

· 四川大学精品立项教材 ·

# 聚氯乙烯制备及生产工艺学

ULUYIXI ZHIBEI JI SHENGCHAN GONGYIXUE

张 倩 编著



四川大学出版社

· 四川大学

# 聚氯乙烯制备及生产工艺学

ULUYIXI ZHIBEI JI SHENGCHAN GONGYIXUE

张 倩 编著



四川大学出版社

责任编辑:毕 潜  
责任校对:蒋 琦  
封面设计:墨创文化  
责任印制:王 炜

### 图书在版编目(CIP)数据

聚氯乙烯制备及生产工艺学 / 张倩编著. —成都:  
四川大学出版社, 2014. 10  
ISBN 978-7-5614-8051-9

I. ①聚… II. ①张… III. ①聚氯乙烯—制备②聚氯  
乙烯—生产工艺 IV. ①TQ325.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 215390 号

### 书名 聚氯乙烯制备及生产工艺学

编 著 张 倩  
出 版 四川大学出版社  
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)  
发 行 四川大学出版社  
书 号 ISBN 978-7-5614-8051-9  
印 刷 郫县犀浦印刷厂  
成品尺寸 185 mm×260 mm  
印 张 12.75  
字 数 333 千字  
版 次 2014 年 12 月第 1 版  
印 次 2014 年 12 月第 1 次印刷  
定 价 29.00 元

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。

电话:(028)85408408/(028)85401670/  
(028)85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请  
寄回出版社调换。

◆网址:<http://www.scup.cn>

版权所有◆侵权必究

# 前 言

聚氯乙烯 (PVC) 是由氯乙烯在引发剂作用下聚合而成的热塑性树脂, 也是世界上最早实现工业化的塑料品种之一。在众多的塑料品种中, PVC 以其优良的综合性能、便宜的价格以及与氯碱工业密切的关系, 在工业、农业、建筑、日用品、医药、包装以及电力等方面具有广泛的应用。自 20 世纪 30 年代工业化以来, PVC 一直受到各国工业的普遍重视, 保持着长盛不衰的发展势头, 是目前世界上仅次于聚乙烯的第二大塑料品种。

PVC 是我国最早开发的塑料品种之一。1955 年锦西化工厂首次进行了中试试验, 并于 1958 年建成投产了我国第一套 3000 吨/年 PVC 悬浮聚合法生产装置。我国 PVC 的工业发展经历了 50 多年的历程, 在参照国外工艺的基础上, 广泛进行工艺装备更新、消化吸收, 推进技术革新。到目前为止, PVC 生产的聚合工艺主要有五种, 即悬浮、本体、乳液、微悬浮及溶液聚合工艺, 其中悬浮聚合工艺一直是工业生产的主要工艺。

工业上氯乙烯单体合成方法根据所采用的原理不同, 分为联合法、混合烯炔法、乙炔氢氯化法、乙烯氧氯化法和乙烷氧氯化法五种, 而我国在 PVC 的生产工艺中, 氯乙烯的合成方法主要采用电石乙炔法, 乙烯氧氯化法和乙烷氧氯化法目前已加快了推广力度。我国富煤少油的国情决定了电石法 PVC 工艺路线仍将占据主导地位。因此, PVC 新技术的研究和开发, 对于我国 PVC 行业的发展起着十分重要的作用。

全书共 8 章, 系统地介绍了 PVC 生产工艺的基本理论; 重点阐述了乙炔氢氯化法、乙烯氧氯化法和乙烷氧氯化法生产氯乙烯的工艺技术, 以及乙炔氢氯化法中涉及的低汞触媒催化剂和干法乙炔生产技术; 较详尽地讨论了氯乙烯的聚合原理和氯乙烯聚合实施方法; 另外, 对国内外 PVC 的改性新进展、医用 PVC 材料和废旧聚氯乙烯的再生利用也进行了介绍。书中相关章节附有工艺流程图, 书末尾附有主要参考文献。

