

Weixian Huaxuepin Shengchan Xukezheng Zhuanye Shenchayuan
Peixun Jiaocai

危险化学品生产许可证专业审查员 培训教材

(无机类-氯碱)

全国工业产品生产许可证办公室 编著



中国质检出版社
中国标准出版社

危险化学品生产许可证
专业审查员
培 训 教 材
(无机类——氯碱)

全国工业产品生产许可证办公室 编著

中国标准出版社

北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

危险化学品生产许可证专业审查员培训教材. 无机类. 氯碱/全国工业产品生产许可证办公室编著. —北京: 中国标准出版社, 2014. 5

ISBN 978-7-5066-7172-9

I. ①危… II. ①国… III. ①氯碱生产-化工产品-危险物品管理-生产许可证-安全审核员-技术培训-教材 IV. ①TQ086.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 135944 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100029)

北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 2.125 字数 58 千字

2014 年 5 月第一版 2014 年 5 月第一次印刷

*

定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68510107

编委会人员名单

主 任 梅建华

主 编 郑卫华 李爱仙 李小波 王 军

副主编 王鲜华 陈瑞英 陈沛云

编 委 (按姓氏笔画排序)

丁士育 任凤丽 汤胜修 杨 青

洪 俊 侯韩芳 贾贺峰 秦树桐

黄金建 傅 红

前 言

工业产品生产许可制度的宗旨是保证产品质量安全、贯彻国家产业政策、促进社会主义市场经济健康、协调发展。这项制度30年来的成功运行，得益于始终把队伍建设作为制度建设的关键和根本。目前，生产许可工作已经建立培养了一支近8 000名审查员组成的，能够有效履行监督管理职责，政治强、业务精、素质高的人才队伍。

社会主义市场经济体制和行政审批制度改革，对生产许可制度深化改革、加快创新提出了新要求。“打铁还需自身硬”，好的制度需要过硬的队伍来实施。为了进一步提高审查员队伍水平，全国工业产品生产许可证办公室不断推进审查员的专业化建设和培养，着力使审查员不仅懂质量、会管理，还能熟悉行业、了解技术，能够更加科学有效地开展审查和管理工作，真正从源头上强化工业产品质量安全保障能力。

为此，全国工业产品生产许可证办公室组织全国工业产品生产许可证审查中心、有关审查部等技术机构，先期开展了危险化学品生产许可证专业审查员培训调研、研讨，并编写了系列培训教材。每本教材围绕每类产品的生产许可实施细则，从产品和工艺简介、产品检验、专业要点、产品抽样、安全基础知识等方面，对专业审查员应知应会的业务能力进行阐述，帮助审查员不断提高专业化水平。

衷心希望广大生产许可证审查员通过本教材的学习，切实提高自身的专业技术水平，为推动提升生产许可的审查和管理工作做出

新的贡献。尽管我们在编写过程中做了很多努力，但由于时间和水平的原因，难免有欠妥之处，请读者不吝指正，使教材能够不断完善，发挥应有的作用。

编委会

2013 年 12 月

目 录

第一章 概述	(1)
一、行业概况	(1)
二、产品概况	(3)
三、国家相关政策介绍	(5)
四、生产许可证管理情况	(6)
第二章 产品、工艺简介	(7)
一、典型产品性能	(7)
二、典型产品主要质量指标	(11)
三、典型生产工艺	(18)
四、主要生产设备	(23)
第三章 产品检验	(30)
一、进货检验	(30)
二、过程检验	(30)
三、出厂检验	(30)
四、型式检验	(34)
五、典型检验设备	(35)
第四章 专业条款核查要点	(39)
一、专业条款分布	(39)
二、专业条款核查要点	(39)
三、核查案例	(51)

第五章 产品抽样	(54)
一、抽样要求	(54)
二、抽样单的填写	(55)
三、抽样注意事项	(56)
第六章 安全基础知识	(58)
参考文献	(59)

