

氯碱生产节能降耗技术探讨

王松波

(昊华宇航化工有限责任公司, 河南 焦作 454002)

摘要:介绍了氯碱生产近年出现的节能降耗新技术以及正在开发的新技术,对节能降耗潜力和新技术发展前景进行了分析。

关键词:氯碱生产;节能降耗;技术

中图分类号:TQ62+.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0004-03

Discussion on energy saving and consumption reducing technology in chlor-alkali production

WANG Song-bo

(Haohua Yuhang Chemical Co., Ltd., Jiaozuo 454002, China)

Abstract: New technologies of energy saving and consumption reduction in chlor-alkali production in recent years are introduced. The potential of energy saving and consumption reduction is analyzed. The prospects of new technologies are proposed as well.

Key words: chlor-alkali production; saving energy and reducing consumption; technology

国内氯碱行业近年发展迅速,目前我国已成为世界规模第一氯碱生产大国,主要品种烧碱和聚氯乙烯产能分别达到 3 736 万 t/a 和 2 341 万 t/a^[1]。在国内氯碱生产装置中,数量最多、总规模最大的是离子膜烧碱和电石法聚氯乙烯树脂生产装置。本文中主要就该方面的节能降耗技术情况进行一些介绍和探讨。

1 近年应用新技术

国内氯碱行业近 10 年来的迅速发展不仅反映在产能的快速增加,在技术升级方面也有了长足的进步,使产品的原料及能源消耗有了大幅度的下降。例如,烧碱交流电耗从 2 600 kWh/t 降至目前的 2 200 kWh/t,聚氯乙烯电石单耗从 1.50 t/t 降至目前的 1.35 t/t^[2]。消耗的大幅度下降离不开技术进步的贡献,近年在氯碱行业已推广应用的主要有下列新工艺和装备。

(1)烧碱生产方面:陶瓷膜过滤精制盐水,盐水膜法脱硝,膜极距电解槽,副产蒸汽氯化氢合成炉,大型氯气透平机,高压氯气液化,三效蒸发烧碱浓缩装置。

(2)聚氯乙烯树脂生产方面:干法乙炔,硫酸净化乙炔^[3],副产盐酸解析氯化氢,电石渣聚乙炔回收,氯乙烯大型转化器,氯乙烯精馏尾气回收,100 m³ 以上大型 PVC 聚合釜,20 万 t/a 以上大型 PVC 干燥沸腾床。

(3)公用工程方面:离心式制冷机组,离心式空

气压缩机,余热溴化锂制冷,反渗透制水,电机变频节能技术。

(4)环保治理方面:聚合母液水深度处理回用,新型干法电石渣制水泥^[4]。

2 正在开发新技术

2.1 烧碱生产方面

(1)螯合树脂塔长周期运行技术。原理是在螯合树脂塔之前使用无机盐进一步净化盐水中大部分钙、镁离子,节约螯合树脂的大部分交换容量,螯合树脂再生周期延长可达 1 个月。

(2)盐水除碘技术。因为原料盐的质量不同,部分企业烧碱装置盐水中富积碘的质量浓度可达 500 μg/L 以上,使烧碱电耗升高。已有几家单位在研究脱除方法,现有技术的单程脱除率可达到 50%^[5]。

(3)氧阴极电解槽(oxygen depolarized cathode, ODC)。国内已有 5 万 t/a 装置在试运行,烧碱直流电耗低于 1 500 kWh/t^[6]。

(4)氯化氢氧化制氯气^[7]。国内已有采用 Deacon 技术的千吨级装置在试运行^[8]。

(5)气流干燥法固体烧碱技术。万吨规模的工业化试验装置实际测算能源消耗仅是大锅熬制工艺的一半,质量优于传统大锅熬制方法。

2.2 聚氯乙烯树脂生产方面

(1)等离子体裂解煤制乙炔。该技术可实现煤粉一步转化为乙炔,具有流程短、清静、高效等优点,

目前已建成年产4 000 t乙炔的试验装置。

(2)氯乙烯合成无汞触媒。国内多家单位在研究^[9-10],无汞触媒连续试验运行周期已达到3 000 h。

(3)二氯乙烷-乙炔法合成氯乙烯。以乙炔和二氯乙烷为原料,在活性炭负载钡盐催化剂作用下合成氯乙烯,该技术开辟了聚氯乙烯树脂生产的节能环保新路线,综合成本降低1 000元/t,且消除了汞污染,目前已建成年产5 000 t氯乙烯中试装置^[11]。

