

氯碱译文集

· 第 二 集 ·

化学工业部化学工业设计院一室 译

中国工业出版社

81.23083
152
12

氯碱译文集

第二集

化学工业部化学工业设计院一室译

中国工业出版社

氯碱译文集

第二集

化学工业部化学工业设计院一室译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $7^{3/8}$ ·插页3·字数186,000

1964年11月北京第一版·1964年11月北京第一次印刷

印数0001—2,160·定价(科七)1.50元

*

统一书号: 15165·3249(化工-294)

目 录

1. 粗盐水的連續精制法.....	1
2. 砂濾器能力的标准計算(1).....	46
3. 砂濾器能力的标准計算(2).....	73
4. 虎克 S 型电解槽电流效率的研究.....	96
5. 从淡氯气中回收氯气(1).....	118
6. 从淡氯气中回收氯气(2).....	140
7. 氯化氢气体絕热吸收的計算.....	157
8. 降膜式盐酸吸收器.....	173
9. HCl 回收单元的設計及操作.....	189
10. 鋼制盐酸合成炉.....	204
11. 以冷却能力为基础的漂白液制造理論.....	211

1. 粗盐水的連續精制法

长手道一、飯島德三、鮫島靖志^①

1. 緒 論

現在电解烧碱工业的盐水精制法是用数目較多的間断式精制槽。用这种精制方式，無論作如何改进，仍需很大的占地面积和设备。尤其是間断操作，因为沉降需要較长的時間，而且在盐水的加入和排出上还必须要有槽的切换和閥門开閉等等繁杂的操作，故在设备及操作两方面均存在許多不合理之处。特别是近年来随着电解槽能力的增大，盐水供給量亦相应增加，从而使这些不合理的情况更加突出，而且在质量上要求得到更高純度的盐水，因此可以說，間断精制法就逐漸进入了重新考虑的时期。

按已有的报告，已經有工厂采用了加速沉降器或稠厚器，实现了盐水連續精制。几年来本厂曾做了盐水精制的基础試驗。根据試驗結果，利用現有的工厂設備，肯定是可以进行簡單的連續精制的。自从前年秋天以来，确立了利用从前間断法用的精制槽的連續精制法。

現詳述改变成連續化的經過。对于从前的間断法，我們想各公司常常会有如下的經驗，即在精制方面即便采用同一方法，而沉淀之沉降状态及液体之透明度却总是每次都不相同的，特别是用含 MgO 多的原盐时，此現象就更为显著，甚至还有乳化状态。此时若不放置40—50小时，是很难沉降的，可以認為有些是原因未明的状态。

如果这种情况是由于偶然加入杂质少的原盐，固然可以省去

① 钟渊化学公司 高砂工厂

这些麻煩。但是，如果再加入杂质較多的原盐，就立刻会发生困难，須重复同样的劳动，終于使精制能力陷于不足，本厂每年均有此例。

本厂为了解决这一困难，所以从好几年前起，就开始对精制法进行研究。当时的目的是要弄清間断法精制的問題。从以后的結果明确了，只要搞好盐水精制法的基本条件，連續地将盐水与沉淀分离是可能的，然后再进一步研究連續化。所以連續化并不是最初研究的目标。

不管怎样，本厂的連續精制已逐漸有了綫索。虽然还有种种不清楚的地方，而解决問題的方法也有不恰当之处，因而不是很完美的，但目前本厂仍在繼續研究中。現将基础試驗与工业化試驗的結果报告如下，請諸位多加指教。

2. 实现連續精制以来本厂体验的效果

前面我們叙述的連續精制法的优点究竟如何呢？从本厂改为連續法以来的体会，其优点如下：

(1) 因为盐水組成变为一定，所以稳定了电解条件。間断法中，每因槽的輪換常使盐水組成多少有些变动；但是連續化以后，由于盐水組成几乎是一定的，所以电解过程非常稳定。

