

氯碱 L L L

生产自动化

孙仁金 著

化学工业出版社



氯碱生产自动化

孙仁金 著

化学工业出版社

112508

(京)新登字039号

氯碱生产自动化

孙仁金 著

责任编辑:刘 哲

封面设计:天 晔

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

河北三河东升厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$, 印张 $8\frac{3}{4}$ 插页2, 数198千字

1992年11月第1版 1992年11月北京第1次印刷

印 数 1—15 00

ISBN 7-5025-1024-9/TP·31

定 价 6.20 元

前 言

在现代社会发展中，自动化是技术进步和生产发展的必要条件。

作为整个国民经济基础工业之一的氯碱工业以及使用氯碱产品的更多的工业部门，长期以来，困于氯碱产品的强腐蚀和易堵塞等原因，检测和控制技术的使用进展甚微，生产自动化一直处在很低的水平上。

随着材料工业、仪表制造技术和工业控制计算机技术的发展，加之国内外化工自动化工作者做的大量工作，全面提高氯碱工业自动化水平，提高生产率，进一步改善劳动条件已完全可能。

本书总结了国内氯碱工厂检测和控制方面的成功经验，考察了日本、美国和苏联氯碱工业自动化所取得的成绩，加上著者过去多年氯碱自动化的工作经验，力图从理论和实践两方面来回答如何搞好氯碱自动化问题。

全书分为三部分：测量和在线分析、单元操作自动化和计算机控制。

在测量和分析部分，针对氯碱介质的强腐蚀性、易产生结晶和沉淀等特点，从材料和测量系统上进行了分析，讲述了处理方法。所介绍的国内外各类分析仪表以符合氯碱工业特殊要求，并有实用经验为依据，可直接用于生产，以满足初级至高级自动化对检测和在线分析仪表的不同要求。

pH 的检测和控制一直是困扰我国氯碱自动化工作者的一

KAT 84/04

个重要难题，本书第二章和第三章对盐水、含氯液体的 pH 测量和控制作了全面的分析回答。

在单元操作自动化部分，对氯碱工业各生产单元的控制方案、安全连锁系统进行了分析介绍，内容包括隔膜法、离子膜法全流程各工段以及水银电解工段。从我国实际出发，有初级自动化的各种控制方案，也有高水平的各种控制方案。一些和生产控制密切相关的专用的测量和分析方法也在这部分介绍。联系生产实际介绍了各种现代控制方法的理论及应用，如前馈——反馈控制、节能控制、采样控制、防喘振控制、解耦控制和近几年发展起来的少变量输入多变量输出的模型预测控制等。这部分内容是和生产实际密切结合的。

第三部分为氯碱工厂的计算机控制，这是高水平自动化的课题。这部分内容不是教科书式的讲解，而是回答工厂厂长、总工程师或仪表工程师关心和想要学习的问题。除作为基础的实用控制机的结构功能和计算机控制有关的理论概念外，介绍了工厂计算机项目立项研究的方法，经历的过程和每部分需做的工作，询价技术文件的内容和编制方法，硬件组态方法，系统软件和应用软件的编制方法，系统生成、安装调试方法等实际内容，力图给工作以实际的指导或提示。

全面论述氯碱工业自动化在国内尚是初次尝试，加上作者的学识和经验有限，书中缺点和错误在所难免，恳请有关专家和读者们的指正。

本书完稿后，承蒙蒋伯雄和徐永祥同志详细校阅，著者在兹向他们表示衷心的感谢。

著者 1989.2.28.

目 录

前言

第一章 仪表和测量系统	1
第一节 介质和材料	1
第二节 特殊测量系统	7
第三节 测量仪表	20
第二章 成分分析	39
第一节 自动成分分析仪表	39
第二节 pH的测量	53
第三章 盐水精制过程的自动化	86
第一节 过程概述	86
第二节 隔膜法盐水精制的检测和控制	86
第三节 离子膜法盐水精制的控制	93
第四节 pH控制	95
第四章 电解过程的自动化	126
第一节 隔膜电解生产的检测和控制	126
第二节 离子膜法电解生产的检测和控制	132
第三节 水银电解生产的检测和控制	132
第五章 氯氢处理及液氯生产的自动化	138
第一节 氯氢处理过程的检测和控制	138
第二节 液氯生产过程的检测和控制	149
第六章 盐酸和氯化氢生产自动化	154
第一节 合成炉的控制	154
第二节 盐酸生产的检测和控制	163
第七章 蒸发生产的自动化	170

