

国外氯气生产技术发展的基本方向

C. Я. 法因斯坦 П. Г. 哈英

A. Г. 西蒙 C. M. 克鲁格雷

一、氯气生产的规模和方法

近几十年来，由于各种氯气产品（塑料、溶剂、有毒化学品、去叶剂、漂粉、洗涤剂等等）在各个工业部门、农业及日常生活中起着巨大的作用，因此就使得氯气生产在所有工业发达的国家里获得了不断的发展。就增长速度和生产规模而言，氯气和氯气产品可以和合成氨、硫酸、合成橡胶等重要化工产品并驾齐驱。最近25年来，氯气的世界总产量增长了10倍多（约500万吨）。下边所列就是一些工业最发达的资本主义国家几年来的氯气生产资料：

以千吨计	美国	西德	英国	法国	日本	加拿大	意大利	瑞典
1951年	2284	256	270	101	155	160	87	62
1955年	3092	404	350 ^①	168	200	200	82	74 ^②
1956年	3438	462	—	182	—	—	—	—

在其他一些资本主义国家内，同样也可以看到氯气生产广泛发展的趋势。在一些以前工业较为落后的国家和一些殖民地国家（如印度、埃及等）内，在组织发展民族工业的时候，同样也考虑要建立一些氯气工厂。

在美国、英国、法国、加拿大以及其他一些国家内，氯气和氯气产品生产发展的一个基本特点就是与作为生产有机物质的原料基

① 估计数字。

② 1954年的数字。

地（在有机产品生产中，氯气产品在产量上和品种方面都占优势）的石油加工企业配合发展。

在许多国家内，生产氯气的主要方法是电解法——即采用固体阴极的电解槽（隔膜法）和采用水银阴极的电解槽（水银法）电解氯化物的水溶液。

采用水银阴极生产氯气的方法，可以保证制得高纯度的烧碱，这种生产方法在最近7~10年里高速度地发展着。这是因为合成纤维工业对于高纯度烧碱的需要量日益增长的缘故。例如在美国，使用这种方法制取的氯气，就由1951年的7%增加到1955年的14.5~16%（在1946年到1953年期间，美国氯气的总产量增长了2.3倍，可是用水银法制取氯气的产量却增长了8倍）；法国用水银法生产的氯气约占50%，意大利约占40%，日本约占45~50%。而在西德水银法则占绝对优势（据1951年的资料记载已达85%）。

应该指出，在烧碱生产方面，水银法纯苛性钾的产量也有所增长。例如道氏化学公司（Dow Chemical Co）在匹茨堡工厂装置了一列由日本设计的水银槽，要在1957年把高纯度苛性钾的产量增加两倍，这是由于液体合成洗涤剂生产的增长而引起的，因为在液体合成洗涤剂中，要采用溶解度更高、洗涤能力更强的磷酸四钾。

用隔膜电解槽生产氯气的比重虽然有所降低，但用这种方法生产氯气的绝对产量仍旧在继续增长着。在许多国家里，包括美国、英国、法国、加拿大在内，还在建设用隔膜法生产的大型氯气生产企业和扩建一些现在用隔膜法生产的旧厂。这是因为用隔膜法电解基建投资比较少〔据玛可姆林（Macmullin）的资料，约能节省10%〕，而且将烧碱精制成与水银法所得碱的纯度完全相同时，他们的成本还是相同的。

美国由于要生产大量的金属钠（1956年产123400吨），而且主要生产方法又是电解熔融氯化钠，所以在美国有大量的氯气（约占总量的6%），是作为这种电解制钠的副产品生产出来的。在其他一些国家里，金属钠生产规模都不很大。

由于烧碱的需要量有限，因此，研究出一种只能生产出氯气，而不同时生产烧碱的方法这一工作，就显得更加迫切了。但是到目

前为止，还没有找到一种具有工业使用价值的方法。仅仅在美国，有一个从1935年开始运转的工业装置（容量为75吨/日氯气）是用硝酸与食盐相互作用来制取氯气的。

有资料记载，现在正在广泛地研究从含有氯气的有机产品生产氯化氢废气中回收氯气的方法，假如考虑到含有氯气的有机产品生产的规模巨大及生产时的具体情况，即：在把氯气与氢气混合成有机化合物的反应中，所消耗的氯气要有一半转变成氯化氢，而这种氯化氢并不能完全变成盐酸出售，那么利用这些资源的利害关系，就再明显不过了。

从氯化氢中回收氯气的基本方向（指美国、西德、法国等），是用氧气将氯化氢氧化（吉康法的进一步改善），电解20%的盐酸（美国）或是制得多价金属氯化物而后加以电解。但是，所有这些方法，在目前还只停留在实验研究的阶段，即使在美国，在1953年里采用上述各种方法生产出的氯气总量也不过仅仅是全部氯气产量的1~1.2%而已。

