

# PVC 浆料中残留 VCM 的汽提新技术

郭凡<sup>1</sup>, 章慧芳<sup>2</sup>, 李群生<sup>1\*</sup>, 曹占国<sup>3</sup>, 张国林<sup>3</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国机械设备工程股份有限公司, 北京 100055; 3. 唐山三友氯碱有限责任公司, 河北 唐山 063305)

**摘要:** 简述了 PVC 汽提技术的原理及开发进展, 并针对汽提塔所存在的问题与不足, 对 PVC 浆料汽提技术进行了创新, 开发出折流式导向筛板塔, 处理后残存的 VCM 质量分数由原来的  $50 \times 10^{-6}$  降低到  $< 10^{-6}$ , 生产 1 t PVC 蒸汽消耗由 0.4 t 降低到 0.12 t, 且投产后 3 年以上不需拆塔清洗。

**关键词:** 聚氯乙烯; PVC; VCM; 汽提; 折流式导向筛板

中图分类号: TQ325.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0128-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.031

## A new stripping technology for VCM remained in PVC slurry

GUO fan<sup>1</sup>, ZHANG Hui-fang<sup>2</sup>, LI Qun-sheng<sup>1\*</sup>, CAO Zhan-guo<sup>3</sup>, ZHANG Guo-lin<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China Machinery Engineering Corporation, Beijing 100000, China;

3. Tangshan Sanyou Chlor-Alkali Co., Ltd., Tangshan 063305, China)

**Abstract:** The mechanism and development of stripping technology is briefly introduced. To solve the existing problems and the deficiency of traditional stripper, a new kind of flow-guided sieve tray with baffle plate is presented in this study. Using this flow-guided sieve tray, the content of residual VCM can be decreased from 50ppm to 1ppm and the consumption of steam is reduced from 0.4 t to 0.12 t. Moreover, the tower doesn't need cleaning within 3 years.

**Key words:** polyvinyl chloride; PVC; VCM; stripping; flow-guided sieve tray with baffle plate

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)树脂是由氯乙烯单体(vinyl chloride monomer, VCM)聚合形成的热塑性高聚物, 以其为基料经塑化、成型加工而成的聚氯乙烯塑料制品广泛应用到了日常生活中的方方面面。然而, 由于 VCM 聚合反应的转化率通常仅有 80%~90%, 自压出料后, PVC 浆料中仍残存有 2%~3% 的 VCM, 不仅浪费了资源, 而且严重影响了 PVC 树脂的质量, 更造成了树脂中残留 VCM 的逐渐挥发所带来的空气污染, 直接威胁到了人类的身体健康<sup>[1]</sup>。

目前来说, 在生产中对 PVC 浆料进行汽提是减少 PVC 树脂中残留 VCM 含量的最有效方法。北京化工大学在深入研究已有汽提技术的基础上, 创新开发了折流式导向筛板技术, 融合了原有的折流式塔板和导向筛板的生产特点, 大幅度提高了汽提塔的脱吸效率, 显著降低了 PVC 浆料中的 VCM 含量, 保障了 PVC 树脂的质量, 最大程度实现了节能减排与环境友好的绿色化生产目标。

## 1 汽提技术原理及发展

### 1.1 PVC 汽提技术原理

浆料中 VCM 主要以 2 种形式存在, 一种是直接

溶解在水相中, 另一种则是附着残留于 PVC 树脂颗粒上。因此, 必须从 2 方面出发分析脱吸机理, 才能达到完全脱除 VCM 的效果。据测定, 100℃ 时 VCM 在水中的溶解度几乎为 0, 若能保证浆料温度达到 100℃, 水相中溶解的 VCM 则可以成功脱除<sup>[2]</sup>。另外, 由于 PVC 树脂颗粒疏松多孔的结构特征, 导致了 VCM 与 PVC 分子间的亲和力较大, 其脱吸所需热量达 71 J/g, 因此, 若能通过加热等手段提供给浆料较高的焓值, 则能促进 VCM 脱离 PVC 而逸出, 实现分离。PVC 汽提技术的原理便是通过适当地加热, 提供给 VCM 克服吸附力的能量, 使 VCM 不断从 PVC 颗粒中析出进入液相, 并通过塔内良好的扩散条件促进已脱吸单体的转移, 从而使得 VCM 不断地从树脂中脱除。

