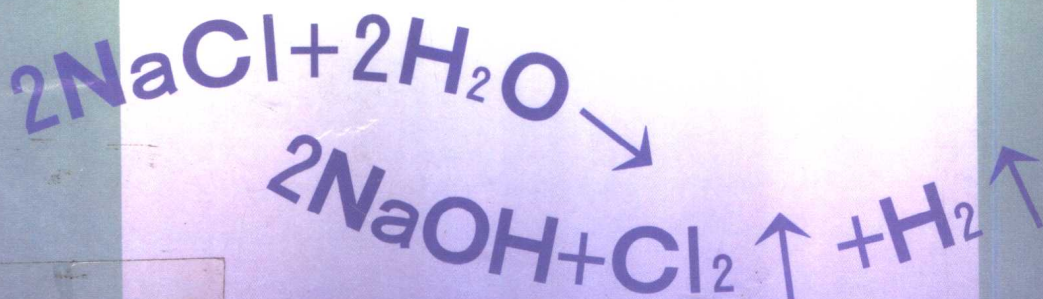


中国氯碱工业协会组织编写

离子膜法 制碱 生产技术

主编 程殿彬 副主编 陈伯森 施孝奎



化学工业出版社

离子膜法制碱生产技术

中国氯碱工业协会组织编写

主 编 程殿彬 副主编 陈伯森 施孝奎

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

离子膜法制碱生产技术/中国氯碱工业协会组织编写 程殿彬主编.
—北京:化学工业出版社,1998. 1
ISBN 7-5025-2001-5

I. 离… II. ①中… ②程… III. 烧碱生产-离子交换膜-离子交换法 IV. TQ114.26

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 17125 号

离子膜法制碱生产技术

中国氯碱工业协会组织编写

主 编 程殿彬 副主编 陈伯森 施孝奎

责任编辑:王士君 周伟斌

责任校对:洪雅姝

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 27¼ 字数 684 千字

1998 年 1 月第 1 版 1998 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-2001-5/TQ·1005

定 价:42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

内 容 提 要

全书共分十四章及附录部分。书中全面系统地阐述了盐水二次精制；离子膜电解工艺、电解槽结构、操作条件、脱氯；离子膜碱蒸发、片（固）碱的制备等，同时，详细介绍了高纯盐酸、设备防腐、分析、仪表自控及整流供电过程。附录中介绍了相关设备的技术标准和生产企业。

本书可供从事氯碱工业生产、科研、开发和设计的有关人员使用，也可供高等院校有关专业的师生参考。

前 言

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化学工业，其产品广泛用于国民经济各个部门，对国民经济和国防建设具有重要的作用。

中国氯碱工业自新中国成立以来，发展迅速，烧碱年产量由 1.5 万 t 增至 520 万 t，一跃为世界烧碱第二生产大国。氯碱工业的技术始终围绕着提高质量、降低能耗和消除环境污染这永恒主题在不断进步。作为当今最先进的离子膜法电解技术，短短的 15 年在中国得到迅猛发展，一方面大量引进国外先进技术，一方面自己创新研制成国产化装置，“九五”期间能力将达 200 万 t/a。对这种先进技术需深入了解掌握其发展历程、技术特点，为了培养科技人才，充分发挥和提高装置技术水平，使中国离子膜法电解技术达到世界先进水平，我们组织行业内有关专家，编写《离子膜法制碱生产技术》一书。作者根据多年生产运行实践经验，从工艺过程、原理、设备结构系统论述离子膜法电解技术。突出生产应用是本书特点，贯穿供电、二次盐水、电解、蒸发、高纯盐酸、固碱、以及分析、设备防腐、自控仪表和相关设备全过程，对于从事氯碱工业的生产、设计、科研人员具有一定实用价值。

本书第一、三、四、五、六章由程殿彬编写，第二章、第五章第二节、第七章由施孝奎编写，第八、九章由陈伯森编写，第十章由沈国庆编写，第十一章由聂春富编写，第十二章由孙鸣皋编写，第十三章由陈建编写，第十四章由施锡平编写（其中第七节由廖秀华编写），附录由祝寿琨编写。全书由祝寿琨负责组织和审定。

本书编写过程比较严谨，1995 年 7 月由中国氯碱工业协会祝寿琨和化学工业出版社王士君组织召开第一次编写会，确定该书主编和副主编及作者分工，提出编写要求，制定工作进度。1996 年 9 月召开第二次编写会，编审定稿。二次会议对全书反复讨论，力求概念清楚、工艺操作条件正确、经验教训有参考价值，但限于水平和知识不足以及时间所限，可能存在错误和不当之处，敬请读者给予批评和指正。

本书在编写过程中得到天津大沽化工厂、锦西化工总厂、永新-沈阳化工厂、天津化工厂、上海氯碱化工公司、宜宾天原化工厂、广州化工厂、江汉油田化工厂等单位领导和有关同志的支持和提供有关资料，在此表示衷心的感谢！