本书是在参阅了大量研究文献、近年出版的相关专著及本科生实践教学自编讲义的基础上完成的, 也是作者在长期的聚氯乙烯生产实践教学基础上的总结。本书的编写和出版, 得到了四川大学高分子科学与工程学院李瑞海教授、黄忠祥高级工程师给予的多方面的帮助与建议, 得到了四川大学教材基金委和四川大学出版社的大力协助, 在此一并致谢。

最后, 感谢四川金路树脂股份有限公司的各位领导和工程技术人员对本科实践教学的长期支持与帮助, 感谢长期以来默默支持我的亲人和朋友们! 由于水平所限, 书中若有谬误, 请读者批评指正。

本书可作为高等院校化学、化工、高分子材料等专业本科生选修课或企业实践教材, 也可供研究生和从事高分子科学与工程研究、开发的科技工作者和企业工程技术人员参阅。

编 者

2014 年 9 月于四川大学

# 目 录

第1章 聚氯乙烯工业发展概况	( 1 )
1.1 国内外聚氯乙烯工业发展概况	( 1 )
1.2 聚氯乙烯制品的现状	( 4 )
1.2.1 PVC 塑料制品	( 4 )
1.2.2 PVC 塑料管材	( 5 )
1.2.3 PVC 其他塑料制品	( 5 )
1.3 国内聚氯乙烯工业面临的挑战	( 6 )
1.3.1 节能减排的挑战	( 6 )
1.3.2 汞污染防治的挑战	( 7 )
1.3.3 物流成本和人力成本的挑战	( 7 )
第2章 乙炔氯化法制氯乙烯	( 9 )
2.1 乙炔的制备	( 9 )
2.1.1 电石水解反应原理	( 10 )
2.1.2 乙炔发生的工艺流程	( 11 )
2.1.3 乙炔清净工艺流程	( 12 )
2.2 乙炔发生的主要设备	( 14 )
2.2.1 乙炔发生器	( 14 )
2.2.2 清净塔	( 15 )
2.3 乙炔质量与安全操作规程	( 16 )
2.3.1 各岗位操作及检修规程	( 16 )
2.3.2 乙炔工艺质量控制指标	( 18 )
2.3.3 乙炔工艺的安全措施	( 18 )
2.4 电石渣的处理与应用	( 20 )
2.5 盐水的精制与电解	( 21 )
2.5.1 盐水精制	( 22 )
2.5.2 电解	( 24 )
2.5.3 电解主要装置与设备	( 26 )
2.5.4 电解主要工艺参数	( 27 )
2.6 氯化氢的合成	( 28 )
2.6.1 合成原理	( 28 )
2.6.2 工艺流程及其说明	( 28 )
2.6.3 氯化氢合成主要工艺参数	( 30 )

2.6.4	氯化氢生产的主要设备	(30)
2.6.5	盐酸脱吸法生产氯化氢	(34)
2.7	粗氯乙烯的合成	(35)
2.7.1	氯乙烯合成原理	(35)
2.7.2	粗氯乙烯合成工艺	(36)
2.7.3	主要工艺参数	(39)
2.7.4	氯乙烯合成主要设备	(40)
2.8	氯乙烯精馏	(42)
2.8.1	工艺流程	(42)
2.8.2	精馏原理	(43)
2.8.3	工艺参数	(47)
2.8.4	主要设备	(47)
2.9	氯乙烯的辅助工艺	(50)
2.9.1	高沸物的处理	(50)
2.9.2	尾气吸附回收	(50)
2.9.3	变压吸附提氢装置	(51)
2.10	乙炔氢氯化法相关技术	(52)
2.10.1	低汞触媒催化剂技术	(52)
2.10.2	干法乙炔生产技术	(53)
2.10.3	乙炔氢氯化法生产现状	(53)
<b>第3章</b>	<b>乙烯氧氯化法制氯乙烯</b>	<b>(56)</b>
3.1	氧氯化法反应机理	(56)
3.1.1	氯化氢的催化氧化反应	(56)
3.1.2	乙烯氧氯化制二氯乙烷	(57)
3.1.3	二氯乙烷的裂解	(58)
3.1.4	一步氧氯化法制氯乙烯	(59)
3.2	乙烯氧氯化法的生产工艺	(60)
3.2.1	乙烯氧氯化反应	(60)
3.2.2	氧氯化单元工艺流程	(60)
3.2.3	二氯乙烷(EDC)的精馏	(62)
3.2.4	二氯乙烷(EDC)热裂解	(63)
3.2.5	VCM的精馏	(64)
3.3	乙烯直接氯化法的生产工艺	(64)
3.3.1	反应机理	(65)
3.3.2	主要工艺流程	(66)
3.3.3	工艺技术分析	(67)
3.4	乙烯氧氯化法技术进展	(67)
3.4.1	合成EDC的催化剂	(68)
3.4.2	设备装置优化改造	(68)
3.4.3	能耗与废水处理	(69)

