

浅析实施电石法 PVC 生产过程中的循环经济

韩潘飞 朱廷国 (青海盐湖镁业有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘要: 为解决 PVC 生产成本较高、生产过程中有毒有害副产物多的问题, 本文以电石法 PVC 产品生产为例, 对循环经济体系的构建方法进行研究, 分析提升产品生产过程中水、尾气、电石渣等副产物循环利用率的方法, 以期绿色 PVC 产品生产活动的开展提供参考。

关键词: 电石法; 聚氯乙烯生产; 循环经济

0 引言

在当前的 PVC 生产过程中, 常用的工艺方法包括电石法、乙烯法、进口单体法等, 我国常用的 PVC 生产技术方法为电石法。现阶段, 为保证电石法 PVC 产品生产质量, 降低生产活动造成的污染, 可以将循环经济融入到生产工作, 为 PVC 生产行业可持续发展提供支持。

1 电石法 PVC 生产概述

1.1 PVC 供需现状

聚氯乙烯 (PVC) 是一种由聚氯乙烯单体在引发剂作用下, 按照自由基聚合反应机理聚合而成的, 一种无毒、无臭的白色粉末, 有着化学稳定性高、可塑性好等优点, 被广泛应用到建材、管材、电线电缆、装饰材料等方面。

自 2000 年以来, 我国 PVC 产能迅速扩张, 在 2006 年我国成为世界第一 PVC 生产大国。近年我国 PVC 行业迅速发展, 但受市场并不规范影响, 市面上通用型树脂产品产能过剩, 导致 PVC 产品的价格相对低。面对这一情况, 国家将电石、PVC 等产品列入限制类行业中, 在国家供给侧结构性改革政策的引导下, PVC 行业产能结构得到优化, 在“十三五”期间 PVC 产能与消费量基本持平。

在 2021 年间, 我国 PVC 产能达到 2713 万 t/a, 产量达到 2216 万 t, 表观消费量达到 2063 万 t, 出口量同样大幅度提升, 在 2022 年间我国新投产的 PVC 产能达到 80 万 t/a, 电石法与乙烯法生产的 PVC 产量各占产能的一半, 预计在 2023 年-2026 年间投产的 PVC 产能为 476 万 t/a, 若按产能计划全部投产, 为了尽可能避免国际油价逐渐增加导致乙烯法 PVC 按生产成本的大幅度提升, 电石法将在我国 PVC 生产活动中占据主导地位。

1.2 循环经济构建意义

尽管在我国丰富的煤炭资源与石灰石资源为电石

法 PVC 生产提供了有力支持, 但电石法 PVC 生产技术会在实际应用过程中消耗大量的清水, 产生大量的电石渣, 还会在每生产 1t 左右 VCM 时消耗 0.1kg 左右的氧化汞, 生产中会使用大量清水产生一定量的稀酸, 若直接将其排放到自然环境中, 将会对水源、土地资源造成一定的污染, 同时生产精馏尾气中含有一定量的乙炔与 VCM, 若直接将其排放到大气环境中, 会造成原材料的浪费, 还会增大环境污染问题的出现概率。

现阶段, 为了在满足社会对 PVC 产品实际需要的基础上, 提升 PVC 行业发展的健康性、稳定性, 将科学发展观融入到 PVC 生产活动中, 构建 PVC 生产循环经济体, 实现有限资源的重复利用, 减少 PVC 生产原材料消耗量, 降低生产污染物的排放量, 满足绿色化 PVC 生产活动需要, 为我国低碳经济的发展提供助力。

2 循环经济体的构建方法

2.1 回收精馏尾气

对电石法生产 PVC 的过程进行分析可以了解到, 在生产粗氯乙烯的过程中, 尾气主要由氮气、氢气、氯乙烯、乙炔等气体共同组成, 若直接将这些气体排入大气环境中, 那么尾气不仅会污染大气环境, 还会造成资源的大量浪费。现阶段, 为了切实解决上述问题, 可以在明确尾气组分的基础上, 采用合适的技术方法, 实现尾气中部分物质的回收, 降低尾气污染性, 实现环境保护的同时, 为 PVC 生产成本的管控提供助力。

2.1.1 变温吸附

变温吸附技术是一种较为常见的精馏尾气回收技术方法, 较为常用的吸附剂为活性炭、活性炭纤维, 并且利用这类吸附剂完成氯乙烯、乙炔等气体吸附工作后, 工作人员还可以借助脱吸回收技术, 实现相应成分再利用。在这一吸附技术实际应用过程中, 活性

炭吸附技术有着成本相对较低的优点,活性炭纤维吸附技术使用寿命更长、回收效果更好的优点。为了提升相应尾气中有效成分气体的高效吸附,活性炭纤维技术受到 PVC 生产厂家的广泛欢迎,举例来说,国内某 PVC 生产厂家,在生产 VCM 过程中,将活性炭纤维废气回收装置应用 VCM、乙炔等气体的吸附回收,并且通过这一废气回收装置的处理,废气中 90% 以上的 VCM 与 85% 以上的乙炔得到有效回收,切实降低了 PVC 的生产成本。

