

氯化氢

生产与操作

■ 颜才南 胡志宏 曾建华 编著

LVHUAQING
SHENGCHAN YU CAOZUO

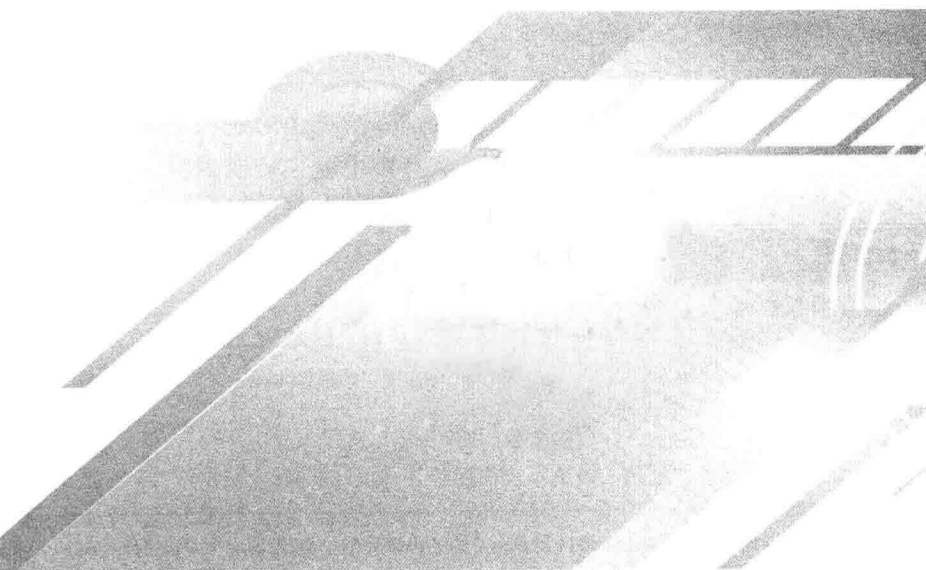


化学工业出版社

氯化氢 生产与操作

LVHUAQING
SHENGCHAN YU CAOZUO

■ 颜才南 胡志宏 曾建华 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

氯化氢生产与操作/颜才南, 胡志宏, 曾建华编
著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 8
ISBN 978-7-122-17859-6

I. ①氯… II. ①颜…②胡…③曾… III. ①氯化氢-
化工生产 IV. ①TQ124.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 150082 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 韩 飞

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: 北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 170 千字
2013 年 10 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: 29.00 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，使我国氯碱生产技术同国外生产水平基本没有差距。这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类专业的人才培养提供了广阔的空间。

2012 年我国烧碱年产量达 2698 万吨，现已成为世界烧碱第一生产大国。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，是作者多年生产实际经验的总结，基本反映了我国烧碱工业中氯化氢生产现有的技术状况和行业发展的趋势。全书按照氯化氢生产的前后工序进行编写，连贯性强。着重讨论了氯化氢生产流程、工艺控制、主要设备、操作要求、安全要求，对安全事故案例也进行了深入的剖析。

本书可作为氯碱企业提升技术工人操作技能的培训用书，也可作为企业生产管理及高等院校学生实习的参考书，还可作为高等职业学校化学工程与工艺专业的教学用书。

由于编者的学识水平有限，本书一定存在许多不足，欢迎广大读者批评指正。

编者

2013-7

目 录

1 氯气处理	1
1.1 概述	1
1.1.1 氯气的物化性质	1
1.1.2 氯气的用途	7
1.1.3 氯气纯度的测定方法	7
1.1.4 氯气内含氢量的测定方法	8
1.1.5 氯气中含水量的测定方法	11
1.1.6 三氯化氮含量的测定方法	12
1.2 氯气处理工艺	14
1.2.1 氯处理的任务与一般方法	16
1.2.2 氯气的冷却	18
1.2.3 氯气的干燥	18
1.2.4 氯气的净化	21
1.2.5 氯气的压缩	24
1.2.6 事故氯处理	29
2 氢气处理	40
2.1 概述	40
2.1.1 氢气的物化性质	40
2.1.2 制取氢气的一般方法	42
2.1.3 氢气的用途	42
2.1.4 氢气纯度的测定	43
2.1.5 氢气中氧含量的测定	44
2.2 氢气处理工艺	46
2.2.1 氢气处理工艺流程说明	46
2.2.2 氢气处理工艺流程简图	46
2.2.3 氢气处理过程中主要异常现象产生原因及处理方法	47