第一章 概 述

一、行业概况

氯碱工业属基本无机化工行业，主要产品有氯气和氢氧化钠（俗称烧碱），在国民经济和国防建设中占有重要地位。随着纺织、造纸、冶金、有机、无机化学工业的发展，特别是石油化工的兴起，氯碱工业得以迅速发展。

18 世纪，瑞典人 K. W. 舍勒用二氧化锰和盐酸共热制取了氯气（该方法称为化学法）。将氯气通入石灰乳中，可制得固体产物漂白粉，这对当时纺织工业的漂白工艺是一个重大贡献。随着人造纤维、造纸工业的发展，纺织和造纸成为当时消耗氯的两大用户，致使氯的需求量大增。化学法制氯的生产工艺持续了一百多年。

19 世纪初提出了电解食盐水溶液同时制取氯和氢氧化钠的方法（该方法称为电解法），但是直到 19 世纪末，大功率直流发电机研制成功，才使该法得以工业化。1890 年在德国建成了第一个制氯的工厂，1893 年在美国纽约建成第一个电解食盐水制取氯和氢氧化钠的工厂。第一次世界大战前后，随着化学工业的发展，氯不仅用于漂白、杀菌，还用于生产各种有机、无机化学品以及军事化学品等，20 世纪 40 年代以后，石油化工兴起，使得氯气需求量激增，以电解食盐水溶液为基础的氯碱工业开始形成并迅速发展。但是氯碱生产用电量大，降低能耗始终是电解法的核心问题，因此，提高电流效率，降低槽电压和提高大功率整流器效率，降低碱液蒸发能耗以及防止环境污染等，一直是氯碱工业努力的方向。

我国氯碱工业始于 20 世纪 20 年代末。1949 年前，氯碱产品仅有氢氧化钠、盐酸、漂白粉、液氯等少数品种，其中氢氧化钠平均年产量仅 1.5 万 t。1949 年后，在提高设备生产能力的基础上，

对电解技术和配套设备进行了一系列改进。20 世纪 50 年代初，我国建成第一套水银电解槽，开始生产高纯度氢氧化钠，不久又研制成功立式吸附隔膜电解槽，并在全国推广应用。50 年代后期，新建 10 多家氯碱企业，到 60 年代全国氯碱企业增至 44 家；70 年代初，氯碱工业中的阳极材料进行了重大革新，开始在隔膜槽和水银槽中用金属阳极取代石墨阳极；80 年代初，全国金属阳极电解槽年生产能力达 80 万 t 碱，约占生产总量的 1/3。在此期间，氯碱工业中的整流设备、碱液蒸发，以及氯气加工、三废处理等工艺也都先后进行了改革，1983 年氢氧化钠产量已达 212.3 万吨。

20 世纪 90 年代后，我国氯碱企业为了提高自身的竞争力，纷纷扩大氢氧化钠装置规模，从 1999 年开始，掀起了一轮氢氧化钠扩建高潮，到 2000 年其生产能力已从 1998 年的 686 万吨/年增至 800 万吨/年。随后，氯碱企业向大规模、集约化方向迈进，2002 年~2010 年为第二轮高速增长期，2010 年全国氢氧化钠规模超过 2000 万吨，企业平均规模达 5 万吨以上。目前我国氢氧化钠生产规模已居世界第一。

采用电解法制氢氧化钠的方法有隔膜法、水银法和离子膜法。其中隔膜法制得的碱液浓度较低，而且含有氯化钠，需要进行蒸发浓缩和脱盐等后加工处理。水银法虽可得到高纯度的浓碱，但水银（汞）有毒，因此，离子膜电解法（简称离子膜法）应运而生。1975 年离子膜法首先在日本和美国实现工业化，此法用阳离子膜隔离阴、阳极室，可直接制得氯化钠含量极低的浓碱液，但阴极附近的氢、氧离子，具有很高的迁移速率，在电场作用下，仍不可避免地会有一部分透过离子膜进入阳极室，导致电流效率下降，因此对离子膜的要求比较苛刻。由于离子膜法综合了隔膜法和水银法的优点，产品质量高，能耗低，又无水银、石棉等公害，故被公认为当代氯碱工业的最新成就。

