

氯碱工艺学

方度 蒋兰荪 吴正德 主编

化学工业出版社

510.8
111

氯 碱 工 艺 学

方 度 蒋兰荪 吴正德 主编

~~111~~

85-32/01

化学工业出版社

内 容 提 要

全书共分十六章。书中专门论述了电化学基础理论和电极材料；着重阐述了隔膜法、水银法、离子交换膜法电解制氯气和烧碱的全部工艺过程、基本原理、生产技术和主要设备，并对几种常见无机氯产品如液氯、氯化氢和盐酸、次氯酸盐等生产工艺进行了介绍。此外，还叙述了氯碱生产过程中的整流、防腐、自控仪表、安全和环保等方面的内容。基本反映了现代氯碱技术的进展。

本书可供化工科技人员和化工专业院校师生阅读参考。

氯 碱 工 艺 学

方 度 蒋兰荪 吴正德 主编

责任编辑：王士君

封面设计：任 辉

*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京燕山印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/16 印张 34 字数 852 千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—8,560

ISBN 7-5025-0702-7/TQ·411

定 价 20.00元

《氯碱工艺学》编辑委员会

主 任 方 度 蒋兰荪

副主任 吴正德

秘书长 陆惠珍 官联秦

委 员 (以姓氏笔划为序)

王同炘 吕彦杰 沈曼丽 随松瑞 杨桂林

序

氯碱工业是生产烧碱、氯气和氢气以及由此衍生系列产品的基本化学工业。它不仅为化学工业提供原料，其产品又广泛用于国民经济各部门，对国民经济和国防建设具有重要的作用。

氯碱工业创始于 19 世纪末期，近百年来在国际上发展很快，技术不断改进，产量不断增加。电解技术的革新始终以降低能耗、减少环境污染为主要目标。近代离子膜电解技术的工业化，不仅进一步降低了能耗，还减少了污染，成为氯碱技术的最新成就。扩大氯气的用途，开发新的氯产品，特别是石油化工的发展，为氯气的应用提供了广阔的领域，促进氯碱工业更迅速地发展起来。

新中国成立以来，我国氯碱工业有了很大的发展，烧碱产量已居世界第五位。在当今科学技术不断革新的时代，为适应我国氯碱工业发展的需要，由氯碱技术专家方度、蒋兰荪、吴正德等主编的《氯碱工艺学》在纪念建国 40 周年之际与广大读者见面，是一件非常令人高兴的事情。

本书作者收集并分析了国内外的大量资料，结合他们多年从事氯碱工作的经验，编写出这本《氯碱工艺学》，按照理论与实际相结合的原则，既系统地阐述了食盐电解的基础理论和工艺技术，又比较全面地对三种电解方法的工艺过程、装备、环境保护等作了详细介绍。内容由浅入深，不仅适合氯碱工业生产技术人员需要，也可作为高等院校、科研设计等单位的参考书。可以预料，本书的出版，将对推动我国氯碱工业的发展起到有益的作用。

陶 涛

1988年12月16日

前言

当代世界科学技术在不断进步,科学管理在不断优化。经济、科学和管理在国民经济中相互联系、相互依存,以达到最大经济效益为目的。

60年代末70年代初以来,氯碱工业发生了很大变化。例如电极材料,由电化性能优异、耐电解条件腐蚀的金属阳极代替石墨阳极;高选择透过性离子交换膜的应用等等。技术日新月异、急剧发展,不仅极大地促进了隔膜电解和水银电解技术的完善和提高,而且开辟出了既能大量节省能源又能消除环境污染的离子交换膜电解技术;同时在有机氯产品的品种、质量等方面的技术进步也极为迅速,使氯碱基本化工原料工业,进入了新的发展阶段。

建国以来,中国氯碱工业发展迅速,特别在70年代以后,由于认识到科学和技术的重要性,能够按照科学规律和经济规律办事,掌握了高效率的科学管理方法,大大地推进了氯碱工业的发展,促进了行业技术革新,使烧碱产量由1949年的1.5万吨发展到1987年的273万吨,居世界第五位。而且,技术开发工作也取得了很大进展,为满足国民经济发展对氯碱生产的需求作出了很大贡献。但是和有些国家相比,我们不论在技术上还是在管理水平方面还存有差距。

科学技术总是不断创新,不断前进,永不停步、永无止境的。因此重视、培养科技人才充分发挥智力作用,是各种事业发展的关键所在。为此化工部化工司和化学工业出版社邀请中国氯碱工业协会组织编写这本《氯碱工艺学》。在有关部门的支持下于1985年10月组成了编辑委员会,推荐方度、蒋兰荪为主任,吴正德为副主任,陆惠珍,官联泰同志为秘书长。确定了编写人员和编写分工。并根据该书责任编辑王士君同志介绍的编写要求,拟定了编写大纲和计划进度。

