

ХЛОРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

О.П. РОМАШИН,
Ю.А. ТРЕГЕР

пущено в эксплуатацию производство белильной, или хлорной, извести по методу английского химика Теннанта. С этого времени началось интенсивное наращивание производства хлора сначала для отбеливания текстиля, а затем – и целлюлозы. В 1888 г. в Германии была пущена первая промышленная установка для получения жидкого хлора, что создало предпосылки для дальнейшего увеличения его применения, поскольку растворы для отбеливания можно было теперь получать на месте их потребления из хлора и каустической соды или известкового молока. Кроме того, жидкий хлор стал применяться для обеззараживания питьевой воды.

Начало разработок в области хлорорганического синтеза можно отнести к 1833–1835 гг., когда французский химик Жан Дюма сформулировал правила замещения в органических соединениях водорода хлором (реакция металепсии) и установил состав хлороформа и хлораля, а соотечественник Дюма Анри Реньо получил винилхлорид и все хлорметаны.

До 1866 г. хлор получали путем воздействия серной или соляной кислот на смесь поваренной соли и пиролюзита (диоксида марганца), который после проведения реакции шел в отвал. В 1866 г. Вельдон усовершенствовал метод, предложив регенерацию диоксида марганца из отработанной массы воздухом в



Административное
здание
Дзержинского
завода
«Капролактам»

На следующей
странице.
Первый
директор завода
«Капролактам»
Ю.А. Каганович

В одном из цехов
Кстовского НХЗ

Хлорное производство – базовая подотрасль химической индустрии. Она обеспечивает своей продукцией практически все сферы жизнедеятельности человека: промышленность, сельское хозяйство, медицину, коммунальное хозяйство и пр. Основы хлорного производства были заложены к началу XX в. Особое место в хлорной промышленности занимает электролиз растворов поваренной соли, при котором одновременно получают хлор, каустическую соду и водород. Другим объектом хлорного производства является выпуск продуктов почти 150 наименований, содержащих хлор в связанном виде, либо при получении которых используется хлор. Наиболее крупными являются следующие производства:

- хлора, соды каустической (натра едкого), едкого кали;
- хлорнеорганических продуктов, таких, как хлороводород, хлористый водород и соляная кислота;
- хлорсодержащих дезинфицирующих средств и других хлорнеорганических продуктов, а именно хлорной извести; гипохлоритов кальция и алюминия различной степени основности; гипохлоритов натрия и лития; хлоридов; хлоритов; хлоратов и перхлоратов;
- хлорорганических продуктов, в том числе винилхлорида, поливинилхлорида и других хлорсодержащих полимеров и композиций; хлорметанов; эпихлоргидрина; винилиденхлорида; перхлорэтилена; продуктов хлорирования ароматических соединений; монохлоруксусной кислоты и ее натриевой соли;
- органических соединений: оксида этилена и этиленгликоля.

Начало промышленному применению хлора положил французский химик Бертоле в 1735 г., когда на текстильной фабрике «Жавель», вблизи Парижа, хлор был применен для отбеливания тканей сначала в виде хлорной воды, а с 1789 г. – в виде раствора гипохлорита калия, который стали называть жавелевой водой. Но открыл хлор как химический элемент шведский химик Шееле только в 1774 г. В 1799 г. в шотландском городе Глазго было

присутствие избытка извести. Метод Вельдона для получения хлора использовался вплоть до середины 30-х годов XX в., хотя еще в 1863 г. Дикон предложил процесс окисления хлороводорода воздухом в присутствии катализаторов. Метод Дикона использовался в некоторых странах, наряду с процессом Вельдона, до середины 30-х годов. В связи с проблемой переработки абгазной соляной кислоты – отхода производства хлорорганических продуктов, в 50–70-х годах вернулись к усовершенствованию каталитических методов получения хлора из соляной кислоты. Технологией, доведенными до промышленного внедрения, были процессы «Кель-хлор» (США) и «МТ-хлор» (Япония).

Способы, основанные на получении хлора из соляной кислоты, связывали зарождающуюся хлорную подотрасль с содовой, т. е. переработке в хлор и хлорпродукты подвергали побочный продукт производства кальцинированной соды. Первая промышленная установка по электрохимическому получению хлора и едкого натра с ваннами Грисгейм-Электрон, оснащенными цементной непроточной диафрагмой, была пущена в немецком городе Грисгейме в 1890 г. Первые установки по ртутному методу начали работать в 1894 г. в Англии, в г. Олдбери, и в американском городе Ниагара-Фомзе в 1897 г. Электрохимический метод получения хлора из раствора поваренной соли с одновременным получением едкого натра и водорода сразу был оценен по достоинству. Его применение в мировой химической промышленности стало быстро расти.

Следует отметить вклад отечественных ученых и инженеров в становление хлорной промышленности. Первый германский патент на электролиз растворов поваренной соли получили в 1879 г. Ф. Ващук и Н. Глухов. Первый патент на электрохимическое производство белильных солей был выдан Лидову и Тихомирову в 1883 г.

В преддверии XX в. в России действовало три производства хлора. Первое – по методу Вельдона, или окислением соляной кислоты пиролюзитом, было пущено в эксплуатацию в 1890 г. на Бондюжском химзаводе П. Ушакова в Тихих горах Вятской губернии. Установка мощностью две с половиной тысячи тонн в год работала вплоть до 1928 г. В 1898 г. на территории современной Польши, в г. Зембковицы, было пущено производство методом диафрагменного электролиза с ваннами Грисгейм-Электрон. Наконец, в 1900 г. на Донецком содовом заводе Любимова была задействована первая установка ртутного электролиза с ваннами Кастнера – Сольве мощностью 6,3 тыс. т в год. На всех этих производствах хлор перерабатывали в известь. В 1900 г. ее было выработано 8,6 тыс. т. В конце XIX в. в России вырабатывались значительные количества соляной кислоты, а на Константиновском химическом заводе в Донбассе – хлорид цинка для шпалопропиточных заводов.

До Первой мировой войны основным продуктом хлорных заводов была хлорная известь, использовавшаяся для отбеливания тканей и целлюлозы. Темпы объемов прироста производства хлора определялись, в основном, уровнем развития текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. С 1912 г. началось использование хлора для обеззараживания питьевой воды. Это



На следующей странице. Участники совещания по проблемам хлорного производства (на переднем плане справа налево): заведующий отделом ГосНИИхлорпроекта Ю.А. Трегер, главный специалист ВО «Соязхлор» В.Г. Попов, проректор Азербайджанского института нефти и химии Т.Г. Алхазов, заведующий лабораторией ГИПХ П.Н. Овчинников. Бакч. 1978 г.

способствовало увеличению объемов его производства. Уже в 1914 г. было выработано 7,6 тыс. т хлора. Во время Первой мировой войны много жидкого хлора шло на получение боевых отравляющих веществ: фосгена, хлорпикрина, хлористого сульфурила, трехлористого мышьяка и др. Поэтому при заключении договоров на поставку хлора правительство предоставляло предпринимателям значительные денежные дотации на строительство заводов. Ниже приводятся сведения о некоторых хлорных производствах, созданных в начале XX в.

В 1901 г. на заводе «Славсода» Южнорусского общества, «посаженном» в г. Славянске для изготовления соды, было пущено хлорное производство по диафрагменному методу мощностью две с половиной тысячи тонн в год. Хлор перерабатывали здесь в жидкий хлор, хлорную известь и хлорбензол. Во время войны хлорные цеха были расширены в два раза. На заводе Любимова, Сольве и К°, на ст. Переездная, в ваннах с ртутным катодом типа Кельнера – Сольве вырабатывали 5 тыс. т каустической соды и 3,7 тыс. т хлора.

Перед Первой мировой войной в России было построено два завода по производству бертолетовой соли: «Радоха» близ Сосновиц в Польше и на Иматре в Финляндии. Незначительное количество бертолетовой соли производили в Московской губернии. Общая ее выработка в 1912 г. составила 1,4 тыс. т. Однако эти производства не покрывали потребность в бертолетовой соли. Она восполнялась закупками за границей. В 1913 г. при текстильных фабриках в Москве и Иваново-Вознесенске работало несколько небольших установок по получению растворов гипохлорита натрия фирмы «Сименс и Гальске» с платиновыми анодами. На ст. Рубежная в Донбассе в 1916 г. был построен химический завод «Русско-краска», оснащенный электролизерами Грисгейм-Электрон производительностью 5,3 тыс. т каустической

соды и 12 тыс. т хлорной извести. Также во время войны был построен хлорный цех на химическом заводе П. Ушакова близ Самары (ныне г. Чапаевск) с электролизерами Гаргрифс – Берда годовой мощностью 3,3 тыс. т каустика и 2,8 тыс. т хлора, а также два хлорных завода в Финляндии: в Варгаузе и Каяне.

Из хлорпродуктов, которые производили в начале XX в., следует отметить хлорид цинка. Его выпуск в 1910 г. составил 0,8, а в 1912 г. – уже 10,2 тыс. т. К 1913 г. в России выпускали 50,8 тыс. т каустической соды, из них 7,4 тыс. т электрохимическим методом; 24,6 тыс. т хлорной извести, из них 14,4 тыс. т из электролизного хлора. К 1917 г. в России эксплуатировалось 12 хлорных цехов. Семь из них вырабатывали хлор электрохимическим методом, пять химическим методом из соляной кислоты. Выработка хлора в России достигала 12 тыс. т в год.

