

团 体 标 准

T/CPCIF XXXX—XXXX
T/CCASC 600X-202X

电石法聚氯乙烯行业低汞触媒 高效应用技术指南 (征求意见稿)

Technical guide for the efficient application of low-mercury catalysts in the calcium
carbide process PVC industry

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国石油和化学工业联合会
中国氯碱工业协会

发布

目 次

前 言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
3.1 低汞触媒	1
3.2 汞削减责任制	1
3.3 空间流速	1
4 组织形式	1
4.1 建立、健全汞削减责任制	1
4.2 建立、健全组织机构	2
5 采购要求	2
5.1 产品要求	2
5.2 检测要求	2
6 工艺要求	2
6.1 原料气要求	2
6.2 转化器要求	2
6.3 装填要求	3
7 使用要求	3
7.1 混合气预热温度控制	3
7.2 触媒干燥和活化	3
7.3 诱导期控制	3
7.4 稳定期控制	4
7.5 触媒翻倒	4
8 管理要求	4
8.1 低汞触媒管理要求	4
8.2 工艺、设备管理要求	5
8.3 建立、健全涉汞信息台账	5
9 汞污染防治要求	5
9.1 除汞器使用要求	5
9.2 含汞废水污染防治要求	5
9.3 含汞废气污染防治要求	5
附 录 A （规范性） 空间流速计算方法	7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会和中国氯碱工业协会共同提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件主编单位：新疆中泰（集团）有限责任公司、新疆天业（集团）有限公司、陕西北元化工集团股份有限公司。

本文件参编单位：鄂尔多斯氯碱化工有限公司、陕西金泰氯碱化工有限公司、宁夏金昱元化工集团股份有限公司、内蒙古亿利化学工业有限公司、安徽华塑股份有限公司。

本文件主要起草人：

引 言

本文件受生态环境部固体废物与化学品司委托,由中国石油和化学工业联合会与中国氯碱工业协会共同组织行业重点电石法聚氯乙烯企业编制完成。

根据生态环境部与工业和信息化部联合下发的《关于印发〈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)〉的通知》(环办固体[2019]61号)要求,2020年年底前电石法聚氯乙烯企业单位产品用汞量要达到49.14克以下。本文件是为未达到单位产品用汞量减半目标要求的电石法聚氯乙烯企业实施技术改造和精细化管理提供技术指导,并为生态环境部与工业和信息化部实施核查评估提供技术依据。

电石法聚氯乙烯行业低汞触媒高效应用技术指南

1 范围

本文件规定了电石法聚氯乙烯生产企业低汞触媒高效应用的组织形式、采购要求、工艺要求、使用要求和管理要求，并对汞污染防治提出了要求。

本文件适用于未达到单位产品用汞量减半目标要求的电石法聚氯乙烯生产企业开展汞削减工作。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 31530-2015 氯乙烯合成用低汞触媒

GB 15581-2016 烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 低汞触媒

符合GB/T 31530-2015要求，以氯化汞为活性组分、活性炭为载体用于氯乙烯合成的催化剂。

3.2 汞削减责任制

汞削减责任制是电石法聚氯乙烯生产企业各级领导、职能部门、从业人员在生产过程中对企业汞削减层层负责的制度。

3.3 空间流速

单位时间内通过整体转化器中单位体积低汞触媒的气体流量（以标准状况下的乙炔气体量表示），单位 Nm^3 乙炔/ $(\text{m}^3$ 低汞触媒 $\cdot\text{h})$ 。

4 组织形式

4.1 建立、健全汞削减责任制

4.1.1 为有效推动电石法聚氯乙烯低汞触媒高效应用工作，强化企业履约主体责任，企业应建立、健全汞削减责任制，严格控制低汞触媒采购质量，优化工艺，改进管理水平，实现低汞触媒高效应用。

4.1.2 企业主要负责人对本单位的汞削减（低汞触媒高效应用）工作全面负责。

4.1.3 汞削减责任制应当明确各岗位的责任人员、责任范围和考核标准等内容。企业应当建立相应的机制，加强对汞削减责任制落实情况的监督考核，保证汞削减责任制的落实。

4.2 建立、健全组织机构

设立专门组织机构，并履行下列职责：

- 建立、健全本单位汞削减责任制；
- 组织制定和实施本单位汞削减（低汞触媒高效应用）工作计划；
- 保证本单位汞削减（低汞触媒高效应用）工作的有效实施；
- 督促、检查本单位的汞削减（低汞触媒高效应用）工作进展。

5 采购要求

5.1 产品要求

企业采购的每批次低汞触媒产品应符合GB/T 31530-2015要求，并由低汞触媒生产商提供该批次的出厂质量检测报告，企业存档。

5.2 检测要求

企业应对每批次采购的低汞触媒产品进行氯化汞含量和损失率指标检测，最终样品的量应满足检测及备考的需要，按照GB/T 31530-2015要求进行检测并留存检测报告。

