

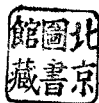
世界化学工业进展

(一九八一年度)

化工部科技情报研究所

目 录

1. 世界化学工业进展	(1)
2. 氯碱	(9)
3. 无机盐	(22)
4. 化学矿山	(31)
5. 石油化工	(43)
6. 天然气化工	(61)
7. 煤化工	(78)
8. 塑 料	(98)
9. 合成纤维	(113)
10. 特种合成纤维	(124)
11. 合成橡胶	(141)
12. 特种合成橡胶	(152)
13. 橡胶加工	(165)
14. 特种橡胶制品——密封件新技术	(187)
15. 涂料工业——省能型涂料与涂装	(201)
16. 塑料橡胶助剂	(212)
17. 粘合剂	(237)
18. 染 料	(248)
19. 化 肥	(267)
20. 农 药	(283)
21. 化工机械及设备	(295)
22. 化工自动化	(316)
23. 化工环保治理技术	(327)
24. 感光材料	(345)
25. 化学试剂	(352)
26. 磁性记录材料——磁带	(356)
27. 特种气体	(374)
编 后	(388)



A767879

世界化学工业进展

1980年两伊战争爆发，原油再度提价10%，西方工业发达国家物价上涨，需求萎缩，通货膨胀率平均11%，失业率平均达到5.8%，经济增长普遍低于1979年。出现了高通货膨胀率、高失业率和低经济增长率的经济衰退现象。但是，第三世界和苏联、东欧国家的经济取得了不同程度的增长。

表1 1980年主要国家经济状况

国 家	国民生产总值 (亿美元)	实际国民生产总值增长(%)		工业增长 (%)	消费物价上涨 (%)	失业率 [*] (%)
		1979年	1980年			
美 国	26300	2.3	-0.75	-4.5	10.5	7.3
日 本	10500	5.9	5.00	7.0	6.25	2.0
西 德	8594	4.5	1.75	0.0	5.25	3.1
法 国	6443	3.3	1.75	-0.25	13.75	6.3
英 国	4240	1.5	-2.25	-8.25	15.5	7.0
意 大 利	3194	5.0	3.75	5.5	20.75	7.5
加 拿 大	2467	2.8	-0.5	-2.0	9.75	6.2
经济和合作组织 国家平均	24600 ^{**}	4.7	-0.5		11.00	5.8
苏 联	14000		3.8	3.6		

^{*} 失业率 = 失业人数 ÷ 劳动力总数 × 100

^{**} 欧洲共同市场国家合计

西欧化工生产衰退，美、日缓长， 第三世界和苏联、东欧继续增长

1980年是世界化学工业缓慢增长的一年。从销售额来看，几乎所有国家均获得大幅度增长，但剔除通货膨胀的因素，实际化工生产增长不多，甚至出现下降。

西欧多数国家由于总的经济形势衰退，化工生产低于1979年水平。西德1980年化工产品销售额约540亿美元，票面上较1979年上升5%，但实际化工生产较1979年下降2%左右。法国1980年化工销售额约320亿美元，票面上较1979年上升5.6%，但实际化工生产下降2%。英国、荷兰、比利时等国化工生产均出现下降现象。但意大利是个例外，由于1980年投资大幅度增加，化工生产上升了2~3%。

美国和日本的化学工业处于滞长状态。美国虽然国内需求萎缩，但大批出口刺激了化工生产，维持了稍有增长的局面。日本由于私人消费增长，汽车和彩色电视机产量分别突破一千万辆（台）大关，推动了化工生产稍有上升。

第三世界国家如墨西哥、巴西、委内瑞拉等化学工业仍然保持继续增长的势头。苏联和东欧国家化学工业也取得一定程度的增长。

表 2 1980年化工产品销售额和化工生产的实际增长

国 家	1979年销售额 (亿美元)	1980年销售额 (亿美元)	1980年化工生产的实际增长 (%)
美 国	1264	1620	1
苏 联	631*	800*	6
日 本	455	774	1
西 德	523	540	-2
英 国	346	424	-4
法 国	303	320	-2
意 大 利	212	261	2-3
巴 西	145*	155	9
墨 西 哥	48*	53	6
委内瑞拉	9*	12	6
中 国			6

* 估计数

农用化学品产量上升，石油化学品产量下降。

从世界范围来看，由于粮食短缺，农用化学品需求上升，因此，1980年化肥和为工业基本需要服务的无机化学品以及医药品产量有所上升，石油化学品和合成材料受资本主义国家经济衰退的影响产量有所下降。

