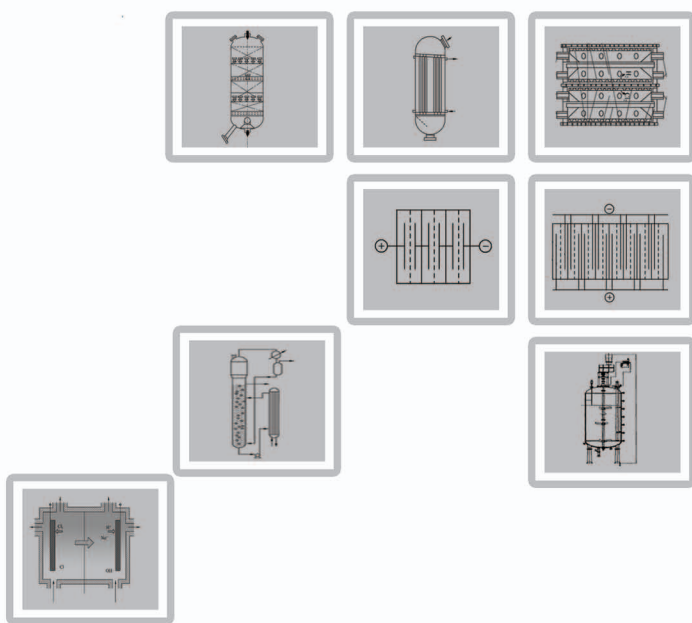


高等职业院校化学化工类规划教材



化工生产技术

王文静 丁洁 方光静 主编



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

高等职业院校化学化工类规划教材

HUA GONG SHENG CHAN JI SHU
化 工 生 产 技 术

王文静 丁 洁 方光静 主编
吕海金 主审

中国海洋大学出版社
• 青 岛 •

图书在版编目(CIP)数据

化工生产技术 / 王文静, 丁洁, 方光静主编.
—青岛: 中国海洋大学出版社, 2016. 8
ISBN 978-7-5670-1228-8

I. ①化… II. ①王… ②丁… ③方…
III. ①化工生产—生产技术—职业教育—教材
IV. ①TQ06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 196603 号

出版发行	中国海洋大学出版社	
社 址	青岛市香港东路 23 号	邮政编码 266071
出 版 人	杨立敏	
网 址	http://www.ouc-press.com	
电子信箱	1079285664@qq.com	
订购电话	0532—82032573	
责任编辑	孟显丽	电 话 0532—85901092
印 制	日照报业印刷有限公司	
版 次	2017 年 2 月第 1 版	
印 次	2017 年 2 月第 1 次印刷	
成品尺寸	170 mm×230 mm	
印 张	10.75	
字 数	197	
印 数	1—2100	
定 价	25.00 元	

前 言

本书以典型的有机化工产品(甲醇、醋酸、氯乙烯、苯乙烯)和典型的无机化工产品(氯碱、纯碱),以及典型的海洋化工产品(硅胶、海藻化工)共八个化工生产项目生产工艺为素材,以任务驱动为主线,重构了八个学习型教学项目。通过对八个典型化工生产项目的学习,使学生系统掌握化工信息和文献资料的检索方法、生产工艺路线的分析与选择、工艺参数的确定、催化剂的选择与使用、生产设备的选择、生产工艺的组织、生产安全与防护等知识,培养学生解决实际问题的方法和能力,并注重培养他们一丝不苟、实事求是的工作态度和团结协作、安全生产、清洁生产、节能环保等职业素质。

本书由青岛职业技术学院吕海金教授担任主审,由青岛职业技术学院王文静、丁洁、方光静三位老师担任主编,编写分工为:丁洁编写项目一、二,方光静编写项目三、四、五,王文静编写项目六、七、八,全书由王文静统稿。

本书在编写过程中得到青岛市中高职专业办学联盟和中国海洋大学出版社的大力支持和帮助。此外,青岛海晶化工集团、青岛明月海藻集团、青岛碱业集团、青岛海洋化工有限公司等合作办学企业对本书的编写提供了大量支持,在此一并表示衷心的感谢。