В 1917–1918 гг. практически все хлорные производства на территории России были остановлены. К началу 1919 г. в Советской России работал только Бондюжский химзавод, получавший хлор по методу Вельдона. С 1920 г. возобновил работу хлорный цех на Донецком содовом заводе. Остальные хлорные установки были демонтированы. На первом этапе возрождения хлорной промышленности после Первой мировой войны пришлось ориентироваться на закупку оборудования и технологий в Германии, т. к. собственных разработок у России не было. В 1925 г. был запущен цех электролиза в г. Чапаевске, оборудованный цилиндрическими диафрагменными электролизерами, а в 1928 г. – хлорный цех в Березниках с электролизерами Сименс – Билитер с горизонтальной фильтрующей диафрагмой. Закупленные в 1928–1930 гг. четыре хлорные установки с цилиндрическими электролизерами Ворса с вертикальной фильтрующей диафрагмой были пущены в эксплуатацию в 1931–1932 гг. в г. Дзержинске Нижегородской области; Москве, на Угрешском химзаводе, и Охте, под Ленинградом. В те же годы были построены хлорные заводы в Сталинграде и Бобриках (ныне Новомосковск) Тульской области.

В 1927 г. около 1000 т хлора шло на производство хлорбензола. Далее он перерабатывался в динитрохлорбензол, использующийся в анилиноокрасочной промышленности. С начала 30-х годов при создании новых и перевооружении действующих хлорных производств зарождается отечественная хлорная наука и техника. В результате доработки цилиндрических диафрагменных электролизеров был разработан отечественный электролизер Х-2 (нагрузка 1 кА), который отвечал мировому уровню. С этого времени производство хлора и каустической соды, в основном, стало осуществляться с использованием отечественных конструкций. В 1930 г. при Государственном институте прикладной химии создается хлорная лаборатория под руководством Б.А. Сасс-Тисовского.

В 1931 г. на Угрешском химическом заводе с целью испытания зарубежных и создания отечественных электролизеров, а также разработки технологий хлорпроизводных соединений была создана Опытная хлорная станция; в 1936 г. – Хлорный институт (впоследствии Государственный научно-исследовательский институт) и Экспериментальный завод, Государственный научно-исследовательский институт хлорной промышленности (ГНИИХП), Государственный научно-исследовательский и проектный институт хлорной промышленности с опытным заводом и конструкторским бюро (ГосНИИхлорпроект), Московское научно-производственное объединение (МНПО) «Синтез». Сегодня это предприятие известно как Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ «Синтез» с конструкторским бюро». Институту были переданы Опытная хлорная станция, цеха Угрешского химического завода и все задачи по разработке и проектированию хлорных производств. В институт были переведены ведущие специалисты в области хлорных технологий из других организаций.

В 1939 г. в составе Хлорного института была организована Отраслевая научно-исследовательская лаборатория (ОНИЛХ). Здесь, наряду с группой, занимавшейся вопросами электролиза растворов поваренной соли, а также производства каустика, хлорной извести, хлорида алюминия и соляной кислоты, была также группа хлороргаников, положивших начало развитию хлорорганических технологий.

Хлорорганики курировали действующие органические производства – получение хлороформа из спирта, пара-фенилэтилового спирта, хлорамина Б, концентрата лаковой перхлорвинилового смолы, хлорпарафина и др. – и участвовали в решении поставленных военным временем задач: налаживании производства горючих смесей, разработке новых технологий: синтеза сульфанола и органических гипохлоритных производных хлорированного нафталина с получением галовакса (полихлорнафталина) и

хлорированного скипидара, с наработкой опытных партий этих продуктов и т. д.

Исследования по получению хлорорганических продуктов в 30-е годы и первой половине 40-х годов в СССР проводились в ряде институтов. Это - нынешний ГосНИИОХТ (С.С. Бобков, А.С. Голев, П.В. Зимаков) – дихлорэтан и винилхлорид, этилхлорид, хлорметаны, этиленхлоргидрин и др.; ГИПХ (ныне РНЦ «Прикладная химия») – тетрахлорэтан и трихлорэтилен; НИОПИК – хлорбензол и другие хлорированные ароматические продукты. Технологические разработки обеспечивали, в первую очередь, военные нужды, например, дихлорэтан – получение иприта, этилхлорид – тетраэтилсвинца для этилирования бензина. Важнейшим направлением хлорорганического синтеза было производство красителей и особенно пестицидов. В середине 30-х годов на Днепровском электродном заводе были начаты работы по разработке технологии графитированных анодов, которые до того времени закупались в США и Германии. Уже с конца 30-х годов на всех заводах постепенно были внедрены отечественные графитированные аноды, по качеству не уступавшие импортным. В тот же период на Ярославском асбестовом заводе было организовано производство листовой асбестовой диафрагмы.

С внедрением новых конструкций электролизеров был осу-

Переход от цементной диафрагмы на листовую асбестовую открыл возможность конструировать более компактные цилиндрические электролизеры со значительным уменьшением межэлектродного расстояния и более высокими показателями их работы. Новые электролизеры позволяли получать более концентрированную щелочь и снижать тепловые затраты, а именно расход водяного пара, на упарку щелоков. В электролизерах новых типов изготавливали концентрированный хлор с меньшим содержанием углекислоты. Это имело большое значение для получения хлорной извести с более высоким содержанием активного хлора, а также для производства жидкого хлора и других хлорпродуктов. Было увеличено производство жидкого хлора и хлорной извести. Последней в 1929 г. было выработано 16350, в 1930 – 29741, в 1931 – 41950, а в 1932 – уже 53241 т. В последний год первой пятилетки производство хлорной извести увеличилось, по сравнению с 1929 г., более чем в три раза.

В августе 1929 г. началось сооружение Березниковского химического комбината (БХК), объявленное ударной стройкой. В состав комбината вошел Березниковский содовый завод. В 1930 г. здесь пущен цех хлористого бария, в 1932 – цех бертолевой соли. В 1934 г. был освоен электролиз хлористого калия, а в 1940 – пущен цех хлористого аммония. Постоянно расширялось произ-

На совещании по проблемам хлорного производства. Справа налево в первом ряду – профессор МХТИ им. Д.И. Менделеева Н.Н. Лебедев, заведующий отделом НИФХИ им. Л.Я. Карпова А.И. Гельбштейн, заведующий отделом ГосНИИхлорпроекта Ю.А. Трегер. Бакч. 1981 г.



Советские специалисты обсуждают с румынскими коллегами вопросы пуска и освоения производства каптана на заводе «Борзешти». Справа налево – директор завода «Борзешти» тов. Бондор, разработчик технологии, заведующий сектором ГосНИИхлорпроекта В.И. Зеткин, заместитель руководителя группы советских специалистов В.И. Маркеев, руководитель группы советских специалистов Ю.А. Трегер. Румыния. Конец 70-х годов



ществлен переход с периодического процесса с неподвижным электролитом на непрерывный режим работы с проточным электролитом. Это обеспечило значительное повышение концентрации электрощелочи и выхода по току, снижение удельных затрат электроэнергии и анодных материалов, облегчение труда рабочих по обслуживанию, улучшение санитарных условий в цехе и более эффективное использование площади цеха электролиза.

водство соды. Были обновлены и модернизированы старые установки по производству хлорной извести. В результате развития хлорного производства увеличилась выработка дефицитной в те годы каустической соды. Для производства искусственного, или вискозного, шелка в ваннах с ртутным катодом вырабатывался чистый едкий натр. На Угрешском химзаводе (ныне ОАО «Синтез») в 1936 г. были пущены первый в стране цех синтетической соляной кислоты и цех хлорида алюминия.

Во второй пятилетке было построено несколько хлорных производств, включая цеха жидкого хлора, хлорной извести, хлорида алюминия, а также производство химически чистого едкого кали методом ртутного электролиза. В эти годы было освоено производство важных для народного хозяйства продуктов: дихлорэтана, этилхлорида, четыреххлористого углерода, хлорпарафинов, хлоркаучука, гипохлорита кальция и других хлорпродуктов.

Большое значение для электротехнической промышленности имело созданное на заводе «Оргстекло» в Дзержинске в 1939 г. производство полихлорбифенилов (ПХБ) первоначальной мощностью 1615 т в год, которое в 70-е годы давало уже 2800 т в год. Аналогичное производство мощностью до 6000 т в год было пущено в 1968 г. на заводе «Оргсинтез» в г. Новомосковске Тульской области. Автором и разработчиком технологии был К.А. Андрианов, который вместе с коллективом сотрудников провел в 1930–1950 гг. большой цикл исследований по изучению свойств жидких хлорированных диэлектриков, их применению в электротехнике, а также разработке методов и технологии их получения. Оба производства просуществовали до 1989–1992 гг., выпустив в общей сложности около 180 тыс. т ПХБ под торговыми марками «Совол» (смесь тетрахлорбифенила и около 80% пентахлорбифенила) и «Совтол-10», представлявший собой смесь «Совола» и 10% 1,2,4-трихлорбензола («Совтол-10» использовался для заливки в

трансформаторы); а также трихлорбифенил для пропитки конденсаторов. Эти производства закрылись после того, как обнаружили вредные экологические и токсикологические свойства ПХБ.

В 1938 г. на Московском заводе «Галалит» было создано промышленное производство винилхлорида небольшой мощности. Его технология основана на омылении дихлорэтана водно-спиртовой щелочью с последующей полимеризацией в поливинилхлорид. В 1939 г. в промышленности были реализованы методы получения дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена и этилхлорида жидкофазным каталитическим (AlCl_3) гидрохлорированием этилена. Эти процессы разработал один из первых в СССР химиков-технологов в области промышленного хлороорганического синтеза А.С. Голев.

