

国产 70 m³ 聚合釜聚氯乙烯生产装置运行研究

陆敏¹, 惠正纲²

(1. 江阴职业技术学院, 江苏 江阴 214405; 2. 无锡格林艾普化工股份有限公司, 江苏 无锡 214041)

摘要: 研究了聚氯乙烯国产化 70 m³ 聚合釜生产装置的工艺特点、设备配置、机泵选型、仪表及自动阀应用情况。对产品的品种、产量、质量、消耗、安全、环保等方面做了总结, 对改进情况与今后运行注意事项进行分析, 使之达到国内同类引进装置生产水准。

关键词: 聚氯乙烯; 国产聚合釜; 研究

中图分类号: TQ325.3; TQ340.635.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0076-05

Study on 70 m³ domestic polymer cauldron for polyvinyl-chloride production

LU Min¹, HUI Zheng-gang²

(1. Jiangyin Polytechnic College, Jiangyin 214405, China; 2. Greenapple Chemical Industry Co., Ltd., Wuxi 214041, China)

Abstract: For an overall understanding of the whole things the following like the craft characteristic, equipment disposition, machine-pump choice, the situation of measuring appliance and automatic valve of 70 m³ domestic polymer cauldron installment for the production of polyvinyl-chloride are studied. In order to catch up with the standard of the similar equipment in our country, the variety of products, output, quality, consumption, safety and environmental protection are summarized, and the improvement that has been done and the notable things in the operation in the coming days are analyzed in this paper.

Key words: polyvinyl-chloride; domestic polymer cauldron; study

无锡格林艾普化工股份有限公司是国内首家采用国产化 70 m³ 聚合釜生产粉状聚氯乙烯(PVC)树脂的厂家, 由锦西化工(集团)有限责任公司转让 70 m³ 聚合釜生产技术。2001年4月该装置建成投产, 开车一次成功, 各项指标均达到设计要求。由此在国内引发了国产化 70 m³ 聚合釜生产装置建设高潮^[1]。2003年, 该公司又与北京化二股份有限公司合作, 建成投产第2套 70 m³ 聚合釜全自动生产装置, 一期粉状 PVC 树脂生产能力为 4 万 t/a, 2004年又扩建二期至 8 万 t/a, 使公司树脂总生产能力扩大至 18 万 t/a。在几年的生产运行中, 通过不断研究总结, 逐步对该装置生产技术进行吸收改进, 获得了良好的技术经验。本文以第2套生产装置为例, 从工艺特点、设备配置、仪表选型、自动化控制等方面加以分析说明, 对产品品种、产量、质量、消耗、安全、环保等做出总结, 对出现问题与改进情况以及今后生产运行注意事项提出可行措施。

1 工艺特点

70 m³ 聚合釜生产装置最早引自于美国古德里

奇(Goodrich)公司^[2], 与 30 m³ 聚合釜生产装置相比, 该装置有着先进的生产工艺, 独特的进料方式, 优异的产品质量, 很低的能耗, 为目前国内领先生产技术, 主要有如下特点。

1.1 优异的防粘釜技术

公司以前在 30 m³ 聚合釜上曾先后使用防粘釜剂“美国红”与“英国蓝”, 现使用防粘釜效果更佳的“欧洲黄”。在全自动生产装置中, 整个涂布过程由计算机控制执行。首先在选釜与空釜检测后, 进行涂前冲洗操作以清除釜壁附着物, 然后开启蒸汽阀进行预热。一段时间后用泵将涂布剂打入蒸汽管线, 使之雾化进入釜内, 在壁面形成一层保护膜。涂布后继续用蒸汽加热, 最后关蒸汽阀进行涂后冲洗。由于防粘釜剂性能优异, 喷淋阀设计合理, 工艺控制指标科学, 计算机自动操作, 故涂布效果极好, 大大提高了设备利用率, 同时也提高了树脂质量。