(2) 由于精制后盐水之过量碱为一定，稳定了后面的中和过程。本厂現在进行了連續中和，連續精制后添加盐酸的閥門的开启大小几乎没有什么变化。

(3) 簡化了工人的操作，因为間断操作时若按一个槽开关4个閥門来算，一天的盐水使用量为500米³，那么一天內閥門操作次数为

$$5 \text{ 槽/天} \times 4 \text{ 个} \times 2 \text{ 动作} = 40 \text{ 次}$$

然而，連續法就无此必要。

(4) 消除了引起工人操作錯誤的机会。例如可以避免因为忘記关閥門而将沉淀吸引至中和槽，造成夹帶沉淀等操作錯誤。

(5) 節約精制槽数。对此可作簡單計算，設每天使用盐水

为 600米³，如用間断法，三天內必須用 1800米³ 的精制槽，而連續精制时，有 400米³ 的停留時間就够用了。

即 $400/1800 \times 100 = 22\%$

为間断法之22%。

(6) 因盐水是循环着的，故盐水溫度降低的时间被縮短了。有可能供給比間断法高10°C的盐水进入电解槽。因此，槽电压約可降低0.1伏，而且改进了解汞条件。

(7) 若监督第2槽的状况，盐水好坏就可能事前发觉，因此在电解槽內发生氢气的盐水就有可能作事前处理。这样就可消除因盐水引起电解槽內突然产生氢气的現象。

(8) 稳定了砂滤器的操作。如按間断操作，槽的輪換等等会引起压力变动，这样，在砂滤器內会使少量沉淀物混入盐水。然而在連續操作的情况下，因常在恒压下进行操作，故操作非常稳定。再者間断法的反洗次数是每日一次，如3天反洗一次，就会更好了。

以上叙述了进行連續操作的优点，而其缺点为：由于循环盐水量比間断法約减少 1/4，故影响了硫酸根的去除，而使 SO_4^{2-} 含量急速上升。对 SO_4^{2-} 的处理办法，准备在本报告之最后部分加以叙述。

3. 基础試驗

作为进行連續精制的前提，必須要对間断法精制的机理作充分了解，如前所述，对以往的精制法进行了彻底的研究。

为此，首先要对作为加快沉降速度的沉淀的状态进行研究，并进一步研究如何把沉淀粒子变成稳定的大顆粒。

其結果明确了

- (1) 粗盐水的 pH 值；
- (2) 攪拌時間；
- (3) 微量杂质等乃是重要因素。

关于沉淀粒子大小或是沉降速度的大小問題。

(1) 粗盐水 pH 值的影响

增大沉淀粒子的直接效果是加速了沉降，从以前的試驗可以判断，由于种种因素，形成一样大小的粒子是有困难的。

我們可以从各方面探討其有关因素，首先抓住其中因素之一的粗盐水 pH 值。只有在水銀法时，粗盐水才是呈酸性的，pH 值約为 3—4。而在隔膜法或隔膜法与水銀法联合的情况下，因为有部分盐水溶解了从蒸发来的析出盐，故碱性情况較多。此时粗盐水內的 Mg^{++} 、 Ca^{++} 的一部分已經生成了 $Mg(OH)_2$ 及 $Ca(OH)_2$ ，成了很細的沉淀存在于盐水中。

精制槽中沉淀的状态是差別很大的。因粗盐水有酸性 (pH=3—5)、中性 (pH 在 7—8) 及碱性 (pH=9—11) 的三种沉淀条件，首先在实验室里用同一精制法进行試驗，比較沉淀的沉降状况。在温度为 $50^{\circ}C$ 时作了試驗。在內径为 2.4 厘米，高度只有 20 厘米的玻璃量筒加入盐水进行了測定。此时粗盐水之組成如下：

粗 盐 水 种 类	pH	溶解 MgO 浓度, 毫克/升	溶解 CaO 浓度, 毫克/升
A (酸性)	3.5	197	566
B (中性)	7.2	197	566
C (有一部分碱性沉淀)	10.3	60	548