中国氯碱工业协会
一九九七年元月

目 录

第一章 绪论	1	六、电解电耗	38
第一节 离子膜电解制碱的发展过程	1	第二节 工艺流程	40
第二节 离子膜电解制碱的特点	2	一、单极槽离子膜电解工艺流程	40
第三节 离子膜电解制碱的现状	5	二、复极槽离子膜电解工艺流程	41
参考文献	7	参考文献	42
第二章 盐水二次精制	8	第四章 离子膜电解槽	43
第一节 盐水二次精制的目的和指标	8	第一节 离子膜电解槽的结构设计	43
一、二次精制对一次盐水的要求	8	一、工业电解槽设计的基本目标	
二、一次盐水质量的规格	8	和要点	43
三、一次盐水中不纯物的主要来源	9	二、工业电解槽设计基本情况	44
第二节 盐水二次精制流程	10	第二节 离子膜电解槽的分类及性能	51
一、添加亚硫酸钠以除掉盐水中的次		一、离子膜电解槽的分类	51
氯酸钠	10	二、离子膜电解槽的性能	53
二、盐水过滤工艺流程	11	第三节 离子膜电解槽的结构	54
第三节 中和及二次精制	14	一、离子膜电解槽的结构特性	54
一、中和	15	二、各种电解槽结构简介	55
二、二次盐水精制工序	16	第四节 离子膜电解槽技术的发展	
第四节 螯合树脂处理盐水	17	趋势	83
一、螯合树脂处理盐水的原理	17	一、零极距及 SPE 技术	83
二、不同类型螯合树脂的主要物化		二、PSI 系统	86
性能及操作条件	18	三、氧还原阴极	86
三、螯合树脂塔	20	四、高浓度 NaOH 用膜	87
第五节 二次盐水精制岗位操作及事		五、双极膜	90
故处理	22	参考文献	90
一、二次盐水精制的操作要点	22	第五章 离子膜电解工艺操作条件	
二、二次盐水精制的正常开停车	24	和岗位操作	91
三、树脂塔内树脂的更换和添加	26	第一节 离子膜电解工艺操作条件	91
四、产生异常情况的原因及处理		一、盐水质量	91
方法	26	二、阴极液 NaOH 浓度	93
参考文献	29	三、阳极液 NaCl 浓度	96
第三章 离子膜电解原理和工艺		四、电流密度	97
流程	30	五、阳极液 pH 值	100
第一节 电解原理	30	六、电解液的温度	101
一、电解原理	30	七、电解液流量	102
二、电解槽中的电化学和化学反应	30	八、电解槽压力和压差	103
三、电解槽的物料平衡	31	第二节 离子膜电解岗位操作	104
四、电流效率	33	一、复极槽	104
五、槽电压	37	二、单极槽	121

参考文献	125
第六章 离子交换膜	126
第一节 全氟离子膜结构、特性及其要求	126
一、全氟离子膜结构	126
二、全氟离子膜特性	126
三、各种全氟离子膜特性比较	132
四、对离子膜的要求	133
第二节 各种膜简介	134
一、膜的发展过程	134
二、各种膜的主要特性参数指标	139
三、全氟离子膜使用注意事项	140
第三节 离子膜的经济寿命	146
第四节 离子膜在国内使用情况	147
一、离子膜在国内使用情况	147
二、离子膜在国内使用情况分析	148
三、三种膜今后发展趋势	153
第五节 膜损伤的原因和预防措施	154
一、膜漏的检查	154
二、膜漏的后果	154
三、膜损伤的原因和预防措施	155
参考文献	162
第七章 除氯酸盐和淡盐水脱氯	164
第一节 脱氯原理和工艺数据	164
一、HClO 的化学性质	164
二、脱氯原理	165
三、脱氯工艺数据	166
第二节 真空法脱氯	166
一、工艺流程	166
二、主要设备	167
三、操作要点及工艺控制指标	168
四、正常开停车	168
五、产生异常情况的原因和处 理方法	169
第三节 空气吹除法	169
一、工艺流程	169
二、主要设备	170
三、操作要点及工艺控制指标	170
四、正常开停车	170
五、产生异常情况的原因和处 理方法	171
第四节 化学法除残余氯、废气 吸收和除去氯酸盐	171
一、除去氯酸盐	171

二、化学法脱氯	172
三、废气吸收	173
参考文献	174
第八章 离子膜电解碱液的蒸发	175
第一节 概论	175
一、碱液蒸发的基本概念	175
二、离子膜碱液及其蒸发的特点	181
第二节 离子膜法碱液蒸发流程及 设备	183
一、离子膜法碱液的蒸发流程	183
二、主要设备	190
三、蒸发器的计算	197
第三节 工艺操作条件及蒸发的影 响因素	200
一、主要工艺操作条件及消耗定额	200
二、影响碱液蒸发的因素	200
第四节 正常操作及故障处理	202
一、正常操作	202
二、故障处理	203
参考文献	203
第九章 离子膜固体烧碱	204
第一节 大锅熬制离子膜固体烧碱	204
一、原理	204
二、工艺流程	205
三、大锅熬制固碱的工艺操作条件	205
四、正常操作及故障处理	206
第二节 片状离子膜固体烧碱	207
一、生产原理	207
二、工艺流程	209
三、工艺操作条件、消耗定额及 影响因素	212
四、主要设备	218
五、正常操作及故障处理	221
第三节 离子膜固碱的种类	223
一、桶状固碱	223
二、片状固碱	223
三、粒状固碱	224
参考文献	225
第十章 高纯盐酸	226
第一节 高纯盐酸的性质和要求	226
一、高纯盐酸的物化性质	226
二、规格	229
三、用途	229
第二节 生产原理	230

