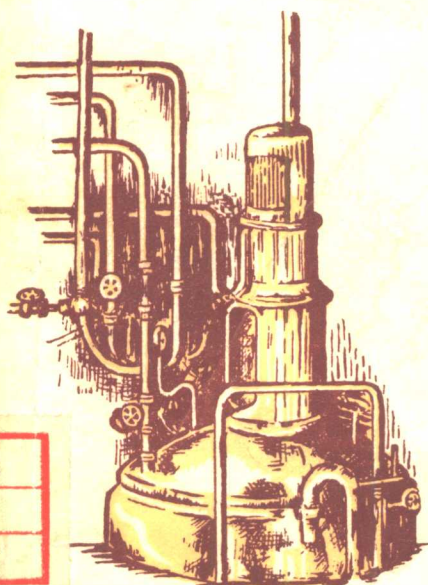


工人读物

# 聚氯乙烯生产与操作

天津化工厂编



燃料化学工业出版社

工·火·讀·物

# 聚氯乙 烯 生 产 与 操 作

天 津 化 工 厂 编

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

本书阐述了由乙炔、氯化氢为原料制得聚氯乙烯树脂的生产操作原理、工艺流程、主要设备、操作管理和安全技术措施，内容较全面，尤其是对操作控制及操作方法作了较详细的叙述。

本书可作为聚氯乙烯树脂生产厂培训工人的教材，也可供技术人员及管理干部参考，亦可作为中等专业学校及高等学校学生实习参考用书。

本书由天津化工厂组织编写，并由兄弟单位予以补充修改。

为了适应革命和生产飞速发展的需要，为了满足广大读者的要求，这次对此书进行了某些修改。由于我们水平所限，仍会存在缺点错误，请读者多提意见，帮助我们改进提高。

## 聚氯乙烯生产与操作

天津化工厂 编

燃料化学工业出版社出版(北京安定门外和平北路10号)

北京市印刷八厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本:  $787 \times 1092$  毫米<sup>1/32</sup>

印张: 9 插页: 1

字数: 211,000

定价: 0.85 元

1968年8月北京第1版

1972年3月北京修订一版第二次印刷

印数: 10001—21250

书号: 15063·1116

## 毛主席語錄

有书本知識的人向实际方面发展，  
然后才可以不停止在书本上，才可以不  
犯教条主义的錯誤。有工作經驗的人，  
要向理論方面学习，要認真讀書，然后  
才可以使經驗帶上条理性、綜合性，上  
升成为理論，然后才可以不把局部經驗  
誤認為即是普遍真理，才可不犯經驗主  
义的錯誤。