### 1.2 影响汽提效果的因素

从汽提技术的原理分析可知, 影响 PVC 浆料汽提效果的因素主要有 2 个方面。一方面是内因, 即树脂颗粒的自身特性, 包括粒度大小及粒径分布、颗粒疏松程度、孔隙率和外表面皮膜结构等; 另一方面则是外因, 即汽提塔的各项操作参数及综合配置情

况,包括压力、温度、通气量、脱吸时间、设备分离效率等。相比而言,内因对汽提效果的影响较为明显,但外因更为可控,生产调整性更强,因此,目前对汽提技术的开发改进也主要是从外因着手。

汽提技术从开发至今,通过不断地实验研究与经验总结,各项生产参数已日趋完善,在已有设备基础上生产系统的优化也已取得了较为满意的成果,汽提效果在一定程度上有了明显的提高。然而在行业发展中不可否认的是汽提设备的创新与改进仍有着较大的提升空间,分离效率偏低已成为了目前制约PVC质量进一步提高的瓶颈。

### 1.3 汽提技术的发展

目前,国内常用的汽提技术主要有釜式汽提和塔式汽提2种。釜式汽提是在出料槽(或聚合釜)中通过“热真空汽提”方式进行的间歇性分批操作;塔式汽提则是采用蒸汽与PVC浆料在塔内进行逆流接触从而实现两相间传质传热的连续性操作。2种汽提技术各有利弊,但在工业实际生产中主要以塔式汽提为主。

#### 1.3.1 釜式汽提

早期的PVC浆料汽提多是采用釜式汽提槽的方式进行。汽提操作时,将浆料直接打入抽成真空的槽顶,并在槽底直接通入蒸汽进行鼓泡,这种方式的主要优势在于浆料升温较快,且鼓泡有助于VCM的脱除。但由于浆料和回收气在槽内返混严重导致VCM的脱除速率偏低,浆料在汽提槽内停留时间较长,极大影响了生产效率。在汽提槽的基础上,以美国西方石油公司为代表的釜式真空汽提技术很好地弥补了原工艺的不足,将真空脱吸出的VCM经旋液分离器、冷却器、真空泵、水分离器后,再经含氧分析仪进行自动检测分析,含量<3%的合格气回收至气柜,不合格则放空处理。不仅降低了汽提时间,提高了汽提效率,同时也使汽提效果得到了改善。

#### 1.3.2 大直径穿流式汽提塔

以大直径穿流式汽提塔为代表的塔式汽提技术最早出现在20世纪70年代,其特征是将原来的釜槽汽提转移到了塔器设备中,通过塔板上蒸汽与浆料的逆流接触达到脱除浆料中VCM的目的。该种塔一般无降液管,筛板有效开孔率为8%~11%,筛孔直径为15~20mm,处理后浆料中残留的单体含量在50~400mg/kg。大直径穿流式汽提技术较釜式汽提技术具有更好的生产连续性与稳定性,日本信越公司和日本吉昂公司均采用该类型汽提塔<sup>[3]</sup>。其缺点是塔结构复杂,单板效率偏低,设备过高,投

资较大。

#### 1.3.3 小孔溢流筛板塔

小孔溢流筛板塔的塔型为带溢流堰和降液管的筛板塔,其塔板开孔率很小,大多仅有1.1~1.3mm,筛孔仅供热蒸汽穿过,浆料不能从筛孔流下,蒸汽上升后在塔板上与浆料接触,鼓泡沸腾,实现热、质交换。由于浆料在塔板上停留时间较长,塔板效率较高,因而所需塔板数较少。其板间距一般为1.3~1.6m,塔高不及穿流式汽提塔,出塔浆料中残留的VCM小于50mg/kg,且塔结构简单,加工方便,受到了众多大型企业的青睐。但在该类型筛板的设计时除了要选择适当的开孔率,还要特别注意树脂浆料在塔板上存在“死角”或塔板堵塞的可能,应尽可能使物料在全塔范围内停留时间均匀一致。有的工厂根据小孔传质效率高及大孔不易堵塞的特点,选用了大小孔径混合的筛板结构。

