

电石法聚氯乙烯企业单位产品汞用量影响因素分析及减量工程实施效果

郭 苹

云南省生态环境应急调查投诉中心, 云南 昆明

收稿日期: 2021年11月4日; 录用日期: 2021年12月6日; 发布日期: 2021年12月14日

摘 要

汞因其毒性和高富集性而成为全世界重点关注的有毒污染物之一, 电石法聚氯乙烯行业是主要的用汞单位, 也是汞污染物的主要产生单位, 开展电石法聚氯乙烯行业单位产生用汞削减具有重要意义。就该行业而言, 影响汞用量的因素是多方面的, 通过多举措可实现汞用量的持续减少, 但在工程保障措施的同时, 还需要制定具有针对性的制度体系, 实现工程和制度的双重保障。

关键词

公约, 汞, 电石法聚氯乙烯, 单位产品汞用量

Analysis of Influencing Factors of Mercury Consumption per Unit Product of Calcium Carbide Process PVC Enterprise and Implementation Effect of Reduction Project

Ping Guo

Yunnan Ecological Environment Emergency Investigation and Complaint Center, Kunming Yunnan

Received: Nov. 4th, 2021; accepted: Dec. 6th, 2021; published: Dec. 14th, 2021

Abstract

Mercury has become one of the most important toxic pollutants in the world due to its toxicity and high concentration. The calcium carbide process PVC industry is the main unit of mercury use and

the main producer of mercury pollutants. The reduction of mercury consumption per unit in the vinyl chloride industry is of great significance. As far as the industry is concerned, there are many factors that affect the amount of mercury, and the continuous reduction of the amount of mercury can be achieved through multiple measures. However, in addition to the engineering safeguard measures, it is also necessary to formulate a targeted institutional system to achieve the project and system.

Keywords

Convention, Mercury, Calcium Carbide Process PVC, Mercury Consumption per Unit Product

Copyright © 2021 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

因汞具有易迁移性、存续持久性、高生物富集性和高生物毒性等特性，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[1]。国际社会高度重视汞污染控制的问题，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》)。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[2]。

2. 电石法聚氯乙烯行业汞防控要求

氯化汞触媒作为聚氯乙烯单体生产的催化剂，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[3]。在重金属汞污染物的产排行业中，电石法聚氯乙烯行业生产过程中产生和排放的汞污染物占比超60%，因此，对电石法聚氯乙烯行业的监管可有效实施汞污染物的削减。

针对电石法聚氯乙烯用汞生产工艺，《公约》提出了到2020年单位产品的汞使用量需比2010年下降50%。生态环境部和工业和信息化部并确定了2020年底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》要求各地方组织实施企业制定和实施减半方案，并在《土壤污染防治行动计划实施情况评估考核规定(试行)》中明确了扣分原则，即“未组织行政区内电石法聚氯乙烯行业企业制定并实施用量强度减半方案的，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”。因此，国家高度重视电石法聚氯乙烯行业汞污染防控要求的落实，从政策文件、标准体系等方面进行了全方位的保障体系建设。

3. 影响单位产品汞用量因素分析

电石法聚氯乙烯生产工艺流程包括乙炔气体和氯气的生产，原料气净化机合成等，其中，涉及汞触媒的环节主要为氯乙烯单体的生产过程，即干燥的混合气进入转化器，在氯化汞触媒存在条件下，氯化汞和乙炔反应生产氯乙烯[4]，反应方程式如下：



如上述反应方程式可知,上述反应的发生主要发生外扩散、内扩散、表面反应、内扩散、外扩散等五个步骤[5],(图 1)其中,乙炔和氯化氢在汞触媒表面借助其活化中心反应过程为整个反应的核心,在外界条件不变的前提下,表面反应过程为整个反应的控制性环节,就该过程的影响因素而言,主要包括混合原料气含水率、原料气有害元素、混合原料气比例控制、转化器空间流速、转化器反应温度等[6],其中,原料气中含水率高,则会与 HCl 反应生成盐酸,触媒中的氯化汞可溶于盐酸,从而加速汞触媒的消耗[7];原料中有害元素 S、P、As 等会与 HgCl_2 反应生成硫化物、磷化物和砷化物等;温度升高,会加速 HgCl_2 的升华,增加其损耗[8];混合气的比例控制主要为防止过量乙炔与 HgCl_2 反应,因此,工业上常让氯化氢稍微过量;混合气空间流速过快,易造成汞触媒消耗增加、寿命缩减;因此,为减少汞触媒的使用量,重点控制工程即为降低原料气含水率、净化原料气、精确控制温度等。主要副反应如下:

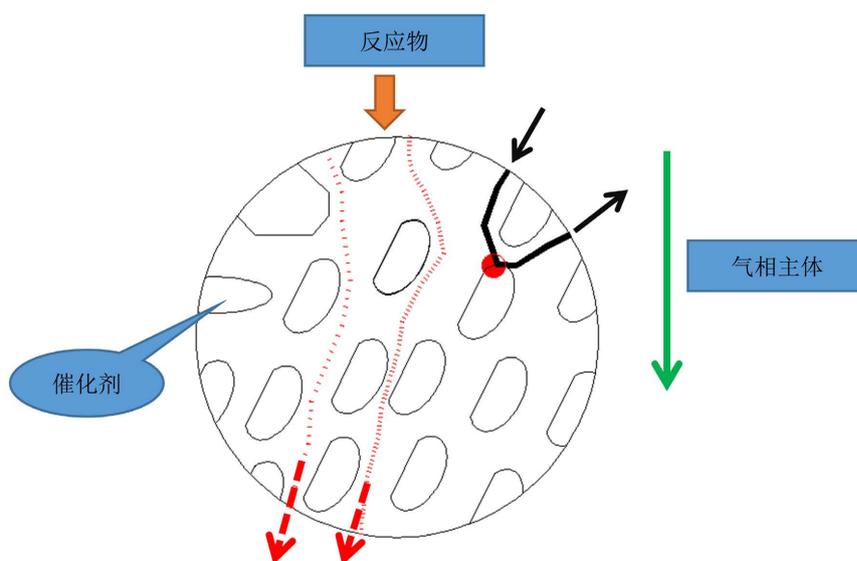


Figure 1. Catalytic reaction kinetic model

图 1. 催化反应动力学模型

4. 汞用量减半方案实例及效果

4.1. 采取的减半措施

如前所述,本次选取了两家企业对其减半工程措施及效果进行评价,以期为该行业单位产品汞用量持续减排提供思路和解决。

2 家企业采取的工程措施有新增/更新转化器及转化器数量分配优化、原料气混合脱水、转化器温度控制、水洗净化 VCM 变压吸附产品气等,管理措施方面包括建立《汞触媒使用技术规程》,健全汞流向台账,严格控制混合气中杂质 S/P 及水分的含量,合理控制混合气中乙炔和氯化氢配比,优化触媒的多段活化,实施触媒“三翻”应用。

通过采取以上措施，两家企业主要参数为：乙炔清净后纯度大于 99.5%、混合气含水率约 200 ppm、空间流速 $< 20 \text{ Nm}^3 \text{ 乙炔}/(\text{m}^3 \text{ 低汞触媒} \cdot \text{h})$ 。核心指标远优于国家推荐的控制指标。

4.2. 减半效果

如图 2，根据 2 家企业 2020 年底填报统计数据，2 家企业至 2020 年底均能完成电石法 PVC 单位产品用汞量每吨 49.14 克要求，其中，企业 1 的 2019~2020 年两个年度内 PVC 单位产品用汞量相较 2017~2018 年年度内下降了 33.0%、企业 2 的 2019~2020 年两个年度内 PVC 单位产品用汞量相较 2017~2018 年年度内下降了 36.6%。

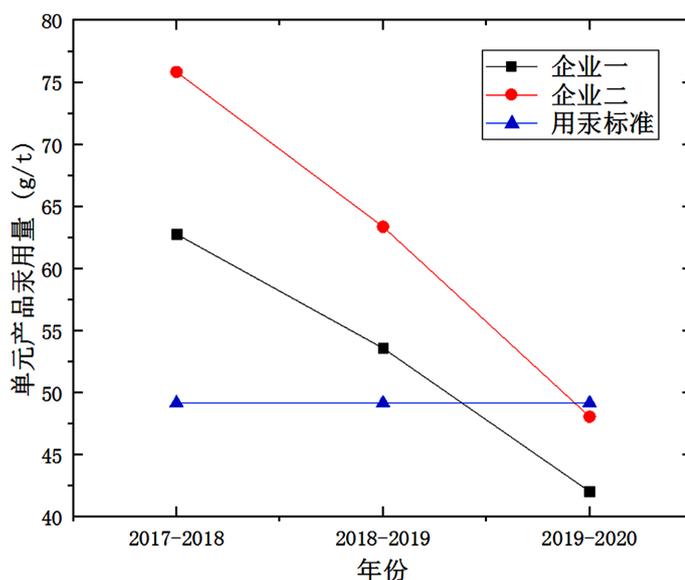


Figure 2. Statistics of mercury consumption by two enterprises in Yunnan Province from 2017 to 2020
图 2. 云南省 2 家企业 2017~2020 年汞用量统计图

5. 结语

1) 汞因其毒性较大而别列入重点管控污染物，在涉汞行业中，电石法聚氯乙烯生产汞用量和排放量占比超 60%，因此，针对电石法聚氯乙烯行业实施汞削减具有重要意义。

2) 通过本次收集的 2 家企业减半方案和减半效果，通过采取控制反应温度、降低空速、净化乙炔有害杂质及控制混合气含水率可有效减少单位产品汞用量。经过工程实施，2 家企业均能完成国家设定的单位产品汞用量 49.14 g/t 的目标任务，有效支撑了《公约》的履行。

3) 通过关键工程措施的实施，可确保电石法聚氯乙烯企业达到国家设定用汞标准，但针对单位产品汞用量的持续优化和提升，需要工程措施和管理措施的协同作用，通过工程措施的实施虽可实现一定时期的汞用量削减，但随着生产时间的延长，温度的持续升高，活性炭孔道的堵塞，管道破损等，均可能造成汞用量的增加，因此，为持续降低单位产品汞用量的减少，相关单位和企业应结合自身生产、管理特点，制定符合自己生产和管理特点的相关制度，实现单位产品汞削减的工程保障和制度保障。

参考文献

- [1] 祝家能, 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.

-
- [2] 郭媛媛. 《汞公约》生效: 多举措推进汞污染治理[J]. 环境保护, 2017, 45(16): 2.
- [3] 邓云祥. 聚氯乙烯生产原理[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 15-130.
- [4] 薛之化. 降低电石法氯乙烯生产过程中氯化汞消耗[J]. 中国氯碱, 2009(1): 25-31.
- [5] 郑石子, 颜才南, 胡志宏, 等. 聚氯乙烯生产与操作[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 249-262.
- [6] 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): 20-23.
- [7] 杨英, 赵贵敏, 苏巍, 等. 降低原料气水分减少触媒消耗[C]//中国氯碱工业协会. 2011年全国聚氯乙烯行业技术年会论文集: 2011年卷. 深圳: 中国氯碱工业协会, 2011: 92-96.
- [8] 安永太, 李广伍, 罗莉丽, 等. VCM反应中触媒寿命影响因素的分析[J]. 山东化工, 2013(4): 2-5.