本书是编者总结了多年所积累的实践经验和理论研究结果,并收集了大量国内外资料经过筛选编撰而成。期望通过介绍国内外氯碱工业的技术成果、技术知识和建议,有助于更全面掌握当代氯碱技术知识和发展趋势,以利于提高工作效率和采用新技术发展生产。

书中不仅对隔膜法、水银法制造氯气和烧碱的全部生产工艺过程、原理、设备结构和工艺操作,作了较详细的论述。而且还重点介绍了离子交换膜电解的新工艺。在介绍各种方法生产过程的一般原理的同时,还对电化学和化学基础理论等实质性问题作了分析,使读者便于理解和应用。

书中还专辟一章介绍电极材料。随着电化学及其工艺技术的发展,以及力求进一步降低电化学工业的能耗,这些都对电极材料、电极活性涂层和电极表面形态提出更高更新的要求。尤其是正在开发中的SPE法对电极材料的选择更为重要。

书中还全面介绍了在氯碱生产系统中几种常见的氯产品如液氯、氯化氢和盐酸、次氯酸盐等生产工艺过程及特点。此外并从节省能源、提高产品质量、减少碱损失等方面提出了建议。有关安全与环保、防腐以及计量仪表和自动化调节等也作了综合性介绍。以便读者全面了解氯碱系统各工序相互连接和相互依存、互为影响的关系。

本书编写人员与分工:

第一章蒋兰荪,第二章沈曼丽,第三章杨桂林、刘树奇,第四章吕彦杰,第五章方度,

第六章王同炘，第七章随松瑞，第八章沈惠云，第九章徐鸿基、沈兴生，第十章刘佐祥、葛平、程殿彬，第十一章祝道惠，第十二章、第十四章吴正德，第十三章金还，第十五章劳添长，第十六章张基立，附录陈晓霞。最后由许金明、邹志晶负责统一、整理。

在编写过程中，承化工部技术委员会、化工司和化工部科技情报研究所的关怀和支持，原化工部副部长陶涛同志很重视并为本书写了序言。化学工业出版社副总编辑王仁杰和责任编辑王士君同志积极地参加了本书的编辑和整理工作，并提供了许多资料和意见。中国氯碱工业协会在组织本书编写的全过程中给我们以精神鼓励和物质上的具体支持和帮助，增加了我们编写的信心。

还值得提及的是：在编写过程中得到了上海市化工局、上海天原化工厂、上海电化厂、北京化工机械厂、沈阳化工厂、锦西化工总厂、锦西化工研究院、氯碱工业编辑部、成都化工工程公司和天津大学、天津化工厂、大沽化工厂、青岛化工厂等单位领导和具体有关同志的热情协助，我们在这里就不一一列举了。并在此表示衷心的感谢！

本书经审、定稿会议反复讨论，作了必要修改，力求在论证基本概念，基础理论和工艺操作条件等方面严谨准确。但是限于我们水平，知识和经验不足，及时间所限，必然存在错误和不当之处，敬希读者给予批评和指正。

