

试论电石法聚氯乙烯含汞废水处理

苗丹丹 (黑龙江昊华化工有限公司, 黑龙江 齐齐哈尔 161033)

摘要: 当前和未来很长一段时间, 我国的 PVC 生产电石法和乙烯法将会共同发展, 共同存在。电石法聚氯乙烯以油价上涨的形式, 不但承担着供应市场的需求, 也承担着与进口产品竞争的责任, 对确保行业发展有着积极的作用。本论文讨论了电石法 PVC 生产中的一系列过程, 包括从电石生产, 乙炔生成, 乙炔清洗, 电石渣液循环, 从电石浆回收乙炔, 乙炔脱水, 氯乙烯合成到氯乙烯脱水和干燥的一系列生产, 并探讨了改善生产过程的必要性, 结合当前掌握的材料, 引用一种电石法聚氯乙烯生产中含汞废水处理方法, 并简要介绍其处理流程, 对于电石法聚氯乙烯生产中含汞废水处理具有一定的现实指导意义。

关键词: 氯乙烯; 电石炉煤气; 干乙炔尾气回收

当前, 节约用水、保护水资源已经是全社会共同的责任。在电石法聚氯乙烯的生产过程中, 由于氯乙烯合成工段中需使用氯化高汞作为催化剂, 大部分系统产生的含汞废水中, 汞含量为 15000~20000 $\mu\text{g/l}$, 同时废水中氯离子含量在 20000~30000 mg/l , 在回用过程中, 易出现设备结晶, 影响装置正常运行等问题。现有处理方式主要是在汞处理槽中加入药剂, 经过板框过滤机压滤后, 含有高氯离子的滤液需进入污水处理工段进行再处理, 增加了处理成本, 处理后达到国家标准则直接外排, 浪费了大量的水资源。作者认为, 经过近些年经济的快速发展和化学技术的不断进步, 我国的电石法 PVC 生产技术更是在快速的发展, 已能达到一个新水平, 但废水, 废渣回收利用还不够, 导致高能耗, 高污染和高排放。虽然我国公司的落后状况得到了改善, 不再是“低水平重复建设”, 尤其是近年来, 在从电石生产到氯乙烯生产和精制的一系列过程中, 引入了许多新技术, 但还有更多的技术有待更新与完善, 作者整理了自己收集的数据, 并总结如下。

1 电石的生产

1.1 氧气热法电石生产技术

当前, 在我国国内生产电石所采用的方法是电加热, 这种生产工艺不符合环保要求, 耗电量高, 每吨电石大约消耗 3440 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 的电。伴随着电价的上涨与国家对于节能减排的要求, 自 2018 年以来, 电石价格飞速上涨, 电石一度成为“疯子”, 在 PVC 行业产生了巨大的影响, 一度完全退出 PVC 行业。在电价上涨的情况下, 电热工艺的特点影响到了电石的生产成本, 如果电石的生产成本能够有效的控制, 则可以省去电石基于 PVC 企业的麻烦。为了减少对环境所造成的污染, 还应该找到绿色生产工艺, 达到绿色生产的目的。

近年来, 由于氧热电石生产技术的低功耗和而受到人们的关注, 生产成本相对也低。与电加热法相比, 氧热电石生产技术可以大大降低反应温度 (从 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上的电加热方法降低到 1750 $^{\circ}\text{C}$), 反应时间大大缩短 (从电加热方法到 10min 以下), 因此, 可以大大降低电

石的生产成本和能耗。另外, 氧气加热法还产生高质量的气体副产物, 从而扩大了利润。在《钙工业十四五发展规划》中, 还提出要努力实现氧热电石技术的突破和产业化。通过很多科研机构对氧热电石生产技术所进行的研究, 研究结果还表明, 氧热法可以利用各种粉状含钙原料, 例如粉状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , 特别是电石渣碳化物作为生产钙的原料, 帮助实现电石生产的闭环。

