ICS XXXXXX
CCS X XXX

团　　体　　标　　准

T/CIECCPA XXX—20XX

电石法聚氯乙烯无汞化生产技术规范

Specification for Mercury-free Production of PVC

by Calcium Carbide Process

（征求意见稿）

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会　发布

目　　次

前言 III
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 总体要求 2
4.1 基本原则 2
4.2 技术路线选择 2
4.3 人员要求 2
5 原料及预处理工序技术要求 2
5.1 乙炔 2
5.2 氯化氢 2
5.3　配比与氢含量控制 2
5.4 原料混合 3
6 氯乙烯合成（无汞催化转化）工序技术要求 3
6.1　转化器要求 3
6.2 转化器系统 3
7　无汞催化剂使用要求 3
7.1 催化剂装填与干燥活化 3
7.2 诱导期控制 3
7.3 稳定期控制 3
7.4 催化剂翻到 4
7.5 触媒钝化与卸载 4
7.6　废无汞催化剂管理 4
8 安全环保要求 4
8.1 安全要求 4
8.2 环保要求 4

9 管理要求 4
9.1 工艺管理 4
9.2 设备管理 4
9.3 应急管理 5
9.4 记录与档案 5
参考文献 6

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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件主要起草单位：。

本文件主要起草人：。

电石法聚氯乙烯无汞化生产技术规范

1 范围

本标准规定了电石法聚氯乙烯无汞化生产的总体要求、原料预处理、氯乙烯无汞催化合成、精馏、尾气治理、三废处置、安全职业健康、运行维护、监测管控等技术要求。

本标准适用于以电石乙炔为原料，采用无汞催化剂（贵金属基、非贵金属基）进行氯乙烯合成的新建、改扩建及就地改造电石法聚氯乙烯生产装置。

本标准不适用于含汞催化剂生产工艺装置。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 15581 烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准

GB/T 23947 无机化工产品 砷测定通则

GB/T 29639 生产经营单位生产安全事故应急预案编制导则

GB/T 32011 聚氯乙烯树脂

GB 50483 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准

HJ 1036 排污许可证申请与核发技术规范 聚氯乙烯工业

T/CCASC 6001 电石法聚氯乙烯行业低汞催化剂应用评测技术要求

T/CCASC 6009 电石法聚氯乙烯无汞催化剂应用评测技术要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