目前我国烧碱行业主要采用隔膜法和离子膜法两种工艺，造成严重环境污染的水银法已停止生产。隔膜法烧碱生产工艺属于产业政策要求于 2015 年底前淘汰的工艺，因此国内隔膜法生产规模和开工率正逐年降低。

二、产品概况

氯碱产品，通常指以电解氯化钠（氯化钾）盐水生产氢氧化钠（氢氧化钾），并伴生氯气、氢气的含氯产品。目前我国氯碱行业拥有氯碱产品 200 余种，主要品种 70 多种，涉及危险化学品生产许可证的氯碱产品主要有氢氧化钠（氢氧化钾）、液氯、盐酸、漂粉精、漂白粉、漂白液、次氯酸钠、三氯化磷、五氯化磷、三氯氧磷、氯化钡等品种。

1. 氢氧化钠

氢氧化钠的用途十分广泛，使用氢氧化钠最多的部门是化学药品的制造；其次是造纸、炼铝、炼钨、人造丝、人造棉和肥皂制造业；另外，在生产染料、塑料、药剂及有机中间体，旧橡胶的再生，制金属钠，水的电解以及无机盐生产中制取硼砂、铬盐、锰酸盐、磷酸盐等，也要使用氢氧化钠。因其具有吸水性，也常用做某些中性或碱性气体（如 O_2 、 H_2 、 NH_3 等）的干燥剂。目前国内电解法生产氢氧化钠的企业有 200 多家，主要分布在江苏省、山东省、河南省。

2. 氢氧化钾

氢氧化钾主要用作钾盐生产的原料，如高锰酸钾、碳酸钾等。在医药工业中，用于生产钾硼氢、安体舒通、沙肝醇、丙酸睾酮素等；在轻工业中用于生产钾肥皂、碱性蓄电池、化妆品（如冷霜、雪花膏和洗发膏）；在染料工业中，用于生产还原染料，如还原蓝 RSN 等；在电化学工业中，用于电镀、雕刻等；在纺织工业中，用于印染、漂白和丝光，并大量作为制造人造纤维、聚酯纤维的主要原料。此外，还用于冶金加热剂和皮革脱脂等方面。目前国内氢氧化钾生产企业有 20 家左右，主要分布在江苏省、山东省。

3. 液氯

液氯，为强氧化剂，一般气化后使用。广泛用于纺织、造纸工业的漂白，自来水的净化、消毒，镁及其他金属的炼制等，还可用于制取农药、洗涤剂、塑料、橡胶、医药等各种含氯化合物。目前国内液氯生产企业有 200 多家，主要分布在江苏省、山东省、河

南省。

4. 盐酸

盐酸是重要的基本化工原料，应用十分广泛，主要用于生产各种氯化物，在湿法冶金中可用于提取各种稀有金属；是有机合成、纺织漂染、石油加工、制革造纸、电镀熔焊、金属酸洗中的常用酸；在有机药物生产中，盐酸是制取普鲁卡因、盐酸硫胺、葡萄糖等药品不可缺少的原料；在食品工业中可用于制味精和化学酱油；同时，在科学研究、化学实验中也是最常用的化学试剂之一。目前国内合成盐酸生产企业有 200 多家，副产盐酸生产企业有 500 多家。

5. 漂粉精

主要用于棉织物、麻织物、纸浆等的漂白。由于具有消毒杀菌作用，被广泛用于饮水、游泳池水净化、养蚕等方面，还可用于制造化学毒气和放射性的消毒剂。目前国内漂粉精生产企业有 20 家左右，产品大多用作出口。