二、生产技术的发展方向

电解槽的容量 提高电解槽的生产能力是电解氯化钠溶液生产烧碱和氯气技术的主要发展方向。这一点既包括采用固体阴极的电解槽，也包括采用水银阴极的电解槽。

20年以前，在美国使用最普遍的电解槽是小负荷的沃尔斯槽（Ворс），齐波斯槽（Гиббс）等。这些槽子的负荷是1000~2000安。现在，在美国有70%以上的氯气是用大容量电解槽（负荷在10000安以上）制出的。据已公布的材料所载（1953年的），美国生产氯气所用的各种结构电解槽的分配情况是：霍克槽——45%，钻石槽——6%，道氏槽——17.5%，沃尔斯槽——9.6%，齐波斯槽——7.5%，水银槽——14.4%。不仅在美国，而且在其他许多国家内也在广泛采用着的霍克电解槽，其容量现在要比1934~1936年间的大5倍。假如不久前，霍克电解槽的最大容量是负荷24000安的话，那么在1956年，就已新建了操作负荷为30000安的新型电解槽——S—3B型霍克电解槽。S—3B型霍克槽与S—3A型霍克槽的差别

就是前者的分离室的高度增大了，这样就可以提高电流密度，同时也增大了阳极液的出氯量。

在民主德国制造了一种负荷为 40000 安的采用固体阴极和隔膜的电解槽(它的阳极电流引入线是由上面引入的)。

水银电解槽的负荷安培数增长的更为显著。在10年以前建置的卧式水银电解槽，其负荷是10~15千安。而现代水银电解槽的负荷则为 30000 安(在美国——麦齐逊槽E-8型)，48000 安(在意大利，美国——德——诺尔槽)，50000 安(在法国皮西纳槽)。西德巴敦苯胺纯碱公司(Фирма《Badische Anilin und Soda Fabrik》)装置了一列负荷为 60000~100000 安的水银槽，这种电解槽的生产力是日产氯气 3 吨/槽，这种增大氯气槽子容量的趋势是完全可以理解的，因为，要确定在现在的生产力为年产氯气 50000~100000 吨的氯气车间内装置小容量电解槽的话，就需要装置很多的电解槽，因此就要对他们进行单独维护和检修，要占很大的生产面积，而且也不能实现自动化。除此之外，现有的一些小容量电解槽也难以保持它的严密性，并且需要严格地遵守预定的操作制度。赫勃鲍尔德(Hubbord)在选择最适宜负荷的计算中(用霍克电解槽，按照投资后所得最高利润的标准来计算的)，得出结论为：对于日产 NaOH 25吨的车间来说S-3型电解槽要比S型电解槽更为有利，更不用说容量更小的电解槽了。关于现代电解槽的结构，我们就不再赘述，因为关于氯气生产技术中有关电解槽结构的基本发展方向方面的文章，在我们一些文献中已经登载过了(见苏联“化学工业”杂志1955年第一期第57页)。

电流密度 增大电解槽容量的主要方法是大大地提高电极的电流密度和尽量少地增加电解槽的几何尺寸，以便能更合理地利用它的容积。在这方面，霍克式隔膜电解槽的演进是相当典型的。这种电解槽的首创槽是按照阴极电流密度为 400 安/米²计算建造的。之后，电解槽的结构又不断地加以改善，结果，虽然电流的单位消耗量大大地增长了，但最新型电解槽中的电流密度仍增长到了1000~1200安/米²。各种型号霍克槽的详细规格如表1所列。

前边所谈过的赫勃鲍尔德计算中，建议将电极的电流密度按技

表 1

指 标	S 型			S-3型	S-3A型	S-3B型
	1	2	3			
負荷(安)	5000	7500	10000	20000	24000	30000
阴极电流密度(安/米 ²)	400	600	800	800	960	1200
电解槽的电压(伏)	3.2	3.48	3.75	3.75	3.85	4.15①
电流效率(%)	94	95.3	96	96	96	96①
阳极的使用期限(日)	500	460	360	360	360	—
隔膜的使用期限(日)	167	153	120	120	120	—
生产一吨氯气所需直流电的消耗量(仟瓦/小时)	2541	2728	2959	2959	3100	3300①

术上的最大可能性来加以增大。作者根据在各种不同电流密度时单位投資所获之最大利潤的比較結果，得出的結論为：在采用表 2 內所列的按电价多少而定的各种电流密度时，S型和S-3型电解槽最为有利。

表 2

1 仟瓦小时电能的价格 ($\frac{1}{100}$ 美元)	最适宜的电流密度②(安/米 ²)	
	S型电解槽	S-3型电解槽
0.7	1000/1200	830/1000
0.5	1170/1400	1000/1200
0.3	1300/1500	>1340/1600

