

氯气、烧碱和主要氯产品生产手册

Л·М·ЯКИМЕНКО, М·И·ПАСМАНИК

化工部锦西化工研究院



出 版 说 明

氯碱工业生产的氯气和烧碱是重要的基本化工原料。建国三十六年来，无论从产品产量和生产技术都有很快的增长和提高。特别是无机氯产品和有机氯产品的发展更是迅猛异常。为适应我国氯碱工业现代化建设的需要，满足氯碱战线上广大职工的迫切愿望，译校者用业余时间译校了由苏联科技专论出版社于1976年出版的《氯气、烧碱和主要氯产品生产手册》一书。

本手册是在江苏省氯碱工业情报站出版的《氯碱手册》基础上，重新修订的新版本，增加了很多新内容。是苏联科技专论出版社发行的氯碱专业比较大型的工具参考书。此手册是氯碱生产、科研、设计及其使用部门的工程技术人员和高等院校化工系师生不可缺少的参考资料。

手册中叙述了氯碱、主要氯产品世界产量的简要统计资料、氯气、氢氧化钠的生产方法和消费；氯气工业的产品：氯、碱、氯化氢、盐酸、漂粉、漂粉精、氯酸盐、过氯酸盐、氯甲烷及其溶剂、冷冻剂等的物理化学性质和对其质量的工艺要求。

手册中还搜集了有关氯、碱、主要无机氯产品生产的简略原理图、原料和能源。用单独的章节讲了氯气工业中应用的非标准设备，其中有电解槽类型和一些其它设备及构造知识。提供了电化学的理论基础资料、水和水蒸汽、硫酸、冷冻剂、钎钛金属阳极、三氯化氮的成因和一些其它知识。

译 者

1985年2月10日

编 者 的 话

氯气、烧碱和主要氯产品生产手册为1976年莫斯科化学出版社的修改补充后的第二版，手册中援引了关于氯气、烧碱和主要氯产品生产的简要的统计数据，同时援引了生产这些产品的概略工艺流程、原料和动力资源的消耗。说明了氯气、二氧化氯、烧碱、苛性钾、氯化钠、氯化钾、氯化铝、氯化铁及其它氯化物的物理化学性质。简要地阐明了盐酸和硫酸氯化氢和辅助材料（冷却剂、汞、汞齐）的性质，提供了化学方面的基本知识。在第二版中增补了一章关于氯化漂白物质（漂白粉、次氯酸盐和亚氯酸盐）、氯酸盐和过氯酸盐部分，同时补充了关于主要的有机氯产品（氯甲烷、氯乙烯及其它）。叙述了氯气工业中应用的非定型设备。

本手册可供化学及其他与生产和应用这些产品有关的工业部门的科学工作者和工程技术人员使用，对无机物工艺学领域专业的高等院校学生也是有益处的。

Якименко Л.М, Пасманик М.И.

译 后 语

本手册能够很快的与读者见面，承蒙化工部情报研究所领导多方关怀指导和热情的支持。极大地鼓舞了译校者为实现四化贡献力量。在此表示感谢。

手册中压力单位皮兹、千皮兹应相应的改为新的国际单位制帕斯卡、千帕斯卡；粘度单位帕·秒应改为泊·秒。

译 者

1985年2月10日

目 录

第一章 关于氯气、烧碱和主要氯产品生产的统计数据, 世界生产和世界主要国家的生产	(1)
第二章 氯气、烧碱和主要氯产品的生产流程	(15)
1、生产氯气和烧碱的原理图.....	(16)
2、化盐和盐水精制.....	(18)
3、隔膜电解工段.....	(21)
4、水银阴极电解工段.....	(24)
5、氯气与氢气的初始加工.....	(26)
6、电解碱液的蒸发、苛性碱的蒸煮和循环盐水中硫酸盐的去除.....	(28)
7、氯气的液化和从稀混合气体中提取氯.....	(31)
8、氯化氢和盐酸.....	(34)
9、碱金属和碱土金属的氯酸盐.....	(38)
10、高氯酸和高氯酸盐.....	(42)
11、氧化漂白产品.....	(43)
12、氯化物.....	(49)
第三章 工业电化学中应用的主要非定型设备	(53)
1、制取氯气和烧碱的固体阴极电解槽和隔膜电解槽.....	(54)
2、制取氯气和烧碱的水银阴极电解槽.....	(57)
3、制取氯酸钠的电解槽.....	(58)
4、制取金属钠和氯气的电解槽.....	(59)
5、制取氢气和氧气电解槽.....	(61)
6、盐酸电解槽.....	(62)
7、经过过(二)硫酸制取过氧化氢电解槽.....	(62)
8、氯气压缩的设备.....	(63)
9、氯气工业的一些专用设备.....	(64)
第四章 电化学知识	(64)
1、固体物质的电导率.....	(64)
2、液体和溶液的电导率.....	(65)
3、离子活度、迁移率和迁移数.....	(79)
4、电化当量.....	(84)
5、电极电位和过电压.....	(84)
6、电解槽电压和电能的单位消耗.....	(91)

