

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF 00XX—20XX

氯碱行业无预处理器盐水 一次精制技术规范

Technical specifications for primary refining of No pretreatment
saltwater in the chlor alkali industry

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：恒信润丰科技开发（北京）有限公司。

本文件主要起草人：张天国、王超。

征求意见稿

氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范

1 范围

本文件规定了氯碱行业无预处理器盐水精制的工艺方法、运行控制要求等内容。

本文件适用于以烧碱、氯气、氢气为主要产品的生产企业开展无预处理器盐水一次精制活动。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HG/T20570-95	工艺系统工程设计技术规定
HG/T20546—2009	化工装置设备布置设计规定
HG/T20549—1998	化工装置管道布置设计规定
HG/T20646—1999	化工装置管道材料设计规定
GB/T8163-2008	输送流体用无缝钢管
HG/T20553-2011	化工配管用无缝及焊接钢管尺寸选用系列，II系列
HGJ229-91	化工设备管道防腐工程施工及验收规范
HG/T20592~HG/T20635-2009	钢制管法兰、垫片、紧固件
GB/T12233-2006	通用阀门铁制截止阀与升降式止回阀
GB/T12234-2007	通用阀门法兰和对焊连接钢制闸阀
GB/T12238-2008	法兰和对夹连接弹性密封蝶阀
GB50264-2013	工业设备及管道绝热工程设计规范
GB/T8175-2008	设备及管道绝热设计导则
GB/T4272-2008	设备及管道绝热技术通则
GB50126-2008	工业设备及管道绝热工程施工规范
GB/T8174-2008	设备及管道绝热效果的测试与评价
GB/T11835-2016	绝热用岩棉、矿渣棉及其制品
API610	离心泵
API675或相当标准	用于计量泵
IEC	国际电气标准

GB50489-2009	化工企业总图运输设计规范
GB50187-2012	工业企业总平面设计规范
GB/T150-2011	压力容器
NB/T47003.1-2009	钢制焊接常压容器
HG/T20505-2014	过程测量和控制仪表的功能标志及图形符号
HG/T20507-2014	自动化仪表选型设计规范
HG/T20508-2014	控制室设计规范
HG/T20509-2014	仪表供电设计规范
HG/T20510-2014	仪表供气设计规范
HG/T20511-2014	信号报警及联锁系统设计规范
HG/T20512-2014	仪表配管配线设计规范
HG/T20513-2014	仪表系统接地设计规范
HG/T20514-2014	仪表及管线伴热和绝热保温设计规范
HG/T20573-2012	分散型控制系统工程设计规范
GB50054-2011	低压配电设计规范
GB/T50062-2008	电力装置的继电保护和自动装置设计规范
GB50217-2007	电力工程电缆设计规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 无预处理器 No pretreatment

氯碱行业一次盐水精制工序在化盐水中加入氢氧化钠与镁离子反应后形成氢氧化镁，化盐水进入预处理器除掉镁离子，本规范在化盐水中加入相关试剂反应后直接进入过滤器过滤除去钙、镁离子及有机物，未配置预处理器。

3.2 一次精制 primary refining

卤水或在化盐池化盐后的盐水进入反应槽，在反应槽内加入药剂反应后的盐水进入过滤器过滤，过滤后的盐水进入精盐水罐存储，此过程为盐水一次精制。

4 基本原则

4.1 生产原则

电解法制烧碱的原料是原盐，盐水一次精制的任务是将原盐中的化学杂质和机械杂质除去，给离子膜电解（包含盐水二次精制）提供合格的精盐水。

4.2 安全原则

4.2.1 装置安全设计应满足《石油化工企业设计防火规范》(GB50160-2008)、《化工企业安全卫生设计规范》HG20571-2014、《危险化学品安全管理条例》(中华人民共和国国务院令 第591号)等有关法律法规要求。

4.2.2 装置及配套设备配电设计应满足 GB50054 的要求。

4.2.3 装置及配套设施防雷防静电措施应满足 GB50650、GB50160 的要求。

4.2.4 对有可能出现超温的情况,应设置超温报警设施。

4.3 原料原则

盐水精制过程中用到以下原料:

原盐 纯碱 烧碱 高纯盐酸 亚硫酸钠 纯水

4.3.1 原盐

原盐主要可以分为海盐、井盐、湖盐、矿(岩)盐四大类,但合格的原盐要具备以下条件:

- (1) 氯化钠含量要高
- (2) 化学杂质要少
- (3) 不溶于水的机械杂质要少;
- (4) 盐的颗粒要粗

规格

氯化钠含量	≥92%	Ca ²⁺ Mg ²⁺ 含量	≤0.6%
含水	≤6%	含SO ₄ ²⁻	≤1%
水不溶物含量	≤0.4%		

4.3.2 纯碱

化学式Na₂CO₃,分子量106,白色粉末,密度2.532,熔点851℃,俗称苏打,易溶于水,在水中的溶解度随温度的变化有较大的变化,水溶液呈强碱性,能因吸湿而结成硬块。

总碱量: ≥98% 烧失量: ≤1.3%

在生产过程中,将固体纯碱溶解成浓度10%左右,温度约60℃的水溶液供生产使用。

4.3.3 烧碱

所用烧碱是离子膜电解槽出口32%的电解液,由泵直接供给,具有很强的碱性,极易烧伤眼睛和皮肤。

4.3.4 高纯盐酸

盐酸为31%的氯化氢水溶液,亦称氢氯酸。氯化氢的分子式是HCl,分子量为36.465,纯净的盐酸是无色透明的液体。

HCl	31% (wt)	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ (以Ca ²⁺ 计)	≤0.3mg/L
Fe	≤10mg/L	游离氯	无
压力	200kPaG	温度	环境温度

4.3.5 亚硫酸钠

化学式Na₂SO₃, 分子量126, 白色粉末, 密度2.633g/cm³, 易溶于水, 溶液呈碱性. 具有还原性。所用亚硫酸钠可由离子膜界区直接供

亚硫酸钠含量	≈10%
压力	400kPaG
温度	环境温度

4.3.6 纯水

化学式H₂O, 分子量18, 无色透明液体, 含杂质极少, 纯度很高。

电导率	<1×10 ⁻⁵ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	温度	环境温度
SiO ₂	<0.1mg/L	Fe	<20ug/l
压力	400kPaG		

4.4 产品原则

离子膜电解对一次盐水的质量要求如下:

NaCl	305±5 g/l
SO ₄ ²⁻	≤5 g/l
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (as Ca ²⁺)	≤1mg/L
SS	≤1mg/L
Free Cl ₂	0mg/L
PH	9~12
温度	≥50 °C

4.5 生产原理

4.5.1 离子膜电解二次盐水对一次盐水的质量要求

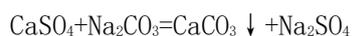
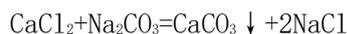
过多的钙镁等化学杂质将会加大二次精制螯合树脂塔的生产负荷, 缩短再生周期, 严重时会使螯合树脂塔出现穿透现象, 因此要求钙镁不超过某一值, 同时盐水中的游离氯会破坏螯合树脂的结构, 使之失去螯合作用, 有机物附着在螯合树脂上面, 会影响螯合树脂的吸附作用, 如果盐水中存在有机物, 会使树脂溶胀, 将严重影响超精盐水的质量, 对离子膜电解槽的运行造成不可恢复性的

损伤，所以必须将原盐中的化学杂质除去。

本规范的工艺是以高精度的微孔过滤技术为主的精制工艺，采用了无预处理器盐水处理工艺，粗盐水在前反应槽先加入次氯酸钠去除有机物、加入碳酸钠形成碳酸钙，加入氢氧化钠生成氢氧化镁直接进入膜过滤器的精制工艺，使精盐水达到较高的质量，满足直接进入二次精制螯合树脂塔的要求。