第一节	蒸发过程和节能控制	170
第二节	特殊检测方法和仪表	176
第三节	蒸发过程的控制	184
第八章	氯碱工业中的计算机控制	194
第一节	概述	194
第二节	计算机控制系统	217
第三节	计算机系统的组态和生成	237
参考文献		260

第一章 仪表和测量系统

第一节 介质和材料

氯碱工业是现代化学工业的基本部分之一，它在国民经济中占着十分重要的位置。氯碱工业生产的氯气（液氯）、氢气、盐酸和烧碱在国民经济的各个部门都有很广泛的应用。

氯碱工业由于它的介质特点，生产环境差，常规测量仪表不好用，自动化水平低，严重地影响着生产水平的提高。因此提高整个行业的自动化水平具有很重要的意义。当务之急是要解决仪表及其使用问题。

纵观氯碱工业的介质：粗盐水，精盐水，淡盐水，湿氯气，干氯气，各种浓度的烧碱、盐酸及硫酸、纯碱、钡盐等辅助介质，大多有很强的腐蚀性，有的会结晶或含有沉淀物，或几方面都有。上述介质造成的大气环境对仪表的影响也不容忽视。只有针对这些特点，有针对性地选用仪表和设计测量系统，才能收到良好的效果。

产生腐蚀的原因很多，主要有介质种类、浓度、流动速度和环境条件。控制腐蚀的方法也很多，如正确的选材，材料钝化，加缓蚀剂，阳极保护，表面刷涂料，加金属镀层，加非金属镀层，隔离和控制腐蚀环境等。

下面我们从仪表使用者的角度来讨论仪表在工艺介质中的防腐问题。

正确地选择仪表接触介质的材料是首先应该考虑的问题。

表 1.1 氯碱工业介质中金属材料的腐蚀数据

数据 材料	介质	盐 酸	氯酸、次氯酸等	盐 水	氢氧化钠
高硅铁		✓ (10~30%, 50℃)	高氯酸: ✓ (70%, 80℃)	• (30%, 25℃) ✓ (30%, 100℃)	✓ (20~30%, 25℃)
不锈钢 1Cr18Ni9Ti		×	×	✓ (10~30%, 100℃) ✓ (100%, 25℃)	• (<50%, 25℃) ○ (<50%, 80℃)
不锈钢 (钼=钛)		×	×	✓ (10%, 25℃) • (100%, 25℃) ✓ (20~30%, 100℃)	• (<20%, 100℃) • (30~50, 70, 80%, 50℃) • (100%, 100℃)
哈氏合金 (B, C)		B: • (10~30%, 25℃) • (10%, 50℃) C: ✓ (20%, 25℃)	B: × C: 氯酸 ✓ (10%, 25℃) 次氯酸 • (~, 25℃)	B和C: ✓ (<30%, 100℃)	B和C: • (10%, 25℃) • (20~70%, 100℃) B: • (100%, 25℃)
钛		✓ (10%, 25℃) ○ (20%, 25℃) × (>30%, 25℃)	次氯酸 • 高氯酸 ×	• (<饱和, 100℃)	• (10%, ≤沸点) • (40%, 100℃) ✓ (50~70%, 130℃)
钼		• (<40%, 100℃)	• (<40%, 100℃)	• (<30%, 100℃) • (100%, 100℃)	—

续表

数据 材料	介质	盐 酸	氯酸、次氯酸等	盐 水	氢氧化钠
银和镍	银: ✓ (<30%, 100℃) ✓ (35~ 40%, 80℃) ✓ (<10%, 25℃)	×	银: * (30%, 100℃), 镍: * (≤30%, 50℃)	银: * (<60, 100%, 100℃) 镍: * (<30, 40~60, 70, 100%, 100℃)	
金和铂	金和铂: * (<40%, 100℃)	铂: 氯酸 * (~, 100℃)	金和铂: * (<30%, 100℃) * (<100%, 100℃) 铂: * (100%, 800℃)	金和铂: * (<50%, 100℃) ✓ (100%, 80℃)	