По разработкам ГИПХ в 30-е годы при мясокомбинате им. А.И. Микояна было организовано производство трихлорэтилена в небольших масштабах. Процесс заключался в жидкофазном хлорировании ацетиленом до тетрахлорэтана с дальнейшим омылением известью. До настоящего времени технология претерпела небольшие изменения. Одним из первых хлорпродуктов, вырабатываемых в отечественной промышленности на Рубежанском химкомбинате в 30-е годы, была монохлоруксусная кислота, используемая для получения различных красителей: индиго и др. На

настоящего времени. К 1941 г. в Советском Союзе была создана мощная хлорная подотрасль, выпускавшая электролитическую каустическую соду, хлор и широкий ассортимент хлорпродуктов, обеспечивающих потребности народного хозяйства и обороны страны.

За годы Великой Отечественной войны до 55% мощностей хлорной промышленности было выведено из строя, в основном производства в районе Донецкого бассейна, а именно Славянский, Донецкий и Рубежанский химзаводы. Цеха Охтинского и Новомосковского заводов были эвакуированы в восточные районы страны, где были значительно увеличены производственные мощности по каустической соде, хлору и хлорпродуктам. На месте остался только один поставщик содопродуктов в стране – Березниковский содовый завод. Он обеспечивал кальцинированной содой 28 наркоматов, а каустической – 25 наркоматов. В период с 1941 по 1945 гг. был выпущен ряд новых продуктов и впервые получен отечественный хлорбензол. Для фронта требовались этиловая жидкость, дезсредства, отбеливающие жидкости, дегазаторы, растворители, каустическая сода. Задача обеспечения страны этими продуктами решалась и путем налаживания работы эвакуированного оборудования на новых местах, расширения и интенсификации действующих предприятий, строительства новых.

Административное здание ОАО «Березниковский содовый завод»

Основные цеха ОАО «Березниковский содовый завод»



Генеральный директор ООО «Карпатнефтехим» С.В. Чмыкалов (крайний справа) открывает памятный камень на месте будущего производства хлора и каустической соды. На церемонии присутствуют (слева направо в первом ряду) президент ОАО «ЛУКОЙЛ» В.Ю. Алекперов, Президент Украины В.А. Ющенко, Чрезвычайный и Полномочный Посол РФ в Украине В.С. Черномырдин, а также генеральный директор ЗАО «ЛУКОЙЛ-Нефтехим» А.С. Смирнов (второй справа). Калаш. 2006 г.



эти же цели шел хлорбензол, получаемый путем периодического хлорирования бензола. Но уже в 1940 г. по разработкам Н.Н. Ворожцова-старшего был осуществлен непрерывный метод хлорирования, а в начале 50-х годов Б.Е. Беркман предложил способ хлорирования бензола в реакторе колонного типа при температуре кипения. Это дало возможность резко повысить производительность реактора. Процесс принципиально не изменился до

В военные 1941–1945 гг. производство хлорпродуктов было, в первую очередь, ориентировано на военные нужды и сконцентрировано на заводах в Дзержинске («Капролактам»), Кемерово («Химпром») и Чапаевске (им. П. Ушакова). Война потребовала концентрации усилий работников хлорной подотрасли для скорейшего решения наиболее острых проблем с максимальным использованием творческого потенциала специалистов. Когда снабжение хлорных заводов поваренной солью с оз. Баскунчак прекратилось, была освоена работа цехов электролиза на других сырьевых источниках. На московском заводе использовали для электролиза отходы соли от консервации кож, накопившиеся за многие годы на мясокомбинате. Был проложен многокилометровый рассолопровод для подачи рассола с заброшенных скважин старых московских солеварен. Завод стал пионером использования подземных рассолов для цехов электролиза, и огромная заслуга в этом принадлежит П.А. Баскову, М.К. Гонобоблеву, С.В. Жукову, Н.Н. Иванову. Другие заводы работали на отходах Соликамского калийного комбината. Это также требовало новых технологических решений на стадии очистки рассола, которые предложили З.И. Лифатова и С.С. Шрайбман.

Был внедрен процесс карбонизации рассола газами известковых печей. Это исключало необходимость применения для этих целей крайне дефицитной кальцинированной соды. Примером творческого подхода к делу была работа по восполнению утерянных в ходе войны мощностей производства каустической соды и хлора. Увеличение производства цветных металлов, нефтепродуктов и целлюлозы, нужды текстильной, мыловаренной и других отраслей промышленности вызвали острый дефицит каустической соды. Решить эту проблему помогла инициатива Дзержинского завода «Капролактам», который первым осуществил замену электролизеров Х-2 (нагрузка 800–1000 А) на электролизеры Х-3

(нагрузка 1500–1700 А) на тех же производственных площадях и в тех же габаритах самих электролизеров. Здесь отличились Д.В. Гантман, И.В. Костюченко, Е.Е. Решетняк, Г.М. Камарьян. Проявленная инициатива была подхвачена и быстро реализована на других заводах.

С началом боевых действий резко возросла потребность в этиловой жидкости, являющейся компонентом авиационного горючего. Производства этиловой жидкости и металлического натрия, необходимого для производства этиловой жидкости, частично оказались на недоступной территории. В короткие сроки впервые в СССР было создано новое производство тройного сплава, состоящего из натрия, калия и свинца, который мог использоваться вместо металлического натрия. Для этого В.С. Иоффе, И.И. Полушкин и В.А. Новоселов разработали технологию

корпусных выпарных систем с непрерывным отделением соли от щелока.

На хлорных заводах, работающих по методу ртутного электролиза, была повышена плотность тока до 5000 А/м², разработаны и установлены ртутные электролизеры, рассчитанные на нагрузку 30000А. Наряду с интенсификацией и расширением существующих предприятий, за счет чего было достигнуто свыше 80% общего прироста выработки хлора, велось, правда, в меньшем масштабе, строительство новых хлорных заводов, работающих как по диафрагменному, так и по ртутному методам электролиза. В результате проведенной реконструкции предприятий хлорной промышленности и ввода в эксплуатацию новых мощностей объем производства хлора уже в начале 60-х годов возрос в несколько раз. В ассортименте продукции отечественных хлорных



**Хлорное
производство
в Кемеровском
ОАО «ПО «Химпром»**

электролиза расплава хлоридов натрия и калия на жидком свинцовом катоде. Благодаря самоотверженному труду коллективов уже к 1 января 1944 г. было восстановлено более 90% довоенных мощностей, а выработка хлора и каустической соды в 1944 г. превысила уровень 1940 г. В послевоенные годы был выбран путь интенсификации действующих производств. Для производств хлора и каустической соды решающее значение сыграли разработка и внедрение модифицированных электролизеров Х-3, а именно многокатодных электролизеров БГК-12 цилиндрической формы с листовой асбестовой диафрагмой. Производительность цехов электролиза была повышена на 100–120%. К 1955 г. до 67% общего числа диафрагменных электролизеров в хлорной промышленности составляли ванны БГК-12.

Уже в 1955 г. были разработаны и испытаны высокопроизводительные электролизеры БГК-13 принципиально новой конструкции, с развитой электродной поверхностью. Внедрение электролизеров БГК-13 дало возможность увеличить мощность цехов электролиза в два–два с половиной раза при незначительных капитальных затратах по сравнению с затратами на новое строительство. Одновременно удвоилась производительность труда и значительно снизилась себестоимость продукции хлорных заводов. Оснащение действующих заводов электролизерами БГК-13 привело также к существенному улучшению санитарно-гигиенических условий в цехах электролиза: понизилось содержание хлора в воздухе производственных помещений, уменьшилось тепловыделение электролизеров и т. д.

В производствах хлора по диафрагменному методу были проведены автоматизация и интенсификация цехов выпарки электролитической щелочи путем дальнейшего увеличения поверхности греющих камер, повышения давления свежего пара и использования тепла вторичного пара, а также внедрения пяти-

заводов все большая доля стала приходиться на органические продукты. Главное место среди них занимают синтетические хлорсодержащие пестициды.

В середине 40-х годов в соответствии с репарационными поставками из Германии на завод-93 пришло оборудование для производства ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана. Под руководством Е.В. Сергеева были срочно развернуты работы по синтезу ДДТ. В 1947 г. он же и запустил производство. Выпуск ДДТ в 1948 г. составил 700, а в 1957 г. – уже 3500 т. С 1957 г. на заводе-93 выпускался и полихлорпинен – 1200 т в год. С ДДТ, собственно, и начался ядохимикатный марафон, который официально был закончен в 1971 г., но фактически продолжается до сих пор. В 1953–1955 гг. определилось сразу несколько направлений работ по ядохимикатам:

- усовершенствование технологии ДДТ и, главным образом, полупродукта для его получения – хлоралая. Работы еще в 1951 г. начали Е.В. Сергеев и В.Н. Егорова. Решалась также проблема утилизации отходов производства п-хлорбензолсульфонокислоты и отработанной 70-процентной серной кислоты. Производство ДДТ по усовершенствованной технологии было организовано в дальнейшем на заводе химикатов в Киеве и на «Капролактаме» в Дзержинске;
- получение хлорированных терпенов: полихлорпинена и полихлоркамфена, применяемых как инсектициды. За рубежом их выпускают под названиями «стробан» и «токсафен» (А.Л. Энглин, Э.В. Сонин). Их производству в 1957 г. было организовано на Чапаевском заводе химудобрений, а в 1965 – на Дзержинском заводе «Капролактама». В конце 60-х годов производство полихлорпинена на чапаевском заводе было закрыто и пущено производство полихлоркамфена как менее токсичного продукта;

- получение диеновых инсектицидов, синтезируемых на основе гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД). Был разработан метод получения самого гексахлорциклопентадиена, а также таких инсектицидов, как хлориндан, альдрин, изодрин и т. д. Это – заслуга М.Б. Скибинской, И.П. Савельевой и Р.М. Кечер;
- получение гербицидов на основе хлорала, в том числе натриевой соли трихлоруксусной кислоты (ТХАН) и дихлораль-мочевины (ДХМ). Их промышленное производство было организовано в 1963 г. на заводе химикатов в Киеве. В 1964 г. большая мощность по производству ТХАН была введена под руководством Б.П. Зверева, А.Л. Энглина, Э.В. Сонины и А.Л. Гольдинова на заводе в Кирово-Чепецке;
- переработка отходов нетоксичных изомеров гексахлорциклогексана, или производство гексахлорана. Технология

теории радикально-цепных реакций, получивший за это Нобелевскую премию; А.В. Топчиев и Б.А. Кренцель, которые провели цикл работ по галогенированию углеводородов, прямому и окислительному хлорированию метана; Ю.Г. Мамедалиев, принадлежавший школе Н.Д. Зелинского, впервые осуществивший хлорирование метана в кипящем слое катализатора с получением четыреххлористого углерода и основавший в 50-е годы азербайджанскую школу хлорорганического синтеза; Р.М. Флид, положивший совместно с Ю.А. Трегером начало разработке научных основ технологических процессов дегидрохлорирования полихлорэтаноов с получением винилхлорида, винилиденхлорида, трихлорэтилена.

