

现代氯碱技术

[英] M.O.库尔特 编

XIANDAI
LÜJIAN
JISHU

化学工业出版社

现代氯碱技术

〔英〕 M.O. 库尔特 编

胡善珍 丁振威 等译

蒋兰荪 张有漠 审校

化学工业出版社

M. O. COULTER

MODERN CHLOR-ALKALI TECHNOLOGY

ELLIS HORWOOD LIMITED 1980

现代氯碱技术

胡善珍 丁振威 等译

蒋兰荪 张有谟 审校

责任编辑：王士君

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8\frac{7}{8}$ 字数 199千字 印数 1—4,600

1985年6月北京第1版 1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3684 定价 1.40元

内 容 提 要

本书是根据欧美和日本等国在1979年国际性氯碱专题讨论会所发表的23篇论文汇编而成。全书内容分为五部分，共廿三章。第一部分：制氯电解槽和盐水电解装置的设计及运转性能。介绍了各种传统电解槽工艺技术的改进和盐水精制新方法的开发；第二部分：金属阳极涂层和阴极涂层。论述了钛阳极涂层的改进，包括改变以二氧化钌为涂层的组分和具有铂铱涂层的钛阳极的开发，并对降低钢阴极过电位的多孔镍涂层方面的进展作了介绍；第三部分：选择渗透性离子膜及离子膜电解槽。论述了离子膜性能及其基础理论和不同类型离子膜电解槽与氯碱工艺的新开发；第四部分：大电流开关。介绍了密闭式真空断路开关和液态金属开关；第五部分：安全和环境保护。

本书可供从事氯碱和有关电化学工作的科技人员阅读，也可供大专院校有关电化学专业师生参考。

参加本书翻译工作的有：胡善珍，序言、第1、2、3、4、5、7章；丁振威，第6、11、12章；钱明生，第8、15、18、19章；董裕堂，第9、10、20、21、22、23章；齐平一，第13、14、17章；吴小英，第16章。此外，杨致远、张远新作部分译校工作。

前 言

M.O.COULTER

继化学工业协会电化学工艺组于1976年主持召开的“隔膜法氯碱电解槽”会议之后^[1]，仅隔三年就又举行了这次专题讨论会。然而三年来的发展竟有如此之大，又有大量新的资料提供到会者讨论，所发表的23篇论文提纲受到了参加这次国际性集会的20个国家280名左右代表们的一致关注。

近年来，进展最快的是在氯气电解槽内能经受强腐蚀条件的选择渗透性膜的开发，以及离子膜电解槽的设计。在传统的水银法和隔膜法方面，也在进行不断改进。从燃料价格迅速上涨的情况来看，两者都要求把总的费用减到最少，同时也要求减少其对人类健康和环境的危害程度。

头七篇论文，主要论述各种传统方法的进展，包括改性隔膜（并非全以石棉为基材）；复极式隔膜电解槽在工业上的性能；以及盐水精制所使用的新方法，即采用油溶性离子交换剂进行多价离子的液-液萃取，这可避免被汞污染的固体废渣的生成。同时，对处于竞争之中的多种电解槽技术也进行了比较。还报道了如何控制离子膜电解槽循环盐水中氯酸盐浓度的方法；以及阐述了在一家公司从Castner-Kellner摇摆式槽到400千安容量的最新水银电解槽设计的开发情况，这些也颇具吸引力。

其后五篇论及了电极涂层问题。改进钛阳极涂敷方法和选择以二氧化钨为基材的钛阳极多次涂层组分方面的大量研究工

作均取得了进展,其目的是为了降低生产成本、延长使用寿命以及降低水银电解槽的短路电阻。并介绍了一种已经在氯酸盐的生产中和海水电解中被证明是成功的铂铱涂层的钛阳极的开发。在隔膜槽和离子膜槽中应用多孔镍镀层来降低阴极过电位问题也受到重视。这一点在第一部分一篇概括性的文章中也已提到。

在早些时候,离子膜槽主要是在一些就地使用氯碱产品的小型工厂中得到应用。但有些论文指出,这种电解槽在中等规模的氯碱厂中已经很有竞争力,尤其是在实施污染控制法规特别严格的地区。本书第三部分的内容包括从离子膜性能的基础理论一直到年产8万吨烧碱能力的装置运转数据。另有一种装有直立式电极和一个阴极为钠汞齐上升式的离子膜电解槽,它是一个新颖的并已接近于工业规模试验的开发项目。相信它能兼有离子膜槽和卧式水银槽两者的优点。