3.4.4 乙炔/乙烯法的工艺分析	(69)
3.4.5 资源分布及运输分析	(71)
3.5 乙烷氧氯化法	(73)
3.5.1 乙烷氧氯化液相法	(73)
3.5.2 乙烷氧氯化气相法	(75)
<b>第4章 氯乙烯的聚合原理</b>	<b>(78)</b>
4.1 概 述	(78)
4.1.1 悬浮聚合	(78)
4.1.2 本体聚合	(78)
4.1.3 乳液聚合	(79)
4.1.4 微悬浮聚合	(79)
4.1.5 溶液聚合	(79)
4.2 氯乙烯的引发剂	(79)
4.2.1 聚合反应引发剂	(79)
4.2.2 引发剂分解动力学	(80)
4.2.3 引发剂的选择	(82)
4.2.4 引发剂用量的估算	(83)
4.3 聚合速率	(85)
4.3.1 聚合反应机理	(85)
4.3.2 聚合动力学方程和数学模型	(86)
4.3.3 聚合转化率-时间关系曲线	(86)
4.3.4 聚合过程中的热负荷	(87)
4.4 聚氯乙烯成粒	(88)
4.4.1 悬浮聚氯乙烯成粒过程	(89)
4.4.2 影响颗粒形态的因素	(92)
4.4.3 聚氯乙烯分子量与颗粒特性	(94)
4.5 分散剂	(101)
4.5.1 分散剂的种类	(101)
4.5.2 分散剂保护作用的机理	(102)
4.5.3 分散剂溶液的界面性质	(103)
4.6 聚合釜技术	(107)
4.6.1 聚合釜的换热	(108)
4.6.2 聚合釜传热系数	(110)
4.6.3 釜顶回流冷凝器	(113)
4.6.4 聚合釜防黏釜技术	(114)
<b>第5章 氯乙烯聚合方法及工艺</b>	<b>(117)</b>
5.1 概 述	(117)
5.2 氯乙烯悬浮聚合	(118)
5.2.1 悬浮聚合工艺流程	(119)
5.2.2 悬浮聚合的影响因素	(120)