方 度
1989年于北京

目 录

序

前言

第一章 绪 论 1

第一节 氯碱工业及其在国民经济中的

重要性 1

一、烧碱 2

二、氯及主要氯产品 2

三、副产氢 4

第二节 氯碱工业的生产技术 5

一、氯和烧碱的早期制法 5

二、食盐水溶液电解方法发展简述 5

三、金属阳极的发明和兴起 7

四、离子交换膜法电解制碱的兴起 7

第三节 氯碱工业的发展趋势 8

一、氯产品发展趋势及氢的利用 8

二、电解生产方法发展趋势 8

三、近期研究课题 9

参考文献 9

第二章 食盐水溶液电解过程的理论基础 11

第一节 概述 11

一、电解过程和两类导体 11

二、法拉第定律 11

三、电流效率和电压效率 13

第二节 电动势与理论分解电压 14

一、由自由焐计算电解食盐水溶液的

理论分解电压 14

二、平衡电极电位 15

(一) 可逆电池的电动势 15

(二) 平衡电极电位 17

(三) 由电平衡电极电位计算理论分

解电压 18

第三节 电极反应速度和极化现象 20

一、电极过程的动力学特征 20

(一) 有电子参加的异相化学反应 20

(二) 双电层 21

(三) 电极反应速度和极化现象 22

(四) 极化曲线 23

(五) 速度控制步骤 24

二、电化学极化 25

三、浓差极化 27

第四节 气体电极过程 30

一、析氢反应 31

二、析氯反应 35

三、析氧反应 36

四、氧的还原反应 38

五、电催化 39

第五节 电解质溶液的导电性 42

一、影响溶液导电性的主要因素 42

二、电迁移过程 43

三、气泡效应 46

第六节 离子交换膜中的传质过程 47

一、Donnan 平衡 48

二、离子簇网络理论 50

三、扩散、水渗透和水的电渗透 52

四、极限电流密度 53

五、膜电位 54

第七节 电极表面的电流分布 55

一、拉普拉斯方程 56

二、一次电流分布 57

三、二次电流分布 58

四、三次电流分布 61

五、多孔电极孔内的电流分布 61

六、电极和电解槽结构对电流分布的影响 62

参考文献 65

第三章 电极材料 66

第一节 概述 66

第二节 阳极 67

一、石墨阳极 67

二、金属阳极 69

(一) 金属阳极的种类 69

(二) 对析氯金属阳极的要求 69

(三) 阳极涂层物理化学性质 70

(四) 电催化性质 74

(五) RuO_2 基电极析氧反应和析

氯电流效率 79

(六) 活化中心性质 81

(七) 电极性能的衰减 81

(八) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 涂层电极 84

(九) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 电极的应用	91	四、铵(或胺)的去除	124
(十) 金属阳极涂层修复技术	91	第七节 盐水的澄清与过滤	124
(十一) 其它氧化物电极	93	一、盐水的澄清	124
第三节 阴极	96	(一) 重力沉降法	124
一、碱性溶液中氢电极反应	96	(二) 浮上澄清法	126
二、铁阴极	97	(三) 提高粗盐水中絮凝物沉降效率的措施	127
三、活性氢阴极	98	二、清盐水的过滤	128
(一) 活性氢阴极的特点	98	(一) 虹吸式过滤器	128
(二) 活性氢阴极的种类	99	(二) 重力式过滤器	128
(三) 活性氢阴极的制造方法	101	第八节 盐水的重饱和、预热、中和及精制盐水的质量指标	129
(四) 活性氢阴极的应用	103	一、精盐水的重饱和与预热	129
四、氧阴极	105	二、精盐水的中和	130
(一) 氧阴极热力学原理	105	三、精制盐水的质量指标	131
(二) 氧阴极的放电机理	107	第九节 盐泥的洗涤、过滤和利用	131
(三) 氧阴极电解槽	107	一、盐泥的洗涤	131
(四) 氧阴极的应用	109	二、盐泥的过滤	132
参考文献	110	三、盐泥的利用	132
第四章 原盐和盐水精制	112	第十节 助沉剂的种类与应用	133
第一节 概述	112	参考文献	134
第二节 原盐	113	第五章 隔膜法电解食盐水溶液	135
一、盐的来源及类别	113	第一节 概述	135
二、原盐组成	114	第二节 隔膜法电解原理	136
(一) 各国的原盐组成	114	第三节 生产工艺过程	138
(二) 中国原盐组成	115	一、生产工艺流程	138
(三) 原盐的洗涤	115	二、隔膜电解槽的电压衡算	140
三、原盐的运输与贮存	115	三、隔膜电解槽的热量衡算	145
(一) 原盐的贮存	115	第四节 隔膜电解槽的型式与结构	146
(二) 原盐及盐(卤)水的输送	116	一、隔膜电解槽的型式	146
第三节 原盐及盐水溶液的性质	118	二、隔膜电解槽结构	148
一、盐的物理性质	118	(一) 阳极组件	149
二、盐水的物理性质	118	(二) 阴极组件	151
(一) 氯化钠在水中的溶解度	118	(三) 槽盖	152
(二) 氯化钠水溶液重度	118	第五节 隔膜	152
(三) 氯在不同温度的水和不同浓度盐水中的溶解度	118	一、隔膜材料的选择和要求	153
(四) 盐水的电导值	119	(一) 石棉的种类	153
第四节 盐水精制流程	119	(二) 石棉的构造及化学组成	153
第五节 原盐的溶化	121	(三) 石棉纤维的比表面积	154
第六节 盐水的精制	121	(四) 石棉溶解性	154
一、钙的去除	121	(五) 温石棉的表面特性和主要性质	154
二、镁和铁的去除	122	二、石棉隔膜	156
三、硫酸根的去除	123	(一) 石棉隔膜的制备	156
(一) 钙盐法	123	(二) 石棉隔膜的电阻和渗透率	157
(二) 钡盐法	123		

