

文章编号: 1005—0523(2002)04—0076—04

我国氯碱工业的发展概况

刘 红¹, 熊丽萍¹, 章家立¹, 刘棉玲²

(华东交通大学 1. 基础科学学院; 2. 学报编辑部 江西 南昌 330013)

摘要:介绍了氯碱工业的发展概况, 讨论了离子膜法的优缺点, 并介绍了化学法中的闭路循环制氯碱的方法, 对氯碱工业的发展提出了几点方向.

关 键 词:氯碱; 离子膜; 化学法

中图分类号: O624.3

文献标识码: A

1 氯碱工业发展的概况

氯碱工业是基本化工原料工业, 在国民经济中占据重要地位. 其主要产品烧碱、氯气、氢气广泛应用于轻工业、纺织、冶金、水处理、农药、建材、电子等领域.

氯碱是三酸二碱中基本化工原料, “南吴北范”是中国最早的化工实业家^[1], 是中国氯碱工业的奠基人. “南吴”是指吴蕴初先生(1891~1953). 吴先生在 1923 年办天厨味精厂, 1929 年创办天原电化厂, 生产烧碱、盐酸、漂白粉. “北范”是指范旭东先生(1883~1945). 他于 1914 年在天津塘沽集资创办久大精盐公司, 为了和英国卜内门化学公司抗衡, 1920 年办塘沽碱厂制造纯碱.

氯碱生产有化学法和电解法二种. 1779 年由 Scheele 通过盐酸和二氧化锰反应制得氯气. 由氯气制成漂白粉, 供纺织工业使用. 当时烧碱也是从化学法制得, 由纯碱和石灰乳化学反应生成烧碱.

直至 1893 年, 美国在 Rumford 大瀑布建成了世界上第一个电解法制氯碱工厂.

1949 年我国建国时, 烧碱产量只有 1.5 万 t, 经过 50 多年的发展, 尤其是近 20 年的飞速发展, 烧碱产量大幅度增长, 1995 年我国烧碱产量达到 531.28 万 t, 首次突破了 500 万 t 大关. 2000 年烧碱产量突破 600 万 t^[2], 达 667.88 万 t, 创历史最高纪录, 比 1999 年增长 15.4%, 50 年增长近 450 倍. 现在烧碱产量仅次于美国的 1 400 万 t, 已成为世界第二大烧碱生产国.

我国氯碱工业不仅在数量上有飞速增长, 而且在规模上也有一个质的飞跃. 全国现在有氯碱企业 200 多家, 烧碱生产规模平均在 4 万 t/a. 1997 年 1 万 t 以上生产规模的氯碱企业 37 家, 其中 10 万 t 以上的只有上海电化厂 1 家, 而 1999 年 10 万 t/a 以上的就达 15 家之多, 占全国总生产能力的 36.7%, 规模最大的上海天原集团公司, 烧碱总生产能力为 46 万 t/a.

2 氯碱工业的生产

氯碱工业的主要生产方法是电解法, 化学法所占的比重很低. 目前已经实现工业化生产的电解法有隔膜法、水银法和离子膜法三种. 电解法的化学原理是在饱和食盐水溶液中通入直流电进行电解, 氯气产于阳极, 电解液中碱和氢气产于阴极. 隔膜法和离子膜法是以隔膜把两极分开, 以防止氯气和氢气进行混合而发生爆炸. 水银法则是以钠在阴极室与汞生成钠汞齐, 进入解汞室与水作用产生液碱和氢气.

到 1999 年世界烧碱产量的 37% 是由离子膜法生产的. 这种节能型工艺在能源费用较高的亚太地区(含日本)特别受到重视. 特别是日本, 1999 年膜法生产烧碱已接近 100%. 美国以隔膜法占 75%, 水银法 18%, 离子膜法 5%, 苛化法 2%; 欧洲以水银法为主占 65%, 隔膜法 30%. 1999 年我国生产的烧碱中, 隔膜法占 73.3%, 离子膜法产量达 25.9%, 而苛化法仅占 0.7%. 今后国内外为了环保要求和节省能源, 均采用离子膜法. 为了避免汞害和石棉污染, 按原化工部规划, 到 2000 年淘汰水银法和石墨阳极隔膜法.