В 1957 г. на производство хлорорганических продуктов было израсходовано до 56% общей выработки хлора. Началась успеш-



**Заседание правления
Волгоградского
ОАО «Каучстик»
ведет генеральный
директор
Э.Э. Азизов
(крайний справа).
2004 г.**

предусматривала получение из этих отходов таких продуктов, как трихлорбензол, тетрахлорбензол, гексахлорбензол, а на основе последнего – пентахлорфенола и его натриевой соли. В 1967–1970 гг. этот процесс, за исключением тетрахлорбензола, был пущен на Чапаевском заводе химудобрений. Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство технологических процессов проходили опытную проверку на установках экспериментального завода. Там получали диеновые инсектициды, ГХЦПД и хлориндан. Занимались этим А.Л. Энглин, М.Б. Скибинская, И.П. Савельева, Э.Р. Берлин и Д.Б. Фрайман. Там же изготовлялись и опытные партии продуктов, необходимые для проведения испытаний в сельском хозяйстве, которые проводились по сети ВАСХНИЛ.

Примерно с 1948 г. начались работы по высокотемпературному хлорированию углеводородов. Прорабатывался вариант хлорирования в расплаве солей этана до хлорэтила, а также метан-водородной фракции до CH_3Cl ; и CHCl_3 . Одновременно под руководством Г.В. Моцарева стартовало еще одно направление – хлорирование кремнийорганических соединений. Определенное развитие производств хлорорганических продуктов было получено в результате создания ряда цехов на базе оборудования, вывезенного из Германии по репарациям. К ним следует отнести производство винилхлорида и трихлорэтилена из ацетилена в «Капролактаме» в Дзержинске, выпуск хлорметанов, хлораминов и монохлоруксусной кислоты из трихлорэтилена и др.

С середины 50-х годов и в 60-е годы широким фронтом развернулись технологические разработки по основным продуктам хлорорганического синтеза: хлорметанам, винилхлориду, трихлорэтилену и перхлорэтилену. Этому способствовало создание нескольких школ и направлений, во главе которых стояли такие крупные ученые, как Н.Н. Семенов, один из основателей

ная организация производства новых продуктов, в том числе таких важных веществ, как ДДТ и гексахлоран, оксид этилена и этиленгликоли, целлозолвы на основе этиленгликоля, хлорпроизводные метана, фреоны, перхлорвиниловая смола, винилиденхлорид, сульфолон, полихлорпилен, дефолиант на основе хлората магния, четыреххлористый кремний и получаемые из него кремнийорганические соединения, хлорное железо, хлорид кальция и другие органические и неорганические хлорсодержащие продукты, необходимые для развития народного хозяйства, новейшей техники и для бытовых нужд. Резко возросло производство поливинилхлорида, дихлорэтана, хлорида алюминия. Бурное развитие нефтехимического синтеза к началу 60-х годов сопровождалось наращиванием объемов производства хлорпродуктов, а следовательно, и хлора. Крупнейшими потребителями хлора стали производство хлорорганических продуктов, в первую очередь, винилхлорида и дихлорэтана.

Винилхлорид – важнейший мономер, из которого получают поливинилхлорид, самый многотоннажный после полиэтилена продукт в ассортименте пластмасс, а также различные сополимеры с винилиденхлоридом, винилацетатом, метилакрилатом и т. п. Винилхлорид используется в качестве исходного сырья в производстве винилиденхлорида. Наиболее важная область применения дихлорэтана – получение винилхлорида. Дихлорэтан используется и как сырье в производстве этилендиамин, этиленгликоля, эластомерных материалов, тиоколов и т. п. Дихлорэтан применяется в ряде областей как растворитель, а ранее использовался в качестве фумиганта и компонента антидетонаторов. Первое многотоннажное – мощностью до 30 тыс. т в год – производство винилхлорида было создано в конце 40-х годов на основе метода щелочного (в водно-спиртовой среде) дегидрохлорирования дихлорэтана (метод И.И. Остромысленского) на

заводе «Капролактам» в Дзержинске. Значительным успехом для того времени был пуск в 1959 г. на этом же заводе производства винилхлорида каталитическим (сулема на активированном угле) гидрохлорированием ацетилена.

В 60-е годы по этой же технологии были созданы производства мощностью 30–45 тыс. т в год на Волгоградском химзаводе (ныне ОАО «Химпром»), Стерлитамакском химзаводе (ныне ОАО «Каустик»), Усольском химзаводе (ныне ОАО «Усольехимпром»), два цеха на Новомосковском заводе «Азот». При создании и освоении производств был проведен большой комплекс исследовательских, опытно-конструкторских и проектных работ в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (А.И. Гельбштейн, Г.Г. Щеглова), в ГНИИХП (Ю.А. Трегер), в ИК СО АН СССР (М.Г. Слинко, Г.С. Яблонский), в Гипрополимере (А.Л. Левин, Б.Л. Каменко), на Новомосковском заводе «Азот» (А.И. Харам, А.А. Панфилов). Это позволило создать научную и практическую базу для оптимизации процесса путем разработки его математической модели. Были изучены кинетика реакций, процессы приготовления и дезактивации катализатора. В конце 60-х – начале 70-х годов лабораторные и опытные работы по созданию реактора гидрохлорирования ацетилена в кипящем слое катализатора большой единичной мощности – 20 и даже до 60 тыс. т в год – показали принципиальную возможность промыш-

пирилиз, или дегидрохлорирование, дихлорэтана с получением винилхлорида и окислительное хлорирование этилена образующимся при пиролизе хлороводородом с получением дихлорэтана.

Технология получения дихлорэтана прямым хлорированием этилена в жидкой фазе с использованием кислорода воздуха в качестве ингибитора заместительного хлорирования начала разрабатываться в конце 30-х годов. Работу возглавили С.С. Бобков и А.С. Голев. Первые крупные производства дихлорэтана – до 40 тыс. т в год – были созданы в 50-е годы из этилена коксового газа на Кемеровском предприятии «Химпром» и из «нефтяного» этилена в Дзержинске, на «Капролактаме». В 1964–1965 гг. было полностью освоено производство дихлорэтана высокой степени чистоты – 99,9% – на Стерлитамакском химзаводе (ныне ОАО «Каустик»). В эти же годы под руководством Ю.А. Трегера и Э.В. Сониной был разработан новый прогрессивный процесс получения дихлорэтана с использованием $FeCl_3$ в качестве ингибитора и катализатора с отбором образующегося дихлорэтана в паровой фазе за счет выделяющегося при реакции тепла. Процесс был реализован в действующем цехе на Стерлитамакском химзаводе сначала без отбора продукта в паровой фазе, а в дальнейшем – на Зиминском химзаводе уже по полной схеме. Работами руководили Э.В. Сонин, Ю.А. Трегер, Р.Г. Мубараков, О.А. Зайдман, М.Г.



**Панорама
Волгоградского
ОАО «Химпром»**

ленной реализации этого процесса. Им руководили А.Л. Энглин, М.И. Левинский, Ю.А. Трегер, И.Н. Новиков.

К началу 70-х годов стало ясно, что развитие производств винилхлорида сдерживалось, по крайней мере, по двум причинам: из-за высокой стоимости ацетилена и малой единичной мощности реакторов, не превышавшей двух с половиной тысяч тонн в год. Тем не менее, в 1970–1971 гг. были закуплены два производства мощностью 60 тыс. т в год винилхлорида, получаемого по комбинированной схеме: газозафазное термическое дегидрохлорирование дихлорэтана и гидрохлорирование ацетилена образующимся хлороводородом. В ПО «Капролактам» была внедрена технология французской фирмы «Спейшим», основанная на переработке концентрированных газов, в Волгоградском ПО «Каустик» – процесс японской фирмы «Куреха», заключающийся в переработке нефтяной фракции, или нефти, в разбавленные этилен и ацетилен с последующим их превращением в винилхлорид по комбинированной схеме. Освоение этих производств практически полностью легло на плечи отечественных специалистов, и они успешно справились с этим. Этому способствовали многолетние исследования дегидрохлорирования дихлорэтана. Особое внимание обращалось на возможность снижения температуры реакции до 400–450°C. Это достигалось путем инициирования радикально-цепного процесса хлором, четыреххлористым углеродом или гексахлорэтаном. Работы возглавили З.С. Смолян, В.С. Этлис, Э.В. Сонин, С.М. Данов.