(4)MTO(methanol to olefins)生产氯乙烯^[12]。国内正在建设第一套年产30万t甲醇制烯烃-氧氯化法聚氯乙烯装置,采用的是美国环球油品有限公司(UOP)、惠生工程公司的MTO技术和美国西方化学的氧氯化法技术^[13]。

2.3 环保治理方面

(1)乙炔净化废水回用技术。国内多家企业实现了部分回用,已有全部回用的装置在试运行^[14-15]。

(2)电石渣制碳酸钙。近几年国内研究非常活跃,但目前都是小规模实验研究,个别企业已有建设万吨级试验装置的安排。技术路线主要有2个方向:电石渣溶解-碳化工艺和电石渣煅烧-碳化工艺。前者工艺优点是产品纯度、白度高,纯度可达99%以上,白度可达98%以上,明显高于传统工艺产品纯度98%、白度93%的指标,而且产品可做到不返碱,缺点是流程长、工艺过程的水平衡较难解决、加工费用较高。后者工艺优点是流程短、加工费用较低,缺点是产品质量仅和传统工艺的碳酸钙产品相当。

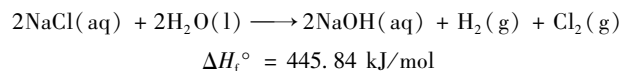
(3)MVR(mechanical vapor recompression)废水回收。与传统蒸发技术相比,每吨水分的蒸发能耗显著降低,目前最新的MVR技术可使含盐废水每吨水的蒸发电耗由80 kWh降至40 kWh。

3 节能降耗潜力分析

国内氯碱行业近年来技术进步取得的节能降耗成就是巨大的,然而技术进步是无止境的,氯碱行业的节能降耗仍然有巨大的潜力可以挖掘。除了前面介绍的正在开发新技术以外,这里探讨一些其他节能降耗技术途径。

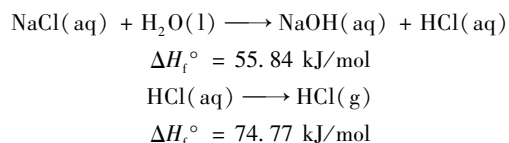
3.1 烧碱生产方面

(1)盐水电解热量回收。电解盐水制烧碱是电能转化为化学能的过程,目前膜极距电解槽制烧碱的直流电耗可降至2 100 kWh/t,电流效率可达95%以上,但是电能转变为化学能的转化率并不算高。盐水转化烧碱、氢气和氯气的焓变:



以此计算每吨烧碱理论能耗是 5.57×10^6 kJ。而2 100 kWh电能为 7.56×10^6 kJ,电解的能量利用率仅73.7%,即每生产1 t烧碱会有 1.99×10^6 kJ能量以热能形式随电解产物带走或辐射散失掉了。如果能把这部分热能加以利用,每吨烧碱生产过程节能量相当于0.7 t蒸汽消耗。

(2)盐水制酸碱。对于只需要提供烧碱、盐酸或氯化氢的生产装置,开发出由盐水直接制烧碱、盐酸或氯化氢的技术将是能耗非常低的工艺。有关转化过程的焓变:



由上述数据可以估算,盐水转化为烧碱和盐酸理论能耗仅相当于现有盐水析氢电解技术理论能耗的25%,即使是氯化氢转变为气体其理论能耗也仅

(上接第3页)

[11] Frant Z J H, Joch EN V J R. White paper-shale gas[R]. [S. l.]: Schlumberger, 2005.

[12] Martineau D F. History of the Newark east field and the Barnett shale as a gas reservoir[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 399-403.

[13] Randy Lafollette, Gary Schein. Understanding the Barnett shale[J]. Oil and Gas Investor, 2007, Jan: 12-15.

