

水銀電解槽制氯的副產品

(汞齊的綜合利用)

[美] R. B. 馬斯木林 著



化學工業出版社

內 容 提 要

本书譯自化学工程进展 (Chemical Engineering Progress) 46册 (1950年) 440—455 頁 R. B. 馬斯木林 (Macmullin) 著的“水銀电解槽制氯的副产品”(By-products of amalgam-type chlorine cell)一文。除增添目录和省略个别小节以外，其他均按照原文譯出。

本书包括汞齐形成和应用原理的簡要叙述，以及利用汞齐以生产化工产品和冶金产品的全面描述。

本书是电解工艺方面的参考书。供电解工业的工程技术人员和研究人員，及化学和冶金工程技术人员用；也可供有关高等和中等化学工业技术学校学生参考。

水銀电解槽制氯的副产品

(汞齐的各种利用)

謝 立 凡 譯

曹 显 国 校

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘1/32 1959年5月第1版

印张：1 $\frac{3}{32}$

1959年5月第1版第1次印刷

字数：22 千字

印数：1—3150

定价：(10) 0 25元

書号：15063-0487

目 录

概 述.....	2
以蒸馏法自钠汞齐制取金属钠.....	12
以电极沉积法自钠汞齐制取金属钠.....	14
自汞金属汞齐制取苛性碱.....	16
自汞金属汞齐制取金属醇化物.....	19
自钠汞齐制造硫化钠.....	20
自钠汞齐制取二硫四氧酸钠.....	25
自钠汞齐制取亚氯酸钠.....	26
钠汞齐用于有机还原.....	27
硝基苯的还原.....	27
从对位偶氮甲苯生产过氧化氢.....	30
各种还原.....	31
汞齐冶金术.....	31
自氯化黄铁矿渣的滤液中回收锌(99.999%)和氯气.....	33
自莫巴車有色沙岩回收分光純鉛、純鋅、銅鹽、銀和氯化硫.....	35
用汞齐还原氯化物制取钛和锆.....	36
結 語.....	36
参考文献.....	38

概 述

在制造工业上重要的化学品,及分离精制金属方面,金属汞齐的利用是一門比較新的科学。本文探討汞齐形成和应用的技术原理。以两种不同的方法叙述了鈉、鉀、鋰、鋅和鉛等游离金属的生产过程:(1)从汞齐中蒸馏水銀法,(2)电极沉积法。苛性鹼是用鹼汞齐与水分解生成。金属醇化物是用汞齐与适当的无水酒精分解生成。各种金属盐,如硫化鈉、二硫四氯酸鈉、亚氯酸鈉和亚硝酸鈉等,是将溶解在汞齐中的金属与其他元素和酸性化合物直接化合生成。汞齐用于有机还原。本文叙述了偶氮苯和甲基苯肼的生产方法;甲基苯肼可进一步在循环法中用来生产过氧化氢。汞齐在冶金方面运用相交换反应和金属氯化物与鈉汞齐的还原以生产鈦、鋳等金属。

在水銀电解法制氯过程中;氯化盐的水溶液被电解。氯气在石墨阳极放出;电解盐的金属在流动水銀阴极上沉积。游离金属溶于水銀形成汞齐并自电解室引出。該汞齐有很多用途,分类如下:

一、生产游离金属:如鈉、鉀、鋰、鋅、鉛等。其方法有二:

1. 蒸馏出汞齐中的水銀,留下游离金属。
2. 电极沉积法。

二、与水分解生产苛性鹼。

三、将汞齐与适当的无水酒精分解,以生产金属醇化物。

四、将溶于汞齐中的金属与其他元素和酸性化合物直接化合,以生产各种金属盐:

1. 鈉与硫反应制得硫化鈉。
2. 鈉与二氧化硫反应制得二硫四氯酸鈉。
3. 鈉与二氧化氯反应制得亚氯酸鈉。
4. 鈉与二氧化氮反应制得亚硝酸鈉。

五、用于有机还原:

1. 硝基还原为偶氮基,并可再还原为联氨基(芳香族化合物)。
2. 醌类还原为氢醌类。
3. 草酸还原为乙醛酸。
4. 酮类还原为片納酮类。

六、汞齐用于冶金方面：

1. 自金属混合电解质中分离制得各种純金属。如将鋁、銅、鋅自其氯化物中的分离。

2. 使金属氯化物还原生成別种金属，如使鈦和鋳的氯化物还原生成鈦和鋳。

现今，水銀电解槽制氯所生成的汞齐最大用途是制取烧碱。除美国外，其他国家电解制氯以水銀电解槽为主。在美国，隔膜电解槽占优势；但是，水銀电解槽正在逐漸增多中(17, 20, 25)。水銀电解法原料为氯化鈉，一般用岩盐。电解产品为氯气和鈉汞齐，鈉汞齐浓度一般含鈉0.1%到0.3%之間。在已有的工厂中，大多数将鈉汞齐与水分解生成烧碱和氢气。此法所生成的烧碱非常純淨，其制得浓度可高达70%NaOH。将鈉从汞齐除去后，水銀送回电解槽。水銀电解法的流程图示于图1。

