

氯酸钠电解槽进槽盐水在线PH计使用探讨

杨维强

四川天源天泉盐化工有限公司 四川 雅安 625500

摘要: 氯酸钠电解槽进槽盐水的PH值是重要生产工艺指标之一,一般多是间歇取样分析,本文介绍总结氯酸钠电解槽进槽盐水在线PH计使用和改进经验。

关键词: 氯酸钠电解槽;进槽盐水;在线PH计

前言

氯酸钠的分子式:NaClO₃,分子量:106.45,英文名:Sodium, chlorate,危险货物编号:51030,UN编号:1495,CAS号:7775-09-9。按照《易制爆危险化学品名录》(2017年版),氯酸钠主要的燃爆危险性分类是氧化性固体,类别1;按照《危险货物分类和品名编号》(GB 6944—2012)氯酸钠属于5.1项:氧化性物质。《特别管控危险化学品目录(第一版)》(应急管理部、工业和信息化部公安部、交通运输部公告2020年第3号)将氯酸钠列入特别管控危险化学品。

氯酸钠通常状态下是无臭、白色等轴晶体,介稳状态下呈立方晶体或斜方晶体。其相对密度(水等于1)为2.49g/cm³,比热937焦/公斤·°C,生成热359千焦/摩,溶解热-22.1千焦/摩,熔点248°C,密度2.49克/立方厘米;熔融热22.8千焦/摩,导热系数401焦/米·时·°C,折光率1.513,硬度12.3公斤/毫米(20°C时),晶格常数a=6.570A。

氯酸钠易溶于水,在水中的溶解度极大,微溶于乙醇;可溶于乙二胺,乙二醇,乙醇,甘油、液氨。氯酸钠是强氧化剂,与还原剂、有机物、易燃物如硫、磷或金属粉末等混合可形成爆炸性混合物,受强热或与强酸接触时易引发生爆炸。在中性或弱碱性溶液中氧化力非常低,但在酸性溶液中或有诱导氧化剂和催化剂(如硫酸铜)存在时,则是强氧化剂。与酸类(如硫酸、盐酸)反应产生二氧化氯。有吸湿性或易潮解。加热至300°C以上易分解放出氧气。

氯酸钠味咸而凉,对人体有毒性,以强血液毒性作用于血红蛋白及正铁血红素,可经人体皮肤,粘膜吸收,本品粉尘对呼吸道、眼及皮肤有刺激性。口服急性中毒,表现为高铁血红蛋白血症,胃肠炎,肝肾损伤,

作者简介: 杨维强(1970—),男,工程师,主要从事二氧化氯、氯酸盐生产工作;E-mail:392282018@qq.com。

甚至发生窒息。

氯酸钠是无机盐工业的重要产品之一,它既是成品,又是基础化工原料,在氯酸盐系列产品中,它产量比较大,用途也比较广,主要用于制造二氧化氯,亚氯酸钠及高氯酸盐和其他氯酸盐等。在印染工业与无机工业用作媒染剂与氧化剂;农业上用作除草剂;医药工业用于制造药用氧化锌、二巯基丁二酸钠;颜料工业用于制造高级氧化锌和华兰;在造纸、鞣革、矿石处理用作漂白剂。

1 氯酸钠生产方法

工业上生产氯酸钠主要有化学法和电解法。

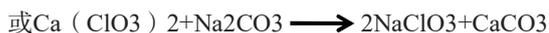
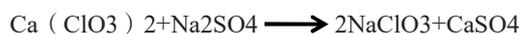
化学法:化学法是以电石渣或石灰为原料,将石灰制成石灰乳,通入氯气进行氯化反应,生成次氯酸钙,次氯酸钙进一步与氯气反应生成氯酸钙。过滤去除氯酸钙溶液中的碳酸钙、氢氧化钙等沉淀结晶,加入硫酸钠或碳酸钠进行复分解反应,生成氯酸钠溶液和硫酸钙或碳酸钙沉淀。由于化学法生产氯酸钠有工艺流程长、设备多、占地面积大、操作环境差、生产成本高等原因,且目前国内外氯酸钠生产均不采用这一方法。

主要反应方程式如下:

(1)氯化反应过程中Cl₂转化为Ca(ClO₃)₂的总反应方程式为:



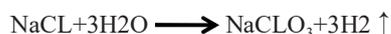
(2)复分解反应



电解法:电解法是以卤水、原盐或精制盐为原料,先制成饱和的粗卤水,加入纯碱、烧碱溶液除去钙离子、镁离子,添加氯化钡除去硫酸根离子;过滤去除钙、镁及硫酸根离子等有害杂质,制得一级精制盐水。一级精制盐水再经离子交换处理或膜过滤器处理得到二级精制盐水,然后在二次精制盐水中加入重铬酸钠、盐酸,调节PH值后送入无隔膜的电解槽中进行电解。电解

得到的氯酸钠和氯化钠混合溶液，经过脱除次氯酸钠、真空结晶、离心分离、干燥包装工序等得到成品氯酸钠，离心分离出的母液（主要含有氯化钠）回到系统化盐继续使用。

氯化钠电解的化学总反应方程式为：



现在所有厂家都采用电解法工艺生产氯酸钠，其工艺过程大体包括盐水工序、电解工序、真空结晶、离心分离、干燥包装工序等。

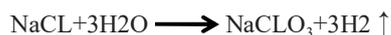
2 氯酸钠电解槽进槽盐水 PH 的作用

电解法生产氯酸钠，其核心设备之一是氯酸钠电解槽。氯酸钠电解槽阴阳极之间没有隔膜，通入直流电后，电解液中的氯离子在阳极放电，生成氯气；溶液中的氢离子在阴极放电，生成氢气。



副反应

氯酸钠电解总反应式为：



为保证氯酸钠电解槽系统安全经济运行，对进槽氯化钠盐水（以下简称进槽盐水）的工艺指标有严格要求，PH是其中重要参数之一。进槽盐水PH值呈碱性时副反应易产生大量的氧气，不仅消耗电能还带来安全隐患；进槽氯化钠盐水PH值 < 5以下运行时，反应生成的氯酸钠与盐酸易反应生成二氧化氯，二氧化氯不稳定且遇热易分解发生爆炸事故。所以一般生产上对进槽氯化钠盐水PH值进行严格控制，不同类型电解槽略有差异，一般调控PH值 = 5.5-6.5。

3 生产上测定进槽盐水 PH 方法

生产上测定进槽盐水的PH值一般常在如图1A处或B处取样，使用现场放置的PH计及时测定进槽盐水的PH值。通常情况下，反应器流出液取样的PH值（图中A处）与盐水进槽处取样（图中B处）是没有太大的差别，所以一般常取反应器流出液测得的PH值代替B处进槽盐水的PH值。

生产上测定进槽盐水的PH值一般多是间歇进行，这主要是由于进槽盐水含有盐酸、次氯酸、次氯酸钠、氯酸钠、游离氯、氯化钠等物质，进槽盐水温度较高（一般在80℃左右），使得进槽盐水腐蚀性较强，采用间歇分析是比较经济的方法，同时间歇分析有利于保护PH计的电极，延长电极寿命，间歇分析不足之处是生产上对于PH值的实时变化不能及时了解和掌握，在生产异常时常常需要加大分析频率。

生产上采用在线PH计测量进槽盐水PH值可以实时监

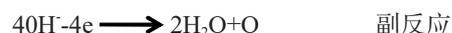
在阳极： $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \longrightarrow \text{Cl}_2$

生成的氯气与水反应生成次氯酸和盐酸，次氯酸与次氯酸根继续反应生成氯酸根和盐酸：



在阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$

当进电解槽盐水为碱性溶液时，溶液中的OH⁻离子的浓度较大，易在阳极上放电生成氧，使电流消耗于放氧，导致电流效率降低，所以要适当控制进电解槽盐水PH值：



当电解液是微酸性溶液时，有利于降低阳极负反应的发生，同时有利于次氯酸的生成。但当电解液酸性偏高时，氯酸钠与盐酸易产生副反应生成不稳定的二氧化氯：

测进槽盐水PH值，及时掌握进槽盐水PH的变化趋势，便于生产人员作出更准确的判断，发出更准确的生产指令，有利于电解槽生产系统的安全运行。由于进槽盐水的高温与强腐蚀性，使用在线PH计测量进槽盐水PH值面临较大的难度，加上在线PH计也相对较贵，使用在线PH计测量进槽盐水PH的生产厂家较少。使用在线PH计测量氯酸钠电解槽进槽盐水PH的报道比较少见。