1980年世界化肥产量达11,858万吨（以有效成分计，下同）*，较1979年增长4.8%，其中氮肥5,961万吨，增长6.4%，磷肥3,307万吨，增长6.8%，钾肥2,590万吨，下降1%。美国1980年化肥产量2,212万吨，较1979年增长7.2%，苏联2,163万吨，较1979年下降6.9%，中国1,064万吨，较1979年增长22.6%。

1980年世界乙烯产量约3,000万吨，较1979年下降5~10%，日本1980年乙烯产量417万吨，较1979年下降13%，美国同年产量约1,250万吨，较1979年下降8%左右，西欧出现类似的减产现象。但苏联、东欧和第三世界国家乙烯产量在不同程度地继续增长。

* 为便于比较本文的化肥产量均摘自英国硫磺公司1981年2月出版的“Statistical Supplement”。除苏联、中国为日历年度外，其余均为1979年7月1日至1980年6月30日的农业年度。苏联中央统计局公布的1980年化肥产量为1.04亿吨标准化肥，较1979年增长10%。我国公布的化肥产量见表3。

1980年世界化学纤维总产量1,420万吨,较1979年下降2%,西欧下降10%,美国下降7%,日本下降1%。但第三世界和苏联、东欧上升7%左右。1980年化学纤维中合成纤维占75%,纤维素纤维占25%,合成纤维总产量1,065万吨,较1979年下降3%,纤维素纤维总产量355万吨,较1979年下降1%。

1980年世界合成橡胶总产量约912万吨,较1979年下降2%左右,美国和西欧产量下降,日本、苏联、巴西等国产量上升。

1980年世界塑料总产量较1979年有所下降,日本1980年塑料产量748万吨,比1979年下降8.9%,美国同年塑料产量1,700万吨,下降7.8%,但苏联、第三世界国家产量继续上升。

表 3 1980年主要化工产品产量

	美 国	苏 联	日 本	中 国*
化 肥	2,212.7	2,163.7	223.7	1232.7
氮 肥	1,123.9	907.4	149.3	999.3
磷 肥	863.9	593.0	74.4	230.7
钾 肥	224.9	663.5	—	2.7
乙 烯	1,250.0	180.0	417.0	48.9
化 学 纤 维		117.6		44.7
塑 料	1,700.0	363.8	746.6	89.7
合 成 橡 胶	246.0	204.0	116.0	12.3
硫 酸		2303.0	677.8	764.2

* 为我国自己公布的产量。

化工投资继续增加, 生产能力不断增长

从世界范围来看,化学工业仍然是一个具有良好前景的战略工业部门,所以主要化工生产国家仍在继续增加化工投资。1980年美国化工投资约102.7亿美元,较1979年增加26%,1981年还计划增加16.2%。日本347家化工公司1980年原计划投资23亿美元,但实际完成投资28亿美元,1981年还计划增加20%。西德1980年化工投资35亿美元,较1979年增加7.1%,意大利、法国等在1980年度均增加了化工投资。

1980年化工投资的特点是国外投资比重急速增加。主要化工生产国家国内生产能力已经过剩,所以国内投资均维持原有水平,但为保证原料价格和供应的稳定以及绕过关税壁垒,纷纷增加国外投资,重点投资地区为原料产地和政治经济稳定的消费地区,例如美国、巴西及某些产油国等。西德巴斯夫公司1980年基建投资9.25亿美元,30%用于国外投资,其中22%用于美国和巴西;赫司特公司1980年基建投资9亿美元,40%用于国外,其中12%用于美国,19%用于其他欧洲国家,4%用于拉美;拜耳公司1980年基建投资12.5亿美元,相当

大部分用于国外投资，重点投资地区为美国、巴西和阿根廷。日本三菱财团在阿拉斯加和英属哥伦比亚投资新建石油化工企业；三井东压化学和旭化成公司决定在澳大利亚建设大型化工企业；东洋曹达公司拟与美国得克萨斯海湾石油公司合资兴建一个聚氯乙烯联合企业；住友化学公司继续在新加坡建设一个乙烯生产联合企业。

由于近年来化工投资的不断增加，化工生产能力亦有相应增长。1980年世界乙烯生产能力约5,200万吨，1980年新增能力400万吨左右。1980年世界合成氨生产能力约9,700万吨，1980年新增能力615万吨左右。据估计，第三世界和苏联、东欧国家化肥和石油化工能力将会有进一步增长。

表 4 1980年世界乙烯生产能力及其预测 (万吨)