4.5.2 钙的去除

钙离子一般以氯化钙和硫酸钙的形式存在于原盐中，精制时向粗盐水中加碳酸钠，生成不溶性的碳酸钙沉淀：



为使反应完全，碳酸钠一般控制过量。

本反应速度较慢，反应速度受温度影响较大，一般适宜在50℃左右，在碳酸钠过量的情况下需半小时方能反应完全，此反应的完全程度直接影响膜过滤器出口的精盐水质量。

4.5.3 镁的去除

镁常以氯化物的形式存在于粗盐水中，加入烧碱溶液生成不溶性的氢氧化镁沉淀：



为使反应完全，控制氢氧化钠过量，本反应速度快，几乎瞬间完成。

4.5.4 除游离氯

盐水中的游离氯一般以 ClO^- 存在，在生产过程中用亚硫酸钠除去游离氯，发生下列反应



4.5.5 膜过滤

加入碳酸钠和氢氧化钠充分反应后的粗盐水在一定压力下通过平均孔径约为0.2 μm的滤膜，使杂质被阻隔，从而得到纯净的精盐水。

4.5.6 主要设备

无预处理器盐水一次精制技术规范要求膜过滤器内的膜管为采用拉伸技术形成的无缝管，采用ePTFE一次成型，膜管表面设置有抗污染层，膜的孔径为0.05-0.5微米，膜采用未脱氯淡盐水、酸性精盐水、酸性淡盐水或次氯酸钠溶液反冲洗的方式清洗，过滤后精盐水罐中的盐水质量 $\text{SS} \leq 1.0 \text{mg/L}$ 。

5 实操原则

5.1 工艺流程

5.1.1 配水及化盐

来自离子膜工序的脱氯淡盐水、脱硝后渗透淡盐水、板框压滤机滤水、螯合树脂塔废水等在化盐水槽中混合，调节盐水的 PH 值为10-11.5，用化盐泵经换热器调温至 50-60℃后送入化盐池。

化盐水经化盐水分配管进入化盐池，原盐用铲车加入化盐池。化盐水在化盐池内与固体原盐逆流接触，饱和后溢流至粗盐水折流槽，此时流出的粗盐水温度为50-60℃，NaCl 含量为 $310 \pm 5\text{g/l}$ 。

5.1.2 盐水过滤

从化盐桶出来的粗盐水在自流入带机械搅拌的前反应罐之前，分别加入次氯酸钠溶液和过量的精制剂碳酸钠溶液（过量 0.3-0.6g/L）。在前反应池内粗盐水中的钙离子与碳酸钠反应生成碳酸钙；菌藻类、腐殖酸等有机物则被次氯酸钠溶液中的游离氯氧化分解成为小分子的有机物；无机铵在 PH>9 条件下与游离氯反应生成易分解的 NH_2Cl 和 NHC_12 ；悬浮盐和饱和的粗盐水被蒸汽凝结水或脱氯后淡盐水稀释，溶解成 $305 \pm 5\text{g/l}$ 的粗盐水。

从前反应出来的粗盐水自流至后反应槽，加入氢氧化钠药剂，镁离子迅速生产氢氧化镁沉淀，附着在已经生成的碳酸钙颗粒上，有助于颗粒粒径增长。控制过量在 0.2 - 0.5g/L，反应槽采用机械搅拌，保证反应完全，然后经粗盐水泵送至膜过滤器。控制前后反应的总反应时间在 2 小时或以上，反应罐的设计要防止物流短路，控制药剂过量值，反应中要进行搅拌，但转速不应过高，防止打碎反应形成颗粒聚团。

反应完全后的粗盐水储槽在缓冲罐中，由粗盐水泵提升至进液高位槽，盐水由高位槽静压自流进入膜过滤器过滤。过滤器采用PLC 控制。粗盐水通过膜过滤器过滤后，得益于精密而均匀的孔径，几乎不需要预涂，可以迅速产生澄清的滤液。清液由清液管道排出后即可进入精盐水储罐，杂质被阻隔在滤膜表面，过滤一段时间后过滤器自动反洗，将盐泥推离膜表面沉入过滤器底部，当盐泥浆达到一定量后过滤器自流排至盐泥压滤工序。排出的精盐水，加入盐酸和亚硫酸钠药剂去除残余的游离氯并微调 pH 值。防止对下游的树脂造成伤害。