2.1.2 变压吸附

变压吸附技术是一种利用多孔类吸附剂内表面对不同气体分子吸附能力不同的特点,实现精馏废气中氯乙烯、乙炔等气体分子有效吸附、分离处理的技术方法。在当前的精馏尾气处理工作中,技术人员可以通过改变压力的方式,实现有机气体分子的有效吸附。举例来说,某 VCM 生产厂家在开展尾气吸附工作时,将并联有多个内装吸附剂柱体的变压吸附装置应用到 VCM、乙炔等气体分子的吸附工作中,通过对柱体进行加压减压处理的方式,实现有机气体分子的有效吸附与分离。在实际工作过程中,这一技术的应用可以实现吸附尾气中超过 99% 的 VCM、乙炔等有机气体分子,并且净化处理后的尾气中,VCM 的质量浓度小于 $36\text{mg}/\text{m}^3$,乙炔的质量浓度小于 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.1.3 膜法回收

膜法回收技术是一种令精馏尾气通过吸附膜,使尾气中 VCM、乙炔等有机气体分子与氢气、氮气等气体分离开来的技术方法。在当前的 PVC 生产过程中,这一回收技术的应用可以回收精馏尾气中 95% 以上的 VCM 与 85% 以上的乙炔。要注意相较于其他分离技术,膜法回收技术在应用过程中会消耗较多的分离膜,因此,这一技术的应用成本相对较高,并不能满足盐湖化工大范围的电石法 PVC 生产循环经济构建工作的需要。

2.2 回收酸性废水

在催化剂的作用下,乙炔与氯化氢会反应生成氯乙烯,为了提升乙炔的转化率,在实际生产过程中往往会使乙炔与氯化氢比例定在 1:1.05~1:1.1 之间,尽管这种比例控制方式会减少混合气体中未反应的乙炔含量,但气体中会存在较多的未反应氯化氢,若直接将这种混合气体直接应用于后续生产中,将会增大后续产品生产设备被腐蚀的可能性。因此,为了延长相应设备的使用寿命,需要在混合气体进入其他设备前,

尽可能清除其中未反应的氯化氢气体。在过去很长一段时间内去除混合气体中氯化氢气体的方式是使粗单体进入泡沫塔与水洗塔,使粗单体中大部分的氯化氢与水反应生成盐酸。

在实际氯化氢脱离过程中,上述脱离工序会消耗较多的水资源,在水资源日渐短缺情况下,水资源的大量消耗会增加 PVC 生产成本。同时,若直接将含有盐酸的废水排放到自然环境中,将会对生态环境造成极为严重的破坏。为了切实降低氯化氢脱离过程中消耗的水资源,实现盐酸液体中氯化氢的回收再利用,降低生产成本,在新建 PVC 生产线上,可以通过设置两台同样尺寸的泡沫塔,不设水洗塔的方式,在减少水资源消耗量的同时,脱离混合气体中 90% 以上氯化氢气体。另外,可以通过改造老装置,使稀酸水溶液在水洗塔内形成自循环系统的方式,减少新增设备成本,保证氯化氢回收再利用工作的质量,满足当前产品生产活动的实际需要。

2.3 应用超低含量氯化汞——活性炭

在生产 PVC 的过程中,乙炔与氯化氢气体在在催化剂的作用下生成 VCM,VCM 是生产 PVC 的重要原材料之一,现阶段我国应用电石法生产 VCM 时较为常用的催化剂为氯化汞——活性炭。受氯化汞容易挥发的影响,在生产 VCM 的过程中,氯化汞的消耗量也比较高。由于我国汞矿储量相对较少,且汞会对自然环境造成严重污染,氯化汞的大量消耗,会导致 VCM 生产成本的上升,还会给生态环境保护工作的开展造成阻碍。

为了在保证 VCM 产量,降低氯化汞的消耗量,保证自然生态环境的安全,可以用氯化汞含量较低的氯化汞——活性炭催化剂代替传统单一的氯化汞催化剂,在提升催化反应活性的同时,延长氯化汞催化剂的使用寿命。

2.4 利用电石砂浆

2.4.1 水泥生产

当前应用电石法生产 VCM 时,每消耗 1t 电石会产生 1.2t 的电石渣,如果直接将电石渣堆放到自然环境中,不仅会占据大量的土地资源,还会使电石渣中的有害物质对环境造成污染。现阶段为了提升电石渣的利用率,在构建 PVC 生产循环经济体的过程中,较为常用的电石渣处理方法是将电石渣作为联产水泥生产原料之一。

但需要注意的是,并不是所有的 PVC 生产厂家都

会建立相应的水泥生产厂,并且在实际的生产活动中,若水泥外运距离超过 2km,那么这种生产活动将无法取得令人满意的经济效益,此外,由于电石渣在经过压滤处理后仍存在 30%–40% 的水,因此电石渣仅适用于高成本的湿法水泥生产活动中,在建材市场中这种水泥产品缺乏足够的竞争力。若想要提升水泥产品的市场竞争力,则需要将干法生产技术,融入到电石渣水泥生产活动中。在应用干法生产技术时,要将压力后的电石渣进行堆放处理,尽可能清除电石渣中的水分,会占据较大的场地,也无法从根本上解决电石渣污染问题,因此,在循环经济体构建中,人们对水泥生产活动的关注度逐渐下降。