結果如表 1 所示，将此表作图，如图 1。

从此結果可作如此理解，即沉淀粒子大小及沉淀速度随着粗盐水 pH 值不同亦有很大的差异。以 pH=8 为界，在 8 以下时，析出沉淀粒子較大些，而沉降亦快些；当 pH 值在 9 以上时，析出之沉淀肉眼还可看見，但顆粒較細，白浊液体与沉淀之界限不清，故沉降状态极为恶劣。

根据以上的实验，因已得出粗盐水 pH 值的結論，所以在工厂中粗盐水亦保持在酸性乃至中性內作試驗，表 2 是其試驗結果。

表 1

经过时间, 分	从液面到沉淀层之距离, 厘米		
	A	B	C.
2	大粒子悬浮的 界线不清	大粒子悬浮的 界线不清	0
5	17.0	16.8	0
10	18.2	17.9	
15	18.8	18.6	底部有沉淀, 全部呈混浊状, 随着时间的增加, 透明度逐渐 有所增加, 而底部的沉淀亦增 多。
20	19.0	18.9	
25	19.2	19.0	
30	19.2	19.1	

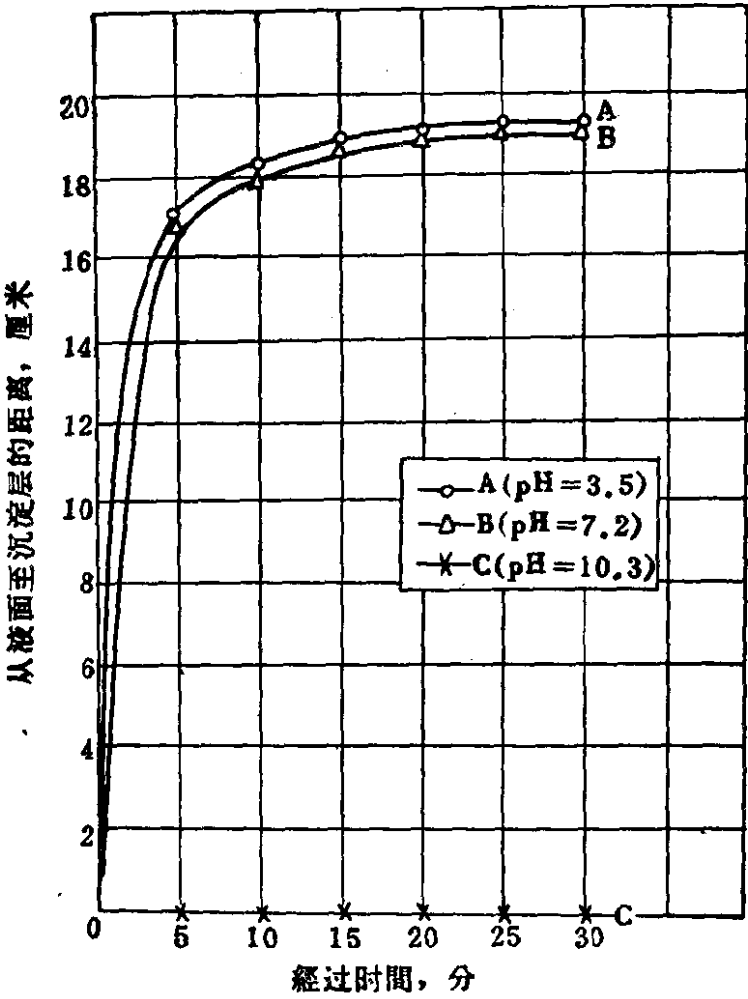


图 1

槽容 量, 米 ³	有无 析出 盐	粗 盐 水					搅拌时间, 分	精 制 盐 水				用电灯 测 定 沉 降			
		pH值	比重	温度, °C	游离 Cl ₂ , 毫克/升	MgO, 毫克/升		CaO, 毫克/升	MgO/ CaO 克/升	SO ₃ , 克/升	(Na ₂ CO ₃ NaOH)		pH值	游离Cl ₂ , 毫克/升	MgO, 毫克/升
1 60	无	3.8	1.202	42.0	33	438	246	1.78	10.43	7 (6,5)	10.9	30	8.5	9.8	1.75米