6. 漂白粉

用于饮用水和果蔬的杀菌消毒，还常用于游泳池、浴室、家具等设施及物品的消毒，此外也常用于油脂、淀粉、果皮等食物的漂白，还可用于废水脱臭、脱色处理等。目前国内漂白粉生产企业有 20 多家，主要分布在江苏省、山东省。

7. 漂液

漂液液的用途很广，在工业方面，以漂染厂的用量最大。目前我国漂液液的生产企业不多，约 20 家左右，多数是氯碱企业为处理废氯气而设置，产品大多自用。

8. 次氯酸钠

次氯酸钠溶液主要用于纸浆、纺织品（如布匹、毛巾、汗衫等）、化学纤维和淀粉的漂白；制皂工业可用作油脂的漂白剂；化学工业用于生产水合肼、单氯胺、双氯胺，也用于制造钴、镍的氯化剂；水处理中用作净水剂、杀菌剂、消毒剂；染料工业用于制造硫化宝蓝；有机工业用于制造氯化苦；农业和畜牧业用作蔬菜、水果、饲养场和畜舍等的消毒剂和去臭剂；食品制造设备、器具的杀

菌消毒及饮料水、水果和蔬菜的消毒。目前国内次氯酸钠生产企业有 70 多家，主要分布在江苏省、山东省。

9. 三氯化磷

三氯化磷主要用于制造敌百虫、甲胺磷和乙酰甲胺磷以及稻瘟净等有机磷农药的原料；医药工业用于生产磺胺嘧啶（S. D）、磺胺五甲氧嘧啶（S. M. D）；染料工业用于色酚类的缩合剂。目前国内三氯化磷生产企业约有 50 家，主要分布在江苏省、山东省。

10. 三氯氧磷

三氯氧磷用于制取磷酸二苯-异辛酯、磷酸三乙酯等磷酸酯、塑料增塑剂、有机磷农药、长效磺胺药物等；还可用作染料中间体，有机合成的氯化剂和催化剂，阻燃剂；电子级三氯氧磷用于太阳能行业、集成电路、分离器件、光线预制棒等；液态磷源也可制备磷酸酯。目前国内三氯氧磷生产企业约有 30 多家，主要分布在江苏省、浙江省。

11. 五氯化磷

五氯化磷主要用作氯化剂、脱水剂，制造乙酰纤维素的催化剂。目前国内五氯化磷生产企业有 20 家，主要分布在江苏省、山东省。

三、国家相关政策介绍

1. 根据《氯碱（烧碱、聚氯乙烯）行业准入条件》（国家发展和改革委员会〔2007〕第 74 号公告）的规定，自 2007 年 12 月 1 日起，新建烧碱装置起始规模必须达到 30 万吨/年及以上（老企业搬迁项目除外），同时其产业布局、工艺装备、能源消耗等均应符合准入条件要求。

2. 依据《产业结构调整指导目录（2011 年本）》（国家发展和改革委员会令第 9 号）的规定，自 2011 年 6 月 1 日起施行，淘汰类及限制类如下。

淘汰类：隔膜法烧碱（2015 年）生产装置、0.5 万吨/年以下三氯化磷生产装置、1 万吨/年以下氢氧化钾生产装置。

限制类：新建烧碱生产装置、新建三氯化磷生产装置、单线产

能 5 万吨/年以下氢氧化钾生产装置。

四、生产许可证管理情况

2002 年《危险化学品安全管理条例》(国务院令第 344 号)发布,规定对危险化学品实施生产许可证管理,为此,国家质量监督检验检疫总局批准设立了全国工业产品生产许可证办公室危险化学品产品生产许可证审查部,审查部设在中国石油和化学工业联合会,下设 6 个审查分部,负责配合组织实施危险化学品生产许可工作。

危险化学品氯碱分部设在化学工业氯碱氯产品质量监督检验中心,配合审查部起草氯碱产品生产许可证实施细则,跟踪氯碱产品的国家标准、行业标准以及技术要求的变化,及时提出修订、补充产品实施细则的意见和建议,配合省级质量技术监督局组织进行氯碱产品实施细则的宣贯。

