

·内部资料·

# 化工产品技术经济手册

## 无机化工原料

7-62

化学工业部科学技术情报研究所

一九八三年十一月

## 说 明

为了配合开展技术经济分析、可行性研究，进行工程项目和科研技术评价，以及编制规划和计划，经部领导批准，我所编写了一套《化工产品技术经济手册》。

本手册是一套以化工行业和产品为对象、系统性较强的技术经济工具书，它包括与行业和产品有关的国内外经济、技术经济数据和材料，内容以数字和素材为主。为了便于使用，主要采用表格形式，只作简要的文字说明。

本手册共分以下八个部分：有机化工原料；合成纤维及单体；合成橡胶及单体；合成树脂及塑料；农药；染料；有机颜料及中间体；无机化工原料和化肥。将陆续分册出版。

每个行业或品种包括的主要内容如下：

- 一、生产公司、厂址及生产能力
- 二、历年产量和销售量
- 三、各种生产方法和主要技术经济指标
- 四、消费比例和耗用量
- 五、贸易
- 六、价格
- 七、我国概况及有关技经数据

本手册的材料来源：经济方面，以美国斯坦福研究所 (Stanford Research Institute International) 的《化学经济手册》 (Chemical Economics Handbook) 为基础，并补充了西欧、日本、东欧及其他地区材料、技术经济方面、以美国斯坦福研究所的《工艺经济大纲》 (Process Economics Program) 为基础，并补充了国外最新报道的有关材料，国内材料则根据我部有关统计资料整理而成。

按照与美国斯坦福研究所签订的引进CEH和PEP协议及我国统计资料使用规定，本手册为内部资料，限内部发行。

本分册由庄蕴贤、薛秀菊同志编写。

# 总 目 录

第一部分	氯碱	.....	(1)
第二部分	纯碱	.....	(147)
第三部分	硫	.....	(208)
第四部分	硫酸	.....	(266)

# 第一部分 氯 碱

## 目 录

### (国 外 部 份)

一、概 况	(1)
二、生产方法	(2)
(一) 盐水电解生产	(2)
1. 隔膜电解	(2)
2. 水银电解	(5)
3. 离子交换膜电解	(6)
(二) 氯气生产	(8)
1. 来自盐酸的氯气	(8)
2. 金属生产的副产氯气	(8)
3. 氢氧化钾副产氯气	(9)
4. 硝酸钾生产的副产氯气	(9)
5. 其它生产氯的方法	(9)
(三) 原料盐	(9)
1. 来源和生产方法	(9)
2. 世界盐产量	(9)
3. 生产公司、工厂地点和能力	(10)
4. 盐的消费	(15)
5. 盐的价格	(18)
6. 贸易	(19)
(四) 环境保护	(20)
三、有关技术经济指标	(25)
(一) 成品质量	(25)
(二) 消耗定额	(34)
(三) 装置投资	(37)
四、生产能力及产量	(44)
(一) 生产能力	(44)
(二) 产量	(46)
五、消费量	(53)
(一) 氯气消费	(53)
(二) 烧碱消费	(60)

六、贸易..... (72)  
七、价格..... (78)  
八、生产公司、厂家及生产能力..... (80)

## 国内部份

一、概述.....	(99)
二、生产技术.....	(100)
1. 盐水精制 .....	(100)
2. 整流变压装置 .....	(100)
3. 电解槽 .....	(101)
4. 氯气冷却、干燥与输送、液化 .....	(101)
5. 碱液蒸发及固碱制造 .....	(101)
6. 氯产品 .....	(102)
三、产量及能力.....	(102)
四、生产厂家及能力.....	(107)
五、消费.....	(118)
六、技术经济指标.....	(119)
七、年产一万吨装置投资估算.....	(138)