本书为化工及相关专业的高职高专教材,也可作为相关专业技术人员的参考书。

限于编者水平,书中难免有不妥之处,敬请各位同仁和读者批评指正。

编 者

2016年12月

前 言	(1)
项目一 氯碱生产	
任务一 氯碱工业概貌检索	(1)
任务二 氯碱生产工艺路线分析与选择	(5)
任务三 氯碱生产工艺参数确定	(6)
任务四 氯碱生产工艺流程组织	(8)
任务五 氯碱生产典型设备选择	(12)
任务六 氯碱生产安全与防护	(14)
拓展学习项目 氯化氢合成生产技术	(16)
项目二 氯乙烯生产	
任务一 聚氯乙烯工业概貌检索	(20)
任务二 氯乙烯生产工艺路线分析与选择	(24)
任务三 氯乙烯生产工艺流程组织	(29)
任务四 氯乙烯生产工艺参数确定	(31)
任务五 氯乙烯生产主要设备概述	(34)
任务六 氯乙烯生产安全与防护	(37)
拓展学习项目 聚氯乙烯生产技术	(39)
项目三 甲醇生产	(46)
任务一 甲醇工业概貌检索	(46)
任务二 甲醇生产工艺路线分析与选择	(50)
任务三 甲醇生产工艺参数确定	(51)
任务四 甲醇生产典型设备选择	(53)
任务五 甲醇生产工艺流程组织	(55)
任务六 甲醇安全生产与防护	(56)

思考题	(61)
项目四 纯碱生产	(62)
任务一 纯碱工业概貌检索	(62)
任务二 纯碱生产工艺路线分析与选择	(66)
任务三 纯碱生产工艺参数确定	(69)
任务四 纯碱生产典型设备选择	(71)
任务五 纯碱生产工艺流程组织	(75)
任务六 纯碱安全生产与防护	(78)
思考题	(80)
项目五 硅胶生产	(81)
任务一 硅胶工业概貌检索	(81)
任务二 硅胶生产工艺路线分析与选择	(88)
任务三 硅胶生产的工艺流程组织	(89)
任务四 硅溶胶生产的工艺流程组织	(92)
任务五 硅胶安全生产与防护	(96)
思考题	(97)
项目六 醋酸生产	(99)
任务一 醋酸工业概貌检索	(99)
任务二 醋酸生产工艺路线分析与选择	(105)
任务三 醋酸生产工艺参数确定	(108)
任务四 醋酸生产典型设备选择	(112)
任务五 醋酸生产工艺流程组织	(113)
任务六 醋酸生产安全与防护	(115)
拓展学习项目 甲醇羰基合成制醋酸生产技术	(117)
思考题	(123)
项目七 苯乙烯生产	(124)
任务一 苯乙烯工业概貌检索	(124)
任务二 苯乙烯生产工艺路线分析与选择	(129)
任务三 苯乙烯生产工艺参数确定	(132)
任务四 苯乙烯生产典型设备选择	(137)
任务五 苯乙烯生产工艺流程组织	(139)
任务六 苯乙烯生产安全与防护	(141)
思考题	(145)
项目八 海藻化工生产	(147)
任务一 海藻化工工业概貌检索	(147)
任务二 褐藻胶生产技术	(153)

任务三 甘露醇生产技术	(155)
任务四 碘生产技术	(158)
思考题	(160)
参考文献	(162)

项目一 氯碱生产

项目说明

氯碱工业是最基本的化学工业之一,它的产品除应用于化学工业本身外,还广泛应用于轻工业、纺织工业、冶金工业、石油化学工业以及公用事业。通过本项目的学习,使学生了解氯碱产品的基本性质和用途、氯碱工业的基本情况及氯碱的生产方法,熟悉离子膜法氯碱的生产工艺流程及氯碱生产的操作规程,掌握影响氯碱生产的工艺条件及影响因素。