采用新型过滤膜组件的无预处理工艺，反洗程序中，采用未脱氯的淡盐水或加酸的精盐水进行反洗，利用淡盐水中的游离氯和酸性清除过滤膜上的污堵杂质，结合膜表面的抗污染特性，可提高在线运行时间，从而提高生产效率。清洗过程为全自动操作，设置独立的清洗控制器，在线配比好的清洗液从过滤器上部进入，由内向外清洗，清洗液排出至滤液槽回收。

5.1.3 盐水储存

过滤后的精盐水，自流至精盐水储槽。

5.1.4 盐泥处理

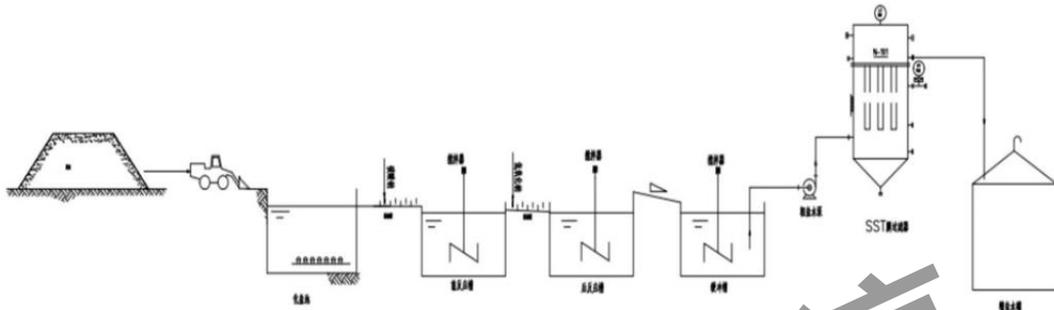
本装置为间歇操作，膜过滤器排放的盐泥浆储存在盐泥池达到一定液位后，使用盐泥泵输送至板框压滤机，滤饼作为废渣送出界区。

5.1.5 药剂配制

盐水精制过程中投加的药剂，需要定期配制及储存，配制好溶液后，用提升泵送至高位槽或用计量泵输送连续使用。

碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液、次氯酸钠溶液及盐酸溶液采用装置自产的管道直接输送至高位槽储存。

5.1.6 工艺图



5.2 操作法

5.2.1 开车前的准备工作

- 1) 检查次氯酸钠、纯碱、烧碱物料是否充足；
- 2) 检查粗盐水中NaCl含量；
- 3) 检查各路管道、阀门、粗盐水泵等是否正常；
- 4) 检查仪表风、循环水、等公用设施是否正常；
- 5) 检查盐水膜过滤器是否是在停机状态,打开进液、反冲、排气、排渣等接口的手动根部阀；

5.2.2 开车程序

根据粗盐水流量、含钙镁、纯碱浓度等情况控制一定的次氯酸钠、纯碱、氢氧化钠流量，并及时分析粗盐水反应罐的过碱量，反应后的粗盐水用泵输送至高位槽自流至过滤器，在刚开车时最好先打开不合格盐水出口阀门，待花板上部的少量杂质充分清洗干净后再切换至进折流槽，过滤器过滤后的精盐水，在折流槽内出口分别加入盐酸、亚硫酸钠并调节流量，使精盐水pH值达到9~10，精盐水ORP值为30~100mv。由折流槽自流至精盐水罐，再由精盐水泵打至后续工段。

5.2.3 正常操作

- 1) 根据粗盐水流量、碳酸钠的浓度来控制碳酸钠的投入量,及时作好反应槽内浑盐水的氢氧化钠及碳酸钠含量,控制碳酸钠含量在0.3g/L~0.6g/L之间，控制氢氧化钠含量在0.2g/L~0.5g/L之间；

2) 及时观察过滤器出口花板的液面透明度情况, 若发现有膜破裂, 立即停机关闭出口阀门, 将盐膜抽出, 并封上闷盖, 再启动后先打开回流阀门, 使过滤后盐水回流至化盐水储槽, 待过滤器出口花板上的杂质完全被置换干净后再打开去一次盐水储槽的阀门, 为防止一次盐水被污染, 不得将有可能不合格的精盐水送至一次盐水储槽;

3) 严格控制过滤器压力小于 0.045MP_a ;