2.3	氢气处理的主要设备	48
2.3.1	氢气洗涤塔	48
2.3.2	氢压机	49
2.4	氢气系统的放空要求	51
2.5	氢气输送及处理装置的其他安全要求	52
3	液氯	54
3.1	概述	54
3.1.1	液氯生产的目的	54
3.2	液氯的生产流程	54
3.2.1	氯气的液化	56
3.2.2	液氯输送方式	60
3.2.3	液氯的充装	62
3.2.4	液氯钢瓶整修	68
3.2.5	尾氯的处理	68
3.3	液氯生产的主要设备	71
3.3.1	列管式液化器	71
3.3.2	方箱式液化器	72
3.3.3	螺杆式氯气液化装置	73
3.3.4	液氯钢瓶	83
3.3.5	液氯泵	91
3.3.6	氯气处理离心风机	94
3.3.7	液氯计量槽	94
3.4	液氯生产的物料及能量衡算	94
3.4.1	液氯生产的物料衡算	94
3.4.2	液氯生产的能量衡算	96
3.5	液氯系统其他安全操作要点	97
3.6	液氯系统常见事故及预防	100
3.6.1	液化尾气含氢量超过 3.5%	100
3.6.2	液化尾气温度明显下降,尾气管严重结霜	101
3.6.3	气化器及包装用计量槽压力超标	101

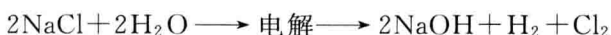
3.6.4	液氯钢瓶包装过量	101
3.6.5	液氯中三氯化氮含量过高	102
3.6.6	返厂空瓶无余压或氯气纯度低	102
4	氯化氢	104
4.1	概述	104
4.1.1	氯化氢的物化性质	104
4.1.2	氯化氢纯度、含氧量和含氯量的测定方法	105
4.1.3	氯化氢中的游离氯	107
4.2	氯化氢生产工艺	110
4.2.1	合成法生产氯化氢	110
4.2.2	盐酸脱吸法生产氯化氢	115
4.2.3	盐酸深度解析	120
4.2.4	氯化钙提浓工艺流程	122
4.2.5	高纯度氯化氢的生产工艺	124
4.3	精制盐酸的生产	124
4.3.1	精制盐酸的标准	124
4.3.2	精制盐酸的生产过程	125
4.4	氯化氢生产的物料衡算	126
4.4.1	计算依据	126
4.4.2	合成炉的物料衡算	126
4.4.3	氯化氢冷却器的物料衡算	129
4.4.4	氯化氢吸收系统的物料衡算	131
4.5	氯化氢合成炉副产蒸汽基本原理	133
4.5.1	基本原理	133
4.5.2	结构特点	136
4.5.3	自动控制系统	137
4.5.4	氯化氢副产蒸汽合成炉生产工艺过程可能出现的问题及 采取的措施	138
4.6	事故氯化氢处理装置	141