国内塔式汽提技术的应用相对较晚,在20世纪80年代,成都化工工程公司和锦西化工机械厂首次在天津化工厂PVC车间搭建了规模为5万t/a的塔式汽提装置,并通过3个单位的共同努力,攻破难关,于1984年8月一次试车成功<sup>[4]</sup>。塔式汽提技术发展至今,我国仍然以引进技术为主,或是在引进技术基础上的消化、吸收和再创新,少有自主研发,特别是在塔板结构上并未做出重大的改善。

## 2 汽提技术开发思路

### 2.1 技术特点

#### 2.1.1 高效导向筛板技术的引入

带降液管的小孔溢流筛板塔是目前使用最多的汽提装置,但浆料在其精馏塔板上流动时,在液流的上、下游之间存在着较大液面梯度,且浆料黏度越高,液面梯度越大。此时极易发生液流不畅、堵塔、液泛等现象,严重时还会因物料流动不畅造成树脂颗粒在塔板上沉积,进而导致生产事故。

为了解决浆料汽提过程中常见的液泛、堵塔等问题,近年来各大企业和科研院所均进行了大量的尝试与探索。考虑到高效导向筛板生产能力大、分离效率高、压降低、抗堵能力强、结构简单、造价低等技术优势,北京化工大学首次采用高效导向筛板技术对原有的小孔溢流筛板进行了改进,在塔板上开设一定数量的导向孔,导向孔方向顺应液流方向,气体通过导向孔以水平方向推动浆料在塔板上流动,从而有效减少了液面落差<sup>[5]</sup>。

### 2.1.2 折流式导向筛板汽提塔的研究与开发

折流式导向筛板(如图 1)在原有导向筛板的基础上增设了折流板,塔板上形成一系列的导流槽,使得浆料在塔板上的流动为单向流动。折流板的作用在于使液体在塔板上的停留时间更长,且不容易返混,从而达到增强汽提效果的目的。结合导向孔的设置,使得从导向孔出来的蒸汽沿折流板设置方向推动浆料,把蒸汽动量传递给浆料,从而克服了导流槽内的液面落差及其影响,使浆料在塔板上的停留时间均匀一致,避免了塔板的堵塞。

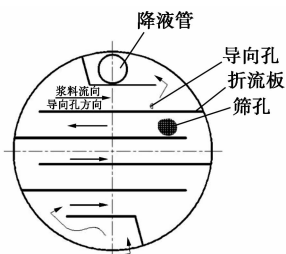


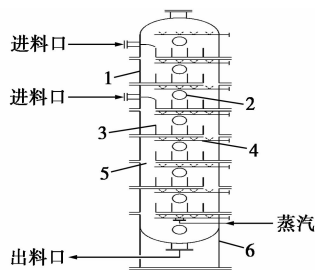
图 1 折流式导向筛板

对该类塔板而言,除挡板的设置外,总开孔率  $\varphi$  和导向孔的开孔比  $\varphi'$  是影响塔板性能的重要因素。PVC 浆料为固液悬浮液,其在塔内的垂直流动主要依靠于下料口,筛孔只用于通过蒸汽,且浆料在聚合出料时通常会加入消泡剂处理,相对不容易起泡,故溢流型筛板塔孔径一般选择较小,此时塔的操作弹性较大。但若孔径过小,则要求单位面积开孔数增多,加大了塔板加工难度,且容易造成堵塔影响生产。筛孔孔径与筛孔中心距之比  $t/d_0$  取 3~4 较合适,开孔率可按公式  $\varphi_0 = A_0/A_s = 0.907/(t/d_0)^2$  进行计算。导向孔的开孔比  $\varphi'$  应满足消除塔板上液面梯度及滞留区的需要,通常取 10% 左右较为合适,对于液体强度较大的工况,其取值可适当增加。塔板总开孔率  $\varphi = (A_0 + A_s)/A_s$ ,其大小直接影响着塔盘的汽提性能。对 PVC 浆料而言, $\varphi$  值往往在 8.6%~12.3%。

折流式导向筛板塔结构简单、独特,一般只设有 7~12 层塔盘,塔盘之间通过塔节进行固定,每层塔节高 1.2~1.5 m。每层塔盘上开有若干筛孔和导向孔,筛孔直径为 1.1~1.2 mm,导向孔高度为 1.5 mm。塔体一般设有 2 个进料口,可根据树脂型号的差异选择不同的进料层。对于孔隙率较小难脱吸的树脂(如 SG-7、SG-8)可从靠近塔顶的进料口进料,而对于 SG-5 和 SG-3 型等树脂浆料则可选择靠近塔体中部的进料口进料。

