制定《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》石油和化学工业联合会(CPCIF)团体标准编制说明(征求意见稿)

一 任务来源

二目的、意义

氯碱工业是指使用饱和食盐水制氯气、氢气、烧碱的方法。工业上用电解饱和 NaCl 溶液的方法来制取 NaOH、Cl2 和 H2,并以它们为原料生产一系列化工产品。氯碱工业是我国化学工业的重要组成部分,在国民经济发展以及社会生活、生产中都占有举足轻重的地位。烧碱是化工原料中最基本的一种,被广泛用于轻工业、治金、有机合成等行业中,而氯气则是烧碱生产的重要关联产品,同事也是有机合成工业的重要化工原料,由此可见氯碱行业在我国整个工业生产中都是不可或缺的。

盐水精制工艺是烧碱生产过程中的主要工序之一,氯碱行业盐水电解所使用的电槽的运行寿命、技术经济指标与入槽盐水质量密切相关,盐水质量直接关系到生产的电耗、离子膜寿命,提高盐水质量是氯碱行业一直以来追求的目标。就传统盐水一次精制工艺而言,原盐质量差及标准不统一、预处理器运行条件苛刻、钙、镁及有机物去除不理想,是影响电操运行指标的一个主要问题,近年来无预处理器盐水精制新工艺替代"预处理+膜分离"盐水精制工艺为中国氯碱行业改变盐水质量差、离子膜寿命短的状况做出了卓越的贡献,被誉为中国氯碱盐水精制的一次革命。

三 制定《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》的必要性

"预处理+膜分离"一次盐水精制工艺中预处理器的核心作用是去除氢氧化镁和一部分有机物,在设计时对原盐的规格和盐水的量(流速)都有很明确的要求,所以在后期生产中,

如更换盐种、盐质变差或增加产量负荷时,预处理器容易出现返浑等现象。因此,预处理器 不是解决盐质变差,提高产量的核心因素,是特定条件下工艺妥协的产物,由于当时的膜组 件无法耐受氢氧化镁和有机物,所以才采用了预处理器。

新一代无预处理器盐水精制工艺,解决了上述因更换盐种、盐质变差、产量调整造成预 处理器返浑等问题,具有运行稳定、出水质量高、运行费用低、投资少、自控水平高、人工 成本少等一系列优点,是具有世界先进水平的一次盐水精制工艺。

采用无预处理器盐水精制工艺,可使新建氯碱装置一次盐水精制系统整体投资下降 50%以上,占地大大减少;现有装置改造后盐水处理能力可提升 40%;膜组件独有抗污染层,过滤精度高,耐强酸、强碱和游离氯腐蚀,可实现使用寿命 5 年以上。

四 编制过程

1 制定标准调研阶段

根据石化联合会中石化联质发[2022]15号《关于印发 2021 年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》要求,标准起草组研讨了编制《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》的必要性和紧迫性,广泛征集各相关单位意见,查阅了一次盐水精制工序生产工艺、技术要求、使用情况等相关资料,了解相关单位对制定《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准的建议及产品生产、使用现状。在此基础上,初步拟定了《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准的总体架构。

2 制定标准工作方案会阶段

2023 年 3 月恒信润丰科技开发(北京)有限公司等标准起草单位在北京召开了制定《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准工作方案会。经过讨论,初步确定了该技术规范的编制要求,同时初步确定了相应的工艺路线、开停车及正常操作法、指标项目及相关参数等内容。根据讨论结果,标准起草工作组提出了工作方案及工作进度安排。

3 制定标准起草阶段

工作方案会后,标准起草单位及有关单位根据会议安排,开展材料收集工作。2024年4

月在北京召开了《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准制定工作组会议。 标准起草工作组汇总了资料,并对资料及相关数据结果进行了分析,确定了《氯碱行业无预 处理器盐水一次精制技术规范》团体标准主要内容。在此基础上提出标准征求意见稿。

五 标准编制原则

本标准的制定以恒信润丰科技开发(北京)有限公司开发的无预处理器工艺和专有技术,参照国内已使用无预处理器盐水一次精制工艺企业的运行情况及原料要求等相关资料,同时参考膜组生产企业的相关要求,引进先进的生产理念,充分考虑国内相关的法规、标准要求,结合国内企业的实际情况,以确保标准的科学性、先进性、可使用性。

六 主要条款的说明

《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准包括范围、规范性引用文件、术语和定义、基本原则、实操原则、标志、包装和运输要求等。

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

说明了在本标准制定中引用的标准和其他参考文件。凡是注日期的引用文件,以该具体日期文件为准,凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