5.2.3	悬浮聚合干燥工艺 .....	(122)
5.2.4	悬浮聚合的主要设备 .....	(124)
5.2.5	悬浮氯乙烯树脂生产工艺参数 .....	(128)
5.3	氯乙烯本体聚合 .....	(130)
5.3.1	本体聚合工艺流程 .....	(130)
5.3.2	主要设备规格、型号及功能 .....	(134)
5.4	氯乙烯的乳液聚合 .....	(135)
5.4.1	PVC糊树脂生产现状 .....	(135)
5.4.2	氯乙烯乳液聚合机理 .....	(136)
5.4.3	乳液聚合的关键问题 .....	(137)
5.4.4	氯乙烯乳液聚合工艺技术 .....	(139)
5.5	氯乙烯的微悬浮聚合 .....	(141)
5.5.1	微悬浮聚合工艺原理 .....	(141)
5.5.2	喷雾干燥 .....	(143)
5.6	氯乙烯聚合技术进展 .....	(144)
5.6.1	悬浮聚合 .....	(144)
5.6.2	乳液聚合和微悬浮聚合 .....	(144)
5.6.3	本体聚合 .....	(146)
5.7	氯乙烯的新型聚合技术 .....	(147)
5.7.1	以正己烷为介质的非均相聚合 .....	(147)
5.7.2	氯乙烯活性自由基聚合 .....	(147)
5.7.3	茂金属催化聚合 .....	(147)
5.8	PVC树脂的质量标准 .....	(148)
5.8.1	聚氯乙烯树脂的质量标准 .....	(148)
5.8.2	聚氯乙烯的其他性能要求 .....	(151)
<b>第6章</b>	<b>聚氯乙烯的改性</b> .....	<b>(153)</b>
6.1	聚氯乙烯的化学改性 .....	(153)
6.1.1	氯乙烯无规共聚 .....	(153)
6.1.2	氯乙烯接枝共聚 .....	(155)
6.1.3	聚氯乙烯接枝共聚 .....	(156)
6.1.4	氯乙烯接枝共聚配方工艺条件实例 .....	(156)
6.1.5	大分子化学反应 .....	(158)
6.2	聚氯乙烯的物理改性 .....	(161)
6.2.1	聚氯乙烯的填充改性 .....	(162)
6.2.2	聚氯乙烯纤维复合增强改性 .....	(162)
6.2.3	聚氯乙烯共混增韧改性 .....	(163)
6.3	纳米粒子改性 PVC 树脂 .....	(166)
6.3.1	纳米粒子的特性及表面改性 .....	(166)
6.3.2	纳米高分子材料性能 .....	(166)
6.3.3	纳米粒子改性 PVC .....	(167)



第 7 章 医用聚氯乙烯材料	(168)
7.1 医用聚氯乙烯的特性	(168)
7.2 医用聚氯乙烯的外增塑	(169)
7.3 医用聚氯乙烯的内增塑	(171)
7.3.1 VC-聚酯共聚物	(171)
7.3.2 VC-丙烯酸酯共聚物	(172)
7.4 医用聚氯乙烯接枝共聚物	(172)
7.4.1 PVC-g-HEMA 接枝共聚	(172)
7.4.2 TPU-g-VC 共聚	(173)
7.5 结 语	(174)
第 8 章 聚氯乙烯的再生利用	(175)
8.1 概 述	(175)
8.2 PVC 机械回收法	(175)
8.2.1 PVC 门窗	(176)
8.2.2 PVC 管材及地膜	(177)
8.2.3 PVC 瓶料	(181)
8.2.4 PVC 地板	(183)
8.2.5 PVC 电线、电缆护套	(186)
8.3 PVC 热裂解回收法	(187)
8.3.1 氯化氢的脱除及利用	(187)
8.3.2 PVC 裂解油	(188)
8.3.3 PVC 裂解制碳化物	(190)
8.4 回收 PVC 与改性	(191)
8.4.1 增韧改性	(191)
8.4.2 增强改性	(191)
参考文献	(193)

# 第 1 章 聚氯乙烯工业发展概况

## 1.1 国内外聚氯乙烯工业发展概况

聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 是以氯乙烯 (vinyl chloride, VC) 为单体, 经多种聚合方式生产的热塑性树脂, 是五大热塑性通用树脂中较早实现工业化生产的品种, 其产量仅次于聚乙烯 (polyethylene, PE), 位居世界第二位。

