

一、序言

PVC 工业近几年发展十分迅猛，电石法聚氯乙烯在内蒙、新疆、安徽、河南、陕西、山西、贵州等省自治区都在上 30 万吨 / 年以上的新项目；乙烯法的规模也在不停扩大，以齐鲁、大沽化工厂、LG 大沽化工厂和广州东曹等企业为代表的乙烯法生产能力也逐年增长。伴随 PVC 企业产能的逐年增长，PVC 企业对当地的环境构成了极大的威胁。为了处理乙炔法 PVC 生产企业的发展不受环境的制约，氯碱行业在技术进步和消除环境影响方面做了大量的工作。近几年先后开发了变压吸附、干法乙炔、硫酸清挣、低汞触媒、母液回收等多项节能减排技术，有的已成为成熟的工业化技术，在多项工程中实行；有的技术尚不完善，还在不停探索。这些新技术为 PVC 行业进步、保护环境做出了巨大的奉献。

在过去我们虽然采用了诸多污染防治措施，并投入了相称的环境保护资金，但企业产量的急速增长，规模不停扩大，PVC 生产企业所排放的污染总量在当地所占环境容量比例不停增长。目前体现十分突出的是对水资源需求的压力，内蒙、新疆、陕西、山西等地区都是水资源贫乏地区；而安徽、河南地处淮河流域，污水排放受到严格限制。国家对新建 PVC 企业提出污水“零排放”的规定，但愿企业通过不停技术进步，合理运用资源，减少污水排放。近几年 PVC 企业经济效益很好，企业有能力投入资金处理环境问题和历史欠账，满足国家对环境保护的规定。

电石法聚氯乙烯生产企业一般由烧碱和聚氯乙烯两部分生产装置构成，聚氯乙烯部分由具有乙炔发生、氯乙烯合成、聚合等几种工序，工艺流程长，污水排放点多，水质成分复杂，给污水的处理和回用带来困难。为了可以实现污水的“零排放”，在这里我们重点对电石法 PVC 排放污水处理和运用进行分析，结合氯碱厂整体用水

来考虑，以获得合理的处理措施和“零排放”的也许。

二、氯碱厂污水来源

一种规模的电石法 PVC 工厂一般配套自各电厂、烧碱装置、水泥生产线。这些配套装置为氯碱厂实现“零排放”提供了条件。图 2-1 是氯碱厂的排水分类图，在这张图上我们可以清晰地看到氯碱厂重要排水来源。