第五章 氯化钠和氯化钾	(94)
1、食盐和盐水	(94)
2、工业氯化钾	(96)
3、氯化钠和氯化钾的溶解度	(97)
4、水溶液的密度	(119)
5、水溶液的粘度	(122)
6、水溶液的表面张力	(124)
7、水溶液的比热和热导率	(125)
8、水溶液上面的蒸汽压	(126)
9、水溶液的沸点和冰点	(127)
10、热焓	(128)
第六章 氯气和二氧化氯	(129)
1、概述	(129)
2、主要物理化学性质	(129)
3、饱和蒸汽	(130)
4、在水和水溶液中的溶解度	(133)
5、在非水介质中的溶解度	(143)
6、密度	(152)
7、粘度	(153)
8、表面张力	(154)
9、比热和热导率	(154)
10、压缩系数和体积膨胀系数	(155)
11、气态氯的特性	(156)
12、爆炸界限	(157)
13、氯气的液化	(157)
14、腐蚀	(165)
15、二氧化氯	(166)
第七章 烧碱和苛性钾	(169)
1、烧碱(苛性钠)的质量	(169)
2、苛性钾的质量	(169)
3、在水中的溶解度	(170)
4、盐在液碱中的溶解度	(172)
5、在非水介质中的溶解度	(193)
6、水溶液的密度	(193)
7、水溶液的粘度	(197)
8、水溶液的表面张力	(199)
9、水溶液的热容和热导率	(200)
10、在水溶液上面的水蒸汽压力	(202)

11、溶液的沸点和凝固点.....	(204)
12、在溶液溶解、稀释和浓缩时热焓的变化.....	(207)
第八章 汞和汞齐.....	(208)
1、概述.....	(208)
2、汞的基本物理化学性质.....	(209)
3、汞的饱和蒸汽压.....	(210)
4、汞的溶解度.....	(211)
5、金属在汞中的溶解度.....	(212)
6、汞和汞齐的密度.....	(215)
7、汞和汞齐的粘度.....	(217)
8、表面张力.....	(218)
9、汞和汞齐的热容及热导率.....	(219)
10、汞的压缩系数和膨胀系数.....	(220)
11、汞齐的熔点.....	(221)
第九章 氯化氢和盐酸.....	(223)
1、概述.....	(223)
2、氯化氢的基本物理化学性质和热力学性质.....	(225)
3、蒸汽压.....	(226)
4、溶解度.....	(229)
5、密度.....	(232)
6、粘度.....	(236)
7、表面张力.....	(237)
8、比热和热导率.....	(238)
9、压缩和膨胀系数.....	(240)
10、盐酸的蒸发和凝固温度.....	(240)
11、溶解和稀释时 含的变化.....	(244)
第十章 氧化——漂白物质.....	(245)
1、氧化漂白物质的种类.....	(245)
2、对氧化漂白物质的工艺要求.....	(247)
3、生产氯化钙和次氯酸钙的石灰原料.....	(248)
4、次氯酸和次氯酸盐在水中的溶解度.....	(249)
5、次氯酸盐水溶液的密度.....	(255)
第十一章 氯酸盐和过氯酸盐.....	(256)
1、氯酸钠.....	(256)
2、氯酸钾.....	(258)
3、氯酸钙.....	(260)
4、氯酸镁和某些氯酸盐.....	(262)
5、氯酸.....	(263)