任务一 氯碱工业概貌检索

知识目标

1. 了解并掌握氯碱化工产品的理化性质及用途;
2. 了解氯碱工业的发展规模。

能力目标

1. 能够熟练利用工具书、网络资源等查找氯碱生产有关知识;
2. 能够从节能环保和循环经济的角度分析氯碱行业的现状。

素质目标

1. 提升氯碱化工责任意识;
2. 培养爱岗敬业使命感。

一、氯碱产品的性质

(一) 布置任务

检索氯碱化工基本产品及基本性质。

具体任务内容包括检索氢氧化钠、氯气和氢气等主要氯碱产品名称、化学式、外观、沸点、熔点、相对密度、折光率、溶解性以及典型的化学性质。

（二）任务总结

氯碱工业以盐为原料,电解工业盐水制取烧碱,同时可联产氯气、氢气。氯气又可进一步加工成氯化氢、盐酸、消毒液、农药、医药等为代表的多种耗氯产品,这一工业部门称为氯碱工业。目前我国能够生产 200 多种耗氯产品,主要品种 70 多个。

1. 烧碱,又称火碱、苛性钠,学名氢氧化钠,化学式为 NaOH ,相对分子质量为 40.01,密度为 2.130 kg/dm^3 ,熔点为 318.4°C ,沸点为 1390°C 。

无水纯氢氧化钠为白色、半透明羽状结晶体。

氢氧化钠易溶于水,同时强烈放热,溶液呈强碱性,溶于乙醇和甘油。

另外,固碱吸湿性很强,露置在空气中极易潮解,吸收 CO_2 生成 Na_2CO_3 ,最后会完全溶解成溶液。

对许多材料有强烈的腐蚀性,烧碱溶液由于浓度不同可形成含 1,2,3,4,5 或 7 个结晶水的水合物。

烧碱产品有固碱和液碱两种,固碱有块状、片状和粒状之分。

烧碱是重要的化学化工原料之一,广泛用于化工、纺织、冶金及石油化工等工业部门。

2. 氯气,化学名称为氯气,化学式为 Cl_2 ,相对分子质量为 70.9。

氯气呈黄绿色,具有强烈的刺激性,密度为 3.214 kg/m^3 (0°C , 0.1013 MPa),液化温度为 -33.6°C (0.1013 MPa)。氯气易溶于水、酒精和四氯化碳等溶液中。

氯气易与某些气体(氢气、氨气、乙炔等)混合形成具有爆炸性的气体混合物。

氯气对植物有很大的破坏作用。湿氯气对金属有强烈的腐蚀作用。氯气对人体的作用随浓度不同有很大差异。

氯为卤族元素,化学性质非常活泼,能与大多数元素化合,也能与许多化合物反应。

3. 氢气,化学名称为氢气,化学式为 H_2 ,相对分子质量为 2.016。

氢气为无色无味的气体,密度为 0.089 kg/m^3 (0°C , 0.1013 MPa)。

氢气与空气、氯气混合在一定程度上具有爆炸性;此外,氢气具有强还原性。

二、氯碱产品的用途

（一）布置任务

检索氯碱工业产品用途。

（二）任务总结

氯碱工业是国民经济的重要组成部分,是基础化工原料行业,其碱、氯、酸等产品广泛应用于建材、化工、冶金、造纸、纺织、石油等工业,在整个国家工业体系中占据着十分重要的基础性地位。

1. 烧碱的用途。

烧碱是基础性化工原料,用途广泛,主要应用于以下工业。

基本化学工业:如金属钠的制取,以及重铬酸钠、碳酸锰、保险粉等产品的制造。

化学农药工业:如五氯酚钠、1605、1059 等产品的生产。

医药工业:如磺氨药类、青链霉素等的生产,以及鱼肝油的精制等。

石油工业:如润滑油、洗涤柴油等的生产。

冶金工业:如炼钢、电解铋等。

造纸和纺织工业:如凸版纸、印染布制造等。

有机化学工业:如有机酸、有机纤维、有机树脂的生产等。

2. 氯气的用途。

用于杀菌消毒:如液氯、漂白粉用于上、下水污染源等杀菌消毒。

用于漂白与制浆:如液氯用于纸浆、棉纤维及化学纤维的漂白,氯化纸浆的生产等。

用于冶金工业:如镁的冶炼及精制,钛、锆、钒、铌、钼、铜、钨的生产。

用于制造无机氯化物:如盐酸、三氯化碳、三氯化铝等的生产。

用于制造有机氯化物及有机化合物:如二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烯、氯乙醇、聚氯乙烯、氯丁橡胶等的生产。