2 100	有	4.0	1.201	41.0	25	284	189	1.50	10.12	5 (4,4)	10.7	25	24.5	14.8	2.45
3 80	有	7.3	1.201	47.0	30	412	262	1.57	10.66	10 (9,8)	10.8	25	8.9	11.3	0.30
4 80	有	5.6	1.202	47.0	42	337	290	1.16	10.52	7 (6,6)	10.8	42	11.3	14.5	0.70
5 100	有	3.7	1.203	44.5	52	374	210	1.78	10.27	5 (4,4)	10.7	50	12.1	9.8	0.90
6 80	无	3.8	1.201	45.0	28	419	419	1.00	7.55	6 (5,4)	10.9	28	9.5	11.2	0.25

注: 1. NaOH及 Na₂CO₃ 同时边加入边搅拌, 例如 7(6,5)表示加入 Na₂CO₃ 6 分钟, 随即加入 NaOH 5 分钟, 一起搅拌时间为 7 分钟。

2. 决定沉降好坏可把 2 瓦的电珠封于玻璃试管内, 电珠接 1.5 伏电源, 将其由精制槽上投入盐水中, 以测定从液面上看不見电源为止的距离。

由此可見，也有沉降极快的好效果，但其中碱性条件下精制时也产生了白油化不良的沉降状态（例如表 2 厖 6），所以不一定能得預期的結果。表 2 是作了 26 次工厂試驗中選出来的一部分数据。因已經知道了单纯根据盐水 pH 值不能解决沉降問題，因此进一步使用此实验結果。除盐水的 pH 值外，对沉淀的沉降速度和透明度等究竟是否与 MgO/CaO 、攪拌時間、溫度以及 MgO 浓度等是否相关，作一个分析。

