

# 电石法聚氯乙烯生产工艺汞用量削减效果调查及关键控制参数分析

高欣<sup>1\*</sup>, 祝家能<sup>2#</sup>, 邵捷<sup>2</sup>, 王婧<sup>3</sup>

<sup>1</sup>云南省生态环境对外合作中心, 云南 昆明

<sup>2</sup>云南省生态环境工程评估中心, 云南 昆明

<sup>3</sup>昆明市生态环境局官渡分局生态环境监测站, 云南 昆明

收稿日期: 2024年1月5日; 录用日期: 2024年2月7日; 发布日期: 2024年3月20日

## 摘要

电石法聚氯乙烯行业是汞产品用量较大的行业之一, 该行业汞用量控制被纳入《关于汞的水俣公约》中, 而在实际的控制过程中, 企业管理体系的完善和生产工艺过程相关技术参数的控制均直接影响单位产品汞用量的上升和下降, 为指导企业完成削减目标, 筛选确定对削减工作具有决定性的措施和建议, 特选取2家企业进行了5年的跟踪调查和研究, 调查结果显示, 在做好管理制度体系下, 原料气含水率、乙炔纯度和在转化器中的空间流速、转化器反应问题是影响低汞触媒使用寿命的直接原因。

## 关键词

电石法, 聚氯乙烯, 单位产品汞用量, 低汞触媒

# Investigation on the Effect of Mercury Consumption Reduction in PVC Production Process by Calcium Carbide Method and Analysis of Key Control Parameters

Xin Gao<sup>1\*</sup>, Jianeng Zhu<sup>2#</sup>, Jie Shao<sup>2</sup>, Jin Wang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Yunnan Cooperation Center for Ecological Environment, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Yunnan Appraisal Center for Ecological and Environmental Engineering, Kunming Yunnan

<sup>3</sup>Kunming Ecological Environment Bureau Guandu Sub-Bureau Ecological Environment Monitoring Station, Kunming Yunnan

Received: Jan. 5<sup>th</sup>, 2024; accepted: Feb. 7<sup>th</sup>, 2024; published: Mar. 20<sup>th</sup>, 2024

\*第一作者(高欣, 1984年, 男, 硕士研究生, 高级工程师, 环境工程)。

#通讯作者(祝家能, 1987年, 男, 硕士研究生, 高级工程师, 环境工程)。

文章引用: 高欣, 祝家能, 邵捷, 王婧. 电石法聚氯乙烯生产工艺汞用量削减效果调查及关键控制参数分析[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(2): 200-206. DOI: 10.12677/aep.2024.142027

## Abstract

The PVC industry using calcium carbide method is one of the industries with a large amount of mercury products. The control of mercury usage in this industry has been included in the *Minamata Convention on Mercury*. In the actual control process, the improvement of the enterprise management system and the control of technical parameters related to the production process directly affect the increase and decrease of mercury usage per unit product. In order to guide enterprises to achieve reduction goals, screening and determining decisive measures and suggestions for reduction work are necessary; Two companies were selected for a 5-year follow-up survey and research. The survey results showed that under a sound management system, the water content of raw gas, acetylene purity, spatial flow rate in the converter, and converter reaction issues were the direct reasons affecting the service life of low mercury catalysts.

## Keywords

Calcium Carbide Method, Polyvinyl Chloride, Mercury Usage per Unit Product, Low Mercury Catalyst

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

汞具有其易迁移性、持久性、高生物富集性、高生物毒性等特性[1], 可对人体健康和环境产生重大不利影响, 被全球视为一类重要的有毒有害环境污染物, 国际社会高度重视汞污染控制的问题[2]。2013年10月10日, 包括中国在内的91个国家和政府签署了《关于汞的水俣公约》(以下简称《公约》)[3]。2017年8月16日, 公约在全球正式生效, 中国作为首批加入公约的缔约国, 将开始全面履行公约的各项条款, 承担履约责任和义务。

氯化汞触媒作为聚氯乙烯单体生产的催化剂[4], 在生产过程中可产生废汞触媒、含汞活性炭、含汞污泥和含汞盐酸等含汞废物, 具有非常大的环境风险[5]。针对电石法聚氯乙烯用汞生产工艺, 公约提出了“到2020年, 电石法聚氯乙烯单位产品的汞使用量比2010年下降50%”。生态环境部和工业和信息化部联合下发的《电石法聚氯乙烯单位产品用汞量减半目标完成情况评估细则(试行)》(环办固体〔2019〕61号)明确提出了“2020年年底, 电石法PVC单位产品用汞量标准设定为每吨49.14克”。

