气含氧量过高 由于总管检查发现含氧高于1%时，应检查各槽，氯气含氧量超过1.5%的槽即为事故，可能由于1)隔膜有孔，同时并有流量过大现象，处理方法同上；2)氢气管堵塞，同时氯气压力计压力过高，须加以清理；3)盐水质量不好，应换好盐水。

(4) 盐水中断 盐水部分或管路损坏，若不能维持电解槽液面高于6公分，即停直流电。

(5) 直流电停电 若直流电停止时间不长，继续加入盐水维持液面，若停电时间长于两小时，则停止加入盐水。当停止直流电后，鼓风机须继续抽20分钟后才停止。

(6) 氯气纯度过低 检查漏气处，及时堵上。

(7) 接头电压过高：将接头螺栓拧紧，若再无效，而接头发热严重时，应停槽检修接头。

(8) 氯气压力太大 检查氯气管是否堵塞或漏气，鼓风机是否正常。

(9) 二极之间电压(称槽电压)过高 1)由于操作日久，隔膜被脏物堵上。阳极腐蚀后，与阴极距离变长，此时电压必然上升，达到3.8伏特时应停槽修理；2)槽温太低：加高盐水温度，加强电解槽保温。

(10) 槽电压过低 阴阳极碰上(短路)，应停槽检修。

7. 电解槽停槽 当发生事故不能解决的个别槽应停槽。另外，电解槽使用至后期阴阳极间电压降增大，则耗电量增加，应加以检修以降低产品成本。因此电费廉的地区可允许运转时间稍长一些，电费贵的地区应要求短一些。决定停槽时，用导电排把要停的槽的电流方向前一槽的阴极与后一槽的阳极直接连接再把要停的槽的导电排拆下，并停止加入盐水，将碱液出口管堵住，往电解槽内加满清水，将氯气排出。再将气体管拆下并将总管通来的管口堵上以免漏气。拆下温度计等零件，打开槽盖将阳极取出，再将表面铲平，将石棉布取出洗净，然后重新安装，损坏的阳极或石棉布要加以更换。如旧石棉布未损坏，可重新加以利用，如果铁锈很少，则用水和刷子洗刷两次即可，若铁锈很多，则将洗刷完后的石棉布浸入5~10%稀盐酸中浸泡5~8小时，然后用水洗刷2~3次即可。

8. 安全及劳动保护 电解槽及导电排全都带电禁止乱摸，操作工人应穿胶皮靴才能接触电解槽。

电解所产生的氢气为爆炸性气体，故厂房内严禁烟火。

电解所产生的氯气为有毒气体，故厂房内应有防毒面具。若漏氯气不太严重时可戴用硫代硫酸钠溶液浸过的口罩，但有效时间甚短。

电解碱液能侵蚀皮肤，故取电解液时应带眼镜以防溅入眼内。