

氨基酸生产工艺

方贤达 编著

4

化学工业出版社

氯酸盐生产工艺

方贤达 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书以氯酸钠为重点,全面讲述了氯酸盐、高氯酸盐、亚氯酸盐等氯酸盐类化合物的性质、用途、生产原理和生产工艺。

氯酸盐生产工艺

方贤达·编著

责任编辑:叶铁林

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

顺义县燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 787×1092 $1/32$ 印张 9 $1/8$ 插页 1 字数 206 千字

1988 年 12 月第 1 版 1988 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数 1—3,000

ISBN 7-5025-0301-3/TQ·235

定 价 2.90 元

前 言

氯酸盐、次氯酸盐、亚氯酸盐、高氯酸盐都是氯的含氧化合物，这些产品在许多工业生产部门有特殊的地位和应用价值。其生产多采用电化学的方法合成。其电解槽的结构与氯碱生产中的电解槽不同，在电解槽阴阳极之间没有设置隔膜，因此，它们的生产工艺也完全不同。目前，国内外有关氯碱生产工艺的著作很多，但是，系统、全面介绍有关氯酸盐生产工艺的专著在国内还未见出版。

本书在内容编排方面，以氯酸盐中产量最大，应用最广，最有代表性的氯酸钠为重点。其他氯酸盐（如氯酸钾、氯酸钙、氯酸镁等），由于生产工艺与之相近或相关，而作简要叙述。此外，也介绍了次氯酸盐、亚氯酸盐、高氯酸盐的一些代表产品。因此本书定名为《氯酸盐生产工艺》。

70年代以后，国内外在氯酸盐生产技术方面有突飞猛进的发展。例如钛基金属阳极的应用，盐析冷却法生产氯酸钠，新型结构电解槽的出现等。为此在编写过程中参阅了大量国内外文献。

完稿后，由原福州第二化工厂孙赤高总工程师审阅，并经福州大学化工系曹大为教授审定。还得到原福州第一化工厂陈增柏厂长，大连氯酸钾厂谭秉彝副厂长，天津化工研究院赵世忠工程师等专家和同行的支持和指教，在此谨向他们致以谢意！

方贤达 1987年5月

目 录

第一章 总论	(1)
第二章 氯酸钠	(3)
一、氯酸钠的性质和用途.....	(3)
二、盐水精制.....	(4)
三、电解过程的电化学基础.....	(10)
四、电解生成氯酸钠的理论.....	(22)
五、影响氯酸钠电解过程的因素.....	(26)
六、阳极材料.....	(40)
七、阴极材料.....	(73)
八、电解槽.....	(81)
九、电解操作流程.....	(89)
十、氯酸钠的结晶析出.....	(91)
十一、氯酸钠的干燥与防结块.....	(99)
十二、氯酸钠生产中排出物的处理.....	(101)
十三、安全技术.....	(112)
十四、氯酸钠生产的防腐蚀.....	(115)
十五、氯酸钠生产分析.....	(117)
十六、整流.....	(129)
第三章 氯酸钙	(131)
一、氯酸钙的性质及用途.....	(131)
二、氯酸钙的制造.....	(132)
第四章 氯酸钾	(136)
一、氯酸钾的性质及用途.....	(136)
二、复分解法生产氯酸钾.....	(137)