水銀电解槽的种类很多(见图2)。第一，卡斯特(Caster)創制的搖摆式电解槽。直到现在，麦錫逊化学公司(Mathiesen Chemical Corp.)尼亚加拉瀑布厂(Niagara Falls Plant)仍在运用(9)。这种电解槽很小，約通1500安培电流，不适宜制造汞齐副产品。第二，水平流动的汞阴极固定型电解槽。这种型式的电解槽(范围較广)，水銀用泵循环。槽建造的规模幅度很大，从1500安培的苏倫森(Sørensen)槽到30000安培、14米的I. G. 法本(Farbenindustrie)槽(29)。利用这些电解槽，特别是大型的，所生成的汞齐，除生产苛性硷外，再生产其他产品是合乎实用价值的。第三，具有垂直轉动圆盘阴极的洪斯伯(Honsberg)电解槽。(31)这种槽的规模建造得很大，在德国每个槽的容量为28,000安培的设备，特別适宜用来制造汞齐，以生产副产品。

討論各种型式商品水銀电解槽的优缺点，或者討論詳細的操作过程，都不在本文范围之内，除非它們对于利用汞齐制造副产品有关。不管规模大小如何，电解厂房內都需要有許多单个的槽子。假設电流效率为95%，电流强度为1000安培，則每个槽产生66.5磅氯气和43.2磅鈉。饱和盐水注入、淡盐水流和氯气等管路的連接系分成支管并联到各个槽上。另一方面，电解槽电路系串联的。因此，每个槽对地有不同的操作电压。使用鈉汞齐有两种方法，区分如下：

