

化工厂工人、工长培训用书

(試用本)

解制烧碱

天津化工厂 編

内部資料

注意保密

化学工业出版社

化工厂工人長培訓用書

(試用本)

電 解 制 燒 碱

天津化工厂 編

(內部資料 注意保密)

化学工业出版社

化工厂工人長培訓用書

(試用本)

電 解 制 燒 碱

天津化工厂 編

(內部資料 注意保密)

化学工业出版社

本书原为天津化工厂培训工人的教材，由该厂烧碱车间的老工人与工程技术人员共120余人集体编写，内容具体丰富，有理论有实际，而理论方面叙述简单明了，结合实际，在实际操作方面则非常详细具体，文字叙述也通俗易懂，适合于电解制烧碱的工厂培训工人之用。

本书内容包括：电解制烧碱厂的产品性质、用途及规格。原盐水的精制。水平隔膜电解槽的结构，生产方法，检修方法，不正常现象的原因及处理以及安全技术等。天化—24型立式隔膜电解槽的结构制造，运转操作以及检修方法等。水银电解槽的电解原理，生产操作，技术条件，检修方法，不正常现象的原因和处理方法以及安全技术等。同时将铁底电解槽与水泥底电解槽在各方面作了比较。氢气和氢气的处理，不正常现象的原因和处理方法，以及安全技术等。蒸发的基本原理，蒸发器的结构，蒸发的操作，不正常现象的原因和处理方法，以及安全技术等。固碱熬制的操作方法，熬制时的注意事项，以及安全技术等。最后叙述了原料，中间产品和成品的分析方法，标准溶液的配制。有关以上的叙述不仅内容详细具体，而且文字通俗易懂，易为工人所领会，有利于生产操作。

本书除适合于培训电解烧碱厂的工人、工长外，并可供电解烧碱厂的技术员，管理人员参考之用。

化工厂工人工长培训用书

(试用本)

电解制烧碱

天津化工厂编

书号：(内)10358

定价：1.00元

化学工业出版社(北京安定门外和平街)出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 内部发行

1960年11月第1版 1960年11月第1版第1次印刷

图本：850×1168· $\frac{1}{32}$ 字数：161千字

印张：6 $\frac{11}{32}$ 插页：8 印量：1—3,100

目 录

序 言	9
第一章 烧碱車間生产概况	10
第一节 产品的性質及用途	10
一、固体烧碱	10
二、 <u>氢</u>	11
三、 <u>氯</u>	12
第二节 产品的規格	13
一、固体烧碱	13
二、 <u>氯气及氢气</u>	14
第三节 烧碱車間工艺流程概述(附流程图如图 1 所示)	14
一、原液(盐水)	14
二、隔膜电解	15
三、水銀电解	15
四、氢气处理	16
五、氯气干燥	16
六、蒸发	16
七、隔膜固碱	17
八、水銀固碱	17
第二章 盐水	18
第一节 食盐的物理性質及化学性質	18
第二节 食盐及其他原料的选择条件	18
一、食盐	18
二、 <u>純碱</u>	18
三、 <u>碱液</u>	18
四、盐酸	18
五、氯化鋇	18
六、硫化碱	18
第三节 生产流程叙述(附流程图如图 5 所示)	19
一、盐水的飽和与精制	19
二、盐水澄清及泥漿洗滌	21
三、盐水中和	24
四、淡盐水处理	24
五、設备一覽表	26
第三章 电解	26

第一节 食盐电解制取烧碱的基本原理 30

一、常用的基本定律和单位 30

(一) 欧姆定律 (二) 焦耳定律 (三) 电的导体 (四) 法拉第定律

二、电解氯化钠的理论基础 32

(一) 电极反应 (二) 电解过程中的副反应 (三) 分解电压及槽电压 (四) 电流效率

第二节 西门子水平隔膜电解槽 38

一、水平隔膜电解槽主要材料的选择 38

(一) 阳极材料 (二) 阴极材料 (三) 隔膜 (四) 导线 (五) 电解槽衬里及槽盖材料的选择 (六) 封料

二、水平隔膜法制碱的生产 44

(一) 水平隔膜电解槽的构造 (二) 生产流程叙述 (三) 生产控制条件 (四) 正常运转的检查工作 (五) 在正常操作中须注意的几个问题 (六) 水平隔膜电解槽开工步骤

