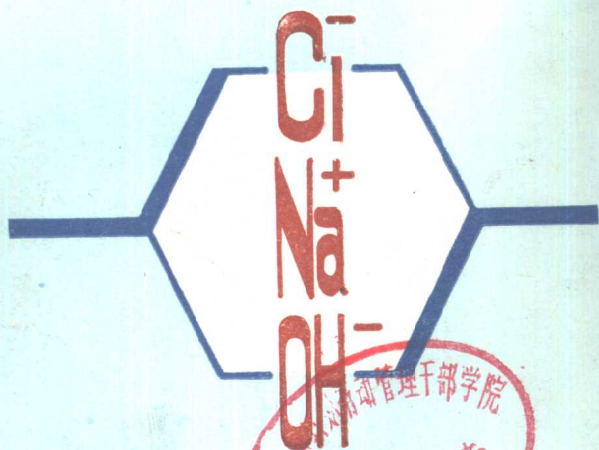


电解法氯碱生产的安全技术

〔苏联〕A.Φ.季莫费耶夫 著



化学工业出版社

电解法氯碱生产的 安全技术

〔苏联〕A. Φ. 季莫费耶夫 著

孙昌宝 黄炯秋 王化远 译

化学工业出版社

本书较详细论述了隔膜电解法和汞电解法生产氯和烧碱、氯气液化、液氯贮存和运输中的安全技术问题。书中叙述了氯碱生产工艺过程中的设备、电气、仪表、管道的安全操作以及检修和清洗等方面的安全条件及安全措施。此外，还对原材料和产品的特性、危害、各种有害物质的防护措施，以及氯碱生产的总图布置、劳动保护等的安全要求作了详细介绍。

本书由化工部化工设计公司孙昌宝、黄炯秋、王化远合译，刘智灵参加部分工作。北京燕山石油化学总公司设计院虞廷华技术校订。

本书可供氯碱工业和其他有关工业部门的技术人员、工人、干部阅读，也可供有关专业的大专院校师生参考。

A. Ф. Тимофеев
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ
КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ И ХЛОРА
Москва Издательство "Химия"

1976

电解法氯碱生产的安全技术

孙昌宝 黄炯秋 王化远 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092^{1/2} 印张7 字数154千字 印数1-4,910

1983年7月北京第1版 1983年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3487 定价0.75元



目 录

第一章 概述	1
第二章 氯、烧碱及氢的性质	5
第一节 气氯和液氯的性质.....	5
第二节 烧碱的性质.....	8
第三节 氢的性质.....	10
第三章 生产中的事故及其预防措施	11
第一节 工伤、职业性中毒及职业病.....	11
第二节 氯的毒性.....	13
第三节 汞及汞化合物的毒性.....	15
第四节 氢气和空气或氢气和氯气混合气的燃烧及爆炸.....	17
第五节 生产卫生及设备的安全操作.....	30
第六节 电气设备的安全操作条件.....	34
第七节 电磁场和防止电磁场的影响.....	38
第四章 氯碱生产及安全操作条件	41
第一节 隔膜法电解.....	41
第二节 水银法电解.....	49
第三节 氯的液化.....	56
第五章 氯碱生产在厂区内布局的安全条件	63
第一节 卫生等级.....	63
第二节 火灾和爆炸危险.....	64
第三节 对生产厂房、构筑物及工艺设备布置的要求.....	69
第四节 对辅助建筑物和辅助间的要求.....	74
第五节 对采暖通风的要求.....	75
第六节 对给排水的要求.....	77

第七节	氯碱生产在工厂总图布置方面的要求	78
第八节	气体救护站	79
第六章	工艺设备结构上的安全要求	82
第一节	设备强度	82
第二节	设备与管道的用材	87
第三节	设备的密闭	89
第四节	液压试验和气压试验	90
第五节	容器和设备的零部件	91
第六节	合格证、标志、涂色及代号	94
第七章	液氯容器的型式和结构	96
第一节	钢瓶	96
第二节	钢槽(罐)	100
第三节	铁路槽车	118
第四节	液氯贮槽	125
第五节	液氯球罐	127
第八章	防止液氯容器和管道超过允许操作压力	129
第一节	安全阀	130
第二节	爆破膜	140
第三节	易熔堵	144
第九章	液氯容器进出料的安全操作条件	145
第一节	进出料的方法	145
第二节	进出料过程中的危险	155
第三节	钢瓶进出料的安全措施	161
第四节	钢槽进出料的安全措施	164
第五节	铁路槽车进出料的安全措施	167
第十章	氯和烧碱的贮存	173
第一节	液氯钢瓶库	173
第二节	液氯钢槽库	174
第三节	液氯贮槽库	175