6 工艺要求

6.1 原料气要求

6.1.1 乙炔清净

6.1.1.1 次氯酸钠清净工艺宜采用二塔或三塔清净流程，控制 1#清净塔出口有效氯在线监测稍过量。

6.1.1.2 浓硫酸清净工艺宜采用两塔清净流程，并采用自动控制技术对浓硫酸加入量实现自动化调节，并严格控制清净塔温度。

6.1.1.3 指标控制要求乙炔纯度 $>99\%$ ，硫、磷检测测不出（用硝酸银试纸检测不变色）。

6.1.2 原料气脱水

进转化器前应控制原料气含水 $<600\text{ppm}$ 。混合气冷冻脱水工艺是原料气脱水传统工艺，为进一步降低含水量宜采用混合气高效除雾器或乙炔和氯化氢单独脱水工艺。对于进转化器前原料气含水 $>600\text{ppm}$ 的企业，应实施乙炔和氯化氢单独脱水技术改造，控制原料气含水 $\leq 300\text{ppm}$ 。乙炔单独脱水工艺可采用分子筛干燥工艺、冷冻脱水工艺或浓硫酸工艺，氯化氢单独脱水工艺可采用浓硫酸干燥除水或冷冻脱水工艺。

6.1.3 原料气配比

进转化器的乙炔和氯化氢配比应控制在 $1:1.02\sim 1.1$ 。

6.2 转化器要求

6.2.1 测温及控制要求

6.2.1.1 每台转化器应采用多点测温热电偶或感温体，测量点 ≥ 8 个，实现对转化器不同床层温度进行监测。

6.2.1.2 每组前台转化器混合气进气管道上宜增加流量计，实时监控转化器空间流速（计算方法见附录A）。

6.2.2 前后台配比

转化器前后台（组）配比应控制在1~1.5:1。

6.2.3 转化器换热方式

转化器换热方式有热水自然循环、热水强制循环和庚烷换热三种方式。为保证转化器换热效果，及时移走反应热量，宜采用热水强制循环方式或庚烷换热方式。

6.2.4 转化器水质要求

转化器用水应采用无离子水，并添加高温缓蚀剂，每周分析检测缓蚀剂浓度，保证转化器热水质量稳定性。

6.2.5 装填触媒前检查要求

6.2.5.1 装填触媒前，转化器应试压试漏，必须保证转化器内外无漏点，列管内壁是干净的、干燥的、无杂物的。

6.2.5.2 装填前确保下封头丝网无损坏，拉西环和活性炭已平整放好，下封头安装就位。

6.3 装填要求

6.3.1 触媒应轻拿轻放，不允许野蛮装卸，避免触媒损坏。

6.3.2 打开触媒包装袋，应立即将其装入列管中，宜在2小时内装完，谨防潮湿（避开阴雨潮湿天气）。

6.3.3 测温列管在温度计安装前要用适合物堵住，以免进入触媒造成温度计安装不符合要求，在温度计安装前将堵塞物取走。

6.3.4 触媒装填后，转化器上、下封头安装到位，气密合格，仪表测试合格。

7 使用要求

7.1 混合气预热温度控制

提高混合气预热温度有利于合成转化反应进行，宜控制混合气预热温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ，并做好混合气输送管路的保温。

7.2 触媒干燥和活化

7.2.1 装置开车前，使用氮气对转化器进行置换、干燥。打开热水循环，使转化器床温升至 $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间不小于16小时，具体干燥时长通过检测氮气含水量达到企业内控指标要求为宜。

7.2.2 通入原料气反应前应活化，采用适宜温度的干燥氯化氢活化，活化终点以出口氯化氢纯度判断，其进出口纯度差不大于2%。

7.3 诱导期控制

诱导期的控制对触媒的使用效果具有决定性的作用。转化器各点温度控制在100~130℃之间，诱导期7~30天为宜。

——根据反应温度和冷却能力调节空间流速。

——及时检测转化后乙炔含量。

7.4 稳定期控制

7.4.1 转化器采用热水换热方式的，进入稳定期后，温度控制连续三点不超过 150℃。流量控制平稳，整体转化器的空间流速宜控制在 20 Nm³乙炔/(m³低汞触媒·h) 以下，流量单次调节幅度不能过大。

7.4.2 转化器采用庚烷换热方式的，进入稳定期后，温度控制连续三点不超过 160℃。流量控制平稳，整体转化器的空间流速宜控制在 25 Nm³乙炔/(m³低汞触媒·h) 以下，流量单次调节幅度不能过大。