5 氯化氢生产的主要设备	142
5.1 氯化氢合成炉	142
5.1.1 钢制合成炉设备结构	142
5.1.2 三合一炉设备结构	142
5.1.3 二合一炉的设备结构	145
5.1.4 石墨合成炉的结构	147
5.2 列管式石墨换热器的结构	147
5.3 膜式吸收塔的设备结构	150
6 氯化氢合成系统开车、停车操作	152
6.1 氯化氢合成系统开车前的准备工作	152
6.2 氯化氢合成炉的点火开车操作	152
6.3 氯化氢合成系统的正常和紧急停车操作	153
6.4 氯化氢合成炉火焰不正常的处理	154
6.5 氯化氢合成系统操作不正常的处理	155
6.6 氯化氢合成的全自动控制	156
6.6.1 氯化氢合成传统的控制方式及其不足之处	157
6.6.2 氯化氢合成全自动控制系统的原理	157
6.6.3 氯气、氢气自动配比原理	159
6.6.4 氯化氢合成辅助控制系统	159
6.6.5 氯化氢合成全自动控制系统的开停车操作	160
6.6.6 氯化氢合成自控优点	162
7 氯化氢生产的相关知识	163
7.1 气体的扩散系数	163
7.2 稀盐酸溶液与气相之间的平衡关系	163
7.3 氯化氢的吸收系数	164
7.4 材料的膨胀系数	166
7.5 氯化氢生产装置的材质选择	169
7.6 氯化氢的绝热吸收	170
7.7 波美度的概念	171

7.8	爆鸣气的概念	172
7.9	氯化氢石墨合成炉石墨冷却管设置长度与生产能力的关系	173
7.10	不同温度下的氯化氢合成反应热的计算	175
7.11	纳氏泵工作原理与注意事项	176
8	氯化氢生产中的安全环保技术	178
8.1	氯化氢生产中的有毒有害物质	178
8.1.1	氯气	178
8.1.2	氯化氢和盐酸	178
8.1.3	硫酸	178
8.1.4	三氯化氮	178
8.2	氯化氢生产中应注意的安全技术	183
8.3	氯与氯化氢的工业卫生	184
8.3.1	氯与氯化氢对人体的危害及中毒急救方法	184
8.3.2	氢气的危险特性	185
8.3.3	三氯化氮富积的原因及处理	186
8.4	强酸强碱类中毒、创伤的现场抢救	190
8.4.1	强酸类中毒、创伤的现场抢救	190
8.4.2	强碱类中毒、创伤的现场抢救	192
8.5	生产过程涉及的有害物质分析	194
8.5.1	生产过程中的危险、有害因素分析	195
8.5.2	其他可能产生的不安全因素	196
8.5.3	工艺设计中应采用的措施	197
8.5.4	工人操作上应采取的安全措施	200
9	盐酸和氯化氢生产过程中事故案例分析	201
	附录 氯化氢和盐酸的常用物化数据	220
	参考文献	225

1.1 概述

工业上氯气的生产方法是以食盐为原料，将食盐（氯化钠）溶解为饱和水溶液在电解槽中通入直流电，使氯化钠水溶液发生电解反应，反应方程式如下。



电解后得到的是温度高（约 85°C ）且含有大量水分的湿氯气，经过冷却和干燥后可得到干燥氯气〔含水量一般在 $(50 \sim 400) \times 10^{-6}$ 左右〕，干氯气经氯气压缩机（纳氏泵或透平机）加压至 $0.2 \sim 0.3\text{MPa}$ 下在 $-25 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 之间进行间接冷却，使氯气冷凝为液氯。

1.1.1 氯气的物化性质

在通常情况下，氯气是黄绿色的气体、有毒，并有刺激性气味，吸入少量就会使人的鼻、喉黏膜受到刺激，引起胸痛和咳嗽，吸入过量氯气会使人窒息，甚至死亡。氯气密度比空气大，熔沸点较低，能溶于水，易溶于有机溶剂，在压强为 101kPa 、温度为 -34.6°C 时易液化。液态氯为金黄色液体，如果将温度继续冷却到 -101°C 时，液氯变成固态氯，固态氯为四方晶体。