收稿日期: 2001—12—26

作者简介: 刘红(1964—), 女, 甘肃兰州人, 华东交大副教授.

1966年美国杜邦公司开发了用于宇宙燃料电池的全氟磺酸阳离子交换膜,即 Nafion 膜,并于 1972 年以后大量生产转为民用。1975 年 4 月世界第一套离子膜法生产烧碱装置由日本旭化成公司在延岗化工厂投产,年产量达 4 万吨。

1986 年甘肃盐锅峡化工厂 1 万吨/年引进离子膜法电解槽投产,标志着国内离子膜法生产氯碱的开始。1993 年 7 月 27 日我国第一套国产离子膜烧碱装置在河北沧州化工厂一次试车成功,其技术性能、技术经济指标均达到引进同类产品的先进水平,标志着我国结束了离子膜烧碱装置完全依赖引进成套设备、技术的被动局面。到 1999 年底,先后有 7 家外国公司制造的生产设备和北京化工机械厂国产化的离子膜烧碱装置在国内 45 家氯碱厂投入生产。

3 氯碱消耗

轻工领域是烧碱主要用户,而造纸是轻工用碱的第一大户(占轻工领域的 75%)。轻工、化工和纺织行业占烧碱总消费量的 80% 左右。轻工占 33.3%,化工占 25.7%,纺织占 19.4%,医药占 6.6%,冶金占 6.2%,石油占 2.1%,水处理占 2.9%,其他占 3.8%。我国的氯产品以液氯、盐酸和聚氯乙烯为主,这三种产品耗氯量为 370 万 t(1999 年),占当年的总耗氯的 77%。

1986 年以来,由于离子膜法烧碱装置投产,不仅有了离子膜法 30% NaOH 液碱,而且还有 99.5% 离子膜法固碱。烧碱品种逐步朝着精细化、多样化方向发展,30% 隔膜液碱比例减少,42%、45%、50% 隔膜液碱的比例增多,片碱、颗粒碱等品种比较齐全,满足市场的需求。

随着我国石油化工和天然气化工的迅速发展,无机氯产品比例逐渐减少,有机氯产品的比例有所增加,近 20 年来我国有机氯产品的耗氯比例由 22.4% 增至 37%,但与发达国家仍然有一定的差距。

聚氯乙烯是目前最大平衡氯气的有机氯产品^[3],聚氯乙烯树脂的生产虽然受到绿色和平组织的批评,但随着世界经济的发展,在建材、汽车、包装及工业、日用品塑料的发展,每年仍然以 3.3%~5.3% 的速度增长。到 2000 年全世界产量达到 3 000 万吨。

世界各国生产 PVC 的工业原料都始于电石乙炔,由于电石能耗高、成本高、污染严重,而石油乙烯氧氯化法工艺显示了规模大、成本低、质量好等优点,各国纷纷进行原料转换。迄今为止国外乙烯氧氯化法生产 PVC 已占总量的 93%。由于乙烯来源、运输和储存都比较困难,我国 PVC 生产的原料路线也是以电石乙炔起家的,转换相当迟缓。1976 年北京化工二厂第一家从原联邦德国引进乙烯氧氯化法 PVC 生产装置,开创了我国石油乙烯氧氯化法 PVC 工业化生产的历史新纪元。现在以乙烯为原料的氧氯化法生产 PVC 的总能力已达到 64 万 t/a,占乙烯产量的 1/3 以上,使得氯碱工业与石油化工的关系更加紧密。

经过 50 多年的发展,我国氯碱工业虽然取得了很大的

成绩,但是与国外先进水平相比还存在着技术装置落后,生产自动化水平低,能耗高,氯产品结构不合理等差距。

4 离子膜法存在的优缺点

离子膜法电解槽生产氯气和烧碱,其优点是避免汞害和石棉污染,又节省能耗,相对于石墨电解槽来说避免了铅的危害。北京化工机械厂消化吸收并制作了国产化的离子膜电解槽,除离子交换膜外,国产化程度已经达到 90%。离子膜电解槽有复极槽和单极槽两种,复极槽就是每个单元槽的电路是串联的,单极槽是单槽并联运转。

