

氯碱工业

北京石油化工总厂设计所 編

燃料化学工业出版社

氯 碱 工 业

燃料化学工业部化工设计院
北京石油化工总厂设计所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

在伟大领袖毛主席“抓革命，促生产”的伟大号召下，全国工农业生产一派跃进形势。为适应这一大好形势，满足从事化学工业的各级领导干部和一般工作人员对化工生产技术知识的要求，我们请编者燃料化学工业部化工设计院和北京石油化工总厂设计所对原出版的“氯碱工业”一书进行了补充修订。

全书内容包括三部分：第一部分介绍了氯气和烧碱的生产，包括隔膜法电解和水银法电解的生产流程、主要设备、基本原理浅述和烧碱的性质、用途等。第二部分介绍了几种常见氯产品如液氯、盐酸及氯化氢气、含氯漂白剂的生产方法、主要设备和产品性质、用途等。并简要介绍了几种常见无机氯产品和有机氯产品。第三部分对氯碱工业发展中的一些问题进行了讨论。

本书主要供燃料化学工业部门的领导干部和一般工作人员阅读。也可供从事化工生产的技术人员和工人以及化工专业院校师生参考。

氯 碱 工 业

燃料化学工业部化工设计院
北京石油化工总厂设计所 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路15号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本：787×1092¹/₃₂ 印张：11¹/₂

字数：250千字 印数：1—26,200

1972年8月第1版 1972年8月第1次印

书号：15063·1163(化-63) 定价：0.83元

緒 論

氯碱工业是现代化学工业中的基本工业，它在国民经济中占有很重要的地位。氯碱工业生产的氯气、氢气和烧碱在国民经济各部门中都有极其广泛的用途。

一、氯气 用氯气制造的产品种类很多，用途涉及的面也极广，在这里难于一一列述，仅略述其主要产品的主要方面。

液氯 它是很多氯产品的原料。此外，它可以用于城市及工业用水的消毒、下水的消毒、造纸工业中的制浆、漂白、纺织工业的漂白等。

盐酸和氯化氢气 盐酸是三酸之一，用途是多方面的。可以作化学酱油、味精等调味品，也可以清洗钢板、制造无机氯产品。而氯化氢则是制造聚氯乙烯和氯丁橡胶的主要原料。

漂白剂 如漂白粉、漂白液、漂粉精、亚氯酸钠等，是纺织、漂染和造纸工业必不可缺的原材料。漂粉精等易于携带，还可用于行军时饮用水的消毒。

其它如冶金工业中用氯气制得氯化镁，然后生产金属镁；用氯气氯化钛矿制得四氯化钛，然后生产金属钛；用氯气制得四氯化硅以生产硅等。镁是重要航空材料，钛是喷气式飞机必需的材料，也是防腐性能极好的金属，它越来越多地被采用在化学工业中。硅是重要的半导体材料，也是各种有机硅化合物的原料。氯化法冶金的生产正在迅速地发展

着。

又如**氯酸镁**是棉花的脱叶剂，**氯酸钙**和**氯酸钠**是除草剂，使用它们可以大量节约农业劳动力和提高收获量。**氯酸钾**是火柴的主要原料。**三氯化铝**是石油裂解和有机合成时大量耗用的触媒，也是制造染料的化学品。**三氯化铁**大量用于水处理。**三氯化磷**用于制造染料和农药。**五氯化磷**用于制造医药和维生素B₁（硫胺素）和盐酸普鲁卡因等。

再如：用氯酸钠可以制成**过氯酸钠**、**过氯酸钾**、**过氯酸钡**。而这些过氯酸盐则是火箭固体燃料的氧化剂。

由上述可见，主要的无机氯产品有多方面广泛的用途，但是有机氯产品的品种更多，用途更广。而近年来氯碱工业之所以发展极为迅速，主要也是由于用氯气制造的有机产品的迅速增加。主要有有机氯产品介绍如下。