(三) 石棉隔膜的成膜过程	158	二、水银法电解食盐水溶液的产品质	
三、改性隔膜	158	量	196
(一) 改性隔膜的特点	159	三、水银法电解对盐水质量的要求	197
(二) 改性隔膜的制备	159	第二节 水银法电解原理	198
(三) 改性剂的种类	160	一、电解反应	198
四、合成微孔塑料隔膜	161	二、解汞反应	200
五、通过隔膜的传质	162	三、电解槽的槽电压和电解槽特性曲	
第六节 现代隔膜电解槽工作特性	164	线	201
一、Hooker 电解槽	165	(一) 电解槽的槽电压	201
二、Diamond Shamrock 电解槽	166	(二) 电解槽的特性曲线	204
三、Glanor 电解槽	167	第三节 生产工艺流程	204
四、Hooker-Uhde 电解槽	167	第四节 水银电解槽的型式与结构	205
五、C ₃₀ -III、C ₁₇ -II 型电解槽	170	一、水银电解槽型式	205
第七节 隔膜法电解工艺操作条件	170	二、常用电解槽的结构	206
一、盐水浓度与温度	171	(一) 电解室	206
二、盐水流量与阴极碱液组分	173	(二) 解汞器	207
三、阳极液的 pH 值与阳极电流效率	175	(三) 水银泵	208
四、氯气纯度与压力	177	(四) 电解槽短路除槽开关	209
五、氢气纯度及压力	178	第五节 水银法电解工艺操作条件	209
六、电流效率	179	一、盐水的浓度和导电率与电解槽温	
(一) 隔膜渗透率与电流效率的关系	179	度的关系	209
(二) 电流密度与电流效率的关系	180	二、影响电解槽电压的各种因素	210
(三) 残余电流的影响	180	三、氯中含氢的控制	210
(四) 杂散电流损失	180	四、钠汞齐浓度	211
第八节 隔膜电解的优化设计	181	五、解汞作用的控制条件	211
一、电解设计程序和工业化试验	181	第六节 现代水银法电解槽的设计	212
二、电解槽型式的选择	182	一、卧式长形水银法电解槽长宽比的	
(一) 电极种类的选择	182	选定	212
(二) 电极的配置与连接	182	二、单槽内最低投汞量的计算准则	214
三、电解槽规模与电流密度	183	三、解汞塔的设计	214
四、电解槽容量与槽数	183	第七节 水银法电解淡盐水脱氯	215
(一) 电解槽容量的选择	184	第八节 水银法电解生产过程中汞污染	
(二) 电解槽数目的计算	184	的防治	217
(三) 电解槽与整流器优化组合	184	一、盐水系统	218
五、最佳电流密度	185	二、排水系统	218
(一) 最低烧碱成本下的电流密度	185	三、排气系统	218
(二) 企业总利润额最高时的电流		四、产品除汞措施	219
密度	187	五、汞渣及其它废物的处理	220
(三) 宏观最佳运行电流密度	187	第九节 电子计算机在电解槽上的应用	220
六、电解厂房与电解槽布置	187	一、计算机在电解槽上的应用目的	221
参考文献	188	二、电解槽的电路分析	221
第六章 水银法电解食盐水溶液	190	三、水银电解槽的计算机控制系统	221
第一节 概述	190	第十节 水银电解槽中汞膏的形成及其	
一、水银电解槽发展的沿革	190	处理方法	225