К середине 70-х годов этиленовое сырье заняло доминирующее положение в производстве винилхлорида во всем мире. Разработанная в ряде иностранных фирм, а также отечественными исследователями так называемая сбалансированная схема получения винилхлорида из этилена состоит из трех основных стадий: прямое хлорирование этилена с получением дихлорэтана;

Аветьян. В 1976 г. по этой же технологии было освоено производство дихлорэтана в объеме 40 тыс. т в год в Сумгаите.

Ключевой стадией сбалансированного процесса производства винилхлорида является реакция получения дихлорэтана окислительным хлорированием этилена, исследование которой началось в ГНИИХП в 1962 г. и продолжается до настоящего времени. Им занимаются А.Л. Энглин, Т.Д. Гужновская, А.И. Гельбштейн, Ю.М. Бакши, М.Р. Флид, И.И. Курляндская. Проведенные широкомасштабные лабораторные и опытные работы, исследования механизма и кинетики реакции, структуры катализатора ($CuCl_2$ на носителе) позволили успешно освоить закупленные у западногерманской фирмы «Уде» производства винилхлорида для калушского «Хлорвинила» мощностью 250 тыс. т в год в 1975–1976 гг. и для Зиминского химзавода (ныне ОАО «Саянскхимпласт») мощностью 270 тыс. т в год в 1986–1987 гг. Стадия прямого хлорирования этилена уже после пуска производства была усовершенствована отечественными специалистами с внедрением прогрессивной технологии, описанной выше.

Продолжающиеся исследования процесса получения винилхлорида по сбалансированной схеме позволили в 1997 г. освоить современное производство винилхлорида из этилена мощностью 135 тыс. т в год в Стерлитамакском ОАО «Каустик». Много лет этим занимались и занимаются Ю.А. Трегер, Э.В. Сонин, М.Р. Флид, М.Г. Аветьян, О.А. Зайдман, Т.Д. Гужновская, А.П. Тимашев, А.С. Лернер, Л.М. Рейниш, Л.А. Субботина, Я.М. Абдрашитов и Ю.К. Дмитриев. В основу производства заложены отечественная технология и проект. Более 90% оборудования, КИП, вычислительная техника были созданы на российских предприятиях. По всем показателям это производство не уступает лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым и превосходит.

Хлорметаны. К хлорметанам относятся метилхлорид, мети-

ленхлорид и хлороформ. Метилхлорид применяется в основном при получении метилхлорсиланов в производстве силиконов, тетраметилсвинца, метилцеллюлозы, в меньших количествах в производстве четвертичных аммониевых соединений. В больших количествах он используется как растворитель в процессе получения бутилкаучука. Метиленхлорид используется в основном как растворитель для снятия красок, обезжиривания металлических поверхностей, в фотокинопромышленности для обработки пленок. Кроме того, он применяется в качестве хладагента и добавки к аэрозолям. Более 90% хлороформа используется в производстве фреонов и фторопласта. В небольших количествах он применяется как растворитель в фармацевтической промышленности для экстракции природных веществ.

В 1962 г., благодаря Я.П. Чопорову, А.С. Голеву, О.М. Рубинштейн, было пущено производство метилхлорида из метанола мощностью 10 тыс. т в год, созданное на основе лабораторных данных. Уникальный случай! В дальнейшем это производство неоднократно совершенствовалось. В результате его мощность достигла 18 тыс. т в год на том же оборудовании. В немалой степени этому способствовала замена в 1976 г. носителя в катализаторе ($ZnCl_2$) с активированного угля на оксид алюминия. Работы проводились под руководством Е.Б. Светланова и Ю.А. Трегера. К



Слева направо:
директор
Волгоградского
ПО «Химпром»
В.В. Позднеев,
заведующий
отделом
Волгоградского ОК
КПСС Г.С. Ларионов,
заместитель
министра
химической
промышленности
СССР
С.В. Голубков,
директор
Волгоградского
ПО «Каучстик»
В.С. Ситанов,
заместитель
Председателя СМ
СССР Л.А. Костандов,
секретарь
Волгоградского ОК
КПСС С.Е. Крылов.
1981 г.

Печи обжиг
известняка в цехе
№39 Волгоградского
ОАО «Химпром»

середине 60-х годов было создано уже три производства хлорметанов: метиленхлорида и хлороформа – на Киевском заводе химикатов, на Волгоградском и Чебоксарском заводах «Химпром». Два последних успешно работают и сейчас. В основе этих производств была заложена немецкая технология хлорирования метана с большим его избытком для снятия тепла при 500–550°C. Одним из недостатков этого процесса является невозможность варьирования соотношения образующихся целевых продуктов. В связи с этим предпринимались различные попытки, в том числе и в опытных масштабах, разработать технологический процесс с варьируемым соотношением метиленхлорида и хлороформа, а также снизить избыток метана относительно хлора с 5:1 даже до 1:1. К такого рода технологическим разработкам следует отнести хлорирование метана в движущемся слое контакта (Я.П. Чопоров, О.А. Тищенко, А.Н. Богуславский), в кипящем слое катализатора (А.Л. Энглин, М.Б. Скибинская, Э.Р. Берлин), а также фотохимическое жидкофазное хлорирование метиленхлорида (Я.П. Чопоров, О.А. Тищенко). К сожалению, ни один из этих процессов не был внедрен в промышленность.

Одним из коренных усовершенствований процесса получения хлорметанов является разработка технологии окислительного хлорирования метана. Проблема использования хлороводорода является общей для хлорорганического синтеза, т. к. в большинстве процессов, таких, как хлорирование, дегидрохлорирование и др., образуется хлороводород. Его надо как-то утилизировать. Естественно, что для процесса получения хлорметанов переработка образующегося хлороводорода в хлорметаны является наиболее логичной. Уже в начале 60-х годов вслед за Б.А. Кренцелем из Института нефтехимического синтеза АН СССР этой проблемой занялись А.Л. Энглин и Т.Д. Гужновская из Института хлорной промышленности. Исследования проводились в кипящем слое катализа-

тора ($CuCl_2/KCl$ на силикагеле) при температуре до 400°C. Однако при переходе на опытные реакторы выявились принципиальные недостатки процесса, которые заключались, в первую очередь, в невозможности справиться с реакцией окисления хлорметанов, протекающей в зоне, свободной от катализатора, т. е. в «пузырях». В горении терялось до 40–45% хлорметанов. Попытки уменьшить горение путем секционирования кипящего слоя с помощью установки внутри реактора до 8–10 решеток снижали выход оксидов углерода всего лишь до 20–25%.

Поэтому в середине 70-х годов было принято единственно правильное решение о разработке технологии окислительного хлорирования метана в неподвижном слое катализатора в трубчатом реакторе или реакторе адиабатического типа. Проведенные в 1980–1984 гг. Ю.А. Трегером, В.Н. Розановым и Е.В. Гвоздом исследования в лаборатории и на опытной установке в Москве; И.Н. Новиковым и Б.И. Шаталовым в Киеве на опытном заводе; И.А. Абрамовым, В.С. Варакосовым и Г.И. Смирновым на Новочебоксарском «Химпроме» подтвердили правильность выбранной технологии. На опытно-промышленной установке в действующем цехе получения хлорметанов на Новочебоксарском «Химпроме» был испытан двухступенчатый адиабатический реактор окислительного хлорирования метана, мощность которого



составляла до 2 тыс. т хлорметанов в год. Отработка параметров ведения технологического процесса и конструкции реактора окислительного хлорирования в производственных условиях позволили предложить уникальную технологию производства хлорметанов с практически полной переработкой хлора в целевые продукты – метиленхлорид и хлороформ. Изучение А.И. Гельбштейном, Ю.М. Бакши и А.Г. Агулиным кинетики реакции окислительного хлорирования метана в НИФХИ им. Л.Я. Карпова позволило установить механизм протекания как основных реакций, а именно получение хлорметанов, так и побочных – образование CO и CO_2 . На основании проведенных под руководством Ю.А. Трегера, В.Н. Розанова и А.И. Потаповой лабораторных, опытных и опытно-промышленных испытаний был выполнен проект, и в таджикском городе Яване было начато строительство производства хлорметанов мощностью 55 тыс. т в год со стадиями как прямого, так и окислительного хлорирования метана. И только начавшиеся в конце 80-х годов политические процессы в СССР не позволили создать это уникальное, единственное в мире по своим техническим решениям производство.

Тетрахлорэтан и трихлорэтилен. Основная область применения тетрахлорэтана – получение одного из важнейших хлорорганических растворителей – трихлорэтилена. Он используется в основном для обезжиривания металлов в различных областях техники, а также для химической чистки одежды. Применяют его и в качестве исходного сырья при получении монохлоруксусной кислоты.