7.4.3 前台（组）出口乙炔含量达到 35%时，经过多次调整无法降低时，可降低流量或按 7.5 操作。

7.5 触媒翻倒

7.5.1 低汞触媒使用到中后期，当催化效果不佳或系统阻力上升时，宜对触媒进行翻倒作业或再次活化作业。

7.5.2 企业根据工艺和控制要求，触媒翻倒作业可采用后台自翻倒、后台翻前台、前台自翻倒单一方式或组合方式；也可通过混合气进气口倒向作业代替触媒翻倒作业。

7.5.3 每一次翻倒触媒后，宜在单台转化器上部填装适量（建议 300~500kg）活性炭，有助于降低转化器上部温度。

7.5.4 注意事项

7.5.4.1 抽翻前，触媒温度应降至 50℃ 及以下，尾气中氯乙烯含量应低于 0.2%，方可移除转化器封头。

7.5.4.2 触媒应采用真空抽取，管道输送，且流速不宜过快。

7.5.4.3 输送管道宜采用铁质长径弯头连接的管道，应尽量减少弯头数量且不可使用直角的弯头，应保证输送管内平整光滑，减小摩擦，降低管道内阻力，降低碰撞几率。

7.5.4.4 宜采用旋风分离器和筛网对触媒进行筛分处理，粉状触媒包装回收，仍可继续使用的触媒则需包装后装填至所需转化器中。

8 管理要求

8.1 低汞触媒管理要求

8.1.1 质量管理

企业应加强与低汞触媒生产企业的技术交流，加强对低汞触媒载体活性炭质量的监督，保障低汞触媒产品质量的稳定性。

8.1.2 包装与贮存管理

8.1.2.1 低汞触媒宜采用两层防水包装。电石法聚氯乙烯企业应建立专用的氯化汞触媒储存仓库，仓库要保持干燥、通风、防止潮湿等。

8.1.2.2 储存仓库内应通风、干燥、阴凉、防火，防雨防潮，远离火源。

8.1.2.3 应设立专项管理员负责低汞触媒仓库的出入货、储存、保管及账务报表等业务。掌握各库位产品批次的进、出动态，建立档案。库存触媒应作定期盘点。

8.2 工艺、设备管理要求

8.2.1 加强乙炔清净工序工艺管理，不断优化工艺控制指标。

8.2.2 加强原料气脱水工艺管理，通过技术改造进一步降低含水量。

8.2.3 企业应会同转化器制造商加强转化器制造质量管控，特别是焊接管理，宜从焊条材质选择、焊接电流调整等方面优化焊接技术和方法，加强焊缝密封性，提高转化器质量，降低转化器的泄漏频次，延长使用周期。

8.2.4 加强氯乙烯合成工序自动控制相关技术改造，提升系统自控水平和稳定性。

8.3 建立、健全涉汞信息台账

企业应建立、健全涉汞信息台账，包括从低汞触媒采购、使用、报废和回收处置全过程的信息台账。

9 汞污染防治要求

9.1 除汞器使用要求

除汞器是减少汞向后续工序流失的重要设备和保障。低汞触媒高效应用与除汞器高效应用相结合，通过对废汞触媒和含汞废活性炭回收、处置、再生，使汞得到最佳资源化利用，不仅能够减轻末端减排处理强度，而且还可减少对原生汞矿的依赖。

9.1.1 工艺、设备要求

9.1.1.1 转化器出来的粗氯乙烯应经过装有活性炭填料的除汞器后进入后续工序。严禁设置旁路，绕开除汞器直接进入后续工序。

9.1.1.2 宜采用高效气相除汞技术，包括采用高效除汞器或对装填活性炭进行特殊处理，最大限度发挥除汞器除汞效果。

9.1.2 活性炭更换频次要求

采用普通除汞器的，活性炭更换频次宜控制在6个月以内；采用高效气相除汞技术的，活性炭更换频次宜控制在12个月以内。

9.2 含汞废水污染防治要求

9.2.1 企业应加强含汞废水收集，包括工艺过程产生的含汞废水、触媒翻倒作业、冲洗地面等运行操作中产生的含汞废水以及重点涉汞工序周围雨水等。

9.2.2 采用适宜技术对含汞废水进行处置，达到 GB 15581-2016 相应要求。

9.3 含汞废气污染防治要求

电石法聚氯乙烯生产过程含汞废气产生节点主要是精馏尾气，采用适宜技术对含汞废气进行处置，达到GB 15581-2016相应要求。

附 录 A
(规范性)
空间流速计算方法

A.1 空间流速按公示 (1) 计算:

$$V_{空}=Q/V \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$V_{空}$ ——空间流速, Nm^3 乙炔/ $(m^3$ 低汞触媒 $\cdot h)$

Q ——乙炔流量, Nm^3/h ;

V ——低汞触媒体积, m^3 ;

A.2 低汞触媒体积按公示 (2) 计算:

$$V=m/\rho \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m —— Σ 转化器装填的低汞触媒质量, t ;

ρ ——低汞触媒堆积密度, g/cm^3 。