6、金属的过氯酸盐.....	(270)
7、非金属的过氯酸盐.....	(280)
第十二章 氯化物	(281)
1、对工业生产氯化物的技术要求.....	(281)
2、水中的溶解度、溶液的密度和粘度.....	(282)
3、密度、粘度和表面张力.....	(293)
4、某些氯化物的蒸汽压.....	(295)
5、热力学性质.....	(297)
6、铝、铁和钠氯化物系统状态图.....	(301)
第十三章 氯甲烷	(301)
1、概述.....	(301)
2、甲基氯化物的主要物理化学性质.....	(303)
3、溶解度.....	(305)
4、密度.....	(311)
5、粘度.....	(312)
6、表面张力.....	(314)
7、热容和热导率.....	(314)
8、蒸汽压.....	(316)
9、氯甲烷的沸点和熔点.....	(317)
10、氯甲烷类的热力学性质.....	(318)
第十四章 溶剂	(322)
1、概述.....	(322)
2、工业产品的质量.....	(322)
3、主要物理化学性质.....	(323)
4、溶解度.....	(332)
5、密度.....	(339)
6、粘度.....	(344)
7、表面张力.....	(349)
8、热容和热导率.....	(352)
9、蒸汽压.....	(357)
10、沸点.....	(361)
11、热力学性质.....	(363)
第十五章 硫酸	(366)
1、硫酸的种类.....	(366)
2、无水硫酸的性质.....	(367)
3、硫酸的水蒸汽压.....	(368)
4、硫酸和发烟硫酸的密度.....	(369)
5、硫酸和发烟硫酸的粘度及表面张力.....	(382)

6、硫酸和发烟硫酸的比热和热导率.....	(383)
7、硫酸和发烟硫酸的沸点和结晶温度.....	(385)
8、在溶解、稀释和混合时焓的变化.....	(387)
第十六章 水和水蒸汽	(389)
1、水的性质.....	(389)
2、天然水的性质和成份.....	(391)
3、水蒸汽的性质.....	(394)
第十七章 冷却剂	(397)
1、性质.....	(397)
2、饱和蒸汽压.....	(397)
3、密度和蒸发热.....	(400)
4、热导系数.....	(403)
5、粘度.....	(403)
6、蒸汽的爆炸性和毒性.....	(404)

文献 (略)

第一章

关于氯气、烧碱和主要氯产品生产的统计数据，世界生产和世界各主要生产国家的生产。

表 I—1 世界氯气生产

年 份	生 产 能 力 (千吨)	产 量 (千吨)	其 中 (%)			
			美 国	西 欧	亚洲及澳洲	非 洲
1910	150	133.1	50.2	49.8	0	0
1920	360	288	66.0	31.2	2.8	0
1930	680	518.9	42.9	50.1	7.0	0
1940	2000	1500	41.5	47.1	11.3	0.1
1950	4000	3200	65.1	30.0	4.7	0.2
1958	9114	7000	52.8	38.2	8.8	0.2
1959	9640	7420	57.6	30.9	11.2	0.3
1960	10210	8400	55.0	32.0	12.7	0.3
1962	12140	9900	51.0	34.4	14.3	0.3
1970	23900	20700	—	—	—	—

表 I—2 各大资本主义国家氯气的生产 (千吨)

国 别	1950	1960	1965	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973
世 界	3200	8400	14000	16600	17500	19400	20700	20700	21600	22500
美 国	1891	4209	5878	6967	7650	8550	8850	8470	8890	9450
日 本	17	617	1246	1600	1700	2020	2400	2500	2600	2850
西 德	219	658	1081	1370	1466	1573	1726	1844	1970	2513
英 国	310	563	792	846	840	850	951	—	—	1061
法 国	82	331	588	769	816	975	1027	1101	1155	1305
意 大 利	45	292	578	696	750	783	887	917	980	1117
加 拿 大	131	291	520	620	700	805	840	852	836	913

表 I — 3 世界氯气生产中的一些国家所占百分比 (%)

国 别	1962	1968	1970	1973
美 国	45.7	43.7	42.7	41.9
日 本	7.2	9.7	11.6	11.7
西 德	7.8	8.4	8.3	11.1
英 国	5.8	4.8	4.6	4.7
法 国	4.0	4.7	5.0	5.8
意 大 利	4.0	4.3	4.3	4.9
加 拿 大	3.3	4.0	4.0	4.0
其余国家	22.2	20.4	19.5	15.9

表 I — 4 世界各国烧碱的生产 (千吨)

