

# PRŮMYSL CHLÓRU A ALKÁLIÍ V ROCE 2011

ROTREKL M.

CHEMAGAZÍN s.r.o., imr@chemagazin.cz

Průmyslem výroby chlóru a alkálií („Chlor-Alkali Industry“) rozumíme neoddělitelnou výrobu chlóru a hydroxidu sodného, v branži stále označovaného jako caustic soda, případně hydroxidu draselného ze solanky. Tyto chemické produkty základní chemie jsou výchozími surovinami pro výrobu jiných sloučenin a látek, které mají všestranné použití. Průmysl chlóru a alkálií má již více jak stoletou tradici a je součástí kultury udržitelného rozvoje. Evropská výroba chlóru a alkálií jsou sdruženi ve federaci výrobců EuroChlor [1] se sídlem v Bruselu. Počátkem března se jejich zástupci sešli v Budapešti na své 8. Mezinárodní technické konferenci a výstavě [2]. Tato pravidelná setkání jsou příležitostí pro výměnu názorů na technické, technologické, zdravotní a bezpečnostní aspekty, které musí toto jedno z nejsledovanějších odvětví neustále zlepšovat. Po několika letech, kdy bylo toto setkání v Praze, mi byla dána možnost se tohoto setkání opět zúčastnit a seznámit se s úkoly, které čekají toto odvětví na počátku druhé dekády tohoto století. Neboť na rozdíl od jiných chemických odvětví, má chemie chlóru a alkálií bezpochyby před sebou další století.

## 1 Produkty a látky vyskytující se při výrobě chlóru a alkálií

Na úvod je třeba si připomenout několik údajů o látkách a produktech vyskytujících se ve výrobě chlóru a alkálií a které jsou součástí rizik, jimiž se toto odvětví vyznačuje.

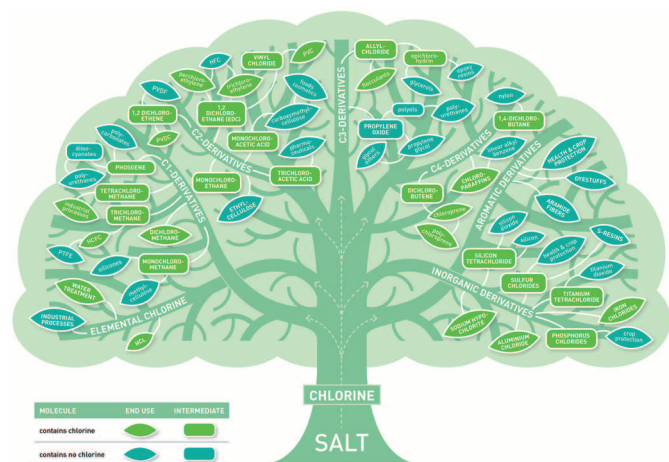
### 1.1 Chlór CAS: 7782-50-5

Nejrozšířenější halogen, chlór  $^{17}\text{Cl}_{35,453}$ , je žlutozelený, jedovatý plyn s výraznou dráždivou vůní, těžší než vzduch (m.h. = 3,2 g/l). LCLo (nejnižší publikovaná inhalační letální toxicita = 500 ppm/5 min [3]). Výpočet a hodnoty nejnižších povolených expozic při jednorázovém i dlouhodobém zatížení byly i tématem diskutovaným na 9. konferenci [4].

Slabá vazební energie molekuly chlóru  $\text{Cl}_2$  (jen  $242,580 \pm 0,004$  kJ/mol) je i příčinou její vysoké chemické reaktivnosti. Chlór, který má za normálních podmínek b.v.  $-34$  °C, lze zkapalnit při tlaku 8 bar. K jeho významným vlastnostem patří bělicí a desinfekční účinek.

Chlór je pro chemii stejně nepostradatelný jako sůl pro život. Na chlóru je závislých až 85 % léčiv a více než polovina chemických produktů. Vzhledem k riziku při jeho transportu je zpracováván především v místě své výroby, především v chemických závodech, kde se vyrábí PVC z monomeru VCM (vinylchlorid monomer). Velmi názorný přehled o využití chlóru je patrný z Obr. 1.

