

隔膜法与离子膜法生产烧碱工艺对比分析

乔玉元

(中国石化齐鲁分公司氯碱厂, 山东淄博, 255410)

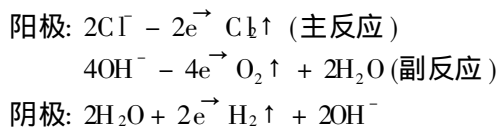
摘要 从生产工艺路线、单位成本、产品质量、清洁生产、能耗、运行安全性等方面对离子膜法和隔膜法生产烧碱工艺进行了对比分析, 说明离子膜法代替隔膜法的必然趋势。

关键词 烧碱 离子膜法 隔膜 能耗

中图分类号: TQ114.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)02-0108-03

1 概述

中国石化齐鲁分公司氯碱厂(简称齐鲁氯碱厂)现有3套烧碱生产装置, 分别为200 kt/a隔膜烧碱装置、50 kt/a离子膜烧碱装置和200 kt/a离子膜烧碱装置, 两套离子膜法电解槽结构与电解工艺基本相同。200 kt/a隔膜烧碱装置1988年投产, 关键设备MDC-55单极式隔膜电解槽是从日本氯工程公司引进的改性隔膜扩张阳极电解槽。50 kt/a离子膜烧碱装置1999年投产, 关键设备DD350型复极式离子膜电解槽引进于意大利DeNora公司。200 kt/a离子膜装置关键设备离子膜电解槽引进日本旭化成公司的工艺技术, 采用自然循环高电流密度(ML-32NCH)复极槽。两种电解槽的电极反应相同, 反应方程式如下:



离子膜法与隔膜法两种工艺基于相同的生产原理但各有特点。本文从工艺路线、产品质量、能耗、成本等方面对两种工艺技术进行比较和分析, 以便在实际操作中有所借鉴。

2 隔膜法与离子膜法工艺路线比较

隔膜法与离子膜法工艺流程如图1、图2所示。

隔膜法与离子膜法主要工艺路线基本相同, 均包含盐水精制、盐水电解、电解液蒸发、氯气处理、氢气处理及废气吸收工序, 主要区别有如下几点:

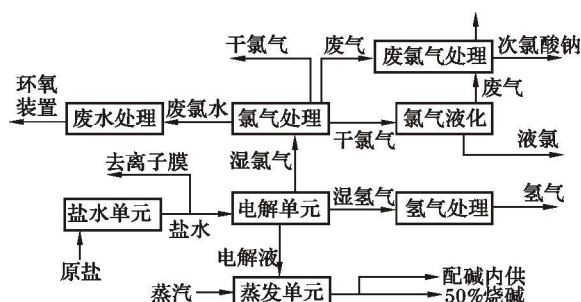


图1 隔膜烧碱装置工艺流程示意

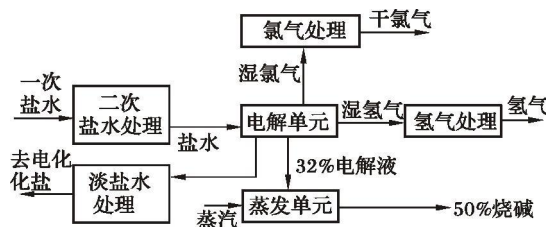


图2 离子膜烧碱装置工艺流程示意

(1) 盐水工序: 离子膜电解槽对盐水质量要求较高, 所需盐水需在隔膜法上槽盐水基础上进行二次精制, 精制设备为碳素烧碱管过滤器和螯合树脂塔, 使固体悬浮物和 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 阳离子含量分别达到 1mg/L 、 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下, 相应增加了设备投资和运行费用。

收稿日期: 2010-03-10 修回日期: 2010-03-17。

作者简介: 乔玉元(1970-), 男, 山东省沂水县人, 函授大专毕业。现在中国石化齐鲁分公司氯碱厂技术部从事工艺技术管理工作。电话: 0533-7523477。