国 家	1980年	构成比 (%)	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年
美 国	1825	35.1	1893	1893	1893	1893	1893
墨 西 哥	94	1.8	94	94	94	144	144
加 拿 大	153	2.9	153	153	208	208	208
南 美 洲	126	2.4	150	212	212	212	212
西 欧	1615	31.1	1723	1747	1763	1763	1763
苏联东欧	474	9.1	474	474	497	567	567
中 东	28	0.5	41	71	129	129	174
非 洲	27	0.5	27	46	79	79	79
日 本	608	11.7	608	608	648	648	648
南 朝 鲜	51	1.0	51	51	86	86	86
台 湾 省	57	1.1	57	57	92	92	92
中 国	68	1.3	68	128	188	188	188
南亚诸国	33	0.6	33	70	70	70	70
大 洋 洲	32	0.6	32	32	47	55	55
世界总计	5201	100.0	5404	5636	6006	6134	6179

资料来源：日本《化学经济》1981年1月号

美国化工产品大批出口，市场竞争更加激烈

1980年化工国际贸易的特点之一是一向以国内市场为主的美国化学工业由于国内需求萎缩将要大量出口石油化工产品，引起国际市场竞争更加激烈。1980年美国撤销了国内石油价格管制，石脑油等化工原料价格相应上涨，但是美国烯烃70%来自天然气，而美国天然气价格管制仍未撤销，因此石油化工厂享受优惠的原料价格，同时美国乙烯生产能力约60%由石油系资本掌握，故而美国石油化工原料价格较西欧和日本便宜30~40%。大批廉价的美

学品涌向西欧和东南亚市场，对西欧和日本构成重大威胁。由于竞争激烈，西欧甚至出现售价低于成本的现象，例如一公斤低密度聚乙烯在西欧的生产成本为1.25美元，而售价仅为--公斤一美元。比利时80年5~8月化工产品价格平均下降16%，聚氯乙烯甚至下降50%。由于原油价格上涨，日元增值，日本在国内生产一些无机和石油化学品已无利可图，故转向大量进口。1980年日本丙烯腈、聚氯乙烯、苯乙烯的进口量比1979年增加了两倍。

表 5 1980年主要国家化工产品进出口额 (亿美元)

		出 口 额	进 口 额	出口与进口的差额
美 国		190	82	108
西 德		220	130	90
日 本		61	56	5
英 国		109	78	31
法 国		110	95	25
意 大 利		45	67	- 22
西 班 牙		35	36	- 1
比 利 时		117	72	45
荷 兰		105	68	37
加 拿 大		29	26	3
墨 西 哥		33	14	- 10.7
瑞 典		18	32	- 14

化 工 能 耗 降 低， 劳 动 生 产 率 提 高

自1973年能源危机爆发以来，化学工业采取了一系列节能措施，广泛推广了各种节能工艺和节能设备，化学工业能源消耗有显著降低。据欧洲化学工业协会委员会报道，西欧化学工业1979年能源消耗约2.104亿吨标煤，占全部能耗量的13%，其中54%用作化工原料，46%用作能量（包括燃料、热能、电能等）。1974~1979年西欧单位化工产品能耗降低2%，能耗增长的速度低于生产增长的速度。1970~1979年西欧化工生产的增长与化工能耗量增长的比例为1:0.784。1980年美国化学工业用于节能工艺的投资约7.5亿美元，占化工投资的7.3%，远高于整个工业中的平均比重（3.9%）。

劳动生产率的提高是近年来化学工业发展的另一特点。1980年日本化学工业职工人数较1973年减少了约13%，而同期生产增长了约47%，因此劳动生产率显著提高，1980年日本化学工业劳动生产率较1975年约提高53.2%，工资在化工产品成本中所占比重不断下降，1975年占13.3%，1980年下降到10%以下。

表 6 西欧化学工业能源消耗 (百万吨标煤)

	1975年	1976年	1977年	1978年	1979年
化工总耗能量	161.3	183.2	191.3	197.2	210.1
原料消耗	77.9	90.4	96.3	103.4	113.3
其中: 固体燃料	0.9	0.9	1.1	1.1	1.2
液体燃料	62.5	73.4	78.3	82.7	89.5
气体燃料	14.5	16.1	16.9	19.6	22.6
能量消耗*	83.4	92.8	95.0	93.8	97.1
其中: 固体燃料	5.1	5.6	5.6	5.3	5.5
液体燃料	28.6	32.4	32.7	33.6	31.6
气体燃料	19.8	22.5	23.6	21.6	24.7
电能**	29.9	32.3	33.1	33.3	35.4

* 包括燃料、热能、电能等。

** 指水电和原子能发电。

表 7 1979年西欧国家化工能源消耗量

国	家	折 百 万 吨 标 煤
西	德	31.7
法	国	21.3
比 利 时、卢 森 堡		21.0
英	国	15.1
意 大 利		14.0

科研重点在于保证化工原料来源和开拓新技术

目前化学工业的科学研究集中于确保化工原料来源、节约资源和能源以及开拓未来技术等方面。日本政府1980和1981年度拨款进行的化工科研项目如下:

1. 确保石油化工原料的稳定来源

①开发重质油制造烯烃技术,拨款55.91亿日元。②开发由煤炭、天然气等制造基础化工品的技术(C,化学技术),拨款9.51亿日元。③研究基础产业的原材料措施,拨款1,500万日元。

2. 促进生物物质 (Biomass) 利用的研究

①开发纤维素分解发酵技术, 拨款7.59亿日元。②开发固定化酵母生产酒精的技术, 拨款5.1亿日元。③开发燃料用酒精的技术, 拨款1.34亿日元。④关于国内外生物物质资源大量生产计划的可行性研究, 拨款1.23亿日元。⑤调查海洋生物资源能源化系统, 拨款3,500万日元。

3. 加强下一代产业基础技术的研究开发

目前应当推进在90年代将成为尖端产业基础的新材料技术 (如高功能性高分子材料、复合材料等)、生物技术 (Biotechnology) 的研究开发, 研究省资源省能源型化学反应工艺。①开发新材料技术, 拨款13.56亿日元。②开发生物技术, 拨款6.75亿日元。

此外, 还有一些确保化学物质安全、保护化工生产环境等方面的研究课题。

美国和西欧在上述领域也都展开了大量研究开发工作。西德政府制定了煤炭加工利用规划, 目的是要求达到煤炭气化和液化的大工业规模生产, 1977年以来已建成7套煤炭气化中试装置和多套煤炭液化试验装置, 各公司提出了14个大型煤炭利用方面科研项目, 投资130亿马克。据估计, 很可能在八十年代末以前, 从粗柴油裂解装置制乙烯转到采用最新的以煤制甲醇为原料生产乙烯的技术。英国帝国化学工业公司副经理邓肯估计, 两种以煤为原料的加工工艺可能对化学工业产生重大影响。一是费托合成, 直接将合成气转化成石油产品和烯烃, 该技术工业化应用已有40余年历史, 目前正在进一步改进, 估计当原油价格达到每桶45美元时, 该技术在经济上将成为可行的。另一项技术为飞马石油公司转化合成气为甲醇的工艺, 然后利用甲醇制造烯烃和汽油, 当油价达到每桶40美元时, 对于西欧化学工业在经济上也将是可行的。此外在生命科学技术、太阳能利用、医药品的研制方面均投入大量的力量和资金, 取得了一定进展。

许多观察家认为, 1980年化学工业的衰退已经达到了“谷底”, 1981年将是缓慢复苏的年头。

主要参考文献

- [1] OECD Economic Outlook 28
- [2] Statistical Supplement 1981. №22
- [3] Rubber Statistical Bulletin oct. 1980
- [4] Chemical Week 1981
- [5] PROMT 1981.1
- [6] 化学经济 1981.1月号
- [7] 化学工场 1981.2月号
- [8] 海外化纤速报 1980年12月30日
- [9] 苏联《国外商情公报》1981年 №3, №13, №26, №27, №31
- [10] 苏联《经济报》1981年 №5.

化工部科技情报研究所供稿

张德培 执笔

氯 碱

一、概 况

世界烧碱产量于七十年代以前一直顺利增长,到1974年达到3,000万吨。但于1973年末开始受到石油危机的影响,于1975年大幅度下降,为2,717万吨。到1977年才回升达到3,060万吨。1979年估计为3,373万吨^[1]。

日本的烧碱产量1974年达到最高峰306.8万吨,以后几年连续下降,到1979年才开始回升达293万吨,比1978年增长8.8%,但还未超过1974年水平。美国于1974年后几年产量也下降,1979年则增长到1,116.6万吨,比1978年增长14.6%,超过1974年水平。

生产方法

烧碱的生产方法1977年根据主要生产国统计,水银法和隔膜法几乎各占一半。1979年水银法烧碱的产量比率下降为46%,隔膜法54%。主要国家的烧碱生产方法的比例见表1。

表1 主要国家的烧碱生产方法的比例(%)

	美国	西德	日本*	苏联	法国	英国	意大利	加拿大
隔膜法	79	38	65	67	50	12	6	68
水银法	21	62	35	33	50	88	94	32

注: *日本为1980年

西欧地区水银法仍占绝对优势,为73%。因其技术成熟,经济便宜,排汞能达到环保要求。英国石油化学公司甚至在氯碱厂改造计划中,要废除隔膜法,扩建水银法。东欧诸国除苏联外也都偏重水银法。

日本第一期转换完成后,暂存的水银电解厂采取了彻底防止汞污染环境的措施,有效地防止了汞外流,政府同意第二期延期。离子膜法电解工业化成功后,政府于1979年9月又重申了其决定,即剩余的水银电槽必须在1984年底前全部转换^[2]。