国 别	1950	1960	1965	1966	1967	1969	1970	1971	1972	1973
世 界	4600	11200	15700	17100	18400	21200	24950	24900*	26200*	24800
美 国	2278	4510	6200	6900	7188	8726	9140	8786	9328	9690
日 本	195	840	1304	1398	1648	2272	2806	2910	2900	3160
西 德	335	776	1178	1303	1424	1573	1682	1773	1930	2510
英 国	650	840	870	810	830	900	915	935	1000	1200
法 国	321	597	672	762	876	1042	1049	1178	1239	1392
意 大 利	155	426	702	713	801	870	1013	1022	1075	1180
加 拿 大	148	338	583	650	731	856	860	870	920	1030
东 德	—	—	364	381	382	394	—	—	—	—
波 兰	—	—	224	247	276	312	334	—	—	—
罗马尼亚	—	—	233	252	260	312	317	—	—	—
捷 克	—	—	158	175	176	179	179	—	—	—
南斯拉夫	—	—	87.7	90.9	87.3	83.7	87.0	92.1	95.1	93.2
保加利亚	—	—	33	33	42	49	46	—	—	—

* 近似值

表 I — 5 世界烧碱生产中一些国家所占百分比 (%)

国 别	1965	1970	1973	国 别	1965	1970	1973
美 国	39.5	36.6	39.0	意 大 利	4.5	4.0	4.8
日 本	8.3	11.2	12.7	英 国	5.5	3.7	5.2
西 德	7.5	6.7	10.1	加 拿 大	3.8	3.4	4.2
法 国	4.3	4.2	5.6				

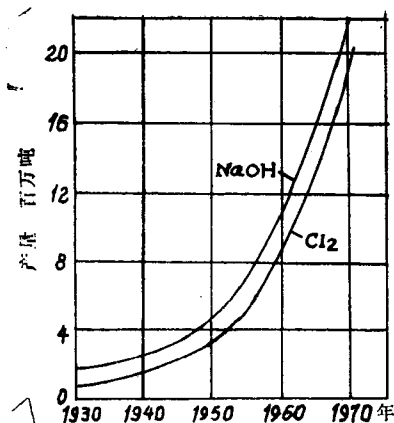


图 I — 1 世界氯气和烧碱的生产

表 I — 6 世界上用各种方法生产氯气的设备数量和能力 (1970数据)

指 标	设 备 能 力 (千吨/年)				
	总 计	<50	50—100	100—150	>150
总 的 生 产 方 法					
设 备 数 量	512	366	92	29	25
能 力					
千 吨	22673	5762	6422.9	3495.4	7003.2
%	100	25.4	28.3	15.4	30.9
隔 膜 法					
设 备 数 量	144	106	15	13	10
能 力					
千 吨	7613	1108.2	1095.9	1500.1	3908.7
%	100	14.5	14.4	19.7	51.4
水 银 阴 极 法					
设 备 数 量	327	223	74	15	15
能 力					
千 吨	14109	4065.5	5087	1859.3	3095
%	100	28.8	36.1	13.2	21.9
其 它 方 法					
设 备 数 量	22	17	4	1	—
能 力					
千 吨	769.7	393.7	240.0	136.0	—
%	100	59.2	31.2	17.6	—

表 I — 7 主要资本主义国家按人口的氯气消耗 (公斤)

国 别	1950	1955	1960	1965	1970	1973
美 国	12.5	18.7	21.0	30.1	43.2	44.9
加 拿 大	—	—	15.3	28.9	35.8	40.3
英 国	—	—	10.7	14.1	—	—
意 大 利	1.0	3.1	5.9	11.7	16.5	—
法 国	2.0	3.9	6.9	12.1	20.2	25.0
西 德	4.6	8.1	12.2	19.4	28.4	38.5
日 本	—	—	6.6	14.5	23.0	24.5
瑞 典	—	—	20.8	28.3	—	—

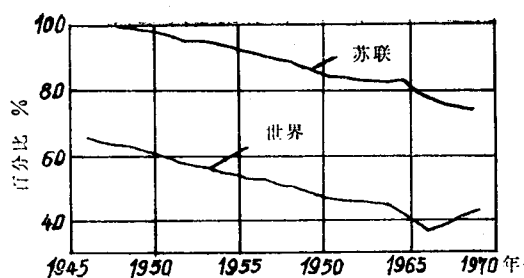


图 I — 2 在氯气总产量中隔膜法所占的百分比

表 I — 8 主要资本主义国家按人口的烧碱消耗 (公斤)