为有效推动电石法聚氯乙烯企业完成单位产品用汞量标准, 生态环境部于2018年印发的《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》明确要求, “组织电石法聚氯乙烯行业企业制定并实施用汞强度减半方案”, 关于印发《土壤污染防治行动计划实施情况评估考核规定(试行)》的通知(环土壤〔2018〕41号)明确要求, “未组织行政区内电石法聚氯乙烯行业企业制定并实施用汞强度减半方案的, 视情节轻重, 扣0.5至1分, 2020年, 行政区内电石法聚氯乙烯行业企业用量强度未实现减半的, 每核实1家企业, 视情节轻重, 扣0.5至1分”。

为有效指导电石法聚氯乙烯行业落实单位产品用汞量减半要求, 中国石油和化学工业联合会和中国氯碱工业协会联合制定了《电石法聚氯乙烯行业低汞触媒高效应用技术指南》, 从制度建设、工艺控制等方面提出了具体参考建议。但鉴于电石法聚氯乙烯企业生产工艺流程长, 对汞触媒的影响环节多, 目

前尚不能对各类控制措施进行定量化考核,因此,目前在行业汞削减的实际指导中,缺乏相对较为量化的技术手段和方法,换言之,目前暂不能精细指导企业需要控制的关键技术和环节,也制约了该行业汞的持续削减。因此,论文试图通过对实际生产企业近5年生产工艺数据的跟踪调查和分析,提出该行业生产工艺汞削减需要关注的关键环节及建议参数。

## 2. 调查方法

为评估2家企业(以下简称企业A、企业B)单位产品汞用量情况,对2家企业生产工艺关键参数及单位产品汞用量削减情况进行了长达5年(2017年1月~2021年12月)的跟踪调查,其中,工艺关键参数包括低汞触媒质量、乙炔纯度、原料气含水率、VCM合成转化器台数、乙炔平均空间空速等。

调查研究采取企业日常监控、记录数据,并经整理和统计而成。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 统计结果

参照《电石法聚氯乙烯单位产品汞用量减半目标完成情况评估细则(试行)》的计算方法对两家企业单位产品汞用量情况进行计算。计算结果见图1,如图所示,自2017年企业技术改造以来,通过对相关工艺参数的管控,企业单位产品汞用量均在逐年降低,至2020年底时,两家企业单位产品汞用量均已满足49.14 g/t的标准要求。

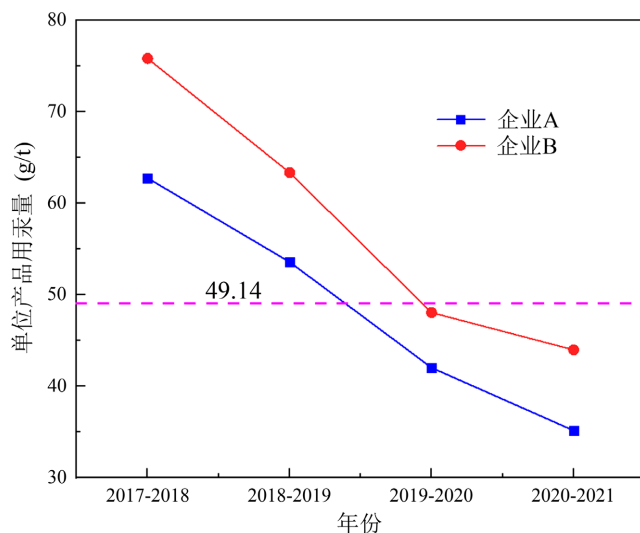


Figure 1. Changes in mercury consumption per unit product of an enterprise  
图1. 企业单位产品汞量变化情况图