第四节	等温贮存液氯	181
第五节	烧碱仓库	183
第十一章	氯碱运输中的安全措施	185
第一节	铁路运输液氯	185
第二节	汽车运输液氯	188
第三节	氯碱生产中的工艺管道	190
第十二章	氯气泄漏	197
第一节	氯气泄漏的测定	197
第二节	氯气泄漏事故的排除	199
第三节	废氯气的脱除	202
第十三章	个人防护用具	205
第一节	呼吸器官的防护	205
第二节	眼睛的防护	209
第三节	工作服、工作鞋及其它防护用具	209
第十四章	在检修、安装及清理工作中的安全技术	212
第一节	检修前准备工作中的安全技术	212
第二节	计划-预修制度	214
	参考文献	216

第一章 概 述

烧碱和氯气是基本化学工业中最重要的产品。

国民经济的所有部门都要使用烧碱，化学工业则是烧碱的最大用户。此外，轻工、石油和石油化工、有色冶金、公用事业、造纸、纤维素和人造纤维生产等也都使用大量烧碱。

氯气用于生产多种无机的和有机的氯产品；有些最终不含氯的产品也要使用氯气，例如洗涤剂、甘油和烯烃制乙二醇。大量氯气还用来生产多种农药。有色冶金工业、纤维素和造纸工业、石油和石油化工、公用事业以及许多其它工业部门也使用氯气和氯化物。

烧碱和氯气在工业上的应用范围不断扩大。因此，氯碱生产不断发展，全世界十五年中（1958~1972年）约增加了二倍⁽¹⁾。近十年苏联的烧碱生产增长了一倍以上。

1890年以前，氯气和烧碱只使用化学法生产。制取氯气采用盐酸氧化的威尔顿（Wildon）法或氯化氢氧化化的迪肯（Deacon）法，而苛性钠则是用碳酸钠溶液和石灰进行苛化而成，或是采用亚铁酸盐法〔勒威格（Löwig）法〕制取。戴维（Davy）于1807年首创了电化学法，将直流电通入食盐水溶液中制取苛性钠和氯气。用电化学法工业化生产烧碱和氯气，是从1890年开始的，并很快地几乎全部代替了陈旧的化学法生产。苏联采用化学法生产烧碱的比例1965年为14%，1972年为11%。

目前，以氯化氢氧化制取氯气的化学法，只在烃直接氯化 and 氧氯化生产氯乙烯和过氯化物的平衡流程中才得到应用^①。

电化学法生产烧碱和氯气从它诞生的那天起，就有两种，即隔膜法电解和水银法电解。

隔膜法电解在苏联和美国所占的比例为65~75%。在其它一些生产氯气和烧碱最多的国家中，如加拿大、法国、荷兰、英国、日本、西德、意大利和比利时，隔膜法电解就不及水银法电解那么普遍。

当前，世界上隔膜法电解生产的氯气和烧碱的比例略低于50%。隔膜法电解制出的烧碱质量与水银法电解相比，差距颇大。

隔膜法烧碱含有1.5~2.5%氯化物，并含硫酸盐、氯酸盐和铁等杂质。所以，这种烧碱若不精制，则不是所有生产部门都能使用的。目前，已有许多精制烧碱的方法。精制过的烧碱能达到高纯度苛性钠用户的要求。

改革隔膜电解槽的结构和创制耐湿氯气和含氯盐水腐蚀的钛基金属阳极的新型电解槽，促使隔膜法电解得以迅速发展。钛阳极，其外表面涂有钌、钛氧化物的混合活化涂层，苏联称之为DSA阳极（形稳性阳极）。隔膜电解槽采用此种电极，可在不增加单位产品电耗的情况下，将电流密度提高到2000~3000安培/米²，而石墨阳极的电流密度只有1000~2000安培/米²。目前，金属阳极隔膜电解槽的电流负荷为10~15万安培；复极式电解槽的电流负荷为100万安培或更高。采用金属阳极隔膜电解槽可大大提高电解车间的生产能