3. 氢气的用途。

用作还原剂:如将金属氧化物、氯化物还原生产纯金属。

用作合成盐酸或氯化氢气体,供其他产品用。

用作油脂硬化加氢及燃料等。

三、氯碱工业的特点及现状

(一) 布置任务

1. 检索氯碱工业生产特点现状。

2. 检索我国氯碱工业发展状况。

(二) 任务总结

1. 氯碱工业的特点。

(1) 原料易得。

(2) 能源消耗大。氯碱生产的耗电量仅次于电解法生产铝,按照目前国内生产水平,每生产 1 吨 100%烧碱需耗电 2500 度左右、耗蒸汽 3 吨。电力供应情况和电价对氯碱产品的生产成本影响很大。重视选用先进工艺,提高电解槽的电能效率和碱液蒸发热能的利用率,以降低烧碱的电耗和蒸汽消耗,始终是氯碱生产企业的一项核心工作。

(3) 氯与碱的平衡,矛盾始终存在。电解食盐水溶液时,按固定质量比例(1 : 0.85)同时产出烧碱和氯气两种产品。在一个国家和地区,对烧碱和氯气的需求量不一定符合这一比例,因此就出现了烧碱和氯气的供求平衡问题。在一般情况下,发展中国家在工业发展初期用氯量比较小,由于氯气不宜长途运输,所以总是以氯气的需要量来决定烧碱的产量,因此往往会出现烧碱短缺的现象。在石油化工和基本有机原料发展较快的国家和地区,氯的用量较大,因此就会出现烧碱过剩的现象。总之,烧碱和氯气的平衡问题始终是氯碱工业发展中的一个矛盾。

(4) 腐蚀和污染严重,氯碱工业属于“三高”行业。氯碱产品如烧碱、盐酸等均具有强腐蚀性,在生产过程中使用的原料如石棉、汞和所产生的含氯废气都可能对环境造成污染,因此防止腐蚀和“三废”处理也一直是氯碱工业的努力方向。

2. 我国氯碱工业发展概况。

我国氯碱工业是在 20 世纪 20 年代才开始创建的,第一家氯碱厂是上海天原电化厂。

20 世纪 50 年代中期,北京化工设计院与上海天原化工厂成功地合作研制了立式吸附隔膜电解槽,与水平隔膜电解槽相比可节电 23%。1986 年我国引进第一套离子膜法烧碱装置。

2003 年,我国有 100 多家氯碱生产企业(如图 1-1 所示),烧碱总生产能力达 1050 万吨以上,产量 9600 万吨;企业规模按产量划分,20 万吨以上的企业有 6 家,其中离子膜法烧碱年生产能力占总能力的 30% 以上。

之后经过十几年的发展,到 2013 年底,我国烧碱产能达到 3850 万吨/年,产量为 2854.1 万吨,烧碱产能和产量均居世界第一,约占全球总产能的 40%。离子膜烧碱产能为 3640 万吨/年,所占比例已经接近 95%。我国烧碱每年的出口量在 200 万吨以上,占 7%~8%(如图 1-2 所示)。

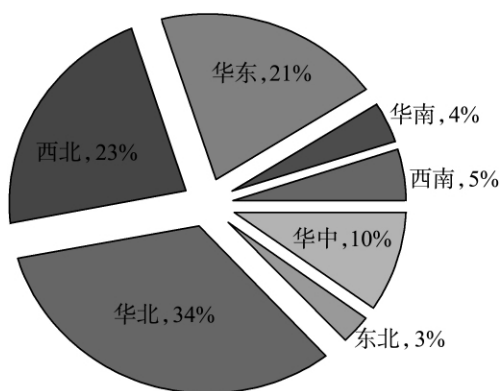


图 1-1 2013 年中国氯碱产品区域分布图

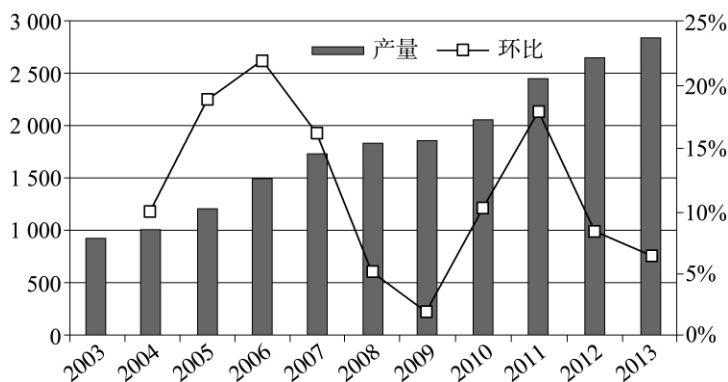


图 1-2 近年来我国烧碱产量统计表(万吨)