三、水平隔膜电解槽的检修 52

(一) 电解槽检修的原因 (二) 除槽操作 (三) 检修过程中的技术条件 (四) 修槽 (五) 电解槽验收

四、生产中经常发生的事故及处理办法 54

五、安全技术、防火技术与劳动保护 62

六、设备一览表 63

第三节 天化-24型立式隔膜电解槽 64

一、电解槽主要材料的选择 64

(一) 阳极铁底的选择 (二) 导电铜板的选择 (三) 阳极碳板的选择 (四) 阴极铁丝网的选择 (五) 铁板连接碳板所用角铁的选择 (六) 阳极浇注材料的选择 (七) 制备隔膜所用石棉绒的选择

二、电解槽各部的制造 67

(一) 阳极安装 (二) 阴极箱的制造 (三) 隔膜吸附 (四) 电解槽盖的制造 (五) 电解槽的组成

三、电解槽的运转 77

(一) 电解槽开工操作 (二) 电解槽停工操作 (三) 电解槽正常操作 (四) 生产中经常发生的不正常现象及其处理办法

四、电解槽的检修 81

(一) 阴极隔膜换新 (二) 阳极浇注沥青的修补

第四节 水银电解 82

一、水银法电解制造氯气和烧碱的基本原理 82

(一) 电解 (二) 钠汞齐的分解	
二、水银电解槽的构造说明	85
(一) 电解室 (二) 解汞室 (三) 扫除室 (四) 循环室	
三、生产流程概述(附流程图如图22所示)	87
四、各主要工种正常操作及掌握的技术条件	88
(一) 看槽工 (二) 给土工 (三) 水银泵工 (四) 变速机工	
(五) 碱液输送工	
五、正常生产控制条件	92
六、电解槽的开工与停工	92
(一) 通电 (二) 停电 (三) 突然停电或降低电流的处理	
七、电解槽的检修	94
(一) 检修条件 (二) 检修顺序 (三) 检修后的验收条件	
(四) 碳极处理	
八、生产中不正常现象的原因及处理办法	97
九、生产中容易发生的事故及处理办法	99
(一) 电解槽冒白烟 (二) 盐水中断 (三) 碳棒冒烟 (四) 解汞室着火和爆炸 (五) 氢气管着火	
十、安全技术与劳动保护	101
十一、铁底电解槽和水泥底电解槽的比较	101
(一) 结构方面的比较 (二) 主要材料的比较 (三) 生产运转方面的比较	
十二、设备一览表	104
第四章 氯气和氢气的处理	105
第一节 氯气干燥	105
一、主要设备构造	105
二、生产流程叙述(附流程图如图26所示)	106
(一) 正常操作检查工作 (二) 生产控制点	
三、主要工种的划分和操作方法	108
(一) 压力工 (二) 干燥工 (三) 司泵工	
四、停电送电工作	111
(一) 计划停电 (二) 突然停电 (三) 送电 (四) 停电检修	
五、不正常情况发生的原因和处理办法	112
六、安全注意事项	116
七、设备一览表	117
第二节 氢气处理	117
一、主要设备的构造	117
二、生产流程概述(附流程图如图27所示)	118

(一) 正常操作时的检查工作 (二) 生产控制点	
三、生产操作方法	119
(一) 开工前的准备工作 (二) 开工 (三) 停工 (四) 换用备 品压缩机 (五) 干燥塔中加固体烧碱	
四、不正常现象发生的原因和处理办法	122
<u>五、安全注意事项</u>	123
六、设备一览表	124
第五章 蒸发	125
第一节 蒸发的基本原理	125
一、蒸发的概念	125
二、热源的选择	125
三、蒸发效数的确定	126
四、溶液加入蒸发器的方式(多效)	127
(一) 顺流加料 (二) 逆流加料 (三) 每效加料	
五、影响蒸发器生产能力的因素	128
<u>六、通常采用蒸发器的类型</u>	129
(一) 加热室在器内的蒸发器 (二) 外加热式蒸发器 (三) 强制 循环蒸发器 (四) 列文蒸发器	
第二节 电解碱液的蒸发	132
一、电解碱液蒸发过程中条件的选择	132
(一) 电解碱液蒸发过程中的物理变化 (二) 加热蒸汽压力的确定 (三) 真空度的确定	
<u>二、蒸发器的构造</u>	135
三、流程叙述(附流程图如图35所示)	135
四、蒸发操作	136
(一) 开工前的准备工作 (二) 正常操作	
五、蒸发过程中应掌握的要点	139
六、操作的控制条件	140
七、蒸发过程中不正常现象的原因和处理办法	141
八、析出盐的处理	142
<u>九、浓碱的处理</u>	144
十、主要附属设备的管理	144
<u>十一、安全技术与劳动保护</u>	146
十二、设备一览表	147
第六章 固体烧碱	149
第一节 固体烧碱熬制	149
一、生产叙述(附流程图如图36所示)	149