3. 术语和定义

在《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准中只对"无预处理器"和"一次精制"作了定义和解释:

无预处理器: 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。

一次精制: 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

在《氯碱行业无预处理器盐水一次精制技术规范》团体标准中对无预处理器盐水一次精制工艺的生产、安全、原料、产品、生产原理等基本原则作了详细的规定,在规定的基础上对与生产紧密相关的部分内容进行补充说明:

生产原理: (1) 次氯酸钠除菌藻类及其它有机物

在盐水中的菌藻类被次氯酸钠杀死,腐殖酸等有机物被次氯酸钠氧化分解成为小分子。

(2) 碳酸钠除钙离子

在盐水中加入碳酸钠溶液,使其和盐水中的 Ca²⁺反应,生成不溶性的、球形的刚性碳酸钙颗粒沉淀,其反应式如下:

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$$

为了将 Ca^{2+} 除净,碳酸钠的加入量必须超过反应式的理论需要量,本工艺碳酸钠的过碱量 $0.3 \sim 0.6g/1$ 。

(3) 氢氧化钠除镁离子

在盐水中加入 NaOH 溶液,使其和盐水中的 Mg²⁺反应,生成不溶性的、胶状的 Mg(OH)₂ 沉淀,其反应式如下:

$$Mg^{2+}+OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2} \downarrow$$

为了将 ${\rm Mg}^2$ 除净,NaOH 的加入量必须超过反应理论需要量,本工艺氢氧化钠过减量为 $0.2\sim0.5{\rm g}/1$ 。

(4) 去除有机物、不溶性机械杂质

由于工业原盐中存在各种杂质,随化盐过程进入盐水中,盐水中的菌藻类、腐殖酸等天然有机物被次氯酸钠氧化分解成为小分子,最终通过膜过滤器除去,一部分不溶性机械杂质也被同时除去。

(5) 钙镁比无要求

预处理工艺中钙镁比越高越容易过滤,过滤效果越好,碳酸钙是球形的刚性颗粒,氢氧化镁是胶体,一旦钙镁比倒挂,则通量下降,但是对于有抗污染层的滤膜来说,精度没有变化,出水质量没有变化,对其他膜来说,盐水质量大幅下降,过滤通量也大幅下降。

抗污染层就是精度远高于之前 PTFE 膜的一层高精度过滤层,主要的作用是 去除氢氧化镁和一部分有机物,整个过滤周期中,精度保持一致。原有的过滤膜 主要依靠滤饼层过滤,在反冲后精度大幅度下降,所以盐水质量有波动,无法适应无预处理 器盐水精制工艺。

主要原料及产品: (1) 工业盐,是化学工业的最基本原料之一,主要成分有氯化钠、钠等,被称为"化学工业之母"。基本化学工业主要产品中的纯碱、氯化铵、氯气等主要是用工业盐为原料生产的。

工业盐是指用于工业生产中的盐类产品,包括食盐、岩盐、海盐等多种类型。不同的工业盐在规格型号上也有所不同,下面就为大家介绍一些常见的工业盐规格型号。

a 粗盐型号

粗盐是指粒度较大、未经精制的盐类产品,通常用于工业生产中的化学反应、熔融冶炼等工艺。常见的粗盐规格型号有 1-2mm、2-4mm、4-6mm 等。其中、1-2mm 的粗盐通常用于氯碱工业中的电解槽中、2-4mm 的粗盐则用于制取氯化钠、氟化钠等产品、4-6mm 的粗盐则用于水处理、防冻剂等领域。

b 冼盐型号

洗盐是指经过洗涤处理的盐类产品,通常用于食品加工、化学、医药等领域。不同的洗盐规格型号也有所不同,通常以颗粒大小和含水量为衡量标准。常见的洗盐规格型号有1-2mm、2-4mm、4-8mm等其中1-2mm的洗盐用于食品加工中的调味,2-4mm的洗盐则用于工业生产中的化学反应、水处理等领域。

c海盐型号

海盐是指从海水中提取的盐类产品,因其含有丰富的矿物质和微量元素而备受青睐。常见的海盐规格型号有精制海盐、未经精制的海盐、岩盐等。其中,精制海盐颗粒细腻、色泽洁白,适用于高档食品加工和化妆品等领域;未经精制的海盐则保留了海水中的天然矿物质加工和化妆品等领域;未经精制的海盐则保留了海水中的天然矿物质和微量元素,适用于营养保健、农业生产等领域;岩盐是指从地下矿床中开采出来的盐类产品,含有丰富的矿物质和微量元素,适用于食品加工、化学、医药等领域。