农药 农药的种类很多，其中以氯气为原料的占了重要的地位。**六六六**，**滴滴涕（DDT）**、**敌百虫**、**乐果**、**氯丹**等都是用途广、收效大、需要量多的杀虫剂，**二氯乙烷**作熏蒸剂可以防治粮食仓库害虫。**六氯苯**和**五氯酚**都是杀菌剂，可以防治农作物的病害。此外，**五氯酚**还可以作除草剂，特别是用于稻田除稗草，也可用于杀除传播血吸虫病的钉螺，并可作铁路枕木的防腐剂。**2,4-滴（2,4-D）**及**2,4,5-滴（2,4,5-T）**都是除草剂和生长调节剂，不仅除草效果良好，而且促使植物生长迅速，产量增加。**三氯杀螨醇**，可以杀灭果树和棉花上的红蜘蛛，是特效的杀螨剂。

聚氯乙烯是用途最广泛的塑料之一，可以用作电气绝缘和防腐材料，也可以加工制成薄膜、板材、管子、管件、设备及设备零件、人造革等，还可以抽成丝代替棉花。聚氯乙烯也可以和别的合成纤维共聚，制成共聚的合成纤维。如与丙

烯腈共聚、与聚偏二氯乙烯共聚等。聚氯乙烯被采用在建筑方面用作屋面材料、地板、墙板、水落管等以后，需要的量更大了。

用过氯乙烯制造的油漆具有高度的耐腐蚀性质。过氯乙烯制成的合成纤维，得到了广泛的应用。

氯丁橡胶具有抗强酸腐蚀、抗有机溶剂及油类的特性，可以作成胶管、输送带、电缆及导线的绝缘材料。

三氯乙烯是一种良好的溶剂，大量用于金属的去油渍方面，免去了用人力清除油渍的大量繁琐劳动，而且清洗效果好。它也用于纺织品的干洗。最好的干洗剂是四氯乙烯，干洗衣物和纺织品用它最好。

氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷及四氯化碳都是很有价值的有机溶剂。氯甲烷又是有机硅高分子聚合物生产中的主要中间产品，而有机硅高分子聚合物则可作润滑材料、塑料、合成橡胶。氯甲烷、二氯甲烷及四氯化碳都可用来制造“氟利昂”致冷剂，氟利昂是很好的致冷剂，大量用于制冷和冷藏工业以及民用冰箱中。四氯化碳还可以供作灭火剂，并且是作合成纤维的原料。三氯甲烷还可制造聚四氟乙烯塑料，这是一种耐腐蚀性很强的塑料。

氯乙烷大量用于制造四乙基铅，而由四乙基铅制成的乙基液则是石油工业中改善液体燃料性能的抗震剂。

二氯乙烷也是含氯溶剂，并且是制造聚氯乙烯的主要原料和乙基液的掺合剂。

环氧乙烷及乙二醇这两种产品中都不含氯，但可用氯气来制造。先是用氯气制氯乙醇，然后再用氯乙醇制成环氧乙烷及乙二醇。乙二醇可以作农药的乳化剂、炸药及油漆；是大量耗用于汽车方面的抗冻剂。此外，它还是制造合成纤维

——涤纶的主要原料。

环氧氯丙烷及合成甘油也是用氯气制成的。环氧氯丙烷是制造环氧树脂的重要原料。而甘油是制造醇酸树脂的主要原料，也是制造炸药、卷菸、医药、油漆、化妆品的重要原料。

制造酚醛塑料或合成纤维——卡普纶时都需要大量的苯酚。而**氯苯**则可用以制造苯酚。同时它还是制造染料的原料。

又如**氯化石蜡**可以作塑料的增塑剂，**一氯醋酸**可以作染料和农药等。

二、烧碱 烧碱和氯气一样，也是用途极广的化工原料。虽然随着有机合成工业的发展，将来它的用量也许不能和氯气完全相称，但毫无疑问仍然是一种产量大、用户多的大宗产品。

烧碱的绝大部分耗用在工业上，几乎所有的工业部门都需要它。首先是纺织工业，在制造粘胶纤维（即人造丝）时需要大量高质量的烧碱。在造纸工业的纸浆制造中，它也是主要的原料，纸浆的漂白也需要它。肥皂及合成洗涤剂都以烧碱为主要原料。冶金工业如制铝等也需要大量烧碱，石油工业的石油净化也要用烧碱来进行加工，至于化学工业本身则不论是染料、塑料、药剂、各种有机物中间产品以及气体的精制等更离不开烧碱。