一、氯化氢的合成	230	三、钙离子和镁离子（容量法）	280
二、氯化氢的吸收	231	四、钙镁和 R_2O_3 沉淀总量	
第三节 生产工艺流程	231	（重量法）	281
一、三合一炉法	231	五、硫酸根离子	281
二、石墨合成炉和膜式吸收法	233	六、二氧化硅	282
三、铁合成炉、洗涤和膜式吸收法	236	七、碘离子	283
四、盐酸脱吸法	237	八、锰离子	284
第四节 主要设备及优缺点	239	九、铁离子	284
一、合成炉	239	十、钾离子	285
二、吸收器	242	十一、铵离子	285
三、泵	243	十二、总铵	286
参考文献	243	十三、悬浮物	287
第十一章 设备防腐	244	十四、铝离子	288
第一节 腐蚀论述	244	第五节 二次盐水分析	288
第二节 IM 法制烧碱装置的防腐蚀	244	一、ICP 光谱仪	289
一、对防腐蚀的要求	244	二、原子吸收分光光度仪	295
二、材料的要求和选择	245	第六节 离子膜法液体烧碱分析	301
第三节 主要材料的腐蚀形态和防腐	254	一、氢氧化钠	301
一、钛的缝隙腐蚀	254	二、氯化钠	301
二、提高钛耐腐蚀能力的主要方法	259	三、氯酸钠	303
三、奥氏体不锈钢的应力腐蚀	261	四、氯酸盐	303
四、非金属的腐蚀	264	五、硫酸钠	304
第四节 设备与管道防腐	264	六、氢氧化铵沉淀物和二氧化硅	305
一、盐水系统设备与管道防腐	264	七、二氧化硅	305
二、电解系统设备与管道防腐	269	八、铁离子	306
三、盐水脱氯系统设备与管道防腐	274	九、钾离子	306
第五节 蒸发与固碱设备防腐	275	十、铝离子	307
一、蒸发设备	275	十一、镍离子	307
二、膜式法固碱设备	275	第七节 氯气和氢气分析	308
参考文献	276	一、氯气	308
第十二章 分析	277	二、氢气	312
第一节 实验室用水规格	277	参考文献	312
一、容量分析和比色分析用水	277	第十三章 自动控制与仪表	313
二、光谱分析用水	277	第一节 概述	313
第二节 工业无离子水和电导率测定	278	一、离子膜烧碱装置自控仪表	
一、电导仪	278	的特点	313
二、应用	278	二、控制水平及仪表选型	313
第三节 高纯盐酸分析	278	第二节 主要检测与控制系统	313
一、游离氯（容量法）	278	一、程序控制	313
二、游离氯（比色法）	279	二、流量检测及控制	316
三、铁离子	279	三、压力检测及控制	319
第四节 一次盐水分析	280	四、液位检测及控制	321
一、游离氯	280	五、电位差的检测及控制	323
二、氯化钠	280	六、温度检测及控制	323

七、物料分析及控制	324	二、远控屏	385
第三节 联锁系统	326	三、冷却装置系统图	391
一、工艺方面联锁	326	第六节 停送电操作及巡视检查和	
二、电气方面联锁	327	事故预想	391
三、仪表及其他方面的联锁	328	一、停送电操作	391
第四节 DCS 在离子膜烧碱装置中		二、变压整流装置的巡视检查	392
的应用	328	三、变压整流装置的设定极限	393
一、HZ1018B DCS 控制系统	328	四、变压整流装置常见事故及处理	393
二、 μ XL DCS 控制系统	329	第七节 离子膜槽整流装置设计	
第五节 仪表防腐及引进问题	332	选型实践	395
一、现场仪表的防腐材料	332	一、装置的类别和形式	395
二、现场仪表的安装形式	332	二、装置基本电气参数的设计	397
三、仪表的引进问题	333	三、整流变压器的调压方式	398
第十四章 离子膜电解槽的供电	334	四、整流装置与复极式电解槽的配置	
第一节 概述	334	方式	399
一、离子膜电解槽供电系统	334	参考文献	400
二、供电设备简介	334	附录 相关设备	401
三、其他设备说明	335	一、供电整流设备	401
第二节 整流变压器	336	(一) 整流变压器	401
一、整流变压器的技术特点	336	(二) 整流设备	402
二、整流变压器的参数及油温油位	340	(三) 快速熔断器	404
三、整流变压器的安装	342	(四) 直流大电流传感器	405
第三节 整流装置	343	(五) 直流大电流管理信息系统	406
一、整流电路	344	(六) KD 系列大电流传感器	407
二、硅晶闸管	350	二、离子膜电解槽及辅助设备	408
三、硅晶闸管整流装置的保护	354	(一) GL 型复极式离子膜电解槽	408
四、硅晶闸管整流装置的冷却与		(二) 盐水精滤器	409
温度控制	360	(三) 螯合树脂塔	410
五、硅晶闸管整流装置的同步电源	362	(四) 阴极液循环泵	410
第四节 变压整流装置的保护、测量、		(五) 离子交换树脂	411
控制与信号	365	三、高纯盐酸合成炉	414
一、整流变压器的一次保护与测量	365	四、蒸发、片碱、固碱	417
二、直流侧控制与测量	367	(一) 蒸发设备	417
三、直流刀开关控制	377	(二) 片碱机、包装机、固碱锅	419
四、油断路器的控制 (DW)	379	五、机、泵、阀	420
第五节 近控屏、远控屏、冷却装置	381	相关设备生产企业名录	426
一、近控屏 (JKP)	381		