一、以槽为单位。例如在制造苛性硷时，通常每个槽連接一个分

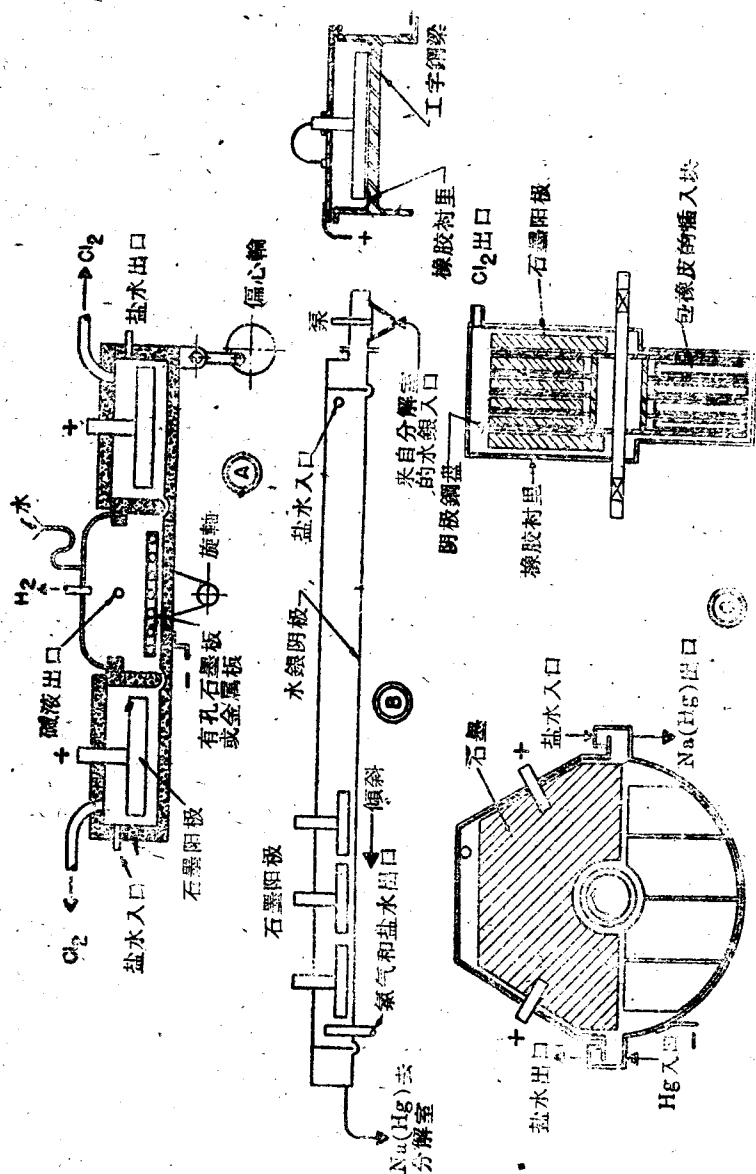


图 2 水银电解槽的类型

A—卡斯特 (Castor) 搖摆式电解槽; B—法本 (I.G. Farbon) 水平式电解槽; C—送本立式电解槽。

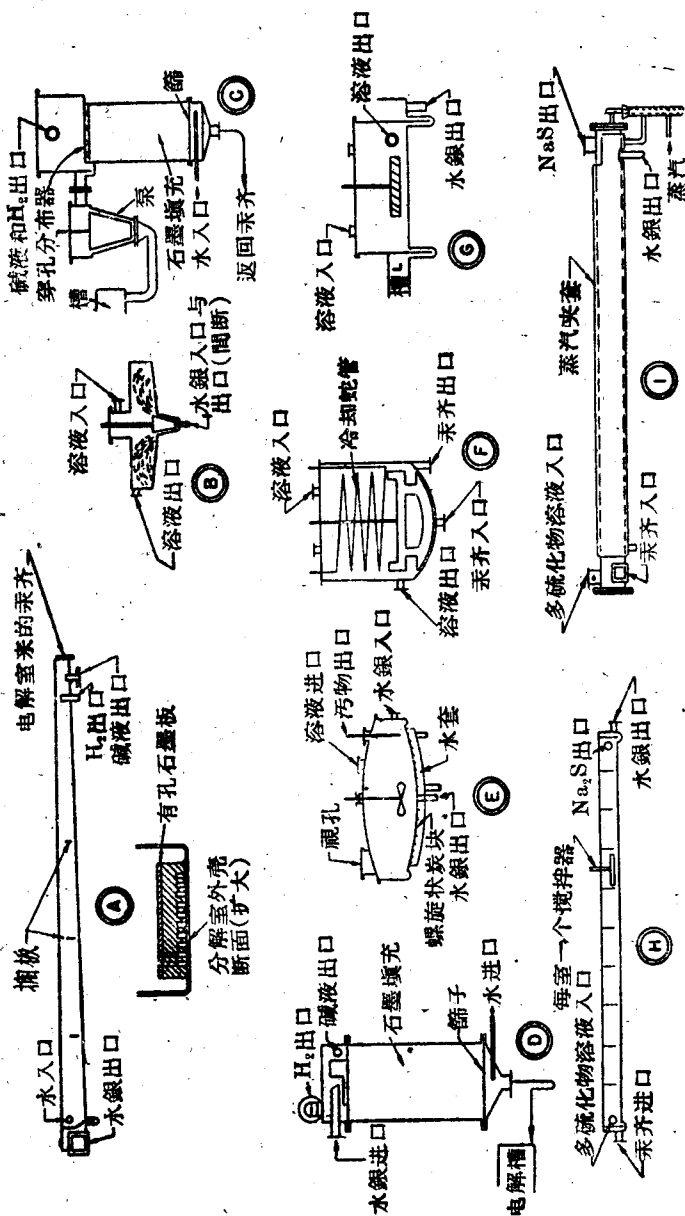


图 3 汞齐分解器类型

A—前性碱水平分解器；B—铋与铅汞齐的相交器；C—制取苛性碱、醇化物用的滴布水银的塔化分解器；D—制取苛性碱、醇化物用的滴布水银的塔化分解器；E—制取苛性碱、醇化物用的滴布水银的塔化分解器；F—将碱基本还原为偶氮苯的接触器；G—将偶氮苯还原为对甲基苯胺的接触器；H—硫化物的釜式反应器；I—硫化物的管状反应器。

解器，这样就保持每个制造单位的水银电压不变。

二、以组为单位。例如，假使是用蒸馏法从汞齐中制取钠的话，如摩尔登 (Moulton) 方法那样，从一组槽中流出的汞齐汇合一起，在回收了钠以后，水银分成支管加入到该组的各个槽中。这就必须在各单个槽的汞齐和水银流中有机械隔分，以使其与汇合流间电绝缘。该汇合流当然与地电位相等。