无汞催化剂 mercury- free catalyst

乙炔氢氯化合成氯乙烯过程中，不添加汞及汞化合物的催化剂，包含贵金属基（金基等）、非贵金属基、非金属基催化剂。

3.2

空间流速 Space Velocity

单位时间内通过整体转化器中单位体积无汞触媒的乙炔气体流量（以标准状况下的乙炔气体量表示），单位为h^{-1}。

3.3

诱导期 Induction Period

无汞催化剂完成活化后，从投料至催化剂活性达到设计稳定指标的运行阶段。

3.4

稳定期 catalyst stabilization period

在反应条件下，无汞触媒能保持较佳活性水平（活性及选择性基本不变）所维持的长期过程。

3.5

无汞化生产 mercury-free production

氯乙烯合成工序完全采用无汞触媒替代含汞触媒（包括低汞触媒）的生产方式，实现合成环节汞的零使用。

3.6

触媒钝化 catalyst passivation

催化剂失活后，在拆卸前采用氯化氢等气体对催化剂进行处理，以稳定其化学状态、降低拆卸过程安全风险的操作过程。

3.7

混合气预热温度 mixed gas preheating temperature

进入转化器的乙炔与氯化氢混合气体在预热器出口的温度。

4 总体要求

4.1 基本原则

4.1.1 企业应建立无汞化生产责任制，明确各级管理人员和操作人员的职责，确保无汞化生产全过程受控。

4.1.2 企业应建立无汞催化剂全生命周期管理体系，涵盖催化剂的采购、装填、活化、运行、再生、卸载及贵金属回收。

4.1.3 无汞化生产技术改造应遵循安全可靠、经济合理的原则，并确保副产物（如高沸物）得到合规处理。

4.1.4 生产能耗、物耗、污染物排放应满足国家、行业及地方现行标准、规范要求。

4.2 技术路线选择

4.2.1 无汞催化工艺宜优先采用加压热水型转化器或庚烷撤热型转化器，或其他经技术验证可行的转化器型式。

4.3 人员要求

4.3.1 从事无汞化生产操作的人员应经过专项技术培训，掌握无汞触媒的特性、工艺控制要点及异常情况处置方法。

4.3.2 企业应配备熟悉无汞催化工艺的技术管理人员，负责工艺参数的优化与运行管理。

4.3.3 涉及无汞触媒装填、取样、卸载等操作的人员，应经过专门的触媒操作培训，了解触媒的物理化学特性及防护要求。

5 原料及预处理工序技术要求

5.1 乙炔

5.1.1 粗乙炔应经过清净处理，严格脱除硫化氢、磷化氢等毒物，防止造成无汞催化剂中毒失活；硫、磷杂质总含量应控制≤0.5 ppm。

5.1.2 乙炔应深度脱水，进入转化器的乙炔气体含水量宜＜150 ppm。若传统混合脱水工艺难以稳定达标，宜评估乙炔与氯化氢分别单独脱水方案。

5.2 氯化氢

5.2.1 氯化氢纯度（体积分数）≥94.0%，应去除游离氯，防止形成爆炸性混合物。

5.2.2 氯化氢应深度脱水，进入转化器氯化氢含水量宜＜150 ppm。若传统混合脱水工艺难以稳定达标，宜评估乙炔与氯化氢分别单独脱水方案。

5.3 配比与氢含量控制

5.3.1 混合气中氯化氢与乙炔体积比宜控制 1.05～1.10∶1，根据催化剂类型与运行周期微调，混合气含水质量分数宜控制在150ppm以内。

5.3.2 应定期评估原料气含氢量对无汞催化剂活性的影响，并据此设定控制限。

5.4 原料混合

5.4.1 乙炔与氯化氢混合前应设置独立切断、联锁、紧急切断设施。

5.4.2 混合气应充分预热，混合后不得带液进入转化器。

6 氯乙烯合成（无汞催化转化）工序技术要求

6.1 转化器要求

6.1.1 应实时监控转化器空间流速，并按附录A规定的计算方法核算。

6.1.2 转化器结构宜采用加压热水型或庚烷撤热型等技术可行的撤热方式；系统改造时应复核撤热能力与无汞催化剂放热特性的匹配性。

6.1.3 宜采用多点测温（不少于8个测点），并对每组或每台转化器配置流量计量，实现床层温度与空速的精细化管控。

6.2 转化器系统

6.2.1 转化器、管道、换热器应满足无汞催化剂工作温度、压力要求，设备内部洁净，无积水、油污。

6.2.2 开车前采用干燥氮气对转化器及管路进行置换、吹扫，系统氧含量、水分满足催化剂装填条件后方可装填催化剂。

7 无汞催化剂使用要求

7.1 催化剂装填与干燥活化

7.1.1 催化剂装填应保证床层均匀、无架桥与偏流，并记录装填量、装填日期与批次信息。

7.1.2 装置开车前，应使用氮气对转化器进行置换、干燥，干燥时长以氮气含水量达到企业内控指标为宜。

7.1.3 通入原料气反应前，应采用适宜温度的干燥氯化氢对催化剂进行活化，活化终点为转化器进出口氯化氢纯度质量分数差值小于5%，不得简化活化流程。

7.2 诱导期控制

7.2.1 宜根据所采用的贵金属基、非贵金属基或非金属基无汞催化剂，分别设定转化器各点温度控制范围，并根据反应温度和冷却能力调节空间流速；应及时检测转化后乙炔含量，诱导期时间可根据催化剂厂家提供的诱导时间进行适宜调整。

7.2.2 诱导期应密切监测转化器出口乙炔残存量、氯乙烯选择性，待指标稳定后转入稳定运行。

7.3 稳定期控制

7.3.1 进入稳定期后，根据催化剂类型控制床层温度，金基贵金属催化剂床层温度宜控制 150 ℃～180 ℃，严防局部超温；

7.3.2 整体转化器空间流速宜控制在适宜范围内，流量控制应平稳，空间流速按照催化剂性能、装置负荷进行设定；负荷调整应小幅度平稳调节，禁止大流量骤升骤降，单次调整不高于$5h^{-1}$为宜。