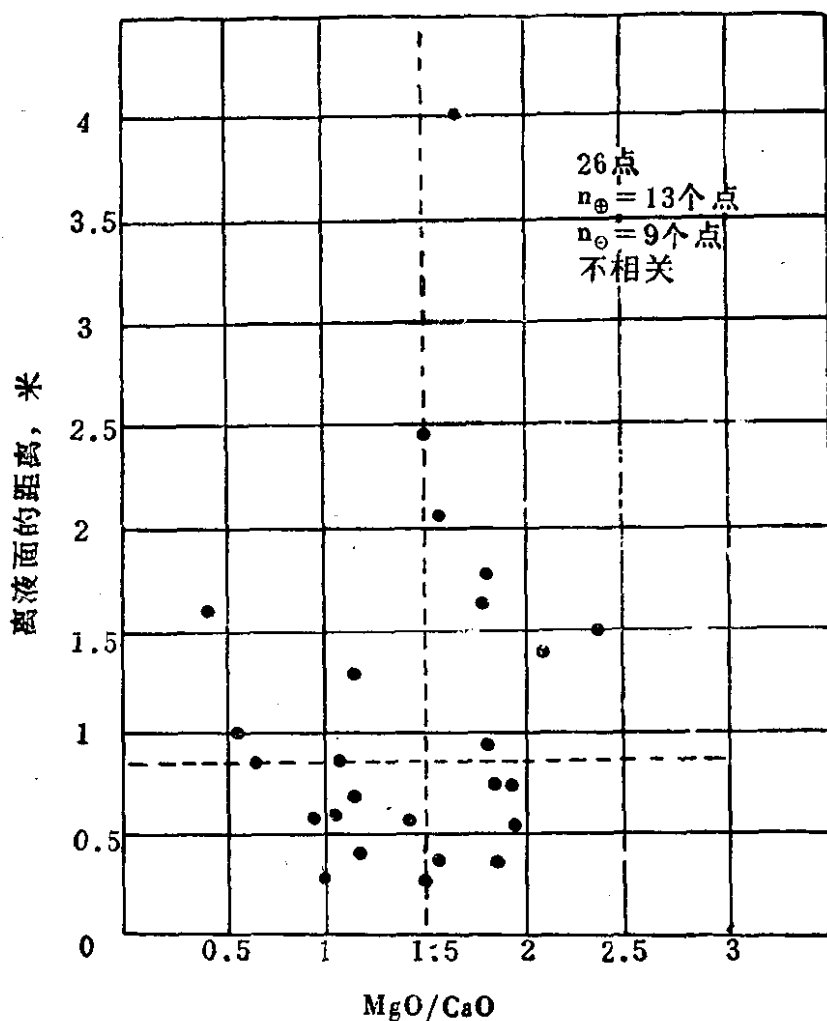


图 2

用中心綫將 22 个点子分开，并用二項概率紙作相关分析，其結果如图 2—5 所示。

結果表明，仅与溫度是(有 5 % 偏离的)相关的，其余資料表明与 MgO/CaO 、攪拌時間、 MgO 浓度都不相关。

关于溫度方面，如上面結果所表明，是負的相关，即表示溫度越低則沉降速度越快。关于这点正好与粒子沉降速度的斯托克斯定理的結果相反，这是應該注意的。其原因是因为斯托克斯定律是以物理性质作根据的，恐怕不太适合于带有化学反应的复杂因素的精制过程。斯托克斯定律用于球体落入液体中的情况，是应用于純粹的物理現象，而这里的问题是 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 的沉淀沉降条件与化学反应相关，由于此时的条件不同，析出了各种状态及大小不同的沉淀，在低溫条件时，粘度肯定会有負的影响，而其他方面，例如对沉淀粒子的大小，或者对其稳定性而言，可能会有远超过了粘度的負的影响而呈現正的影响的情况。

無論怎样，可以認為溫度与沉降是相关的，而粗盐水溫度亦由电解槽来决定。实际溫度約在 $50-60^{\circ}C$ 間。这次仅討論至此为止，对溫度影响作更深入研究。

(2) 精制时攪拌時間的影响

据前項工厂試驗分析，虽然沉降速度与攪拌時間之間是不相关的，但一般在用苛性鈉与碳酸鈉精制时，若延长攪拌時間就会使沉淀粒子有呈細分散的傾向，这是我們經常可以看到的。但上述試驗的攪拌時間只为 5—20 分鐘，是我們大胆地把攪拌時間尽量縮短的結果。即是說，采用了“精制剂投入后仅攪拌一分鐘”的方法，首先是在實驗室里作了試驗。而且在这試驗中又采用再攪拌的方法。采用此种方法之理由是因最初攪拌时不同条件的沉降状态之差別，当再攪拌时可以更加扩大化。

此試驗的条件如下，表 3 (A) 是試驗結果，并将此表作图即如图 6 (A) 所示。

粗盐水的組成(以淡盐水溶解亚丁之食盐)：

比重	1.207	($43^{\circ}C$)
NaCl	克/升	303
MgO	毫克/升	200
CaO	毫克/升	279
游离氯	毫克/升	71

pH值

2.8

試驗条件:

精制槽

2 升玻璃瓶

液面高度

15.5厘米

溫度

50°C

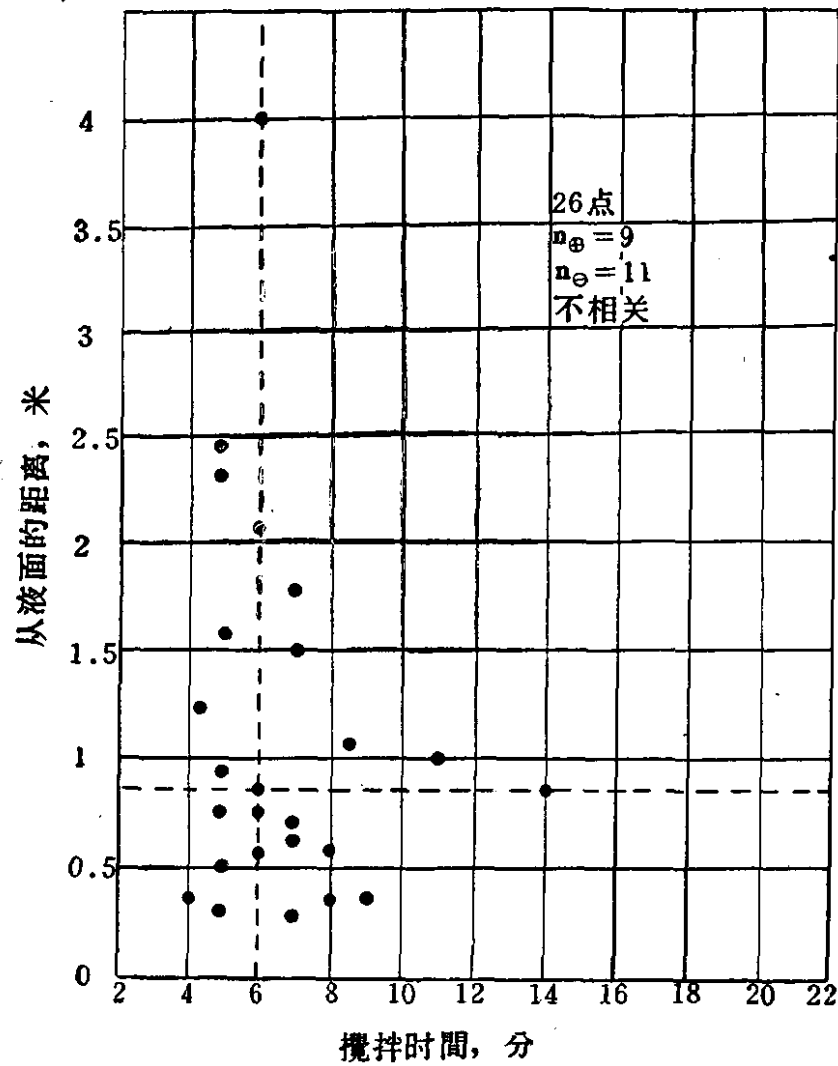


图 3

从液面至沉淀层的距离, 厘米

表 3(A)

經 过 时 間	攪 拌 时 間			
	1 分	5 分	10 分	20 分
5 分 后	12.5	13.0	12.0	12.0
10 分 后	13.5	13.5	13.5	12.5
15 分 后	13.5	13.5	13.5	13.0
30分鍾后透明度(悬浮MgO毫克/升 + 悬浮 CaO 毫克/升)	7	10	15	16

从液面至沉淀层的距离,厘米

表 3(B)

經 过 时 間	攪 拌 时 間			
	1 分	5 分	10 分	20 分
5 分 后	13.5	14.0	13.5	13.5
10 分 后	14.0	14.5	14.0	13.5
15 分 后	14.5	14.5	14.0	14.0
30分钟后透明度(悬浮MgO毫克/升 + 悬浮 CaO 毫克/升)	8	10	21	28

用以上試驗中靜置过30分鐘的液体倒入容器,然后再分別攪拌1分鐘,即如表3(B)所示。作图即为图6(B)所示。

从以上的各表及图可以看出攪拌時間对沉降速度影响并不大;但其特点是攪拌時間越短,沉降粒子也就越大,而且表示出上部的澄清液透明度亦較好,这样一点,从再拌攪所得結果可以