### 3.2. 关键控制参数分析

电石法聚氯乙烯行业生产工艺主要包括乙炔制备、氯化氢制备、VCM生产及聚合等过程[6],生产工艺过程中原料气纯度、原料气含水率以及反应温度等过程,均可造成低汞触媒失活和损失[7],因此,为延长汞触媒使用寿命,提高汞触媒利用率,是实现电石法聚氯乙烯行业单位产品汞消耗削减的最终目标[8]。根据文献资料及企业生产实际,影响汞触媒使用寿命的因素主要包括混合原料气含水率、原料气有害元素、混合原料气摩尔比、转化器中乙炔空间流速、转化器反应温度等,可通过工程措施予以控制的主要有混合原料气含水率、原料气有害元素、转化器中乙炔空间流速等[9]。调查研究阶段,为调查分析

工艺参数对结果的影响,特设定企业见管理制度建设和运营基本一致(调查的两家企业同属一个集团公司,其运营管理基本一致)。

### 3.2.1. 原料气含水率

原料气中夹带的水,对转化反应有很大的危害,可导致汞触媒结块增加转化器阻力,导致触媒快速失效[10];水在转化器内与乙炔发生副反应带入有害杂质,影响成品质量;水与氯化氢反应生成盐酸腐蚀设备,增加触媒消耗。

两个企业近年原料含水率如图 2 所示。从两个企业数据对比情况看,企业 A 2017~2021 年含水率均维持在 450 ppm 左右,但企业 B 原料气含水率从 2017 年 1000 ppm 降低至 2021 年的 200 ppm。从两个企业近 5 年单位产品汞用量的变化情况看,两个企业均有大幅的下降,因此,当原料含水率低至一定数值后,水对低汞触媒的使用寿命的影响有限,而这一结论,也与行业相关企业的报道数据和行业技术指南结论一致。

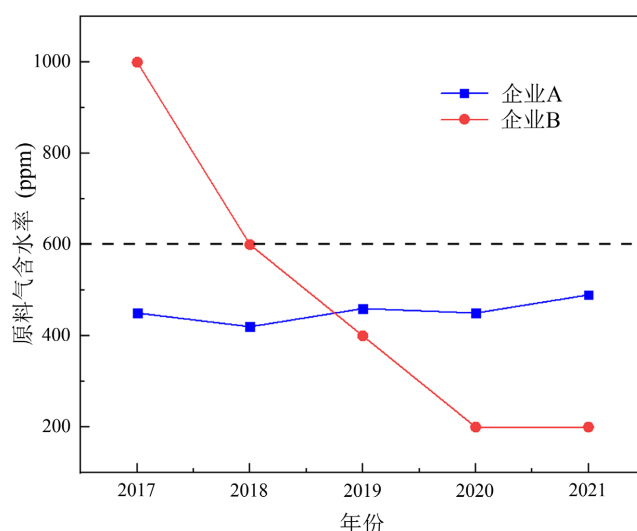


Figure 2. Changes in the moisture content of the company's raw materials  
图 2. 企业原料含水率变化情况图

### 3.2.2. 乙炔纯度

乙炔气中夹带的微量硫化氢、磷化氢会使汞触媒发生不可逆转的中毒,失去活性[11];因此,乙炔纯度的控制也是行业中重点关注的方向之一,当前乙炔净化工艺主要包括次氯酸钠和浓硫酸法,其中,浓硫酸法除可去除乙炔中的微量有害元素外,还可实现脱水,因此,浓硫酸法效果更好。

两个企业乙炔纯度情况见图 3。在调研的两个企业中,乙炔净化均采用次氯酸钠法,控制要求为乙炔纯度 $\geq 99.5\%$ ,并采用硝酸银试纸检测硫磷,均未检出。从两家企业数据看,2017 年起,企业 A 乙炔纯度已达 99.5%,而企业 B 对乙炔纯度工艺进行了优化,其纯度从 2017 年的 98.5%持续提升至 99.5%。

从最终的单位产品用量削减情况看,乙炔纯度低于 99%时,通过提高乙炔纯度,低汞触媒使用寿命改善情况明显,但达到 99%后,乙炔纯度因数对低汞触媒使用寿命影响不是十分明显,如 99.5%的企业 A 在近几年中单位产品汞用量下降仍较为理想。

### 3.2.3. 乙炔空速

转化器中乙炔空速是影响低汞触媒使用寿命最为关键的因素之一,在高空速下,低汞触媒运作负荷高,其使用寿命相应的降低[12],因此,为延长低汞触媒使用寿命,降低单位产品汞用量,增加转化器台