## 表 格 目 录

1. MDC型H型电解槽特性 .....	(3)
2. HU型电槽的技术特性 .....	(4)
3. 各型隔膜电槽性能比较表 .....	(4)
4. 水银电槽性能比较表 .....	(6)
5. 日本离子膜法生产氯碱情况 .....	(7)
6. 四个公司离子膜电槽特性比较表 .....	(8)
7. 世界盐产量 .....	(10)
8. 1980年美国盐生产厂家 .....	(10)
9. 美国盐的主要统计 .....	(15)
10. 美国盐的出售及消费 .....	(15)
11. 美国进口盐的消费 .....	(16)
12. 美国盐的供需 .....	(17)
13. 美国盐的价格 .....	(18)
14. 美国盐的船运价格 .....	(18)
15. 美国盐的输入及出口量 .....	(19)
16. 水银法氯碱厂的汞耗定额 .....	(20)
17. 水银法氯碱厂各项排放标准 .....	(22)
18. 主要产碱国水银排放规定比较 .....	(23)
19. 水银法氯碱厂先进汞耗定额 .....	(23)
20. 日本冈山化成水银氯碱厂的汞耗变化 .....	(24)
21. 各厂汞耗量分布情况 .....	(24)
22. 厂房空气、产品、操作人员尿中汞含量 .....	(25)
23. 日本离子膜法生产厂的产品质量 .....	(25)
24. 旭化成离子膜法、隔膜法、水银法的产品质量 .....	(26)
25. 各国液体烧碱标准 (一) (二) (三) (四) .....	(26)
26. 各国固体烧碱标准 (一) (二) (三) (四) .....	(29)
27. 各国合成盐酸标准 (一) (二) .....	(31)
28. 各国液氯标准 .....	(33)
29. 各国氢气标准 (一) (二) .....	(33)
30. 三种生产方法总能耗比较 .....	(34)
31. 三种生产方法 (以12万吨烧碱为例) 占地面积对比 .....	(34)
32. 国外烧碱生产消耗定额 .....	(35)
33. 日本与西德的隔膜法各指标比较 .....	(35)
34. 1975年11家公司生产能力 .....	(44)
35. 世界主要几国氯碱生产能力 .....	(45)
36. 世界烧碱产量 .....	(46)

37. 若干国家氯和烧碱产量	(47)
38. 美国生产烧碱公司的规模	(48)
39. 美国氯/碱能力和产量	(48)
40. 美国氯的主要统计	(49)
41. 美国烧碱的主要统计	(50)
42. 加拿大氯气统计	(50)
43. 加拿大烧碱统计	(51)
44. 西欧烧碱产量	(52)
45. 西欧氯产量	(52)
46. 美国氯的消费	(54)
47. 美国有机氯化物的氯耗量	(55)
48. 美国农药耗氯量	(56)
49. 美国造纸工业用氯气及烧碱	(57)
50. 美国烧碱消费	(60)
51. 美国烧碱的需要	(61)
52. 美国化学制品工业消费的烧碱量	(61)
53. 加拿大氯气消费	(69)
54. 日本烧碱供需	(71)
55. 日本氯气供需	(71)
56. 日本氯气内需分配	(71)
57. 日本烧碱内需分配	(72)
58. 美国氯气的进口和价格	(74)
59. 美国氯气的出口和价格	(74)
60. 美国烧碱的进口和价格	(75)
61. 美国烧碱的出口和价格	(75)
62. 美国历年氯碱价格	(78)
63. 美国单位运费价格 (美元/短吨)	(79)
64. 美国单位运费价格 (美元/公吨)	(79)
65. 近年来烧碱与主要氯产品价格	(80)
66. 美国单位价格比率	(81)
67. 美国氯碱生产厂家	(83)
68. 加拿大氯碱生产厂家	(90)
69. 西欧氯碱生产厂家和能力	(90)
70. 日本氯碱生产厂家	(96)
71. 全国盐资源概况表	(100)
72. 我国烧碱历年产量及增长速度	(103)
73. 我国主要氯产品产量表	(104)
74. 电解法烧碱和固碱历年产量及增长速度	(106)
75. 各省(市、自治区)大中小烧碱企业生产能力	(107)