1.2 热水入料技术

30 m³ 聚合釜入料方式一般为冷加料, 即先加入常温水与各类助剂, 抽真空后加单体, 最后进行升温^[3]。升温时间一般需 20~40 min。升温过程中由

于釜壁温度高,会使部分引发剂提前分解引发聚合反应,生成微量小分子聚合物,对树脂质量可能有一定影响。而热加料工艺是同时加入热水与单体,由计算机自动控制进水温度,加料后釜温比反应温度略高,再加分散剂并调整釜温至反应温度,最后加引发剂进行聚合反应。此举既消除了30 m³聚合釜升温之弊端,又缩短了进料辅助时间,降低了能耗。

1.3 助剂溶剂化

在全自动生产装置中,聚合反应所用助剂均配制成一定浓度的溶液或乳化液。加料时在计算机控制下,由泵进行密闭入料,采用电子称或质量流量计进行计量,加料精度高,产品重现性好。

1.4 反应中注水工艺

70 m³聚合釜投料时水油比约为1.2,远低于30 m³聚合釜的水油质量比1.7。故进料时氯乙烯单体(VCM)投料量相对较大,提高了单釜的产能。在聚合反应中,随着VCM转化成PVC树脂,釜内物料体积会发生收缩,体系黏度增大,有效传热面积下降。该装置在聚合反应中途采用注水工艺,用高压注水泵将软水不断注入釜中,由质量流量计与调节阀控制注水速度,使体系收缩量与注入水体积相抵消,维持体系正常反应。

1.5 回收汽提技术

聚合反应结束时仍有20%未反应单体,该装置采用2个串联的100 m³出料槽对该单体进行回收。此方法使后一个槽即汽提塔供料槽压力相对较低且稳定,有利于汽提塔操作工况的稳定。未反应单体经出料槽至回收装置进行加压冷凝备用,不再排至氯乙烯气柜,减少了对氯乙烯压缩与精馏操作的干扰。汽提塔采用北京化二股份有限公司技术,使用无堰筛板塔,脱吸效果好,蒸汽消耗低,操作稳定。螺旋板换热器的使用提高了入塔浆料温度,同时降

低了出塔浆料温度,防止浆料因长时间过热而部分分解。采用该工艺技术,实现了单体密闭回收,单体流失显著减少。

1.6 气流旋风干燥技术

PVC浆料的干燥采用高效节能的气流-旋风干燥工艺。PVC浆料由卧式刮刀卸料离心机脱水,滤饼含水质量分数为15%~18%,首先在气流干燥管中进行高温闪蒸,去除大部分水,再较长时间低温旋风干燥,去除树脂内部水分,使成品树脂含水量控制在0.2%~0.4%。该工艺设计合理,控制简便,质量稳定。

2 设备配置

70 m³聚合釜生产装置采用的均是国产化设备。主要设备经过国内研究者对外国引进技术的消化吸收,以及几年来不断创新改进,已能满足大型生产装置需要。

2.1 聚合釜

70 m³聚合釜设计压力为2.06 MPa,采用螺旋半管型夹套与4根内冷挡板移热,换热能力好。搅拌型式为底伸式二层三叶后掠式搅拌器,转速为98 r/min,具有良好的剪切与循环作用。机封为双端面机械密封,使用寿命可达8 000 h。釜顶有对称排列的自动喷淋涂布装置,采用优异的防粘釜剂,可连续生产600釜不清釜。完全能满足粉状PVC树脂的生产需要,单釜生产能力达2万 t/a。

2.2 出料槽

出料槽为100 m³受压槽,出料时可受压至0.8 MPa,有利于聚合釜迅速出料。该槽采用底搅拌,搅拌转速为50 r/min,搅拌斜桨上有平衡圈,稳定性好。搅拌底部有机封注水,可有效防止树脂沉降和研磨物产生。该设备运行稳定,故障率低。

(上接第75页)

[2] 刘盛余,张启云,肖文德.湿法烟气脱硫中有机酸添加剂对石灰石的促溶作用[J].华东理工大学学报:自然科学版,2005(4):122-125.