① 这种流程可使直接氯化 and 氧氯化反应平衡，故又称“平衡氧氯化法”。
——译者注

力，现已达到1000~1200吨氯气/日（35~40万吨/年）。

目前还有一种试验装置，所用的电解槽装有特制隔膜，可直接生产含苛性钠40%的烧碱，不含食盐和其它杂质。这种电解槽的电流密度约为2500安培/米²，电流效率为90~92%。采用这种电解槽，可以取消碱液蒸发工序。

水银法电解的主要优点是在电解槽中可直接制得高纯度的浓碱液（含苛性钠达50%）。目前，用水银法电解所制得的高纯度烧碱，其成本与用隔膜法电解制的不纯烧碱实际上没有差别。这一点，通过强化电解过程、采用金属阳极、制造电流负荷为50万安培及更高的电解槽、改进盐水精制的工艺过程以及降低单位产品的水银耗量和电耗等途径，是完全可以达到的。但该方法需要大量水银，且在生产中又有大量水银流失，以致污染环境和下水，这些是水银法电解的严重缺陷。

水银资源有限；对排入水体和大气的生产废物中的汞含量规定了严格的标准，研究并采用了合理的隔膜法烧碱的精制方法，以及除去氯化物和其它杂质亦可制得高纯度的产品等，都是最近隔膜法电解生产氯气和烧碱得以飞速发展而水银法电解的发展有所减慢的原因。某些国家，如日本、瑞士等，都在法律上对水银法电解作了限制，而且对废水和大气中汞的最高允许含量制定了更严格的规定。

水银法制造氯气和烧碱的规模取决于国民经济对高纯度烧碱的需求量。

在建立氯碱厂的安全生产条件时，首先要考虑电解产品的物化性质，即氯气的毒性、氢气和氯气与空气混合后的爆炸性，以及烧碱能刺激粘膜和烧伤皮肤等等。水银法电解生产氯气和烧碱时，因生产中使用水银，故还有其特有的危害

和危险。在电解工段，因电解槽的外表面放出大量热量，故须采取专门的散热措施。此外，电解槽的操作人员还有触电的危险。

氯碱厂安全技术的组织工作，主要是按照苏联化学工业部批准的《安全技术和工业卫生组织工作条例》以及国家和部颁的其它规程和标准进行的。在该《条例》中规定有企业的行政技术人员和行政科研人员的基本职责；此外，在研制生产新工艺和化工企业设计时，还就安全技术组织机构、安全操作方法的培训办法以及建立安全生产条件所需的主要组织措施和技术措施等细则作了规定。

必须指出，正确组织生产，具备操作设备的熟练技术、文明生产、了解原材料和产品的危险性和有害特性有关知识、遵循外伤、中毒和爆炸事故的预防规定以及执行各种安全技术规程等，都是保障工人身体健康和建立安全生产条件^[2]必不可少的。

第二章 氯、烧碱及氢的性质

第一节 气氯和液氯的性质

氯在门捷列夫元素周期表中属第Ⅶ类卤素，原子序数17，原子量35.453，分子量70.906。在常压和常温下，气氯呈黄绿色，有强烈刺激性气味，在 -34.05°C 和101.3千帕下易于液化成黄绿色可流动的油性液体。固体氯是浅黄色的斜方晶体，在 -101.6°C 下熔化。

气氯的重量约为氧的2.3倍，空气的2.5倍。

氯在液化状态下为不导电物质，单位电阻在 -70°C 下为 10^{16} 欧姆·厘米。

液氯的等压膨胀系数（体积膨胀系数）与温度 t 的关系列于表 2-1 中^[3]。

气氯的平均等压膨胀系数为0.00383。

在温度为 0°C 、压力为101.3~7955千帕（1~78.53公斤力/厘米²）的条件下，气氯的平均压缩系数为0.000202。

液氯的等温压缩系数 β_T 列于表2-2。

在温度为 15°C 时氯蒸气的定压热容 $C_p=0.482$ 千焦耳/公斤·K（0.1150千卡/公斤· $^{\circ}\text{C}$ ），定容热容 $C_v=0.355$ 千焦耳/公斤·K（0.0849千卡/公斤· $^{\circ}\text{C}$ ），其比值 $C_p/C_v=1.356$ 。

在处于气液平衡状态下， 0°C 到 -93°C 范围内，液氯的热容为0.946~0.918千焦耳/公斤·K（0.226~0.224千卡/公斤· $^{\circ}\text{C}$ ）。