注: 1. 腐蚀速度代号 * <0.05mm/a; ✓ 0.05~0.5mm/a

○ 0.5~1.5mm/a, × >1.5mm/a

2. 括号中数字为工作条件: 浓度 (%) 和温度 (°C)。

在金属材料中, 冶金工业已生产了多种防腐材料可供选用。

图1.1列出了多种金属材料在不同温度、浓度的盐酸中腐蚀速度图集⁽¹⁾, 曲线上的数字为mm/a表示的腐蚀速度。表1.1更广泛的列出了各种金属材料在不同的氯碱工业介质中的腐蚀情况⁽²⁾。选择仪表时, 对于敏感元件的材料, 应选用图或表中腐蚀速度0.1mm/a的材料⁽³⁾工作条件。仅作为结构材料的可选低一级的材料。由图1.1和表1.1可知, 影响腐蚀速度的因素很多, 一般温度越高, 腐蚀速度越快。但成分影响就很复杂, 不一定越浓腐蚀速度越快。如镍对100%浓度熔点下的烧碱有

表 1.2 氯碱工业介质中非金属材料腐蚀数据

数据 材料	介 质	盐 酸	次氯酸、氯酸	盐 水	氢氧化钠
酚醛树脂		√ (25~150℃)	√ (25℃)	√ (25~150℃)	×
环氧树脂		√ (<20%, 66℃) √ (20~37%, 40℃)	次氯酸 ○ (40℃)	√ (90℃)	√ (10~30%, 40℃)
聚乙烯		√ (<38%, 60℃) ○ (>38%, 60℃)	○ (<20%, 60℃)	√ (60℃)	√ (<20%, 60℃) ○ (>20%, 50℃)
聚丙烯		√ (<36%, 100℃) ○ (>36%, 50℃)	√ (20%, 50℃)	√ (100℃)	√ (≤70%, 100℃)
聚氧乙烯		√ (<35%, 60℃) ○ (>35%, 60℃)	√ (20%, 60℃)	√ (60℃)	√ (60℃)
聚三氟乙烯		√ (175℃)	√ (50℃)	√ (175℃)	√ (50%, 175℃)
聚四氟乙烯		√ (240℃)	√ (240℃)	√ (240℃)	√ (240℃)
氯丁橡胶		○ (稀, 80℃) ○ (37%, 25℃)	次氯酸: × 氯酸: √ (10~ 20%, 66℃)	√ (90℃)	√ (90℃)
天然硬橡胶		√ (85℃)	次氯酸: √ (66℃) 氯酸: ×	√ (85℃)	√ (<60%, 85℃)

续表

数据 材料	介质	盐 酸	次氯酸、氯酸	盐 水	氯化钠
丁腈橡胶	✓ (<15%, 90℃)	×	✓ (90℃)	✓ (50%, 25℃) ✓ (20%, 50℃)	
聚异丁烯橡胶	✓ (80℃)	—	✓ (90℃)	✓ (<20%, 90℃)	
氟橡胶	○ (38%, 120℃) ✓ (<30%, 70℃)	✓ (20%, 60℃)	✓ (100℃)	○ (<60%, 25℃)	
石 墨	• (材料耐热 温度)	氯酸: × 次氯酸: ○ (25℃)	• (<饱和, 沸 点)	• (100℃)	
玻 璃	• (100℃)	• (100℃)	• (<30%, 100℃)	○ (10~20%, 25℃)	

注: 腐蚀速度代号同表1.1, 未注成分时成分不限。

很好的抗腐蚀性, 但对300℃ 100%浓度、316℃ 90%浓度、260℃ 80%浓度、200℃ 70%浓度的烧碱, 腐蚀速度超过1.5 mm/a。

在氯碱工业中干燥的氯化氢和氯气腐蚀性很小, 工艺生产中常选用钢作设备和管道材料。其防腐原理是因在钢铁表面形成了一层由氯化物组成的钝化膜, 防止材料进一步被腐蚀。对湿氯化氢选材可按盐酸考虑, 对湿氯气选材可按氯酸、次氯酸考虑。

表 1.3 氯碱工厂常用隔离液

序 号	名 称	牌 号	冰点℃	20℃粘度 厘泊	重 度	化学稳定性	使 用 寿 命
1	乙基硅油					与氯有慢反应	2~3月
2	磺化煤油		-10		0.82	与氯有慢反应	2~3月
3	四氯化碳		-22		1.60	与氯有慢反应	1~2月
4	全氟三丁胺	FC-43	-60	2.74	1.86	几乎与氯不反应	>1年
5	全氟碳油	F-1	-50	5~20	1.98~2.01	几乎与氯不反应	>1年
6	全氟碳油	F-2	-25	<100	2.01~2.04	几乎与氯不反应	>1年
7	氟氯碳油	FL-1	-20	10~30	1.82~1.92	几乎与氯不反应	>1年
8	氟氯碳油	FL-2	-15	5~15		几乎与氯不反应	>1年