以上就是工业盐常见的规格型号,不同的规格型号适用于不同的工业生产领域,需要根

据实际需求进行选择。

(2) 本规范中主要产品是除去了原盐中钙、镁、硫酸根、有机物、可溶性和不溶性杂质以后的能够达到进二次精制条件的有一定浓度的氯化钠水溶液,无色、透明、有咸味。

工艺流程: 氯碱工业是最基本的化学工业之一,是中国现代化之母,其产品不仅应用于化学工业,同时还广泛应用于石油化学工业、纺织工业和公共事业等多个领域中。在实际的电解法制碱的生产中,对选择科学合理的盐水一次精制工艺流程可以有效提高生产效益。

(1) 盐水一次精制的传统工艺

传统的预处理+膜过滤工艺流程在国内外氯碱工业的使用历史悠久,且至今还在沿用这种传统的工艺,其一次盐水工序生产过程相对稳定,设备运行稳定,且普通操作人员进行培训之后即可熟练操作,但对设备检查维修的投入较多,生产所需要的设备和装置大,占地面积相应的也会比较大;一次盐水工艺自动化程度低,一旦系统出现异常,那么技术人员需要花费较长的时间才能够找出故障点,会阻碍生产的进度,预处理器达到使用周期后不易维修且维修费用高,维修时间较长,大大增加了氯碱装置的维修时间。

(2) 膜法过滤工艺

脉冲式过滤。达到过滤时间之后,过滤器自动进入反冲状态,通过反向静压差使得滤饼 脱落、沉降,经过一定的时间之后再开始下一个过滤周期:

高流量一次净化。其具有超强的过滤能力,是普通过滤器的 5 到 10 倍,并且无需再配置固液分离设备。

低压反冲不仅能够确保设备的正常运行,同时最大限度避免对其造成损害;工艺简单, 流程短、盐水中的悬浮物低于 1mq/1,可以满足离子膜电解生产

装置中电解槽的使用,同时无需再进行别的操作,可以直接进入离子交换树脂塔进行二次盐水精制:

固液分离一次完成,无需再配备过滤装置,且过滤能力高,过滤精度稳定,无需再进行 改造,节约了大量的人力、财力的投入:

装置和设备小,并且对一些环节进行了精简,不需要清理澄清桶,大幅度减少了操作人 员的工作量;

对原盐质量的要求降低了,进而降低原材料的采购成本,保证了盐水的质量,膜管的使用期限得到了延长,同时这个设备因为经过相应的防腐处理,对液体酸碱度的要求更宽松。

5. 实操原则

本规范所述操作法包括开车前的准备工作、开车程序、正常操作、停车操作等关键控制点的操作方法,也是在实际生产中总结归纳的切实可行的操作方法。

在操作过程中操作人员要各司其职,要明确各自的岗位职责、各自分管的装置区域及装置内各设备的性能、明确各自的巡检路线及巡检内容、严格按安全操作规程进行操作、不得擅自离岗和于与工作无关的事情,特别是注重安全技术与劳动保护及环境卫生;

- (1) 安全技术和劳动保护
- a) 有毒有害物质允许标准

排入总水沟的废水 PH 值在 6~9 间

悬浮物排放标准不超过 200mg/1

石油类排放标准不超过 10mg/1。

b) 有毒有害物对健康的危害

烧碱溶液具有强烈腐蚀性,当它溅到皮肤上,尤其是溅到粘膜上可产生软痂,并能渗入深层组织:皮肤和眼直接接触可引起灼伤,误服可造成消化道灼伤,粘膜糜烂、出血、休克。

盐酸对人体皮肤有腐蚀作用,接触时间长会引起严重溃烂,其蒸汽对人体眼、鼻、气管有强烈的刺激性;误服可造成消化道灼伤、粘膜烂、出血、休克。

c) 预防灾害和事故的措施

运转的设备、管道不能检修、如需检修必须停车,并排净内部残存物料及残余压力:机泵类检修时,必须切断电源,挂上"禁止合闸"进入设备内检修或清理时必须两个以上互相协作,并一人在人孔口监护。各种贮罐要加盖,楼梯走道栏杆、设备、栏杆、电机靠背轮罩要齐全完好,发现不安全因素应及时消除。

仪表、电器设备、由专业人员进行调整和检修,其余人员不得乱动,严格执行工艺操作规程和各项指标操作;不得用潮湿的手或没有穿胶鞋去按电器开关,不得堆放杂物在操作台和电器设备启动开关上;电器故障必须请电工处理,检查电机温度时必须用手背测试,防止发生触电事故。