国 别	1950	1955	1960	1965	1970	1973
美 国	15.0	21.4	23.5	32.0	44.5	46.6
加 拿 大	—	—	17.8	29.6	40.4	48.2
英 国	—	—	16.0	15.6	16.5	—
意 大 利	3.3	5.2	8.6	13.6	18.9	21.5
法 国	5.8	5.9	12.5	13.8	20.6	26.7
西 德	7.0	11.1	14.4	21.7	27.7	38.2
日 本	2.3	5.6	8.9	13.3	26.9	33.3
瑞 典	—	—	24.1	33.2	—	—

表 I — 9 氯气生产中各种方法所占百分比 (%)

国 别	1962			1965			1970			1971			1972		
	水银法	隔膜法	其它	水银法	隔膜法	其它	水银法	隔膜法	其它	水银法	隔膜法	其它	水银法	隔膜法	其它
美 国	25.9	67.9	6.2	31.2	64.3	4.5	31.2	63.6	5.2	29.9	64.0	6.1	24.2	72.4	3.4
西 德	95.1	2.5	2.4	91.0	1.7	7.3	85.6	7.1	7.3	83.5	6.4	10.1	74.2	17.7	8.1
法 国	74.2	24.6	1.2	69.6	29.1	1.3	68.7	28.4	2.9	65.1	32.5	2.4	63.5	34.3	2.2
日 本	80.2	19.8	—	70.6	4.3	15.1	94.4	4.8	0.8	95.9	3.3	0.8	95.4	4.6	—
意 大 利	97.4	2.6	—	98.3	1.7		96.1	3.9		97.0	3.0		97.0	3.0	
加 拿 大	60.6	34.9	4.5	63.2	36.8	—	61.8	38.2	—	44.0	56.0	—	38.3	61.7	—
英 国	57.1	33.4	9.5	62.6	30.2	7.2	67.5	26.6	5.9	71.8	23.0	5.2	75.2	20.4	4.4
世 界	51.4	44.9	3.7	53.8	42.0	4.2	62.2	33.6	4.2	—	—	—			

表 I — 10 氯气和烧碱生产的平均年增长速度 (%)

国 别	氯 气		氢氧化钠	
	1965—70	1970—73	1965—70	1970—73
世 界	8.5	4.0	10.0	4.9
日 本	11.0	3.3	16.5	5.3
法 国	11.8	8.3	9.4	9.8
意 大 利	8.1	—	7.6	5.1
加 拿 大	7.9	5.4	8.1	7.3
西 德	9.4	11.5	7.4	12
美 国	8.7	2.2	8.0	2.5
英 国	—	—	1.6	—

表 I — 11 在钠碱的总生产中电化学碱所占百分比 (%) *

国 别	1955	1960	1965	1970	国 别	1955	1960	1965	1970
世 界	36.2	43.4	51.1	56.3	加 拿 大	60.8	65.7	71.9	78.0
美 国	45.1	54.2	58.8	64.7	波 兰	3.2	2.8	15.8	25.0
苏 联	28.4	29.8	33.6	37.8	西 德	32.7	42.2	56.7	58.2
英 国	27.5	30.9	41.0	39.5	法 国	17.1	26.7	40.1	48.7
东 德	39.1	38.1	41.0	44.9	日 本	39.5	51.9	64.1	72.7
意 大 利	16.4	33.9	55.9	59.6					

* $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 总数换算为 Na_2O

表 I —12 各种方法生产碳酸钠在世界生产中所占百分比 (%)

生 产 方 法	1965	1970	生 产 方 法	1965	1970
氨法 (由NaCl)	86.9	79.4	由天然矿区	8.6	12.3
现代氨法	3.1	6.0	由霞石亚长岩	0.9	0.9
氨法 (由NaNO ₃)	—	0.1	由电解碱	0.5	1.3

表 I —13 苏联碳酸钠和烧碱的生产 (千吨, 包括KOH)

年 份	Na ₂ CO ₃ (95%)	NaOH (92%)	年 份	Na ₂ CO ₃ (100%)	NaOH (100%)
1950	749	325	1968	3292	1599
1955	1437	563	1969	3392	1669
1960	1887	765	1970	3489	1783
1965	2871	1303	1971	3629	1850
1966	2963	1392	1972	3870	1900
1967	3169	1524	1973	4166	2020

表 I —14 苏联各种方法生产烧碱的百分比 (%)