Obr. 1 – Chlórový strom (Zdroj: EuroChlor)

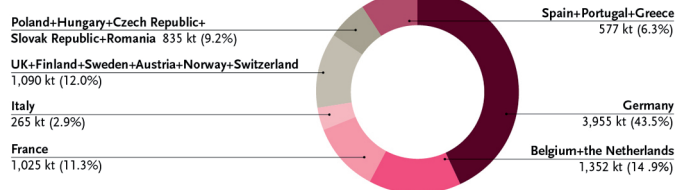


Trh s chlórem v Evropě dosáhl svého vrcholu v roce 2008 a jeho výroba stoupá především v zemích s rozvojovou ekonomikou (jihovýchodní Asie) s přírůstkem 5 % ročně, určeným především pro výrobu PVC [5].

V roce 2009 činila výroba původního (elektrolytického) chlóru v Evropě 9,1 mil. tun, při kapacitě 12 mil. t/r. V ČR vyrábí chlór Spolana, a.s., Neratovice (surovina pro výrobu PVC) a Spolchemie a.s., Ústí nad Labem (surovina pro výrobu Epichlorhydrinu).

Obr. 2 – Zdroje evropské výroby chlóru v roce 2009 (Zdroj: EuroChlor)

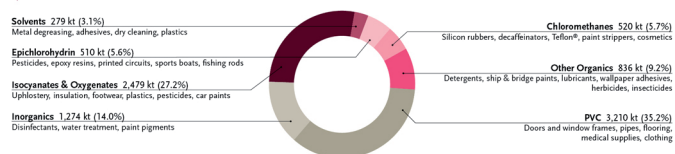
European Chlorine production in 2009  
9,099 kilotonnes



Více jak třetina chlóru je recyklována během chemických procesů, zejména jako kys. chlorovodíková, která je zpětně použita.

Obr. 3 – Skladba využití chlóru v Evropě v roce 2009 (Zdroj: EuroChlor)

European chlorine applications in 2009  
9,108 kilotonnes



## 2.2 Hydroxid sodný (caustic soda) CAS: 1310-73-2

Hydroxid sodný, NaOH, je druhým hlavním produktem při elektrolýze solanky (obvykle 50% vodný roztok NaOH). Při výrobě 1 t chlóru se získá 1,1 t NaOH a ten nachází stejně jako chlór velmi široké uplatnění v chemii, v silikátovém průmyslu, při výrobě pracích, hygienických a úklidových prostředků, v metalurgii hliníku, rafinériích a řadě dalších odvětví. Jeho transport v pevném i kapalném stavu (50% roztok) je na rozdíl od chlóru bezpečný.

## 2.3 Vodík

Třetím produktem elektrolýzy solanky je vždy vodík  $\text{H}_2$ , vznikající rozkladem vody působením sodíkových (příp. draselných) kationtů. Výrobou jedné tuny chlóru se získá 28 kg vodíku. Ten se využívá vždy in situ a slouží k výrobě energie, kys. chlorovodíkové nebo pro hydrogenační reakce (např. ztužování tuků).

## 2.4 Rtuť CAS: 7439-97-6

Rtuť  $^{80}\text{Hg}_{200,59}$  je jedním ze dvou kapalných chemických prvků. Jeho bod tání je  $-38,83$  °C a bod varu  $356,73$  °C a v oblasti běžného použití je jediným kovem v kapalném stavu (m.h. =  $13,534$  g.cm $^{-3}$ ). Během výroby chlóru je třeba páry rtuti z vodíku a její stopy v louhu odstraňovat. V současné době se stále zvyšují možnosti monitorování jejího výskytu v životním prostředí a rok od roku se zvyšují požadavky na její vyřazení z výrobních procesů.

Během zmíněné konference EuroChloru byla elementární rtuť věnována mimořádná pozornost a v minulých dnech byla vydána publikace [6] o dlouhodobé studii o působení rtuti na zdraví, získané z mnoha pohledů, při jednorázovém i dlouhodobém podávání a expozici při kontaktu a vdechování.