三、氯化钾电解制氯酸钾.....	(141)
四、氯酸钾成品.....	(147)
第五章 氯酸镁	(149)
一、氯酸镁的性质及用途.....	(149)
二、氯酸镁的生产.....	(150)
第六章 氯酸钡	(153)
一、氯酸钡的性质及用途.....	(153)
二、氯酸钡的制造.....	(154)
第七章 其他氯酸盐	(156)
一、氯酸银.....	(156)
二、氯酸锶.....	(157)
三、氯酸铵.....	(157)
四、氯酸镧.....	(158)
五、氯酸氟.....	(158)
六、氯酸.....	(158)
第八章 次氯酸钠	(160)
一、次氯酸钠的性质及用途.....	(160)
二、次氯酸钠的生产.....	(162)
三、次氯酸钠中有效氯的测定.....	(175)
第九章 次氯酸钙	(178)
一、次氯酸钙的性质及用途.....	(178)
二、次氯酸钙的生产.....	(179)
三、一些次氯酸钙商品.....	(181)
第十章 次氯酸锂	(183)
一、次氯酸锂的性质及用途.....	(183)
二、次氯酸锂的制造.....	(183)
第十一章 其他次氯酸盐	(186)
一、次氯酸镁.....	(186)
二、次氯酸.....	(187)

三、氧化氯.....	(188)
第十二章 二氧化氯	(190)
一、二氧化氯的性质及用途.....	(190)
二、二氧化氯的制造.....	(193)
第十三章 亚氯酸钠	(207)
一、亚氯酸钠的性质及用途.....	(207)
二、亚氯酸钠的生产.....	(209)
第十四章 高氯酸钠	(222)
一、高氯酸钠的性质及用途.....	(222)
二、高氯酸钠的生产.....	(224)
第十五章 高氯酸钾	(230)
一、高氯酸钾的性质及用途.....	(230)
二、高氯酸钾的制造.....	(231)
第十六章 高氯酸铵	(233)
一、高氯酸铵的性质和用途.....	(233)
二、高氯酸铵的制造.....	(234)
第十七章 其他金属高氯酸盐	(236)
一、高氯酸锂.....	(236)
二、高氯酸镁.....	(238)
三、高氯酸镍.....	(238)
四、高氯酸铝.....	(239)
五、高氯酸镉.....	(240)
六、高氯酸钙.....	(240)
七、高氯酸铬.....	(240)
八、高氯酸铜.....	(241)
九、高氯酸铁.....	(241)
十、高氯酸钡.....	(242)
十一、高氯酸铅.....	(242)
十二、高氯酸汞.....	(243)

十三、高氯酸银.....	(243)
十四、高氯酸铋.....	(244)
十五、高氯酸铈.....	(245)
十六、高氯酸镱.....	(245)
十七、高氯酸镱.....	(245)
第十八章 非金属氯酸化合物	(247)
第十九章 高氯酸	(249)
第二十章 氯酸盐工业的发展前景	(253)
附录	(255)
附表1氯化钠在水中的溶解度	(255)
附表2氯酸钠在水中的溶解度	(256)
附表3 NaClO_3 — NaCl — H_2O 互溶度表	(257)
附表4氯酸钠溶液稀释热	(157)
附表5氯酸钠溶液的折射率	(258)
附表6氯酸钠的密度	(258)
附表7氯酸钠的粘度	(258)
附表8氯酸钠溶液比热	(258)
附表9氯酸钠在25°C时的溶解热	(259)
附表10氯酸钠在25°C时溶液导电率	(259)
附表11氯酸钠的介电常数.....	(259)
附表12氯酸钠溶液的活度系数(25°C)	(259)
附表13氯酸钠溶液的渗透系数.....	(260)
附表14氯化钾在水中的溶解度.....	(260)
附表15氯酸钾在水中的溶解度.....	(261)
附表16氯酸钾水溶液生成热.....	(261)
附表17氯酸钾渗透系数和活度系数.....	(262)
附表18氯酸钾密度.....	(262)
附表19氯酸钾在有机溶剂中的溶解度.....	(262)
附表20 KClO_3 — KCl 系统共析点温度.....	(262)