电解厂房中的大电流空气断路开关的维修乃是一个长期未解决的问题。因此,在紧接着的两篇论文中所介绍的密闭式真空断路开关和充氩液态金属开关的开发确属倍受欢迎,其中包括适用于复极槽可在较高切换电压下使用的多级断路装置。

最后两章涉及到安全和环境保护方面的问题。虽然全世界氯碱工业还不能完全排除意外事故,但凡是以其生产、运输以及贮存按吨位计的无事故安全报表,实属是非常有声誉的记录。这两章也谈到了英国对这种安全记录所作的贡献,他们的安全规程是由工业部门与执法当局紧密合作制订的,并对安全事故进行定量的分析,再加以合理的采纳而成。

本协会谨向本书的撰稿人、以及为努力确保会议成功的主讲人^{〔2〕}、筹委会^{〔3〕}、会议主席^{〔4〕}以及盛情接待会议代表的英国石油化学(BP Chemicals)公司表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Diaphragm Cells for Chlorine Production. (Proceedings of a symposium held at The City University, London, England, 16-17 June 1976). London: Society of Chemical Industry 1977.
- [2] J. Wood, Olin Corporation, P.O. Box 248, Charleston, Tennessee, 37310, U.S.A. An Overview of the Coming Programme with an Update on Chlorine Gas Handling, (not for publication).
- [3] Dr. A. Pennell, BP Chemicals Limited (Chairman); Mr. W. E. Cowley, Associated Ocel Limited (Chairman, Electrochemical Technology Group, Society of Chemical Industry); Mr. D. Bell, BP Chemicals Limited (Organising Secretary); Mr. B. Lott, Associated Ocel Co. Limited; Dr. S. F. Mellish, ICI Limited; Mr. M. A. Warne, IMI Marston Limited.
- [4] Dr. A. Pennell; Mr. R. Schoberle, Solvay et Cie, Rus de Prince Albert 33, 1050 Bruxelles, Belgium; Mr. R. Mitchell, The Chlorine Institute Inc., 342 Madison Avenue, New York 10017, U.S.A.; Dr. S. F. Mellish; Mr. W. E. Cowley.

目 录

前言

第一部分 制氯电解槽和盐水电解装置的设计和运转性能

第一章 制氯电解槽用改性隔膜的开发	1
1.1 前言	1
1.2 限制条件	1
1.3 隔膜制造工艺	2
1.4 装置性能	5
1.5 发展前景	7
参考文献	9
第二章 虎克型隔膜电解槽开发的进展	10
参考文献	23
第三章 PPG复极电解槽技术的工业应用	24
3.1 电解槽和复极装置概述	25
3.2 电解槽的拆卸	25
3.3 隔膜的吸附	26
3.4 电解槽的装配	27
3.5 电解槽的搬运	28
3.6 电解槽的断路	28
3.7 电解槽的操作	29
3.8 通用设备	30
第四章 乌德电解槽工艺技术——技术经济分析	33
4.1 水银电解槽	34
4.2 HU型隔膜电解槽技术	37

4.2.1	HU型电解槽设计原则	37
4.3	离子膜电解槽技术	41
4.4	电解槽技术的比较	44
第五章	高电流密度水银电解槽的开发和运转	46
5.1	前言	46
5.2	摇摆式电解槽	47
5.3	“长型”混凝土电解槽用泵输送水银	49
5.4	衬硬橡胶的电解槽	52
5.5	钢底电解槽	53
5.6	25米 ² 的电解槽	55
5.7	33米 ² 的电解槽	56
5.8	结论	57
5.9	致谢	59
第六章	氯碱生产的节能途径	60
6.1	水银法电解	60
6.2	隔膜法电解	64
6.3	离子膜法电解	66
第七章	Samex盐水精制法——一种间接解决水银污染的方法	72
	摘要	72
7.1	前言	73
7.1.1	作为原料用的工业盐水	73
7.1.2	传统的盐水精制方法	74
7.2	新的方法	75
7.3	新的盐水精制方法	76
7.3.1	有机溶剂组分	76
7.3.2	基本反应	77
7.3.3	工艺叙述	77
7.3.4	液流组分	79
7.4	费用估算	79
7.5	Samex法实验装置的运转	82