数，降低转化器的乙炔空速成为工程首选措施。

两个企业乙炔空速变化情况见图 4。通过两家企业转化器变化情况看，通过增加转化器台数，转化器中乙炔空速下降明显，两家企业转化器均采用庚烷换热方式，通过增加转化器数量，两家企业转化器乙炔空速均控制在  $25 \text{ Nm}^3/(\text{m}^3 \text{ 低汞触媒} \cdot \text{h})$  内，而成前后台转化器数量比例来看，企业 A 由 1.22:1 降到了 1:1，企业 B 由 1.18:1 降至 1:1，也符合《电石法聚氯乙烯行业低汞触媒高效应用技术指南》推荐的范围值。

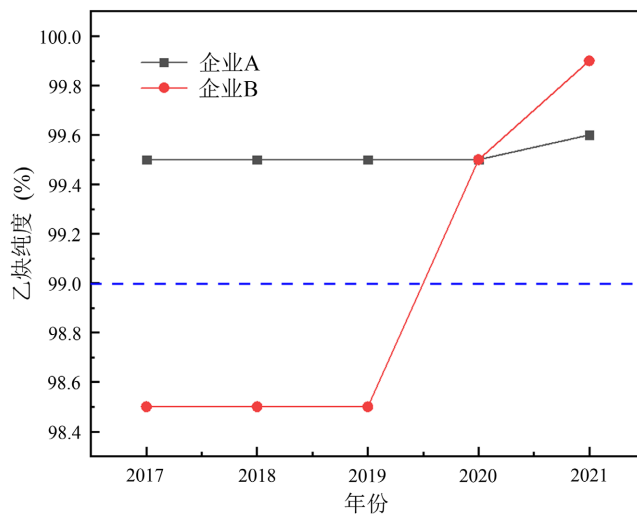


Figure 3. Changes in acetylene purity in enterprises

图 3. 企业乙炔纯度变化情况图

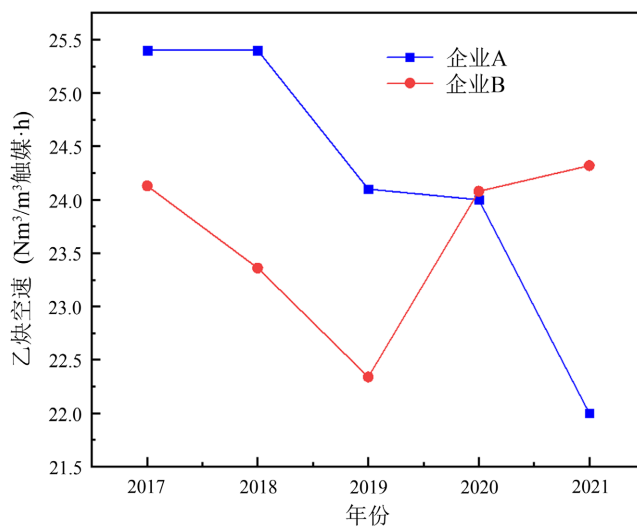


Figure 4. Changes in acetylene airdspeed in the enterprise

图 4. 企业乙炔空速变化情况图

### 3.2.4. 转化器反应温度控制

转化器反应温度的控制是有效减少汞升华的主要手段[7]，其反应温度的高低与乙炔空速有关(乙炔与氯化氢属放热反应，反应的进行会提高反应的温度)，同时也与转化器冷却水系统有关(反应产生的热通过冷却水系统及时带走，可有效避免反应温度的持续增加)。因此，反应温度控制一方面通过降低乙炔空速，另一方面则是对转化器热水系统的控制。

热水系统：转化热水中的酸性物质、氯离子等物质，会造成转化器列管外腐蚀发生泄漏，检修频次增高，造成触媒消耗量增大[13]。为确保转化器的长周期运行，减少列管泄露风险。因此，公司采取安装高温缓蚀剂填加装置，在转化热水中添加高温缓蚀剂，此外，为了及时检测转化热水 pH 值，在转化热水回水总管上设置了两台 pH 在线分析仪，控制转化热水 pH 在 8~11 之间。开展转化器热水氯离子监测，浓度控制在 100 ppm 以内，保障转化器不发生泄漏。