汞齐中每磅钠比每磅金属钠便宜。在制造氯气和烧碱时，惯例是将电解费用按重量基础分摊给这两种产品。因此，氯气和烧碱的价值是相等的；一般在每吨20到30美元之间。按此基础，汞齐中钠含量的相当价值应当是40/23，等于NaOH价值的1.7倍，或者约为每吨35到52美元（每磅钠为1.75分到2.6分），现在金属钠市场价格约为每磅18分。其生产成本可能在每磅9分到12分之间。因此，粗略说来，汞齐中钠的价值约为金属钠的五分之一。摆在我們面前的問題可分为两个：一、在工业上重要化学品的制造中，比较便宜的钠汞齐所能代替金属钠的范围如何？二、比较便宜的钠汞齐能够用于制造多少数量工业上重要的化学品，该化学品可不需用金属钠制造者？在讨论这两个問題之前，先考虑汞齐一些重要的技术性质。

汞齐的性质：金属在水银中的溶解度列于表1。(15)在常温下，硷金属——钠、钾和锂列为低溶解度类。当以电解氯化物溶液的方法制取这些金属汞齐的时候，最高温度限制在100°C左右。以原子百分数为横坐标的硷金属在0°C到100°C之间的溶解度见图4。

如图5所示(15)汞齐可进一步分为三类：

一、鎳类——Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Al、Ga。难以汞齐化。不溶于水银。过电压比

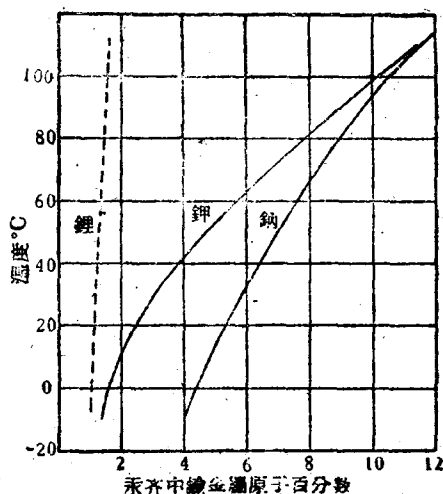
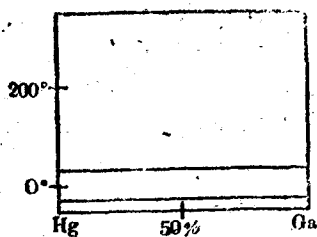
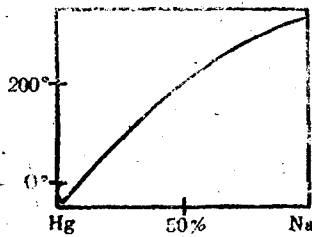


图4 碱金属在水银中的溶解度

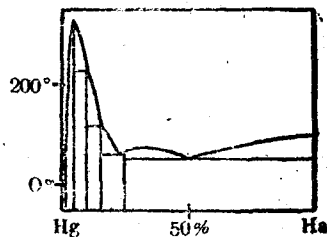
分 类	金 屬	重量百分数 克/100克汞齐	
		15~20°C	78°C
大于10% 1~10%	Ti	43.0%	52.0%
	Cd	6.0%	20.0%
0.1~1%	Cs	3.5%	4.0%
	Zn	2.0%	6.0%
	Bi	1.4%	11.0%
	Pb	1.3%	7.0%
	Rb	1.2%	3.5%
	Sr	1.0%	1.8%
	Sn	0.6%	4.0%
	Na	0.6%	1.0%
	K	0.4%	1.6%
	Ba	0.3%	0.8%
0.01~0.1%	Ca	0.3%	0.7%
	Mg	0.3%	0.7%
	Au	0.1%	
	Ag	0.04%	
0.001~0.01%	Li	0.04%	
	Cu	0.003%	
	Mn	0.002%	
不 溶 解	Al	0.001%	
	As, B, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, Mo, Ni, Sb, Si, Ta, Ti, U, V, W, Zr.		
溶解度尚不知道	Ce, Cp, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, In, Ir, La, Nb, Nd, Os, Pa, Pd, Pr, Pt, Ra, Re, Rh, Ru, Se, Sm, Tb, Th, Tu, Y, Yb.		



(a) 鐵類



(b) 鋅類



(c) 鈉類

图 5 洪氏(15)汞齐分类

(a) 鐵類: Fe, Ni, Co, Cr, Al, Ga.

(b) 鋅類: Zn, Pb, Cd, Ti, Sn, In, Bi.

(c) 鈉類: Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba.