参考文献	226	四、膜的制造方法	254
第七章 离子交换膜法电解食盐水溶液	227	(一) 全氟磺酸膜	254
第一节 概述	227	(二) 全氟羧酸膜	257
第二节 离子交换膜法电解原理和生产		(三) 全氟羧酸/全氟磺酸复合膜	260
工艺过程	228	五、Nafion 离子膜	262
一、原理	228	(一) Nafion 膜及其特性	263
二、生产工艺流程	228	(二) Nafion 膜工艺操作条件	264
三、电解槽槽电压	230	(三) Nafion 膜的使用方法	266
四、物料平衡	231	(四) 膜经济寿命	266
第三节 离子膜电解槽	233	(五) Nafion 膜的预处理和保管	267
一、单极槽同复极槽的区别	233	(六) Nafion 膜的泄漏检验	267
二、电解槽的设计	233	(七) Nafion 膜的热熔法加工或修	
(一) 电解槽的尺寸	234	补	267
(二) 电极	235	(八) Nafion 膜的毒性	267
(三) 电流分布	236	第六节 二次盐水的精制	268
(四) 电解液的循环	236	一、盐水纯度的重要性和要求	268
三、电解槽的结构	237	二、精制的工艺流程	270
(一) MGC 电解槽	237	三、盐水过滤设备	271
(二) AZEC 电解槽	237	(一) 炭素管过滤器	272
(三) De Nore 电解槽	239	(二) 聚丙烯管过滤器	272
(四) FM 21 电解槽	239	(三) 叶片式过滤器	273
(五) 旭化成复极槽	241	四、螯合树脂处理盐水	273
(六) Uhde 复极槽	241	(一) 螯合树脂塔的使用	273
(七) 德山曹达复极槽	243	(二) 各种螯合树脂的物化性能	275
四、隔膜法和水银法电解槽向离子膜		五、淡盐水的脱氯和残余氯气的处理	283
法的转换	244	六、除去盐水中的氯酸钠	283
第四节 离子膜法电解工艺操作条件	246	参考文献	284
一、盐水质量	246	第八章 电解碱液蒸发	286
二、阴极液中 NaOH 浓度对电流效		第一节 电解碱液蒸发的特点	286
率的影响	247	一、溶液的沸点升高	286
三、阳极液中 NaCl 浓度的影响	247	(一) 用实验的方法	286
四、盐水加盐酸	247	(二) 用杜林法则计算	287
五、停止供水或盐水的影响	248	(三) 用计算机的方法	287
六、气体压力变化的影响	248	二、从溶液中析出食盐结晶	288
七、影响烧碱中含盐量的因素	248	三、溶液的粘度	289
第五节 离子交换膜	250	四、溶液的腐蚀性	289
一、综述	250	第二节 生产工艺过程	291
二、离子交换膜的特性	251	一、电解碱液蒸发的机理	291
三、全氟膜的特性	251	二、工艺流程	293
(一) 全氟磺酸膜(Rf-SO ₃ H)	251	(一) 三效顺流蒸发生产 42%液碱	293
(二) 全氟磺酰胺膜(Rf-SO ₂ NHR)	252	(二) Zaremba 逆流蒸发生产 50%	
(三) 全氟羧酸膜(Rf-COOH)	252	液碱	295
(四) 全氟羧酸/磺酸复合膜		(三) Swenson 错流蒸发制取 50%	
(Rf-COOH/Rf-SO ₃ H)	252	液碱	295

(四) 逆流蒸发与顺流蒸发的比较	299	(七) 蒸发完成液浓度	319
第三节 蒸发设备结构	300	(八) 强制循环蒸发器的水洗	319
一、蒸发器	300	参考文献	321
(一) Swenson 蒸发器	301	第九章 固体烧碱	322
(二) Zarembo 蒸发器	302	第一节 概述	322
二、蒸发器各部件的选定	302	一、生产方法	322
(一) 加热室	302	二、固碱的主要用途	322
(二) 蒸发室	303	三、固碱的生产比例	322
(三) 循环管	305	四、73%(wt)烧碱——	
(四) 循环泵的扬量及扬程	305	低浓度固碱	322
(五) 闪蒸蒸发器	306	五、固碱主要生产方法比较	323
三、辅助设备	306	第二节 间歇法锅式蒸煮固碱	323
(一) 真空设备	306	一、生产原理	323
(二) 汽液分离器	307	二、工艺流程	324
(三) 碱液预热冷却设备	307	三、间歇法蒸煮固碱工艺操作条件	325
(四) 采盐设备	307	第三节 连续法膜式蒸发固碱	326
第四节 蒸发器的容量	308	一、生产原理	326
一、蒸发器的生产能力	308	(一) 升膜蒸发器中的沸腾	
二、蒸发时的热消耗	308	传热过程	326
三、总传热系数	310	(二) 降膜蒸发器的蒸发	
(一) 从管壁到沸腾碱液的传热膜		传热过程	328
系数 α_1	310	二、工艺流程	330
(二) 管外水蒸汽的冷凝膜系数	310	三、连续法蒸发固碱工艺操作条件	332
(三) 管壁热阻	311	(一) 工艺控制条件	332
(四) 污垢热阻	311	(二) 影响因素	332
四、温度差损失及总有效温度差	312	四、物料及热量衡算步骤	333
(一) 溶液的沸点升高	312	(一) 物料衡算	333
(二) 溶液静压温差损失	312	(二) 热量计算	334
(三) 效间温差损失	313	五、升、降膜蒸发器	334
五、有效温度差在各效的分配	313	(一) 升膜蒸发器的结构	334
六、多效蒸发的计算步骤	314	(二) 降膜蒸发器的结构	334
第五节 硫酸盐的除去	316	六、原料碱液的预处理	336
一、氯化钡法	316	七、熔盐载热体加热系统	338
二、冷冻法	316	(一) 熔盐载热体的性质	338
三、钙盐法	316	(二) HTS 的使用	338
第六节 工艺操作条件	317	(三) 熔盐加热炉及管道布置	339
一、主要工艺参数及消耗定额	317	第四节 成型与包装	339
二、影响因素分析	318	一、桶碱	339
(一) 生蒸汽压力	318	二、片碱	341
(二) 蒸发器液位控制	318	三、粒碱	344
(三) 真空度	318	参考文献	345
(四) 各效蒸发器压力及液温	319	第十章 氯氢处理和液氯	346
(五) 电解碱液浓度	319	第一节 氯氢处理	346
(六) 回收盐水质量	319	一、概述	346