[14] 崔思华, 班凡生, 袁光杰. 页岩气钻完井技术现状及难点分析[J]. 天然气工业, 2011, 31(4): 72-75.

[15] John White, Rofer Read. The shale shaker[J]. Oil and Gas Investor, 2007, Jan: 2-9.

[16] 唐颖, 唐玄, 王广源, 等. 页岩气开发水力压裂技术综述[J]. 地质通报, 2011, 30(2/3): 393-399.

[17] 钱伯章, 李武广. 页岩气井水力压裂技术及环境问题探讨[J]. 天然气与石油, 2013, 31(1): 48-53.

[18] 夏玉强. Marcellus页岩气开采的水资源挑战与环境影响[J]. 科技导报, 2010, 28(18): 103-110.

[19] Andrew Burnham, Jeongwoo Han, Corrie E Clark, et al. Life-cycle greenhouse gas emissions of shale gas, natural gas, coal, and petroleum[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2): 619-627.

[20] Temple University Summit. Marcellus shale natural gas stewardship: Understanding the environmental impact[D]. Philadelphia: Department of Civil and Environmental Engineering, Temple University, 2010.

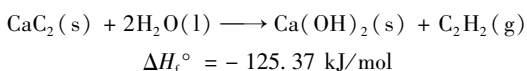
[21] Matt Ridley. The shale gas shock. The global warming policy foundation[M]. US, 2011. ■

相当于 59%。

(3) 电解负荷错峰调整技术。国外先进企业在 20 世纪 90 年代就已经掌握了该技术,但目前国内企业尚未普遍掌握,频繁调整电解槽负荷极易造成离子膜性能下降。峰谷电价政策已在国内生产企业普遍执行,在烧碱生产装置应用该技术将会大幅度减少电费。

3.2 聚氯乙烯树脂生产方面

(1) 乙炔发生热能回收。电石制乙炔过程有大量的热能放出:



即每生产 1 t 聚氯乙烯树脂消耗的电石在制造乙炔时就要释放相当于 0.8 t 蒸汽的热能(按聚氯乙烯折标电石消耗为 1.35 t/t 计)。现有的生产工艺对这部分能量几乎完全没有利用,反而为了降低该部分热量对后续工序的影响使用了多种冷却手段,又增加了加工过程的能量消耗。该部分能量的开发利用也有明显效益。

(2) 副产氯化氢气体的净化回用。副产氯化氢较为经济的利用办法是在气体状态直接净化回用,该办法回收氯化氢的成本仅相当于常规的以浓盐酸形式“吸收-解析”工艺的 10% ~ 30%,国内开展研究也比较早^[16],但至今投入规模化应用的企业不多。随着氯化氢气体直接净化技术的进步和对氯乙烯合成过程杂质影响情况认识的加深,预计“副产氯化氢气态直接处理回用制氯乙烯”将如同 21 世纪初的“电石渣浆循环回用”技术一样会在不久的将来迅速推广。

3.3 公用工程方面

低品位余热高效利用。利用氯碱生产过程中副产大量的低品位余热,通过溴化锂制冷、MVR、MD(membrane distillation)等技术,可以节约冷冻、蒸发工艺过程对蒸汽、电能的消耗。

3.4 环保治理方面

(1) 盐酸高效合成有机氯化物。很多氯碱生产装置副产大量的盐酸,却又难以处置。为此,研究出了解析制氯化氢、电解制氯气等技术,将其转化为利用价值较高的产品。但是这些转化过程的能源消耗及总加工成本仍然偏高,如果能在氯产品生产过程中对盐酸加以利用将是较为经济的途径。已有一些采用盐酸为氯源的氯产品生产工艺,但是技术尚不适于大规模通过取代反应生产的氯产品^[17]。开发高效催化剂,以空气为氧化剂,用盐酸来制造大吨位