1.1.1.1 氯气的物理性质

化学式 Cl_2

原子量 35.453

分子量 70.906

相对密度（水=1）1.47；（空气=1）2.48

密度 (标准状态) $3.214\text{kg}/\text{m}^3$

沸点 (0.1MPa) -34.03°C

熔点 (0.1MPa) -101.3°C

黏度 (16°C) $129 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{s}$

气化热 (沸点下) $286.16\text{kJ}/\text{kg}$

熔融热 (熔点下) $90.35\text{kJ}/\text{kg}$

临界常数 温度 $t_c = 144^\circ\text{C}$, 压力 $P_c = 7.7\text{MPa}$, 密度 $\rho_c = 0.573\text{kg}/\text{cm}^3$

比热容 气体 (25°C) $c_p = 0.476\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; $c_v = 0.358\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$

液体 (25°C) $c_p = 1.047\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$

固体 (-133°C) $c_p = 0.664\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$

热导率 (25°C) 气体 $0.00891\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$

液体 $0.1394\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$

膨胀系数 平均为 0.003836

压缩系数 $101 \sim 767\text{kPa}$

溶解度 (0°C , 101kPa) 100g 水中能溶解氯 1.462g

扩散系数 (0°C , 0.1MPa) 在空气中为 $0.108\text{cm}^2/\text{s}$

20°C , 在水中 $1.22 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

水合物 温度 $< 9.6^\circ\text{C}$ 时, 可以与水生成 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水合物, 反应的生成热 $77.143\text{kJ}/\text{mol}$

外观 气体为黄绿色, 液体为黄色微橙的透明液体

嗅味 具有窒息性刺激臭味

液氯的蒸气压见表 1-1。

常温下氯气在水中的溶解度见表 1-2。

1.1.1.2 氯气的化学性质

氯元素符号 Cl , 原子序数 17, 外围电子排布 $3s^2 3p^5$, 位于

• 2 •

表 1-1 液氯的蒸气压（绝压）

温度/℃	蒸气压/MPa	温度/℃	蒸气压/MPa
-50	0.0476	+5	0.425
-40	0.0783	+10	0.496
-35	0.0977	+15	0.569
-34.5	0.1	+30	0.860
-30	0.121	+40	1.114
-20	0.191	+50	1.414
-10	0.26	+60	1.759
0	0.364	+70	2.158

表 1-2 常温下氯气在水中的溶解度

温度/℃	1L 水中溶解氯气的体积/(L/L)	100g 水中溶解氯气的质量/(g/g)
0	4.61	1.46
10	3.148	0.9972
20	2.299	0.7293
30	1.799	0.5723
40	1.450	0.459
50	1.216	0.3925
60	1.025	0.3295
70	0.862	0.2793
80	0.683	0.2227
90	0.390	0.127

第三周期 3ⅦA 族。原子半径 99pm，Cl⁻ 半径 181pm，第一电离能 1251kJ/mol，电负性 3.0，主要氧化数 -1、0、+1、+3、+5、+7。氯属卤族元素，化学性非常活泼，除了对惰性气体、碳、氮等元素外，几乎可以与各种元素直接化合。氯也能和许多化合物起反应，所以在自然界中以游离状态存在的氯是极少的，大多呈无机化合物存在。食盐（NaCl）即为代表性的化合物。单质氯以双原子分子（Cl₂）组成，为黄绿色有刺激性臭味的气体，有毒。部分水解成盐酸、次氯酸（HClO），后者有漂白性。易溶于二硫化碳、四氯化碳等有机溶剂。在低温下干燥氯气化性

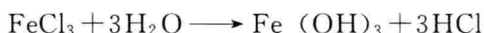
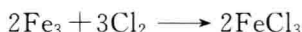
不十分活泼。有痕量水存在时，活泼性急剧增加。能跟所有金属化合，能跟氧、氮、碳以外非金属单质直接化合，生成氯化物。有强氧化性，是强氧化剂。工业上用电解饱和氯化钠水溶液制得，实验室常用浓盐酸跟二氧化锰共热制备。