第一章 绪 论

第一节 离子膜电解制碱的发展过程

离子膜电解制碱技术是 70 年代中期出现的具有划时代意义的电解制碱技术,与隔膜电解制碱和水银电解制碱相比,已被世界公认为技术最先进和经济上最合理的氢氧化钠生产方法,是当今电解制碱技术的发展方向,因此离子膜电解制碱及其技术在国内外发展极为迅速。离子膜电解制碱的发展过程概述如下。

众所周知,隔膜法所生产的 50%液碱含盐高达 1%,不适用于化学纤维等工业。故长期以来高纯氢氧化钠完全由水银法获得,碱液含盐量可小于 50mg/L。由于离子膜电解制碱具有节能,产品质量高,且无汞和石棉污染,故应时而生。

在 20 世纪 50 年代和 60 年代早期,一些著名公司对这项崭新技术着手研究(1952 年 Bergsma 提出采用具有离子透过性膜的离子膜法生产氯和碱),但未能获得具有实用性的成果,其失败的主要原因在于其所选择的材料(当时研究的是带碳酸或羧酸基团的烃类阳离子交换膜),不能耐电解产物(原子氯和次氯酸)尤其是氯的侵蚀(膜降解,交换容量下降,含水量增加,性能很快劣化),因此无法实现工业化。离子交换膜只是在电渗析海水淡化和海水浓缩制盐上得到工业化应用。例如,日本旭化成公司,1961 年开始建设了年产食盐 5 万 t 的离子膜法制盐工厂,同年建设了能力为 2 万 t/a,用离子膜法电解丙烯腈生产己二腈的工厂,此外还用于铀的电解还原,废水、废热处理等。

1966 年美国杜邦(Du Pont)公司开发了化学稳定性较好,用于宇宙燃料电池的全氟磺酸阳离子交换膜,即 Nafion 膜。并于 1972 年以后大量生产转为民用。这种膜能耐食盐水溶液电解时的苛刻条件,为离子膜法制碱奠定了基础(从化学结构讲,由于氟碳聚合物,其氟—碳链的键能高,不易被电解初生态氯破坏,也由于氟原子半径大,可构成一道屏障使 C—C 链得到保护,因此具有较好的化学稳定性。另外, Nafion 膜开发初期电流效率较低。大部分的阳离子交换膜虽大都有阻挡 Cl^- 的能力,但由于 OH^- 传质中的特殊跃进原理,一般离子膜对其阻挡作用差,阴极生成的 OH^- 反渗到阳极室,因而电流效率低。日本旭化成公司 70 年代初,通过试验发现各种弱酸基显示特别卓越的阻挡性能)。

日本旭化成公司于 1975 年 4 月在延岗建立了年产 4 万 t 烧碱的电解工厂,当时使用的杜邦公司的 Nafion315 膜,加之金属阳极用于隔膜电解取代石墨阳极工业化的实现,才为离子膜法电解食盐水溶液工艺的工业化铺平了道路。1976 年冬开始全部使用旭化成公司自己开发的全氟磺酸、全氟羧酸膜取代 Nafion 膜。

1985 年,世界上已有 90 家氯碱厂应用离子膜的工艺技术,烧碱总生产能力达到万 t/d 级。

1987 年 3 月,全世界离子膜法制碱装置烧碱生产能力 460 万 t/a,占总能力的 11%。

1987 年末,日本烧碱生产方法中,隔膜法是 29%,离子膜法是 71%。

1990 年,全世界离子膜法生产烧碱的能力已达 860 万 t/a,约占总烧碱能力的 18%。

1990 年初,日本旭硝子公司开发出直接从电解槽生产 50% (wt) NaOH 用的 FX-50 阳离子交换膜,采用这种膜的电解槽在 $3\text{kA}/\text{m}^2$, 盐水浓度 210g/L 下,电流效率 93%~95%,

NaOH 浓度 50% (wt), 碱中含盐 7.5~22.5mg/L, 电解槽总能耗等于或略小于生产 50% (出电解槽 NaOH 浓度为 35% (wt)) NaOH 时的总能耗。这种膜在电价较便宜的国家或地区会收到较高经济效益。

通过膜体结构的改进, 电解槽和电解条件的合理设计等, 从而使离子膜法的电流效率由过去 80% 左右提高到目前 95%~97%, 槽电压也有很大降低。电耗由 70 年代末 2700kWh/t 降到目前 2100~2200kWh/t, 电解槽 NaOH 浓度也由过去的 23% 提高到 30%~35%。