氯碱厂排水分类图

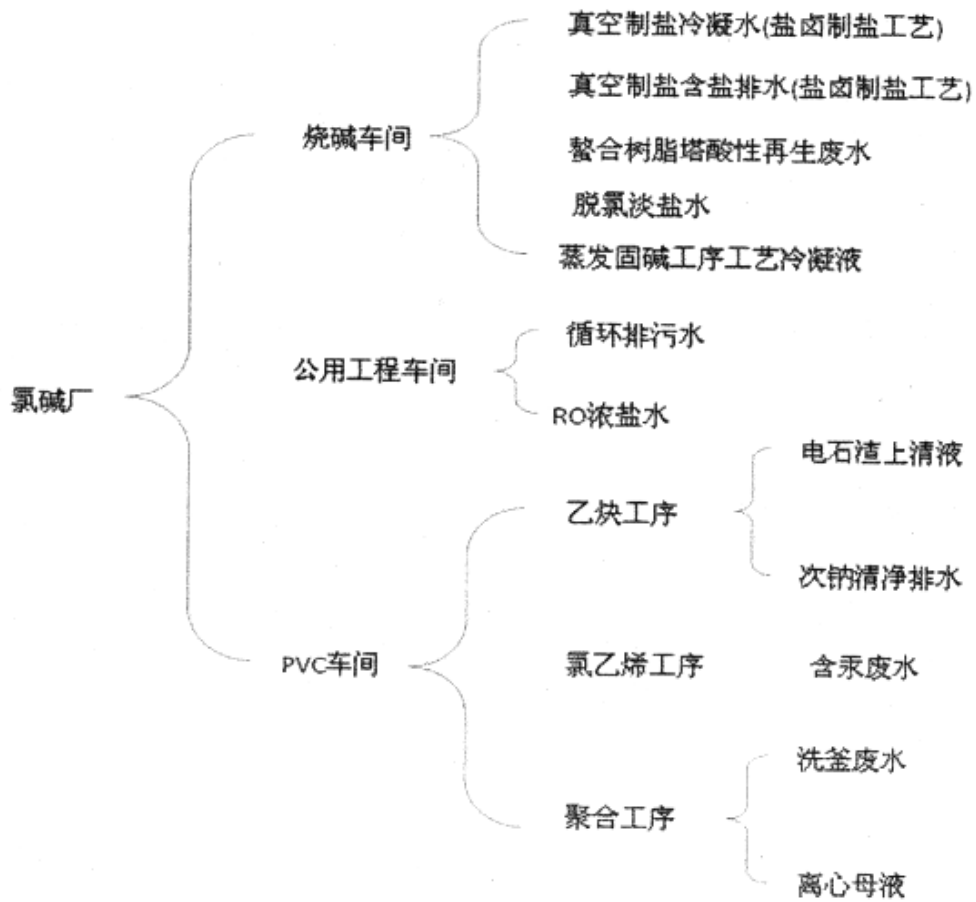


图 2-1

下表是一个盐卤采盐、湿法乙炔工艺、生产规模为 20 万吨 PVC/年的企业的水平衡表 2-1。

20 万吨 PVC/年的企业的水平衡表 2-1

序号	废水名称及来源	产生情况		排放特性	最终去向
		产生量 (m ³ /h)	组成及特性		
1、氯碱装置					
W1-1	制盐冷凝水	46	洁净水	连续	收集后回用于脱盐水
W1-2	含盐冷凝水	44	NaCl: ≤100ppm	连续	烧碱装置化盐用水

W1-3	螯合树脂塔再生废水	10	NaCl: ~1.3%(wt) PH: ~4	间断	处理后回矿采卤
W1-4	脱氯淡盐水	1	NaCl: 210g/l Cl ₂ : 1700mg/l	连续	处理后至真空制盐装置作为脱除硫酸根
W1-5	固碱冷凝液	21	NaOH: 20ppm	连续	处理后脱盐水回用
2、聚氯乙烯装置 W3					
W3-1	电石上清液	150~250	COD: 800mg/l Ca(OH) ₂ ~0.05%(wt) Mg(OH) ₂ ~0.03%(wt)	连续	处理后回用
W3-2	废次钠液	90	COD: 400mg/l Na ₂ SO ₄ 70mg/l Na ₂ HPO ₄ 200mg/l	连续	处理后回用
W3-3	含汞废水	2	Hg: 0.3mg/l SS: 150 mg/l	间断	处理后系统内循环利用
W3-4	离心母液	80	PH: 7~8 COD: 200mg/l BOD ₅ : 50mg/l VCM: 2~3mg/l	连续	处理后回用补充一次水或循环水
4、动力分厂（热电装置）W4					
W4-1	热电循环水排污水	75	CODCr: ≤40mg/l SS: 10mg/l	连续	处理后回用

。1 氯碱装置

氯碱装置有 3 股排水(盐卤制盐工艺还会产生制盐冷凝水)，总产生量在 15·35m³ 中，这部分排水基本上在装置内消化掉了，就氯碱装置外排废水水量约 10 m³ 中，占整个氯碱厂的排水量的 2、5%。