(2)电解工序: 隔膜电解槽加入的只有一种物料,即精盐水从电解槽盖进入阳极室,经改性隔膜流入阴极室,经电解后在阴极室得到电解液和氢气,在阳极室得到氯气。而离子膜电解槽则是由阳极侧加入精制盐水,阴极侧加入高纯水,经电解后在阳极侧得到淡盐水和氯气,在阴极侧得到电解液和氢气。由于离子膜的高选择透过性,使其可以得到高纯度的电解液,其中氢氧化钠与氯化钠的含量(w ,下同)分别为 32%、0.004%,该电解液可直接作为产品出售,而隔膜电解液中氢氧化钠与氯化钠的含量分别为 10.8%、16.4%,需进一步浓缩除盐。

(3)氯气、氢气处理工序: 隔膜法与离子膜法氯气、氢气处理工序流程相似,氯气处理工序均包括氯气洗涤、冷却除雾、干燥、压缩;氢气处理均包括氢气洗涤、压缩、脱氧、干燥。只是离子膜法氯气、氢气处理设计紧凑,只用 3 个塔即可达到隔膜法 6 个塔所达到的效果。

(4)电解液蒸发工序: 隔膜电解液氢氧化钠含量低而氯化钠含量高达 16.4%,因此隔膜蒸发采用流程复杂的四效逆流蒸发技术,且带有离心分盐设备及碱液析盐冷却器及过滤器,能耗高,操作难度大;隔膜装置一效蒸发器采用强制循环式,其内部碱液温度高达 162.5℃,氢氧化钠含量为 43.5%,并且由于蒸发过程中产生约 10%的固体结晶盐,对加热室腐蚀、磨损严重(材质为纯镍),加热室平均寿命只有 3 a 左右,由于其造价昂贵,大大增加了隔膜烧碱成本。而离子膜蒸发不需要分盐及过滤设备,只用三效或二效蒸发即可。

3 隔膜法与离子膜法成品碱单位成本对比

2009 年齐鲁氯碱厂隔膜法与离子膜法成品碱吨产品单位成本见表 1。

从表 1 看出,在两者成本构成中,原材料所占比例分别为 22.5% 和 30.4%,直接燃料、动力所占比例分别为 77.5% 和 68.2%。原材料和动力成本是构成成品碱生产成本的主要因素。在隔膜法中,脱除硫酸根使用的氯化钙价格较低,仅占总成本的 0.8%,而离子膜法脱除硫酸根使用价格较高的氯化钡,占总成本的 5.5%。隔膜法直接动力(主要是电和蒸汽)所占比重较离子膜法高出 9.3 个百分点,因此,随着电与蒸汽价格的上升,隔膜法成本会有较大增加。

表 1 隔膜法与离子膜法成品碱单位成本对比

项目	隔膜法		离子膜法	
	单位成本 / 元	所占比重, %	单位成本 / 元	所占比重, %
原材料	327	22.5	378	30.4
直接材料	221	15.2	283	22.7
氯化钙	11	0.8		
碳酸钠	16	1.1	16	1.3
原盐	194	13.3	199	16.0
氯化钡			68	5.5
辅助材料	106	7.3	95	7.6
直接动力	1 129	77.5	849	68.2
固定费用	172	11.8	191	15.4
装置成本	1 628		1 418	
副产品扣除成本	172	- 11.8	173	- 13.9
生产成本	1 456		1 245	

2009 年,受产能过剩影响,烧碱价格一路下滑,50% 烧碱从年初的 1 100 元 / t 降至目前的 600 元 / t 左右,许多厂家因亏损纷纷停产或限产。目前,离子膜法烧碱在盈利的边缘,而隔膜法烧碱只有当烧碱价格升至 730 元 / t 时,才会盈利。

4 隔膜法与离子膜法烧碱产品质量对比

表 2 是 2009 年 12 月氯碱厂隔膜碱与离子膜碱产品分析指标。

项目	表 2 产品分析指标		%
	隔膜碱 (w)	离子膜碱 (w)	
NaOH	48.43	48.68	
NaCl	1.5	0.007	
Na ₂ CO ₃	0.1	0.2	
Fe ₂ O ₃	≤ 0.003	≤ 0.004	