1835 年法国化学家 Regnauk V 发现了聚氯乙烯的单体氯乙烯, 并于 1838 年观察到氯乙烯的聚合物, 被认为是聚氯乙烯发展的开端。1872 年, Banmann 合成了聚氯乙烯。1920 年, 美国 Carbide Carbon Chemical (简称 C. C. C.) 和 Du Pont 等公司提出氯乙烯专利的申请。1928 年, 美国 C. C. C. 公司将聚氯乙烯与醋酸乙烯用液态本体法共聚成功, 使其具有内增塑性质, 从而为聚氯乙烯的应用开辟了共聚改性的途径, 为 20 世纪 30 年代的工业发展铺平了道路。1931 年, 德国的 IG. Farben 现为 BASF 公司, 开始用乳液聚合法进行聚氯乙烯工业生产, 并发售 “Igelit” 牌号的商品。1933 年, 美国的 Bakelite 公司兴建溶液聚合工厂, 产品牌号是 “Vinylite”。1943 年, 美国和德国分别用悬浮法和乳液法生产聚氯乙烯, 年产量达 37000 吨。由于悬浮法生产的 PVC 质量好, 后处理简单, 产品性能和工艺优于乳液法, 因此迅速发展成 PVC 的主要生产方法。1950 年, 美国 Goodrich 公司开发了微悬浮聚合第一代生产工艺。1966 年, 法国 Rhone-poulenc 现为 Atochem 公司, 开发出微悬浮法制备糊树脂第二代生产工艺。他们将种子聚合法引入微悬浮聚合中, 得到产品质量好、生产效率高的专用于糊树脂生产的新方法。目前世界 PVC 的生产工艺仍在不断研究创新, PVC 成为通用树脂中生产工艺最多的一种树脂。

日本从 1935 年起开始关注聚氯乙烯, 1937 年, 日本窒素公司开始对其进行研究, 1940 年, 他们采用乳液聚合法, 以 3 吨/月的生产能力开始工厂化运转, 商品牌号为 “Nippolite”。1944 年, 其生产能力达到 116 吨/年。1951 年, 三菱孟山都公司从美国 Monsanto 公司引进悬浮聚合法的技术, 开始生产聚氯乙烯。1952 年, 日本奇虹公司以相同方式从 Goodrich 公司引进悬浮聚合技术, 也开始生产, 从而开始了乳液聚合向悬浮聚合的蜕变。1953 年, 整个日本除若干特殊品种以外, 已全部采用悬浮聚合法。

聚氯乙烯的单体氯乙烯最初是以电石乙炔为原料合成的新电石法工艺, 因此, PVC 的生产与氯碱工业密切相关, 成为主要的耗氯产品。电石法工艺对环境污染严重, 产生大量电石渣、废水、废汞催化剂和废气, 生产成本低。20 世纪 60 年代以后, 采用比较便宜的石油资源, 即用乙烯氧氯化法制氯乙烯由美国 Goodrich 公司开发成功, 这使 PVC 生产发生了重大的工艺变革, 由于其单体纯度高、成本低, 很快被世界各国普遍采用, 而电石乙炔工艺则被迅速淘汰。美国从 1969 年起基本都采用乙烯氧氯化法, 仅保留一套电石乙炔法。日本从

1965年引进美国 Stanffer 公司的固定床氧氯化法和 Goodrich 公司的沸腾床氧氯化法的生产技术后, 又由东洋曹达公司和吴羽化学公司分别自主开发了固定床氧氯化法和石脑油裂解烯炔法, 到 1971 年也基本上淘汰了电石乙炔法工艺路线。

作为氯乙烯的另一原料氯气, 具有苛性钠副产物利用的价值。氯与苛性钠是电解食盐时得到的两种基础化工原料 (比例为 1 : 0.875)。随着 PVC 生产量的巨大增长, 氯气也取得主导地位, 而副产物苛性钠的供需平衡反成问题, 于是氯气的来源便日趋成为重要课题。就目前而言, PVC 制造技术和获取氯气的技术就显得同等重要了。20 世纪末, 按美国 “Chemical Week” 报道, 常将 PVC 的发展作为化学工业的先行指标, 它也常常是反映国民经济发展的晴雨表。

PVC 也是我国最早开发的热塑性塑料。1955 年, 锦西化工厂开始进行中试试验, 1958 年建成投产了我国第一套 3000 吨/年 PVC 悬浮聚合法生产装置, 此后又扩建为 6000 吨/年, 并完成了定型设计, 成为标准生产工艺推广到全国。1962 年, 武汉建汉化工厂 (葛化集团) 和上海天原化工厂分别中试成功乳液法生产 PVC 工艺, 并扩建为 500 吨/年的生产装置。1970—1979 年我国建设了一批 PVC 型氯碱和电石乙炔法生产 PVC 装置。1976 年北京化工厂首先引进国外技术氧氯化法制备氯乙烯, 并建成 8 万吨/年的 PVC 悬浮法生产装置。20 世纪 80 年代后, 我国又相继从美国、德国、法国、日本等数十家公司引进数十套生产装置和技术, 生产工艺有悬浮聚合法、微悬浮聚合法、乳液种子聚合法、乳液连续聚合法、混合法和本体聚合法, 至此, 世界上常用的 PVC 生产工艺, 中国均有生产厂家。我国引进的 PVC 生产技术和装置见表 1-1。