7.3.3 需定期检测转化器出口乙炔含量，当乙炔含量超过控制值且经多次调整仍无法降低时，应评估催化剂失活情况，可通过降低原料气流量或对催化剂作报废处理。

7.3.4 严禁带水、带油、带杂质原料气进入催化剂床层。

7.4 催化剂翻倒

7.4.1 根据催化剂活性和系统阻力变化情况，适时进行催化剂翻倒操作，翻倒周期和操作规程应纳入企业规程。

7.4.2 翻倒过程中应轻拿轻放，减少触媒破碎。

7.5 触媒钝化与卸载

7.5.1 催化剂失活后，在拆卸前宜进行钝化处理，以稳定催化剂状态、降低安全风险。

7.5.2 钝化处理宜采用氯化氢气体进行，先通入氮气吹扫原料气，再通入氯化氢气体进行钝化，然后通入氮气吹扫氯化氢，最后通入空气置换氮气。

7.5.3 卸载操作应做好人员防护，避免触媒粉尘吸入。

7.6 废无汞催化剂管理

7.6.1 卸出的废无汞催化剂按照危险废物鉴别结果分类管理，建立台账，委托具备资质单位处置或资源化回收。

7.6.2 废催化剂储存场所应防雨、防渗，防止二次污染。

8 安全环保要求

8.1 安全要求

8.1.1 无汞化生产装置的防火、防爆、防毒设计应符合 GB 14544 的要求。

8.1.2 无汞触媒的储存、装填和卸载应按照产品技术说明书的要求进行，操作人员应佩戴适用的个人防护用品。

8.1.3 转化器区域应设置可燃气体和有毒气体检测报警装置，确保安全生产。

8.1.4 无汞触媒钝化和卸载作业前，应制定专项安全方案，确认系统内可燃气体和有毒气体浓度降至安全限值以下。

8.2 环保要求

8.2.1 企业废水、废气排放应符合 GB 15581 的要求。

8.2.2 无汞触媒报废后，应按照一般固体废物或按产品说明书要求进行处置。若含贵金属组分，应交由有资质的单位进行贵金属回收。

8.2.3 无汞化装置宜通过低位热能梯度回收等方式降低综合能耗。

9 管理要求

9.1 工艺管理

9.1.1 企业应制定无汞触媒工艺操作规程，明确诱导期、稳定期和末期的操作要点和工艺控制指标。

9.1.2 应建立无汞触媒运行台账，记录装填日期、运行参数、转化率变化、翻倒记录等信息。

9.1.3 宜利用余热回收系统对无汞催化反应放热进行综合利用，降低能耗。

9.2 设备管理

9.2.1 应定期检查转化器、换热器、管道阀门等设备的运行状态，确保无泄漏、无堵塞。

9.2.2 应配备无汞触媒专用装填和取样工具，减少触媒破碎和损耗。

9.2.3 转化器热水系统的水质和缓蚀剂浓度应定期监测，保证换热效率。

9.3 应急管理

9.3.1 企业应将无汞触媒相关异常工况纳入应急预案，包括触媒活性骤降、转化器超温、系统阻力异常升高等情形的处置措施。

9.3.2 应定期组织无汞化生产装置的应急演练，提高操作人员的应急处置能力。

9.4 记录与档案

9.4.1 企业应建立无汞触媒全生命周期管理档案，保存期限不少于触媒使用周期后3年。

9.4.2 档案内容应包括但不限于：触媒采购合同及质量证明、装填记录、运行参数记录、翻倒记录、报废审批记录、回收处置证明等。

9.4.3 无汞触媒中金含量分析方法宜参照已发布的行业团体标准执行，为触媒质量管控提供技术依据。

参考文献

[1] GB 14544 电石乙炔法生产氯乙烯安全技术规程
[2] T/CCASC 6001—2023 电石法聚氯乙烯行业低汞触媒应用技术规范
[3] T/CCASC 6009—2024 电石法聚氯乙烯无汞触媒应用评测技术要求