从表 2 看出,离子膜碱中氯化钠含量大大低于隔膜碱,因此,离子膜碱适用于对杂质要求高的行业。

5 隔膜法与离子膜法三废处理情况

废水: 齐鲁氯碱厂隔膜法与离子膜法烧碱装置废水全部进行了回收利用,实现了废水零排放。

废气: 废氯气处理方式相同,均为用碱液吸收并得到副产品次氯酸钠。

废渣: 隔膜法与离子膜法盐泥混合到一起,经压滤机压滤后外运。隔膜法电解槽除槽频繁,平均每周要除槽 2 台,除下的电解槽要将阴极室的石棉绒用高压水枪冲洗干净,平均每天产生 0.86 t 的石棉绒渣需定期处理。

6 隔膜法与离子膜法吨产品能耗比较

隔膜、离子膜烧碱装置能耗占氯碱厂的比重较大,约为 64%。近几年来,围绕降低隔膜电耗做了大量工作,通过优化隔膜配方、提高吸附质量、对旧阳极片重涂及更新等措施,使隔膜电解槽直流电耗有大幅度降低。离子膜电解槽由于离子膜的特殊结构,使其具有更高的选择性,能够得到高纯度的电解液,不但降低了直流电耗,而且使电解液蒸发工序的蒸汽消耗大幅降低。表 3 给出 2007—2009 年隔膜与离子膜装置直流电单耗与综合能耗对比数据。

表 3 2007—2009 年吨产品直流电耗与综合能耗对比

时间	隔膜装置		离子膜装置	
	直流电耗 / kW · h	综合能耗 (标油) /kg	直流电耗 / kW · h	综合能耗 (标油) /kg
2007	2 566	917	2 295	726
2008	2 544	907	2 271	718
2009	2 427	878	2 266	723
平均	2 512	901	2 277	722

从表 3 看出,离子膜装置无论是电解槽直流电耗还是吨产品综合能耗,均明显低于隔膜装置。

7 运行安全性

隔膜法为较传统的工艺,运行安全性有着根本保障。离子膜法由于所用离子膜对上槽盐水质量要求较高,一旦出现失误,会对离子膜造成严重损害。为确保上槽盐水质量,离子膜装置增设盐水二次精制系统,使用碳素烧结管过滤器除去一

次盐水的悬浮物,利用螯合树脂塔除去盐水中的金属阳离子。从数年的离子膜运行情况看,上槽盐水质量稳定,没有出现因上槽盐水质量问题造成离子膜损坏事故,其中 2007—2009 年离子膜装置没有因工艺原因而产生非计划停车事故,因此,离子膜装置运行安全性也是很可靠的。

8 结论

(1)离子膜法烧碱生产装置为达到较高的盐水质量,增设了盐水二次精制系统,因此盐水处理工序流程比较长;2 种方法电解工序流程相似;离子膜法烧碱生产装置的氢气处理、氯气处理、电解液蒸发工序均较隔膜法装置紧凑、简练;此外,隔膜法装置为保障电解槽隔膜的检修,还带有隔膜吸附工序。

(2)离子膜法较隔膜法具有明显的成本优势,其吨产品生产成本较隔膜法低 15% 左右。

(3)离子膜成品碱中氯化钠含量大大低于隔膜碱,因此,离子膜碱适合于对杂质要求高的行业,具有一定的质量优势。

(4)隔膜法烧碱装置每天要产生一定量的石棉绒渣,存在一定环保问题。

(5)离子膜法能耗较低,此隔膜法吨产品综合能耗低 20% 左右,具有明显的节能优势。

离子膜法生产烧碱无论在工艺流程、生产成本、产品质量、能耗及清洁生产方面,均优于隔膜装置。随着技术的进步,离子膜法取代隔膜法是必然趋势。

COMPARISON ANALYSIS ON CAUSTIC SODA PRODUCTION PROCESSES OF DIAPHRAGM METHOD AND ION FILM METHOD

Qiao Yuyuan

(Chloro-Alkali Complex of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255411)

Abstract Comparison analysis between diaphragm method and ion film method for caustic soda production was made from the following aspects: production process route, unit cost, product quality, clean production, energy consumption and safety in operation. The comparison results indicate it is an inevitable trend that ion film method process substitutes for diaphragm method process for the development of caustic soda production process.

Key words caustic soda, ion film method, diaphragm, energy consumption