氯碱产品生产许可证实施细则发布的过程和时间如下:

2002 年 8 月,国家质检总局发布实施第一版《氯碱产品生产许可证实施细则》(以下简称《实施细则》),细则中将第一批发证产品划分为 3 个单元 8 个产品。

2002 年 12 月,国家质检总局组织对《实施细则》进行了修订,增加了第二批 3 个单元 6 个产品,改由省局组织审查,国家发证。

2009 年 1 月,国家质检总局发布实施第二版《实施细则》,细则中将发证产品调整划分为 5 个单元 14 个产品,改由审查部组织审查,国家发证。

2011 年,国家质检总局再次组织对《实施细则》进行修订,将发证产品调整划分为 1 个单元 15 个产品品种,并于 2011 年 1 月发布实施。细则规定上述产品全部下放省级发证。目前有 500 多家企业取得氯碱产品生产许可证。

经过近 10 年的生产许可管理,企业在质量管理、生产资源、人力资源、技术文件、过程质量、产品检验等方面均有显著提高,产品质量得到保证。

第二章 产品、工艺简介

一、典型产品性能

1. 氢氧化钠

化学式： NaOH ，常温下是一种白色晶体，具有强腐蚀性。易溶于水，其水溶液呈强碱性，可以用作洗涤液，能使酚酞变红。氢氧化钠是一种极常用的碱，是化学实验室的必备药品之一。氢氧化钠在空气中易吸收水蒸气，必须用橡胶瓶塞对其密封保存。

工业上，氢氧化钠通常称为烧碱，或叫火碱、苛性钠。这是因为较浓的氢氧化钠溶液溅到皮肤上，会腐蚀表皮，造成烧伤。它对蛋白质有溶解作用，有强烈刺激性和腐蚀性（由于其对蛋白质有溶解作用，与酸烧伤相比，碱烧伤更不容易愈合）。粉尘刺激眼和呼吸道，腐蚀鼻中隔；溅到皮肤上，尤其是溅到黏膜，可产生软痂，并能渗入深层组织，灼伤后留有瘢痕；溅入眼内，不仅损伤角膜，而且可使眼睛深部组织损伤，严重者可致失明；误服可造成消化道灼伤、绞痛、黏膜糜烂、呕吐血性胃内容物、血性腹泻，有时发生声哑、吞咽困难、休克、消化道穿孔，后期可发生胃肠道狭窄。由于强碱性，对水体可造成污染，植物和水生生物应予以注意。

2. 氢氧化钾

化学式： KOH ，纯品为白色斜方结晶，工业品为白色或淡灰色的块状或棒状，中等毒，强碱性及腐蚀性，极易吸收空气中水分而潮解，吸收二氧化碳而生成碳酸钾，易溶于水，能溶于乙醇和甘油，微溶于醚，当溶解于水、醇或用酸处理时产生大量热量。0.1mol/L 溶液的 pH 为 13.5，相对密度为 2.044，熔点 380°C （无水）。

3. 液氯

化学式： Cl_2 ，化学名称液态氯，为黄绿色的油状液体，有毒，沸点 -34.6°C ，凝固点为 -101.5°C ，在常压下即气化成气体，吸入人体能产生严重中毒，有剧烈刺激作用和腐蚀性，在日光下与其他易燃气体混合时发生燃烧和爆炸。氯是很活泼的元素，可以与大多数元素（或化合物）发生化学反应。

液氯不会燃烧，但可助燃。一般可燃物大都能在氯气中燃烧，一般易燃气体或蒸汽也都能与氯气形成爆炸性混合物。氯气能与许多化学品如乙炔、松节油、乙醚、氨、燃料气、烃类、氢气、金属粉末等猛烈反应发生爆炸或生成爆炸性物质，它几乎对金属和非金属都有腐蚀作用。