第二部分 金属阳极涂层和阴极涂层

第八章 形稳性阳极及其涂层的新发展	84
第九章 涂敷铂-铱涂层的钛阳极在盐水电解中的应用	89
9.1 贵金属涂层钛阳极的开发历史	89
9.2 早期文献	91
9.3 铂-铱 (70:30) 比例的确定	91
9.4 沉积涂敷法	92
9.5 涂层的组分	93
9.6 K型铂-铱(70:30) 电极涂层的电化学特性	96
9.6.1 过电位	96
9.6.2 过电位随时间的变化	97
9.6.3 实验室加快损耗率数据	99
9.6.4 在碱性盐水电解中钛材上铂-铱涂层的耐久性	100
9.7 实际应用	100
9.7.1 氯酸钠生产	100
9.7.2 氯气制造	102
9.7.3 用海水制造次氯酸钠	103
9.7.4 海水中外加电流的阴极保护	106
9.8 讨论	106
9.9 结论	107
9.10 致谢	108
参考文献	108
第十章 以钴尖晶石为涂层的氯气阳极	109
10.1 前言	109
10.2 钴尖晶石阳极	109
10.3 物理性能	110
10.4 电化学评价	118
第十一章 一种用于氯碱生产的新型阳极的开发	121

11.1	开发背景	121
11.2	氧化钨电极的性能	122
11.2.1	优异的极化特性	122
11.2.2	含氧低的阳极气体	123
11.2.3	电解损耗低	128
11.2.4	其他应用	128
11.3	生产能力	129
第十二章 阴极涂层在氯气电解槽中的工业应用		130
12.1	工艺	131
12.2	工业化生产	132
12.3	阴极涂敷及电解槽的更新维修	133
 第三部分 选择渗透性离子膜及离子膜电解槽		
第十三章 透过氯碱电解槽离子膜的迁移和扩散原理		136
13.1	前言	136
13.2	在离子膜中的迁移	139
13.3	实验测定	140
13.4	氯碱电解膜的扩散同电性能之间的关系	152
13.5	附加实验	155
参考文献		155
第十四章 氯碱工业用氟碳膜		157
14.1	300系列Nafion®膜	158
14.2	胺改性的Nafion®全氟磺酸膜	160
14.3	使用高纯盐水时的膜性能	163
14.4	用电子计算机处理数据的存贮和整理	164
14.5	概要	166
14.6	致谢	166
参考文献		166
第十五章 在应用串联阴极液流的选择性渗透膜电解槽中的氯		

气和烧碱的生产	168
15.1 前言	168
15.2 设备概述	168
15.3 数据的获得	169
15.4 试验结果	171
15.5 结论	176
第十六章 旭化成离子膜氯碱工艺的新开发	177
16.1 概况	177
16.2 前言	178
16.3 电解原理	178
16.4 旭化成离子膜工艺	179
16.4.1 离子膜	179
16.4.2 金属阳极	181
16.4.3 电解槽	181
16.5 盐水处理	184
16.6 旭化成热量回收蒸发器	184
16.7 工艺流程	185
16.8 工业设备特征	186
16.9 旭化成离子膜法的优点	189
参考文献	192
第十七章 应用Flemion®离子膜的氯碱工艺	193
17.1 前言	193
17.2 Flemion®是什么?	194
17.3 Flemion®膜的基本性能	195
17.4 烧碱的生产	196
17.5 氢氧化钾的生产	198
17.6 电解槽	200
17.7 生产工厂	200
第十八章 德山曹达公司离子膜氯碱工艺	203
18.1 前言	203

18.2	工艺特点	203
18.2.1	离子膜法电解原理	203
18.2.2	工艺流程	204
18.2.3	电解槽	205
18.2.4	离子交换膜	207
18.2.5	电极	211
18.2.6	蒸发器	211
18.2.7	运转	212
18.2.8	产品	212
18.3	离子膜法的经济性	213
18.3.1	能耗	213
18.3.2	运转费用	214
18.3.3	投资费用	214
18.4	总结	214
第十九章	膜汞式 (Memmer) 电解槽的开发	216
19.1	前言	216
19.2	概述	217
19.3	运转结果	218
19.3.1	操作电压	219
19.3.2	温度的影响	219
19.3.3	透过膜的流动	220
19.3.4	盐水分解率	221
19.3.5	盐水纯度	222
19.3.6	再生	226
19.4	目前情况	226
	参考文献	226