已经实现工业化的离子膜由全氟磺酸膜、全氟羧酸膜以及全氟羧酸/磺酸复合膜。现在普遍使用的是全氟羧酸/全氟磺酸离子复合膜(Rf-COOH/RfSO₃H)主要由磺酸层、羧酸层和增强网布组成,零极距膜表面再涂一层无机物。羧酸层面向阴极,磺酸层面向阳极。一般膜厚为 250~350 μm。

我国离子膜电解槽^[4]的生产技术经过不断的改造,基本上已经达到国际先进水平。国产化复极槽在产品性能,单元槽的泄漏、电极刺破膜问题的解决,长周期运行方面处在世界的先进行列。

电解是氯碱生产的核心,基于它的重要性,电解技术的发展在很大程度上代表了氯碱工业的发展,离子膜法比隔膜法和水银法有如下优点:

1) 投资省。离子膜法比水银法投资节省 10%~15%,比隔膜法节省 15%~25%。目前国内离子膜法投资比隔膜法或水银法高,其主要原因是离子膜法制碱技术和主要设备及膜均是从国外引进,因此整个成本很高,随着离子膜制碱技术和装置(含膜)的国产化率提高,其成本会逐渐降低,并最终会低于隔膜法和水银法的投资成本。

2) 出槽 NaOH 浓度高。目前出槽 NaOH 浓度为 30%~35%(wt),正在进行 50%NaOH(wt)的工业化试验。水银法可以从电解槽直接制得浓度为 50%(wt)的 NaOH 溶液,不需要蒸发,而且含盐低(45 mg/l),产品质量好,但是水银被公认为是有害物质,发生在日本的“水俣病”是甲基汞中毒的典型事例。隔膜法电解槽制得电解液中只含 10%~12%(wt)NaOH 溶液,而需要蒸发,并且含盐量高(1%~5% wt),石棉隔膜寿命短又是强的致癌物质。

3) 能耗低。1975 年膜法开始工业化时,烧碱综合能耗曾高达 3 925 kW·h/t NaOH,技术进步已使其下降了 42%,达到 2 250 kW·h/t NaOH,而隔膜法或水银法的综合能耗为 3 200 kW·h/t NaOH。

4) NaOH 质量好。离子膜法电解制碱出槽中一般含有 NaCl 为 20~35 mg/l,99%(wt)固体含 NaCl<万分之一。

5) 氯气纯度高。氯气中含氧、含氢低。离子膜法电解氯气纯度高达 98.5%~99%。完全满足某些氯化法聚氯乙烯对氯气的要求。

6) 氢气纯度高。离子膜法电解氢气纯度高达 99.9%,对合成盐酸和在 PVC 生产中氯化氢纯度极为有利。

7) 无污染. 离子膜具有较稳定的化学性能, 几乎无污染和毒害. 可以避免水银和石棉对环境的污染.

8) 生产成本低. 日本离子膜法生产 NaOH 直接生产成本(含氯氢)为隔膜法的 89%, 为水银法的 84%, 在我国基本上持平.

离子膜法电解制碱虽然具有以上优点, 但也存在如下缺点:

1) 离子膜法制碱对盐水质量要求远远高于隔膜法和水银法, 因此要增加盐水的二次精制, 增加了设备投资费用.

2) 离子膜本身的费用也非常昂贵, 容易损坏, 目前国内尚不能制造.

全世界目前只有美国的杜邦、日本的旭化成、旭硝子、德山曹达、氯工程公司、英国的 ICI 公司、德国的赫斯特-伍德公司等 15 家公司能生产离子膜, 膜的总用量已超过 40 万平方米. 旭硝子公司和旭化成公司开发了从树脂合成到制膜的全氟羧酸型离子膜工艺技术. 在引进关键设备和技术的基础上又与杜邦公司通过互相交换专利, 旭硝子公司开发了 Flemion700、800 系列离子膜, 旭化成公司开发了 Aciplex-F 系列新型离子膜. 杜邦公司制成 900 系列全氟磺酸/羧酸的高性能增强复合膜, 该膜兼有高电流效率、低电压、碱浓度高和耐久性的优点.

膜的使用寿命跟盐水质量和使用条件有关, 从杜邦膜在世界使用情况来看, NX-90209 膜在日本平均寿命为 4.5 年, 其中部分工厂的膜寿命超过 5 年, 在台湾和欧洲等平均寿命为 3.5 年, 有的装置甚至使用了 7~8 年(德国伍德公司电槽)后, 其阴极电流效率仍高于 95%. NX-966 膜比 NX-90209 膜的机械强度提高 50%, 即使使用在旭化成复极强制循环电槽上, 膜寿命也可以达到 4~5 年.