2.4.2 皂化发硬

为了实现电石渣的有效处理,可以将氢氧化钙作为皂化剂应用到 PVC 产品生产工作中,尽可能减少产品生产过程中废水、废渣的产量。

首先,在 PVC 实际生产过程中,可以利用皂化反应实现上清液的回收再利用。具体来说,电石在 80–95℃ 环境下,会与乙炔发生器中的水发生生成乙炔、氢氧化钙,在这一反应过程中,乙炔反应发生器中的水量可以实现反应温度以及氢氧化钙水乳液中水含量的有效控制。为尽量减少反应中电石渣的产生量,可以在保证反应环境符合环氧丙烷生产皂化及要求基础上,通过滚动筛去除氢氧化钙乳液中砂铁以及其他大尺寸颗粒物,将得到的乳液送入到压滤机中,并将得到的清液送回到乙炔发生器中进行重复利用后,将含水量不超过 35% 的氢氧化钙固体送入到下一加工工序中。通过此处理方式,在提升氢氧化钙清液利用率的同时,降低了砂、铁等物质回收再利用的难度。

其次,在皂化反应过程中,皂化液的重复利用不仅可以实现废水中酸性物质的有效中和,还能减少 PVC 废弃物处理工作的成本。具体来说,在 PVC 生产过程中,废气中的氯化氢气体会与水发生反应生成盐酸、次氯酸等酸性物质,同时,在反应过程中,次氯酸与丙烯会生成氯丙醇。为了尽量减少生产过程中副产物的生成量,降低氯丙醇的分解概率,可以将生产过程中水溶液中氯丙醇的质量分数控制在 4% 左右,确保氯丙醇能够与氢氧化钙发生反应生成环氧丙烷、水、氯化钙等产物。为了保证 17% 的 $w[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 与 4% 氯丙醇溶液能够发生皂化反应,往往需要消耗超过 50t 的水,为了实现 PVC 生产过程中,水资源消耗量的有效管控,可以先利用部分皂化液将含水量 35%

的电池渣滤饼配制成含有 17% 固体物的乳液,另一部分皂化液作为氯化醇反应用水。通过这种水资源回用方式,可以提升反应过程中水资源的利用率。但在水资源回用时,每次反应循环过程中溶液中氯化钙的浓度有所增加,但在回用水中氯化钙浓度不超过 15% 情况下,回用水并不会对丙烯与次氯酸的反应产生明显的影响。

最后,通过实践分析可以发现每生产 1t 的环氧丙烷会消耗 1.629t 的氯丙烷与 1.28t 的氢氧化钙,并且副产物中包含 0.62t 水与 1.91t 氯化钙。若用含水 35% 的氢氧化钙滤渣配制成含 17% 固体量的乳液,需要在乳液中加入 5.56t 的水。若氯丙醇水溶液的浓度为 4%,那么其中将包含 1.629t 的氯丙醇与 30.97t 的水。为了保证返回氯化醇溶液中的氯化钙质量分数始终小于 15%,则在每生产出 1t 环氧丙烷时,需要从溶液中移出 12.7t 含有 15% 氯化钙质量的水溶液。若将这种水溶液直接排放到自然环境中,会因水溶液中含盐量过高污染生态环境,还会导致 11t 左右的水被浪费。为了解决这一问题,考虑到氯化钙是一种较为常用的化工产品,在循环经济体系构建过程中,可以通过将副产物盐酸与石灰石进行反应或者应用浓缩氨碱法的方式,实现水溶液中氯化钙的提取,并将氯化钙作为 PVC 生产过程中的一种新的固体氯化钙产品,提升 PVC 生产的经济效益。

3 结论

总之,受全球化石能源储量不断减少、国际原油价格持续走高的影响,以乙烯、EDC、VCM 为原料的 PVC 产业生产成本持续上升、利润空间不断下降。现阶段为了尽可能降低 PVC 产业的生产成本,在乙烯资源持续短缺的情况下,以电石法为基础,构建 PVC 生产循环经济体受到 PVC 生产企业的广泛欢迎。

参考文献:

- [1] 韩琪. 电石法和乙烯法 PVC 的生产成本分析与发展预测 [J]. 当代石油石化, 2023, 31(03): 18-21.
- [2] 王宏叶, 赵长森, 贾晓伟, 等. 电石法 PVC 生产节能改造 [J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(11): 27-28+31.
- [3] 轩卫华, 关荣蓉, 陈万银, 等. 我国聚氯乙烯行业未来发展布局的思考 [J]. 聚氯乙烯, 2021, 49(03): 1-4.
- [4] 薛红魁, 魏万强, 张娅, 等. 察尔汗盐湖化工一种循环经济运行模式探讨 [J]. 盐科学与化工, 2023, 52(05): 48-51.