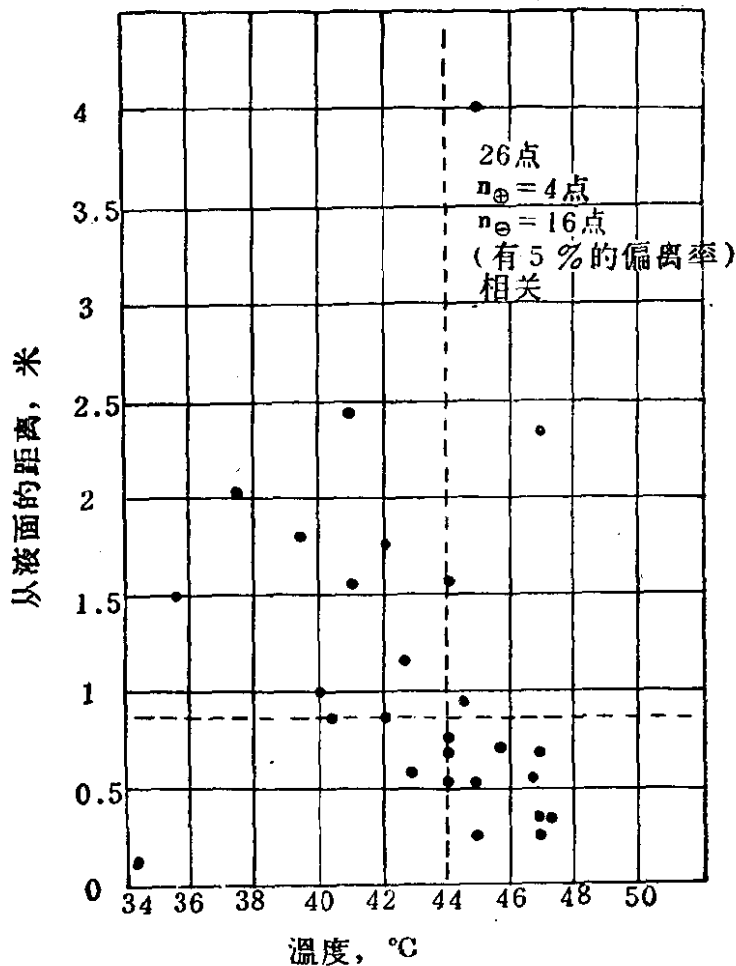


图 4

表 4(A)

序 号	槽容 量, 米 ³	有 析出盐.	粗 盐 水					搅 拌 时间, 分	精 制 盐 水			用灯光 测定沉 降(24 小时后)				
			pH	比重	温度, ℃	游 离 Cl ₂ , 毫克/升	MgO, 毫克/升		CaO, 毫克/升	MgO/ CaO	SO ₃ , 克/升		pH	游 离 Cl ₂ , 毫克/升	MgO, 毫克/升	CaO, 毫克/升
1	80	无	4.0	1.200	42.0	35	412	629	0.65	7.23	1	10.8	25	15.5	12.1	2.00
2	100	无	3.7	1.202	47.0	42	509	314	1.62	9.88	1	10.8	25	23.4	19.3	2.00
3	100	有	3.9	1.201	44.0	33	256	157	1.63	11.02	1	10.7	30	20.3	18.9	2.10

从液面至沉淀层的距离，米①

表 4(B)

序 号 经过时 間, 小时	1	2	3
0.5	1~1.5	1~1.5	1~1.5
1.0	2.3	2.3	2.1
2.0	5.2	4.2	4.4
3.0	5.7	5.3	5.5
6.5	5.8	5.7	5.8