到 2000 年, 预计离子膜法制碱能力约占总烧碱生产能力的 30%~37%。

第二节 离子膜电解制碱的特点

离子膜法食盐溶液电解工艺之所以占上风, 就其规模而言, 大到日产近 3000t 氯气 (80 万 t/a), 小到 1t 以下, 均可因地制宜设厂获得经济效益。在氯碱用户所在地建立小型工厂, 从而可以避免大宗产品集中生产, 这样既节省运输费用, 又能避免长途运输。近年来, 不论是盐水的精制方法、电解槽型、电极材料, 还是离子膜本身的性能都有了飞跃的发展, 这些皆是离子膜法生命力极强, 兴旺发达的主要原因。离子膜法电解制碱有下列主要优点。

1. 投资省

离子膜法比水银法投资节省约 10%~15%, 比隔膜法节省约 15%~25% (见表 1-1 和表 1-6)。目前国内离子膜法投资比水银法或隔膜法反而高, 其主要原因是离子膜法制碱技术和主要设备及膜均是国外引进的, 因此整个成本很高。随着离子膜法制碱技术和装置 (含膜) 的国产化率提高, 其投资成本将会逐渐降低, 并最终会低于水银法和隔膜法的投资成本。

表 1-1 三种电解方法基建投资比较 (万吨级)

单位: %

项目	方法			项目	方法		
	离子膜法	汞 法	隔膜法		离子膜法	汞 法	隔膜法
盐 水	8.8	11.8	7.3	配 电	9.4	9.4	9.4
电 解	55.9	63.1	48.0	公害处理	0.0	11.2	0.0
蒸 发	5.9	0.0	35.3	合 计	80.0	95.5	100.0

注: 以生产 50% 液碱计。

2. 出槽 NaOH 浓度高

早期的离子膜法出槽 NaOH 浓度为 10%~20% (wt), 目前出槽 NaOH 浓度为 30%~35% (wt), 预计今后出槽 NaOH 浓度将会达到 40%~50% (wt)。目前已有在进行生产 50% (wt) NaOH 离子膜电解槽的工业化试验。但就耗汽省、耗电多及阴极系统需使用更昂贵的耐腐蚀材料等方面考虑, 是不经济的。而对汽贵电廉地区, 生产 40%~50% (wt) NaOH 是可行的。

3. 能耗低

由表 1-2 可知, 目前离子膜法制碱直流电耗是 2200~2300kWh/t, 同隔膜法电解工艺相比, 可节约 150~250kWh/t, 同汞法电解工艺相比, 可节约 900~1000kWh/t。同汞法电解制碱相比, 总能耗可节约 10%~15% (wt), 同隔膜法电解制碱相比, 总能耗可节约 20%~25% (wt)。

4. 氢氧化钠质量好

离子膜法电解制碱出槽电解液中一般含 NaCl 为 20~35mg/L, 50% (wt) 成品 NaOH 中

含 NaCl 一般为 45~75mg/L (见表 1-3), 99% (wt) 固体 NaOH 含 NaCl $<100 \times 10^{-6}$, 可用于合成纤维、医药、水处理及石油化工工业等部门。

表 1-2 三种电解方法总能耗

指标 \ 电解方法	离子膜法		汞 法	隔膜法
	复极式	单极式	金属阳极	改性膜、扩张阳极、四效蒸发
电流密度, kA/m ²	4.0	3.4	12.0	2.15
槽电压, V	3.3	3.2	4.5	3.4
碱液浓度, %	30~32	32~35	50	11
平均电流效率, %	94~95	94~95	97	94~95
电解电力(AC), kWh/t	2250~2350	2250~2350	3280	2530
电解电力(DC), kWh/t	2200~2300	2200~2300	3200	2450
动力电(AC), kWh/t	100	90	80	200
蒸汽(AC), kWh/t	150	120	30	470
总能耗(AC), kWh/t	2500~2600	2460~2560	3390	3200

注: 1t 蒸汽 (AC) 按 250kWh/t 计。

表 1-3 三种方法生产 NaOH 质量

单位: % (wt)

指标 \ 方法	方法			指标 \ 方法	方法		
	隔膜法	汞 法	离子膜法		隔膜法	汞 法	离子膜法
NaOH	50	50	50	NaClO ₃	0.05	0.001	0.001
Na ₂ CO ₃	0.09	0.03	0.04	SO ₄ ²⁻	0.015~0.03	0.001~0.003	<0.005
NaCl	1.0~1.2	0.003	0.005	Fe ₂ O ₃	0.004	0.0004	0.0004

5. 氯气纯度高, 氯中含氧、含氢低

由表 1-6 可见, 离子膜法电解氯气纯度高达 98.5%~99% (v), 进槽盐水加酸氯中含氧 $<0.8\%$ (v), 完全适合某些氧氯化法聚氯乙烯对氯中含氧的要求。即使进槽盐水不加酸, 氯中含氧 1%~1.5% (v), 也能满足某些氧氯化法聚氯乙烯生产的需要, 并能提高电石法聚氯乙烯和合成盐酸纯度。另外, 氯中含氢约在 0.1% (v) 以下, 不仅能保证液氯生产的安全, 而且能提高液化效率。