4) 根据粗盐水的杂质含量来修改过滤周期及排泥周期;

5) 当发现因任何原因(如过碱量低、滤带破、刚酸洗结束、刚开车、清液落入异物等等)引起的可能使过滤器出口滤后精盐水不合格的情况, 应立即关闭去一次盐水储槽的出口阀门直至完全确认过滤器出口精盐水合格后才能打开;

6) 严格控制折流槽出口一次盐水的pH值;

7) 严格控制一次盐水的ORP值在 $30\text{mV}\sim 100\text{mV}$, 确保将游离氯完全除去;

8) 定时观察一次盐水储槽液位, 防止精制断精盐水;

5.2.4 停车操作

关闭粗盐水泵, 关闭次氯酸钠、碳酸钠、氢氧化钠阀门; 先将运行中的膜过滤器的停机, 待过滤器转入停机状态时, 关闭高纯盐酸、亚硫酸钠阀门。然后将纯水注入过滤器, 并保持花板以上一定液面。

5.3 事故诊断

不正常情况	原因	处理方法
粗盐水浓度低	<ol style="list-style-type: none"> 1. 化盐池内盐层低。 2. 化盐池内盐泥过多。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 及时补充原盐。 2. 及时清理。
盐场粗盐水泵流量小	<ol style="list-style-type: none"> 1. 泵结晶。 2. 泵堵塞。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 用清水冲洗。 2. 通知钳工清理。
清液出口返浑	<ol style="list-style-type: none"> 1. 滤膜破裂 2. 密封橡胶圈不严 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 更换滤膜 2. 将滤膜从过滤器中拆开, 重新安装橡胶圈或上紧卡箍。
精盐水清但不合格	过碱量低	调节NaOH 或 Na_2CO_3 加入量, 同时打开过滤器不合格水阀门, 勿使不合格的精盐水进入精盐水罐, 待过碱量合格后再打开去精盐水罐的阀门,

过滤压力高	1. 过碱量高 2. 过滤流量大	1. 通知配水岗位,控制好过碱量 2. 适当减小流量 3. 清洗膜过滤器
精盐水PH值超标	1. 高纯盐酸流量调节不当。 2. PH计显示有偏差。	1. 加强高纯盐酸流量调节,精盐水调配合格后使用。 2. 通知仪表工维修。
去离子膜精盐水含有游离氯	亚硫酸钠加入量偏少。	适当加大亚硫酸钠加入量,对不和格精盐水调配合格后使用。
框板之间密封面漏泥	1. 框板压缩压力不够。 2. 框板之间密封面上有盐泥或滤布折叠或有其它异物。	1. 适当加大压力。 2. 清除框板之间密封面上的异物。
压滤机出口清液混浊	滤布破。	打开框板检查,找出破损滤布并更换。
压滤机框板拉不开	压紧过度。	通知钳工维修。

6 标志、包装和运输要求

6.1 标志

6.1.1 装置应有明显的设备与管线标识(包括设备名称、介质类型、介质流向),应在醒目的位置固定永久性不锈钢铭牌标志,所有设备、仪表、阀门、电缆也应挂有不锈钢标牌。

6.1.2 撬装装置应在明显平整部位安装牢固清晰的铭牌,铭牌应符合 GB/T 13306 的规定。

6.1.3 铭牌应安装在突出于设备 25mm 的铭牌座上(包括保温等),安装后清晰可见,铭牌的内容包括:装置名称及位号、外形尺寸、净重、生产单位、第三方检验。

6.2 包装

6.2.1 装置出厂包装应符合设备整洁干净、安全、不受损的要求,应对部分设备加以保护。

6.2.2 包装应适合公路或海路运输,包装应符合 GB/T 13384 的规定。

6.2.3 包装箱内应附有装置的检验合格证和使用说明书。

6.2.4 使用说明书宜按照 GB/T 9969 的要求进行编写。

6.2.5 包装储运图示标志应符合 GB/T 191 的规定。

6.3 运输要求

装置在运输过程中宜有遮盖物，应轻装轻卸，装卸时应使用合适的吊装工具，防止拖拉、摔碰。

征求意见稿