二、氯气处理的基本原理	346	第一节 概述	373
三、湿氯气的冷却工艺过程	349	一、盐酸在化学工业中的地位	373
(一) 直接冷却流程	349	二、主要用途	374
(二) 间接冷却流程	351	第二节 直接合成法制氯化氢和盐酸	377
(三) 闭路循环氯水直接 冷却流程	351	一、工艺原理	377
(四) 工艺操作条件	351	(一) 氯化氢的合成条件	377
(五) 氯气冷却的主要设备	351	(二) 反应机理	377
(六) 冷却流程评述	352	(三) 中断氯化氢链锁反应 的原因	377
四、氯气干燥工艺过程	353	(四) 影响合成的条件	377
(一) 填料塔流程	353	二、工艺流程	378
(二) 泡沫塔流程	353	(一) 氯化氢的合成	378
(三) 工艺操作条件	354	(二) 气体的冷却	379
(四) 氯气干燥的主要设备	355	(三) 氯化氢的水吸收	379
(五) 氯气干燥流程评述	355	(四) 废气排放	380
五、氯气的压缩输送	357	(五) 反应热的回收	381
(一) 纳氏泵系统	357	三、整体式合成盐酸装置	381
(二) 透平压缩机系统	358	四、工艺条件	382
(三) 工艺操作条件	358	第三节 副产氯化氢的回收	384
(四) 压缩输送的主要设备	359	一、分离和提纯	384
(五) 氯气压缩输送评述	360	(一) 回收甲烷热氯化产生的 氯化氢	384
六、安全和紧急处理系统	360	(二) 从含 1—3 个碳的烃类过氯化制造四氯 化碳和四氯乙烯中回收氯化氢	384
七、总流程图及说明	362	(三) 从氟氯烃生产过程中回收	384
第二节 氢气处理	364	(四) 从氯化氢和氯制三聚氯氰回收 氯化氢	385
一、概述	364	二、氯化氢和盐酸的精制	385
二、氢气处理工艺过程	364	(一) 除水分	385
第三节 液氯的生产	365	(二) 除氯	385
一、概述	365	(三) 除有机化合物	385
二、液氯生产的基本原理	365	(四) 除氟化氢	385
(一) 温度和压力的关系	365	(五) 氯化氢用水吸收解析精制	386
(二) 液化效率	366	(六) 盐酸的精制	386
(三) 传热	367	三、从氯烃废液制取氯化氢	386
三、液氯生产工艺过程	367	(一) “氯解”生产四氯化碳和氯化氢	387
(一) 中压法流程	367	(二) 制氯化氢并回收热能	387
(二) 高压法流程	367	四、分解碱金属氯化物制取氯化氢	387
(三) 工艺操作条件	368	参考文献	387
(四) 液氯流程评述	370	第十二章 次氯酸盐	389
四、液氯尾气的处理	370	第一节 概述	389
(一) 吸收法	370	第二节 次氯酸钙生产工艺过程	389
(二) 提高液化效率法	370	一、生产原理	390
五、液氯的包装、运输和贮存	371	二、次氯酸钙的品种和生产方法	391
六、液氯生产的安全注意事项	371		
参考文献	372		
第十一章 氯化氢和盐酸	373		