任务二 氯碱生产工艺路线分析与选择

知识目标

1. 了解氯碱生产方法的历史；
2. 掌握氯碱生产方法的特点。

能力目标

1. 能够熟练利用工具书、网络资源等查找氯碱生产有关知识；
2. 能够从节能环保和循环经济的角度分析烧碱生产方法的发展必要性。

素质目标

1. 提升严谨科学的工作态度；
2. 建立化工生产过程安全、清洁的责任意识。

(一) 布置任务

检索氯碱工业生产技术的发展历程。

(二) 任务总结

历史上,烧碱有两种生产方法:一种是化学法或称苛化法,另一种是电解法。

1. 苛化法。

以纯碱水溶液与石灰乳为原料,通过苛化反应生成烧碱(NaOH)的方法,反应的化学方程式为



苛化法生产过程分为化碱、苛化、澄清、蒸发等四个工序。

与电解法制烧碱相比较,由于纯碱是纯度较高的原料,含氯化钠极少,所得烧碱的纯度也较高,但是需要消耗另一种重要的产品——纯碱。

19世纪末,世界上一直是用苛化法生产烧碱。1851年Watt发表了用电解食盐水溶液制备氯气的专利,但直到直流发电机发展以后才于1890年实现工业化生产。1890年德国首先用隔膜法生产烧碱,第一台水银电解槽是1892年取得专利。1966年,美国开发出宇宙技术燃料电池用的全氟磺酸阳离子交换膜,能耐食盐水溶液电解时的苛刻条件,因而1972年以后大量生产转为民用并用于氯碱工业,离子交换膜法实现大工业化生产。

2. 电解法。

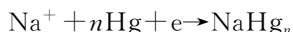
电解法是电解饱和食盐水制得烧碱、氯气和氢气的生产工艺。电解法生产烧碱在制得烧碱的同时还制得氯气和氢气,所以工业上电解法生产烧碱也称氯碱工业。根据电解槽结构、电解材料和隔膜材料的区别,电解法又分为隔膜法、水银法和离子交换膜法。

(1) 隔膜法(简称D法)。隔膜法电解是利用多孔渗透性的隔膜材料作为隔层,把阳

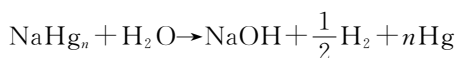
极产生的氯与阴极产生的氢氧化钠和氢分开,以免它们混合后发生爆炸和生成氯酸钠。由于此过程产生的氯和烧碱是强腐蚀性物质,因此阳极材料和隔膜材料的选择是隔膜法工业生产的关键问题。

隔膜法电解槽制得的电解液含 NaOH 质量分数为 10%~12%,因此需要用蒸发装置来浓缩,消耗大量蒸汽;蒸发后可获得含 NaOH 质量分数 50%的液碱,但仍含有质量分数为 1%的氯化钠。该法的总能耗比较高,而且石棉隔膜寿命短又是有害物质。

(2) 水银法(简称 M 法)。水银电解槽由电解室和解汞室组成。在汞阴极上进行 Na^+ 的放电生成金属钠,立即与汞作用得到钠汞齐。



钠汞齐从电解室排出后,在解汞室中与水作用生成氢氧化钠和氢气。



由于在电解室中产生氯气,在解汞室中产生氢氧化钠和氢气,因而解决了阳极产物和阴极产物分开的关键问题。

水银法的优点是电解槽流出的溶液产物中 NaOH 质量分数较高,可达 50%,不需蒸发增浓;产品质量好,含盐低,约为 0.003%。但是,水银是有害物质,应尽量避免使用,因此水银法已逐渐被淘汰。