76. 我国水银法和苛化法烧碱生产厂能力.....	(111)
77. 全国大、中型烧碱厂产量表 (1970~1981年) .....	(112)
78. 主要氯产品生产能力及重点企业产量.....	(114)
79. 国内烧碱消费平衡.....	(118)
80. 各省(市)烧碱消费量.....	(119)
81. 重点氯碱企业1971~1981年主要技术经济指标.....	(120)
82. 我国烧碱规格标准.....	(138)

# 国外部份

## 一、概 况

氯和烧碱是两个重要的无机化工产品，因为多数生产厂两种产品同时生产。电解食盐水溶液就可得到氯气、烧碱和氢气。广泛应用于化工、造纸、纺织、轻工、冶金等主要工业部门。因此在国民经济中占有重要地位。尤其自六十年代以来，石油化工高速度发展，为有机氯产品提供了丰富而廉价的原料。氯的需要大幅度增长，促进了氯碱工业的发展。在1965年世界烧碱产量超过纯碱而跃居化工产品第三位，仅低于化肥、硫酸的产量。但是石油化工的发展，使氯与烧碱需要起了变化，氯碱工业即以氯为主烧碱为副。氯的需要成为氯碱工业发展的主要因素。

烧碱生产有苛化法与电解法。苛化法处于被淘汰的地位。至今法国、意大利、比利时、苏联东欧诸国还有进行苛化法生产。

电解法制碱隔膜法与水银法，离子交换膜法于1975年投入工业生产，成为八十年代发展方向之一。固体高分子电解质法（SPE）已投入工业化试验， $\beta$ -氧化铝隔膜的熔盐电解新方法正处于放大试验阶段，利用太阳能光电解盐水制氯与烧碱处于探索性试验。

氯与烧碱的产量近几年来增长比较缓慢，资本主义国家1980年烧碱产量由1979年的2470万吨下降到2300万吨，主要受PVC滞销影响。世界氯的生产能力到1984年预计年增长率约4%，为4500万吨/年。

美国1979年氯产量增长11%，达到1098万吨，1980年只增长4%为1134万吨，1981年比1980年下降6%为1050万吨，估计1982年为1080万吨。预计到1984年增长率为2%，即将达1224万吨。最近氯碱市场不平衡，氯气需要呆滞，引起烧碱的不足。以往氯、碱价格相差不大，即10~15美元/吨。现在氯的价格为145美元。烧碱每吨275~285美元，在其它地区和特殊等级的还要高。

日本氯、碱需要量1979年激增，烧碱产量比1978年增长18%，达321.3万吨；氯产量增长17%，达317.9万吨。但氯气尚缺，以进口二氯乙烷和氯溶剂来生产氯乙烯。1980年氯气和烧碱均下降3.7%和4.7%，其产量各为306.1万吨和306.2万吨。

美国氯的需要大部份决定于有机氯产品的需要，其中最重要之一是氯乙烯；81年有机氯产品和塑料占70%左右；其次是纸和纸浆生产，氯气用于漂白纸浆占10%。美国烧碱主要用于化工产品生产，81年占50%；纸和纸浆生产占20%；肥皂和洗涤剂占5%；石油炼制占5%。

现在世界烧碱产量中约50%为水银法生产，生产方法明显变化的为日本和美国。

日本氯碱生产能力隔膜法与离子膜法每年增加10万吨，水银法每年减少1.7万吨，1980年底隔膜法占67%，产量为202.2万吨，水银法占33%，产量为100.6万吨，到1981年3月底，烧碱年生产能力达460万吨，其中隔膜法占61.16%，水银法占35.1%，离子膜法3.74%。根据日本制法转换推进委员会的计划，日本水银法将于1984年全部转换完。那时离子膜法生产

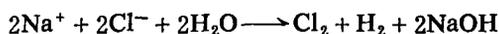
能力可达100~150万吨/年。欧洲由于实施了汞害治理，故水银法仍保持一定优势。