离子膜法电解已进入氯碱行业。它除了产品质量高,无汞害和石棉危害外,可以在氯碱用户所在地建立小型的氯碱厂。这种生产方式不仅削减生产费用,又能避免长途运输危险品。大洋公司已在推销日产氯1~20吨的标准离子膜电解装置^[3]。

1979年日本离子膜法烧碱的产量已达15万吨, 占总产量的5%〔3〕。目前残余的水银法电解装置将被离子膜法代替, 其生产比例将逐步增大。其它各国也在采用离子膜法, 可以认为这是一种很有发展前途的方法。

氯碱平衡

美国最近由于经济衰退, 氯产品销路受到影响, 特别聚氯乙烯滞销, 引起烧碱供应不足。价格上涨 (每短吨烧碱为225~245美元)。

美国氯碱产量自1979年12月份就开始下降, 到1980年5月氯产量从日产33715吨降到30386吨, 下降了9%。道公司认为这种状况可能要延续到年末。为使氯碱保持平衡, 今后几年的增长速度趋于缓慢, 年增长率约为2~4%〔3〕〔4〕。

美国近年来合成盐酸有所增长, 有些公司还扩建合成盐酸装置。虽然其产量在盐酸总产量300万吨中占的比例不大, 但Joyee氏认为1978年与1979年是盐酸生产的转折点, 用合成盐酸补足副产盐酸不足。估计80年代初平均年增长率10%〔5〕。

1979年美国的氯、碱用途见表2和表3〔6〕。

表2 美国氯的用途

氯乙烯单体	18%	纸、纸浆	12%
氯化甲烷类	8	无机化学品	15
氯化乙烷类	10	水处理	6
其他有机氯化物	20	其他	11

注: 氯化甲烷类产品为氯甲烷, 二氯甲烷, 四氯化碳, 氯仿。
氯化乙烷类产品为二氯乙烷, 全氯乙烯, 三氯乙烯, 1,1,1-三氯乙烷, 偏氯乙烯和氯乙烷。

表3 美国烧碱用途

化学加工	40%	纺织	2%
纸、纸浆	20	人造丝	3
石油	4	其他	6
铝	4	出口	17
肥皂、洗剂	4		

日本氯气最大的用户为聚氯乙烯, 约占30%, 第二位为液氯约27%, 合成盐酸7~8%〔1〕。

节能措施

目前无论是隔膜法、水银法或离子膜法三种电槽都显著提高了能量效率。主要是普遍采用了金属阳极，水银电槽采用计算机自动调节电极以控制槽电压。

隔膜法电解除了采用活性钢阴极和改性隔膜外，还在研究氧阴极。使用氧阴极可节省电压1伏左右。离子膜法如用SPE电槽，因无盐水间隙，至少能节省电压0.5伏。

提高电解碱液浓度，可节省浓缩时的汽耗。如果控制电解操作，使碱液浓度自120克/升提高到160克/升，耗汽量就能下降30%。但这样会降低电流效率，即增加耗电量4%左右，如果再将三效蒸发改为四效，能节约蒸汽20%左右，这样总的能量可降低12%。因此有时宁愿多费些电能而减少蒸汽用量。还有在蒸发系统采用热泵以降低蒸汽消耗。

充分利用离子膜电槽的热量，日本旭化成公司增加一个闪蒸装置，使碱液浓度自28%提高到30~35%，同时循环的碱液又可以得到必要的冷却。同传统的蒸发相比，可使蒸汽耗量降低40%以上^[8]。

二、技术进展

盐水精制

西班牙提出一种新的盐水精制方法，是用磷酸三丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯萃取，可除去盐水中的钙、镁离子与铁。该方法比烧碱-纯碱法快得多，而且可以用盐酸萃取回收^[9]。

美国PPG公司开发一种磷酸(H_3PO_4)法精制盐水。在盐水中加磷酸、氯化钠和作为种子材料的磷酸钙，反应后，通过0.45微米的微孔过滤器过滤，得到的盐水中钙含量仅为24ppb^[10]。日本氯工程公司在碱性盐水中加过量的磷酸盐，静置后清液中钙含量由211ppm降到0.8ppm，镁自52ppm降至0.5ppm^[11]。

除去离子膜电槽流出的淡盐水中的氯酸盐，以防止离子膜失效。虎克公司提出的专利是在重饱和前加浓盐酸，使氯酸盐分解成氯、水与盐。如加入量适当，盐酸与氯酸钠的反应率可达100%^[12]。

旭化成公司提出盐水精制时或淡盐水重饱和前，使保持含氯30~200ppm，并加入微量铁氯化钾，再加精制剂沉降过滤。用这样的盐水，离子交换膜电解时，能保持较低的槽电压^[13]。