三、氢气 在食盐电解时除去生产氯气和烧碱外，还产生氢气。氢气的用途也很大，电解食盐制得的氢气纯度高、成本低，可以制多晶硅，还适于有机化学工业中的“加氢”之用，例如用苯酚加氢制环己醇以生产卡普纶单体；及巴豆醛加氢制丁醇，丁醛；辛烯醛加氢制辛醇等。氢气在氯碱厂的

应用还在于：与氯气合成氯化氢气供制氯丁橡胶或聚氯乙烯等。

从上述情况来看，不论是生产还是生活、是农业还是工业、是重工业还是轻工业、是基本工业还是尖端技术，等等，都和氯碱工业有着极为密切的联系。同时也说明氯碱工业是化学工业中重要的部门之一，它是有机、合成塑料、合成纤维、合成橡胶、农药、染料等的基本原料。因此，如何加速发展氯碱工业对促进国民经济各部门的发展，具有很重大的意义。

在伟大领袖毛主席“自力更生”，“艰苦奋斗”的伟大方针指引下，战斗在我国氯碱工业战线上的广大工人、革命干部和革命知识分子认真学习毛主席著作，在三大革命斗争实践中以敢想、敢干、敢于革命的英雄气概，“破除迷信”，“解放思想”，“打破洋框框，走自己工业发展道路”为高速度发展我国氯碱工业创出了新路。

随着我国社会主义革命和社会主义建设事业的迅速发展，国民经济各部门向氯碱工业提出了更高更多的要求。战斗在氯碱工业战线上的广大职工决心在伟大的毛泽东思想指引下，深入持久地开展“工业学大庆”的群众运动，为多快好省地发展我国氯碱工业作出新贡献。

目 录

绪论

第一部分 氯气和烧碱的生产

第一章 总述	1
第二章 盐水精制	4
第一节 原料	4
一、食盐的种类	4
二、食盐的性质和成分	5
第二节 精制过程	7
一、概述	7
二、隔膜法盐水精制的流程	10
三、水银法盐水精制的流程	15
第三节 盐水精制的主要设备	22
第四节 盐泥的综合利用	27
第三章 电解食盐的原理浅述	28
第一节 概述	28
第二节 法拉第定律、电流效率与生产能力	31
第三节 槽电压与电能的消耗	34
第四章 隔膜法电解	41
第一节 隔膜法电解的原理浅释	41
一、过程概述	41
二、阳极及阳极室	42
三、阴极及阴极室	46
四、隔膜	48
第二节 水平式及立式纸隔膜电解槽	50
第三节 立式吸附隔膜电解槽	53

一、立式吸附隔膜电解槽	53
二、钢底立式吸附隔膜电解槽	60
三、全浸没立式吸附隔膜电解槽	61
四、其它型式的立式吸附隔膜电解槽	63
第四节 隔膜法电解槽的操作	65
一、电解槽的联接	65
二、电解槽的送电开车	67
三、电解槽的操作	68
四、安全技术	72
第五节 隔膜法电解工段的生产流程	74
一、电解生产	74
二、电解槽的修理	75
第六节 隔膜电解技术进展和趋向	78
第五章 整流	81
第一节 概述	81
第二节 硅整流器	85
第三节 硅整流器的选择	88
一、电流和电压	88
二、硅整流器的电压调整	90
第六章 电解碱液的蒸发	92
第一节 概述	92
第二节 碱液蒸发的过程	99
一、蒸发的顺流操作	102
二、蒸发的逆流操作	106
三、蒸发的错流操作	106
四、在蒸发过程中去除硫酸盐	107
第三节 电解碱液蒸发的主要设备	108
一、标准式蒸发器	108
二、悬筐式蒸发器	109
三、强制循环蒸发器	112
四、管外沸腾式蒸发器	115