表 2-1 液氯的等压膨胀系数

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из}} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из}} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из}} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{из}} \cdot 10^4$
-45	15.1	-5	18.1	35	23.4	75	31.4
-40	15.3	0	18.7	40	24.2	80	33.3
-35	15.5	5	19.2	45	25.0	85	35.1
-30	15.8	10	19.9	50	25.9	90	37.6
-25	16.2	15	20.5	55	26.8	95	40.2
-20	16.5	20	21.2	60	27.8	100	43.0
-15	16.9	25	21.9	65	28.9		
-10	17.5	30	22.6	70	30.1		

表 2-2 液氯等温压缩系数与温度的关系

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_T \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	$\beta_T \cdot 10^4$
0	1.30	40	2.37
5	1.39	45	2.55
10	1.49	50	2.76
15	1.60	60	3.27
20	1.72	70	3.91
25	1.86	80	4.81
30	2.00	90	6.03
35	2.16	100	7.71

在30℃下，液氯的导热系数为0.620瓦特/米·K (0.533千卡/米·小时·℃)。

在0℃下，气氯的导热系数为0.0242瓦特/米·K (0.0208千卡/米·小时·℃)，并随温度的增高而加大。

氯饱和和蒸气的性质列于表 2-3^[4]。

氯的标准：电解法氯气的质量标准系由厂内的工艺操作规程确定，并与食盐水溶液的电解方法及当地条件有关。

表 2-3 氯饱和蒸气的性质

温度 ℃	压 力 千帕 ^①	比容, 升/公斤		密 度		蒸发热 千焦耳/ 公斤 ^②
		液 体	蒸 气	液体 公斤/升	蒸气 公斤/米 ³	
-70	15.64	0.6042	1563	1.6552	0.6398	307.13
-60	28.60	0.6135	894.4	1.6300	1.118	301.81
-50	49.19	0.6233	541.8	1.6043	1.845	296.48
-40	80.28	0.6336	344.9	1.5782	2.900	290.95
-30	125.2	0.6445	229.0	1.5518	4.367	285.17
-20	178.6	0.6560	157.7	1.5244	6.342	279.05
-10	271.5	0.6682	112.1	1.4965	8.922	272.93
0	381.1	0.6812	81.89	1.4680	12.21	266.48
10	520.9	0.6951	61.26	1.4387	16.32	259.86
20	695.3	0.7100	46.77	1.4085	21.38	252.99
30	909.0	0.7261	36.35	1.3773	27.51	245.91
40	1167.0	0.7435	28.66	1.3450	34.89	238.49
50	1474.0	0.7627	22.88	1.3112	43.71	230.70
60	1835.0	0.7837	18.44	1.2760	54.24	222.24
70	2256.0	0.8073	14.97	1.2388	66.82	213.48
80	2742.0	0.8339	12.20	1.1991	82.00	202.75
90	3300.0	0.8648	9.944	1.1566	100.6	190.94
100	3940.0	0.9010	8.082	1.1099	123.7	176.99
110	4667.0	0.9456	6.508	1.0575	153.7	160.27
120	5493.0	1.0039	5.169	0.9962	193.5	139.69
130	6430.0	1.0890	4.001	0.9183	249.9	113.38
140	7489.0	1.2624	2.842	0.7921	351.9	71.23
144	7955.0	1.7631	1.7631	0.5672	567.2	0

(临界的)

① 1 千帕=0.00988物理大气压。

② 1 千焦耳/公斤=0.238千卡/公斤。

氯气中的氢含量和水分是确定氯气质量的主要指标。目前, 水银法电解氯气的氢含量不允许超过1.5% (体积); 隔膜法氯气则不应超过0.5% (体积)。这两种电解法中氯气的

水分均不允许超过 0.04% (重量)。但实际上, 氯气的水分较此值低。

液氯的质量应符合苏联国家标准ГОСТ6718-68的要求。有质量鉴定标志的液氯则应符合苏联国家标准ГОСТ5.1288-72的要求。

液氯应符合如下规定:

	苏联国家标准 ГОСТ6718-68	苏联国家标准 ГОСТ5.1288-72
氯含量, % (体积), 不小于	99.6	99.8
水含量, % (重量), 不大于	0.05	0.02
三氯化氮含量, % (重量), 不大于	0.005	0.002
不挥发残渣含量, %, 不大于	—	0.02