[3] Hirofumi Kikkawa, Takanori Nakamoto. New wet FGD process using granular limestone[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 3028-3036.

[4] Mobley J D, Cassidy M. Organic acids can enhance wet limestone flue gas scrubbing[J]. Power Engineering, 1986, 24(6): 32-35.

[5] Mobley David, Chang C S. The adipic acid enhances limestone flue gas desulfurization process: An assessment[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1981, 31(12): 1249-1253.

[6] Chang C S, Mobley J D. Testing and commercialization of byproduct dibasic acid as buffer additives for limestone flue gas desulfurization

systems[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1983, 33(10): 955-962.

[7] Rochelle Gary T, Weems William. Buffer additives for lime/limestone slurry scrubbing [A]. Washington D C: American Chemical Society Press, 1982.

[8] 刘盛余,刘晓飞,肖文德.添加有机酸强化粗颗粒石灰石烟气脱硫[J].化工学报,2006,57(4):927-931.

[9] Liu Shengyu, Xiao Wende. Modeling and simulation of a bubbling SO₂ absorber with granular limestone slurry and the organic acid additive [J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29(10): 1167-1173.

[10] Liu Shengyu, Xiao Wende. New wet flue gas desulfurization process using granular limestone and organic acid additives[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006, 16: A4. ■

2.3 机泵

装置所有机泵均为国产化机泵,主要由大连深蓝泵业有限公司与杭州碱泵厂生产。如单体入料泵 PU-3B/4B,扬程 165 m,流量 153 m³/h,电机功率 160 kW,完全能满足热加料工艺要求,使用至今未发生故障。

2.4 压缩机

压缩机采用山东淄博真空设备厂产品,该设备出口压力可达 0.50 ~ 0.60 MPa,排气压力高。采用外冲洗式双端面密封,结构紧凑,无泄漏。供水系统闭路循环,节约用水。压缩机采用等温压缩,运行稳定,故障率低,能满足回收单体使用。

2.5 离心机

采用上海化工机械厂 WG-800 卧式刮刀卸料离心机(3 台),该离心机设备投资低、电耗低,运行稳定,便于维修。脱水后 PVC 树脂含水质量分数在 15% ~ 18%,低于沉降式离心机 20% ~ 25% 的指标,降低了干燥负荷,节能效果优于沉降式离心机。

3 计算机及仪表

3.1 计算机

该装置采用日本横河(YOKOGAWA)公司 CENTUM CS3000 集散控制系统进行生产过程的全自动控制。CENTUM CS3000 系统是有开放性网络结构,为高可靠冗余 DCS 系统,硬件软件先进稳定。具有高级应用软件包,有利于化工企业生产控制与优化管理。控制系统包括操作站、通讯系统和软件。

本装置配有 2 套现场控制站对生产装置进行常规/离散控制和顺序控制。对重要回路的输入/输出模块进行冗余配置。例如软水与单体的入料、分散剂入料等过程,减少乃至杜绝因模块故障对程序运行的影响。5 台操作站配置 DELL 主流工控机,相互之间可交换数据,对各项操作可方便进行自动与手动切换。系统内有 1 台工程师站,用于组态、配方管理、参数整定等。

通讯系统包括上位机网络 OPC 通讯接口一个,支持 TCP/IP 协议,可连接工厂信息管理网或 Internet 网,通过 ODBC/SQL 与企业管理层的关系数据库相集成;现场总线通讯口 2 个,支持 FF、Profibus-DP 总线协议。