2. 1. 1、螯合树脂塔再生废水

电解工序螯合树脂再生产生的酸、碱性废水，间断排放，混合后为含盐废水。

污水中的重要污染物是静置盐水中具有的少许的对离子膜有害的重金属离子。这部

分废水排放量 5m³ 中，一般可采用中和、混凝沉淀处理后，除去废水中的金属离子后，返回化盐工序不外排。

2. . . 2、脱氯淡盐水

离子膜电解槽阳极室产生的含氯淡盐水，淡盐水浓度—2]0g / D，Ch 约 1700mg /

I,

采用真空+化学法脱氯后作为化盐水，脱出氯气送氯气系统回收，这部分排水量 10 m³ / h。

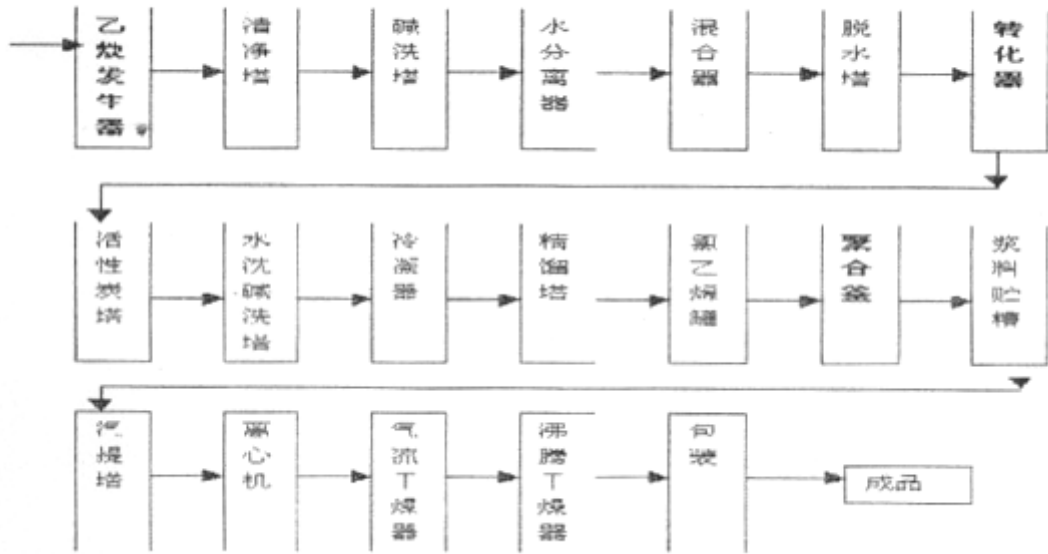
2. 1. 3、蒸发固碱工序工艺冷凝水

蒸发固碱工序一般采用两效或三效降膜蒸发浓缩工艺，将 32%液碱浓缩至 50 %。每个企业对固碱的需求不一样，产生的工艺冷凝水量不一样，这部分回收水除具有少许蒸发夹带的氢氧化钠外不含其他污染物，调整 pH 值后可送化盐工序不外排。

2. 2 聚氯乙烯装置

电石法 PVC 的生产过程见图 2—1。电石经水解生成乙炔，乙炔通过降温、次钠清净、碱洗、脱水等精制过程，与烧碱车间来的氯化氢反应生成粗氯乙烯；粗氯乙烯通过水洗回收盐酸、碱洗、精馏等过程清除杂质后去聚合；精制后的氯乙烯采用悬浮法生产工艺生成聚氯乙烯；聚乙烯浆料经汽提脱除氯乙烯单体、离心分离、干燥、包装得到成品。

乙炔法 PVC 生产流程图



我们以湿法乙炔为例，排放的废水重要有如下几种：

2. 2. 1、电石上清液(湿法)

乙炔装置采用湿法乙炔生产工艺，用水量一般是次钠清净产生的废水所有补充到乙炔装置，由于每个工厂的操作条件不一样、地区环境温度不一样、气候季节变化等

原因，一般需要补充一定的新鲜水，除电石渣带走一部分水量外，部分循环，其他的废水排放。排水中含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaS 、 MgS 、 H_3P 、 SS ，废水呈强碱性。乙炔发生器中产生的硫化物和循环过程中氧化形成的亚硫酸盐形成的 COD 处理成本极高，难以通过廉价的处理方式达标排放，生量为 200~250m³ 中。

2. 2. 2、次钠废水

工艺规定新鲜次钠清净水的次钠浓度 0. 08~0. 12%，使用为量 70---80m³ 中，过程中没有损失，废次钠液中重要污染物是 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2S 、乙炔和 SS 。由于水泥生产所用的电石渣对氯根有限制，回用于乙炔发生器的次钠废水中所含的氯

根超过限额，为了防止将次钠废水中的氯根带入水泥生产，各企业设法将这部分废水单独处理回用。

2. 2. 3、含汞废水

含汞装置区除搜集的设备、地面冲洗水、初期雨水以及转化器更换废催化剂产生的废水产生量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ，重要污染物为 Hg $0.1\sim 0.3\text{ug}/\text{l}$ 以外，含汞量大的污染源是氯乙烯合成单元排放少许的含汞稀盐酸和少许的含汞废碱液。由于汞是一类污染