五、主要附属设备	117
第七章 固碱	119
第一节 烧碱的性质和用途	119
第二节 固碱的生产	121
一、用直接火加热的间歇式生产固碱的流程	122
二、连续式生产固碱的流程（降膜法制固碱）	126
第三节 固碱与液碱的比例问题	129
第八章 水银法电解	131
第一节 水银法电解的原理浅释	131
一、过程概述	131
二、电解室	133
三、解汞室	136
第二节 水平式水银法电解槽	138
第三节 立式水银法电解槽	162
第四节 水银电解槽的槽电压和降低槽电压的措施	164
第五节 水银电解槽的检修和操作	173
一、水银电解槽的检修	173
二、电解槽的送电开车	176
三、水银电解槽的操作	178
四、安全技术	182
第六节 水银法电解的生产流程	182
第七节 水银法电解技术进展和趋向	185
第九章 氯气的干燥和输送、氢气的处理和输送	189
第一节 概述	189
第二节 氯气的冷却流程	192
第三节 氯气的干燥和输送	195
第四节 氯气干燥和输送的重要设备	199
第五节 氢气的处理和输送	203
第二部分 几种常见的氯产品	
第十章 液氯	207

第一节 氯气及液氯的性质和用途	207
第二节 液氯的生产	212
一、氯气的液化	212
二、液氯的生产流程	216
三、液氯的包装、运输和贮存	226
四、氯气的缓冲	229
第十一章 盐酸及氯化氢气	230
第一节 盐酸的性质和用途	230
第二节 盐酸的生产	232
第三节 氯化氢气的生产	237
第四节 合成盐酸的主要设备	244
第十二章 含氯漂白剂	252
第一节 漂白粉	252
一、漂白粉的性质和用途	252
二、漂白粉的生产	254
第二节 漂白液	258
一、漂白液的性质和用途	258
二、漂白液的生产	262
三、次氯酸钠漂白液	264
第三节 漂粉精	265
一、漂粉精的性质和用途	265
二、漂粉精的生产	268
第四节 亚氯酸钠	272
一、亚氯酸钠的性质和用途	272
二、亚氯酸钠的生产	274
第五节 含氯漂白剂的发展趋向	278
第十三章 几种常见的无机氯产品	279
一、三氯化铁	280
二、三氯化磷	282
三、化学法制氯酸钾	283
四、氯磺酸	285

五、三氯化铝	287
六、三氯氢硅及多晶硅	289
七、四氯化硅	291
八、四氯化钛	292
第十四章 几种常见的有机氯产品	293
第一节 农药	293
一、六六六及其综合利用	294
二、滴滴涕	299
三、敌百虫	302
四、甲基对硫磷（甲基 1605）	303
五、三氯杀螨醚	304
第二节 塑料及合成纤维	305
一、聚氯乙烯	305
二、氯化聚氯乙烯	312
三、偏二氯乙烯	313
第三节 含氯溶剂	315
一、三氯乙烯及四氯乙烯	315
二、二氯乙烷及氯乙烷	316
三、四氯化碳	318
四、氯苯	320
第四节 合成橡胶	322
一、氯丁橡胶	322
二、硅氧橡胶	323
三、聚硫橡胶	324
第五节 环氧乙烷及乙二醇	325
第六节 环氧氯丙烷及合成甘油	326
第七节 含氟氯化物	329
一、氟氯甲烷及氟氯乙烷	329
二、三氟氯乙烯及氟橡胶	330
第三部分 氯碱工业发展中的几个问题	
第十五章 氯碱工业发展中的几个问题	331

一、氯碱工业的发展速度	331
二、氯碱、有机氯产品与石油化工的关系	334
三、氯碱的平衡问题	342
四、电解生产方法的问题	346
五、贯彻大型企业和中小企业同时并举的方针	349