附表21 20°C时 KClO_3 在 KCl 水溶液中的溶解度	(263)
附表22 KClO_3 — NaCl 系统共析点温度	(263)
附表23 NaClO_3 — KClO_3 系统共析点温度	(264)
附表24 NaCl — KCl 系统共析点温度	(264)
附表25 我国氯酸钾主要厂家经济技术指标	(264)
附表26 二氧化氯在水中的溶解度	(265)
附表27 20°C时 ClO_2 — H_2SO_4 体系密度	(266)
附表28 20°C时 ClO_2 —醋酸体系密度	(266)
附表29 20°C时 ClO_2 在甲醇中的溶解度	(267)
附表30 二氧化氯蒸气压	(267)
附表31 20°C时 ClO_2 在 CCl_4 中的溶解度	(267)
附表32 20°C时 ClO_2 — CCl_4 体系密度	(267)
附表33 ClO_2 水溶液亨利常数	(268)
附表34 亚氯酸钠水溶液比重	(268)
附表35 NaClO — H_2O 二元体系组分和水合度	(268)
附表36 NaClO_2 在酸性溶液中的分解速度	(269)
附表37 亚氯酸钠的导电率 (30°C时)	(269)
附表38 漂粉精的溶解度	(270)
附表39 漂白粉溶液比重与有效氯含量	(270)
附表40 次氯酸钠浓度与比重对照	(271)
附表41 NaClO_2 —乙醇—水系统溶解度	(271)
附表42 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —乙醇—水系统在20°C时的 溶解度	(272)
附表43 KClO_4 — LiCl — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ 系统在25°C时的 溶解度	(272)
附表44 NaBr — LiClO_4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 系统在25°C时的 溶解度	(273)
附表45 NaI — LiClO_4 —乙醇系统在25°C时的溶解度	(273)
附表46 KClO_4 的低温热容 (焦耳/摩尔·开)	(274)

附表47高氯酸钠水溶液粘度.....	(274)
附表48高氯酸钾在水中的溶解度.....	(274)
附表49 NaClO_4 — NaCl 共溶度.....	(275)
附表50 KClO_4 — NaCl 的共溶度	(276)
附表51 NaClO_4 — NH_4ClO_4 在水中的互溶度.....	(277)
附表52 NH_4ClO_4 — NaCl 在水中互溶度	(277)
附表53 LiClO_4 — NaCl 共溶度表.....	(278)
附表54一些高氯酸盐在有机溶剂中的溶解度.....	(279)
参考文献	(279)

第一章 总 论

1787年法国化学家克劳德·路 易斯·贝尔多来 (Claude Louis Berthollet 1748~1822) 首先用氯与氢氧化钾反应制得氯酸钾。1788年他用氯酸钾代替硝酸钾与碳粉、硫磺混合,制成氯酸盐火药,开创了氯酸盐的生产和应用。当时这种制取氯酸盐的方法成本太高,不利于大量工业化生产。由于氯酸盐在火药上应用的重要性,因此许多人着手研究新的、能降低成本和大规模生产的方法。1808年Berzelius研究电解法制取氯酸盐。1847年Kolbe电解制氯酸钠取得成功,1851年获得英国专利权。1866年法国成功地用铂作阳极电解生产氯酸盐。瑞典在1894年用石墨为阳极。1898年出现磁铁阳极,1915年德国用于工业化生产。1897年法国赛得城建起了第一家电解制氯酸盐工厂,生产氯酸钾、二硝基甲苯和蓖麻油组成的炸药“赛得基特”。此后,欧洲各国为战事需要,纷纷发展氯酸盐生产工业。

氯酸盐火药猛度较好,但对机械作用的敏感性极高,只要一定程度的碰击,甚至摩擦就会起爆,使用不安全,事故不断。1788年贝尔多来建成氯酸钾工厂,开工那天就发生大爆炸。后来,许多新的性能优良的火药的发明,淘汰了氯酸盐火药,生产的氯酸钾只满足于,火柴、焰火生产应用。