压力容器岗位操作人员必须经压力管道操作培训合格,拥有《压力管道操作上岗证》后 方可上岗,厂区内一律禁止吸烟,当班中严禁取闹、睡觉、干私活、脱岗及班前酗酒或当班 时饮酒。

d) 发生灾害的处理方法

若电器设备着火,要用四氯化碳或二氧化碳灭火机灭火,禁止用水,否则会触电。

发生氢氧化钠、酸严重泄漏时,应隔离泄漏污染区,限制出入;少量泄漏时,可用大量

水冲洗, 洗水稀释后排入废水系统。

e) 应穿戴的劳保用品

在生产操作时,必须按规定穿戴好劳保用品,应配备的劳保用品是:工作服、工作鞋、安全帽、耐酸碱胶手套、防护眼罩等。

f) 受伤害的急救措施

烧碱、盐酸与皮肤、眼直接接触可引起灼伤。皮肤接触烧碱后,应立即脱去被污染的衣着,用大量流动的清水冲洗,不能揉搓,严重者到急救站就医.

眼睛接触酸、碱后, 立即提起眼睑, 用大量流动清水冲洗, 不能揉搓, 严重者到急救站就 医。

被冷凝水烫伤后, 到急救站就医。

(2)环境卫生

严禁排放碱液、油类进地沟。

当酸、碱、盐液污染操作现场时,应用河水冲洗干净操作现场及周围应保持干燥,不应有积水、垃圾。

事故诊断: 规范中对日常生产操作中经常出现的异常情况进行逐条分析原因并列出处理措施,电器、仪表等其他方面出现的异常情况应立即通知各专业人员立即处理,在本标准中不在赘述。

膜过滤器运行是在 PLC 控制下自动进行的,巡检过程中主要从 PLC 控制柜内控制面板显示、电磁阀等是否正常运行,以及除 PLC 控制柜以外的过滤器内清液状况、管道阀门是否正常、各控制指标是否在控制范围内、分析数据是否在正常范围内等方面进行检查。

加强一次盐水精制管理,尤其是加强膜过滤器的运行管理,确保一次精制盐水合格,是确保盐水二次精制质量的基本要求,除了管理好膜过滤器的日常操作运行外,根据相关备件的使用寿命及实际使用情况积累经验,做好计划性更换,确保一次盐水质量稳定。

6. 标志、包装和运输要求

标志要求:货物标志应准确反映货物的性质、特点和运输要求。标志应清晰易读,文字应采用大字体、鲜明颜色,并避免与包装材料颜色混淆。标志应牢固粘贴在包装上,不易脱落。不同货物应有不同的标志,以防止混淆和误操作。例如,危险化学品应采用特定的危

标志。对于危险货物,标志必须醒目,明确表示货物的物理、化学性质及危险程度,提醒人们在运输、储存、搬运等活动中注意安全。

包装要求:包装材料应根据货物的性质、尺寸和运输方式选择。常见的包装材料包括纸箱、塑料袋、木箱、纤维板箱等。对于易碎、易燃、易腐等特殊货物,应选择专用包装材料。内包装应包括缓冲层和固定层。缓冲层可采用泡沫塑料、纸张等材料,吸收运输中的震动和冲击力;固定层可采用胶带、绳子等材料,确保货物在包装中的位置固定不动。外包装应具备抗压、防水、防潮和防腐蚀能力。包装箱的开口处应封闭严实,防止货物在运输中漏出、掉落或受潮。包装上应标明货物的名称、规格、数量、重量、运输标志等信息,以便运输人员正确辨认和操作。

运输要求:包装应牢固,便于搬运和装卸,外观整洁、干燥,无异味和油污。外部不应有突出的钉、钩等,以避免在运输过程中对货物造成损伤。确保货物包装后的重心平衡,方便运输中的装卸与搬运。选择与货物大小相匹配的包装箱和填充物,避免过度包装。对于特殊货物(如易碎品),需正面向上并标注相关标识,以便正确搬运和处置

七 标准属性

根据我国对标准属性的划分原则,本标准为推荐性标准。

八标准水平分析

本标准为适应目前国内实际生产及使用的要求,对原料及产品的要求,标准的指标项目设置、技术要求及操作方法方面均能满足使用的要求。操作方法可操作性强,运行可靠,确保操作人员的健康安全。综合分析,本标准在各项指标项目设置方面适应了目前企业的使用要求,保证了规范的使用安全,工艺合理、适用,总体达到国内先进水平。