## 二、生产方法

大多数氯/碱由电解食盐水溶液产生，除此之外，也可由其它方法产生。

### (一) 盐水电解生产

在美国1980年以电解盐水的氯生产能力大于95%及100%的烧碱。在此过程中，食盐溶液通过电分解为氯和氢氧化钠溶液及氢。过程如下：



在电解槽上有几种主要方法，隔膜电解槽、水银电解槽、离子膜电解槽。简单介绍如下。

#### 1. 隔膜电解

在美国由于其东南部和中部有大量的纯度地下岩盐矿，电解工厂就建于地面或近旁，以廉价盐水为原料。而且加拿大盛产石棉。因而隔膜法在美国具有一定的优点。

在美国隔膜电槽占氯/碱产量的78%（氯产量的75%）。

现在工业应用的隔膜有单极和复极二种型式。单极式普遍采用H型和MDC型。复极式于1973年工业化，应用较多的是格拉诺槽（V—1144），这几种槽代表近期水平。此外还有HN型、SD—7型、Dow型等十几种单极槽。BM型复极式槽只有日本使用。

#### H型、MDC型电解槽

H型与MDC型是美国新设计的不同负荷电解槽。

电解槽阳极采用石墨或金属阳极，一般均使用金属阳极。在美国H型与MDC型等隔膜电解槽均使用大祥公司开设的电极公司的金属阳极。日本、意大利、英国均有金属阳极出售或出租。阴极一般采用编织铁丝网及多孔钢板。H型为多孔钢板，MDC型为编织铁丝网。

电槽隔膜系用石棉绒及改良石棉隔膜。改良石棉隔膜主要是在石棉中掺入氟树脂纤维。

MDC型槽使用扩张金属阳极，极距缩小，普通石棉在开工后就会逐渐膨胀与阳极搭桥，对节电不利。故采用改良隔膜。

下表为H型及MDC型电解槽性能。

除上述H型、MDC型外，还有HU型、LCDH型电解槽。

#### HU型电解槽

虎克公司与伍德公司共同研制的HU型隔膜电解槽。它选取H—4型槽的阳极涂层，多孔板阴极，改良隔膜、又选用水银槽窄长形特点，缩短电流经过的路程。因此具有节电、制造方便、节约用铜等优点，该槽于1976年在瑞典Gavle的Diceu公司200吨氯/天的装置中投入工业生产。

HU型电槽共有七种规格其技术特性如下表2：

#### 复极式电解槽

复极式电解槽是一种大容量的隔膜电槽。具有结构紧凑、生产能力大的优点。美国PPG公司与意大利De—Nora公司共同研究的格拉诺V—1144型复极式电解槽。一面为阴极，一面为阳极的11个单元组成，每个单元负荷为7~8万安，总负荷72~80万安，日产氯气20~24吨。V—1144电槽在美国、日本均有装置投入生产。