染物，规定在车间到达 5ppb ，这部分废水必须在车间进行处理。

2. 2. 4、洗釜水

悬浮法 PVC 生产中，为了防止粘釜，每次聚合前要在聚合釜内壁涂防粘釜剂，反应结束后要用水清洗聚合釜，洗掉釜壁残留的防粘釜剂，为下次生产做准备，这样产生了洗釜水。洗釜水中的重要污染物是双酚 A 类物质，COD 一般在 $1000\sim 1500\text{mg}/\text{l}$ ，废水的可生化性很差，生物难以降解，产生量为 $5\sim 10\text{m}^3$ 中。

2. 2. 5、离心母液

悬浮法 PVC 是在水和分散剂存在的条件下聚合的，生成的浆料中具有约 1000ppm 的 VCM，在工艺上采用在真空条件下，用蒸汽汽提的措施将其中所含的 VCM 进行脱除。汽提出来的 VCM，被送至 VC 回收工序进行回收。汽提浆料送离心机分离，得到 PVC 产品，分离的废水我们称之为离心母液。离心母液产生量为 $70\sim 80\text{m}^3$ 中，重要污染物为 $\text{COD}\sim 200\text{mg}/\text{l}$ 、 $\text{VCM}\lt 2\text{mg}/\text{l}$ 这股废水的电导率低， $\text{CDI}\sim 200\text{us}/\text{cm}$ 有很高的回收运用价值。

2. 3 自备电厂和公用工程排水

2.3.1、循环排污水

自备电厂装置循环排污水和其他循环排污水，按有机物含量划分属清净下水，重要污染物含盐和 SS。要运用这部分污水，可根据其含盐量进行脱盐处理回用。

2.3.2、公用工程排放的含盐污水

公用工程纯水制备 RO 产生的浓水或离子互换再生排水由于基本不具有有机污染物，外观上我们认为他是清净排水。但这部分排水一般溶解固体含量是水源含固量的 3-4 倍。根据地区不一样，这部分水中的溶解性固体是碳酸盐、硫酸盐或氯化钠。运用措施可以和循环水排水的处理措施相似，也可以更简朴一点。

2.3.3、生活污水和其他杂水

氯碱厂的生活污水和其他杂水的产生量按工厂的耗水量所占的比重是十分小的，由于其污染绝对量小，可以单独处理，也可以与其他排水合并处理。新建企业生活区是独立的，排水系统完善且清晰，排水是独立管网，我们提议与其他排水分别处理；老企业管网复杂，宜与其他排水合并处理。

三、排水的阶梯运用

我们的目的是整个工厂的污水“零排放”，要做到这一点，需要将不一样单元的排水分级运用。弄清晰用水单元的水质规定，再选择合适的水源。大家都懂得乙炔发生器对用水的水质没有特殊的规定，具有有机物的污水是可以用于乙炔发生器的。但假如废水中具有过量的次氯酸钠就会引起爆炸，温度高的水不适宜进乙炔发生器

等

等。一般我们考虑排水阶梯运用的条件，影响原因，阶梯运用存在的问题，有无好的处理措施。阶梯用水一般的原则是：

- 1、在所有排水中使用刚好满足用水条件的排水；
- 2、选择使用只需简朴处理就能满足规定的排水；
- 3、把最洁净的排水用在最需要洁净水的地方。

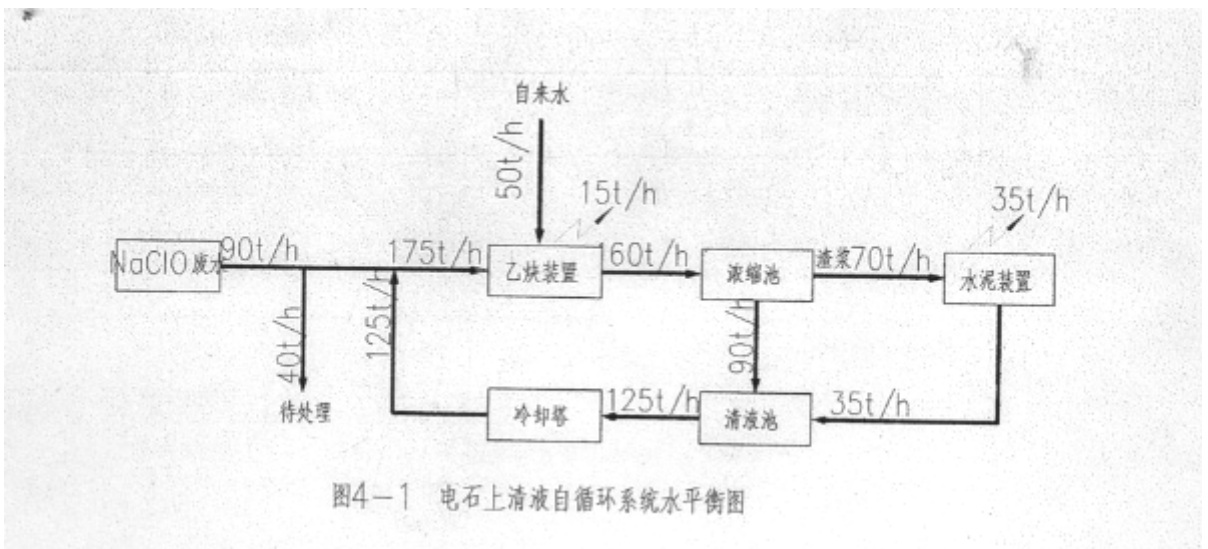
通过确定各单元生产用水指标和回用水指标，最终确定排水用于什么地方，生产单元多、装置区域划分清晰的企业相对较易实现水的反复运用和阶梯运用。