5 发展方向

1) 氯碱工业本身就是一种高耗能工业, 电解法生产烧碱的总能耗占我国能源消耗总量的 0.5%, 电力成本占烧碱总成本的 60% 左右, 高于发达国家 30%~40% 的水平. 为了进一步降低能耗, 国内外许多公司开展了新技术新工艺的研究.

在氯碱工业中由于资源的原因, 电解法占绝对的主导地位, 而化学法只占很少部分. 电解法的电分解总效率由于受到卡诺循环的限制, 大约只能达到 40% 左右, 而热分解的总效率比电解法要高得多. 以热化学分解氯化钾 $\text{KCl} + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 = \text{KOH} + 1/2\text{Cl}_2$ 反应为例, 其在 898K 的理论分解效率达 60%, 在 1298 K 时其理论效率达 80%. 从 80 年代中期开始, 相继有氧化铁系、氯化物系、硼酸盐系、氧化钛系四种热化学分解循环制氯碱的新方法出现. 它们都具有反应产率大, 速度快, 对原料盐要求不高, 循环介质易得, 无污染, 节能效果好等优点.

作者研究了硼酸盐系的 KCl 闭路循环^[5], 循环由五个反应组成一个闭路系统, 利用自身热效应和外界供热, 用 KCl、

H_2O 、 O_2 制成了 KOH、 Cl_2 , 根据 FUNK 公式计算出了制得一定数量氯碱时, 当热交换系数 $R_i = 0.6$ 时, 其能耗是电解理论值的 77%, 电解实际值的 44%~57%, 如果在热化学循环中能合理地利用热能, 则热化学法是一项有价值的非电解法制氯碱的新方法.

2) 我国氯碱工业的直流电耗^[6]比国外先进水平高 200~300 kW·h/t NaOH. 在隔膜法制碱中, 国外采用了如扩张式小距离、固定式小距离、阴极活化及改良型的非石棉类隔膜等降低电解电压降的措施等较为先进的电解槽制作技术, 使得槽电压有比较大的幅度下降, 从而降低了能耗. 所以应该加快 DSA 隔膜技术的改造, 提高 DSA 隔膜电解技术水平. 包括改性隔膜、扩张阳极、KD 系列隔膜法扩张阳极电解槽、天原型小极距金属阳极电解槽等. 国外氯碱企业采用的 MDC-55 型、H-4 型和 LCDH-4 型等大容量现代化电解槽使隔膜法金属阳极电解槽的发展方向.

由于离子交换膜我国不能自己生产, 所以大力发展我国自己生产的离子交换膜是首要任务, 离子交换膜法由于节能效果好, 烧碱质量高, 新建装置大多将采用离子膜法, 老装置以离子膜法进行技术改造的工作将继续得到重视. 但如果要使全部转换则需要巨大投资, 结合投入和产出的经济效益等综合因素. 所以在今后相当长时期内, 除新建厂采用离子膜法外, 现有的电解法装置主要从技术改进以降低能耗和减少污染等方面着手. 在离子膜主要方面有如下课题值得进一步研究.

① 研制低电耗膜. 降低能耗仍然为氯碱工业的研究主要方向.

② 改善离子膜对各种杂质的敏感性. 目前膜对盐水和电解操作条件要求比较高, 盐水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的浓度小于 2×10^{-8} 以下.

③ 研制开发能生产 45% 以上高 NaOH 浓度的离子膜, 以进一步降低碱浓缩时的能耗.

④ 研制高电流密度用膜, 降低能耗

⑤ 研制出长寿命的离子膜, 以进一步降低单位氯碱产量的膜消耗.