表 1 MDC型、H 型电 解 槽 性 能

项 目	电 槽 性 能												
	类 别		隔 膜		电 槽		电 槽		电 槽				
	槽 型	槽 型	虎 克 公 司	石 公 司	虎 克 S-4 型	昭 和 电 工 SD-7	钻 石 D-3 型	虎 克 S-4 型	昭 和 电 工 SD-7	钻 石 D-3 型			
电 流 负 荷 (千 安)	70	80	120	150	60	80	100	150	40	55	75	30	34
电 流 密 度 (安/分 米 <sup>2</sup> )	19.8	22.6	18.8	23.4	20.7	27.6	18.2	27.4	9.36	12.87	17.3	12.94	14.66
槽 电 压 (伏)	3.64	3.79	3.60	3.85	3.70	4.17	3.54	4.15	3.66	3.97	3.63	3.82	4.00
电 流 效 率 (%)	95.9	96.4	95.8	96.6	96.5	96.5	96.5	96.5	95.6	96.2	96.5	96.5	96.5
阳 极	金 属	金 属	金 属	金 属	扩 张 金 属 阳 极	扩 张 金 属 阳 极	扩 张 金 属 阳 极	扩 张 金 属 阳 极	石	墨	金 属	石	墨
直 流 电 耗 (度/吨 NaOH)	2544	2635	2519	2671	2570	2896	2459	2882	2569	2766	2520	2653	2778
制 造 公 司	电 极 公 司												
涂 层 主 要 成 分	RuO <sub>2</sub> 及 TiO <sub>2</sub>												
阳 极 寿 命 (年)	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6
尺 寸 (米)	2排 × 21	2排 × 21	3排 × 25	64	2 × 23	2 × 23	3 × 29 (87个)	3 × 29 (87个)	宽 约 0.40	3 × 29 (87个)	875 × 620 × 34 (宽)	5-6	40个
数 量 (片)	约 36	约 36	64	64	约 29	约 29	约 55	约 55	约 55				
总 面 积 (米 <sup>2</sup> )	约 36	约 36	64	64	约 29	约 29	约 55	约 55	约 55				
形 式	— 正 方 形	— 正 方 形	— 正 方 形	(1:1)	— 长 方 形	— 长 方 形	— 长 方 形	(1:2)	— 正 方 形	— 正 方 形	— 正 方 形	— 正 方 形	— 正 方 形
材 料 (高 度)	多 孔 板	多 孔 板	多 孔 板	(737)	(720) 铁 丝 网	(720) 铁 丝 网	(770)	(1:2)	铁 丝 网	铁 丝 网	铁 丝 网	铁 丝 网	铁 丝 网
隔 膜 材 料	改 良 石 棉	改 良 石 棉	同	左	改 良 石 棉	改 良 石 棉	同	左	石	石	石	石	石
隔 膜 寿 命 (天)	240-360	240-360	同	左	365-730	365-730	365-730	365-730	90-130	80-120	180-360	120	110
极 间 距 (毫 米)	- 8.5	- 8.5	- 8.5	- 8.5	6-9	6-9	6-9	6-9	9	9	9	9	9
槽 盖	玻 璃 纤 维 加 双 酚 类 聚 酯												
槽 底	铜 板 上 衬 氟 丁 橡 胶 或 乙 丙 橡 胶 板												
产 碱 量 (吨/日)	2.67-3.06	2.67-3.06	5.18	5.18	2.07-2.76	2.07-2.76	3.45-5.18	3.45-5.18	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59

资料来源：世界氯碱工业和纯碱工业

表 2 HU型电槽的技术特性

槽 型	HU-24	HU-30	HU-36	HU-42	HU-48	HU-54	HU-60
阳极数量	24	30	36	42	48	54	60
阳极面积(米 <sup>2</sup> )	20.6	25.8	31	36.1	41.3	46.4	51.6
供电(千安)	35~45	40~60	50~70	55~85	60~95	70~110	86~120
产氯(吨/天)	0.9~1.36	1.19~1.82	1.49~2.12	1.64~2.58	1.79~2.88	2.09~3.33	2.39~3.64
NaOH100%(吨/天)	1.01~1.54	1.35~2.05	1.68~2.39	1.85~2.91	2.02~3.25	2.36~3.76	2.69~4.10
氢气(公斤/天)	25~39	34~52	42~60	47~73	51~82	59~95	68~103
电槽长度(米)	2.10	2.6	3.0	3.5	3.9	4.4	4.8
电槽宽度(米)	0.9	所有槽型都相同					
两槽中心距(米)	1.5	所有槽型都相同					