反应温度自动控制：转化器反应温度设置超温报警，根据转化器上 8 个热电偶检测到的温度反应信号，在 DCS 画面动态显示各台转化器流量、温度报警参数，作业人员可以在第一时间内调整转化器反应温度，在控制指标内。

反应温度控制：选择合理的反应温度控制区，即满足转化率的要求，又延迟触媒使用时间，达到降低触媒消耗与控制转化效果的目的。

#### 4. 结论与讨论

为实现电石法聚氯乙烯行业单位产品汞用量减半目标，低汞触媒的使用是其首选[14]，而在低汞触媒使用中，管理体系中的“三翻”技术也可实现低汞触媒的再生使用[8]，但在工艺控制方面，需重点关注的是乙炔纯度、有害元素，转化器中乙炔空速和转化器的控制温度。通过对两家企业近 5 年的调查研究，各控制参数建议控制值为乙炔纯度大于 99%、有害元素硫磷不得检出，乙炔空速控制在 25 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>低汞触媒·h)内，转化器温度控制在 110℃~130℃内，而在后续的管理过程中，为实现单位产品汞用量的持续降低，建议企业在做好工艺参数控制的前提下，重点从低汞触媒质量控制、装填、更换等全流程的精细化管理，尽可能减少对低汞触媒的损坏，减少更换频次，提高其使用寿命。

#### 基金项目

全球环境基金“中国聚氯乙烯生产汞削减及最小化示范项目——云南省地方履约能力建设子项目”。

#### 参考文献

- [1] Bian, Z.T., Ning, P., Wang, X.Q., Ma, Y.X. and Wang, L.L. (2016) Removal of Elemental Mercury by Impregnated Activated Carbon at Low Temperature under Micro-Oxygen Conditions. *International Conference on Material, Energy and Environment Engineering*, No. 36, 267-273.
- [2] Wang, Y.J., Zang, W.C., Zhao, J., Tian, Y. and Jian, X.D. (2016) Mercury Emission Inventory Of PVC Production by Calciumcar Bide Process in China. *Environmental Protection of Chemical Industry*, No. 36, 572-576.
- [3] 关于汞的水俣公约[EB/OL]. [https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201708/t20170816\\_419736.htm](https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201708/t20170816_419736.htm), 2013-10-12.
- [4] 李武斌, 王良栋, 张彬, 李名新, 何家明, 等. 电石法聚氯乙烯生产过程中低汞触媒使用工艺条件的分析[J]. 聚氯乙烯, 2017, 45(1): 20-23.
- [5] 王利国. 80 万吨电石法聚氯乙烯树脂企业汞防治技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [6] 邓云祥. 聚氯乙烯生产原理[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 125-130.
- [7] 安永太, 李广伍, 罗莉丽, 等. VCM 合成反应中触媒寿命影响因素的分析[J]. 山东化工, 2013(42): 191-194.
- [8] 祝家能, 钱怡婷, 等. “三翻及多段活化”技术对延长低汞触媒使用寿命的应用实践及分析[J]. 当代化工研究, 2020(8): 87-88.
- [9] 韩国强. 电石法生产聚氯乙烯过程中低汞触媒替换高汞触媒效果分析及汞污染研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017.
- [10] 王玉晶, 臧文超, 田祎, 赵静, 菅小东, 等. 电石法聚氯乙烯行业履约对策建议[J]. 现代化工, 2016(36): 11-14.
- [11] Dai, X.W. (2012) Difficulties and Counter Measures of Mercury Catalyst Industry in China. *Rare Metals & Cemented Carbides*, No. 40, 67-69.
- [12] Wang, Y.J., Tian, Y., Zang, W.C. and Jian, X.D. (2016) Study on Treatment and Recycling of Mercury from Waste

Mercury Catalysts in China. *Procedia Environmental Sciences*, **31**, 432-439.

<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.090>

- [13] Wang, Y.J., Zang, W.C., Tian, Y., Zhao, J. and Jian, X.D. (2016) Counter Measures and Suggestions on the Implementation of Minamata Convention on Mercury for Calcium Carbide Based PVC Production Process. *Modern Chemical Industry*, No. 36, 11-14.
- [14] 徐柯, 苏维朵, 韩铁生, 杨永峰, 等. 低汞触媒在电石法聚氯乙烯生产中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2018, 46(12): 21-27.