现代由于纺织、造纸、火箭技术、农药生产的发展,氯酸盐的需求量大大增加。产品品种从以氯酸钾为主,转变为以氯酸钠为主,产量最大。主要应用于漂白剂,农药和火箭燃料,

产品质量不断提高。生产方法以电解法为主，化学法生产氯酸盐成本高，只有在有剩余氯气的工厂用以综合利用平衡氯气而生产。

本世纪初世界各国氯酸盐总产量只有17500吨，1940年增加到15万吨，1967年达50万吨，目前估计世界产量超过60万吨以上。表1-1为世界各国氯酸钠产量的统计。我国在本世纪30年代初只有小规模作坊生产氯酸钾，1942年9月，曹大为教授曾在广西省设计建成电解法生产氯酸钾的化工厂，规模约年产600吨，采用圆形石墨阳极电解槽。50年代初大连氯酸钾厂建成投产，此后开始有较大规模工业化的生产。80年代以后我国氯酸盐生产能力已超过4万吨，产量可满足国内需要，且有部分出口，产品质量跨入世界先进水平^[1]。

表1-1 世界各国氯酸钠产量
(单位：千吨)

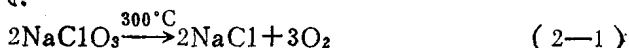
时间 产量 国别										
	1938	1946	1952	1960	1965	1972	1980	1981	1982	
世界						500	1180	1000		
苏联							80			
美国		18.5	36.7	83.46	120.4	182.5	371	404	330	
日本			3.54	11.3	29.8	49.4				
英国				91.6	132.7	220				
法国	17.1	13.8	30.1	33.6	46.7	43.7	100			
加拿大					57		254		285	
西班牙			0.77		4.7					
意大利			3.1		4.2					
瑞典				14	34		91			
澳大利亚							9.6			

第二章 氯 酸 钠

一、氯酸钠的性质和用途

氯酸钠(NaClO_3) Sodium Chlorate, 分子量106.44097, 比热937焦/公斤 $^{\circ}\text{C}$, 生成热359千焦/摩, 溶解热-22.1千焦/摩, 熔点248 $^{\circ}\text{C}$, 密度2.49克/厘米 3 , 熔融热22.8千焦/摩, 导热系数401焦/米 $\cdot$ 时 $\cdot^{\circ}\text{C}$, 折光率1.513, 硬度12.3公斤/毫米 2 (20 $^{\circ}\text{C}$ 时), 晶格常数 $a=6.570\text{\AA}$ 。

氯酸钠通常状态下是无臭、白色等轴晶体, 介稳状态下呈立方晶体或斜方晶体。味咸而凉, 对人体有毒性, 以强血液毒性作用于血红蛋白及正铁血红素, 可经人体皮肤, 粘膜吸收, 口服10克以上就足以致死。氯酸钠能吸收空气中的水分而潮解, 在水中的溶解度极大(见书未附表1)。除此尚可溶于乙二胺, 乙二醇, 乙醇, 甘油、液氨, 在丙酮中的溶解度为0.42克/升。在酸性溶液中是一强氧化剂。加热固体氯酸钠至300 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解放出氧气:



氯酸钠和其他氯酸盐一样, 均属易爆危险品, 当它与有机物或磷、硫、碳等无机物接触或混合时, 只需撞击或摩擦即可发生爆炸。当有吸湿性物质 CaCl_2 , MgCl_2 , 多硼酸钠或偏硼酸钠存在时, 氯酸钠的易爆性和易燃性可下降。

氯酸钠主要用于制取其它氯酸盐(如氯酸钾、氯酸镁), 和二氧化氯, 亚氯酸钠, 高氯酸盐等。也用于农药、医药、印染、

金属制品，铀矿加工等工业部门。现今美国约有82%氯酸钠用于生产二氧化氯和亚氯酸钠等漂白剂，约7.5%用于生产高氯酸盐，4.0~4.5%用于农业。

表2—1中列出美国氯酸钠在各个工业部门消费的比例。从表2—1中可以看出，在本世纪50年代，美国生产的氯酸钠主要应用在除草剂和制取其他氯酸盐（主要是氯酸钾）。自1977年至80年代初，美国氯酸钠产品主要供应造纸工业使用占82%，而在其他方面的应用则已大大减少。