1.2 密封碳化钙炉的空气净化

《钙工业十四五发展规划》指出, 大型封闭式电石炉的比重应提高 80% 以上。气密性电石炉产生 1t 电石, 并排放 400~500 m^3 的炉气。常温为 400~800 $^{\circ}\text{C}$, 瞬时温度达 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 发热量高达 11290~11715 kJ/m^3 。它的主要成分为一氧化碳, 并且含有少量的氢, 焦油和灰尘。电石炉气的利用通常指热能的利用和化学工业的利用 (作为化学原料气)。除去干粉尘是利用热能的困难, 而化学工业利用中的问题是气体净化。但是, 所含焦油使电石炉气的净化和运输成为特定于行业的问题。国内某 (集团) 有限公司运用国内单一的干法或湿法净化炉气的老方法, 采用了干法除尘和湿法净化相结合技术, 净化后的炉气已经达到了化学除尘和除尘的目的。燃料标准, 所有标准均已集成使用。在干法除尘过程中, 在集尘器中安装了一种特殊材料的耐高温滤袋, 该滤袋不仅在高于焦油焦化温度的温度下运行, 而且运行可靠。在湿法净化阶段, 形成炉气中的二氧化碳和氰化物钙盐, 在沉淀池中沉淀为“碳泥”, 与在干法除尘阶段获得粉尘混合, 然后在电厂中燃烧。氰化钙盐分解成无害物质。该公司使用纯净的炉气干燥电石, 替代天然气用于苏打造粒, 替代部分燃煤发电, 燃烧石灰, 并计划将其用作化学原料生产化学产品。

2 乙炔生成

2.1 干法乙炔

干法乙炔的产生与湿法乙炔产生的水消耗有关, 这两种方式相比, 干式乙炔工艺不只在在占地面积上具有优势, 在乙炔收率, 运营成本, 人工成本, 电石渣处理等方面也具有优势。

2.1.1 乙炔收率高

干法乙炔发生器中电石的水解率为 99.85%，且无法排出未加工的电石。但是，必须定期排出湿法发生器，并且在排渣过程中不可避免地要进行电石粗加工。在干法乙炔的产生中基本上没有溶解损失，湿法制浆温度低，渣浆量大，干法可实现无渣排水（即使电石渣水少一点）。从洗涤塔排出的水分比湿法要少得多。

2.1.2 耗水量少

干乙炔工艺需 1.2-1.3t 的水才能生产 1t 电石，而湿工艺需要 7 到 10t。

2.1.3 电石渣的处理成本低

干法送出的电石渣水含量为 4-10%，可直接用于水泥生产，而湿法为 80-95%，加压过滤后约为 35%。在用于生产水泥之前，必须将其干燥处理。

2.1.4 安全性

湿法工艺产品中乙炔与水蒸气的体积比 1:1，而干法工艺中为 1:3，蒸汽含量高，安全性高。在干法过程中，将电石连续气密地添加发生器中，密封可靠，不用更换，不泄漏，当系统断电或重要设备突然发生故障时，反应几乎立即停止，不用任何处理。

2.2 次氯酸钠和乙炔清洁废液的回收

次氯酸钠和乙炔清洁废液的循环利用技术最早是由杭州电化集团有限公司引进并产业化的。在湿式乙炔产生系统中，由于乙炔清洁废液（废次氯酸钠）量大于通常从系统中排出的废水量，因此存在水平衡问题。与废次氯酸钠相比，电石渣上清液中杂质较多，遇酸性物质时上清液中的硫化物易变黑，并产生臭味，对环境产生污染。因此，废次氯酸钠通常被排放到外部。为实现乙炔生产废水的零排放，把所有废次氯酸钠回收，用次氯酸钠废液代替部分淡水，并混合新鲜的次氯酸钠浓缩液以制备次氯酸钠以供清洁。该公司首先进行了一项测试，以解决将废次氯酸钠与新鲜的浓缩次氯酸钠混合时废液中乙炔的安全性问题，解决 pH 值控制问题，并考虑废液中杂质积累的影响关于回收。测试后，进行了工业应用。运行结果为：装置连续运行，无安全事故，废次氯酸钠中无硫，磷的积累，其清洁效果与废次氯酸钠再利用前相当。重要的是，实现乙炔系统零排放废水。