四、重要排水的处理及回用措施

在前面我们对氯碱厂的排水进行了讨论，各股排水的水质因排水的位置不一样其差异相称大，下面我们对排水重要污染源进行分析讨论回用的也许性和措施。

4. 重电石上清液处理和回用

图 4-T 是一种经典的电石上清液循环平衡图，从图中看出湿法乙炔发生是一种缺水系统，它的亏水重要是由于蒸发、电石渣生成耗水和湿渣带走的水等几部分构成。



由于电石上清液的处理十分昂贵，工程设计上我们要防止乙炔发生单元排水，

补给水量和本单元消耗水量需要保持平衡。亏水原因我们已经很清晰了，那我们分析一下补水的来源。

乙炔发生器的补水重要来源于洗泥塔和次钠塔排放的废次钠清净液，这样的利用对于湿法乙炔是十分合理的，可以减少因排水带走溶解在水中的乙炔所引起的不必要挥霍。不过由于乙炔发生过程尚未实现数字控制，反应过程是由操作工凭经验控制，当发生器的温度上升较快时，需要通过启动自来水阀门补水减少发生器的温度。为了减少发生器的温度，使用较高温度的电石上清液回用，控制是比较困难的。为了处理这个问题只需要将电石上清液回水的水温减少到 30—35℃ 如下。有许多方法可以实现控制温度这个目的，在个别工厂已经实现电石上清液不排放，大大减轻了污水的处理难度，同步减少了工厂治污的成本。