(一) 漂白粉的生产	391	第十四章 安全、环保和工业卫生	431
(二) 漂粉精的生产	392	第一节 概述	431
第三节 次氯酸钠生产工艺过程	396	一、氯碱生产中的事故分析	431
一、化学法制次氯酸钠	397	(一) 电解工序的事故	431
(一) 间断生产方法	397	(二) 氯气、氢气工序的事故	431
(二) 连续生产方法	397	(三) 盐酸工序的事故	432
二、电解法制次氯酸钠	399	(四) 液氯工序的事故	432
第四节 次氯酸盐的物理化学性质和质量		(五) 聚氯乙烯生产事故	433
标准	399	(六) 烧碱生产事故	433
一、次氯酸钙	399	二、氯气外溢达到卫生浓度的计算	433
二、次氯酸钠	400	三、氯碱工业生产、工厂设计在总图方面	
参考文献	403	的要求	434
第十三章 整流	404	第二节 安全措施和安全操作条件	435
第一节 概述	404	一、工艺设备结构要求	435
第二节 整流电路	406	二、安全操作和设备检查要求	435
一、理想整流器主电量的基本关系	406	第三节 氯碱生产工业中有害物质的控制	437
二、三相半波整流电路	408	一、原料方面有害物质的控制	437
三、三相桥式整流电路	410	二、氯产品的有害物质的控制	438
四、正反星形中点带平衡电		第四节 氯碱工业有毒物质中毒症状与急救	
抗器电路	411		438
第三节 硅整流装置的交流供电	413	参考文献	439
一、单母线供电系统	414	第十五章 腐蚀与防护	440
二、单母线分段供电系统	414	第一节 概述	440
第四节 硅整流变压器及其调压方式	415	一、氯碱工业防腐蚀的重要意义	440
一、硅整流变压器的特点	415	二、氯碱工业防腐蚀的特点	440
二、硅整流变压器的调压方式	415	三、腐蚀的定义、本质和类型	441
第五节 硅整流元件	416	第二节 氯碱腐蚀理论	443
一、整流管	416	一、食盐水溶液对金属的腐蚀	443
二、晶闸管	418	(一) 腐蚀电池工作历程	443
第六节 硅整流器	419	(二) 金属腐蚀的热力学概念	443
一、硅整流器的结构	419	(三) 水线腐蚀	444
二、硅元件均流的方法	419	(四) 金属在盐水中腐蚀的影响因素	445
第七节 自饱和电抗器和直流互感器	421	二、杂散电流的腐蚀	447
一、自饱和电抗器	421	三、氯、次氯酸盐对金属的腐蚀	448
二、直流互感器	422	(一) 氯	448
第八节 硅整流装置的效率和损耗	424	(二) 次氯酸盐	450
一、效率	424	四、酸的腐蚀	451
二、损耗的计算	424	(一) 盐酸	451
三、功率因数	426	(二) 硫酸	452
第九节 电解槽及电槽系列的电性质	426	五、烧碱的腐蚀	453
一、电解槽的等效电路	426	(一) 金属及合金的腐蚀速度	453
二、直流系统	428	(二) 碳钢的应力腐蚀开裂	454
三、电解槽的电能耗耗	430	(三) 耐碱蚀材料	455
参考文献	430	第三节 防腐蚀方法与实例	456

一、防腐蚀方法	458	第三节 氯碱工艺过程中的主要自动调节系统	478
二、实例	458	一、自动调节系统的类型和组成	478
(一) 大型常压设备衬橡胶技术	459	(一) 自动调节系统的类型	478
(二) 大型缠绕装配式耐蚀玻璃钢贮罐	459	(二) 自动调节系统的组成	478
(三) 玻璃薄片衬里和涂层	459	(三) 自动调节系统的基本调节规律	479
(四) 改性石棉酚醛塑料衬里及管道	460	二、温度调节系统	480
(五) 铠装陶瓷设备	460	(一) 加热型温度调节系统	480
(六) 氯磺化聚乙烯涂料	460	(二) 冷却型温度调节系统	480
(七) 整体防渗耐腐蚀地面	463		481
(八) 氯碱工厂典型设备与管道的防腐蚀	464	(三) 调节阀的选用与调节信号的匹配	
实例	464	三、压力调节系统	481
参考文献	464	(一) 氯气总管稳压调节系统	481
第十六章 计量与自动控制	465	(二) 氢气总管稳压调节系统	481
第一节 概述	465	四、流量调节系统	482
一、氯碱工艺计量与控制特点	465	(一) 氯气透平压缩机防喘振流量调节	484
二、氯碱工艺中检测与自控技术状况	465	系统	484
三、计量在氯碱生产过程中的作用	466	(二) 盐水工序洗泥桶清水和泥浆流量	484
(一) 工业计量在生产中的作用与状况	466	配比调节系统	484
.....	466	(三) 盐酸工序的盐酸炉氯、氢流量配	484
(二) 氯碱生产中的几个计量环节	466	比调节系统	484
四、氯碱工艺主要计量、检测与自控系统的	467	五、液位调节系统	484
配备	467	(一) 电解工序的盐水高位槽液位调节	484
(一) 主要计量装置与系统的配备	467	系统	484
(二) 主要测量与自动控制仪表及系统的	467	(二) 液氯工序液氯汽、液分离器液位	487
配备	467	调节系统	487
第二节 主要计量装置与系统	471	六、物料的组分调节系统	487
一、固体物料的计量	471	(一) 精制盐水的pH调节系统	487
(一) 动态法计量	471	(二) 盐酸浓度调节系统	488
(二) 静态法计量	472	七、碱液蒸发工序的检测与自动调节系统	488
(三) 静态法的动态计量	472		488
二、水的计量系统	473	(一) 一至四效蒸发器的液位调节系统	488
(一) 工业上水计量	473		488
(二) 冷冻水的计量	474	(二) 浓效温差浓度调节系统	489
(三) 蒸汽冷凝水计量	474	(三) 一效蒸发器蒸汽流量及压力自动选	490
(四) 污水排放的计量	474	择调节系统	490
三、液体物料的计量	474	(四) 碱冷却器碱液温度和冷冻水温度自	491
(一) 液体物料的连续计量	474	动选择调节系统	491
(二) 液体物料的容积计量	475	(五) 缓冲槽液位和进过滤机的碱流量均	491
四、气体流量测量	476	匀调节系统	491
(一) 节流装置	477	(六) 离心机自动程序控制	492
(二) 节流式流量计的系统组成	477	八、离子膜法电解工序的检测与调节系统	492
(三) 氢气作为产品时的计量	477		492
五、蒸汽的计量系统	477	(一) 仪表选型	492