3 一种电石法聚氯乙烯生产中含汞废水处理方法的简介

结合大部分电石法聚氯乙烯生产中工艺，以某一种电石法聚氯乙烯生产中含汞废水处理方法为例，介绍如下。首先，将含汞废水加入汞处理槽中，硅藻土按含汞废水量计算比例中加入硅藻土并混合均匀，硫化氢钠按含汞废水汞的量加硫化氢钠，向汞处理槽中加入硫化氢钠并混合均匀后得到混合液。其次，第一步中的混合液经板框过滤机过滤后得到一次滤液和一次滤饼，调节一次滤液的 pH 值。再次，将调节 pH 后的一次滤液在

一效蒸发器中进行蒸发后得到一次汽相和一次液相，一次汽相经冷凝器冷凝后得到一次冷凝液，一次冷凝液进入冷凝装置进行回收利用。接着，一次液相在二效蒸发器中进行蒸发后得到二次汽相和二次液相，二次汽相经冷凝器冷凝后得到二次冷凝液，二次冷凝液进入净化装置进行回收利用。最后，二次液相经离心机离心后得到二次滤液和二次滤饼，二次滤液返回二效蒸发器中和一次液相混合后在二效蒸发器中继续蒸发，后续可以继续重复上面第四个步骤。

4 结论

电石法 PVC 工业是汞“三废”的主要排放者。如何运用先进的环保减排技术，加强内部管理，实现清洁生产，已成为企业发展关键。笔者认为，汞污染的防治应从以下四个方面进行。从汞源进行控制：随着国内外汞限量条约的临近，有必要加大无汞催化剂的研发投入和工业应用试验。但是，通过电石法成为无汞的 PVC 需要时间。因此，逐渐减少汞含量可以为无汞电石法 PVC 赢得更多时间。随着低汞催化剂和超低汞催化剂在工业上的成功应用，源头中含有汞对减少整个生产系统中的汞污染量具有立竿见影效果。改进工艺流程，加强汞污染的恢复和处理：优化现有工艺，开发新型反应器，改进除汞装置的填充剂，使用树脂，膜和其他分离技术去除汞，并进一步回收利用，以便“三种废物”不仅必须符合排放标准，而且还会使系统中的汞耗尽。损失可能更少。加强生产管理和运作：生产中的各种操作细节也会导致不必要的汞损失（例如催化剂填充和切换，转换器温度控制，各种进水和出水调节等）。生产和管理应规范和详细，以防止人为汞损失和汞污染。彻底改变增加汞污染的循环利用会增加生产成本这样一个观念：催化剂的单位消耗为 1.0-1.2kg（基于 1t PVC 的产量）。目前，国内每年氯化汞催化剂的消费量为 8000t，相当于 500t 汞资源，占国内汞消费量的 50%。目前国内金属汞价格为 74 万元/t。如系统中的汞能够被尽可能多地捕获和回收，它将在很大程度上降低 PVC 行业所需的催化剂生产成本。

参考文献：

- [1] 黄富铭, 黄帅杰, 杨友信. 电石法聚氯乙烯生产中含汞废水减排措施的研究 [J]. 中国氯碱, 2016(11):31-33.
- [2] 郭东志. 探讨电石法聚氯乙烯生产中含汞废水处理 [J]. 化工管理, 2019(18):58-59.
- [3] 牛友德, 张敏, 任备战. 电石法 PVC 含汞废水处理工艺的开发研究与应用 [J]. 中国氯碱, 2017(11):34-36.
- [4] 宋小华, 杨海棠, 白生军. 电石法 PVC 含汞废水处理与运行实践 [J]. 聚氯乙烯, 2017, 45(01):41-42.
- [5] 汪志玉. 浅议电石法聚氯乙烯含汞废水处理 [J]. 化工管理, 2015(14):222.