① 估計数字。

② 分子为阴极电流密度；分母为阳极电流密度。

提高水銀阴极电解槽的电流密度，具有特別重要的意义，因为建造水銀电解槽的基本投資要比建造同样容量的隔膜电解槽所須的基建投資多得多。

瑪可·姆琳估計，容量为日产50吨氯气的水銀电解槽的槽体价值161万3千美元（其中水銀价值21万3千元），这个数字要占整个氯气工厂全部投資的36.5%；在同一个時間內，容量与它相类似的霍克式电解槽的槽体仅价值75万美元。提高水銀槽电极的电流密度，可以减少电解槽的数量，减少水銀的消耗量以及縮小电解車間的建

筑尺寸。因此，提高水銀槽电极的电流密度，是降低水銀电解車間建筑造价最有效的措施之一。如前所述，现代隔膜电解槽是以电极的电流密度約为 $800\sim 1200$ 安/米²进行操作的。电流密度再进一步提高，是非常困难的。

采用水銀阴极电解槽能够以高电流密度进行操作，这是这一方法的主要优点之一。卡斯特涅尔，凱耳美尔，索耳維，烏艾琴格，索連斯，以及索列布斯等型电解槽，都是以阴极电流密度为 $1000\sim 2000$ 安/米²左右进行操作的；西德的臥式电解槽的阴极电流密度为 $2500\sim 3500$ 安/米²，美国最新式的E—8型麦齐逊槽和德——諾尔槽的阴极电流密度为 $4600\sim 4800$ 安/米²。

能够提高水銀槽电极电流密度的最重要措施之一，就是在电解槽上装置一个可以根据操作时电极的損耗情况来下放阳极的部件，因为这样就可以保持电极間的距离經常是最近的，并能使电解时电力消耗相当少。

还应指出，由于隔膜电解槽电流密度的不断提高，就使得水銀法电解的电力消耗量与隔膜法电解的电力消耗量相近似了。如表1內所列，霍克槽制取一吨氯气所需的电力消耗量为 $3100\sim 3300$ 仟瓦/小时；而麦齐逊电解槽和德——諾尔电解槽在电流密度为 4800 安/米²运转时，他們的电能消耗量則为 $3250\sim 3300$ 仟瓦/小时。

看来，水銀电解的电流密度應該再进一步增高。

工艺条件 and 操作特点 由于隔膜电解槽容量的增大及其运转能力的大大强化，因此其各部件（尤其是阳极和阴极）的使用期限問題，以及与此相关联的槽子检修和拆修的問題，就具有特殊重要的意义了。

尽管电解时石墨的单位消耗量在美国已达到相当低的水平（采用霍克槽时，生产一吨氯气的石墨耗量是 3.2 公斤），阳极組的使用期限已达到 $10\sim 15$ 小时，但这些指标还都不是頂理想的。所以在延长阳极使用期方面以及用既适用于电解，又非常牢固的材料来代替石墨方面进行了一系列的工作。为了能够增长阳极的使用期，曾对各种能影响石墨損耗的因素，如电解液的温度、电流密度、結構情况、盐水的成分和流速等，进行了研究。最后断定，阳极液温度在

高于 50°C 时，每增高 10°C 就会使阳极在1000安电流操作一小时的条件下多损耗1.15~1.2公斤石墨。在电流密度增高时，阳极的腐蚀就会降低。随着盐水浓度的增长，阳极的损耗量也会急剧下降。在盐水中含有大量的 SO_4^{2-} 离子时，就会增大损耗。根据对盐水研究的结果，就更有必要提高对盐水的要求了。盐水应该是完全透明而且已把钙、镁离子完全除去的。盐水中含氯化钠的浓度应达到330克/升。 SO_4^{2-} 离子一般是在烧碱蒸浓过程中，从回收盐水中根除出去的。盐水温度高，虽然对石墨的耐久性有不良的影响，但电解槽内的盐水仍旧应保持很高的温度（约为 $95\sim 97^{\circ}\text{C}$ ），这是由于这样可把电解槽的电压尽量降低并在高电流密度的条件下进行操作的缘故。为了减少石墨的消耗量，所有阳极都应该在石墨供应厂加以浸透。在选择代替石墨的材料方面，在文献中除了一般叙述以外，没有详细说明。

霍克槽隔膜的使用期是非常短的，在以高电流密度进行操作时，它只能用3~4个月。因此，在阳极组的整个使用期内，阴极组要更换3次。这就要求必须很好地组织拆槽、装槽和更换隔膜的工作，以及使这些工作机械化。在美国，霍克电解槽的装制和检修工作都集中在霍克·尼加拉大瀑布（Hooker Niagara Falls）公司的专门搞此种工作的工厂内进行，因为这样可以使操作过程机械化，并能降低开支。电解槽的装配工作在电解车间内安装槽子的原地方进行。

在延长隔膜使用期的措施方面，大概是还未获得任何显著成就。已有的一些措施的主要内容是很好地清净和滤过盐水以及改善石棉浆的制造和吮吸的过程。伍丽曼报导过关于在美国使用耐热、耐氯侵蚀的塑料隔膜来代替石棉隔膜的工作情况。