为防止汽提塔塔板发生堵塞以及折流处挂料时间过长,每层塔板上都装有喷淋装置,由 DCS 自动

控制喷淋时间、循环间隔和喷淋水温度、水量等参数。其安装高度和开孔角度都需经精确计算,保证各筛孔附近都能喷到水,无死角。另外,在塔壁、下料管以及视镜等部位也均设有喷淋口,以防堆积挂料。折流式导向筛板汽提塔结构示意图见图 2。



1—塔节;2—视镜;3—导流板;4—喷淋水;5—下料口;6—裙座

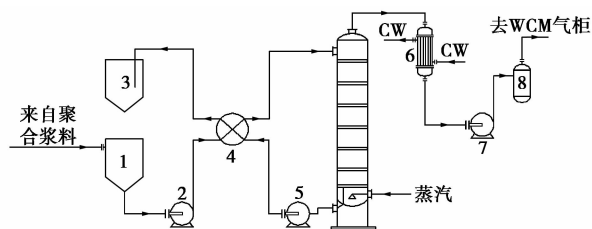
图 2 折流式导向筛板汽提塔

相比于传统塔板,折流式导向筛板塔的分选效率更高,塔底流出的 PVC 浆料中残留 VCM 质量分数在  $10^{-6}$  以下,并且不容易堵塞,检修周期从原来的 3~6 个月延长至 3 年以上。

### 2.2 工艺技术原理

目前,各种塔式汽提的工艺技术大致相同,但从节能降耗和提高汽提效率的角度来考虑,折流式导向筛板塔在应用时,生产厂家针对以下 2 方面给予了充分重视:一是使进塔浆料通过螺旋板式换热器与出塔浆料进行充分热交换后进入汽提塔,提高热利用减少热损失;二是使塔顶呈微负压状态,提高单体脱吸效率,同时降低塔温,保证树脂质量<sup>[5]</sup>。

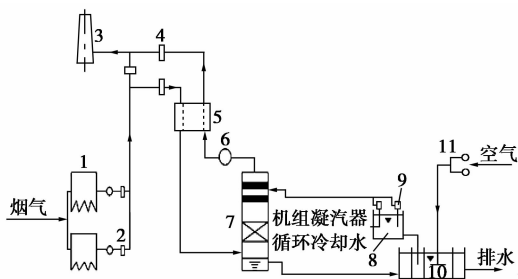
塔式汽提工艺的具体流程如图 3 所示。聚合后的浆料经釜内自压回收和出料槽加热回收未聚合单体之后,浆料经过螺旋板换热器进入汽提塔顶,与来自塔底经筛板小孔上升的蒸汽在塔板上错流接触,进行传质传热。少量树脂与水相中含有的单体随上升的蒸汽蒸出,其中水分经塔顶冷凝器冷凝下来,不凝的 VCM 气体借真空泵经在线含氧分析仪分析,合格的送入 VCM 气柜回收。



1—浆料槽;2—进塔泵;3—缓冲槽;4—浆料换热器;5—出塔泵;6—塔顶冷凝器;7—真空泵;8—汽水分离器

图 3 折流式导向筛板汽提工艺流程图

水系统、海水恢复系统、电气控制系统等组成<sup>[7]</sup>, 主要流程如图 1。



1—电除尘器;2—引风筒;3—烟囱;4—挡板门;  
5—气-气换热器;6—增压风机;7—吸收塔;8—混合器;  
9—海水升泵机;10—曝气池;11—曝气风机

图 1 海水脱硫工艺流程

含硫烟气经过增压风机增压并经过电除尘器除尘,然后经过(GGH)气气换热器降温。降温后的烟气进入吸收塔底部,自下而上经过吸收塔,与自吸收塔顶部喷入的新鲜海水逆流接触传质,烟气中的 $\text{SO}_2$ 首先转化成液相,由于海水的弱碱性和缓冲作用,烟气中 $\text{SO}_2$ 迅速被海水吸收。洗涤烟气后酸性海水在吸收塔底部聚集并排除塔外,清洁烟气在塔顶部再次经过(GGH)气气换热器升温后经烟囱排入环境中。酸性海水与来自机组凝汽器的循环冷却水混合进入曝气池,大量空气经曝气风机鼓入曝气池中,氧化亚硫酸根离子,并吹脱海水中的二氧化