(一) 熬制过程 (二) 停火后的操作 (三) 加硫时应注意的几个问题 (四) 熬制固碱时呈现不同颜色的原因及其处理方法

二、操作控制点	155
第二节 固体烧碱的包装	155
第三节 安全技术与劳动保护	156
第七章 原料、中间产品和成品的分析方法	157
第一节 标准溶液配制方法	157
一、碳酸钠(Na_2CO_3)	157
二、氯化钠(NaCl)	157
三、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	158
四、草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	158
五、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	159
六、碘(I_2)	160
七、高锰酸钾(KMnO_4)	161
八、盐酸(HCl)	162
九、硫酸(H_2SO_4)	163
✓ 十、氢氧化钠(NaOH)	165
十一、硝酸银(AgNO_3)	166
✓ 十二、硫氰酸铵(NH_4CNS)	163
✓ 十三、指示剂的配制法	168
第二节 原料分析	170
一、原盐的分析	170
二、煤的分析	174
三、发烟硫酸的分析	175
四、工业硫酸的分析	176
五、硫酸钡的分析	177
六、炭黑的分析	179
✓ 七、石棉布的分析	181
第三节 半成品分析	182
一、精盐水的分析	182
✓ 二、电解碱液的分析	185
三、淡盐水的分析	186
四、用“爆炸法”分析氯气含量	139
五、钠汞齐的分析	195
六、氯气的分析	196
✓ 七、氢气的分析	199
第四节 成品分析	199

一、液体烧碱的分析	199
二、固体烧碱的分析	201
三、烧碱分析应注意事项	204

附录:

NaOH溶液的冰点(第 I 表)	205
NaOH溶液的沸点(第 II 表)	205
氯在水中的溶解度(第 III 表)	206

序 言

在党的领导下，通过 1958 年大跃进之后，烧碱、氯气随着化学工业的发展，需要量大大增加，全国各地电解食盐厂都先后建立起来，在这新的形式下，我厂职工深深感到自己责任的重大，为了迅速协助新厂培养出更多更好的熟练技术职工，因此厂部组织并发动了烧碱车间 120 余名老工人与工程技术人员结合起来，编写了这份三结合技术学习资料，其内容除包括烧碱车间全部生产过程及生产中有关的技术条件外，并总结了廿年以来，工人实际操作经验。但因时间及水平所限，遗漏或欠妥之处在所难免，希读者指正。

天津化工厂

1960年1月

第一章 燒碱車間生产概况

第一节 产品的性質及用途

一、固体燒碱

燒碱又名苛性鈉，由于燒碱系鈉与氢氧根結合而成，故在化学上称为氢氧化鈉，其化学符号为 (NaOH)。純氢氧化鈉为硬而脆的白色固体，在空气中易吸水而潮解，其湿润固体及浓溶液对动植物皆有强烈的侵蝕作用。

物理性質：

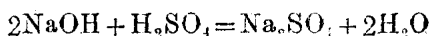
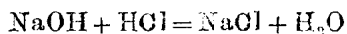
分子 量	40.01
比 重	2.02
沸騰温度	322°C

在水中之溶解度随温度之升高而增大，茲表列如下：

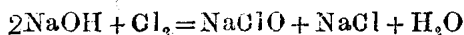
0°C	29.6%
10°C	34.0%
20°C	52.4%
80°C	75.8%

化学性質：

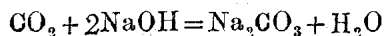
氢氧化鈉与酸作用生成盐和水：



氢氧化鈉和氯作用生成次氯酸盐：



NaOH 在空气中潮解而吸收二氧化碳生成碳酸鈉：



燒碱的用途：

燒碱在国民經济中占有很重要的地位，它广泛的应用在各个工上。如紡織工业中用燒碱处理棉、麻、蚕絲及人造絲，在造纸工

业中用来处理木材、稻、麻等纤维，此外在制造肥皂，在精炼汽油，提炼纯铅等都离不开烧碱。因此随着我国工业的迅速发展和人民物质文化水平的提高，烧碱的需要量日益增长，故制碱工业的发展是非常远大的。