6. 氢气纯度高

离子膜法电解氢气纯度可高达 99.9% (v) (见表 1-5), 对合成盐酸和 PVC 生产提高氯化氢纯度极为有利, 对压缩氢及多晶硅的生产也有莫大的益处。

7. 无污染

表 1-4 三种方法生产 NaOH 的直接生产成本 (含氯、氢)

项目 \ 方法	单 价	离子膜法		汞 法		隔膜法	
		定额, t/t	金额, 日元	定额, t/t	金额, 日元	定额, t/t	金额, 日元
原盐	7000 日元/t	1.46	10220	1.49	10430	1.49	10430
直流电	13.9 日元/kWh	2278	31664	3200	44480	2600	36140
交流电	13.9 日元/kWh	30	417	60	834	170	2363
蒸汽	1529 日元/t	0.42	642			2.7	4128
精制			2000		800		200
损耗			600		700		400
膜			2260				100
阴极			1900		1900		1900
合 计			49703		59144		55661

离子膜法电解可以避免水银和石棉对环境的污染。离子膜具有较稳定的化学性能，几乎无污染和毒害。

8. 生产成本低

由表 1-4 可以看出，日本离子膜法生产 NaOH 直接生产成本(含氯、氢)为隔膜法的 89%，为汞法的 84%。国内离子膜法生产 NaOH 成本目前略低于(见表 1-5)或与隔膜法持平，个别厂高于隔膜法。其原因是目前离子膜制碱技术和部分设备及膜是引进的，综合投资较高，折旧、大修及膜对离子膜法 NaOH 成本影响较大，不然，离子膜法比隔膜法制碱成本低得多。

表 1-5 国内某厂隔膜和离子膜固碱成本对比

方法 项目	隔膜法		离子膜法		方法 项目	隔膜法		离子膜法	
	单耗	单位成本, 元	单耗	单位成本, 元		单耗	单位成本, 元	单耗	单位成本, 元
原盐, t	1.545	227.08	1.523	224.58	交流电, kWh	2662.6	372.76	2574.93	360.5
氯化钡, kg	8.923	6.27	8.325	6.20	动力电, kWh	141.20	17.93	99.10	12.55
碳酸钠, kg	8.047	8.52	7.959	8.42	蒸汽, t	6.058	209.24	1.028	37.22
盐酸, kg	22.285	3.05	22.04	3.02	高纯盐酸, kg			146.834	27.62
麸皮, kg	2.555	1.54	2.527	1.523	无离子水, t			3.861	11.29
聚丙烯酸钠, kg	2.202	0.26	2.18	0.257	α -纤维素, kg			0.320	10.18
原油, kg	169.022	68.99	178.393	70.23	工资		7.23		7.54
包装物, 个	5.038	178.24	5.033	178.24	车间经费		176.70		282.36
钙粉, g	0.203	4.40			分离前车间成本		1277.92		1242.62
H ₂		0.21		3.03	Cl ₂		-212.67		-212.67
包装物差异		-8.69		-8.69	H ₂		-23.63		-40.14
油差异		1.69		5.75	分离后车间成本		1041.62		989.81
定额辅材		0.33		-0.02	企管费		127.19		127.19
河水, t	0.032	0.01	0.006	0.0019	工厂成本		1168.81		1117.00
井水, t	8.864	2.16	2.312	0.69					

注：表中数据为 1988~1990 年三年的平均值。

三种电解方法综合比较见表 1-6。

表 1-6 三种电解方法综合比较

项 目	隔膜法	水银法	离子膜法	项 目	隔膜法	水银法	离子膜法
投资, %	100	85~100	85~75	50%(wt)碱中含汞, mg/L	无	0.045	无
能耗, %	100	95~85	80~75	Cl ₂ 纯度, %(v)	95~96	98.5~99	98.5~99
运转费用, %	100	105~100	95~85	氯中含氧, %(v)	1.5~2.0	0.3	0.8~1.5
NaOH 浓度, %(wt)	10~12	50	32~35	氯中含氢, %(v)	0.4~0.5	0.3	0.1
50%(wt)碱中含盐, mg/L	15000	45	45	氢气纯度, %(v)	98.5	99.9	99.9

由于能源、原料供应和市场需求不同，三种方法在不同地区和国家采用的情况不尽相同。在 NaOH 生产总能力中，美国的隔膜法约占 75%，西欧的汞法占 65%，而日本的离子膜法则高达 88%，国内仍以隔膜法为主。

隔膜法电解槽制得的电解液只含 NaOH 10%~12% (wt)，因此需要蒸发装置蒸浓，消耗大量蒸汽；蒸发后可获得含 NaOH 30%、42%、50% (wt) 的液碱，但相应仍含有约 5%、2%、1% (wt) 的 NaCl。隔膜法的总能耗较高，且石棉隔膜寿命短又是致癌物质。

汞法可从电解槽直接制得 NaOH 浓度为 50% (wt) 的液碱，不需要蒸发，而产品质量好，含盐低，约 45mg/L。但水银被公认为是有害物质，日本发生的“水俣病”，是汞中毒的一种典型病例。

离子膜法从电解槽流出的 NaOH 浓度已能达到 30%~35% (wt), 可以直接作为成品碱出售使用, 如果需要浓缩到 50% (wt), 蒸汽消耗为 0.6~0.8 t/tNaOH, 只有隔膜法的 25%~30%。而且碱液中含 NaCl 少, 蒸发装置的投资少。离子膜具有较稳定的化学性能, 几乎无污染和毒害。