(二) 主要检测与调节系统	493	(三) 氯的物化常数图表	495
九、次氯酸钠工序的检测与控制系统	494	三、烧碱的物理化学性质	503
(一) 连续氯化反应的检测与控制系统	494	(一) 烧碱的物理性质	503
(二) 间隙(批量)氯化反应的检测与控制	495	(二) 烧碱的化学性质	503
参考文献	495	(三) 烧碱物化常数图表	503
附 录	496	四、氢气的物理化学性质	510
一、化工常用单位及换算表	496	五、氯和烧碱产品质量标准	512
二、氯的物理化学性质	497	(一) 氯产品质量标准	512
(一) 氯的物理性质	497	(二) 烧碱产品质量标准	512
(二) 氯的化学性质	497	六、世界氯碱工业发展年表	513
		参考文献	521
		内容索引	522

第一章 绪 论

第一节 氯碱工业及其在国民经济中的重要性

氯碱工业特点,除原料易得、生产流程较短外,还有三个突出问题:

(1) 能源消耗大,主要是用电量。氯碱生产的耗电量仅次于电解法生产铝。在美国,氯碱工业用电量占总发电量的2%左右^[1],中国氯碱工业用电量占1988年总发电量的1.5%。因此,电力供应情况和电价对氯碱产品的生产成本影响极大,各国始终把降低能耗作为电解法的核心问题。重视选用先进设备,提高电解槽的电效率 and 碱液蒸发热能的利用率,来降低烧碱的电耗和蒸汽消耗。开辟节约能源新途径,具有重要意义。

(2) 氯与碱的平衡。电解食盐水溶液时,按固定质量比例(1:0.85)同时产出烧碱(氢氧化钠)和氯气两种联产品。在一个国家和地区,对烧碱和氯气的需求量不一定符合这一比例。因此,出现了烧碱和氯气的供需平衡问题。在一般情况下发展中国家工业发展初期用氯量较少,由于氯气又不宜长途运输,所以总是以氯气需用量来决定烧碱产量,往往出现烧碱短缺。在石油化工和基本有机原料发展较快的国家和地区用氯气量大,因此出现烧碱过剩。总之,烧碱与氯气平衡始终是氯碱工业发展中的恒定矛盾。

(3) 腐蚀和污染。氯碱产品如烧碱、盐酸等具有强腐蚀性,在生产过程中使用的原材料,如石棉、汞、含氯废气等都可能对环境造成污染,因此防止腐蚀和环境污染也一直是氯碱工业努力革新的方向。

60年代由于石油化工的发展,氯碱工业生产能力也急剧上升,80年代初创高峰。以后由于石油能源危机,有所下降,1985年开始又逐渐走出低谷而稳步上升。烧碱全世界产量在1986年已达4500万吨,超过纯碱。世界主要国家历年烧碱产量列于表1-1^[2]。

表 1-1 世界主要国家历年烧碱产量,万吨

年 份	美 国	联邦德国	苏 联	日 本	中 国	法 国
1950	227	34	33	20	2.3	24
1960	451	78	70	84	40.7	60
1970	920	168	178	261	89.2	109
1980	1079	318	276	303	192	133
1985	996	344	310	307	234.7	145
1986	999	339	320	307	251.4	150

食盐电解所联产的NaOH、Cl₂和H₂,在国民经济的所有部门均很需要。除应用于化学工业本身外,在轻工、纺织、石油化工、有色冶金和公用事业等也均有很大用途。“三酸两碱”作为基本化工原料,盐酸和烧碱这两种食盐电解工业产品就占其中的两种,再加上氯和氢可进一步加工成许多化工产品,所以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。