二、氯

氯分气体氯及液体氯两种，其化学符号为 Cl_2 。

物理性质：

原子量为 35.46

0°C ，760 毫米水银柱下重度为 3.214 公斤/米³

0°C ，760 毫米水银柱下对空气之比重为 2.486

大气压力下液氯之凝固温度为 -101.5°C

大气压力下液氯的沸腾温度为 -34.5°C

氯气的比热容为 0.1155 卡/克 $^\circ\text{C}$

固态氯的比热容为 0.2230 卡/克 $^\circ\text{C}$

在水中之溶解度随温度之升高而降低，兹表列如下：

10°C 0.99%

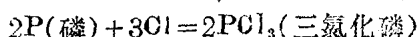
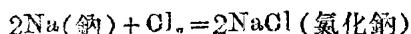
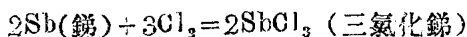
20°C 0.72%

化学性质：

氯气为黄绿色气体，具有强烈之刺激性臭味，易使人中毒。

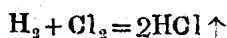
氯之化学性质非常活泼，在不同温度下能与各种金属作用，合成化合物，但干燥之氯气，其化学性质并不活泼，不易和金属起作用。

氯与金属及非金属作用生成各种氯化物：

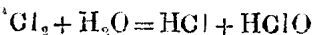


氯极易与氢作用，氢能在氯中燃烧而生成氯化氢。

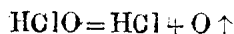
氯与氢之混合物，曝于日光中则剧烈化合而致爆炸（氯和氢之爆炸极限范围，为含氢由 3.5% 至 97%）。



氯与水作用生成盐酸 (HCl) 及次氯酸 (HClO),



次氯酸不稳定, 在日光中迅速分解放出新生氧气, 故氯气溶于水后, 有漂白之作用。



氯气的用途:

由于氯的化学性质很活泼, 故其用途很广, 几乎是利用在一切工农业部门中, 近代由于有机合成工业的发展, 使氯气应用更加广泛。

在化学工业中氯应用于各种含氯化合物的制造, 如盐酸、漂白粉、聚氯乙烯、农药 (DDT、666) 以及塑料等。

在冶金工业中氯被利用于有色金属矿石之氯化以及从矿石中提取黄金。

在纺织工业和造纸工业中用氯来漂白织物和纸浆, 在石油工业中用氯来精炼石油。

在农业中用氯的化合物扑灭害虫和杂草。在铁路运输业中用氯的化合物来扑灭杂草和杀虫 (如杀死蛙虫以防木材之腐蚀等)。

在医药卫生方面, 制造麻醉性和消毒性的药品, 游离氯又可作饮料水和污水的净化与杀菌, 在炸药方面用氯制造氯酸钾等。

三、氢

物质性质:

分子量	2.016
密度在 0° C 760 毫米水银柱时	0.08987 克/升
沸点	-252.7° C
结晶温度	-259.1° C
对空气之比重	0.0695
在水中之溶解度很小, 标准状况下	
溶于水中之氢气体积为	0.0215

化学性质:

氢能自燃，但不助燃，在常温时与氧化合极缓和，若在 800°C 以上或点火时，则爆炸（在爆炸极限范围内）生成水同时产生热量。



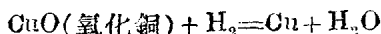
氢和氧的爆炸极限范围，下限为5%氢及95%氧，上限为94.3%氢及5.7%氧气。

氢和空气的爆炸极限范围，下限为5%氢及95%空气，上限为73.5%氢及26.5%空气。

氢在适当条件下，能与多种元素直接化合如：



氢能从化合物中夺取氧，而使化合物还原，因此氢可以作为还原剂。



氢气的用途：

氢除可作为盐酸、合成氨、聚氯乙烯及硬化油等的主要原料外，且可利用于金属的割切、焊接及白炽电灯、蓄电池、人造宝石之制造等，并可作为燃料。

由于现代有机工业及合成氨工业的迅速发展，对氢之需要量则更为扩大。

第二步 产品的规格

一、固体烧碱

1. 水银固碱(共分两种规格)：

NaOH	$>98\%$	$>99\%$
NaCl	$<0.5\%$	$<0.1\%$
Na_2CO_3	$<0.9\%$	$<0.9\%$
R_2O_3	$<0.03\%$	$<0.03\%$