《整頓党的作风》毛泽东选集三卷 820 頁

FC02/08

# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 緒 论 .....               | 1  |
| <b>第一章 乙炔的生产</b> .....  | 6  |
| 第一节 乙炔的性质和生产方法 .....    | 6  |
| 一、乙炔的性质和用途 .....        | 6  |
| 二、乙炔的生产方法 .....         | 11 |
| 第二节 乙炔的发生和清净 .....      | 16 |
| 一、原料及成品的性质和技术条件 .....   | 16 |
| 二、乙炔的发生 .....           | 17 |
| 三、乙炔的清净 .....           | 20 |
| 四、乙炔的干燥 .....           | 22 |
| 五、乙炔生产的工艺流程及主要设备 .....  | 23 |
| 六、乙炔生产的操作控制 .....       | 27 |
| 七、乙炔生产中常见的故障及其处理 .....  | 34 |
| <b>第二章 氯化氢的合成</b> ..... | 37 |
| 第一节 氯化氢的性质及用途 .....     | 37 |
| 一、氯化氢的性质 .....          | 37 |
| 二、氯化氢的用途 .....          | 38 |
| 第二节 氯化氢的合成 .....        | 38 |
| 一、氯化氢合成的反应机理及影响条件 ..... | 39 |
| 二、原料及成品的技术条件 .....      | 41 |
| 三、氯化氢生产的工艺流程及设备 .....   | 43 |
| 四、氯化氢合成的操作控制 .....      | 52 |
| 五、氯化氢生产中常见的故障及其处理 ..... | 60 |
| <b>第三章 制冷</b> .....     | 61 |
| 第一节 制冷操作的基本概念 .....     | 61 |
| 一、制冷工艺的重要性 .....        | 61 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 二、制冷方法 .....             | 61  |
| 三、制冷操作的简单原理 .....        | 62  |
| 四、冷冻剂和热载体 .....          | 67  |
| 第二节 聚氯乙烯生产中的制冷 .....     | 71  |
| 一、原料的技术条件 .....          | 71  |
| 二、制冷工艺流程及主要设备 .....      | 72  |
| 三、制冷操作控制 .....           | 79  |
| 四、制冷操作中常见的故障及其处理 .....   | 84  |
| <b>第四章 催化剂的制造</b> .....  | 86  |
| 第一节 有关催化的一般概念 .....      | 86  |
| 一、催化作用和催化剂 .....         | 86  |
| 二、催化作用的分类 .....          | 86  |
| 三、催化剂的载体 .....           | 87  |
| 四、催化作用在工业生产中的意义 .....    | 87  |
| 第二节 氯乙烯合成的催化理论 .....     | 88  |
| 第三节 催化剂的活性、使用与脱活 .....   | 89  |
| 一、催化剂的活性 .....           | 89  |
| 二、催化剂的使用 .....           | 91  |
| 三、催化剂的脱活 .....           | 93  |
| 第四节 氯乙烯催化剂的制造 .....      | 94  |
| 一、原料及成品的技术条件 .....       | 94  |
| 二、催化剂制造的工艺过程 .....       | 95  |
| 三、催化剂制造的操作及异常现象的处理 ..... | 97  |
| <b>第五章 氯乙烯的合成</b> .....  | 99  |
| 第一节 氯乙烯的性质与生产方法 .....    | 99  |
| 一、氯乙烯的物理化学性质 .....       | 99  |
| 二、氯乙烯的生产方法 .....         | 102 |
| 第二节 氯乙烯的合成 .....         | 111 |
| 一、基本原理 .....             | 111 |
| 二、原料及单体的技术条件 .....       | 112 |

|                    |            |
|--------------------|------------|
| 三、生产条件的选择          | 113        |
| 四、转化系统的工艺流程及主要设备   | 116        |
| 五、转化操作控制           | 124        |
| 六、转化操作常见的故障及其处理    | 130        |
| 第三节 氯乙烯的压缩         | 132        |
| 一、活塞式压缩机的工作原理      | 134        |
| 二、压缩机的生产能力及其影响因素   | 137        |
| 三、氯乙烯压缩设备          | 138        |
| 四、压缩机的操作控制         | 140        |
| 五、压缩机常见的故障及其处理     | 145        |
| 第四节 氯乙烯的净制         | 146        |
| 一、合成气的水洗           | 146        |
| 二、合成气的碱洗和干燥        | 148        |
| 三、氯乙烯的精馏           | 150        |
| 四、氯乙烯净制的工艺流程及主要设备  | 155        |
| 五、氯乙烯净制的操作控制       | 167        |
| 六、氯乙烯净制系统常见的故障及其处理 | 172        |
| <b>第六章 氯乙烯的聚合</b>  | <b>175</b> |
| 第一节 聚合的一般概念及实现方法   | 175        |
| 一、聚合的一般概念          | 175        |
| 二、实现聚合反应的方法        | 177        |
| 第二节 氯乙烯的聚合         | 181        |
| 一、反应机理             | 181        |
| 二、原料及成品的技术条件       | 183        |
| 三、影响聚合反应的各种因素      | 188        |
| 四、氯乙烯聚合的工艺流程及主要设备  | 201        |
| 五、氯乙烯聚合的操作控制       | 207        |
| 六、氯乙烯聚合常见的故障及其处理   | 211        |
| 第三节 聚合物的碱处理        | 212        |
| 一、碱处理的目的是与作用       | 212        |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 二、碱处理的流程与设备            | 214        |
| 三、碱处理的操作控制             | 215        |
| 四、碱处理常见的故障及其处理         | 216        |
| 第四节 聚合物的脱水和母液带料的回收     | 217        |
| 一、聚合物的脱水和洗涤            | 217        |
| 二、离心母液带料的回收            | 218        |
| 三、离心脱水流程与设备            | 220        |
| 四、离心脱水及洗涤的操作控制         | 225        |
| 五、离心脱水操作常见的故障及其处理      | 229        |
| 第五节 湿物料的干燥             | 231        |
| 一、干燥的基本原理              | 231        |
| 二、聚氯乙烯树脂的干燥            | 232        |
| 三、气流干燥和沸腾干燥的流程和设备      | 235        |
| 四、双塔串联气流干燥的操作控制        | 238        |
| 五、气流-沸腾串联干燥的操作控制       | 239        |
| 六、干燥操作常见的故障及其处理        | 241        |
| 第六节 聚氯乙烯的质量问题和提高质量的途径  | 242        |
| 一、聚氯乙烯树脂的质量问题          | 242        |
| 二、提高聚氯乙烯质量的途径          | 245        |
| <b>第七章 聚氯乙烯生产的简单核算</b> | <b>252</b> |
| 第一节 技术核算的依据和进行核算的必要条件  | 252        |
| 一、技术核算的依据              | 252        |
| 二、进行技术核算的必要条件          | 252        |
| 三、技术核算的内容              | 253        |
| 第二节 技术指标的核算            | 253        |
| <b>第八章 聚氯乙烯生产的安全技术</b> | <b>256</b> |
| 第一节 中毒和烧伤              | 257        |
| 一、中毒和防毒                | 257        |
| 二、烧伤及其防止               | 264        |
| 第二节 防爆                 | 265        |



