

李相彪 主编 俞晓辉 俞慧玲 副主编

氯碱生产技术

LÜJIAN SHENGCHAN JISHU

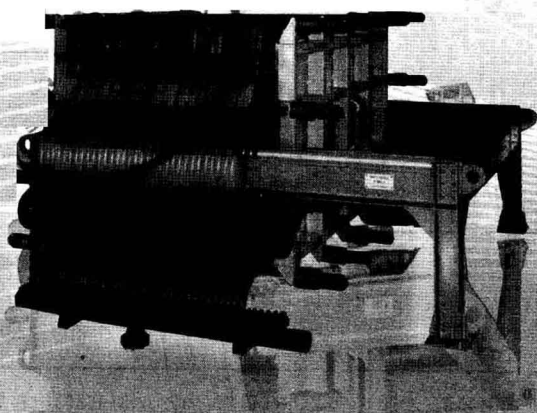


化学工业出版社

李相彪 主编 俞晓辉 俞慧玲 副主编

氯碱生产技术

LÜJIAN SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

氯碱生产技术/李相彪主编. —北京: 化学工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-122-09705-7

I. 氯… II. 李… III. 氯碱生产 IV. TQ114

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 203231 号

责任编辑: 王湘民

装帧设计: 韩 飞

责任校对: 战河红

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

850mm×1168mm 1/32 印张 13¼ 字数 377 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究



前言

氯碱工业是基本化学工业之一，在国民经济中占有重要地位。近几年新技术、新工艺的采用，特别是离子膜制碱技术的使用，使我国氯碱生产技术已同国际水平没有大的差距，同时也对从事氯碱生产的人员提出了新的要求，因此加强对从业人员的培训，全面提高操作技术水平和技能是氯碱生产企业的重要工作，也为高职高专应用化工技术专业的人才培养提供了广阔的空间。

自新中国成立以来中国氯碱工业得到了逐步发展，在 20 世纪 90 年代迎来了氯碱工业高速发展阶段，烧碱年产量由解放初期的 1.5 万吨增至 1900 万吨（2008 年），现已成为世界烧碱第二生产大国。氯碱工业的生产技术始终围绕提高产品质量、降低能耗和改善环境这一永恒的主题在不断进步。各氯碱企业不断进行循环经济消耗链的研究与探索，坚持走可持续发展的道路，使技术、环境和效益都取得了长足的进步。

本书内容较为丰富，是作者多年理论论证和生产实际经验的总结，基本反映了我国烧碱工业生产现有的技术状况和氯碱行业发展的趋势。全书按照氯碱生产的前后工序进行编写，连贯性强。对目前国内主要的制碱技术即隔膜法制碱和离子膜法制碱进行了重点介绍，着重讨论了氯碱生产流程、工艺控制、主要设备、操作要求、安全要求，对能量和物料衡算等进行了分析和例证，对不同工序和控制点的技术指标介绍了比较典型的数据，对比较先进的技术如膜处理技术等进行了扩展学习，文字通俗易懂，叙述上力求深入浅出，突出重点和体现对实际问题的处理。

本书是高等职业学校化学工程与工艺专业的专业教材，是宜宾职业技术学院与宜宾天原化工股份有限公司的共建教材。本书内容丰富，理论结合实际，具有可读性和可操作性，完全可以作为氯碱生产人员的培训教材，也可作为专业人员的参考资料。

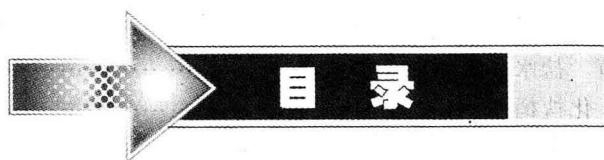
全书内容分为八章。在李相彪、俞慧玲所编写初稿的基础上，第一、六、七章主要由何爱江编写，第二、三章主要由邓梅编写，第五章由邱世威、俞慧玲编写，第四章主要由缪勇编写，第八章主要由沈红编写，全书由李相彪、俞晓辉同志整理、校对、完成。