有机氯产品技术;或者开发利用氯气为氯源,将氯全部转移到有机氯产品中,副产物为水的技术,都可以大幅度降低氯产品成本消耗。

(2) MVR 含盐废水回收。一方面氯碱装置本身可利用的余热资源丰富,可降低废水预热能耗;另一方面随着反渗透水处理技术的逐步提升,不仅可以处理高含盐量的水质,而且水回收率可以高达 98%。如果 MVR 与高回收率的反渗透装置联合使用,将是氯碱装置以较低成本实现零排放的有效措施^[18]。含盐约 2 000 mg/L 的废水零排放处理成本有望控制在 3 ~ 5 元/t 水平。

3.5 生产装置合理配置降低消耗

对于既有消耗氯气又副产氯化氢的产品,同时又有消耗氯化氢产品的工厂,配置氧阴极电解槽,可以显著降低消耗。例如,5 万 t/a 氯乙酸、2 万 t/a 甘油法环氧氯丙烷装置,采用氧阴极电解槽 5 万 t/a 烧碱规模即可匹配。与采用同规模析氢离子膜电解槽相比,每年可节约电解用电 3 000 万 kWh,加上环氧氯丙烷使用副产氯化氢的节约,年总成本费用降低可达 2 000 万 ~ 3 000 万元。

4 新技术前景展望

4.1 近年可观的前景

考虑目前技术进展情况以及节能降耗迫切需求的拉动,预计副产氯化氢直接净化回用、盐酸代替氯气直接合成有机氯化物、电石渣制碳酸钙等技术将会在近年得到完善和推广应用。消耗氯化氢的氯产品将使用大量直接净化回用的副产氯化氢来降低成本消耗,氯化氢的来源可以是有机氯化物生产过程副产、曼海母法生产硫酸钾副产或者低成本氯化铵的分解产生^[19]。部分大吨位有机氯化物的生产将利用副产盐酸代替氯气直接制造,使氯化物生产和副产盐酸处置成本都得到明显降低。随着碳酸钙传统生产矿产开采成本的升高,电石渣生产碳酸钙的优势将更加显著,该法不仅能较好解决电石渣的处置,与生产水泥相比有更高的附加值,而且还可以争取 CDM(clean development mechanism) 交易补贴,电石渣生产碳酸钙的产业化将为电石法聚氯乙烯的生产提供显著的降本增效空间。

4.2 远景展望

氯碱产业将随着技术进步得到不断提升,氯碱生产逐步降低对能源、资源的依赖程度,地域成本差距将逐步缩小,氯碱装置的竞争力将逐步体现在装置的综合技术水平方面。

程的各步骤,而使方法专利在一定程度上保护力度不如产品专利强。

方法专利的保护力度因其权利要求包含的技术特征的不同而有所变化,当其中包含的技术特征数据,特别是区别技术特征在查处侵权可能性时容易鉴别的,专利保护力度即增强。

在石化领域,主要的工艺方法为原料的加工和处理方法,工艺操作以连续化、大规模生产为主,间有小规模、间歇化的生产工艺。工艺方法以各加工和处理步骤所用原料、产物、设备、控制条件和方法,以及物料的加工流程为特征。大规模的连续化的生产或加工过程与间歇操作的产品的制备方法在专利保护的力度上有所差异。连续化操作的每个步骤均在独立的单元操作设备中进行,可通过所用单元操作的设备连接关系容易地鉴别加工物料所用的各步骤方法,并且各步骤的控制条件也相对固定而更容易检测,故操作连续化的工艺方法获得专利后,其保护力度较强,并不亚于产品专利的保护力度,是各企业和研究单位非常重视的专利技术保护领域。

相比于可连续化生产的工艺,间歇化、小规模的生产工艺,如催化剂或吸附剂及其他材料(如分子筛)的制备及处理方法,则由于操作的间歇性及控制条件的不稳定性,用其制备或处理方法进行专利保护的力度较弱,更适于用产品组成或其结合其他物性参数申请产品专利保护。

另外,在连续操作的工艺过程中,有些特征数据

也是不易监测的,如间歇性地加入某种物料对装置进行开工前的钝化处理,以及对连续操作的反应装置进行预处理的开工方法。此种连续过程中存在的间歇操作方法,其专利保护力度也会减弱。