|                        |     |
|------------------------|-----|
| 一、爆炸的分类及原因·····        | 265 |
| 二、聚氯乙烯生产中的爆炸事故·····    | 267 |
| 三、爆炸事故的防止·····         | 269 |
| 四、受压容器的安全技术·····       | 271 |
| 第三节 防火、防触电和机械伤害事故····· | 274 |
| 一、火灾的防止·····           | 274 |
| 二、触电事故的防止·····         | 277 |
| 三、机械伤害事故的防止·····       | 278 |

## 緒 論

聚氯乙烯是由氯乙烯单体经聚合而成的热塑性树脂。1930~1933年实现了聚氯乙烯工业规模的生产，但大规模的发展还是在解决了增塑加工方法之后，才成为一种用途广泛的树脂。聚氯乙烯在我国还是一个年轻的产品，1958年开始了大规模的工业生产，现在已成为发展最快的通用树脂之一。

### 一、聚氯乙烯的性质

#### 1. 物理性质

结构式： $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$  其中  $n$  为聚合度一般为200~2000

分子量：12500~125000，

外观：白色不定形粉末，

比重：1.35~1.46(20℃时)，视比重0.6~0.7，

折光率： $n_D^{20}=1.544$ ，

机械性质：聚氯乙烯抗冲击强度很高，常温下可达100公斤/厘米<sup>2</sup>，

毒性：无毒无嗅。

2. 化学稳定性：聚氯乙烯的化学稳定性很高，除若干有机溶剂外，常温下可耐任何浓度的盐酸、90%以下的硫酸、50~60%的硝酸及20%以下的烧碱，此外对于盐类亦相当稳定。

3. 热性能：聚氯乙烯没有明显的熔点，在80~85℃开始软化，加热到130℃以上时变为皮革状，长期加热则分解脱出氯

化氢，同时使聚氯乙烯变色。在 $180^{\circ}\text{C}$ 下开始流动，约在 $200^{\circ}\text{C}$ 以上即开始分解而失去其化学稳定性与良好的物理性能。在加压下，聚氯乙烯在 $145^{\circ}\text{C}$ 即开始流动。

聚氯乙烯只是在火焰上才能燃烧，并分解放出氯化氢，离开火焰立即熄灭。

4. 溶解性：不溶于水、汽油、酒精和氯乙烯。分子量较低者可溶于丙酮，以及其他酮类、酯类或氯烃类等溶剂中；分子量较高者则仅具有有限的溶解度，通常只能制得含 $1\sim 10\%$ 聚合体的酮类溶液。