随着材料科学的进展,耐氯和盐酸腐蚀的新型金属材料还会不断出现,如前些年仪表材料研究部门曾推出耐氯的3YC-18合金,耐盐酸的3YC-21合金。总之耐氯耐酸材料的开发和应用有待于仪表制造和使用部门的共同努力。

氯碱工业中可使用的防腐非金属材料见表1.2⁽²⁾。这些材料大多用作金属表面的防腐保护材料或壳体内腔等结构材料,所以腐蚀速度0.5~1.5mm/a即可选用。对非金属材料,由于配方不同,防腐性能会有差异,这点使用时应予注意。

磺化煤油、液态石蜡、液体氟化物曾常作为工艺介质和仪表间的隔离液使用,但它使测量系统结构复杂,误差加大,随着仪表和仪表材料技术的进步,在现代化的大型氯碱厂中很少采用。但对中小氯碱厂来说,隔离法仍为解决仪表防腐问题可选择的一种方法。表1.3列出了氯气和盐酸可用的隔离液选择表。

由表1.3可见,各种隔离液中间,各种牌号的氯油最好。但氯油价格昂贵,长期使用后也会被“氯化”,这时可进行再

生处理，重复使用。

第二节 特殊测量系统

针对氯碱工业介质的强腐蚀性、结晶和沉淀物堵塞引压管路等特点，设计使检测元件不接触物料，而又使测量信号产生的附加误差在允许范围内的检测系统，是搞好氯碱工业自动化的重要内容。在这方面吹气（包括吹液）法的使用值得推广。下面讨论吹气法的一些基本问题及其在氯碱工业中的应用^[3]。

一、吹气法测量的基本问题

吹气法使用的最简单例子就是对水池液面的测量(图1.2)。使用恒差继电器N的目的是使转子流量计及小阀两端有一个固定的差压，从而使小阀的每一个开度都有一个固定的流量。这

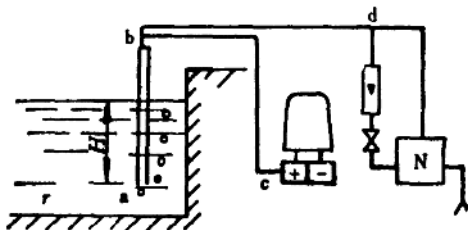


图 1.2 吹气法测水池液面

个流量不随吹气管顶部的背压而变，这样气流在吹气管两端点 a 、 b 间产生的压差一定。由于流量很小，属层流情况，故气流产生的阻力 $\Delta P_{ab} = GR_{ab}$ ，式中 G 为流量， R_{ab} 为 a 、 b 间管路的流阻。不变的压差 ΔP_{ab} 测量值带来的是固定误差，而且是可以测知的：关死小阀使 G 为 0，变送器的输出变化即是 ΔP_{ab} 的数值。从以上讨论可以得出这类测量系统设计安装应遵循的一些规则。吹气管应有较大的直径；取压管应从吹气管顶引

出, 即由a点到c点和由a点到d点的共同管段ab应尽量短, 而bc管段和bd管段的长度理论上不受限制, 吹气量 G 越小越好。这表明实际工作中可将变送器、恒差继电器、转子流量计等安装在室内, 然后用两根管子, 例如 $\phi 6 \times 1$ 管缆, 引至吹气管上端。曾经用此法测量了5个大盐酸贮槽的液面, 其精度高于贴F46膜片的单法兰差压变送器。

吹气气源用恒差继电器和转子流量计等给安装维护带来了一定的工作量, 增加了投资。它们可以用一个气源装置加一个自制的恒节流孔来代替。气源装置往往可以由气动变送器的过滤器减压阀来完成, 引出气流经恒节流孔至吹气管。恒节流孔可以在一小金属圆片中心钻一 $\phi 1.0$ 的小孔, 然后穿入直径 $\phi 1.0$ 侧面锉去一些的金属丝组成, 如图1.3所示。加上橡胶垫圈,