年 份	电 解 法	苛 化 法	电 解 法		苛 化 法	
			隔 膜 法	水 银 法	铁 素 体 法	石 灰 法
1940	45.8	54.2	67.6	32.4	81.8	18.2
1950	73.0	27.0	98.8	1.2	77.5	22.5
1960	79.5	20.5	82.8	17.2	77.3	22.7
1965	85.6	14.4	79.0	21	41.0	59.0
1970	89.0	11.0	67.5	32.5	40.2	59.8
1972	89.2	10.8	65.2	34.8	—	—

表 I —15 一些资本主义国家氯气消耗 (%)

消 耗 范 围	占总消耗的百分比(%)				消 耗 范 围	占总消耗的百分比(%)			
	日 本 1966年	西 德 1966年	法 国 1966年	意大利 1967年		日 本 1966年	西 德 1966年	法 国 1966年	意大利 1967年
有机氯产品	57	82	86.5	68.8	纸浆—造纸工业	11	2	4.5	—
无机氯产品	9	12	9	18	其它消耗	23	4	—	13.2

表 I—16 美国氯气消耗 (%)

消耗范围	总 消 耗				消耗范围	总 消 耗 量			
	1962年	1965年	1970年	1975年*		1962年	1965年	1970年	1975年*
有机氯产品	65	65.2	66.8	70.3	水处理 其它消耗	4	3.9	3.9	4.4
无机氯产品	10	10.4	10.6	9.6		6	6.9	6.2	3.9
纸浆—造纸工业	15	13.6	12.2	11.8					

* 近似数值

表 I—17 一些资本主义国家烧碱的消耗 (%)

消耗范围	占总消耗的百分比(%)				消耗范围	占总消耗的百分比(%)			
	日 本 1967年	英 国 1965年	法 国 1966年	意大利 1967年		日 本 1967年	英 国 1966年	法 国 1966年	意大利 1967年
化学品	30	35	27	20	铝	7	3	—	11
纺织品	20	3	—	5	肥皂和洗涤剂	4	10	—	14
人造纤维和玻璃纸		28	14	20	石油加工	29	8.5	—	5
纸浆—造纸工业	10	3.5	10	8	其它消耗		9	49	8

表 I—18 美国烧碱的消耗 (%)

消耗范围	占 总 消 耗 的 百 分 比 (%)			
	1959年	1965年	1968年	1972年
化 学 品	43.0	43.8	41	46
纤维—造纸工业	9.7	11.6	13.6	12
人造纤维和玻璃纸	12.6	10.3	6.7	5.2
铝	5.4	7.1	8.0	7.8
出 口	5.0	4.5	6.7	7.0
纺 织 品	5.5	4.8	24.0	22.0
石油加工	5.0	5.2		
洗涤和消毒剂	4.6	4.0		
其它消耗	9.2	8.7		

表 I—19 1967年苏联按用户分配的氯气

用 户	所占百分比(%)	用 户	所占百分比(%)
化学工业	86.5	轻工业	0.1
纸浆—造纸工业	5.9	卫 生	0.2
公用事业	2.7	出 口	1.4
有色冶金	2.2	其它用户	1.0

表 I—20 苏联按用户分配的烧碱 (%)

用 户	1968年	1971年	用 户	1968年	1971年
化学工业	41.9	43.1	纸浆—造纸工业	5.8	2.4
其中:			有色冶金	4.3	6.8
氯气工业	7.5	—	黑色冶金	2.2	1.7
染料及有机产品工业	6.2	—	碱性蓄电池生产	0.8	—
化学纤维工业	17.9	—	食品工业	5.7	4.6
基本化学工业	0.5	—	轻工业	3.2	3.2
化工矿山	0.1	—	发电站水的净化	2.8	4.4
其它化学工业部门的产品	9.7	—	兽 医 用	1.8	—
石油加工和石油化学工业	12.0	10.5	其他用户	17.2	23.3

表 I—21 世界氯酸盐生产 (千吨/年)

生 产	1940年	1965年	1973年
总 产 量	150	400	500—600
KClO ₃	100	60	60

表 I—22 一些国家的氯酸钠生产 (千吨)

国 别	生 产	年 份	国 别	生 产	年 份
美 国	178.2	1971	日 本	53.0	1971
加 拿 大	125.0	1973	意 大 利	4.2	1965
法 国	43.7	1972	西 班 牙	5.2*	1965
瑞 典	35.0	1973			

* 氯酸钠和氯酸钾