在隔膜电解车间的一些其他操作问题当中，必须注意到向电解槽内恒定量供应盐水的問題（假如槽内盐水液面有变化的話）和阴极室充满电解液的电解槽的操作問題，这样就可以保证在电流效率良好的条件下，制取纯度为 NaOH 130~140克/升的电解碱液。

在水银法电解中，采用含有 $\text{pH}=2.5$ 的未经清净处理除钙和 SO_4^{2-} 的盐水操作問題，以及在解汞槽内制取纯度为73~75%烧碱

的問題，都应給以注意。

硬橡胶衬里的质量对水銀电解槽的使用期限具有特殊重要意义。因此，**欒盖連先生**(Wrangelen)所做关于硬橡胶耐久性的研究是值得重視的。根据这个研究資料，电解槽槽壁的硬橡胶衬里可以使用六年左右，而盖子內表面的衬里則可以用上四年。在硬橡胶衬里使用期能够达到如上所述的情况下，它的成本就只占氯气和烧碱全部生产成本的1%左右了。为了改善电解槽衬里的质量，**欒盖連先生**建議挂置二层硬橡胶衬里：第一层用含硫量很低的軟質硬橡胶（厚3公厘）；第二层則用含硫量很高的硬質硬橡胶。这两层都应该是完全不滲水的。用蒸汽或者是热空气来硫化。最好用天然石墨作为第二层填充剂。石墨化过的硬橡胶的抗氯气侵蝕性要比一般的硬橡胶大得多，因为这种硬橡胶氯化薄膜非常密实，并能保护它本身不再繼續受氯气的侵蝕。考虑到石墨化过的硬橡胶有导电性，最好只采用它作外层用。现在还在进行着用其他材料来代替硬橡胶的工作（象采用聚四氟乙烯“泰氟隆”、聚氯乙烯、氯化橡胶等等）。

在美国、英国和其他許多国家內，生产氯气的企业絕大多数都建設在盐源或天然盐水产地的附近。这样，就大大地提高了氯气工厂的經濟效果。在这方面，值得重視的是在美国馬全托什城的麦齐逊工厂(Mathieson)。利用地下儲藏的盐来飽和水銀电解用的阳极液。在这个工厂內，貧盐阳极液在把已溶解的氯气吹出来以后，就直接送到盐井內，将含有NaCl的浓度提高到310克/升，之后再返回送去电解。为了儲存貧盐水和浓盐水，建造了一些巨大的儲存池（每一个池的容积为38000米³）。在氯气工厂使用固体盐时，儲存固盐用的仓库有各种各样的形式——儲槽、儲存池、露天混凝土儲存场。盐一般都是在仓库內直接溶化成盐水的。

在采用隔膜法电解时，盐水應該用热碱水清淨，且必須要經无烟煤过滤器或板框式过滤器来过滤。盐水中的 SO_4^{2-} 离子一般都不作專門清除，因为这个杂质在苛性碱蒸浓时就会在循环中被根除。

在美国，水銀电解用的盐水也不作清除鈣离子和 SO_4^{2-} 离子的專門处理。在德国則是以用碳酸鋇来沉淀的方法，清除盐液中所

含的上述各种离子。鎂和鉄的杂质对水銀电解过程的不良影响是众所公認的，因此，在美国和欧洲大多数的工厂內都要把这些杂质預先清除。还应指出，对盐水热过滤問題必須予以注意。在某些专利中，起初还建議往盐水中添加烧碱和碱灰(苏打灰)，以后就改为将盐水通过固体盐层的方法了。这样一来，在飽和的同时就将盐水过滤了。关于氯气的冷却和干燥的問題，在文献中沒有任何的原則上的改进。一般都是将氯气置于混合冷却器或表面冷却器內，用冷却水来冷却〔該冷却器是由巴依列克斯玻璃 (Пайрекс)、陶瓷和卡尔巴依特 (Карбайт) 組成的〕。毛立克A諾依特公司吹嘘过洗滌式混合冷却器 (在这种冷却器中可以把循环水中的氯气吹洗出来)，其中的別尔里型馬鞍狀的填充物 (在洗滌器內) 被分成三部分，最上用冷却水噴淋，中間用普通的生产用水噴淋，在最底下的填充物是供吹洗氯气用的。氯气由填充物的中部送入，而吹洗用的蒸汽則是由下部吹入。具有这样操作系統的洗滌器可以保証吹洗的效率和最經濟地使用冷却水。

氯气是在两个串联着的塔內用硫酸来干燥的。

为了把气态氯中的雾狀硫酸和具有揮发性的有机杂质清除掉，就須再用液体氯在气体洗滌器內把它清洗一遍；为了把一部分硫酸分离出来，还須再經過焦炭层滤过一遍。为了轉送氯气，采用压力为5个表压，能力为700米³/小时的諾什 (Näsch) 公司的硫酸压縮机。