资料来源：世界氯碱工业和纯碱工业

复极式电解槽运用于大规模工厂，生产管理方便，可实现完全自动化及露天装设。但这种电槽容量大、加工制造复杂、检修更换麻烦、对产量影响大。

下表为各种类型隔膜电槽性能比较表。

表 3 各型隔膜电槽性能比较表

槽 型	LCDH-4	HU-54	MDC-55	Glanor V-1144
电流(千安)	150	107	115	76
电流密度A/dm <sup>2</sup> (安/分米 <sup>2</sup> )	20.8	22.8	20.9	
槽电压(平均)(伏)	3.43	3.44	3.43	
K值Vm <sup>2</sup> /KA	0.39	0.36	0.40	0.47
电流效率%	96.3	96.6	96.3	
直流电耗(度/吨NaOH)(NaOH 1.37g/1M,C,E96%)	2325	2325	2325	2496
盐碱比	1.45	1.43	1.45	
电解液NaOH(升/克)	131	125	131	
蒸汽折合(度)	1687	1878	1687	
蒸汽加电力(度)	4460	4655	4462	
每台电槽阳极片数	3×28 (84)	1×54 (54)	3×29 (87)	
每台电槽阳极面积(米 <sup>2</sup> )	72.26	46.44	55	401.5
槽盖材料	FRP.钢衬 S/1mmTi	钢/橡胶	FRP	FRP
阳极底板(槽底)	橡胶垫/铜/钢	钢/橡胶	橡胶垫/铜	钢/Ti
阴极材料	铜/钢	钢	铜/钢	钢/Ti
阳极形式	Ti盒式	Ti盒式	Ti盒式 Ti扩张	手指式
用铜量：每台电槽(公斤)	2800	430	2600	
(公斤/千安)	18.7	4.0	22.6	
电槽尺寸长×高(米)	3.12×2.21	4.20×1.65	2.86×2.06	3.5×3.86
电槽距离(米)	3.05	1.5	2.2	6.2

续表

槽 型	LCDH-4	HU-54	MDC-55	Glanor V-1144
电槽重量: 空重(公斤)	8044	5800	9000	约40000
满重(公斤)	14590	9300	13300	68000
隔膜材料	改良石棉 HAPP	改良石棉 HAPP	改良石棉TAB (加聚四氟乙烯)	标准石棉
1) 石棉用量(公斤)	86	8	95	
2) 聚合物(公斤)	5(6)	4	24	
电槽极间距(毫米)	3—4	4	3	
电解液出口	开 口	密 闭	开 口	开 口
电槽之间导电板	挠 性	挠 性	刚 性	刚 性

资料来源: 世界氯碱工业和纯碱工业

## 2. 水银电解

水银电解原理是利用水银为阴极, 在水银阴极上钠离子放电后与水银生成钠汞齐, 从电解槽流出, 用水分解得NaOH与水银和氢气。



水银法电解生成的烧碱纯, 不含食盐, 溶液中NaOH含量达700克/立升。唯水银法的槽电压较其它电解法高。

水银电解槽经过二十五年的发展, 在型式结构上已日趋完善。采用金属阳极后电流密度最高可达1.5万安/米<sup>2</sup>, 一般运转在1.35~1.25万安/米<sup>2</sup>。并装设自动测量与调节极间距的装置。工业上普遍采用的代表先进水平的德诺拉和伍德公司的金属阳极水银电解槽容量达45万安。美国奥林公司设计的1014型金属阳极电解槽为63万安。

水银电解槽主要由水平电解槽、解汞塔及水银泵三部份组成。槽底为钢板、槽邦为衬胶钢、槽盖为双层复合橡胶软盖。

水银电解法对盐水质量要求较高, 不但钙、镁、铁的含量要低而且对重金属也要严格控制。德诺拉33M<sub>2</sub>槽要求盐水质量如下:

NaCl 305~310克/升	Ca <10ppm
Mg <1.0ppm	Ni <0.1ppm
Fe <0.1ppm	Al <0.1ppm
NH <sub>3</sub> <0.1ppm	Mn <0.01ppm
NaClO <sub>3</sub> 3~10克/升	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20克/升

水银法电解制氯碱的特点是烧碱浓度高、质量好, 且生产成本低。其产品质量如下:

碱液: NaOH 43~50% NaCl ≤0.005%

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ≤0.15%

氯气: Cl<sub>2</sub> ≥98% H<sub>2</sub> ≤0.5% 实际0.2~0.4%

氢气: H<sub>2</sub> ≥99.9%

水银法生产主要是汞害问题, 由于汞治理技术水平不断提高, 氯碱厂的汞流失大幅度减少。目前技术上已可达到对环境无污染的程度。

美国水银法氯碱厂烧碱能力1976年为250万吨/年，占总能力1164万吨的21.4%。由于环境保护的要求，对除汞技术日益重视。西欧各国由于进行了汞害治理，故水银法仍然继续保持一定的优势。在1974~1976年西欧新建了13个氯碱厂，其中11个采用水银法。