Inhalace vysokých koncentrací elementární rtuti po dlouhou dobu vede k neurotoxicitě, poškození ledvin a srdečním potížím. K dispozici je málo údajů i o jejím působení na imunitní systém. Rtuť se vyskytuje v přírodě jako prvek nebo jako následek civilizace spalováním fosilních paliv, spalováním odpadů nebo důsledek těžby zlata. Emise rtuti ze všech 42 technologií v Evropě na bázi rtuti činila 0,93 g Hg/t chlór. V roce 2008 přijal Evropský parlament zákaz exportu rtuti z EU, který vstoupil v platnost 15. března tohoto roku. Rtuť z odstavených amalgamových výroben chlórů musí být bezpečně uložena v hermeticky uzavřených obalech (solné doly, podzemní úložiště odpadu) nebo použita v jiných dosud provozovaných výrobnách chlórů. Po uvažovaném uzavření všech výroben využívajících při výrobě chlórů rtuť (dle dobrovolného závazku členů sdružených v Eurochloru by k tomu mělo dojít nejpozději do konce roku 2020) by se ve výrobnách chlórů neměla vyskytovat žádná volná rtuť a tím by byl odstraněn zdroj emisí z těchto výroben.

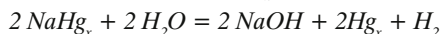
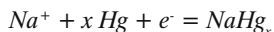
Ročně jsou EuroChloru zasílány reporty obsahující údaje o objemu rtuti v procesech, objemu rtuti ve skladech a průběžné údaje o rtuti v odpadech a údaje o jejich lokalizaci. Tyto údaje slouží k transparentní zacházení se rtutí ve výrobě chlórů. V roce 2009 bylo při jeho výrobě používáno na 7600 tun rtuti, namísto dřívějších 9000 tun. To podtrhuje potřebu konverze, která je však vedle pořízení nové technologie velmi nákladná i z toho důvodu, že podle uskutečněných projektů (Solvay) souvisí s postupnou separací technologických a stavebních demolovalých dílů podle úrovně kontaminace a jejich odlišnou technologií.

### 3 Technologie výroby chlórů

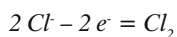
Stoletá historie výroby chlórů je provázána neustálým zlepšováním bezpečnosti a snižováním zátěže životního prostředí. Postupně byly vyvinuty tři technologické způsoby elektrolýzy solanky vycházející z dostupné techniky [7]. Nejstarším je postup založený na rtuťové katodě bez oddělení anodového prostoru, posléze se rtuť začala nahrazovat dvěma elektrodami oddělenými propustnou přepážkou (diafragmou) a v posledním desetiletí se rozvinula moderní, membránová technologie, která vytlačuje obě, především rtuťovou. Elektrolýza ve všech třech případech probíhá v oddělených člancích (cell), kde lze celkem bezpečně zajistit čistotu chlórů i vodíku, bezpečně je od sebe oddělit a dosáhnout zde i proudové hustoty třeba i několik tisíc A/m<sup>2</sup>. Tyto články se spojují do sérií i vedle sebe v počtu desítek i stovek článků do jednoho souboru.

#### 3.1 Elektrolýza na rtuti (mercury cell process)

Při rtuťové elektrolýze stéká po šikmém dně elektrolyzáru rtuť a tvoří katodu. Vznikající sodík se okamžitě rozpouští ve rtuti na amalgám, který se po opuštění elektrolyzáru v separačním reaktoru (rozkladači) na grafitové náplni rozloží vodou na 50% roztok NaOH a vodík, který je odváděn k úpravě a dalšímu využití.



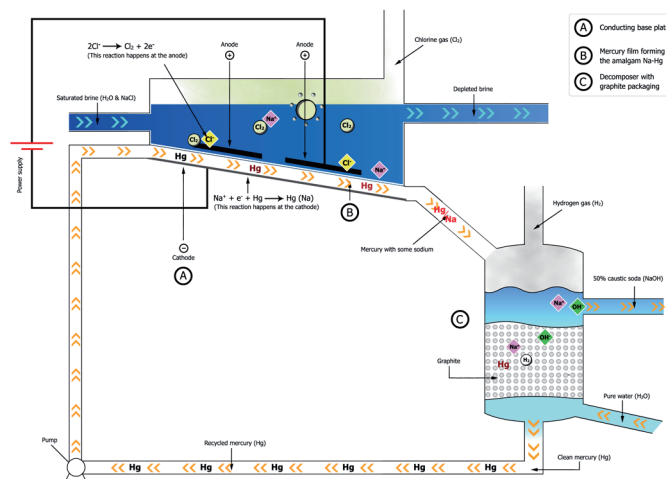
Elektrolýzér je opatřen titanovými anodami, na kterých se vylučuje mimořádně čistý chlór s určitým obsahem kyslíku a odtahuje se do sběrného potrubí. Obsah kyslíku a ostatních inertů lze snížit v případě potřeby parciální kondenzací (zkapalněním) chlórů.