金属阳极

金属阳极的出现，为氯碱电解的现代化创造条件。估计1980年使用金属阳极生产的氯气为总产量的70~80%。

现在国外金属阳极在水银电槽中的寿命，根据电流密度与操作质量，一般在18~36个月，将发展到36~48个月。

赫斯特公司改进的金属阳极，是在 RuO_2 - TiO_2 涂层下面增加一层部分还原的二氧化钛(TiO_{2-x})中间层，其金红石品格中氧原子不足而有导电性能。这种阳极短路处所流过的

电流部分比使用一般阳极时显著减少。这一作用在电解过程中对钛阳极结构及其活化层起到了保护作用，短路损失非常小，是一种耐短路损坏的电极。其寿命为一般钛阳极的两倍。现在由Heraeus电极股份有限公司生产和销售^[14]。

田村等在氧化物电极研究中发现 SnO_2 是一种n型半导体。如果在 Ti/SnO_2 中掺入微量贵金属，电极的导电性和对氯生成的催化活性显著提高，这说明主要是 SnO_2 对氯生成的催化活性高。可以在 Ti/SnO_2 中掺入钌、钼或铂而制成 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-MO}_x$ 金属阳极。这三种贵金属的氧超不同，铂的氧超最高，钌的最低^[15]。

夏拉基诺夫等于沉积在钛上的 Co_3O_4 膜中掺入少量钌，用热分解法涂制，获得 $\text{TiCo}_3\text{O}_4(\text{Ru})$ 涂层，其中 $[\text{Ru}]$ 含量在2.5克原子%以上时，活性最高，并能降低贵金属的消耗^[16]。

大洋公司提出一种耐久、价廉且过电压低的阳极涂层，是在钒与锑中间层上烧结锰或氧化钴制成非贵金属涂层的阳极^[17]。

杜邦公司试制钌酸铋涂层的活性阳极。用喷涂法直接喷到加热的钛基体上，构成烧绿石结构的 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ 和非结晶形钌酸铋膜，其电阻率在 300°K 时 $<10^{-2}$ 欧·厘米。这种阳极对放出氯的活性很高。稳定性测定时 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 电极表面上铋有些腐蚀^[18]。

隔膜法电解

日前最新的隔膜电槽是HU型电槽，共分七种型号，最小的HU24型，电流容量为3~4.5万安，最大的HU60为8~12万安。这些电槽的高度与宽度都相同，只是长度不同，所以阳极规格都相同，电流容量增加就增加阳极数。该电槽在不同电流密度下的电耗列于表4^[19]。

表 4 HU型电槽不同电流密度下的电耗

电流密度(千安/米 ²)	1.5	1.8	2.0	2.2	2.4
槽电压(伏)	3.12	3.23	3.30	3.37	3.34
电流效率(%)	94.2	95.2	95.6	96.0	96.4
直流电耗(度/吨碱)	2231	2290	2330	2371	2411

1. 活性阴极

虎克公司研制的新 Ni/Al 活性阴极，于1980年初用于8800台H-4型电槽上。采用该项新技术的费用为每台电槽1,500美元。以寿命2年计，每吨氯的成本增加0.43美元；但由于电槽过电压降低50~60%，使每吨氯费用降低3.0美元；因此总计氯的成本可降低2.57美元。

大洋公司在休斯顿厂的隔膜电槽的钢阴极上涂有效而积大的镍涂层，氢过电压降低120~140毫伏。并建设了一个工业厂生产该涂层阴极供出售^[9]。

德山曹达公司将碳钢以30~50%的过氯酸溶液蚀刻后，涂敷硫氰酸镍制成氢过电压低的阴极，必要时表面以热分解法涂贵金属盐。这种阴极已成功地用于其规模为年产烧碱一万吨的

离子膜电解装置,槽电压由3.5伏降到3.3伏,估计其寿命为3年^[6]。文章中强调了在涂制过程中,钢阴极的预处理非常重要。处理恰当,使涂层结合牢固,氢过电压低,且在运转中能保持稳定^{[20][21]}。

波士顿会上蒋氏发表的 NiCo_2S_4 阴极,是将冷冻干燥法或热分解法制得的 NiCo_2O_4 在 350°C 的硫化氢中加热8小时,获得 NiCo_2S_4 ,然后加氟树脂粉充分混和后涂于镍网上制成,这种阴极放在 85°C 的15% NaOH +17% NaCl 溶液中,电流密度25安/分米²下,氢过电压仅40毫伏,铁阴极为300~350毫伏^[22]。