表 4 水银电槽性能比较表

指标项目	槽 型			
	德诺拉33M <sub>2</sub>	乌德350—150M	三菱瓦斯单式	东洋曹达TOSO—V
电流(千安)	450	460	53	200
电流密度(安/分米 <sup>2</sup> )	阳极138.5 阴极133.0	133 130	73.6 70.3	81.1 79.5
槽电压(伏)	4.32	4.64	4.18	4.45
电流效率(%)	97~98	96	94~96	96.3
阳 极	金属阳极	金属阳极	石墨阳极	石墨阳极
直流电耗(度/吨烧碱)	3020	3650	2980	3120
石墨消耗量(公斤/吨烧碱)			<3.4	2.4~2.6
阳极寿命(天)			225天	300~330天
水银消耗(克/吨烧碱)*		3~4	<50克	50克

\*水银消耗为七十年代初的一般水平。

资料来源：世界氯碱工业和纯碱工业

### 3. 离子交换膜电解

离子交换膜电解槽分单极与复极式二种。电解槽主要由(1)离子交换膜、(2)金属阳极、(3)单元电槽三个主要部件组成。其电解生产流程不同于隔膜电解槽。

离子交换膜最早工业化的是美国杜邦公司的全氟磺酸膜(Nafion)，日本旭化成公司在杜邦Nafion-315膜上复合全氟羧酸膜，阳极侧用磺酸、阴极侧用羧酸、中间以聚四氟乙烯网加强。西德的乌德、赫斯特公司及意大利的德诺拉公司采用Nafion膜。日本旭硝子公司采用本公司研制的Flemion膜，西德及英国ICI公司、美国奥林公司采用此膜。

离子交换膜法对金属阳极的涂层也有特殊要求：(1)耐碱液腐蚀、(2)氧的过电压高、能抑制氧的产生、(3)使用寿命尽可能的长，一般使用钌-钛涂层。日本旭化成公司使用钌-钛-铌三组以上涂层，在40安/分米<sup>2</sup>以上电流密度下可运转二年。

盐水加入阳极室，氯气由阳极放电引出，在阴极室加入纯水，盐水中钠离子从阳极室通过膜而进入阴极室与水中OH<sup>-</sup>结合生成NaOH，水中H<sup>+</sup>离子在阴极上放电而成H<sub>2</sub>分子逸出。淡盐水从阳极室引出继续溶盐后循环使用。

离子膜法电解要求盐水的质量高，钙、镁杂质在20ppb以下，因此需要经二次精制，第二次利用离子交换树脂可达到此指标。

日本旭化成使用复极式，旭硝子使用单极式，电槽形式类似板框压滤机型。复极式结构较复杂。

英国帝国化学公司于1975年进行离子膜电槽设计，1977年取得专利权，81年7月开始向国外技术转让。目前使用的电槽是FM-21型，该槽为单极式，类似板式换热器，结构简单，组装方便，适用各种膜，仿制容易。可与其它公司的离子膜槽相媲美。具有一定竞争力。