下边所示的氯气生产流程图是现代氯气工厂中最典型的一种。

美国豪斯頓城鉑石制碱公司所属工厂生产力为日产氯气220吨的隔膜电解系統如图1所示。盐水中的鈣和鎂系以热碱法清除，其中鈣系用純碱沉淀，鎂是用苛性鈉来沉淀的，这样就可以用碳酸化过的循环盐水来制做热盐水。机械杂质用滤过法清除，杂质在沉淀槽3內沉淀，过滤是在无烟煤过滤器4內进行。之后，盐水經預热器5而进入飽和器6，用蒸浓出来的盐浆液来飽和。在飽和到浓度为NaOH 320~330克/升之后，盐水經温度为82~85°C的預热器7 (为了避免盐在管內結晶)，进入到混合器8內，用盐酸来中和。再后，盐水就进入电解槽9內。为了保証在中和之前能够把鈣和

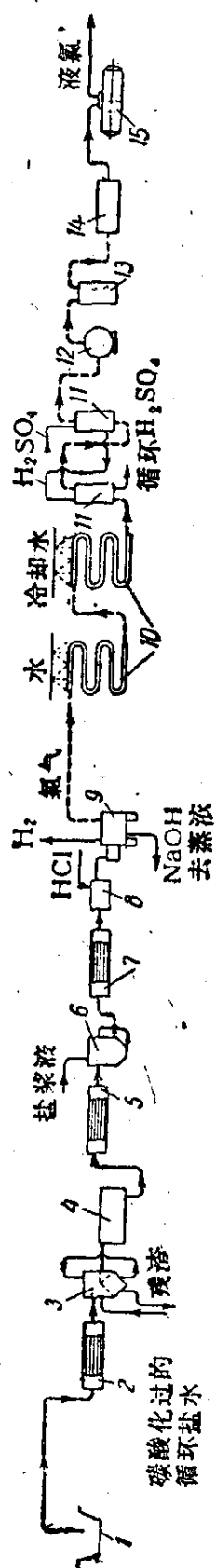


图 1 隔膜法制氯的工艺流程图

1—盐水精制槽；2—预热器；3—反应器；4—无烟煤过滤器；5—预热器；6—饱和器；7—预热器；8—混合器；9—电解槽；10—氯气冷却器；11—氯气干燥塔；12—压缩机；13—洗涤塔；14—洗涤器；15—液氯储罐

镁完全分离掉，浓度应保持为 Na_2CO_3 —— $0.2 \sim 0.7$ 克/升， NaOH —— $0.006 \sim 0.12$ 克/升。氯气在表面淋洒冷却器10内冷却到 40°C 左右（用一般生产用水来冷却）。之后，还应在这此冷却器10内再冷却。这时，用冷水将氯气冷却到 $16 \sim 20^\circ\text{C}$ 。氯气在三个并联着的系统（每个系统有两个塔11）内用硫酸干燥。干燥时氯气首先进入的第一个塔是陶瓷的（塔板式的），第二个塔则是铸铁的（填充式的）。在铸铁塔内淋洒98%的 H_2SO_4 。在铸铁塔内用过的酸又被送入陶瓷塔内（该陶瓷塔装有特殊的陶瓷塔板）。由陶瓷塔出来的酸还含有80%左右的 H_2SO_4 。经过干燥的氯气，经旋转式液体压缩机12送到气体洗涤塔13内，用液氯将所带出来的硫酸和一些有机杂质洗掉。由电解槽内出来的氢气则用来制合成氯化氢。

价值15,500,000美元、日产氯气220吨的氯气工厂的全部职工人数为200人左右（包括行政管理人员和工程技术人员）。

美国马金托什城的麦齐逊厂（Mathieson）所装置的水银电解制氯系统如图2所示，该厂盐水是在盐井内进行饱和的。盐水由盐水井1打出后经容积为115米³的沉淀池，将砂子除去，再进入容积为38000米³的盐水池3内。这个水池与粗制盐水池13配