(3) 离子交换膜法(简称 IEM 法)。离子交换膜法是在应用了美国开发出的化学性能稳定的全氟磺酸阳离子交换膜之后,日本首先工业化生产的氯碱新工艺。该法用离子膜将电解槽的阳极室和阴极室隔开,在阳极上和阴极上发生的反应与一般隔膜法电解相同,但离子膜的性能好,不允许 Cl^- 透过。因此,阴极室得到的烧碱纯度高,其电能和蒸汽消耗与隔膜法和水银法比可节约 20%~25%,而且建设投资费、解决环境保护等方面均优于其他方法。因此,离子膜法是当今氯碱工业的主要生产技术。

同时,根据中华人民共和国发展和改革委员会第 9 号令《产业结构调整指导目录(2011 年版)》的要求,隔膜法苛性钠生产装置 2015 年底前全部淘汰,所以,本项目后续内容只针对离子膜电解法烧碱生产工艺。

任务三 氯碱生产工艺参数确定

知识目标

1. 掌握离子膜法工艺控制参数;
2. 理解自动化控制的重要性。

能力目标

1. 能对离子膜法生产工艺参数进行分析;
2. 能对过程控制异常参数进行正确调整。

素质目标

1. 培养一丝不苟的工作态度；
2. 逐步建立产品成本核算意识。

一、离子膜电解法烧碱生产工艺参数

(一) 布置任务

根据离子膜电解法烧碱生产流程,分析工艺控制参数。

(二) 任务总结

1. 饱和食盐水的质量。

盐水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和其他重金属离子,与阴极室反渗透过来的 OH^- 结合成难溶的氢氧化物会沉积在膜内,使膜电阻增加、槽电压上升,还会使膜的性能发生不可逆恶化而缩短膜的使用寿命。

2. 电解槽的操作温度。

离子膜在一定的电流密度下,有一个取得最高电流效率的温度范围。不同的电流密度,最佳运行温度有区别,根据离子膜的种类和实际工艺适时调整。一般情况下,操作温度不能低于 65°C 。因为温度过低膜内的 $-\text{COO}^-$ 与 Na^+ 结合成 $-\text{COONa}$ 后,使离子交换难以进行;同时,阴极侧的膜由于得不到水合钠离子而造成脱水,使膜的微观结构发生不可逆改变,电流效率急剧下降。槽温也不能太高(90°C 以上),否则产生大量水蒸气而使槽电压上升。

3. 阴极液中 NaOH 的含量。

阴极液中 NaOH 浓度与电流效率存在一个极大值,随着 NaOH 浓度的上升,膜的阴极侧含水率就降低,膜的交换能力增强,电流效率提高。但是, NaOH 浓度过高,特别是超过 35% 以后,膜中 OH^- 离子反渗透到阳极的机会增多,使电流效率明显下降。

此外,阴极液中 NaOH 浓度对槽电压也有一定的影响。一般来说,浓度提高,槽电压会升高,电耗升高。

4. 阳极液中 NaCl 的含量。

阳极液中 NaCl 浓度对电流效率、槽电压以及碱液含盐量都有影响。

NaCl 浓度低,不仅对提高电流效率、降低碱中含盐量不利,长期运行还会使膜膨胀、严重起泡、分离直至永久性破坏,继而引起槽电压升高。

5. 盐水加盐酸(阳极液 pH)。

盐水中加入高纯度盐酸目的是中和从阴极反迁移过来的微量 OH^- ,阻止其在阳极上放电来降低 Cl_2 中的 O_2 含量。但假如 HCl 过量,会使离子膜含羧酸基团层一侧酸化,造成膜的永久性损坏,槽电压急剧上升。一般控制阳极液的 pH 为 3~4,不能低于 2,一般与电气整流装置连锁。

6. 停止供水或盐水的影响。

向阴极室中加纯水的目的是控制 NaOH 浓度:加水量大,质量浓度低;加水量少,浓

度过高,槽电压升高,还会损坏离子膜。

盐水供应停止,槽电压快速升高,电流效率快速下降,一般设置低流量连锁。

7. Cl_2 和 H_2 压力变化的影响。

所有的离子膜电解槽,都是控制阴极室压力略高于阳极室压力,保持合适的压差,将膜压向阳极。如果 Cl_2 和 H_2 的压力频繁变化,会使膜与电极表面不断摩擦,使膜产生损伤。生产中一般设置氯气高低压、氢气高低压联锁。