5. 光性能：纯聚氯乙烯在紫外线单色光的照射下显示弱蓝绿萤光色，在长期光线照射下发生老化并使之色泽变暗。

6. 电性能：聚氯乙烯具有特别良好的介电性能，是属于介电功耗最小的材料之一。它对于交流电和直流电的绝缘能力可与硬橡胶媲美。聚氯乙烯的介电性能与温度有关，当温度升高介电性变坏。聚氯乙烯制品的介电性能还与增塑剂、稳定剂的种类及用量有关。

## 二、聚氯乙烯的用途

聚氯乙烯可直接用以配制油漆，但直接用单一的聚氯乙烯来制造用品现在还很少，一般都要加入一些配料，如稳定剂、增塑剂、填料、着色剂、润滑剂等。聚氯乙烯的用途可分为下列几个方面：

1. 硬聚氯乙烯：硬聚氯乙烯是将稳定剂和树脂经过捏合、辊压、压延、压制（或挤压）后，即可制得各种硬板、管或棒状制品。硬聚氯乙烯板、片经过各种机械加工，包括压型、焊接、粘合等，成为有价值的耐腐蚀结构材料。板状料可作建筑上用的瓦楞板、壁板或地板材料。片状料可作电解槽衬垫，制

造通风管、酸碱储藏器、电池隔离板及泵的部件等。管子可作为腐蚀性流体的输送管，以代替铝、不锈钢、搪磁、橡胶等。在纺织工业中还用硬聚氯乙烯制造机器零件。硬聚氯乙烯薄纸可作电绝缘材料。用硬聚氯乙烯制成的杯皿、仪器也已常用于化学实验室中。

硬聚氯乙烯压塑粉还可用压制法、压铸法及挤压法制成管子、焊条、录音片、梳子、牙刷、鞋底等日用商品。

2. 软聚氯乙烯：软聚氯乙烯系将树脂、增塑剂、颜料、稳定剂等经捏合、辊压后制得。软聚氯乙烯坚韧柔软，耐挠曲，有弹性，吸水性低，耐寒性高，同时具有良好的耐腐蚀性、电绝缘性，因此常用来作电线、电缆的绝缘包皮以代替铅皮、橡胶、纸张等。其薄膜多用于制作各种包装材料，防雨材料，也可用在农业上保护苗床。此外，软聚氯乙烯还广泛地用在软管、垫片及各种零件、人造革和日常用品的生产上。无毒的专用软聚氯乙烯，还广泛地用于食品包装，用来制造血液和药剂的流通管或输血袋等，颇适合战备的需要。

3. 聚氯乙烯糊：聚氯乙烯糊是将聚氯乙烯微粒分散在液体悬浮介质中而形成高粘度糊状混合物。

聚氯乙烯糊可分为塑性溶胶、有机溶胶、塑性凝胶及有机凝胶四大类。加凝聚剂于塑性溶胶及有机溶胶中即得塑性凝胶及有机凝胶。在塑性溶胶及塑性凝胶中固体树脂系分散在液体增塑剂和无挥发性液体的混合液中，而有机溶胶及有机凝胶则用有挥发性液体作为稀释剂。

聚氯乙烯糊的原料主要有：树脂、增塑剂、稳定剂、增光剂。此外，还有其他配料如颜料、填料、表面活性剂、发泡剂、防霉剂、蜡脂类香料等，需视用途需要酌量加入。其树脂要求细腻（1~2微米），颗粒呈圆球形，在增塑剂中的膨胀和

溶解性能好。通常以乳液法制造，本书中不予介绍。

聚氯乙烯糊用途甚广，用它可制人造革、纸质粘胶制品、织物、纸张、金属防腐用的涂装材料、微孔塑料、浸渍成型品、浇铸成型品等。

4. 泡沫聚氯乙烯：泡沫聚氯乙烯制品主要是由聚氯乙烯糊制成，有软质及硬质之分。其制法系在聚氯乙烯糊中加入发泡剂或惰性气体，注入模内加压并维持一定时间，然后减压，成型物逐渐膨胀而形成多孔状的泡沫聚氯乙烯制品。