本书得到四川宜宾天原化工股份有限公司邱世威、李强、江红琼和四川自贡鸿鹤化工有限公司缪勇等的大力支持，在此一并表示感谢！

由于编者的水平和时间的因素，本书一定存在许多不足，欢迎广大师生及其他读者批评指正。

编 者

2011 年 1 月



第一章 概述	1
第一节 氯碱工业发展概况	1
一、烧碱与氯碱工业.....	1
二、我国氯碱的发展历程.....	1
三、氯碱工业的现状和发展.....	2
四、烧碱的生产方法.....	5
五、离子膜制碱的技术优势.....	6
第二节 产品的性质和用途	11
一、烧碱的性质和用途.....	11
二、氯气的性质和用途.....	15
三、氢气的性质和用途.....	19
思考题	20
第二章 盐水一次精制	21
第一节 概述	21
一、食盐的性质.....	21
二、食盐的来源及特点.....	22
三、原盐的选用标准.....	23
四、饱和食盐水的制备方法.....	24
五、盐水质量对电解的影响.....	25
六、一次盐水精制的目标.....	26
第二节 盐水一次精制的原理和工艺条件	27
一、工艺原理.....	27
二、工艺条件.....	29
第三节 盐水一次精制的工艺流程	32
一、盐水一次精制的传统工艺.....	32

二、膜法过滤工艺	34
三、直接过滤工艺流程	40
第四节 盐水一次精制主要设备	41
一、化盐桶	41
二、澄清桶	42
三、过滤器	46
四、洗泥桶	47
五、其他设备	48
第五节 一次盐水制备工段操作技术	48
一、皮带及化盐岗位	49
二、配水精制岗位	54
第六节 一次盐水精制安全生产技术	59
一、部分原辅材料的危险性分析及预防处理措施	59
二、安全生产规定及注意事项	60
三、盐水工段事故案例	61
第七节 一次盐水制备的物料衡算	64
一、衡算条件	64
二、相关计算	66
三、物料消耗	69
思考题	70
第三章 盐水二次精制	71
第一节 概述	71
一、盐水二次精制的意义	71
二、一次盐水中的主要杂质及来源	72
三、盐水二次精制对一次盐水的质量要求	72
四、二次盐水精制的工艺流程	74
第二节 盐水脱氯	76
一、淡盐水脱氯工艺	76
二、计算举例	78
第三节 盐水过滤	79
一、盐水过滤的意义	79

二、素烧碳素管过滤器	80
三、其他类型过滤器	84
第四节 盐水中和	85
一、盐水中和的意义	85
二、pH 值控制范围	86
三、盐酸中和的工艺流程	87
第五节 螯合树脂吸附	88
一、螯合树脂的结构和分类	88
二、螯合树脂的工作原理	90
三、树脂塔工艺流程	91
四、工艺控制对树脂塔操作的影响	91
五、螯合树脂塔的再生	93
六、树脂塔操作和再生应注意的问题	94
七、螯合树脂塔	95
第六节 二次盐水精制岗位操作	98
一、盐水过滤岗位	98
二、盐水精制岗位	100
第七节 盐水分析方法	105
一、钙、镁离子含量的分析方法	105
二、硫酸根含量的测定	108
三、氯化钠含量的分析方法	110
思考题	113
第四章 食盐溶液的电解	114
第一节 生产任务和原料、产品性质	114
一、任务	114
二、原料、产品性质	114
第二节 电解的基本概念和有关定律	116
一、导体	116
二、欧姆定律	118
三、电解定律（法拉第定律）	120
第三节 电解的基本原理	122

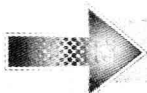
一、电解质的电离·····	122
二、电解的基本原理·····	123
第四节 电解反应·····	124
一、电极反应·····	124
二、电解过程的副反应·····	125
第五节 电解电压 (电压) ·····	126
一、标准电极电位·····	126
二、析出电路·····	127
三、超电压·····	129
四、电解槽内部的电压降·····	129
五、电解质外部的电压降·····	131
第六节 电解效率和电能消耗·····	131
一、电压效率·····	131
二、电流效率·····	132
三、食盐分解率·····	134
四、电解效率·····	134
第七节 电解过程的物料衡算·····	135
一、衡算条件·····	135
二、计算·····	136
第八节 金属阳极隔膜电解技术·····	137
一、金属阳极涂层及阳极片的制备·····	137
二、金属阳极电槽的组成 (30m ² III 型) ·····	140
三、阳极片的制备·····	141
四、电解生产的工艺流程与操作·····	141
五、电解槽的日常管理·····	144
六、金属阳极隔膜电解槽的检修·····	146
七、金属阳极电解槽的开停槽操作·····	148
八、安全技术·····	149
第九节 离子膜电解技术·····	150
一、离子膜的电解原理·····	150
二、电解槽中的化学反应·····	152