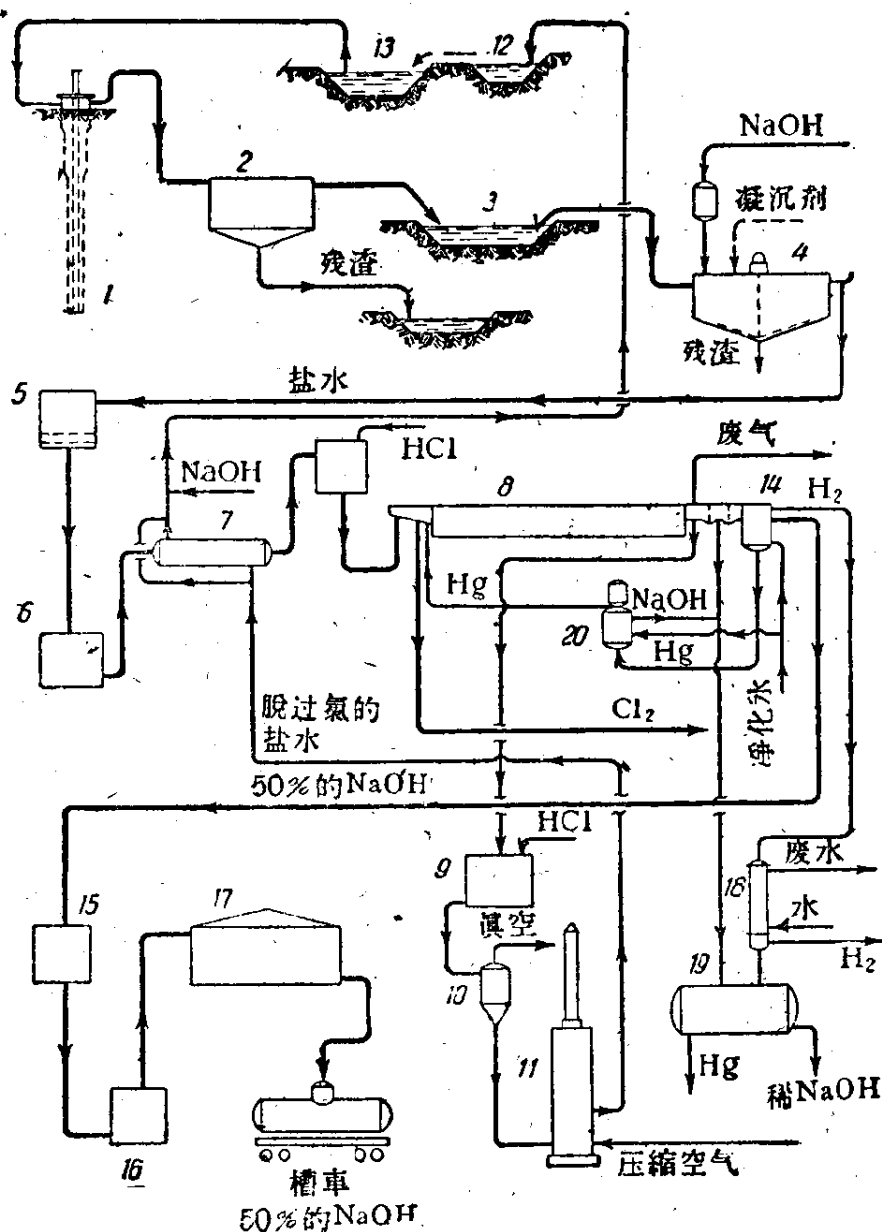


图 2 水銀法制氯工艺流程图

1—盐水井；2—沉淀槽；3—盐水池；4—沉淀槽；5—过滤器；6—容器；
7—热交换器；8—电解槽；9—容器；10—真空塔；11—吹洗塔；12—带
木炭的盐水池；13—贫盐水池；14—解汞槽；15—容器；16—过滤器；
17—苛性钠仓库；18—氢气冷却器；19—稀碱储槽；20—水银泵

置在一起，有一个隔板相联，隔板要装得能使盐水装满浓盐水池时，可溢流到粗制盐水池内。盐水由盐水池3出来后就进入沉淀池4内，用苛性钠将镁和铁沉淀出来，并且使盐水的pH达到10。为了加速沉淀，还应使用凝沉剂。不断地将澄清了的盐水由沉淀池中打出，送到砂砾过滤器5内进行过滤，之后，就进入容器6内。过

滤的盐水在送去电解之前,要送到热交换器7内用热的含盐量少的盐水加热到 50°C ,并用盐酸酸化到 $\text{pH}=2.5$ 。

盐水净化部分所用的全部设备、管道和管件,都应衬橡皮或挂衬里。电解槽8内的贫盐水(含 NaCl 260~280克/公斤)都聚集到容器9内,用盐酸酸化之后,再送到真空塔10内去脱氯。一部分脱过氯的盐水还要在塔11内用压缩空气将剩余的氯吹出。脱过氯的盐水经过热交换器7,用苛性碱碱化到 $\text{pH}=10$ 后,送到带木炭的盐水池12内将氯完全除掉。再后,就流到贫盐水池13内。在立式解汞槽14内制出的苛性碱都聚集到槽15内;在过滤器16内过滤后,就送入仓库17内储存起来。氢气在冷却器18内冷却后就发送给用户。氯气也要送去冷却和干燥;冷却和干燥的程序与上边所叙述过的隔膜电解中的完全相同。

在现代氯气工厂的整个流程中,应该特别注意到液氯车间。这些车间在最近期间以来所起的作用要比以前大得多。以前液氯车间只是将氯气液化,以便满足将它作为商品出售的要求。可是现在液氯车间已经被认为是一个缓冲车间和看成为氯气工厂的中央分配站了。因此,液氯车间的能力就与电解车间的能力相近了。这样,当氯气加工车间对氯气的需要情况有变化时液氯车间就要或是把电解车间所制得的全部氯气完全收容下来,或是把自己储备起来的液氯放出来以便满足氯气加工车间对于氯气的大量需要。有了这样一个缓冲车间,就既可以保证电解车间连续地、可靠地操作。(大家知道,这种车间是不允许负荷波动的),又可以合理地将氯气分配给加工车间,而且能够更好地调节氯气生产。在这方面最引人注意的是美国在1951年投入生产的马金托什城的工厂。在这个工厂内,所采用的氯气液化和氟里昂冷却设备的联合系统可以达到98.5%的液化率,占氯气总产量的1.5%的废气又送去用石灰乳来吸收。这样一来,实际上全部氯气都被加工成液态氯了。因而电解车间完全不依靠氯气的需要量,而能正常生产了。