某企业采用多级冷却技术对上清液进行降温，采用机械强制通风的玻璃钢冷却塔，强化空气冷却效果。夏季采用低温盐水隔套冷却，从而做到了上清液 100% 回用，

还可以通过上清液的乙炔回收减少处理成本。

国家法改委对新建氯碱厂规定 PVC 生产采用干法乙炔生产，这样新建的企业将不存在这股废水的困扰。

4. 2 次钠废水处理及回用

、

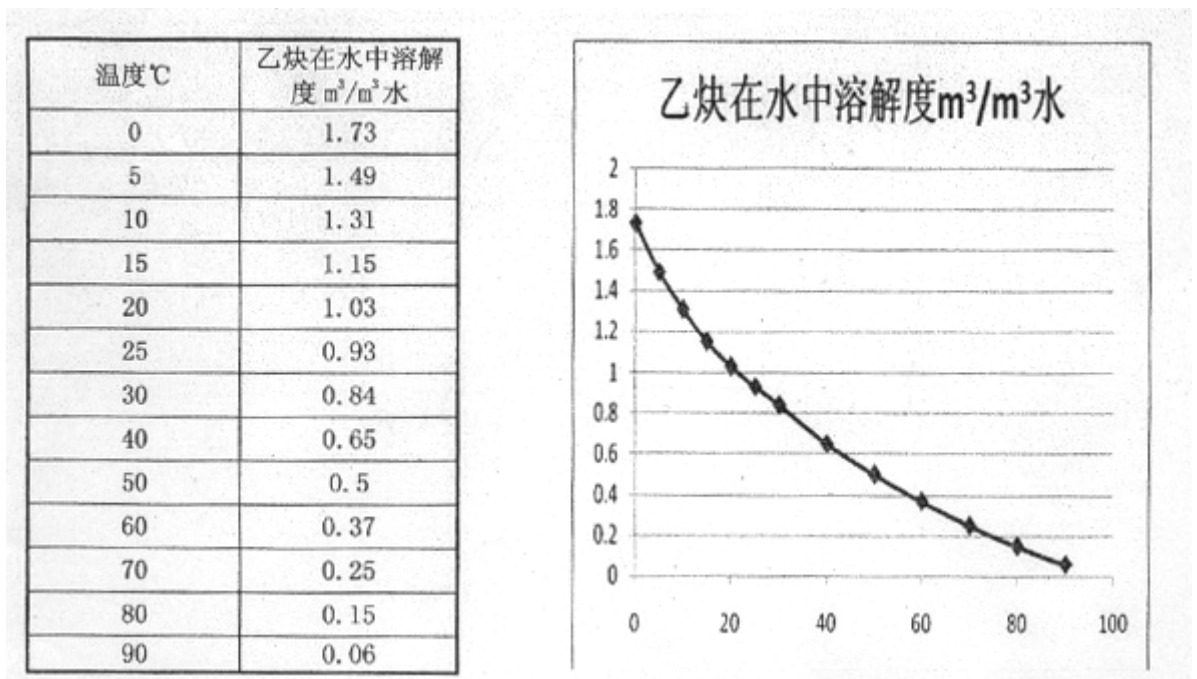
在过去，次钠废水直接进入乙炔发生器，而不需要处理。• 近几年由于氯碱企业

配套水泥厂，运用电石渣作为水泥生产的重要原料，由于水泥产品对氯离子含量有限制，而电石渣是电石渣水泥生产中唯一带入氯离子的原料，不得不控制电石渣中

L

所带入的氯离子含量，这要根据我们次钠溶液配制浓度，限制次钠废液进入乙炔发生器的量，不能进入乙炔发生器的次钠废液需要进行处理。

工艺设计上要设法除掉溶解在废液中的乙炔气体成分，40~c 条件下乙炔在水中的溶解度约 0.65m³。见如下图表。



从图表中看出温度对乙炔的溶解有很大的影响，乙炔溶解到水中引起水中 COD

之变化，采用一般的化学法、物化法和生化法处理很难到达我们所期望的规定。

次钠废水处理深度要根据使用的条件来确定，目前有的企业采用气提、沉淀、均化、砂滤、超滤反渗透工艺将次钠废水处理到准纯水，直接处理成本 2-4 元，投

资]5 万元 / 吨污水，回收率 70 元。

4. 3 含汞废水处理及回用

乙炔法生产氯乙烯用 HgCl₂ 为触媒，将汞带入氯乙烯转化器后来的生产单元。

VCM 合成反应需在 HgCl₂ 催化剂存在条件下进行，HgCl₂ 在整个 VCM 合成过程中的迁移损失重要有如下几种形式：①以失活催化剂的更换排出；②VCM 脱汞处理的形式随活性炭排出；③更换失活催化剂时，微量催化剂进入水环泵排污水和活性炭吸附排出。为了防止汞进入产品，在工艺上设计了除汞器，但在其生产单元周围和配套的生产装置仍会有少许的含汞废水排放。含汞废水是 PVC 污水处理难度最大的，下表是一种 20 万吨 / 年 PVC 工厂检测的汞流失状况。

表 4-1 氯乙烯生产单元水量水质一览表

序号	含汞污染源	状态	含汞污染源量			数据来源	含汞量实测数据 (ug/l)
			最大	最小	正常		
1	触媒(散落)	固态	-	-	-	分厂现场 测试	
2	转化器凝酸	液态	-	0	0.05m ³ /24h. 台		
3	管道杂物	固态	-	0	1m ³ /次		
4	污染场所积水	液态	-	0	8m ³ /天		293.78
5	转化器泄漏	液态	-	0	1.5m ³ /台		
6	废碱液	液态	-	0	40m ³ /天		6.6

由于汞在无空气水中的溶解度为 20-30ppbt(30℃)，水中存在溶解空气、氯化物和碱时，这个溶解度要提高。给处理含汞废水、到达排放原则增长了很大的难度。

4. 3. 1 清除水中汞的措施

在自然界，例如粘土、氧化物、泥煤和腐杆质等土壤颗粒，均能吸附雨水中的

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/488114035045006101>