純金屬高。与水銀无亲和力，特別适宜于蒸餾操作。

二、鋅类——Zn、Pb、Cd、Ti、Sn、In、Bi。易于汞齐化。易溶于水銀。与純金屬的电压几相似。与水銀形成混合結晶体。特別适宜于相分离和电解分离。

三、鈉类——Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba。反应完全而不表面化。水銀中溶解度低。比純金屬的电压低。与水銀形成化合物并能以其水溶液电解制取。

汞齐中所溶解的金属的溶解压力可以低于、等于或高于純金屬本身的溶解压力。非合金的純金屬电解压力仅仅决定于与该金属相接触的溶液中的金属离子浓度；而汞齐的电解压力則同时决定于溶液和水銀两个相中的浓度。一定浓度的汞齐与一定浓度的离子溶液相接触，其电压与汞齐浓度和与汞齐相接触的溶液浓度同时小十倍者完全相同；也与汞齐浓度和与汞齐相接触的溶液浓度同时大十倍者完全相同。汞齐在水銀中的活度与水中的活度完全相等的系统中，汞齐电位可定为一常数。該电位可用极譜法測定半波电位而得。

对当量甘汞电极的标准电位和半波电位，以伏特为单位 表 2

类 别	金 属(5)	汞 齐(15)	差 数
錐 类			
Fe	-0.721	-1.33	+0.61
Ni	-0.511	-1.08	+0.57
Cr	-0.84	-1.42	+0.58
鋅 类			
Zn	-1.038	-1.06	+0.02
Pb	-0.406	-0.46	+0.05
Sn	-0.421	-0.47	+0.05
Cu	-0.064	-0.03	-0.03
鈉 类			
Na	-2.994	-2.15	-0.85
K	-3.205	-2.17	-1.04
Li	-3.240	-2.30	-0.94
Ca	-3.043	-2.22	-0.82

表 2 所示为前已提及的三种类型，若干金属的純金屬和汞齐对当量甘汞电极的标准电极电位(伏)。对于属于錐类的鉄、錐和錐，当溶于汞

齐中时，其溶解压力是比純金属为大。因此，可以認為汞齐化使得这些金属价值减低。属于鋅类的鋅、鋁和錫，汞齐的溶解压力差不多与純金属相同。属于鈉类的鈉、鉀、鋰和鈣，汞齐的溶解压力比純金属小得很显著。因此，我們可以說，汞齐化使硷和硷土金属变得更有价值。

硷金属汞齐降电压的性质是重要的。在这里所討論的許多反应中，游离硷金属的应用将有技术上的困难，或者为不可能，更不用說其費用之大了。例如，金属鈉与水反应很猛烈；但是，除在特别的和控制的条件外，鈉汞齐是很难起反应的。氢气对汞齐的过电压很高；因此，有可能在鈉汞齐与許多活性化合物的水溶液之間进行控制反应；而且效率高、損失小。这損失是由于鈉与水作用生成氢气而形成的。

應該注意到：“鈉汞齐之所以可能从溶液电解质中形成，仅仅是由于氢气在水銀上有高的过电压。在饱和氯化鈉溶液与0.2%鈉汞齐間的电压为-1.82伏。在电解常用的电流密度下，氢气在汞齐上的过电压約为-1.30伏。邻接汞齐的溶液pH值約为9。这样使氢气平衡放出电势約为-0.61伏。而氢气放出电压应为-1.91伏。具有更大正电压的反应在阴极发生，因此，鈉代替氢氧自阴极放出(9)”。

在水溶液中金属与其离子相接触的电解电压由方程式得出：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1)$$

这里， E_0 为标准电极电势； a 为离子在水溶液中的活度。为得到正确結果，在上式中應該用活度代替浓度。离子活度等于离子浓度与活度系数之乘积。各种离子在水中的活度系数已有很多研究，其数值在物理化学表中可以查到。但是，汞齐的活度系数并没有知道得这样詳細。鈉在鈉汞齐中的活度已从理查(Richards)和康能(Conant) (26)两氏的数据中算出，如图7所示。

在此图綫中，鈉在无限稀释溶液中的活度为零。

半电池电压(18)

$\text{Na}(s), \text{Na}(\text{汞齐} 0.206)$;

$$E = -0.8452 \text{ 伏} \quad (2)$$

从图7，0.206%汞齐的活度为0.029。因此，电池的电压

$\text{Na}(s), \text{Na}(\text{汞齐 } x\%)$;