表 1-1 我国引进的 PVC 生产技术和装置

生产厂	生产工艺	投产时间
锦化化工 (集团) 公司	东德布纳公司连续乳液聚合法	1960
	美国古德里奇公司悬浮聚合法生产技术和装置	1988
	EVC 公司悬浮聚合法生产技术和装置	1999
沈阳化工股份公司	日本钟渊公司微悬浮法	1985
北京化工二厂	美国古德里奇公司悬浮聚合法生产技术和装置	1988
	EVC 公司悬浮聚合法生产技术和装置	1998
天津化工厂	日本三菱孟山都公司种子乳液和种子微悬浮聚合法	1988
齐鲁石化公司	日本信越公司悬浮聚合法生产技术和装置	1989
上海天原化工厂	日本三菱孟山都公司种子乳液和种子微悬浮聚合法	1989
牡丹江树脂厂	日本吉昂公司微悬浮聚合法生产技术和装置	1989
西安化工厂	德国布纳公司无种子连续乳液聚合法	1989
	美国西方化学公司混合法糊树脂生产技术和装置	1991
武汉葛化集团有限公司	美国波文公司乳液聚合生产技术	20 世纪 80 年代
株洲化工厂	日本吉昂公司高型号树脂技术和装置	1990
	美国西方化学公司的悬浮法聚氯乙烯生产技术	2005

续表1-1

生产厂	生产工艺	投产时间
上海氯碱总厂	日本信越公司悬浮聚合法生产技术和装置	1990
	美国西方化学公司 HYBRID 体系混合法技术	1991
无锡电化厂	美国西方化学公司高型号树脂技术	1990
安徽氯碱化工集团公司	法国阿托化学公司种子微悬浮聚合法 (MSP-3 法)	1991
四川宜宾天原股份公司	法国阿托化学公司本体聚合技术和装置	1995
福州化工二厂	美国古德里奇公司悬浮聚合法生产技术和装置	1997
天津乐金大沽化学有限公司	LG 公司悬浮法工艺	1998、1999、2003
苏州华苏塑料有限公司	美国 Westlake PVC Corp 公司悬浮聚合法生产装置	1999
沧州化学工业公司 (CCD)	日本窒素公司和法国 Krebs 公司的技术、设备	2004、2006
内蒙古海吉氯碱化工公司	法国阿克玛公司本体聚合技术和装置	2004
天津大沽化工股份有限公司	日本窒素公司悬浮聚合技术	2005
台化塑胶 (宁波) 有限公司		2005
英力特化工股份有限公司	EVC 公司悬浮聚合工艺技术	2007
东曹 (广州) 化工有限公司	日本东曹株式会社的技术	2007

经过半个多世纪的发展,中国 PVC 工业取得了长足的进步,尤其是进入 21 世纪后,中国 PVC 工业发展十分迅速,至 2007 年中国 PVC 年生产企业已近 100 家 (不包括台湾地区),遍布全国各地,年生产能力达到 1354.0 万吨,实际产量为 971.68 万吨,总消费量达到 1026.76 万吨,自给率 94.6%,是通用合成树脂中自给率最高的树脂。从 2004 年起,中国 PVC 产量超过聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP),跃升为第一位 (世界 PVC 产量仅次于 PE,位居第二位),而从 2006 年,中国 PVC 产能和产量超过美国,均居世界第一位,目前中国是世界 PVC 产量和消费量最大的国家。