碳,经过曝气处理海水 COD 和 pH 均达到标准后排入大海中<sup>[3,8]</sup>。

海水脱硫技术是一种新型的湿法烟气脱硫技术,利用丰富的海水资源,节约淡水资源,脱硫效率高,其技术成熟、工艺简单、设备投资少、运行维护方便;天然海水作为脱硫剂,不存在副产物以及废弃物,无二次污染,可应用于沿海电厂。

## 2 海水脱硫工艺研究进展

### 2.1 海水脱硫基础研究

海水脱硫工艺中关键化学过程之一是吸收塔中 $\text{SO}_2$ 的吸收,学者们对海水吸收 $\text{SO}_2$ 做了大量的研究,Zhao等<sup>[9]</sup>通过实验研究了影响 $\text{SO}_2$ 吸收率的主要因素,实验结果表明,海水碱度、离子强度,以及 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 离子催化作用对脱硫效率有很大的影响。赵伟等<sup>[10]</sup>实验研究了二氧化硫在海水中的溶解性,在总气压为100.8~102.3 kPa、温度为3~33℃、二氧化硫分压为55~124 Pa时的实验条件下,以 $\text{N}_2$ 为惰性载气,实验研究了 $\text{SO}_2$ 在不同盐度的海水中的溶解度,实验得到,温度降低增大 $\text{SO}_2$ 浓度及海水盐度有利于增加 $\text{SO}_2$ 在海水中的溶解度。Ghazi等<sup>[11]</sup>实验测定了 $\text{SO}_2$ 在海水、蒸馏水以及海水和蒸馏水混合液中的溶解度,结果显示,随着盐度的增加 $\text{SO}_2$ 的溶解速度和溶解度呈上升趋势。

(上接第 130 页)

## 3 应用情况及效益分析

目前本技术在整个行业处于领先地位,已在唐山三友氯碱有限责任公司等多家 PVC 企业得到成功应用,突破了技术壁垒,促进了产品结构的优化,提高了公司的市场竞争力,取得了良好的经济效益和社会效益。

本项技术在 20 万 t/a PVC 生产中进行了成功的工业应用。PVC 浆料残存 VCM 采用折流式导向筛板的塔式汽提技术,塔板数为 7 块,孔径 5 mm,导向孔高度为 1.5 mm,开孔率为 10%,板间距 1 500 mm。塔底流出的 PVC 浆料中残留 VCM 质量分数在 $10^{-6}$ 以下,可回收单体 100 t/a,按单体价格 6 000 元/t 进行计算,折合经济效益为 60 万元/a。原来生产 1 t PVC 耗蒸汽为 0.4 t,现在只需 0.12 t,节省蒸汽消耗 5.6 万 t/a,若平均蒸汽单价为 100 元/t,仅蒸汽一项节省了 560 万元/a。上述 2 项合计,总的经济效益为 620 万元/a。

## 4 结语

折流式导向筛板技术在原有的小孔溢流汽提塔的基础上引入了导向筛板技术与液体挡流板,工业应用后有效避免了堵塔,提高了浆料汽提工序汽提塔的运行效率,使浆料中 VCM 质量分数降至 $10^{-6}$ 以下,完全符合国家级 PVC 树脂产品指标,在提高产品质量的同时实现了生产过程的节能降耗。

## 参考文献

- [1] 王世良. PVC 汽提技术的改进[J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(3): 11-14.
- [2] 李春江, 杨友信, 魏家福. 穿流式和折流式汽提塔的运行对比[J]. 中国氯碱, 2014, (5): 24-28.
- [3] 刘岭梅. PVC 浆料汽提回收氯乙烯技术进展[J]. 中国氯碱, 2001, (5): 18-19.
- [4] 邵涓林, 黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 232-235.
- [5] 李群生, 张满霞. 高效导向筛板塔的特点及其工业应用[J]. 精细与专用化学品, 2009, 17(23): 13-15. ■