Solanka je odváděna, vakuem nebo profukováním vzduchem je zbavena chlórů, dosycena rozpuštěním pevného NaCl (KCl), po vysrážení nečistot je filtrována a opět vedena do elektrolýzy. Rtuť zbavená sodíku je cirkulována zpět do procesu.

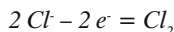
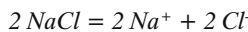
Výhodou této technologie je ideální rozložení proudové hustoty, bezpečné oddělení chlórů a vodíku, vysoká čistota chlórů i vodíku a vysoká koncentrace hydroxidu sodného (příp. draselného). Její hlavní nevýhodou je použití rtuti, což ji dnes z hlediska hygieny a ochrany životního prostředí činí nevhodující. Tato technologie má také nejvyšší nároky na spotřebu energie, což je v současné době mimořádně významným nákladovým faktorem.

Obr. 4 – Rtuťová elektrolýza (Zdroj: EuroChlor [8])

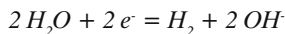


#### 3.2 Diafragmový proces výroby chlórů (diafragma cell process)

Při tomto způsobu výroby je v elektrolytickém článku titanová anoda separována od katody (ocel) mikroporézní permeabilní membránou. Solanka je přiváděna do anodového prostoru a prochází membránou do katodového prostoru. V anodovém prostoru se párují anionty chlórů a vznikající elektrony putují na anodu.

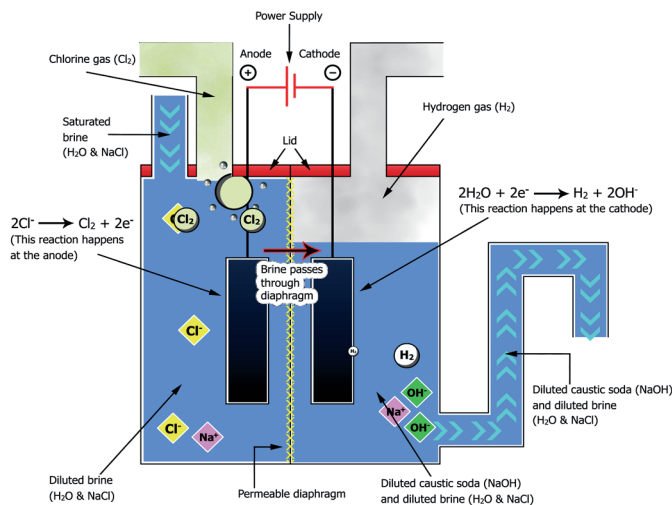


Kationty sodíku jsou spolu s ochuzenou solankou vedeny přes permeabilní diafragmu do katodového prostoru, kde se váží na hydroxidové anionty z rozložené vody a vodík při svém párování přijímá dva elektrony z katody.



Vzniklý hydroxid sodný o koncentraci cca 12 % opouští článek spolu s ochuzenou solankou (15 % NaCl) a následuje proces její dechlorace a separace od louhu odpařením a současným oddělením krystalů NaCl. K tomu se využívá odparek, které spotřebovávají přibližně 3 t páry/t NaOH. Nevýhodou novější diafragmové technologie je, že sice nepoužívá rtuť, ale karcinogenní azbest jako materiál diafragmy. Tato technologie klade sice nižší nároky na energii než rtuťová, ale má vyšší náklady na následné čištění jednotlivých plynných a kapalných produktů. V roce 2009 pracovalo na bázi diafragmy 14 % evropských kapacit výroby chlórů.