现代氯气生产的主要技术经济指标列于表3内:

氯气生产过程的自动调节 氯气生产的自动化就是要各个单独生产过程都能够自动调节。

表 3

指 标	水 銀 法	隔 膜 法
电解槽的最大容量(安)	60000~100000	30000~40000
阴极的电流密度(安/米 ²)	2300~4800	800~1200
电解槽的平均电压(伏)	4.2~4.6	3.2~4.15
电流效率(%)	94~96	95~97
阳极的使用期(月)	8~12	15
每一仟安负荷所需的水銀量(公斤)	40.8~68	—
生产一吨氯气消耗的：盐(吨)	1.75	1.75
石墨(公斤)	3.6~5.4	3.2~3.6
直流电(仟瓦小时)	3250~3700	2800~3300
蒸汽(吨)	0.9	4.5
水(米 ³)	15	113
水銀(公斤)	0.227~0.36	—

在实现連續生产系統的情况下，盐水淨化过程是完全可以全部自动化的。这里需要自动調节盐水溫度，試剂的加添工作，用盐酸中和盐水达到所规定的 pH 值的工作，以及自动开槽、洗刷过滤器和抽打已淨化好的盐水送去电解等。

隔膜电解过程的自动調节就是要保証有恒定量的盐水送入电解槽(盐水量要适合安培負荷的要求)，保持盐水的恒定溫度以及电解槽的阳极室和阴极室的恒定压力。在电解槽內以及在經過氯气压縮机之后和氯气液化生产系統中保持恒定压力的問題，是一个具有特別重大意义的問題。保持恒定压力的技术，在許多的其他文章內都已述及。氯气液化过程，可以用調节混合冷却器的供水量的方法，使之自动化。在干燥氯气系統中硫酸循环可以自动調节。

在水銀电解車間內，要自动調节 pH 和盐水溫度、电解槽內的压力和解汞槽內的压力、儲罐內的盐水液面和碱液液面；此外，应安装信号器，以便在氯中含氢量超过标准时，发出信号，安設水銀泵事故停車信号器。

变流所 在国外許多氯气工厂內，在广泛采用水銀整流器的同时，还采用机械接触整流器来制取直流电。

最近，发表了許多关于在美国采用半导体整流器的文章。半导

体整流器的特点是效率非常高 (94~99%)、内部电压降很低、特性稳定性好、允许逆电压很大、反向电流很小, 以及外形尺寸不大等等。

在成套装置中, 锗整流器的效率在电压为 65~75 伏时为94~95%; 在电压为24~28伏时, 为92%, 在电压为12伏时为90%。通用电器公司 (General Electric) 在 1954~1955 年期间所制造的锗整流器的总容量为11500仟瓦 (电流总数为286仟安)。在冶金工业中已经有12000安、65伏的锗整流器在运转了, 在电解水的装置中也有30000安、65伏的锗整流器。已经订制了电流为90000安、电压为65伏的锗整流器供制铝工业使用。供氯气工厂用的30000安、150伏的整流器正在设计中。

(王化远译自苏联“化学工业”1957年第4期, 赵荣忠校)

国外氯气生产技术发展的基本方向(續)

С.Я.法因斯坦 П.Г.哈英

А.Г.西蒙 С.М.克魯格雷

三、电解碱液的精制

烧碱就其在最发达的资本主义国家经济中的意义，增长速度，生产规模以及需要量而言，都可以和硫酸、氨、肥料等重要化工产品并驾齐驱。由于愈来愈广泛地采用了电解法制氯，且在电解制氯的同时还可获得廉价的烧碱，所以烧碱制造业在近20~25年以来也在不断地成长着。

在美国用电解法制烧碱的产量，远在1937年就已超过了用碳酸钠制取烧碱的产量，且自那时起，电解法制烧碱的产量就一直在不断地增长着。在1956年的烧碱总产量中(3790000吨)，就有86~88%的烧碱是用电解法制取的；用化学方法制烧碱(由纯碱制取)的产量一直是停留在年产500000吨的水平上。

预计到1965年，用化学方法制烧碱的产量将缩减到年产100000吨，而到1975年，此种方法将会全部停止使用。这时，用电解法制烧碱的产量将增长到11200000吨。

在其它一些国家内，电解法制烧碱的产量在其总产量中的比重也在不断地增长着，其约略数字为：大不列颠60%，法国50~55%，西德70~75%，意大利30%，瑞典和加拿大100%，日本50%。