第四部分 大电流开关

第二十章	真空除槽开关的最近进展	227
-------------	--------------------------	------------

20.1	电解槽过电位对切换的影响	228
20.2	对高电压切换的新见解	230
20.3	典型应用	231
20.4	大电流切换	232
20.5	改进的综述	233
20.6	盐水溅出及腐蚀	234
20.7	摘要和结论	235
第二十一章	特高电流的液态金属开关最近进展	236
21.1	摘要	236
21.2	前言	236
21.3	为何采用液态金属	237
21.4	增益开关	239
21.5	增益开关的操作	243
21.5.1	电流的接通和载荷	243
21.5.2	电流分断	244
21.6	同步化	247
21.7	研制试验	248
21.7.1	实验室试验和测试	248
21.7.2	现场试验	249
21.8	结论	250
	参考文献	251

第五部分 安全与环保

第二十二章	氯气的使用和贮存——目前工艺水平	252
第二十三章	对氯碱工业中安全事故的评价	258
23.1	前言	258
23.2	合格标准	259
23.3	工厂内事故标准的划分	259
23.4	毒性	260

23.5	公共界线	262
23.6	事故危害的评价	262
23.7	大气扩散	263
23.8	结果说明	264
23.9	跑氯研究综述	265
23.10	对其它领域中的事故危害性的评价	266
23.11	其它的评价标准	266
23.12	安全措施	267
23.13	运输	268
23.14	危险性评价的未来展望	269
23.15	致谢	270
	参考文献	270

第一部分 制氯电解槽和盐水电解装置的设计和运转性能

第一章 制氯电解槽用改性隔膜的开发

C. M. KOOI, Akzo Zout Chemie Nederland,
The Netherlands

1.1 前 言

阿克苏 (Akzo) 公司阿克苏盐类化学公司, 早在 1973 年就提出了该公司的隔膜电解厂节能规划, 指望在把箱式形稳性阳极 (DSA) 改为扩张阳极后, 使能耗有较大幅度的降低。可是, 这种型式的阳极, 只能与增强隔膜结合使用。于是就决定开发一种改性隔膜。这种隔膜既得到增强, 又会收到节能效果。

1976 年 G. van der Heiden^{[1][2]} 发表有关隔膜性能的物理和化学基础理论。这种理论性见解, 虽不全面但有实用价值。因此, 可作为开发工作的指南。这一开发工作业已完成, 现将本开发的一些主要部分和在工业上所取得的成果作一综述。

1.2 限制条件

在所要求的电流密度下, 为了保证盐水流量低到足以能使氯化钠充分转化, 隔膜的流体动力学的渗透率必须有一定的范围。渗透率值由几个参数决定, 其中有一些参数也对电阻有影

响，由下式可见：

$$R = \frac{R_0}{\epsilon^{3/2}} = \frac{r \cdot D}{\epsilon^{3/2}}$$

式中 R ——隔膜电阻，欧姆·米²。

$$P = \frac{\epsilon^3}{k_c \cdot \eta \cdot s^2 \cdot D}$$

式中 P ——隔膜渗透率，米³/牛顿·秒；

ϵ ——隔膜孔隙率，米³-电解液/米³-隔膜；

D ——隔膜厚度，米；

s ——隔膜比表面积，米²/米³；

η ——电解液粘度。

电阻 R (欧姆·米²) 取决于电解液的比电阻 r (欧姆·米)、隔膜厚度 D (米)、以及隔膜的孔隙率^[43]。低的电阻要求隔膜尽可能薄而多孔。当厚度和孔隙率为已知时，电解液粘度 η 又是常数时^[44]，影响渗透率的就只有隔膜的比表面积 s (米²/米³) 了。这样就要求用相当细的，但又不可太细的石棉纤维，太细渗透率会过低。

对于隔膜既要求薄而多孔，又要求具有较高的机械强度，两者相互矛盾，这种矛盾，无法用数学公式表示，必须通过实验来解决。

为防止隔膜膨胀并接触到扩张阳极，就要求有一定的机械强度，这种接触会使阳极上pH值偏高，进而导致放氧量增加，而使阳极寿命缩短。当然，要防止由于溶液在隔膜两侧循环而造成对隔膜的侵蚀，隔膜必须具有一定的机械强度。

1.3 隔膜制造工艺

隔膜制造工艺包括多道工序和操作，其中有一些是难以控