泡沫聚氯乙烯抗压强度高，有弹性，不吸水，不氧化，耐燃烧，耐腐蚀。常用它来做衣服衬里、衬垫、防火壁、绝缘及隔音材料，其层压材料还用于飞机上，用途极广。

5. 聚氯乙烯纤维：聚氯乙烯纤维通常是以溶剂（苯或苯与丙酮混合溶剂）溶解聚氯乙烯树脂，经搅拌、除沫，即可以湿法或干法（或挤压法）纺丝制得纤维。用聚氯乙烯制成的纤维成本低廉，性能良好，特别是耐酸碱腐蚀性好，工业上常用作滤布或制工作服。它也可以代替棉花以供民用。其缺点是耐热性差，一般只能在70℃以下使用。

### 三、发展聚氯乙烯树脂的意义

聚氯乙烯是目前塑料中产量最大的品种之一。世界上有三十多个国家已有聚氯乙烯的生产。从1937年聚氯乙烯大规模工业生产以来，最近年产已达六百万吨。在各种塑料中聚氯乙烯发展很快是有其理由的：

1. 原料易于取得，如乙炔可自电石或天然气或石油裂解气中取得，氯化氢可自电解食盐后取得。此外，石油裂解气中含有大量的乙烯亦可作为原料，而食盐、天然气、石油以及制造电石的煤与石灰石，在我国都是来源丰富的，因此，发展这

个品种有着极好的条件。

2. 生产技术易于掌握，生产规模可大可小，因此易于组织生产。

3. 具有优良的性能，可以满足工农业上或日常生活中，多方面的使用要求，是一种很好的通用性塑料。

4. 在各种塑料中，聚氯乙烯是易于加工成型的。前面所介绍的硬聚氯乙烯、软聚氯乙烯、聚氯乙烯糊等制品，可以用各种方法成型加工。如用压延法制成薄膜，用刮涂法制成人造革，用浸涂法制成漆布，用挤压法制成软管或电线绝缘，用压铸法制成机器零件及鞋等日用品，用挤压法制成硬聚氯乙烯管或板材，用压注法制成管件及阀门等工业用品，用发泡吹塑法制成泡沫塑料。而且制品还可以用车镗及焊接等方法进一步加工为各种成品。

5. 可以进行改性，扩大用途。例如氯乙烯与醋酸乙烯共聚，由于引入了醋酸乙烯可以使聚氯乙烯树脂的软化点降低，流动性能增加。还可以用混用的办法来改进性能，如聚氯乙烯与丁腈橡胶或氯化聚氯乙烯混用，成品兼具二者之长，使聚氯乙烯的抗冲击强度可以提高。

尽管近年来，由于石油化工的发展，聚烯烃塑料（如聚乙烯、聚丙烯）的发展速度很快，但是各国都很重视聚氯乙烯的生产，这就是由于聚氯乙烯具有上述各方面特点的缘故。这些特点和广泛的用途，决定了聚氯乙烯在国民经济中应有的地位。因此，大力发展聚氯乙烯树脂对改善人民生活，支援社会主义建设，支援世界革命具有很大的意义。

# 第一章 乙炔的生产

## 第一节 乙炔的性质和生产方法

### 一、乙炔的性质和用途

#### (一) 乙炔的性质

乙炔是炔烃中最简单的一个化合物，其性质非常活泼，容易进行加成和聚合以及其它化学反应，因此乙炔在有机合成中得到广泛应用，现在已成为化学工业中的重要原料之一。

#### 1. 物理性质

##### (1) 乙炔的主要物理常数

重度 (0℃, 760毫米汞柱) 1.171公斤/米<sup>3</sup>

比重 (对空气) 0.9056

(对氧气) 0.8194

比热 (20℃, 1绝对大气压)  $C_p = 0.402$ 卡/公斤℃

$C_v = 0.325$ 卡/公斤℃

沸点 (或冷凝点) -83.66℃

熔点 (或凝固点) (895毫米汞柱) -85℃

蒸发热 (760毫米汞柱) 198.0千卡/公斤

临界温度 35.7℃

临界压力 61.6绝对大气压

生成热 54千卡/克分子

(2) 在常温常压下乙炔为无色气体，工业乙炔因含有杂质 (特别是磷化氢、硫化氢) 而具有特殊的刺激性臭味。

(3) 乙炔在高温、加压或有某些接触物质存在时，具有

强烈的爆炸能力。压力在 1.5 表压以上的乙炔气，如果温度超过 550℃ 时，能产生全部乙炔爆炸反应。湿乙炔的爆炸能力低于干乙炔气，并随温度的增加而减小，如水蒸汽与乙炔之体积比为 1:1.15 时，通常不会发生爆炸。