昭和电工公司将拉来镍粉用氢氧化钾抽出其中的铝(95%左右)后,使其表面部分氧化。此稳定化处理过的拉来镍粉与聚四氟乙烯粉混合后,敷于软钢网上制成阴极。该阴极与多孔性镀镍阴极、一般软钢网阴极分别在三台隔膜电槽中作比较试验,结果示于表5。

表 5 不同阴极在隔膜电槽中的试验结果

电 流 密 度 (安/分米 ²)	阴 极 电 位 (伏)		
	软 钢	软钢镀微孔镍	软钢敷稳定化处理的拉米镍
5	1.26	1.19	1.10
10	1.31	1.24	1.12
15	1.35	1.28	1.13
20	1.39	1.30	1.15
25	1.42	1.33	1.17
30	1.44	1.35	1.18

自表中的结果看出,稳定化处理的拉来镍催化剂使阴极电位降低,并对阴极液中存在的 ClO_3^- 、 ClO^- 和 Cl^- 无不良影响,是一种降低氢过电压有效且经济的方法。在离子膜电槽中试验,结果基本相同^[23]。

不需涂层而降低阴极过电压的方法如加拿大工业公司提出,将钢阴极用盐酸处理、洗净后,在氢氧化钠水溶液或氢氧化钠、氯化钠混合溶液中,于电流密度0.02~0.1千安/米²下通电后获得的阴极过电压为0.15~0.39伏^[24]。昭和电工公司将钢网洗净后,在90~100°C蒸汽中处理,使表面生成 Fe_3O_4 ,在氮气中冷却后用作阴极,槽电压比用未处理阴极时低0.2伏左右^[25]。

PPG公司将镍、钴、磷以化学镀法镀于软钢上,镀液中分批加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,然后浸于盐酸中将铁除去,即得表面积大的活性阴极^[26]。

阴极的形状在隔膜电槽中直接影响槽电压,如果生成的气体不迅速排出,在电解液中形成气泡,会增加电解液电阻,并使电极纵向电流分布不均匀。Jorne等研究了转移气体的效果与阴极、膜之间的空间、电流密度、温度以及扩展电极的几何形状的关系。认为在面向阴极的膜表面引起湍流会提高电流效率;又百叶窗形的扩展电极比平板扩展形好^[27]。日根等

的试验结果表明,电极的孔隙度对气泡率和槽电压有明显影响,孔径对气泡率无影响。孔隙度与电流密度、操作条件有关,孔隙度过大,平均电流密度增大,过电压升高。一般电流密度 $20\sim 40$ 安/分米²时,孔隙度采用 $5\sim 15\%$ 为宜^[28]。

2. 氧阴极

氧阴极用于氯碱电槽,不产生氢,其工作电压为2.6伏,比一般电槽低1伏,故可以节省大量电能。目前研究的课题是,寻求适用于氯碱电解的电极材料和能催化氧在阴极上还原的催化剂,目前尚在试验探索中^[29]。

大洋公司研制的氧阴极一面是碳,另一面为镍材,通入脱CO₂的空气,在电槽中试验的寿命达2350小时^[30]。

德山曹达公司将润湿的活性碳粉和钨粉以100公斤/厘米²的压力,压在镀银的铜网上进行试验。发现氧分压必须在0.5公斤/厘米²以上才能保持稳定^[31]。

3. 隔膜

(1) 石棉隔膜用的石棉,用叶轮碾机打松后制成的隔膜与手工打松者比较,电流效率提高1%,碱液中氯酸盐含量降低 $0.01\sim 0.02\%$,寿命提高到18个月^[32]。

(2) 改性石棉隔膜有用含镁硅酸盐即泡沸石沉积到用氟烃改性的石棉隔膜上,可使氮中含氢降到0.1%,电耗自每吨氯2,715度降到2,595度,碱液浓度也有所增加^[33]。

不用氟烃聚合物改性的如:道公司用有机钛酸盐高温分解粘结石棉绒,加固隔膜^[34]。有在石棉隔膜中加入镁化合物为石棉重量的20%,用于电解,可使槽电压降低0.3伏左右^[35]。

(3) 用PTFE毡制隔膜,如PPG公司将PTFE毡制隔膜以耐氟昂601聚合物处理,再浸以ZrOCl₂与MgCl₂溶液达饱和,经水解后即成^[36]。奥林公司将PTFE毡干燥后,电镀以镍为主的Ni-Mo-V合金制成隔膜^[37]。

(4) 用氟聚合物纤维悬浮在卤代碳有机溶剂中制成片,加热处理后再用有机液处理即成。在80°C盐水中的渗透度为 $0.07\sim 0.3$ 厘米³/小时。在电流密度2千安/米²下电解100天后,仍可继续使用^[38]。