表2—1 美国氯酸钠的消费比例(%)

消费领域	年 度			
	1958	1968	1977	1982
造纸工业	41.1	70	82	82
富集铀			5	5
除草剂	26.1	10	4	4
制其他氯酸盐	18.8	16	7	7
氧化剂及其他	14.0	4	2	2

二、盐 水 精 制

氯酸钠生产采用饱和氯化钠溶液作原料，在无隔膜的电解槽中，用电化学的方法制取。制备饱和氯化钠溶液(精制盐水)的方法与氯碱工业(采用饱和氯化钠溶液在有隔膜的电解槽中制取氯气和烧碱)精制盐水的方法有些相似，生产所采用的设备也大体相同。

生产工艺流程：

原料氯化钠在化盐桶内被送入的清水溶解，为了更好地溶解，清水在进入化盐桶之前先加热至70°C左右。由此盐桶出来的饱和盐水进入钙镁处理槽，加入烧碱和纯碱以除去盐水中的

镁钙离子。然后用泵送到钙镁沉降槽,加入助沉剂聚丙烯酸钠,使生成碳酸钙、氢氧化钙和污泥一起沉淀除去。沉淀物经水洗、压滤,滤渣送三废处理站处理,清液回收至化盐桶用来溶解食盐制饱和盐水。在沉降槽内上层清液与沉淀物分离,送到砂滤器进行过滤,然后进入硫酸根处理槽。在硫酸银处理槽内先用盐酸将盐水硫化,然后加入氯化钡溶液,盐水和生成的硫酸钡沉淀进入硫酸钡沉淀槽内沉淀除去,硫酸钡渣去三废处理站。盐水则去除溴设备,由离子交换法或空气吹除法除去盐水中的溴离子,在调整槽内补加红矾钠和盐酸至规定的指标,盐水精制工序结束,送电解工段。

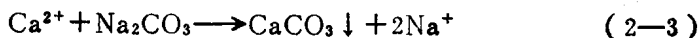
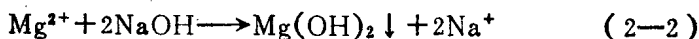
(一) 钙镁等杂质离子的去除

作为原料的氯化钠中常含有镁、钙等金属离子,还混有泥砂等污物,它们随盐水进入电解槽时,会与电解槽阴极产生的碱发生作用,生成氢氧化物沉淀●,沉淀物增加了电解槽的电阻,使槽电压升高,增加了电解电能的消耗。另外, Mg^{2+} 生成的氢氧化物还会使电解液起泡沫,对电解槽内的电化学反应过程不利。因此,必须将这些离子清除干净。

工业上去除盐水中的 Mg^{2+} 大多采用加烧碱,使其与镁离子生成絮状 $Mg(OH)_2$ 沉淀(2—2)。除 Ca^{2+} 采用加纯碱生成 $CaCO_3$ 沉淀的方法(2—3)。

● 据有关研究表明,在电解槽阴极表面积聚的氢氧化物成分为:

$Ca(OH)_2$ 17.55%~25.255%, $Mg(OH)_2$ 22.05~42.4%, Fe_2O_3 10.21~12.15%, 是一种粗糙白色的积层,较疏松。这样的沉积物对电解不利。另据研究表明,钙离子在阴极附近可生成一种“膜”: $Ca(OH)_2 \cdot CaCO_3$ 以及 $Ca(OH)_2 \cdot CaCrO_4$ 。当溶液酸度太大时,一部分膜被溶解,降低了酸度;当碱性高时,钙离子结于阴极上使电解液酸度增加。因此它可起调节酸度作用,使阴极还原减少。这是盐水中存在微量钙离子的好处。有人认为,当盐水中存在 0.1克/升浓度的钙离子,对电解过程是有利的。