В соответствии с репарационными поставками из Германии, на два завода: в Дзержинск и Уфу – было привезено оборудование и в конце 50-х годов созданы производства тетрахлорэтана хлорированием ацетилена в присутствии железа и трихлорэтилена дегидрохлорированием тетрахлорэтана известковым



**Панорама
Стерлитамакского
ОАО «Каустик».
Республика
Башкортостан**

**Цех ПВХ
в Стерлитамакском
ОАО «Каустик»,
пущенный в 1965 г.**

молоком. Трихлорэтилен, получаемый на Уфимском химзаводе, полностью перерабатывался в монохлоруксусную кислоту по давно устаревшей технологии путем омыления серной кислотой. По аналогичной технологии были спроектированы в 60-е годы цеха по получению тетрахлорэтана и трихлорэтилена на Волгоградском «Химпроме», тетрахлорэтана – на Новомосковском «Азоте» и трихлорэтилена – на Стерлитамакском «Каустике». В 1975 г. в ОАО «Усольехимпром» было освоено крупное – 50 тыс. т в год – производство тетрахлорэтана по усовершенствованной технологии, а в 1976 г. там же – производство трихлорэтилена мощностью 33 тыс. т в год. Работами руководили М.С. Бакиров, В.И. Лапшин, Э.В. Сонин, Н.Ф. Кришталь, Л.М. Карташов. Мощности всех производств трихлорэтилена достигла почти 100 тыс. т в год. Производства трихлорэтилена имеют существенный недостаток, заключающийся в образовании громадного количества, 10–12 м³ на тонну трихлорэтилена, отработанного раствора CaCl₂, загрязненного хлорорганическими соединениями. Это так называемые «белые моря». Большие лабораторные и опытные исследования по газофазному дегидрохлорированию тетрахлорэтана, проведенные в 60–70-х годах Н.Ф. Кришталем, Ю.А. Трегером, Э.В. Сониным и А.А. Голевой, привели к созданию технологий без образования «белых морей»: термическое (400–450°C) и инициированное хлором (350–400°C) дегидрохлорирование тетрахлорэтана и каталитическое дегидрохлорирование тетрахлорэтана.

Перхлоруглероды. К перхлоруглеродам относятся полностью хлорированные углеводороды: перхлорэтилен, четыреххлористый углерод (ЧХУ), гексахлорэтан, гексахлорбутадиеп, гексахлорбензол, гексахлорциклопентадиен. Важнейший из них – перхлорэтилен. Он применяется в текстильной промышленности, для обезжиривания металлов, сухой чистки одежды. Его используют в качестве полупродукта для производства фторуглеводородов. Ис-

следования и разработка технологии гексахлорбензола и гексахлорциклогексана проводились в рамках «пестицидной» тематики. В 50–60-х годах благодаря Л.М. Когану, В.Д. Симонову, А.Л. Энглину и М.Б. Скибинской было разработано несколько методов получения гексахлорбутадиепа из различного вида сырья. В течение многих лет продукт нарабатывался на Опытном заводе ВНИТИГ в Уфе и использовался для борьбы с виноградной филлоксерой вплоть до полного запрещения этого пестицида.

Основные работы в области получения перхлоруглеродов проводились с целью получения перхлорэтилена и ЧХУ. Особое значение имело создание промышленного производства ЧХУ, основного сырья для производства фреонов-11 и 12, уже в 60–70-х годах широко используемых в качестве хладагентов, в аэрозольных упаковках и т. д. Перхлорэтилен шел на изготовление прекрасного растворителя фреона-113. В 90-е годы фреоны-11, -12 и -113, продававшиеся в нашей стране под торговой маркой «Хладоны», и сам ЧХУ в соответствии с Монреальским протоколом по защите озонового слоя Земли запрещены как в производстве, так и в сфере применения.

Разработка технологий перхлорэтилена и ЧХУ началась в ГНИИХП с 1960 г. Было создано несколько опытных установок с реакторами диаметром 200, 400, 600, 700 мм с кипящим слоем катализатора. Здесь обрабатывались различные виды сырья: углеводородные фракции от C₁ до C₅, разные катализаторы – от активированных углей до силикагеля и алюмосиликатов, режимные параметры, конструкции аппаратов и т. д. С середины 60-х годов особое внимание стало уделяться переработке хлорорганических отходов методами высокотемпературного хлорирования: хлоринлиза или хлороллиза. Полученный опыт позволил в 1973–1975 гг. освоить закупленные производства перхлоруглеродов: из природного газа на Калужском «Хлорвиниле» мощностью 30 тыс. т в

год и из хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина на Стерлитамакском «Каустике» в 1973–1977 г. мощностью 20 тыс. т в год. Большой вклад в это внесли Ю.А. Трегер, Э.Р. Берлин, В.П. Тычинин, В.Н. Горин, Л.М. Карташов, Л.Н. Занавескин, В.В. Горячев, Я.М. Абдрашитов, В.П. Васильев, М.В. Вагапов, В.П. Лукин. Производства успешно работают и в настоящее время.

Одновременно под руководством А.Л. Гольдинова на Кирово-Чепецком химкомбинате была разработана технология получения перхлорэтилена и ЧХУ из пропилена, заключающаяся в двухстадийном процессе: первая стадия – жидкофазное хлорирование пропилена с получением дихлорпропана, вторая стадия – его хлоролиза до перхлоруглеродов.

В начале 80-х годов на Зиминском химзаводе был создан цех по переработке хлорорганических отходов в ЧХУ мощностью 36

этом же заводе. Цех был пущен в 1972 г. К 1990 г. его мощность выросла до 18 тыс. т в год. Однако в процессе освоения пришлось столкнуться с серьезными трудностями: проскок ацетилхлорида с реакционной массой и выход из строя центрифуг, предназначавшихся для удаления побочной дихлоруксусной кислоты (ДХУК). Для очистки МХУК от ДХУК потребовались другие способы и, в первую очередь, гидрирование последней. Оно было сначала проверено в центральной заводской лаборатории завода, а затем организовано в промышленном масштабе под руководством Ю.А.

Гаврилова. В дальнейшем исследования по каталитическому гидрированию ДХУК и особенно по его аппаратурному оформлению продолжили в институте Е.С. Сергеев, В.Н. Егорова, Б.Я. Либман, В.В. Горячев. К настоящему времени Л.Н. Занавескиным найдены оптимальные технологические, аппаратные и конструкторские решения как процесса гидрирования, так и всей технологической схемы в целом.

Хлорированные жирноароматические соединения и их производные. Среди хлорорганических соединений важное значение имеют хлорпроизводные алкилароматических углеводородов: толуол, ксилолы, другие полиметилбензолы. Современное промышленное производство этих углеводородов базируется в основном на процессах переработки соответствующих фракций нефти и коксования каменного угля. Одним из важнейших методов переработки алкилароматических углеводородов является превращение их в хлорпроизводные в результате реакции хлорирования. Значительный интерес представляют монохлорметильные производные этих углеводородов, наличие у которых CH_2Cl -группы, обладающей высокой реакционной способностью, позволяет легко превращать ее в другие группы: COOH , CH_2OH , CHO , CH_2NH_2 , – т. е. получать соответствующие функциональные ароматические соединения. Они используются при изготовлении лекарственных препаратов в фармацевтической промышленности, душистых веществ – в парфюмерии, а также при производстве красителей, пластических масс и полимерных материалов.

На основе монохлорметильных производных алкилароматических углеводородов и пиридиновых оснований получают эффективные ингибиторы кислотной коррозии, применяемые при травлении металлов, транспортировании соляной кислоты, а также для защиты оборудования нефтяных скважин от корродирующего действия

пластовых вод. Полихлорметильные производные ксилолов и псевдокумола, например, гексахлорпарахлорил (ГХПК), нашли применение в качестве вулканизирующих агентов, антикорчинга, модификаторов резиновых смесей. При этом резиновые изделия приобретают более высокие физико-механические свойства: у них увеличивается износостойкость, прочность и т. д. В ряде случаев эти соединения являются хорошими отвердителями для эпоксидных смол и сшивающими агентами для полимеров.

Среди функциональных производных алкилароматических углеводородов особое место занимают хлорангидриды ароматических кислот, получаемые при неполном гидролизе трихлорметильных производных этих углеводородов. Они являются исходными соединениями для синтеза полимерных материалов и термостойких высокомолекулярных волокон, способных сохранять высокие механические свойства под нагрузкой при повышенных температурах. Таким образом, продукты превращений хлорпроизводных алкилароматических углеводородов имеют важное прикладное значение. Они стали доступными благодаря разработке Г.В. Моцаревым и В.Р. Розенбергом новых высокоэффективных способов хлорирования алкилароматических углеводородов, позволивших осуществить получение их в промышленном масштабе. Эта серия работ была начата в ГНИИЭЗ-93 в 1957 г. Объектом хлорирования на первых порах был толуол. Все продукты хлорирования толуола в боковую цепь представляют практический интерес: бензилхлорид используется для синтеза бензилового спирта, или бензиламина, бензальхлорид – для синтеза бензальдегида, бензотрихлорид – для получения бензоилхлорида.

В основе этих превращений лежит реакция гидролиза, или аммонолиза, хлорпроизводного. Работа по получению бензоилхлорида через бензотрихлорид была предпринята с целью удешевления производства бензолпероксида, где для этих целей



Панорама ОАО «Саянскимпласт»

Щитовая одного из цехов ОАО «Саянскимпласт»

Затарка и упаковка готовой продукции в ОАО «Саянскимпласт»



тыс. т в год методом их хлоролиза при 600°C и давлении 200 атм. В ФРГ, где было закуплено оборудование, технология была отработана только на опытной установке. Процесс, уникально сложный из-за экстремально высоких технологических параметров и сложности оборудования, потребовал сосредоточения усилий специалистов – химиков, технологов, инженеров, эксплуатационников. Сотрудники ГосНИИхлорпроекта Ю.А. Трегер, Л.Н. Занавескин, Л.Н. Балашов, Л.М. Карташов и завода – В.И. Харитонов, В.Р. Халилов участвовали в освоении этого производства, которое вышло на проектную мощность в 1986 г. Большую организационную работу при этом провели В.М. Романов и В.В. Семенов.