软件系统以 WINDOWS2000 作为操作环境,实现了现场控制站 FCS 的过程控制功能、常规控制功能、顺序控制功能,实现了从模拟量单回路控制到各

种复杂控制、优化控制等控制功能。

3.2 仪表与自动阀

3.2.1 流量计

为确保进料精度,保证产品质量的重现性与装置运行的安全性。单体入料计量、釜注水计量、部分助剂进料计量均采用进口质量流量计。软水入料计量采用超声波流量计。而其他要求不高的,如聚合釜出料与汽提进料计量采用电磁流量计,蒸汽、回收 VCM、釜冷却水等均采用涡街流量计,少数采用孔板流量计,均能满足生产需要。

3.2.2 变送器类

本装置采用了大量变送器,如物料储槽的液位显示、设备与管道的压力或流量显示、塔的压差显示等。主要类型有 EJA 智能变送器、1151 智能变送器,均由横河川仪有限公司、上海自动化仪表公司等国内厂家生产,良好地满足了生产需要。

3.2.3 自动阀

本装置主要采用工装自控工程(无锡)有限公司生产的硬密封切断阀与调节阀,少数采用吴忠仪表股份有限公司生产的 CV3000 系列阀门,用于生产过程控制和温度、压力、流量、液位等参数的调节,使用性能良好,可替代进口产品。

4 自动化控制

聚合装置包括如下系统:助剂配制与加料系统,单体加料系统,软水温控加料系统,冲洗水系统,涂壁系统,反应温度控制系统,出料系统,回收压缩冷凝系统,汽提系统,干燥系统与公用工程系统。整个生产过程基本上由计算机自动控制,其中重要的回路控制主要有以下几个方面。

4.1 加料顺序控制

在空釜检测并确认涂壁后,计算机将进行加料前对各物料的温度、液位、浓度等进行检测,对相关自动阀状态进行检测,满足加料条件后,进行顺序进料。依次加缓冲剂、软水与单体、分散剂 A、分散剂 B,釜温协调后加引发剂。在加料过程中不断进行流量、压力等检测,发生故障时计算机会自动报警或停车。

4.2 聚合过程控制

在聚合反应开始后,计算机根据反应设定温度与实际釜温差异,按设定好程序进行釜温调整。通过控制冷却水阀开度与时间,使实际釜温顺利通过拐点进入控制范围,再进行釜温——夹套温度的串

级调节,其控制精度保证在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内。反应过程中,计算机不断检测釜温、釜压、搅拌电流、注水压力与流量、反应釜冷却水状态等参数,出现异常会报警提示。反应结束时,根据反应时间、转化率、压降进行判断,自动加终止剂终止聚合反应。

4.3 出料顺序控制

聚合反应结束加终止剂后,当具备出料条件时,计算机按设定的程序进行自动出料与回收操作。出料至设定值时,系统会自动进行3次喷淋,2次大水量冲洗,以确保聚合釜出净物料。出完物料后,釜顶会自动进行余气回收,回收压缩机则根据设定压力值,首先进行自压回收,然后启动压缩机进行加压回收,当釜压或槽压到压力设定低点时,回收操作自动结束。

4.4 汽提控制

一般采用5个单回路控制,即蒸汽流量控制、浆料流量控制、塔顶压力控制、塔釜液位控制、冷凝水液位控制。该过程操作简单稳定,汽提效果好,满足生产需要。必要时也可进行塔温—蒸汽流量串级控制。

5 改进与成果

该装置投产以来,研究人员通过生产实践摸索,不仅逐步掌握了其生产技术特点,而且在消化吸收后加以创新,取得了良好效果。

5.1 产品品种

该装置投产以来,最初用于生产SG-5型树脂。通过调整配方,已成功生产出SG-3、SG-7、SG-8型树脂,且各牌号树脂均能达到优等品标准。例如SG-7、SG-8等高分子树脂反应温度高,极易产生粗粒子,VCM残留量高。通过技术攻关,现在不仅能稳定生产,而且质量也逐步达到优等品标准。同时还具备了生产高分子质量P2500型树脂能力。