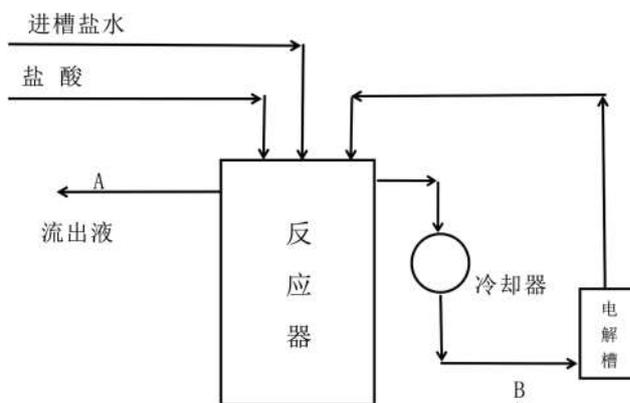


图1

4 在线 PH 的尝试

2021年，公司经过讨论决定对进槽盐水的PH值进行在线监测，并将在线监测信号送到控制室实时监控，以便更好地掌握电解槽盐水PH值运行情况。具体做法是在反应器流出液管道上（图2A处）安装一台在线PH值检测仪，就地显示的同时将信号传输至控制室显示。

经过比较，选用国内某仪表公司生产的法兰式在线防爆PH计。主要技术指标如下：

测量范围：pH：0~14.00pH，分辨率：0.01pH；

温度：0~90℃，常压，分辨率：0.01pH

电极：定制PH耐腐蚀高温玻璃电极，电极引出端通过螺纹与法兰连接。

防爆等级：Exd IIC T6 Gb

电流隔离输出：4~20mA；

防护等级：IP66；

工作条件：环境温度：0~60℃，相对湿度：< 85%

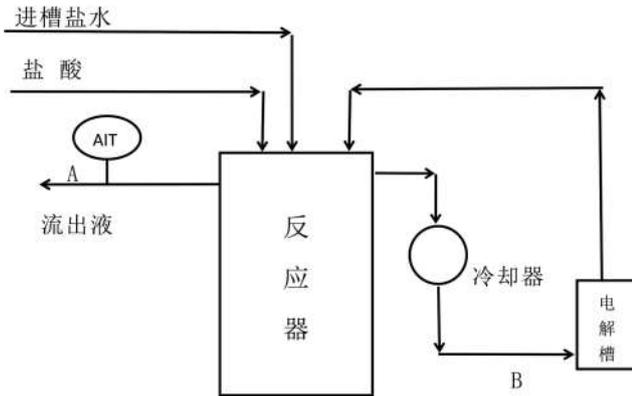


图2

2021年7月，公司在3条氯酸钠生产线上各安装一台在线PH计并投入使用。开始使用时效果还可以，但在第二个月、第三月陆续出现测量显示值不准、显示值跳动等情况，采用厂家提供的标准液体重新调校后也不太

稳定。后来拆开在线PH计发现电极引出端与法兰连接处出现腐蚀、渗漏，少量液体通过连接螺纹处进入法兰上面的在线PH计盒内，盒内线路板受到一定的腐蚀。制造厂商也及时派出技术人员到厂共同研讨改进措施。具体做法主要是公司从图二A处安装一根小管引出用于PH测量，同时控制引出液流量，降低与稳定液体流速；制造厂商改进在线PH计连接方式，改进线路板。通过制造厂商的不断改进，使在线PH计能稳定运行，电极寿命一般在半年以上，有时也能达到一年。

结语

氯酸钠进槽盐水在线PH计经过两年来的实践探索与改进，已基本能满足生产需求，使用在线PH计在线监测氯酸钠进槽盐水的PH值是可行的，在线PH计对安全生产具有一定的指导意义。

下一步公司将与制造厂商就如何提高在线PH计耐腐蚀高温玻璃电极使用寿命，增强在线PH计稳定性等方面再作探索。

参考文献

- [1]方贤达.编著《氯酸盐生产工艺》化学工业出版社 1988年12月
- [2]王三敏;司惠峰;浅谈氯酸钠技术及其应用 今日科苑;2008年18期