离子膜法电解制碱虽具有上述诸多优点, 但也存在如下缺点。

(1) 离子膜法制碱对盐水质量的要求远远高于隔膜法和水银法, 因此要增加盐水二次精制, 即增加了设备投资费用。

(2) 离子膜本身的费用也非常昂贵, 容易损坏, 目前国内尚不能制造, 需精心维护, 精心操作。

第三节 离子膜电解制碱的现状

由 60 年代初开发出全氟离子膜, 到 1975 年旭化成公司首先使离子膜在电解制碱实现工业化生产。此后的 20 年间, 日本的旭硝子、旭化成、德山曹达、氯工程公司, 美国的西方技术系统、奥林公司, 英国 ICI 公司, 德国的赫斯特-伍德公司和意大利迪诺拉公司等 15 个公司拥有这项技术。同时美国杜邦公司、日本旭化成、旭硝子及德山曹达公司可供应 NaOH 生产用的商品离子膜。国外主要公司离子膜电解槽的技术特性和离子膜品种特点, 将在后面有关章节详细论述。

由于离子膜法具有节能、产品浓度和纯度高, 又无公害, 加之投资、运转费用较低, 因此, 无论是国外还是国内, 在新建、改造和扩建烧碱生产装置时, 将首先考虑采用这一技术。表 1-7 和表 1-8 为世界离子膜法制碱生产能力变化情况。1987 年世界的 10% 烧碱是用离子膜法生产的, 1990 年此比例上升到 18%, 1993 年此比例已上升到 23.6%, 预计到 2000 年, 此比例将上升到 30%~37%。

表 1-7 离子膜电解制碱世界生产能力变化情况

项目 \ 年份	1975	1985	1987	1989	1990	1993	2000 (预计)
总烧碱能力, 万 t/a	3362	4692	4600	4500	4670	5080	6000
离子膜烧碱能力, 万 t/a	4	350	460	542.2	860	1201.1	2200
离子膜烧碱能力占总烧碱能力比例, %	0.1	7.5	10	12	18	23.6	36.6

国内自首套引进日本旭化成公司离子膜电解生产烧碱技术装置 (1 万 t/a) 于 1986 年在盐锅峡化工厂投入运转以来近十年间, 已相继引进了日本旭硝子、德山曹达、氯工程公司、美国西方技术系统、英国 ICI、意大利迪诺拉公司等技术装置。北京化工机械厂引进的单、复极离子膜电解槽制造技术已为国内提供约 30 多万 t/a 烧碱生产能力装置, 东北机器制造厂也开发了复极式离子膜电解槽技术, 并为大庆氯碱厂提供了 1 万 t/a 烧碱工业化电解槽。由北京化工机械厂制造完全国产

表 1-8 世界各地区离子膜法烧碱生产能力 (万 t/a)

年份	1989	1993	2000 (预计)
国家和地区			
日 本	227.8	230.0	250.0
欧 洲	81.6	340.1	700.0
北美洲	83.8	173.9	400.0
亚洲、澳大利亚	99.4	175.4	250.0
印 度	10.0	40.0	100.0
中东/非洲	37.0	135.7	200.0
拉丁美洲	2.6	106.0	300.0
合 计	542.2	1201.1	2200.0
世界烧碱总生产能力	4500.0	5080.0	6000.0

化电解槽的 1 万 t/a 离子膜法烧碱装置于 1993 年 7 月在沧州化工厂一次成功投入运转, 这无疑将会有力地推动 20 世纪 90 年代乃至 21 世纪国内氯碱工业生产发展与技术进步。通过近十年的建设, 截止到 1995 年底, 国内离子膜法生产烧碱厂家已达到 27 个, 总生产能力 70.4 万 t/a。预计到 2000 年, 离子膜法生产烧碱厂家将达到 57 个, 总能力为 203.9 万 t/a。1995 年和 2000 年, 国内离子膜法烧碱生产能力分别为相应年分的国内烧碱总能力 12% 和 33%。离子膜法电解制碱国内生产产量逐年变化情况见表 1-9。

表 1-9 国内离子膜电解制碱产量变化情况

产 量	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1993	1994	1995	2000 ^①
总烧碱产量, 万 t	251	273	297	320	335	350	389	429	496	540
离子膜法烧碱产量, 万 t	3	8	10	10	27	34	40.2	52	56.2	180
离子膜法烧碱占总烧碱比例, %	1.2	3.0	3.4	3.1	8.0	9.7	10.3	12.1	11.3	33.3

①2000 年的产量为预计数。

降低能耗仍是今后氯碱工业开发、制造和应用研究的永恒课题。离子膜法在提高碱液浓度、增大电流密度、延长膜的寿命方面, 国内外都在积极进行新的探索。现在氯碱电解用离子膜技术方面主要研究如下课题。