三、离子膜电解的物料平衡图·····	152
四、槽电压·····	154
五、离子膜电槽工作原理·····	155
六、工艺流程·····	155
七、离子膜电解槽的结构特性·····	158
八、离子膜电解槽的操作·····	176
习题·····	201
第五章 氯氢处理 ·····	203
第一节 氯气处理工艺的技术概况·····	203
一、氯气处理的目的·····	203
二、氯气处理工艺原理·····	204
第二节 氯气处理工艺流程及控制·····	206
一、氯气处理工艺流程·····	206
二、氯气处理工艺的控制·····	218
三、氯气处理的操作·····	221
四、氯气处理的主要设备·····	222
五、计算举例·····	227
第三节 氢气处理·····	229
一、氢气处理流程·····	229
二、氢气处理的主要设备·····	230
三、氢气处理操作·····	230
第四节 氯氢处理中的不正常情况的处理·····	232
思考题·····	236
第六章 烧碱的蒸发 ·····	237
第一节 蒸发的基本知识·····	237
一、基本概念·····	237
二、水的蒸发与盐的分离·····	251
第二节 烧碱蒸发的常用流程·····	255
一、常用工艺流程·····	255
二、指标分配·····	260
三、流程讨论·····	260

第三节 蒸发设备	261
一、蒸发器	261
二、其他设备	264
第四节 蒸发操作	268
一、准备	268
二、开车	269
三、洗效	270
四、讨论	270
五、正常操作指标	271
六、停车	272
第五节 物料衡算	272
一、衡算依据	272
二、衡算过程	274
第六节 离子膜碱的浓缩	280
一、离子膜法碱液蒸发的特点	280
二、离子膜碱浓缩工艺综述	281
思考题	285
第七章 离子膜固体烧碱	286
第一节 概述	286
一、离子膜固体烧碱生产方法	286
二、离子膜固碱的种类	287
第二节 大锅熬制离子膜固体烧碱	289
一、原理	290
二、工艺流程	293
三、影响固碱颜色的各种因素及控制	293
四、主要设备	296
第三节 降膜蒸发工艺	298
一、生产原理	298
二、工艺流程	298
三、主要设备	311
第四节 升膜蒸发工艺	312

一、升膜蒸发	312
二、板式升膜蒸发器	316
三、升膜闪蒸浓缩流程	320
四、原料液的处理	321
五、主要设备	322
六、正常操作及故障处理	323
第五节 熔融加热系统	325
一、熔盐性质	325
二、熔盐加热系统	328
三、主要设备	329
四、熔盐加热岗位安全技术规定	331
思考题	334
第八章 设备防腐	335
第一节 概述	335
第二节 盐水精制工序的腐蚀形态和防腐	336
一、金属在食盐水溶液中的腐蚀机理	337
二、金属在食盐水溶液中的腐蚀	337
三、金属在食盐水溶液中腐蚀的影响因素	338
四、金属在食盐水溶液中的腐蚀形态及耐蚀性	338
五、非金属在盐水工序中的应用	351
六、盐水系统设备与管道防腐	357
七、仪表防腐选用原则	364
第三节 盐水电解工序的腐蚀形态和防腐	365
一、盐水电解腐蚀的特点	365
二、电解方法	366
三、隔膜法电解工序中金属材料腐蚀的部位及原因	366
四、离子膜电解法	369
五、电解过程杂散电流的腐蚀	370
六、电解系统设备与管道防腐	373
七、电解工序的防腐蚀	382
八、工业仪表防腐选材	384

第四节 氯气处理工序的腐蚀形态和防腐	384
一、腐蚀概况	384
二、氯的腐蚀特性	384
三、腐蚀机理	386
四、淡盐水脱氯系统设备与管道防腐	387
五、工业仪表防腐	390
第五节 碱浓缩工序的腐蚀形态和防腐	391
一、腐蚀介质	391
二、金属在碱液中的腐蚀	392
三、蒸发与固碱设备防腐	402
四、工业仪表的选用	404
思考题	405
参考文献	406