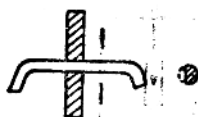


图 1.3 自制节流孔

在管接头处装入气路。气阻的大小, 对吹气量影响很大, 需现场观察调整。

这里产生一个问题, 供气压力多少为好? 我们试作如下分析。

如图1.4所示, 设节流孔前压力为 P_1 , 比容为 v_1 , 节流孔后压力为 P_2 , 比容为 v_2 , 孔出口处压力和比容为 P 和 v , 流速为 w , 孔面积为 f , 管内质量流量为 G 。由于过程进行得很快, 气体和管壁热交换很小, 所以可认为是绝热膨胀过程, 即 $Pv^k = \text{常数}$, 再根据柏努利方程可解得:

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \cdot P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

(1.1)

$$G = \frac{f \cdot \gamma v}{v} = f \sqrt{\gamma \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \frac{P_1}{v_1} \left[\left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \quad (1.2)$$

如果 P_1 、 v_1 一定, P_2 变化则流量 G 也变化。开始时 $P_2 = P_1 = P$, 由式 (1.2) $G=0$; 当 P_2 逐渐减小时, G 逐渐增加, 在 G 达到最大值前 $P_2 = P$ 始终成立。以后进一步减小 P_2 , 流量 G 不再增加, 这时 $P_2 \neq P$, 这个临界的 P 记为 P_c , 可由 $dG/dP=0$ 求得。对式 (1.2) 两边微分, 并设为 0:

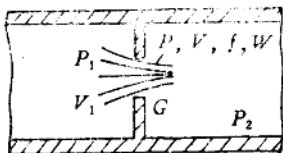


图 1.4 节流孔分析

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dP} &= \frac{2}{k} \left(\frac{P_c}{P_1} \right)^{\frac{2}{k}-1} \cdot \frac{1}{P_1} - \frac{k+1}{k} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k+1}{k}-1} \cdot \frac{1}{P_1} \\ &= 0 \\ \text{即} \left(\frac{P_c}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} &= \frac{2}{k+1} \end{aligned} \quad (1.3)$$

解得

$$P_c = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot P_1 \quad (1.4)$$

由此可得最大流量

$$G_{\max} = f \cdot \sqrt{\gamma \cdot \frac{k}{k+1} \cdot \frac{P_1}{v_1} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}}} \quad (1.5)$$

如将式 (1.2) 画成曲线图, 形状如图 1.5。由图可见, 当 $P_2 \leq P_c$ 时, $P > P_c$, $G = G_{\max}$, 即节流孔出口压力 P 和出口流量 G 与 P_2 的大小无关, P_c 只与气体的绝热指数 k 及气源压力 P_1 有关。这说明为了使吹气流量不随被测参数而变, P 必须

选得足够高,使 P_2 在临界压力之下。对空气 $k=1.40$,由式(1.4)得 $P_c/P_1=0.528$,或 $P_1/P_c=1.89$ 。这说明节流孔前的压力 P_1 应是节流孔后最大可能压力(均是绝压)的1.89倍以上。对氮气 $k=1.402$,也为上述数值。直观地看,容易认为 P_1 只需稍高于最大可能的 P_2 即可,理由是节流孔上的压差越小, G 也越小。实验表明,这样做是可以的,只会产生一个随被测参数而变的附加误差。如前面提到的盐酸贮槽,用水试验,气源压力 P_1 为50kPa(表压),用单管压力计代替差压变送器,液面由0升至3200mm,对内径为22mm长4m的聚氯乙烯管引起变化的附加误差约为20mm,即相对误差为0.6%。

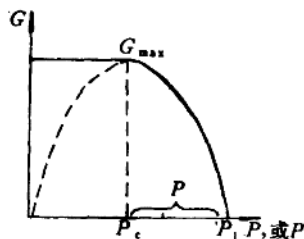


图 1.5 节流孔压力流量的关系

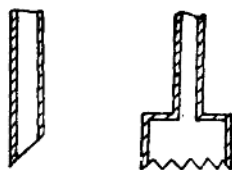


图 1.6 吹气管管口

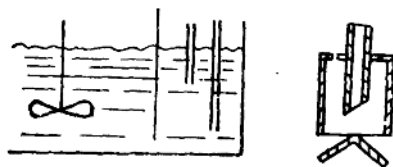


图 1.7 动压影响的消除

吹气管是直接和介质接触的,要考虑介质带来的影响。气流应细而均匀,管口最好做成图1.6的形状。

对于有搅拌的容器液面,要注意克服动压的影响。图1.7