Монохлоруксусная кислота (МХУК) и монохлорacetат натрия (МХАН). МХУК и МХАН используются для получения гербицидов (2,4-Д), карбоксиметилцеллюлозы, а также в фармацевтической промышленности. Известны два метода получения МХУК: сернокислотный гидролиз трихлорэтилена и хлорирование уксусной кислоты. Производство по первому методу введено в эксплуатацию на Уфимском «Химпроме» в 1958 г. и работает до настоящего времени. Но оно характеризуется повышенными расходными показателями по сырью, большим количеством отходов, малопродуктивным оборудованием. Более современным является получение МХУК хлорированием уксусной кислоты в присутствии катализаторов: хлоридов серы или фосфора и ацетилхлорида. Отечественным приоритетом являлось использование в качестве катализатора уксусного ангидрида, который в процессе хлорирования превращался в ацетилхлорид. Это – работы Е.В. Сергеева и В.Н. Егоровой.

В результате проведенных на Чапаевском заводе химудобрений с 1960 г. лабораторных и с 1962 г. опытных работ был разработан технологический процесс получения МХУК и МХАН, который был заложен в проект цеха мощностью 13 тыс. т в год на



Единственная в мире установка получения хлора на открытом воздухе в северных широтах – завод «Капролактам» ОАО «СИБУР-Нефтехим», Нижегородская обл.

использовалась бензойная кислота. В 1962 г. процесс был осуществлен на опытной установке ГНИИХП. Непосредственным продолжением работ по бензоилхлориду явились исследования синтеза дихлорангидрида терефталевой кислоты (терефталоилхлорида), начатые в 1962 г. Г.В. Моцаревым и И.Н. Успенской. Синтезы по бензил- и бензальхлоридам и превращения на их основе были осуществлены позже.

В 1968 г. на Опытном заводе ГосНИИхлорпроекта была создана опытно-промышленная установка по получению терефталоилхлорида (ТФХ). В начале работ по синтезу ТФХ был выявлен новый, весьма важный потребитель полупродукта этого синтеза – гексахлорпарахлорид (ГХПК). Этим потребителем выступила ветеринария. ГХПК оказался исключительно эффективным средством для борьбы с гельминтными заболеваниями печени сельскохозяйственных животных, приносящими значительный урон сельскому хозяйству. Работа проводилась совместно со Всесоюзным институтом гельминтологии им. К.И. Скрябина. Важность проблемы была так очевидна, что уже в начале 1963 г. вышло специальное постановление правительства, которое обязывало в течение года создать опытную установку и в 1964 г. выпустить опытные партии продукта. Четыре партии ГХПК в количестве 500 кг были в соответствии с постановлением выпущены уже в 1963 г. Опытноразработочная установка была создана несколько позже.

Эта технология была использована при создании в 1969 г. наработочного производства ГХПК на Скоропусковском опытном заводе, расположенном в Загорске (ныне Сергиев Посад) мощностью 100 т в год продукта. В 1970 г. в этом цехе были выпущены 40 т продукта, в 1971 г. – 100 т, в 1975 г. – 1000 т, а в 1988 г. – уже 3000 т. Увеличение за короткое время производительности в десять раз стало возможным не только благодаря монтажу дополнительного оборудования, но и в результате творческой работы исследователей под руководством В.Р. Розенберга и работников завода В.Е. Ермолаева и Н.Ф. Андреева. Работы по получению гексахлор-м-ксилола (ГХМК) были начаты в 1965 г. в связи с возникшей потребностью в хлорангидриде изофталевой кислоты – изофталоилхлориде (ИФХ). Опытный цех был создан в 1967 г., одновременно с работами по получению изофталоилхлорида.

На основе ИФХ получали также ароматический полиамид путем конденсации его с м-фенилендиамином. Этот термостойкий полимер выпускается в США под названием «номекс». У нас он называется фенилон. В СССР фенилон выпускался в виде волокон и электроизоляционной бумаги. В связи с резко возросшими потребностями в ТФХ и ИФХ, было принято решение о создании промышленных производств этих продуктов в Первомайском ПО «Химпром» в Украине. В течение 1985–1987 гг. оба производства были освоены. Их мощность по ТФХ составляла 1100, а по ИФХ

– 1700 т в год. Однако в 90-х годах производства были остановлены и затем разрушены. Для обеспечения потребности России в термостойких волокнах были приняты совместные организационные и технические решения Московского института теплотехники (Л.С. Соломонов, Ю.Л. Шурупов), ФГУП НИИ «Синтез» с КБ (Ю.А. Трегер, В.Я. Яськова, В.Р. Розенберг, О.П. Мурашова), Стерлитамакского ОАО «Каустик» (Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев) об организации нового производства ТФХ через гексахлор-п-ксилол мощностью 200–300 т в год. Оно было пущено в 1998–1999 гг.

Пестициды (ядохимикаты). В 1974–1975 гг. благодаря М.Ф. Семенову, В.В. Олейнику, В.И. Зеткину, Ю.А. Трегеру и Е.Д. Вертузаеву на Славгородском химзаводе (ныне «Алтайхимпром») было пущено производство 3,4-дихлорбензола – исходного продукта для пропанади; пентахлорнитробензола – на Усольском «Химпроме» (В.И. Зеткин, Ю.А. Трегер, В.И. Лапшин, В.С. Леванович), гептахлора на Днепродзержинском «Азоте» (М.Б. Скибинская, Ю.А. Трегер, И.П. Савельева, Р.М. Кечер, Ю.И. Фенин, А.Н. Феденко, Н.Х. Кобец); пропината (натриевой соли 2,2-дихлорпропионовой кислоты) на Чапаевском заводе химудобрений (Е.В. Сергеев, В.Н. Буланов, Ю.А. Гаврилов). Последнее производство было уникально: для полного освоения технологии и достижения проектной мощности в семь тысяч тонн в год понадобилось всего около

зарубежные аналоги. Электролизеры БГК-17 были использованы при строительстве новых хлорных цехов в нашей стране и странах Восточной Европы. К 1965 г. здесь вырабатывалась половина хлора и каустической соды в стране.

На хлорных производствах вместо ртутных и механических преобразователей тока начали использовать полупроводниковые выпрямители с более высоким КПД. Вместо привозной соли, на ряде новых и реконструируемых заводов использовали подземные рассолы из местных источников. Для добычи подземных рассолов был применен метод гидроруба. На заводах, применяющих привозную соль, были механизированы системы ее складирования и растворения. Вместо периодического метода очистки рассола на всех заводах внедрены более экономичные и производительные методы с использованием осветлителей со взвешенным шламовым фильтром или типа Дорра. Разработаны мощные автоматизированные выпарные установки. Дальнейшее развитие техники хлорного электролиза было связано с совершенствованием электролизеров типа БГК путем интенсификации режима электролиза за счет увеличения плотности тока и токовой нагрузки. Были разработаны и внедрены мощные диафрагменные электролизеры БГК-50 и БГК-62.

В области ртутного электролиза, позволяющего получать ка-

**Встреча с Героями
Социалистического
Труда хлорной
подотрасли**



**Министерства
химической
промышленности
СССР, посвященная
подготовке
к встрече 60-летия
образования СССР,
в Усольском
ПО «Химпром».**
**Справа налево –
В.И. Сергеев,
Т.В. Пахомчик,
И.Д. Кузьмин,
К.Г. Баймурадинов,
Д.И. Дадашев,
начальник
Связхлора
Е.А. Лисицин,
В.П. Решетов,
С.М. Петросян,
директор
ГосНИИхлорпроекта
В.М. Зимин,
Н.Н. Кистанова.
1982 г.**
**Щитовая
производства
эпихлоргидрина
в ОАО
«Усольехимпром»**

четырёх месяцев.

В начале 80-х годов было освоено два сложнейших производства. Одно из них – получение каптана. Эта технологическая схема состоит из пяти только химических стадий. Производство было запущено в Румынии на химкомбинате «Борзешти». В результате проведенного Ю.А. Трегером, Б.Я. Либманом, В.И. Зеткиным, А.Д. Раскиной, Ф.Х. Бикмулиным, В.Е. Бабенко, Л.Н. Балашовым и Е.Д. Вертузаевым дополнительного комплекса исследований и сложных пуско-наладочных работ оно было полностью освоено в 1983 г. Это позволило в течение ряда лет обеспечивать этим важнейшим продуктом все страны, входящие в СЭВ. Вторым было производство триаллата с многостадийным сложным получением промежуточного продукта 1,1,1,3-тетрахлорпропена. Оно было запущено благодаря Ю.А. Трегеру, Э.Р. Берлину, Л.Н. Занавескину, Ю.К. Дмитриеву, Л.М. Карташову, В.В. Лебедеву и Ф.С. Сировскому. Цех выпускал продукцию с 1981 г. до середины 90-х годов. Рост производства хлора стимулировал совершенствование технологии и техники его производства. В это время были проведены разработки, обеспечившие переход хлорной промышленности на новый, более высокий технический уровень.

В области диафрагменного электролиза З.И. Лифатовой, Л.И. Кришталюком и др. был отработан процесс нанесения на катод асбестовой диафрагмы с целью конструирования максимально уплотненных компактных высокопроизводительных электролизеров без значительного увеличения габаритов. На базе этих и других исследований под руководством Г.М. Камарьяна был разработан электролизер БГК-17 с развитым катодом, осаждающей диафрагмой, нижним токоподводом и устройством анодного контакта без применения заливки свинцом на токовую нагрузку 25 и 50 кА. По своим технико-экономическим показателям электролизер не уступал, а по некоторым – превосходил лучшие



устическую соду повышенной чистоты для целлюлозно-бумажной промышленности и производства искусственных волокон, были разработаны и внедрены электролизеры Р-30, Р-50, Р-101, СЧР (разработан совместно с ЧССР), СДМ-150, СДМ-200 (разработан совместно с ГДР), эффективные разлагатели амальгамы, системы очистки рассола и ртутьсодержащих выбросов. В те же годы были разработаны и освоены новые технические решения по стадиям очистки рассола, переработки хлора, щелоков и водорода, включающие использование новых контрольно-измерительных приборов, автоматизацию производственных процессов, новых конструкционных материалов, аналитических методик.