二、参数的控制手段

(一) 布置任务

根据掌握的仪表及自动化知识,分析工艺控制手段。

(二) 任务总结

1. 由于氯碱生产安全和环保以及职业卫生等方面的特性,决定了氯碱工业过程自动化程度的飞速进步。随着新技术、新材料的不断发展,许多以往难以检测、使用寿命短、性能不稳定、维护量大、成本高等问题已得到有效解决,使得氯碱自动化测控仪表应用和调节水平得到极大提高,主要体现在用于氯碱生产的仪表系统和控制系统上。

用于氯碱工业的仪表主要有:温度仪调节控制,流量调节控制,压力和差压,液位调节控制,各种在线分析仪表。

2. 调节措施。

(1) 温度调节(加热和冷却)——温度测点与热源、冷源阀门开度。

(2) 压力调节(负压和正压)——压力测点与阀门。

(3) 流量调节(气体流量和液体流量)——流量测点与阀门。

(4) 液位调节——液位与出口和进口阀门。

(5) 组分调节——pH 与加酸量(加碱量),一种组分设定根据配比自行调节另一种。

3. 控制系统。

可编程控制器(PLC)的应用:一般安装在现场。

分散控制系统(DCS)的应用:如西门子 PCS7 集散控制系统,日本横河公司综合生产控制系统,浙大中控 ECS-100 集散控制系统。

任务四 氯碱生产工艺流程组织

知识目标

1. 掌握离子膜法生产原理;
2. 掌握离子膜法工艺过程。

能力目标

1. 能对离子膜法生产工艺运行和流程进行解析;

5. 离子膜电解原理。

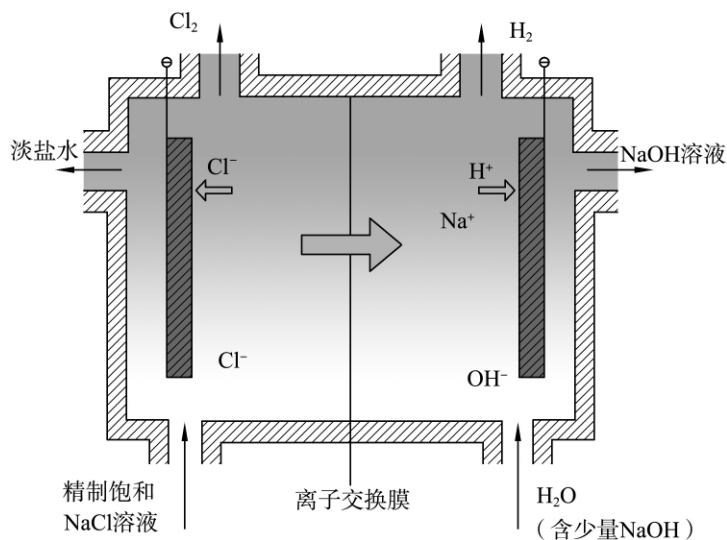
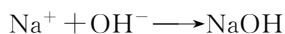
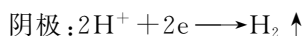
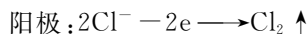


图 1-3 离子膜电解原理图

电解主要反应为



电极反应为



二、离子膜电解法烧碱生产工艺流程组织

(一) 布置任务

根据工艺学基础,解析电解法烧碱生产的工艺流程。

(二) 任务总结

电解法烧碱生产的主要生产流程可以简单地用图 1-4 表示。

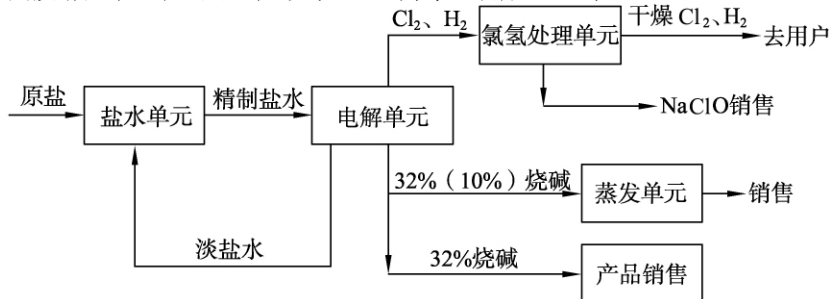


图 1-4 电解法烧碱生产流程工艺框图