Obr. 5 – Diafragmová elektrolýza solanky [9] (Zdroj: Euro Chlor)



#### 3.3 Membránový proces výroby chlórů

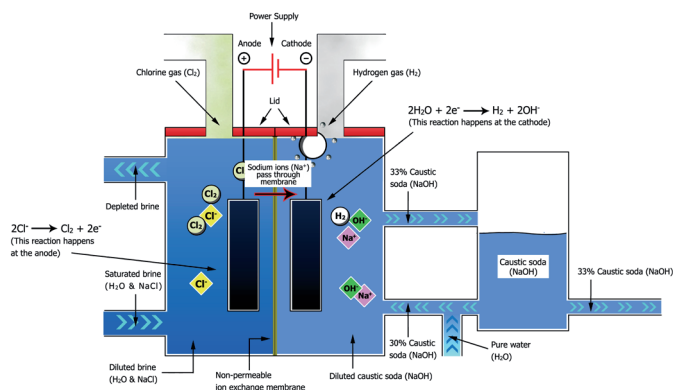
Nejmodernějším a v současnosti nejprijatelnějším způsobem výroby chlórů je membránová technologie. Vznikla koncem šedesátých let

Dokončení na další straně

objevem sulfonovaných polyfluorovaných polymerů a rozvinula se v polovině sedmdesátých let minulého století současně s rozvojem výroby iontovýmenných membránových fólií. V současné době jsou na světě dva výrobci membrán určených pro elektrolyzu, a sice fy DuPont (USA – Nafion® [10]) a Asahi Kasei Chemicals (Japonsko – Aciplex™ F [11]).

Membránový proces eliminoval použití rtuti a azbestu a nabídl nižší energetické náklady. Jednotky na výrobu od této firmy produkují ročně na celém světě přes 17 mil. t hydroxidu sodného a zaujímají přední místo na světě.

Obr. 6 – Schéma membránového procesu [12] (Zdroj: Euro Chlor)



Membránová technologie je založena na oddělení anodového a katodového prostoru iontovýmennou membránou. Touto membránou procházejí pouze ionty sodíku a malé molekuly vody. Vstupní recirkulovaná solanka musí být předem úplně odchlorována a saturována na požadovanou salinitu a velmi pečlivě filtrována a čištěna na iontoměničích, aby se zamezilo přítomnosti železa a vápníku a dalších nežádoucích příměsí. Tato operace je pro účinnost a spolehlivost tohoto procesu klíčová.

Články jsou podobně jako desky v kalolisech řazeny za sebou do nosného rámu, článek je rozdělen iontovýmennou membránou na anodovou a katodovou stranu. Na obou stranách membrány jsou upevněny deskové síťované elektrody. Solanka je pod tlakem přiváděna na anodovou stranu, kde se rozkládá, dochází k uvolňování chlóru s malým podílem kyslíku a ten je odváděn sběrným kanálem ve víku článku. Ze sběrného potrubí se odvádí do kompresorové části, kde se stlačí a případně se může snížit obsah kyslíku v chlóru parciální kondenzací. Ochuzená solanka je odváděna ve spodní části anodové strany a po dechloraci se doplní solí, vyčistí a recykluje do elektrolyzy.

Voda se sodnými ionty prochází iontovýmennou membránou a dostává se na katodovou desku, která je opět síťovaná, a zde se redukcí vody uvolňuje vodík a vzniká hydroxid sodný, který cirkuluje až do stanovené koncentrace a pak se odvádí do odparky k zahuštění.

Membránový proces je ze všech tří nejméně náročný na spotřebu elektrické energie. Zahušťování hydroxidu se provádí v odparkách pomocí páry. Trvanlivost membrán je při správném řízení a přípravě solanky až čtyři roky.

#### 4 Postavení organizace EuroChlor

Asociace výrobců chlóru a alkálií byla založena v roce 1989 (již od roku 1953 existovala jako „Bureau International Technique du Chlore“, aby se jako zástupce tohoto odvětví zasazovala o adekvátní odezvu k obavám veřejnosti z tohoto odvětví a odvrátila sociopolitickou kampaň namířenou proti němu. V roce 2009 oslavila dvacetiletí své existence.