Так, были разработаны улучшенные конструкции солерастворителей, непрерывные методы очистки рассола в аппаратах типа КС, фильтры ФПАКМ для уплотнения шлаков рассолоочистки, высокопроизводительные выпарные системы, хлорные компрессоры, фильтры сухого и влажного хлора. В технике хлорного электролиза к началу 70-х годов произошел существенный скачок благодаря изобретению Беера и последующему внедрению металлооксидных анодов. В качестве анодов до 1913 г., в основном, использовались платиновые и магнетитовые аноды, но первые были чрезвычайно дороги, а вторые показывали высокое электрическое сопротивление. С 1913 по 1970 гг. в качестве анодного материала использовали графит, который имел ограниченный срок службы, низкие электрохимические характеристики, загрязнял получаемые продукты, не позволял интенсифицировать процесс и изготавливать компактные конструкции электролизеров.

Отечественные аноды ОПТА (В.Л. Кубасов, В.Б. Буссе-Мачукас), изготовленные из титана с покрытием из смешанных оксидов рутения и титана, начали широко внедряться в хлорной промышленности с начала 70-х годов. В 1975 г. в Стерлитамакском ПО «Каустик» вступила в эксплуатацию крупная промышленная



Г.М. Камарьяна и других ученых были реализованы при разработке и создании новой серии диафрагменных электролизеров типа ДМ.

В ртутном электролизе аноды ОРТА позволили повысить плотность тока до $10-12 \text{ кА/м}^2$, исключить загрязнение поверхности ртутного катода графитом, что являлось причиной выделения водорода в электролизере, и необходимость регулировки межэлектродного расстояния по мере срабатывания графитовых анодов. В середине 70-х годов были сделаны два существенных изобретения, повлиявших на развитие техники диафрагменного электролиза: асбополимерная диафрагма и расширяющегося анода. Малонабухающая асбополимерная диафрагма, содержащая перфторуглеродную смолу для скрепления волокон асбеста,

Панорама 7-го микрорайона города химиков Кирова-Чепецка. Кировская обл.

Вид на Кирово-Чепецк с р. Чепцы

Здание комбината-управления КЧХК. Кировская обл.

В одной из лабораторий КЧХК



установка по изготовлению анодов ОРТА, закупленная у итальянской фирмы «Де Нора». Ранее действовала только небольшая установка на Опытном заводе ГосНИИхлорпроекта в Москве. Это позволило в 80-е годы перевести на новые аноды практически все промышленные хлорные производства. Достоинства ОРТА относительно графитовых анодов и последние достижения химического машиностроения усилиями А.Ф. Мазанко, В.И. Дюмулена,

имеет срок службы два года вместо шести–восьми месяцев, позволяет снизить межэлектродное расстояние и падение напряжения на электролизере. В нашей стране такая диафрагма была успешно внедрена в Кемеровском ОАО «Химпром» в 1978 г. Разработка диафрагменного электролизера с расширяющимся анодом была выполнена в КБ НИИ «Синтез». Однако она так и не была реализована в промышленности.

В 70-х годах, в связи с ужесточением требований к охране окружающей среды, а также резкой критикой ртутного метода и возникшей дискуссией о канцерогенных свойствах асбеста, в мире возрос интерес к разработке новых технологий получения хлора и каустика. Появление перфторированных полимеров, обладающих исключительной химической стойкостью, создало предпосылки для разработки ионообменных мембран, стойких в условиях хлорного электролиза.

В 1973 г. американская фирма «Хукер» запатентовала хлорный электролизер с мембраной, выполненной из перфторированного полимера. В 1975 г. японской фирмой «Асахи Касэй» в г. Нобеока был пущен первый промышленный мембранный электролизер. В нашей стране работы по созданию мембранного электролиза проводились с 50-х годов под руководством Л.И. Кришталика и Н.И. Меньшаковой. Однако существующий на то время уровень техники не позволил его осуществить. Разработки мембранного электролиза, начатые в стране в 1976 г., базировались на отечественной перфторированной мембране МФ-4СК, созданной в Ленинградском ОНПО «Пластполимер» Ю.А. Паншиным и Н.А. Дрейманом. Проведенные Э.Ф. Рябовым и О.П. Ромашиним научно-исследовательские работы привели к созданию А.Ф. Золотовым и В.Д. Хейфицем монополярных и

промышленные производства чистой каустической соды по ртутному методу.

Для ускорения реализации этой программы в 1989 г. у японской фирмы «Асахи Касэй» было закуплено комплектное оборудование для производства в Дзержинском ПО «Заря» мембранных электролизеров; комплектное оборудование и технология изготовления ионообменных мембран, базирующаяся на мономерах производства Ленинградского ОНПО «Пластполимер», и комплектное производство хлора и каустической соды мембранным методом для Волгоградского ПО «Каустик». К началу 90-х годов в стране эксплуатировалось 21 производство хлора и каустической соды по диафрагменному методу и 12 – по ртутному. К 1990 г. выработка хлора в СССР достигла наибольшего объема – около 3 млн т в год, в том числе в Российской Федерации 2 млн т в год. Несмотря на значительный прирост выработки продукции, страна испытывала дефицит каустической соды. Поэтому ее ежегодно закупали за границей в количестве 200 т.

Следует отметить, что в 80-х годах практически прекратилось капитальное строительство новых хлорных производств. Последнее в XX в. производство хлора и каустика было пущено в эксплуатацию в 1984 г. в Волгоградском ОАО «Каустик». Практически ни на одном из заводов не было реконструкции



**Панорама
Новочебоксарского
ОАО «Химпром»**

**Президент Чувашии
Н.В. Федоров
(крайний справа)
на открытии
технологической
котельной в
Новочебоксарском
ОАО «Химпром».
Рядом с ним –
генеральный
директор
В.С. Стародубцев.
2006 г.**

биполярных промышленных мембранных электролизеров, испытанных с положительными результатами в 1978 г. в хлорных цехах Московского ПО «Синтез», Котласского ЦБК – в 1981 г. и Стерлитамакского ПО «Каустик» – в 1983 г.

Промышленные мембранные электролизеры изготавливались в ПО «Уралхиммаш», имеющем опыт производства промышленных фильтр-прессных электролизеров для получения водорода. В 1985 г. в ОАО «Синтез» была создана установка по производству едкого кали реактивной квалификации для обеспечения продуктом промышленности источников тока. Оригинальная технология, разработанная Э.Ф. Рябовым, Н.Ф. Сафроновой, О.П. Ромашиним и И.З. Альтманом, базировалась на использовании трехкамерного мембранного электролизера и электрохимического мембранного дехлоратора. К середине 80-х годов в Ленинградском ОНПО «Пластполимер» по отечественным разработкам было создано производство перфторированных отечественных мембран, а также сырья и вспомогательных материалов для него в Бориславском филиале ГосНИИхлорпроекта, Ленинградском филиале ВНИИпроекта, на Кирово-Чепецком химзаводе, в Уральском НПО «Галоген».

По отечественной технологии в НИИПМ и Чебоксарском ПО «Химпром» в короткие сроки были созданы производства ионообменной смолы для тонкой очистки рассола до требований мембранной технологии, а в ОНПО «Пластполимер» – фильтр-вспомогателя, специальных фторопластовых шлангов и пр. В те же годы В.С. Бобрин, В.И. Кащенко и А.С. Соболев из Иркутского филиала МНПО «Синтез» разработали ряд проектов создания производств хлора и каустической соды мембранным методом. Это обеспечило ввод промышленных мощностей на уровне 900 тыс. т в год по отечественной технологии. За счет этого предполагается практически полностью вывести из эксплуатации

производства, а замена изношенных электролизеров на более современные проводилась в незначительных масштабах и лишь частично.

Последнее десятилетие XX в. характеризовалось резким падением производства в стране. Это отрицательно сказалось на состоянии хлорной промышленности. Из-за физического износа и по экологическим соображениям были закрыты хлорные производства ртутным методом в Архангельске, Котласе и Усолье-Сибирском. Прекращено строительство крупного диафрагменного производства в ОАО «Саянскимпром». Не началось строительство производства хлора и каустической соды мембранным методом в Волгоградском ОАО «Каустик», хотя у японской фирмы «Асахи Касэй» для него было закуплено оборудование. После 1990 г. в стране из-за спада производства в ряде потребляющих отраслей резко сократилась потребность в каустической соде. Ограничения в ее потреблении стали тормозить производство хлора и хлорсодержащих продуктов. Страна из импортера превратилась в экспортера каустической соды. Существенным достижением как в хлорном производстве, так и в химической промышленности в целом стал пуск крупной линии по выпуску винилхлорида и поливинилхлорида в Стерлитамакском ЗАО «Каустик» в 1997 г.

В 2006 г. впервые в России в ОАО «Саянскимпласт» осуществлена конверсия ртутного электролиза на мембранный. Освоение нового производства шло с участием германской инженеринговой фирмы С.А.С («Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH») и японской — «Асахи Касей» («Asahi Kasei Chemicals Corporation»). После выхода на проектную мощность выпуск каустической соды увеличился до 169 тыс. т, а хлора — до 150 тыс. т. В планах ОАО «Саянскимпласт» — расширение мембранного электролиза до 260 тыс. т в год по хлору.