液氯对眼、呼吸系统黏膜有刺激作用。可引起迷走神经兴奋、反射性心跳骤停。急性中毒时轻度者出现黏膜刺激症状：眼红、流泪、咳嗽，肺部无特殊所见；中度者出现支气管炎和支气管肺炎表现，病人胸痛，头痛、恶心、较重干咳、呼吸及脉搏增快，可有轻度紫绀等；重度者出现肺水肿，可发生昏迷和休克。有时发生喉头痉挛和水肿。造成窒息。还可引起反射性呼吸抑制，发生呼吸骤停死亡。长期低浓度接触可致慢性中毒，可引起慢性支气管炎、支气管哮喘和肺水肿；可引起职业性痤疮及牙齿酸蚀症。

空气中浓度超标时，必须佩戴防毒面具，紧急事态抢救或逃生时，建议佩带正压自给式呼吸器。

4. 盐酸

化学式： HCl ，学名氢氯酸，是氯化氢的水溶液，为无色液体。盐酸是一种强酸，浓盐酸具有极强的挥发性，在空气中冒白雾（与水蒸气结合形成小液滴），有刺鼻酸味。粗盐酸或工业盐酸因含杂质氯化铁而带黄色。

盐酸不燃，但具强腐蚀性、强刺激性，可致人体灼伤。接触盐酸蒸气或烟雾，可引起急性中毒，出现眼结膜炎，鼻及口腔黏膜有烧灼感，引发鼻衄、齿龈出血、气管炎等。误服可引起消化道灼伤、溃疡形成，有可能引起胃穿孔、腹膜炎等。眼和皮肤接触可致

灼伤。长期接触，引起慢性鼻炎、慢性支气管炎、牙齿酸蚀症及皮肤损害等。对环境有危害，对水体和土壤可造成污染。

盐酸能与一些活性金属粉末发生反应，放出氢气，遇氰化物能产生剧毒的氰化氢气体，与碱发生中和反应，并放出大量的热。

在盐酸使用过程中，有大量氯化氢气体产生，应将吸风装置安装在容器边，再配合风机、酸雾净化器、风道等设备设施，将盐酸雾排出室外处理，也可在盐酸中加入酸雾抑制剂，以抑制盐酸酸雾的挥发产生。

5. 漂粉精

化学式： $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，又称高效漂白粉，漂粉精为白色粉末或颗粒，具有强烈氯臭、有腐蚀性和较强的氧化性。易溶于冷水，在热水和乙醇中分解。加热会急剧分解而引起爆炸，与酸作用放出氯气，与有机物及油类反应能引起燃烧，遇光也易发生爆炸和分解，产生氧气和氯气。其生产过程应密闭，加强通风，提供安全淋浴和洗眼设备，可能接触其粉尘时，建议佩戴头罩型电动送风过滤式防尘呼吸器。漂粉精露置空气中容易失效，应密封保存在阴暗处。

6. 漂白粉

漂白粉是氢氧化钙、氯化钙和次氯酸钙的混合物，其主要成分是次氯酸钙 $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$ ，有效氯含量为 30% ~ 38%。漂白粉为白色或灰白色粉末或颗粒，有显著的氯臭味，很不稳定，吸湿性强，易受光、热、水和乙醇等作用而分解。

漂白粉溶解于水，其水溶液可以使石蕊试纸变蓝，随后逐渐褪色而变白。遇空气中的二氧化碳可游离出次氯酸，遇稀盐酸则产生大量的氯气。漂白粉粉尘对眼结膜及呼吸道有刺激性，可引起牙齿损害，皮肤接触可引起中至重度皮肤损害，漂白粉水溶液对胃肠道黏膜有刺激腐蚀性作用，其分解产物氯气是腐蚀性很强的有毒气体，刺激呼吸道及皮肤，能引起咳嗽和影响视力。不慎与眼睛接触后，应立即用大量清水冲洗并征求医生意见。应穿戴适当的防护服、手套和护目镜或面具，若发生事故或感不适，立即就医（可能的话，出示其标签）。本品助燃，具刺激性，与可