##### 4.1 V centru pozornosti jsou regulační opatření

EuroChlor se sídlem v Bruselu zastupuje 97 % výrobců chlóru a alkálií ve společenství EU-27 a EFTA regionech před autoritami a institucemi EU. Je představitelem členů společenství výrobců chlóru při zavádění nejlepších praktik v ochraně zdraví, bezpečnosti a životního prostředí. Federace koordinuje vědecké a komunikační aktivity v zájmu zvyšování povědomí o tomto významném

průmyslovém odvětví. Sdružuje 37 evropských producentů, kteří zaměstnávají více jak 39 000 lidí v 69 závodech ve 22 zemích. Přítom nepřímou návaznost na chlór a alkálie má téměř 2 mil. pracovních příležitostí. Vedle výrobců sdružuje EuroChlor i 42 přidružených členů a 40 technických korespondentů. Ti zahrnují národní a pracovní skupiny, dodavatele zařízení, materiálu a služeb. Eurochlor je členem Světové chlórové rady (WCC), což je globální síť národních a regionálních organizací ve více jak 27 zemích a reprezentující více jak 80 % světových producentů chlóru a alkálií.

Během osmdesátých let se stalo v Evropě a USA toto odvětví terčem útoků antichlórové kampaně environmentalistů. Jejich slogany „Stop chlorine“ nebo „Chlorine kills“ převzali také někteří politici, kteří iniciovali zastavení výroby nebo nahrazení „nepotřebných“ organochloridů. Tyto výzvy brali producenti chlóru velmi vážně a založili EuroChlor, aby se zasadil svou autoritou za seriózní narovnání odmítavých názorů. Již v prvních letech své existence na sebe upoutal pozornost národních politických, vědeckých, tiskových a NGO osobností a vážnost odvětví začala opět stoupat. EuroChlor na sebe vzal odpovědnost za efektivní dialog. O strategii EuroChloru se vyjádřil jeho výkonný ředitel Alistair Steel takto: „My na sekretariátu jsme od samého začátku prohlašovali, že je třeba postarat se o vyvážený, na vědeckých poznatcích založený aktivní dialog s klíčovými hráči. Pojem Critical Success Factor nebyl do těchto dnů používán, nicméně pro nás byl již před tím zásadním sloganem! Dosáhli jsme díky tomu vysoké úrovně uznání a přijetí mezi politiky, vědci a v médiích“.

Zlom v náhledu na chemii chlóru může být přisuzován vývoji a aplikaci nového konceptu hodnocení rizik na vědeckém podkladě, který umožňuje implementaci managementu řízení rizik. Tomuto tématu se věnovalo na citované konferenci několik velmi zajímavých příspěvků. Tyto koncepty vedly průmysl tak, aby více dbal na odpovědnost při této výrobě a otevřenost v oblasti ochrany zdraví a životního prostředí, a to ještě před tím, než se staly požadavky dobrovolné aktivity Responsible Care® běžnou praxí. Sporné otázky postupně ustoupily do pozadí a byly nahrazeny racionálními úvahami, podle kterých získala sporná pozice průmyslu chlóru a alkálií přijatelný zájem veřejnosti a politiků.

V souvislosti s dvacetiletím svého působení federace EuroChlor v roce 2009 podtrhla, že jejím klíčovým zájmem bylo a stále bude přijatelné vnímání chlórové chemie v Evropě a ve světě jako průmyslné odvětví pro celou současnou civilizaci.

#### Literatura

- [1] [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org)
- [2] [www.cefic-events.org/EuroChlor2011](http://www.cefic-events.org/EuroChlor2011)
- [3] TABIA2 Tabulae Biologicae. (The Hague, Netherlands) V.1-22, 1925–63. Discontinued. Volume(issue)/page/year: 3,231,1933, <http://hazard.com/msds/tox/t/q41/q641.html>
- [4] Josje H.E. Arts, AkzoNobel: Accidental release of Chlorine: acute health effects, emergency limit values and concentration response relationships, EuroChlor 2011.
- [5] Chlorine Industry Review 2009–2010 <http://www.eurochlor.org/upload/documents/document530.pdf>
- [6] Metallic mercury: the health effects of long-term, low to moderate exposures, EuroChlor, Issue 07, March 2011, <http://www.eurochlor.org/upload/documents/document586.pdf>
- [7] <http://www.eurochlor.org/makingchlorine>
- [8] <http://www.eurochlor.org/animations/mercury-cell.asp>
- [9] <http://www.eurochlor.org/animations/diaphragm-cell.asp>
- [10] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion#Chlor-alkali\\_production\\_cell\\_membrane](http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion#Chlor-alkali_production_cell_membrane)
- [11] <http://www.asahi-kasei.co.jp/salt-electrolysis/en/>
- [12] <http://www.eurochlor.org/animations/membrane-cell.asp>