第一部分 氯气和烧碱的生产

第一章 总 述

电解食盐水溶液制造氯气、烧碱和氢气的生产方法有两种，即隔膜法及水银法。

隔膜法生产的基本流程如图1—1。

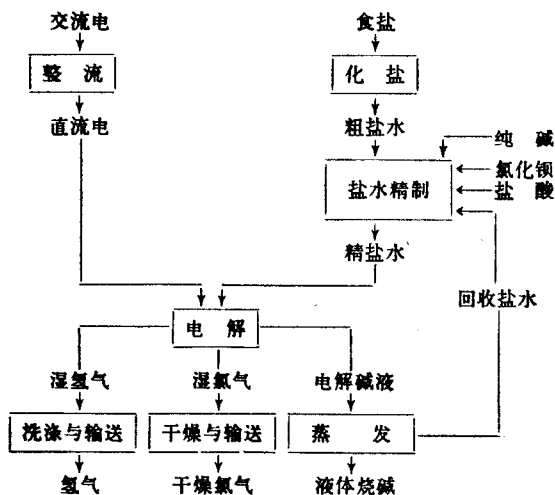


图 1—1 隔膜法生产氯气、烧碱和氢气的基本流程

制造氯气和烧碱的原料是食盐，首先要加水把它溶解，做成粗盐水。如果固体盐用车船运进工厂，则卸下运入溶盐

设备，进行溶解。如果用的是地下盐，那么就需要把水打入地下，在地下把盐化成粗盐水。如果用的是天然盐水，那么就要把天然盐水用泵抽送到工厂里来。

粗盐水中含有很多的杂质，不符合电解的要求，因此必须经过精制。精制是靠加精制剂如纯碱、氯化钡、烧碱、盐酸来进行的。精制后的盐水就可以送去电解。

电解需要用大量的直流电。而发电厂来的都是交流电，因此，必须把交流电经过整流设备变成直流电。然后把直流电通到电解槽去进行电解。

在电解槽里，精盐水借助于直流电进行了电解，同时产生出三种东西：氯气、烧碱和氢气。

从电解槽出来的氯气，温度较高并且含有大量的水份，一般不能直接使用。所以还要经过冷却、干燥，然后输送到用户去，以制造氯产品如液氯、盐酸等等。

从电解槽出来的烧碱（即电解碱液），含氢氧化钠的浓度比较低，只含10~11% NaOH，而且还含大量的盐，不符合使用要求，所以还要经过蒸发，变成含碱浓度高含盐少的液体烧碱。至于电解碱液里原来含的大量盐，则在蒸发过程中结晶析出后被化成盐水，送到盐水精制工段去重复使用。由于这种回收盐水既含盐又含有少量的烧碱，所以它还起着盐水精制剂的作用。

从电解槽出来的氢气，温度和水份与氯气相似，因此也要经过冷却、洗涤，然后输送到使用部门去。有时还需要经过干燥后再送去使用。

水银法生产的基本流程如图1—2。

水银法生产的基本流程与隔膜法有些不同。这主要由于采用了不同的电解槽而带来的。

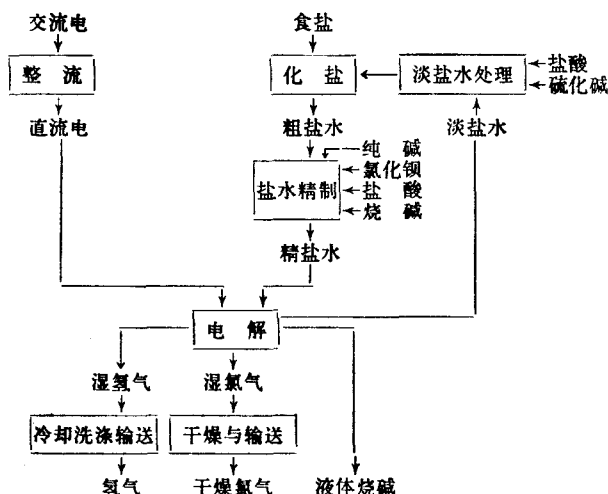


图 1—2 水银法生产氯气、烧碱及氢气的基本流程

水银法电解槽的产物也是氯气、烧碱和氢气。但还多一种淡盐水，这是精盐水经过部分电解以后的产物。精盐水中氯化钠的浓度经过电解后变低了，变成了淡盐水。因此就把这种淡盐水送去化盐，把浓度再提高。然后经过精制，制成精盐水后再送回电解槽进行电解。

精盐水在水银法电解槽里靠通进来的直流电进行电解。制得的氯气和氢气也要经过处理，处理的方法与隔膜法所采用的一样。但是制得的烧碱与隔膜法不同，它的浓度很高，含氢氧化钠可以达到42%以上，因此就不需要再经过蒸发了。此外，制得的烧碱质量很纯，仅含极微量的盐。

从基本流程可以看出一个氯碱厂的基本组成部分应该包括整流、盐水、电解、氯气处理、氢气处理等，对隔膜法氯碱厂来讲还要包括蒸发。但实际上氯碱厂所包括的车间和工段远不止此。首先，在氯碱厂中总包括氯产品（有机氯产品