第二节 烧碱的性质

苛性钠或称氢氧化钠 (NaOH), 工业上又叫烧碱或火碱, 系白色或因含杂质而略带颜色的固体, 密度为 2.13 克/厘米³, 分子量为 40.00。

苛性钠易溶于水, NaOH 水溶液冷却时即沉析出固体水合物。图2-1示出了 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系状态图。

用隔膜电解槽制得的苛性钠溶液含有氯化钠。氯化钠在苛性钠溶液中的溶解度如图2-2所示。

电解食盐水溶液生产的烧碱质量应符合现行苏联国家标准: ГОСТ2263-71《隔膜碱液》和ГОСТ11078-71《精制苛性钠》的要求。

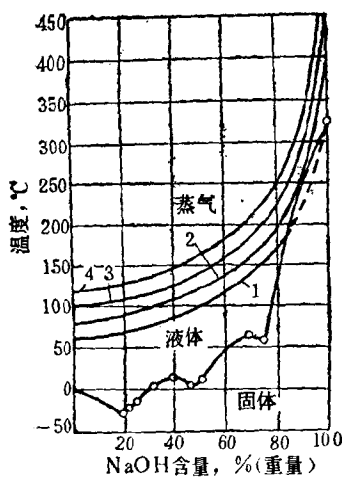


图 2-1 NaOH—H₂O体系
状态图

图中的沸腾等压线为
1—压力为20.2千帕(0.2公
斤力/厘米²)时;
2—压力为50.5千帕(0.5公
斤力/厘米²)时;
3—压力为101.3千帕(1公斤
力/厘米²)时;
4—压力为202.6千帕(2公斤
力/厘米²)时

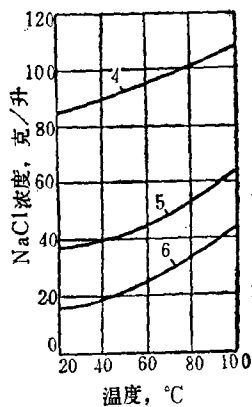
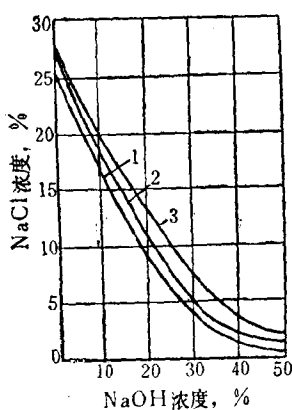


图 2-2 氯化钠在各种浓度的氢氧化钠溶液中的溶解度
1—20℃时; 2—60℃时; 3—100℃时; 4—在26%的氢氧化钠溶
液中; 5—在34%的氢氧化钠溶液中; 6—在48%的氢氧化钠溶液中

第三节 氢的性质

电解食盐水溶液制得的氢气应符合苏联国家标准 ГОСТ 3022-70 (B级) 的要求。

用水银电解槽制得的氢气含有汞，其成分应符合 TY6-01-5-2-72 中的下列要求：

氢含量，%，不少于98.0

氧含量，%，不大于0.3

汞含量，毫克/米³，不大于0.1

第三章 生产中的事故及其预防措施

生产中违反正常操作规程制度，破坏安全技术规程或劳动纪律，都会引起故障、火灾、人身事故和中毒。

第一节 工伤、职业性中毒及职业病

在电解法氯碱生产中可能发生工伤（例如碰伤、割伤、化学及热烧伤、触电）以及由于有毒物（如氯或汞）的蒸气和气体侵入人体而造成操作人员的职业性中毒。中毒分急性或慢性两种。

由于有害物长时间、多次作用于人体，人的健康状况逐渐变坏，还可能得职业病。例如在氯碱生产中，操作人员可能患以下职业病：肺硬化、支气管喘息、急性或慢性皮肤病、皮炎、湿疹、中毒性皮肤病、溃疡、黑皮病、滤泡性器官病及白内障。

有关工伤、职业性中毒及职业病的一般问题及其概念、人身事故的调查方法和统计，已在专门文献和手册中作了详细介绍，因此本书不再赘述。

氯碱生产对人体正常活动的破坏程度及其特征均与有害物的浓度、作用时间和有害物本身的毒性有关。

按照有害物对人体作用的程度，卫生标准将其分为四级。氯碱生产中的有关物质属以下各级^[5]：

一级——特别危险的物质，例如氯气、汞蒸气；

二级——很危险的物质，例如四氯化碳、硫化氢、硫酸、