第一章 概述

第一节 氯碱工业发展概况

一、烧碱与氯碱工业

工业上用电解饱和 NaCl 溶液的方法来制取 NaOH 、 Cl_2 和 H_2 ，并以它们为原料生产一系列化工产品的工业，称为氯碱工业。

氯碱工业是重要的基本化工原料工业，在国民经济中起着重要的作用。其主要产品为烧碱、液氯、盐酸、聚氯乙烯树脂等，广泛应用于轻工、纺织、冶金、造纸、食品、建材、化工、塑料等行业，是这些行业不可缺少的原材料。据一些省市调查统计，每 1 万吨烧碱产品所带动的一次性社会产值高达 15 亿~20 亿元。我国现有的氯碱企业大都是当地的骨干企业，与其他行业有着紧密的供求关系。随着国民经济的不断发展，氯碱企业将不断满足各行业对氯碱产品的新需求，为各行业提供更多更好的原材料，促进国家现代化建设事业的发展。

二、我国氯碱的发展历程

我国氯碱工业开始于 20 世纪 20 年代末期，到 1949 年，全国只有几家氯碱厂，年产烧碱总量只有 1.5 万吨，氯产品也只有盐酸、液氯、漂白粉等几个品种。

新中国成立初期，氯碱工业面临着许多困难，东北、华北各厂几经劫难，设备遭到破坏和盗卖，技术资料散失殆尽，厂房破旧不堪，人员四处流散，技术力量严重不足。

1949 年，克服了重重困难后，沈阳化工厂首先恢复了烧碱的生产。此后，锦西化工厂、天津化工厂也陆续恢复了生产。上海天



原化工厂、重庆天原化工厂和宜宾天原分厂在人民政府的扶持下，也很快恢复了生产。到 1952 年全国烧碱产量比 1949 年增长了 5 倍，达 7.9 万吨，但仍满足不了各行业的需求。

从 1953 年开始，国家决定在山西、四川、湖南等地新建一批烧碱生产厂，并进行了电解槽的技术改造，提高了电流密度，降低了单耗，到 1957 年烧碱产量已达 19.8 万吨。

1958 年，国家又决定再建 13 个氯碱企业，分布在浙江衢州、湖北武汉、福建福州、安徽合肥、江苏常州、江西九江、陕西西安、贵州遵义、广东广州、广西南宁、吉林四平、北京以及上海等地，使我国的氯碱工业布局在全国展开，不但沿海工业发达地区氯碱产量增加，而且中南、西南等地区也有了氯碱厂。这一批企业大部分在 1959 年建成，使烧碱产量新增能力 20 多万吨。因烧碱的供需矛盾十分突出，各地方自筹资金又兴建了一批小氯碱企业。这些小企业大部分是因陋就简建设起来的，虽然缓解了供需矛盾，但也因技术力量不足和设备简陋而留下了一些隐患。到 1966 年底，烧碱产量达到了 69.31 万吨。到 1976 年全国的烧碱产量已达 121.5 万吨，十年增长了 52 万吨，增长了 75.3%。到 1978 年，产量达 251.8 万吨，比 1976 年增长了 130.3 万吨。

20 世纪 90 年代，离子膜烧碱生产技术引入我国，在氯碱工业中所占的比重也越来越大，到 2008 年离子膜烧碱产能接近 1600 万吨，比例接近全部产能的三分之二。

三、氯碱工业的现状和发展

（一）世界氯碱工业的现状

2008 年，全球氯碱工业的产值达到约 200 亿美元。截至 2008 年 12 月，全球有 500 多家氯碱生产商（生产厂有 650 多个）；烧碱产能达到 7481 万吨/年，比 2004 年的 5870 万吨/年增加 1611 万吨/年，年均增长 6.25%，而 1994 年和 1999 年的产能分别为 4032 万吨/年和 5300 万吨/年，图 1-1 为全球和中国 21 世纪初烧碱生产能力的变化和所占比重关系图。