最近日本钟渊公司利用原石棉隔膜电槽(虎克4型)改为离子膜电槽生产烧碱，投资

表 5 日本离子膜法生产氯碱情况

项 目	专 利 商	旭 化 成	旭 化 成	旭 化 成	旭 硝 子	德 山 曹 达	氯 工 程
规模(吨碱/年)		40000 + 40000	青海工场(电气化学)	关西工场(旭硝子)	10000	12000	东亚合成名古屋工场
投产时间(年、月)		75.4;76.11	76.5	78.10	78.10	77.6	1000—2000
盐水精制方法(二次)		管式过滤、阳离子交换	同左	同左	同左	同左*	77.3.25
进入电槽盐水的pH		酸性	酸性	中性	中性	酸性	磷酸法
电槽类型		复极槽	复极槽	单极槽	单极槽	复极槽	微酸法
离子膜类型		磺酸羧酸复合	同左	全氟羧酸膜	全氟羧酸膜	保密	单极槽
每张膜有效面积(米 <sup>2</sup> )		2.7;(1.35)	2.7	2	2	2.7	改性磺酸膜
单槽单元数(个/台)		78;(80)	84	32	32	40	2.8
电槽数目(台)		5+(6)	6	3	3	3	5
电流密度(安/分米 <sup>2</sup> )		36	36	20	20	20	1—2
电解液浓度(重量%)		21	21	35	35	20.5	31
单元槽电压(伏)		3.72(工业化值)	3.72(工业化值)	3.83(中试值)	3.83(中试值)	3.5(试验值)	28
电流效率(%)		93(工业化值)	93(工业化值)	94.5(中试值)	94.5(中试值)	93—94(试验值)	3.85(中试值)
直流电耗(度/吨碱)		2680(工业化值)	2680(工业化值)	2715(中试值)	2715(中试值)	2495(试验值)	89—91(中试值)
离子膜寿命(年)		1.5(工业化值)	1.5(工业化值)	2(中试值)	2(中试值)	1.5(试验值)	2830—2900
电解液废热利用		有	无	无(自身平衡)	无(自身平衡)	无	1.5
电槽操作压力		阳0.6公斤/厘米 <sup>2</sup> G阴0.8	同左	常压	常压	常压	无
蒸发流程		多效多段降膜法	三效错流	不用或二效、三效蒸发	不用或二效、三效蒸发	无	常压

资料来源：世界氯碱工业与纯碱工业80年

表 6 四个公司离子膜电槽特性比较表

项 目	单 位	大 祥	旭 化 成	旭 硝 子	ICI
电槽形式		单 极	复 极	单 极	单 极
电流密度	安/分米 <sup>2</sup>	31	38	30	30
阳极结构		钉钛涂层	同 前	同 前	同 前
阳极形状		菱 形	菱 形	孔 板	长细条
阳极尺寸	毫 米	1500×1170	1200×2400	1060×260	1035×275
阳极寿命	年	5	5	5	6
阴极材质		镍	碳 钢	活性阴极 (基材碳钢)	同 前
阴极形状		菱 形	菱 形	孔 板	长细条
阴极寿命	年	10~15	10	10	10~15
片膜有效面积	米 <sup>2</sup>	1.7	2.7	0.2	0.21
槽电压	伏	3.45	3.2	3.2	3.2
电流效率	%	94.5	93~94	93~94	92~96
膜种类		改 性 Nafion	复 合	Flemion723 Flemion753	Nafion 同 前
膜寿命	年	1.5~2	1.5~2	1.5~2	1.5~2
活性阴极寿命	年	—	—	4	4
电解用电	度	2521	2351	2351	2371
动力电(交)	度	178	129	95	95
汽 耗	吨	0.76	0.65	0.61	0.6
折成电		156	130	130	120
总能力		2855	2610	2576	2586

资料来源：座谈交流资料汇总

省，见效快。改建时，不需停止原来的隔膜法生产系统。

## (二) 氯气生产

有几种不生产烧碱的制造方法。将主要的已商品化的过程简单叙述。

### 1. 来自盐酸(氯化氢)的氯气

盐酸氧化或电解可回收氯的生产过程早已发展，初期过程应用二氧化锰和次氯酸铜作催化剂。目前由凯洛格公司和杜邦公司发展的氯化钾生产氯的过程，用二氧化氮作催化剂，二氧化氮来自硝酸。但是美国国内用该法生产约1.5%。

盐酸电解产生氯气和氢气，电解槽有许多种，生产的氯和氢气纯度比生产氯和碱的纯度要高。由盐酸电解制造氯气美国国内约0.6%。

盐酸常常是氯化物的合成过程中的副产物，最主要之一是由氯和乙烯生产氯乙烯单体和偏氯乙烯中间物。由此回收氯化氢副产氯具有经济性。

用氯化氢在氧气中氯化称为氧氯化法。虽然氧氯化不是生产商品氯的生产过程。实际上生产者已应用此法增加氯的生产能力。

### 2. 金属生产的副产氯气