(1) 氯气与金属的反应

氯气易与各种金属反应生成氯化物，如氯气与银反应生成氯化银。



氯气与金属的反应，在有水存在时，能生成盐酸，而促使其腐蚀，如



完全干燥的氯气或液氯在常温下几乎不与金属作用，但也有例外，如钛(Ti)与湿氯不起反应，而与干燥氯生成氯化物。

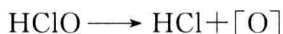


(2) 氯气与水反应

氯微溶于水，生成少量的盐酸和次氯酸。



次氯酸在光 and 热的影响下容易分解，析出初生态氧 $[\text{O}]$ 和生成盐酸。



次氯酸还会在水中离解 $\text{HClO} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$

由于次氯酸、次氯酸根离子和初生态氧具有强烈的氧化作用，再加上盐酸的腐蚀作用，因此，湿氯气腐蚀性极强。表 1-3 列出了在干氯气、湿氯气及氯水中能够使用的耐腐蚀材料。

表 1-3 氯气介质下的耐蚀材料

材料	干氯气	湿氯气	氯气(液)
碳钢	A	C	C
铸铁	A	C	C
302/304 不锈钢	B	C	C
316 不锈钢	B	C	C
青铜	B	C	B
蒙乃尔	A	C	C
哈氏合金 B	A	C	C
哈氏合金 C	A	B	A
不锈钢 20 #	A	C	B
钛	C	A	C
钴-铬合金 6 #	B	B	B
416 不锈钢	C	C	C
440C 不锈钢	C	C	C
17-4PH	C	C	C

注：A 能够或正被成功地使用，B 注意使用过程，C 不能使用；摘自《调节阀手册》第二版，美国仪表学会，J. W. 哈奇森主编，林秋鸿等译，1984。

(3) 氯气与无机化合物的反应

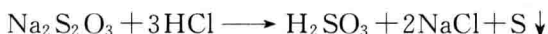
氯气与氢氧化钠反应生成次氯酸钠。



氯气与氢氧化钙反应生成次氯酸钙。



可与硫代硫酸钠（大苏打）反应而被吸收。



(4) 氯气与有机化合物的反应

与苯起反应 $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ （加成反应）



与醋酸起反应 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$

(5) 氯气与氨起反应

氯与氨即使在低温下，亦起剧烈反应，生成氯化铵和氮气。



当氯氨过量时，则生成易爆物质三氯化氮，三氯化氮分解时，发生强烈爆炸。



(6) 氯气与氢气起反应



氢气和空气的混合气中，含氢量在 4.1%~74.2%（体积分数）是爆炸区间。氢气和氧气的混合气体中，含氢量在 4.5%~95%（体积分数）是爆炸区间，氢气和氯气的混合气体中含氢量在 3.5%~97%（体积分数）是爆炸范围。氢气、氯气和空气混合气的爆炸上下浓度极限如图 1-1 所示。氢气和空气的混合气的燃点为 450℃。而与氮气的混合气的燃点则为 51℃。在生产厂房中大量氢气外溢的情况下，亦可能生成易爆的氢气、空气的混合气。为了氯碱生产的安全，氢气、空气的混合气中氢的允许含量为 4%（体积分数）。氮气或二氧化碳等惰性组分对混合气的着火极限、爆炸极限是有影响的。因此，如果在氢气和空气的易爆

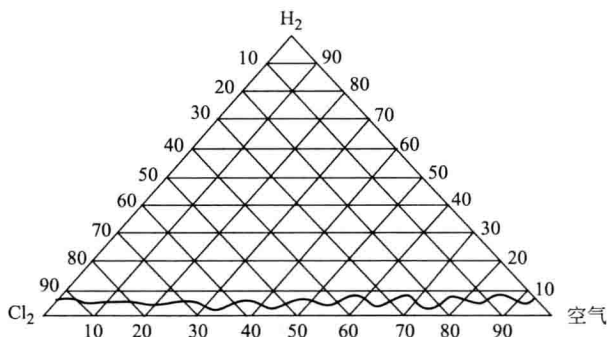


图 1-1 氢气、氯气和空气混合气的爆炸上下浓度极限

混合气中加入一定量的氮气和二氧化碳，就不会发生爆炸。例如，在 1 体积的氢气和空气混合气中加入 16.5 体积的氮气或 10.3 体积的二氧化碳。就可以防止爆炸。因此，氯碱生产过程中合成炉系统在开车点炉或检修动火时，氢气管道、设备往往要用氮气冲洗稀释，再经分析，控制易爆混合气含氢量合格（含氢量 $\leq 0.4\%$ ）后才能动火。