2008 年全球烧碱产量为 5866 万吨，比 2007 年下降 1.86%。2008 年全球烧碱平均开工率约为 78.7%。根据氯碱生产特点，即

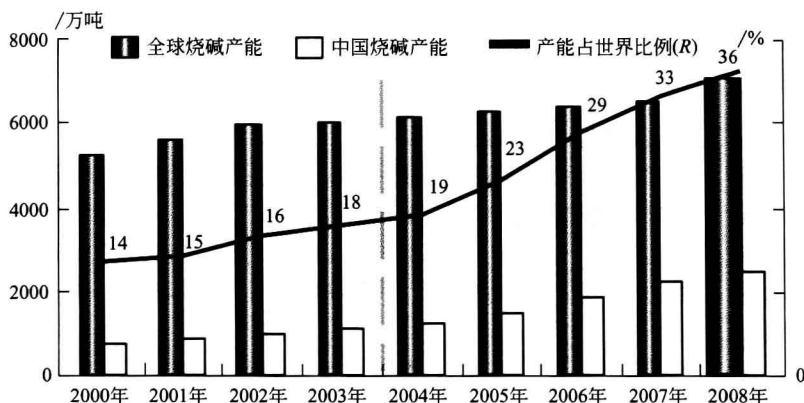


图 1-1 全球和中国 21 世纪初氯碱工业的发展速度

按理论质量比 (1 : 0.8875 : 0.05) 同时产出烧碱、氯气、氢气 3 种产品, 2008 年全球氯气产能约为 6640 万吨/年, 氯气产量约为 5206 万吨。

亚洲的烧碱产能占全球烧碱产能的 50% 以上, 不过生产厂的规模大都较小。全球烧碱产能的分布如下: 亚洲 51.3%; 北美 20.0%; 欧盟 17.9%; 中东非洲 3.9%; 前独联体 3.6%; 南美洲 3.1%; 大洋洲 0.2% (参见表 1-1)。

表 1-1 世界各地烧碱市场需求变化

地区	1999 年		2004 年		2008 年		2004~2008 年 年增长率 /%
	需求/Mt	比例/%	需求/Mt	比例/%	需求/Mt	比例/%	
北美	13	30.2	15.1	26.7	10.94	18.6	-7.7
欧盟	9	20.9	10.6	18.8	11.32	19.3	6.8
中东欧	4	9.3	3.6	6.4	1.57	2.7	-56.4
亚洲	13	30.2	21.4	37.9	26.9	45.9	5.9
中东非洲	1	2.3	1.2	2.1	2.1	3.6	15
中南美洲	2	4.7	3.3	5.8	3.78	6.4	3.5
大洋洲	1	2.3	1.3	2.3	2.05	3.5	12.1
合计	43	100	56.5	100	58.66	100	-20.8

从生产国家（地区）看，中国是最大的烧碱生产国，产能约占 33.0%；其次是美国，产能约占 17.5%；再其后是日本和德国，产能分别占 6.8%和 6.7%。

（二）国内氯碱工业现状

1990 年以前，我国需进口国外烧碱，解决国内烧碱供需矛盾。随着近十年来国内烧碱生产规模的快速扩张，于 1990 年开始我国由烧碱进口国变为出口国，2008 年中国出口烧碱超过 200 万吨，出口的主要国家有美国、加拿大、俄罗斯、澳大利亚和部分亚洲国家。

进入 21 世纪，中国氯碱工业步入快速发展阶段，从图 1-2 可以看出，从 1998 年到 2008 年，我国烧碱生产能力从每年不足 800 万吨增加到 2500 万吨，产能增加了三倍，烧碱产量接近 1900 万吨，生产能力和实物产量超过美国和日本，居世界第一位。烧碱的品种也逐步增加，尤其是离子膜法烧碱发展得很快，2000 年生产能力为 200 万吨左右，到 2008 年已接近 1600 万吨，其中离子膜法制碱的比例达到 63%，预计该比例 2010 年年底将增加到 85%。

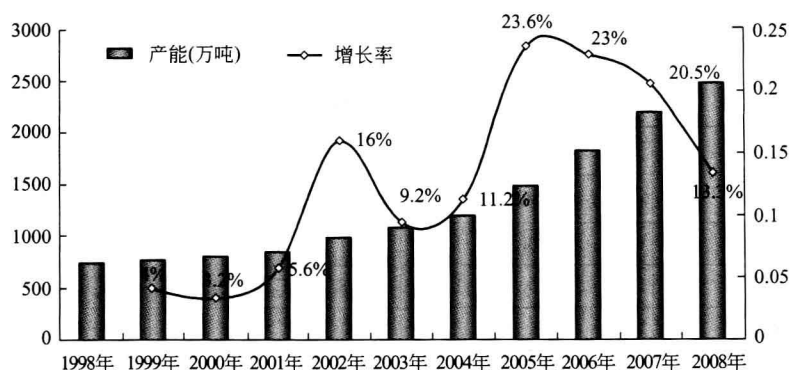


图 1-2 国内氯碱近 10 年产能和增长率

中国氯碱产业集中度已初具规模，共有生产企业 245 家，50 万吨以上的企业占 12%，10 万吨以下的企业占 15%，大部分企业的规模在（10~50）万吨之间，平均开工率约为 74.9%。