(5) 不用纤维制的微孔隔膜如虎克公司发展的全氟烃微孔膜,具有吸水性和导电性。是用特氟隆粉与细孔形成剂(碳酸钙)混合烧结后,将后者用酸处理抽出,成为微孔薄膜。这样制成的膜,细孔的弯曲度大,有利于电解过程。使用结果,阴极液中碱浓度和电流效率都比用石棉隔膜时高。另外微孔膜比石棉隔膜薄得多,欧姆损失小,槽电压低。将使用于H—4型电槽,预计1981年运转^[28]^[39]。

ICI公司将PTFE粉的分散液中加二氧化钛粉和淀粉混合后干燥含水3.5%。该粉加水成团,反复滚压制成厚度1.83毫米的层压膜,经热处理使淀粉转化为糊精,装在电槽内以加100ppm Monflor51表面活性剂的15%氢氧化钠水溶液萃取,制得的微孔膜渗透度 $0.076\sim 0.130$ 厘米³/小时^[40]。

(6) 不含氟的微孔膜是将砂(SiO₂99%)、聚硫苯树脂和石墨粉润滑剂混合,在模子中压成膜,在压力下冷却后用作盐水电解的隔膜,在2千安/米²下电解20天,碱液浓度达115~170克/升,每吨碱耗电为2,091~2,410度^[41]。

水银法电解

近年来各国都重视汞污染的问题,在改进电槽结构的同时,防止汞的流失。

1. 改进电槽结构,使电槽密闭良好。乌德公司在槽头槽尾有时需开启处理之处,设计了特殊的盖子,既便于开闭,又保证密闭^[42]。

2. 保证电槽稳定操作,鹿岛电解公司采取的措施是:①槽电压中央控制系统;②防止阳极短路装置;③通气和短路控制系统;④汞泵管理系统;⑤烧碱浓度自动控制;⑥计算记录系统;⑦高效活化的解汞粒。

阳极自动调节利用阳极电磁浮起作用自动控制极距^[43];东压合成公司设计成通过放在槽底的检测端子把信号传给马达而使阳极升降^[44]。

3. 改进解汞塔,氢气冷却器采用完全密闭的薄片板式结构,有足够的换热面积,能充分冷却氢气以减少带出的汞。

解汞粒一般使用钼酸盐处理的石墨,以提高解汞能力。德欧诺公司试用特制的金属填料,其优点为①耐磨性高,使用寿命2年以上;②催化活性高,可以直接生产浓度高于50%的碱液;③汞中不含石墨粉,减少清洗次数。相应地减少了维修次数和汞流失的机会^[45]。

4. 废料、废气的处理。处理水银法碱液的活性碳与水玻璃混合压成块状,经空气干燥后蒸馏将汞蒸出回收,回收率90%;废气通过次氯酸钠溶液处理回收,总回收率达99.7%。残渣含汞440ppm^[46]。

除去气体中的汞蒸气美国试用KI或Na₂S浸渍的活性碳,以提高吸附能力。有用含氯7%的活性碳,除汞效率可达92%以上^[47];如用盐酸处理的活性碳,除汞率达99%^[48]。

日本排汞规定如下:

		耗汞量(克/吨碱)
排	水	0.0155
大	气	2.27
烧	碱	0.10
氢	气	0.014
盐	泥	0.26

美国规定每日排出大气中的汞不超过2300克,排水中的汞为每吨氯0.1克^[49]。

离子膜法电解

离子膜法电解是日本领先。现在规模最大的为旭化成公司的延岗工厂,年产烧碱8万吨,已运转4年余,是运转时间最长者。旭化成公司向荷兰阿克苏公司出售许可证,将建设第一个世界最大规模的离子膜法电解装置,年产氯25万吨和烧碱28万吨。

旭硝子公司的单极式离子膜电槽是压滤机式结构,共分8单元、16单元和32单元三种型号,每单元电流容量为8000安。阴极液都采用自然循环,不仅节省动力,而且减少管线、跑、冒、滴、漏的机会也随之减少。所用的离子膜是羧酸型,注册商标为氟米米昂(Flemion)。据说是四氟乙烯和全氟乙烯酸的共聚物。由萤石、氯气和甲烷等作原料合成而得。该膜的机械强度高,不用增强网布,故槽电压低。同样在20安/分米²电流密度下,比用增强网布的电压低0.2伏左右。并能较好地防止阳极液中的Cl⁻离子向阴极室迁移,故成品碱中含盐低,为20ppm以下。膜的寿命保证1.5年,可望达2年^[50]。今已建成一个中型车间(千叶厂)生产该离子膜^[28]。电流容量为25.6万安的电槽投入工业化试验后,于1978年9月在关西工厂建成年产1万吨烧碱的装置。电槽的特性见表6。