2. 隔膜固碱：

NaOH	>95%
NaCl	<3.0%
Na ₂ CO ₃	<1.5%
R ₂ O ₃	<0.03%

色泽：白色带光头

二、氯气及氢气

1. 氯气 >95% (体积)。
2. 氢气 >98% (体积)。

第三步 烧碱車間工艺流程概述(附流程图如图1所示)

一、原液(盐水)

烧碱車間的生产开始于固体原盐，由盐坭用运盐車送到原液工段，用斗式吊盐机将原盐連續的加入溶盐饱和器中，同时并在原盐內适当的混入固体氯化鋇，以便除去硫酸根，溶盐饱和器下部連續送入，由水銀电解来的經处理后的含270克/升盐的循环盐水与蒸发工段来的含300克/升盐的回收盐水的混合液，不飽和的盐水在溶盐饱和器內通过原盐层而达到饱和。在溶盐饱和器的上部連續加入氢氧化鈉溶液，并在飽和的粗盐水出口处連續加入碳酸鈉 (Na₂CO₃) 溶液，以便使盐水中可溶性的鈣鎂盐类，生成不溶性的氢氧化鎂 [Mg(OH)₂] 与碳酸鈣 (CaCO₃) 而被除去，粗盐水的控制标准氯化鈉为310~315克/升，氢氧化鈉为0.1~0.3克/升，碳酸鈉为0.15~0.3克/升，硫酸根 (SO₄²⁻) 为3克/升以下，飽和盐水經中間槽用空气攪拌后，流入連續沉降器中，为了加速盐水的澄清，在粗盐水进入沉降器前并連續加入苛化麸皮，沉集于沉降器底部的泥沙、硫酸鋇、碳酸鈣、氢氧化鎂等物，由排泥管用泥浆泵送入泥浆貯槽，再由泥浆貯槽用泵連續均匀的将其送入三层洗泥器中，同时并加入为泥浆量4倍的水，以洗滌泥浆中的盐分，洗滌液中含盐6~90克/升，送到蒸发洗滌液儲槽用以溶解回收盐，洗滌后的泥浆含食盐在30克/升以下，經泥浆槽用泵运出弃去。

澄清后的盐水在中和槽内用盐酸中和，使其 pH 值在 7~8 之間。中和后的盐水則流入精盐水貯存池。水銀电解及隔膜电解用的盐水，則由此处供給，精盐水的成分如下：

NaCl	310~317克/升
Ca ⁺⁺ 、Mg ⁺⁺	痕迹
Fe ⁺⁺⁺	痕迹
SO ₄ ⁼	3克/升以下
Ba ⁺⁺	无
pH值	7~8
顏色	透明无色

二、隔膜电解

隔膜电解所用的盐水，先經盐水預热器加热至 65~75°C，再加入水平隔膜电解槽或立式隔膜电解槽中，通以直流电，使食盐分解，阳极生成之氯气送到干燥部分。阴极生成之电解碱液（含 NaOH 为 110~130 克/升，NaCl 为 180~200 克/升）流到地下池后，用泵送到蒸发工段的电解碱液儲罐；其生成之氢气送到氢气处理部分。

三、水銀电解

自原液部分来的盐水，送至水銀电解高位槽后，經預热器（夏天作冷却用）使温度控制在 55~65°C 进入水銀电槽的电解室，进行电解，生产的氯气送到氯气干燥部分。电解后的循环盐水由电槽槽尾部流出，进入淡盐水吹除槽，在处理前先加盐酸再吹以压缩空气以排除淡盐水中的游离氯气，吹除后用碳板还原去掉次氯酸盐（ClO⁻），吹除出来的氯由陶磁鼓风机送入吸收塔中，用石灰乳循环吸收，吸收后的废氯气排于大气中，經吹除后的循环盐水加入由蒸发工段来的碱性回收盐水或电解碱液，使循环盐水成碱性，并加入硫化碱（Na₂S）溶液，使循环盐水中残留的游离氯及氯酸盐完全除去，处理后的循环盐水用泵送至溶盐饱和器，循环使用。

解汞用的清水系普通井水，在高位槽中用蒸汽加热至 95°C 以