乙炔用以下气体稀释后，爆炸能力也降低，如  $N_2$  (氮气):  $C_2H_2$  (乙炔) = 1:1 时，通常也不会发生爆炸。一般可用  $CH_4$  (甲烷)、 $N_2$  (氮气)、 $CO_2$  (二氧化碳)、 $CO$  (一氧化碳)、 $H_2O$  (水蒸汽) 等作乙炔的稀释剂，其中效果最好的是甲烷，其次是氮气。

乙炔在容器或管道大的设备里爆炸分解甚为猛烈和迅速，这种爆炸反应的传播现象称为爆震。乙炔的爆震速度 (1800~3000 米/秒)，远远超过爆炸速度。爆震时的压力达 600 大气压，温度达 3000℃。

表 1-1 某些物质存在时，乙炔可能发生爆炸反应的最低温度

| 物 质   | 最低温度℃ | 物 质       | 最低温度℃   |
|-------|-------|-----------|---------|
| 电 石   | 500   | 铁锈 (氢氧化铁) | 240~300 |
| 氧 化 铝 | 490   | 氧 化 铁     | 280     |
| 铜 屑   | 460   | 氧 化 铜     | 240     |
| 活 性 炭 | 400   |           |         |

(4) 乙炔与空气混合物的爆炸范围为 2.3~81%，其中含乙炔 7~13% 时爆炸能力最强。乙炔与氧的混合物爆炸范围为 2.5~93%，其中含乙炔 30% 时最危险。

(5) 乙炔和能与它起反应的物质混合时，混合物具有较高的爆炸能力，如乙炔与氯气混合在日光下就能爆炸。



(6) 乙炔与铜、银、汞接触时能生成相应的乙炔的金属化合物, 这种乙炔金属化合物易爆炸, 故乙炔生产禁止用铜设备或银焊条焊接设备。如属必要, 可用含铜 70% 以下的青铜合金。

表 1-2 乙炔在水中的溶解度

| 温度℃ | 溶解度<br>1 体积水中乙炔的体积 | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积水中乙炔的体积 | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积水中乙炔的体积 |
|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|
| 0   | 1.73               | 25  | 0.93               | 70  | 0.25               |
| 5   | 1.49               | 30  | 0.84               | 80  | 0.15               |
| 10  | 1.31               | 40  | 0.65               | 90  | 0.05               |
| 15  | 1.15               | 50  | 0.50               |     |                    |
| 20  | 1.03               | 60  | 0.37               |     |                    |

表 1-3 乙炔在丙酮中的溶解度

| 温度℃ | 溶解度<br>1 体积丙酮中乙炔体积 | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积丙酮中乙炔体积 | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积丙酮中乙炔体积 |
|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|
| -20 | 52                 | 5   | 29                 | 30  | 16                 |
| -15 | 47                 | 10  | 26                 | 35  | 14.5               |
| -10 | 42                 | 15  | 23                 | 40  | 13                 |
| -5  | 37                 | 20  | 20                 |     |                    |
| 0   | 33                 | 25  | 18                 |     |                    |

表 1-4 乙炔在各种溶剂中的溶解度

| 溶 剂   | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积溶剂中乙炔体积 | 溶 剂    | 温度℃ | 溶解度<br>1 体积溶剂中乙炔体积 |
|-------|-----|--------------------|--------|-----|--------------------|
| 水     | 25  | 0.93               | 乙 醇    | 18  | 6.0                |
| 饱和食盐水 | 25  | 0.32               | 二甲基甲酰胺 | 20  | 33~37              |
| 石 灰 乳 | 15  | 0.75               | 工业醋酸甲酯 | 15  | 14.8               |
| 汽 油   | 15  | 5.7                |        |     |                    |
| 苯     | 15  | 4.0                |        |     |                    |