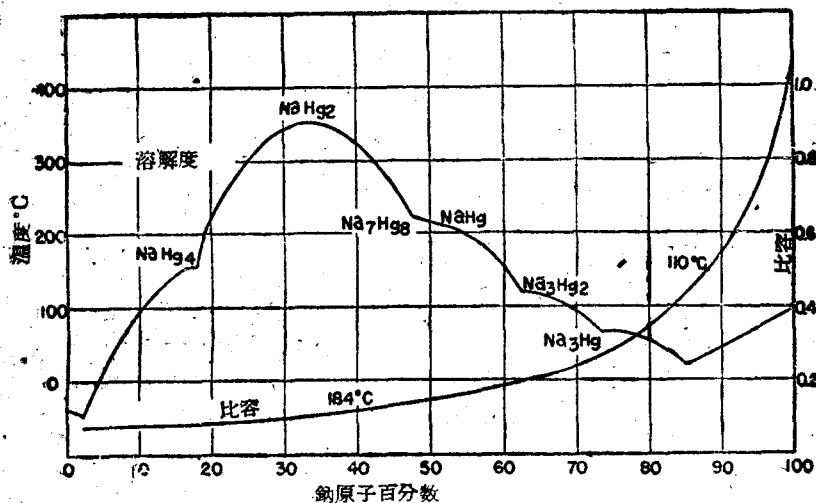


图 6 钠-水銀系統

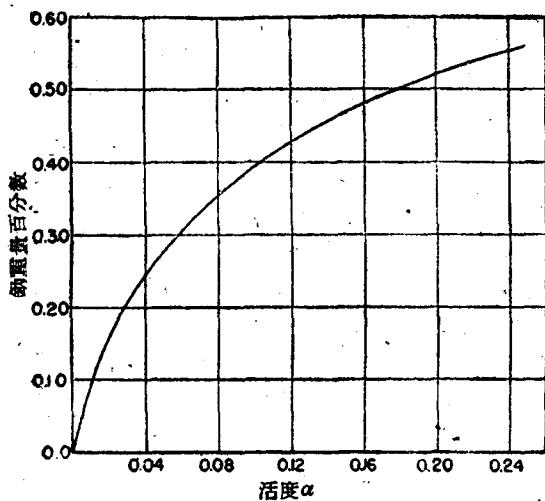


图 7 溫度在 25°C 时钠在钠汞齐中的活度
(在无限稀的溶液中, 活度系数取为 1)

$$E = -0.8452 + 0.059 \log \left(\frac{a \cdot x}{0.029} \right) \quad (3)$$

或

$$E = -0.755 + 0.059 \log a \cdot x \quad (4)$$

以蒸餾法自鈉汞齊制取金屬鈉

已有人倡議使水銀電解槽汞齊達到相當高的鈉濃度，將該汞齊冷卻以取得固體合金—— NaHg_2 。這樣，假如電解溫度保持在 70°C 以上，汞齊中所含鈉能夠提高到 1.0% （相當於 70°C 時鈉的溶解度）。鈉在零度時溶解度約為 0.5% 。因此，大約有一半鈉可以用過濾固體晶體的方法取得。然後，重新加熱過濾液，並送回電解槽循環使用。用蒸餾釜將 NaHg_2 中水銀蒸出可回收制得金屬鈉。但是，這個方法是專利文獻(7)研究的題目，可以說是切實不切實用的。當汞齊中鈉的濃度高於 0.2% 到 $0.3\%\text{Na}$ 的時候，水銀電解槽的電流效率開始下降。在氯氣生成同時，放出的氯氣也開始達危險量，並且遭遇到“稠厚”水銀或水銀“懸浮液”的困難。所以，這個方法可列入不切實際類中。

摩爾頓(4,22)提出了這一問題的較為實用的途徑。其方法的流程圖示於圖8。(23)

摩爾頓建議汞齊在通常 $0.2\%\text{Na}$ 濃度下流出水銀電解槽，以保證良好的電解操作。而後，用水銀蒸汽作為熱介質的多效真空蒸發器將汞齊濃縮到約含 $0.34\%\text{Na}$ 。然後，將已部分濃縮的汞齊在用作發電的水銀鍋爐中濃縮到約含 $50\%\text{Na}$ 。此水銀鍋爐的型式與通用電力公司(General Electric Co.)的一樣。應當注意： 50% 鈉汞齊（原子百分率為 90% ）的熔點約為 42°C 。在以連續法操作鍋爐的時候，要完全避免高熔點的汞齊中間體；其中最高的是具有熔點 354°C 的化合物 NaHg_2 。取出的 50% 汞齊，在電熱的蒸餾釜中進一步蒸餾，以產生液體金屬鈉。