5.2 产品产量

本装置2台釜设计能力为4万t/a,由于地处江南,夏季高温时间长,显著影响了聚合反应时间,从而影响装置产能。这就需要一方面注意加强管理,减少设备故障造成的影响,另一方面进行了有针对性的工艺技术改造:①浓缩缓冲剂浓度,减少入料量,节省入料时间;②优化复合引发剂,提高早期聚合反应速度,平稳聚合反应,缩短聚合反应时间;③重新设计加工了1只过滤器,使拆堵方便,大大节省了处理时间;④调整回收压缩机开启的压力设定

值,提高回收压力,加快回收进度;⑤夏季对回收一级冷凝器采用 0°C 盐水降温,缩短回收时间,降低了能耗;⑥对凉水塔循环水加药处理,控制水中盐的含量,对部分循环水进行机械过滤,降低浊度,提高水质,改善聚合釜传热;⑦混料槽冷却,原设计采用沉降式离心机,可耐较高浆料温度。现树脂脱水采用卧式刮刀卸料离心机,需要浆料温度低于 65°C ,温度过高则影响离心机脱水效果。经研究,对混料槽采取了外加夹套,用凉水塔循环水进行冷却的方案,起到良好效果。

以上措施缩短了聚合反应时间与生产辅助时间,提高了设备生产率。据初步估计,现生产装置单台釜生产能力可达到2.1万t/a。

5.3 产品质量

本装置主要以生产SG-5、SG-8型树脂为主,根据客户需要也生产SG-3、SG-7型树脂。其中SG-5型树脂试车时就生产出优级品,SG-7、SG-8型树脂除残留VCM为 $(10\sim 40)\times 10^{-6}$ (质量分数,下同)外,其他指标也均达到优级品标准。因客户对高型号树脂有较大量需求,故厂内对汽提操作进行了系统跟踪,对工艺参数做了较大修正,采取了提高冷浆料温度,降低塔顶压力,加大蒸汽流量等一系列措施。同时进一步优化配方,调整反应降压时间,最终使VCM残留量下降至 10×10^{-6} 以下,优级品率逐步提高。

5.4 物料消耗

本装置在投产后,技术人员曾进行过物料流失查定。因装置高度自动化,密闭操作,减少了大的流失点。小的流失点主要有涂布排水、回收单体贮槽排水、出料槽过滤器压水、塔顶冷凝器排水、压缩机循环水排放、母液损失、振动筛粗轻料、引风机尾气等。经初步统计,扣除汽提塔回收至氯乙烯气柜单体,树脂耗单体在1.008~1.010t/t之间,达到国内先进水平。

5.5 系统安全

大釜生产安全十分重要,本装置中有多项措施加以保证:①生产现场的设备与管道上装有安全阀和溢出回收管,防止物料因热膨胀而造成泄漏。现场还配备有多个压力开关,出现问题时计算机报警,提示操作人员迅速处理;②厂房四周设置可燃气体报警仪,气体一旦泄漏,可第一时间报警;③聚合釜除遥控手动放空阀外,设置有防爆片与泄放自动阀,操作室有紧急事故操作台,意外断电时,有保安

电源对关键设备供电;④每只聚合釜配备有紧急事故终止剂,无电时可人工用氮气钢瓶压力将高效终止剂压入反应釜中,紧急终止聚合反应;⑤受压出料槽可承受 1.0 MPa 压力,聚合釜高温、高压时可进行出料泄压处理。

此外,在管理上规定了停车试保安电源以及定期演习制度,确保意外断电时,操作人员能及时准确处理。

5.6 环保

本装置产生的废水均进行有效处理和回收再利用。干燥蒸汽冷凝水经收集后作为热水槽补充水,一方面节约软水用量,一方面减少排放量。离心母液经沉降后去大沉降池继续沉降,经压滤机过滤后用作凉水塔补充水。汽提塔冷凝水、压缩机冷却水与过滤器排水均经过滤用作凉水塔补充水,基本杜绝废水排放。干燥引风机有减震设施,放空管外加保温,有效降低噪音污染。经现场测定,噪音小于 55 分贝,尾气排放中粉尘质量浓度低于 25 mg/m³,满足环保要求^[4]。