在前一篇文章中曾谈到水银法电解的发展速度比隔膜法要快，但迄至如今，用隔膜法生产烧碱还是占绝大多数，而且，用隔膜法制得的烧碱产量的绝对值还在不断地增长着（西德例外，西德用水银法生产烧碱的产量约占电解制烧碱总数的85~90%）。

近十年来，在大多数国家中烧碱已不再是缺货了，因为对氯气的需求已大大的超过了烧碱的消耗。在美国，与氯气需要量不断增长

的同时，烧碱的消耗量确仍停留在旧有的水平，甚至还周期性的下降。因此就提出了新课题：即要在生产氯气的同时不生产烧碱，以及要把烧碱制成纯碱。在研究解决这一课题的工作中，有如道氏化学公司于1954年在德克萨斯 (Taxac) 建成的一所苛性钠生产纯碱的工厂。虽然近来烧碱的销路问题在美国已不是那么严重了，且有些学者还推测烧碱的消费量有可能进一步的生长，但是，仍有部份烧碱由于没有销路而被定期的销毁了。

烧碱的最大销路就是供给生产人造丝和肥皂用，以及供给造纸工业和石油工业特别是化学工业用。例如美国用于生产人造丝的烧碱占总产量的18%，而用于生产其他各种化学产品的烧碱则占总产量的27~35%。许多用户对烧碱的要求都很高：要求烧碱中食盐、氧化铁、硝酸盐等的含量不可过高，要求它不能使产品挂上任何色彩等。

用水银法生产烧碱的规模在数量上还不能满足全部需要高纯度烧碱用户的要求。而用隔膜法生产的烧碱如不给以加工精制则亦不能满足用户的要求（如前所述，隔膜法在大多数工业发达的国家内都是主要生产方法，而且用此法所生产之产品成本最低。

在这样的情况下当然要极力发展和改进蒸发电解碱液的技术（正如近来所见到的）。在这些工作中特别着重的是改善烧碱质量，（改善蒸发过程和采用连续提纯的方法），但同时也注意到增高成品浓度，以便降低运输费用。

降低电解碱液的精制成本具有特殊的意义，因为成本降低后可以扩大隔膜法制烧碱的销售范围。

各个国家所生产的液体烧碱浓度一般都是含 NaOH 50%左右。

美国生产的“标准电解液体烧碱”中含 50% NaOH 和 1% 以下的 NaCl ，另一种“粘质烧碱”也含有50%的 NaOH ，但这种烧碱是经过特殊方法清除过杂质的。此外，还大量的生产68~74%的烧碱和固体熔碱。例如在1955年2月至3月间68~74%的液体烧碱的产量占17%，其他浓度的占71%，溶碱占12%。但目前，确产生了一种大量生产液体烧碱的倾向，因为这样更为经济。应该指出，现在在美国就有一部分隔膜电解碱液未经蒸浓精制即被应用了，这样一来

就减少了电解法与苛化法(化学法)之间的竞争。

英国则更为大量的生产着具有最低凝固点(8°)的46.6%的液态烧碱^①。

当烧碱浓度提高时,产品的质量就会改善(主要是指最重要的指标——食盐的含量)并能降低运输费(在较短的距离用铁路运输时运输费约占烧碱成本的25%)。

最近有很多文章都阐述过有关烧碱运输方面的经济问题。烧碱可用铁路槽车、汽车槽车、江河驳船以及专用海运航船来运输。运输高浓度的烧碱(73~75% NaOH)常使用能保温的并带有蛇形管的铁道槽车,这样在运途中和使用地点就可以用蒸汽通过蛇形管来加热。用槽车还可以运输固体粉末状烧碱,这些烧碱将在使用地点溶解。为了保护槽车和其他容器不受腐蚀,以及让烧碱不受金属氧化物所污秽,而采用了各种各类的复盖层。近来受到赞扬最广的还是氯丁橡胶复盖层。

蒸发装置的流程和設備

一些已发表的论述电解碱液蒸发车间工艺流程的文章说明:在各个不同的情况下,由于具体的条件不同(如原碱液的浓度,蒸汽的压力,温度以及对成品的要求等等)流程也会因之各异。

在把原电解碱液中苛性钠的浓度增大很多时,就能在很大程度上促进发展电解碱液蒸发技术中的一系列主要课题——如操作连续性,管理简单化,降低热量消耗和保证设备操作时的安全等得以顺利解决。

改进旧设备以及使用高电流密度,充满阴极室的新型隔膜槽都能生产出苛性钠浓度为123~137克/升(10.3~11.5%),食盐含量约为160克/升的电解碱液。

美国钻石制碱公司(Diamond Alkali CO)的德克萨斯(Texas)工厂中电解碱液的浓度已达140克/升 NaOH。

蒸汽热量的使用次数(即串联送汽的蒸发设备的效数),是依据

① 当这种烧碱凝固时,液相与固相的成分相同。