摩爾頓流程圖最使人感到興趣的是他建議採用水銀和水蒸汽聯合發電機(8,28)型式以產生電力。水銀蒸汽在水銀透平中膨脹，溫度自 1150°F 降到 438°F 。水銀在水蒸發器中凝縮產生 280 磅壓力、 411°F 的水蒸汽。飽和水蒸汽過熱到 510°F ，並在常用的透平中膨脹。水銀和水蒸汽透平聯合機器的能量輸出足夠滿足電解和全部輔助設備所需的全部電能。估計燃料消耗為 5.6 噸煤/噸金屬鈉。水銀-水蒸汽發電機電量估計為 339 仟瓦/噸鈉，或約為 8000 仟瓦、小時/噸鈉。

這裡涉及到許多工藝上的問題。這些問題已由摩爾頓（最近病故）和他的同事們作了詳細的考慮。值得注意的是由於 $50\%\text{Na}$ 的存在所引起

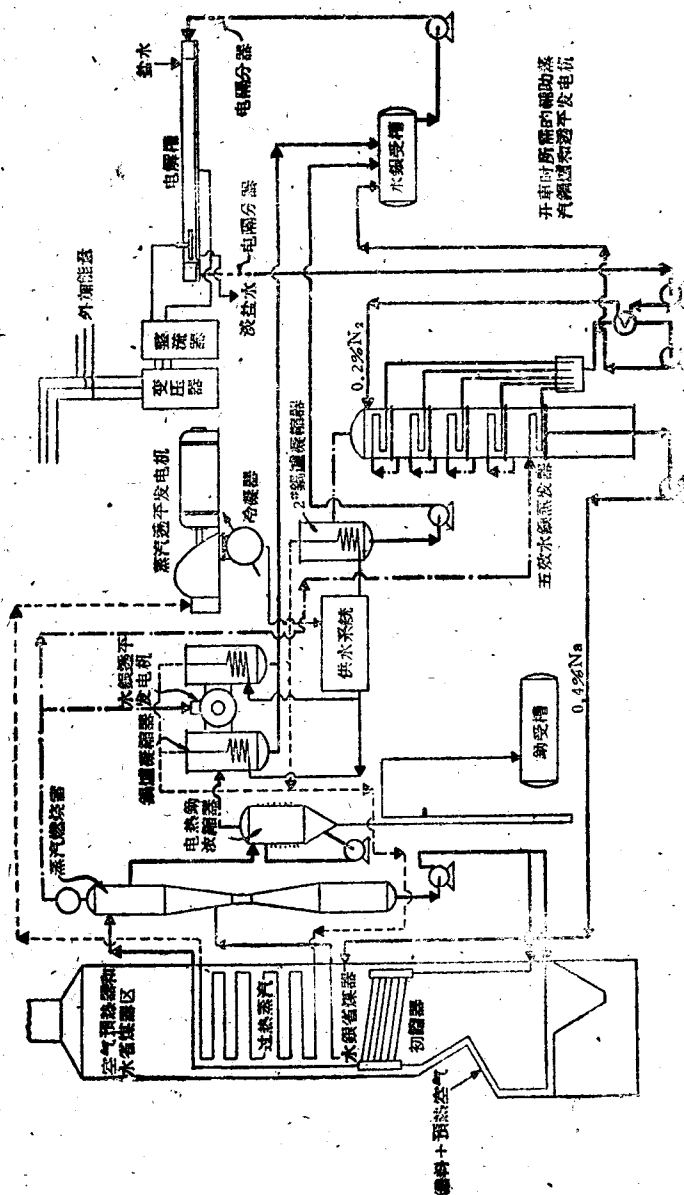


图 8 具有能发生装置的制取金属钠的摩尔顿法

开车时所需的辅助蒸汽
汽轮机发电

的水銀沸點升高非常小。50%汞齊密度約為水銀的十三分之一。因此，在該鍋爐中所精製出的水銀量要比在純水銀鍋爐中稍為低些；進一步看，相關的靜壓力也要低得多。工藝上可能存在那些困難還不能預察到。作者已經仔細地核對了工程部分，表明它們有很好的根據。包括動力廠和電解廠在內所需的投資與用熔鹽電解法制取鈉所需的投資相等。採用摩爾頓流程的生產費用要低一些。

以電極沉澱法自鈉汞齊制取金屬鈉

以電極沉澱法自鈉汞齊中制取鈉的可能性是杜邦公司(Du Pont Co.) H.N. 吉爾伯(Gilbert)博士發現的。早在1936年，吉爾伯博士設計了具有轉動立式陽極的電解槽，用NaOH和NaBr 低熔點混合物熔溶作為電解質。這種裝置已於1941年列為專利(14)。德國金銀協會(第格賽氏)掌握此德國發明權。