2 工艺方法专利适用的区别技术特征数据

在工艺方法专利中,区别技术特征是构成要求专利保护的技术方案的最重要的特征,是发明对已有技术的贡献。因此,在申请工艺方法专利保护时,使用哪些区别特征数据才有利于增强专利的保护力度是值得探讨的。

对工艺方法,贯穿始终的是不同时间点发生的各个操作步骤及各步骤使用的物料或设备。用于表征方法各操作步骤的特征数据种类繁多,如工艺条件、所用催化剂、原料投料比、加料顺序、床层排列、管线分布等都是方法专利的特征数据。这些数据可归纳为设备、原料和产物组成,促成过程发生的介质,如催化剂、吸附剂、萃取溶剂、操作和步骤发生顺序,以及工艺控制条件等。这些特征在申请专利时的作用不同,有些在技术上较为重要的工艺参数和步骤,如反应温度、压力、进料空速、原料的加料顺序、混合方法等往往需要与其他具有产品特征的数据结合才能加强专利的保护力度,即当方法专利的步骤中体现出容易鉴别的产品特征数据时,其保护力度增强。

在实际操作中,由于其他因素均已固定,关注的

(上接第 6 页)

参考文献

- [1] 钱永纯. 芳烃氯化产业链构建及重要衍生产品[J]. 氯碱工业, 2013, 49(11): 27.
- [2] 氯碱行业主要产品能效领跑者企业及指标[J]. 氯碱工业, 2013, 49(6): 46.
- [3] 安永太, 田鑫, 李广伍, 等. 乙炔生产技术的发展现状[J]. 聚氯乙烯, 2013, 41(8): 1-4.
- [4] 么恩琳, 王晓强. 氯碱行业电石渣综合利用的发展及前景展望[J]. 中国氯碱, 2013, (2): 41.
- [5] 刘建军. 浅谈原卤水中微量碘离子的去除方法[J]. 盐业与化工, 2012, 41(4): 46-49.
- [6] 氧阴极低槽电压离子膜法电解制碱技术通过验收[J]. 中国氯碱, 2013, (7): 12.
- [7] 张钧钧. 氯化氢催化氧化制氯气技术进展[J]. 中国氯碱, 2013, (5): 6-10.
- [8] 上海氯碱氯化氢制氯气中试项目投运[J]. 氯碱工业, 2013, 49(9): 46.
- [9] 李国栋, 周军. 构建区域汞资源循环利用示范的设想[J]. 中国

氯碱, 2013, (3): 40.

- [10] 郑炜玲, 李国栋, 周军. 乙炔氯化液相非汞催化剂的研究进展[J]. 中国氯碱, 2013, (8): 15-17.
- [11] 德州实华电石法 PVC 无汞化催化重整中试成功[J]. 聚氯乙烯, 2013, 41(12): 47.
- [12] 邓科, 张定明. 中国氯碱产业发展现状及未来竞争特点分析[J]. 氯碱工业, 2013, 49(11): 6.
- [13] 恒通化工 30 万 t/a PVC 原料路线改造项目奠基[J]. 聚氯乙烯, 2013, 41(5): 47.
- [14] 韩建军. 电石法乙炔生产中“三废”处理技术简介及发展[J]. 中国氯碱, 2013, (6): 33-37.
- [15] 唐红建, 秦明月. 乙炔清淨次氯酸钠废水的回用[J]. 聚氯乙烯, 2013, 41(9): 41-43.
- [16] 刘启照, 张国杰, 张文勤. 副产氯化氢气体的精制及利用[J]. 氯碱工业, 2000, (4): 1-7.
- [17] 申利群, 尹笃林, 吴志鸿, 等. 过氧化氢氧化法合成四氯苯醌的研究[J]. 精细化工中间体, 2005, 35(3): 17-18.
- [18] 崔成华, 韩显斌, 张安辉, 等. 超高回收率废水处理工艺及其浓水高温反渗透处理设备: CN, 102249434A [P]. 2011-11-23.
- [19] 新氯化铵分解法“联姻”纯碱氯碱[J]. 氯碱工业, 2013, 49(9): 47. ■