为使这两种沉淀物尽快地沉降，可与氯碱工业盐水处理工段一样，添加苛化麸皮或聚丙烯酸钠等助沉剂，以加速这两种废渣的沉降。

废渣经过过滤机过滤后若弃去势必污染环境，应采用积极的办法利用它，变害为利。这种钙镁废渣成分变化很大，每日可因生产条件的变化，其含量也有较大的变化。这项废渣可以综合利用生产内墙涂料^[7]。

由于碳酸钙的溶度积比氢氧化镁的大，所以在加碱时纯碱过量为0.4~0.5克/升，过量烧碱为0.2~0.3克/升。

纯碱用量的计算式为：

$$G_{\text{纯}} = \frac{2.65 \cdot C_1 \cdot V + 0.3V}{1000N_1}$$

式中 $G_{\text{纯}}$ ——纯碱的用量，〔公斤〕；

C_1 ——粗盐水中钙离子的含量，〔克/升〕；

V ——被处理的粗盐水体积，〔升〕；

N_1 ——纯碱的纯度，〔%〕。

烧碱用量的计算式为：

$$G_{\text{烧}} = \frac{3.29 \cdot C_2 \cdot V + 0.2V}{1000N_2}$$

式中 $G_{\text{烧}}$ ——烧碱的用量，〔公斤〕；

C_2 ——粗盐水中镁离子的含量，〔克/升〕；

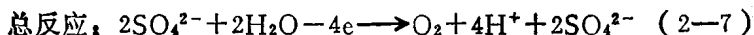
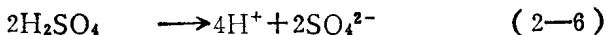
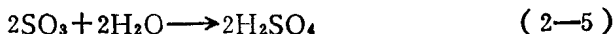
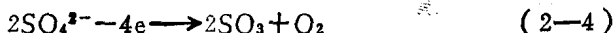
V ——被处理的粗盐水体积，〔升〕；

N_2 ——烧碱的纯度，〔%〕。

(二) 硫酸根的去除

若用于电解的氯化钠水溶液中含有多量的硫酸盐，当电解

槽电压达到一定值，特别是当电解过程进行到末期，电解液中氯化钠的浓度降低时， SO_4^{2-} 将会在阳极放电，电化学反应的结果放出氧气：



从上述反应看出，反应的结果生成氧气和 SO_4^{2-} ， SO_4^{2-} 在溶液中不断放电，反复不断进行上述反应，使生产电能不断地消耗于产生不必要的氧气上。如果电解槽使用石墨为阳极，上述反应生成的氧与石墨中的碳化合成为二氧化碳，从而加速了电极的腐蚀，缩短了石墨电极的使用寿命。由于石墨电极的损耗，使阴阳两极间的距离增加，也增加了电能的消耗。因此必须在盐化工段将溶液中的硫酸根离子去掉。

去除硫酸根离子目前以采用添加氯化钡溶液到盐水中去沉淀出硫酸钡的方法最为简便。氯化钡的用量按下式计算：

$$G = \frac{2.17 C_3 \cdot V}{1000 N_3}$$

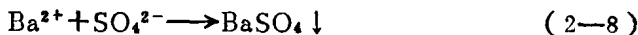
式中 G ——氯化钡的用量，〔公斤〕；

C_3 ——粗盐水中硫酸根离子的含量，〔克/升〕；

V ——被处理的粗盐水体积，〔升〕；

N_3 ——氯化钡的纯度，〔%〕。

饱和氯化钠盐水中加入钡离子以后，可与 SO_4^{2-} 离子生成硫酸钡沉淀。



但是由于电解法生产氯酸盐的盐水中含有添加剂铬酸盐，会与钡离子生成铬酸钡沉淀。