6 注意事项

该装置的运行真正意义上实现了自动化操作,大大减少了因人为操作失误造成的各种影响,极大地降低了劳动强度。但在生产运行中也发现了一些问题,这些问题不同程度地对装置的平稳运行,对产品的产量、质量、消耗产生一定的影响,需进一步重视和改进。主要有以下几个方面:

6.1 分散剂浓度的变化

分散剂加入量的多少会较显著影响树脂的颗粒形态,从而影响树脂的产量、质量、收率等。生产中曾发现树脂密度有时会有较大波动,经跟踪调查,获知其主要与分散剂浓度有关。因此加强了分散剂的配制、分析与使用的管理工作。确保配制时称量准确,配制液充分混合、浓度均一,分析时采用对比样,力争浓度准确。如有条件,应适当降低分散液浓度,提高加料精度,从而稳定产品质量。

6.2 软水水质的影响

软水水质对生产也有较大影响。生产中曾因软水 pH 偏低(5.3),出现一釜树脂含有少量鱼子料。采取的对策是加大软水水质化验力度,对 pH 小于 6.7 的相应补加一定量碱液,恢复体系 pH,稳定聚合分散体系。

6.3 汽提塔清洗

汽提塔使用一段时间后,塔盘上会产生一层含 Ca²⁺ 的垢层,使筛孔变小,塔生产能力下降,树脂残留 VCM 超标。对此技术人员采取了定期洗塔方案,用氨基磺酸溶液升温洗塔,取得了良好效果。对各阶段塔的使用,具体规定了浆料流量与塔压差的关系,使操作人员有据可依,及时调整,确保生产的稳定和质量达标。

6.4 仪表自动阀的保养维修

自动化操作依靠的不仅是程序软件,还需要装置现场的各类仪表、自动阀门等运作完好。生产中如某自动阀反馈不正常,或某流量计显示不准确,均会对程序运行或自动操作造成影响。生产中曾发生出料流量计不累计,回收某自动阀反馈不正常,致使出料程序无法执行,回收操作进行不下去。要使自动化装置高效运行,必须做好仪表及自动阀维修保养工作,主要措施是:①加大维修保养力度;②对某些仪表自动阀外加遮盖与保护;③重要的仪表阀门均采购备品;④加强仪表空气质量管理;⑤定期对重要阀门进行拆检或更换。

6.5 仪表气源的注意事项

仪表气一般均配备有干燥除油装置。但在长期使用后,效果变差。当气源带水后,会使气动阀的滑块与弹簧生锈,使气动阀关闭所需气源压力升高、开闭时间延长,甚至阀门难以开闭。气源压力升高使空气气包有效贮存量变小,阀门不能开闭则影响装置的安全运行。生产中对辅助生产装置不能忽视,要提供必要的安全保证。

6.6 规范操作法

生产中曾发生操作工违章操作:如 2 台聚合釜同时进料;聚合反应中补加引发剂,导致粗料等事故。对此采取了专门对操作注意事项加以整理补充,严禁违章操作,对各班人员进行再教育并考核等措施。特别是对聚合进料与出料操作严格要求室外同步巡检,强调第一时间发现问题并及时处理解决。

参考文献

- [1] 邝涓林,朱平,金永利,等.国内 PVC 大型聚合釜技术发展动态[J].聚氯乙烯,2005(1):1-5.
- [2] 严福英.聚氯乙烯工艺学[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [3] 郑石子.聚氯乙烯生产问答[M].北京:化学工业出版社,1986.
- [4] 顾正明,惠正纲.国产 70 m³ 聚合釜生产装置的安全保证[J].聚氯乙烯,2006(3):36-38. ■