氯内含氢也是必须控制的指标，氯氢混合气在正常温度或无光照下不起作用，但在日光或人造光的波长为 470nm 或者温度超过 50℃，两种气体将爆炸性地反应生成氯化氢。电解槽阳极出来的氯气中含有空气、氢、二氧化碳、一氧化碳等。氯气中含氢量小于 1%（体积分数）一般无爆炸危险。但当氯气、氢气的混合气中含氢量为 3%~7%（体积分数）时，点燃时伴有爆炸；含氢量达 83%~93%（体积分数）时，压力增高但不爆炸。因此，氯内含氢量必须严格控制。另外，氯中含氢还影响氯气液化效率的控制。

1.1.2 氯气的用途

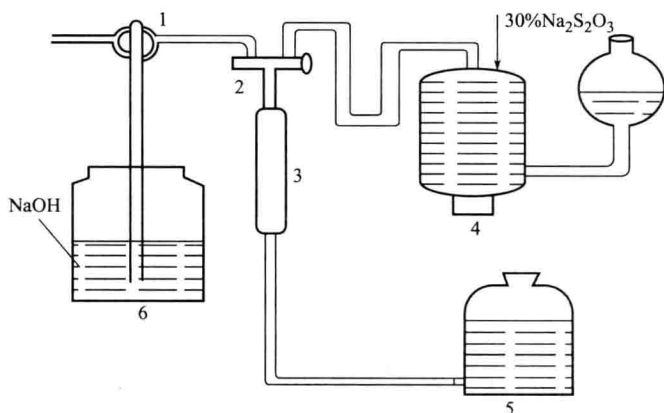
氯气为重要化工原料，用途极广，主要有杀菌消毒、纸浆纤维漂白；氯气在矿石精炼等工业有广泛的应用，如镁的冶炼及精制，钛、锆、钒、铌、钼、铜、钨的生产。用于无机合成时可生产漂白剂（如漂白粉、漂粉精及次氯酸钠）、三氯化铝、氯化磷、农药、三氯化铁、照相用氯化银、氯酸钾、合成盐酸、四氯化钛和氯化硅等。用于有机合成时可生产有机农药、氯烃溶剂、塑料、增塑剂、合成橡胶、合成纤维、制冷剂等。

1.1.3 氯气纯度的测定方法

①测定原理 氯气可由硫代硫酸钠溶液反应吸收。



②测定手续 测定仪器装置见图 1-2 氯含量分析仪。



1—三通活塞；2—考克；3—量管；4—韩氏吸收球；
5—水准瓶；6—碱处理瓶

图 1-2 氯含量分析仪

注：1. 水准瓶内的酸性饱和食盐水，必须用氯气饱和。

2. 硫代硫酸钠吸收液每 8h 更换一次。

先将氯气通往碱处理瓶，置换 1~2min 以后，用样品气洗涤量气管 1~2 次，然后准确量取样品气 100mL，用水准瓶把气体压入硫代硫酸钠溶液吸收瓶，充分摇动韩氏球 50~60 次，依此反复吸收，直至读数恒定为止，记下残余气体体积数。

③ 计算公式

$$\text{Cl}_2 \% = \frac{(V - V_1)}{V} \times 100 \%$$

式中 V ——取样体积，mL；

V_1 ——吸收后残余气体体积，mL。

1.1.4 氯气内含氢量的测定方法

1.1.4.1 测定原理 氯中含氢的测定，由体积差来计算氯内氢含量。

氢气和氧气在适当的比例下，遇电火花爆炸化合成水，氢的