注：槽深为6.5米。

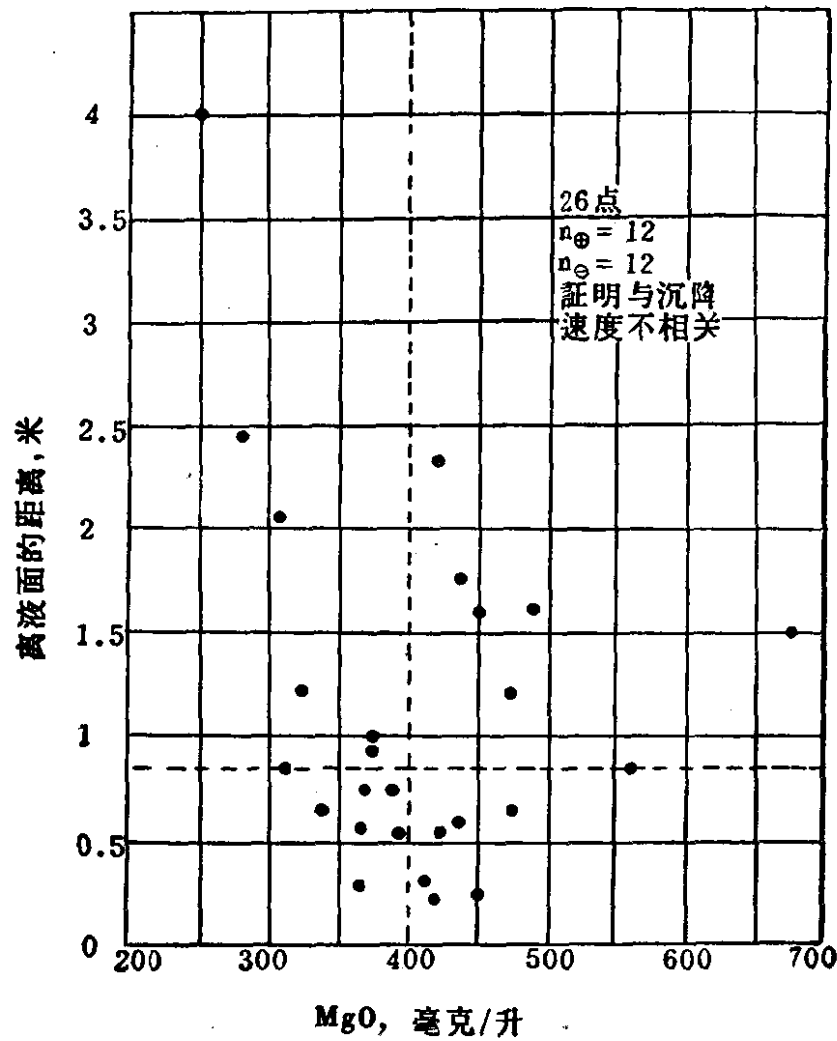


图 5

① 原文誤为厘米，其实驗室实验距离为厘米，工厂規模时为米。——校譯者注

更清楚的看出来。

根据实验室的试验，应用于工厂中的精制槽，作 1 分钟的搅拌。其结果如表 4(A) 所示，表 4(B) 是表示该条件下的沉降速度，其图例即如图 7 所示。

由以上实验室及工厂实验可以明确，缩短搅拌时间是增大沉淀粒子得到良好沉降状态的重要因素。

在这里经过 1 分钟短时间的搅拌，对于精制槽内生成均匀的碱性抱有疑问，后来从实验结果证明，7 小时后确实可达到完全均匀。

表 5

經 过 时 間	槽直径为 1.1 米、上部 深度为 0.3 米处碱度	槽直径为 0.7 米、中間 深度为 1.5 米处碱度
7 小 时 后	1.05	1.0
14 小 时 后	1.0	1.05

注：碱度乃是中和试样 10 毫升所需 0.1N H_2SO_4 的毫升数。

此实验是用现场 100 米³ 的精制槽进行了一分钟搅拌的精制，槽内的碱度测定结果如表 5 所示。

上述情况，可以认为是由于即使不进行搅拌，亦会在槽内产生极其缓慢的对流，而使液体的碱度均匀，从而促使沉淀的形成。

(3) 微量杂质的影响

关于沉淀的沉降，粗盐水应在 $pH=8$ 以下进行精制，而搅拌时间则力求缩短，采用以 1 分钟为限的方法作精制。此时沉淀的沉降速度一般可比从前快得多，故此法的效果是肯定的。

此外，用此法进行精制时，常常会出现意外的沉降不良的情况；还有，虽则有时有同样的沉降良好情况，但由于原盐种类不同，可以观察到沉降粒子的大小亦不相同。根据这种现象可以认为作为影响沉降速度的因素，除去粗盐水的 pH 值和搅拌时间外，还有某种别的因素。我们对这问题的探讨曾化了相当精力和时间，并且对历来的研究作为测定对象的某种微量物质的作用也作了推