3) 采取合理的结构布局. 我国氯碱行业的突出问题主要表现在大集团少, 中小装置多, 低附加值的无机氯产品多, 高附加值的有机氯产品少, 氯碱供求不平衡, 市场对氯碱的需求并不是按照氯碱生产时的比例(烧碱:氯=1:0.88), 有明显竞争优势高新技术和核心技术少, 离子膜法比例低等方面. 导致这种局面的主要原因是, 我国氯碱工业未能真正做到统筹规划, 与发达国家相比, 我国氯碱企业集中度还相当低, 例如, 是世界上最大的烧碱生产国美国的烧碱生产能力在 1400 万 t/a 左右, 而总共只有 26 家氯碱企业, DOW chemical 等 5 家企业生产能力占总生产能力的 75% 以上. 日本只有 26 家企业而其生产能力与中国相近.

4) 大力发展氯碱工业的下游产品的用途. 据报导, 每万吨烧碱产品可增加下游工业产值 30 亿元左右. 围绕“氯碱平衡”这个核心, 以氯气、氢气、盐酸(或氯化氢气体)等大宗原

料为基础,大力发展下游产品,特别是氯化高聚物,耗氯量大,产品附加价值高,市场缺口量大,其次应该加强氢气的深加工,作为一种宝贵资源,氯碱企业利用其副产氢气开发加氢产品,在成本上占有得天独厚的优势,另外氢气作为优良的洁净能源,可以作为碱浓缩时的能源.

5) 随着我国加入 WTO,我国的氯碱工业必须融入世界大市场,发展网络经济是一个势在必行的趋势.

参考文献:

[1] 吴正德. 氯碱工业走向 21 世纪[J]. 化学世界. 1997, (5): 273~275.

[2] 蔡 杰. 氯碱工业现状及存在问题[J]. 中国化工信息. 2001, (11): 6.
[3] 刘自珍. 改革开放带给我国氯碱工业的六大变化[J]. 氯碱工业. 1999, (12): 1~4.
[4] 赵国瑞. 离子膜电解槽国产化综合评述[J]. 氯碱工业. 2002, (1): 16~18.
[5] 何忠义, 刘 红, 夏 坚, 等. 硼酸盐系氯化钾的热化学分解循环[J]. 江西科学. 2000, 18(3): 144~148.
[6] 刘自珍. 确定金属阳极隔膜法在我国跨世纪氯碱工业发展的基础地位[J]. 氯碱工业. 1998, (8): 1~4.

Development States of Chlor-alkali Industry in China

LIU Hong¹, XIONG Li-ping¹, ZHANG Jia-li¹, LIU Mian-ling²

(1. School of Nature Science; 2. Dept. of Journal Editorial, East China Jiaotong Univ., Nanchang 330013 China)

Abstract: In this paper the development states of chlor-alkali industry are introduced, the virtues and the shortcomings of ion-exchange membrane are discussed and the method of thermochemical decomposition cycle is also presented. The several farther study fields of chlor-alkali are brought forward.

Key words: chlor-alkali industry ; ion-exchange membrane ; chemical methods

(上接第 67 页)的指引下,优化领域的兴起和快速发展是必然的,而且在今后会有更大的发展,这是可以预见的.遗传算法因其具有的种种优点,将会越来越得到重视,在机械行业中的应用也会越来越多.

参考文献:

[1] 陈秀宁. 机械优化设计[M]. 杭州:浙江大学出版社. 1991.

[2] 陈国良,等. 遗传算法及其应用[M]. 北京:人民邮电出版社. 1996.
[3] 王国彪. 机械优化设计方法微机程序与应用[M]. 北京:机械工业出版社. 1994.
[4] 王安麟. 机械工程现代最优化设计方法与应用[M]. 上海:上海交通大学出版社. 2000.
[5] 赵振宇. 模糊理论和神经网络的基础与应用[M]. 北京:清华大学出版社. 1996.
[6] 高 健. 机械优化设计基础[M]. 北京:科学出版社. 2000.

Comparison between the Traditional and Genetic Algorithms Mechanical Optimum's Design Methods

ZHOU Ji-hui, CAO Qing-song, SONG Jing-wei, ZHONG Jian-wei

(School of Mechanical Eng., East China Jiaotong Univ., Nanchang 330013 China)

Abstract: The result of applying the traditional and the Genetic Algorithms, mechanic optimum design methods is obtained based on the optimum design of the box-shaped cover board. And then the two results are compared, the characteristics of Genetic Algorithms is embodied. The result shows that the Genetic Algorithms is an effective method of mechanic optimum design.

Key words: box-shaped cover board; optimum design; genetic algorithms