(1) 低电耗膜。在高电流密度和高浓度烧碱生产条件下, 如何稳定和降低电耗, 这是近期离子膜开发的主要目标。

(2) 改善离子膜对各项杂质的敏感性。目前膜对盐水和电解操作条件要求比较高, 对各项杂质比较敏感, 因此如何延长膜的使用寿命, 开发对杂质具有耐久力的膜。

(3) 高浓度烧碱用膜。现今离子膜法制碱生成的 NaOH 浓度一般在 30%~35%。各公司正在开发能生产 NaOH 45% 以上的膜。这方面虽已取得相当进展, 但电耗偏高, 对在电价高的地区还难以应用。

(4) 高电流密度用膜。现今离子膜电解的电流密度一般在 3~4 kA/m², 如何提高到 5~6 kA/m², 电耗增加不多或不增加, 保持电流效率 95% 情况下, 可使烧碱成本大为降低, 总能耗也进一步得到节省。意大利迪诺拉公司和日本氯工程公司在这方面做了大量工作。

为了进一步降低能耗, 国外许多公司开展了新技术研究, 如意大利迪诺拉公司开发了只生产烧碱不生产氯气的 TM 法电解新工艺, 这种电解槽槽电压仅为 2.45V; 加拿大道化学公司利用固体聚合物电解质, 以氯碱厂副产氢气和空气为原料进行燃料电池发电, 每个电池可产生 0.7V 电压和 300A 直流电; 美国物理科学公司使用 50cm 的燃料电池作为液碱浓缩器, 将 30% 液碱浓缩到 50%, 并且可将产生的直流电用于离子膜电解槽运转的辅助电能; 德国赫斯特公司开发的氧阴极电解槽生产 33% NaOH 时直流电耗仅为 1550 kWh/t NaOH; 美国 Eltech 公司的空气阴极电解槽生产 32% NaOH 时, 直流电耗为 1690 kWh/t NaOH; 由意大利迪诺拉公司开发的 SPE (固体聚合物电解质) 电解槽直流电耗为 1950~2150 kWh/t NaOH; 日本旭硝子公司开发了一种加入贮氢合金的雷氏镍阴极活性涂层, 它可以消除因停电、短路造成的氢过电位上升而使活性涂层被氢化的缺点。这种活性阴极比软钢阴极氢电位低 300mV, 正常运转 2 年以上氢过电位仍保持在 90mV。此外, 国外还开展利用双极膜电解硫酸钠水溶液生产硫酸和烧碱, 这种方法的理论分解电压比普通方法低 1.4V。这一切仅仅是在开发阶段, 还有待工业化实践和商业化应用。

参 考 文 献

- 1 方度等编著. 氯碱工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 2 方度、杨维驿编著. 全氟离子交换膜—制法、性能和应用. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 3 刘启照. 氯碱工业. 1994 (8): 4~12
- 4 程殿彬. 氯碱工业. 1996 (2): 14~18

第二章 盐水二次精制

电解槽使用的离子膜,要求入槽盐水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量低于 $20\mu\text{g/L}$ (有的要求 $30\mu\text{g/L}$),普通的化学精制法只能使盐水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量降到 10mg/L 左右。要使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量降到 $20\sim 30\mu\text{g/L}$ 的水平,必须先把盐水中的悬浮物 (SS) 降到 1mg/L 以下,然后用螯合树脂处理。

盐水的二次精制包括悬浮物过滤、用螯合树脂处理 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 阳离子的工艺过程及其他相关内容。

第一节 盐水二次精制的目的和指标

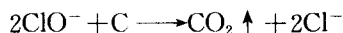
一、二次精制对一次盐水的要求

1. 过滤要点

从沉降器溢流的一次精制盐水,进入贮罐,用泵送去二次精制。

一般过滤器的设计以悬浮物含量为 10mg/L 设计的,在过滤层内外之间的压差小于 0.2MPa 。过滤器能连续工作 48h 。

如果悬浮物含量超过 10mg/L 时,则单台过滤器连续工作时间将小于 48h ,导致过滤器提前切换,单位消耗增加,劳动强度也大。盐水中的游离氯能和碳素烧结管的碳发生下列反应:



破坏了碳素烧结管的结构,使过滤器的工作性能变坏。

2. 精制要点

在二次精制中起主要作用的是螯合树脂。

树脂塔中螯合树脂的填充量是根据树脂的性能而定,在额定能力下,保证在若干小时内,树脂塔出口的盐水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量低于 $20\sim 30\mu\text{g/L}$ 。

因此,一次精制盐水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量要求不超过某一值,一般是 10mg/L (以 Ca^{2+} 计)。

由于螯合树脂工作时需要一定的温度,温度过低会降低螯合的交换反应速度,所以合适的温度,也是很重要的。

游离氯将会破坏螯合树脂的结构,使之失去螯合作用,外观上看螯合树脂颜色变深(褐色)。如果说对过滤器的破坏是一个缓慢的过程,那么对树脂的破坏则是一个快速过程,故而要求盐水中游离氯含量为零。

有机物附着在螯合树脂上面,会影响螯合树脂的吸附效果。如果盐水中经常存在有机物,会使树脂溶胀。

除了上述的因素外,盐水中的其他有害杂质也要限制。

二、一次盐水质量的规格

表 2-1 为不同的工程公司对一次盐水质量的要求。

由表 2-1 看出,国外的各工程公司对一次精制盐水质量的要求大致相同。都是根据过滤器、螯合树脂和膜对盐水的质量要求而制订的。