I.G. 法本從第格賽得到了該方法，並着手擴大試驗。1000 安培電解槽已在遮索峯(Gerstshofen)建立和運轉。世界大戰結束時，設計院已進行了16000安培商業型的設計。I.G. 法本試驗的詳細情況已由W.C. 加定納(Gardiner)(12)做出報告。圖9表明其所包括的原理。

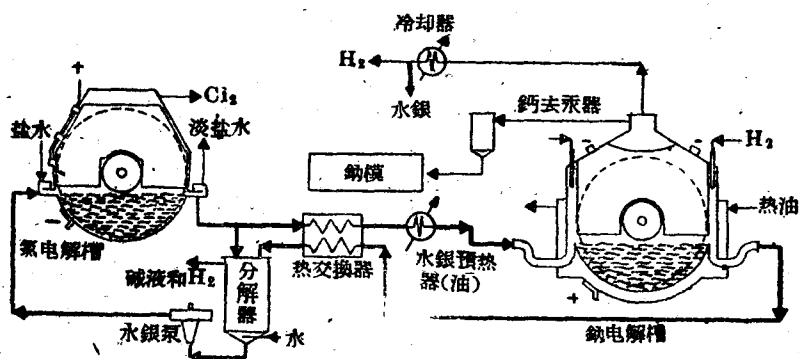


圖9 自鈉汞齊中以電極沉澱法制鈉

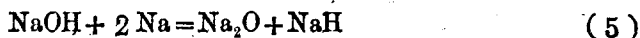
(I.G. 法本在遮索峯進行的吉爾伯法)

鈉汞齊在水平或立式水銀電解槽中用一般電解食鹽水的方法生產。汞齊在熱交換器中預熱，然後流入溫度保持在 230° 到 250°C 的鈉電解槽

中。在鈉电解槽中装有一組轉动的鋼圓盘，将其下半部浸入汞齐中，使表面附着一层汞齐，然后带入熔融电解质中，此电解质浮在水銀上面。一排固定的鍍片也浸在电解质中，放在与轉动圓盘的間距相隔約15毫米的位置。然后，以轉动圓盘为阳极，固定鍍片为阴极通入电流。液态金属鈉在鍍电极放出，浮于熔融电解质的表面。

53%NaOH、28%NaBr和19%NaI 的三元混合物被选为适宜的电解质。这种混合物系低熔点混合物，允許在230°C的低温下操作。

熔融态鈉間隔一定時間自电解质表面撇出来。在一定程度上也发生下面的反应：



氯化鈉溶于金属鈉中，随同鈉一起自电解槽中除去，并立即分解。氯化鈉形成泥状物，被經噴管通到熔質中的氢气气泡所还原。用这种电解槽生产的鈉，随着操作温度、电流密度及其他因素，往往含有 0.5% 到 1% Hg 的少量水銀。假如不加回收，金属鈉在許多用途上就难于甚至不能使用，同时也成了严重的浪费。在 380°C 下，将液体鈉流过金属鈣以除去水銀。利用此法，水銀含量减低到 0.01% 左右。然后，用蒸馏方法自鈣中回收水銀。

电解槽的分解电压約为 0.85 伏（见表 2）。实际所用电解槽电压在 1.5 到 1.9 伏之間，电流效率为 80—90%。制取金属鈉所需直流电能，包括旁路能量消耗在內，平均为 2.75 仟瓦、小时/仟克鈉。用溶液电解生产鈉汞齐所需的直流电能約为 5.65 仟瓦、小时/仟克鈉。因此，电解总电能約为：

$$5.65/0.80 + 2.75 = 9.85 \text{ 仟瓦、小时/仟克鈉} \quad (6)$$

因为氯电解槽的电流效率比 1 低，所以假如两个电解槽串联，部分电流必須經与鈉电解槽并联的变阻器短路。为了保持氯电解槽平稳操作，汞齐可以經過生产烧碱所用的一般分解器循环到氯电解槽。这样，随同金属鈉，将生产少量烧碱。

将此水銀电解法与熔盐电解法相比較是有意义的。第格賽操作过堂斯 (Downs) 熔盐电解槽；因此，他所处地位有条件来做这种比較。堂斯电解槽在約 585°C 下进行操作；电压約为 7.7 伏；电流效率約为 78%；电解所需直流电能 在 13 到 15 仟瓦、小时/仟克鈉之間。