在技术方面,中国企业近年来也取得不少进展。为提高单釜生产能力,除普遍采用 70 m<sup>3</sup> 聚合釜及成套技术外, F135 型聚合釜的研制成功和推广使聚合釜大型化成为可能。同时采用先进的引发和分散配方体系、密闭进料方式、防粘釜技术、新型汽提干燥技术和集散型控制系统 (DSO) 等,提升了 PVC 产品的品质,降低了能耗,提高了生产效率,并通过电石渣综合利用和电石干法制乙炔技术的应用,改善了电石法 PVC 树脂生产环保性差的问题。但与国外先进生产技术相比,我国 PVC 生产总体水平相差较大,主要体现在以下几方面:

(1) 国外在 20 世纪 70 年代中期已基本完成了生产工艺路线由电石乙炔法向石油乙烯法的转换 (目前全世界乙烯法生产工艺约占 90%,电石乙炔法约占 10%),而我国目前主要还采用电石乙炔法工艺,在 PVC 总产量中约占 70% 以上 (2006 年为 73%)。由于我国石油资源相对紧缺且具有独特的煤炭资源优势,加之电石乙炔法生产 PVC 所需投资少,国产化程度高,工艺流程简单,因此,在今后相当长的时期内电石乙炔法工艺线路仍然占据我国 PVC 生产的主流地位。

(2) 我国 PVC 生产企业规模较小。近年来,虽然我国 PVC 生产企业的平均生产规模明

显提高(2004年平均生产规模约为8.0万吨/年,2005年达到11.0万吨/年,2006年增加到15.0万吨/年,2007年约为16.0万吨/年,一些扩建、新建装置的生产规模达到20.0~40.0万吨/年,企业最大规模达到68.0万吨/年),但相比世界PVC企业的平均规模(2007年约为26.0万吨/年)差距仍然很大。而企业PVC装置规模也在不断提高,但仍不及国际平均水平。目前我国PVC生产装置平均规模不足10万吨/年,而国际上PVC装置平均规模为15~20万吨/年,最大装置规模超过100万吨/年。如美国平均装置规模为30万吨/年,日本为15万吨/年。

(3)我国主要采用悬浮法和乳液法生产PVC树脂,品种仅为国外牌号的1/20左右,产品附加值低,适应性差。国外发达国家PVC树脂品种牌号很多,西欧有800多个,日本有600多个,美国有300多个,且每个PVC生产公司都拥有几百种牌号,如日本信越化学公司就有348种PVC牌号。

总之,PVC树脂在通用树脂中工业化生产早,生产相对容易,成本较低,产品品种多,性能优良,应用极为广泛;经过多年的研究与开发,PVC生产技术和工艺经历了几次较大的变化,生产水平取得了明显的进展。尽管近20多年来,市场受到经济危机、能源危机的冲击,PVC工业仍受到世界各国的重视,沿着良性循环的道路持续发展。

## 1.2 聚氯乙烯制品的现状

目前,世界聚氯乙烯制品以硬质制品为主,其消费量占树脂总消费量的59.83%,软质制品占32.88%,其他制品占2.29%。北美、西欧地区聚氯乙烯硬质制品消费比例高于世界总体水平,分别为75.4%和65.2%。近年来,聚氯乙烯建筑材料在世界聚氯乙烯应用市场中所占比例最大,且增加速度也最快。据统计,美国聚氯乙烯建材制品一直占其塑料制品总量的60%左右,西欧为62%,日本为50%,而我国还不到30%,因此我国还有很大的上升空间。

聚氯乙烯容易加工,可通过模压、层合、注塑、挤塑、压延、吹塑中空等方式进行。聚氯乙烯主要用于生产人造革、薄膜、电线护套、密封条、耐酸碱软管等塑料软制品,也可用于生产板材、门窗异型材、UPVC(硬聚氯乙烯管材)管道、棒材、酸碱泵的阀门、焊条及容器等塑料硬制品。硬聚氯乙烯制品的力学强度高,电器性能优良,耐酸碱的抵抗力极强,化学稳定性好,缺点是软化点低。软聚氯乙烯制品的抗拉强度、抗弯强度、冲击强度、冲击韧性等均比硬聚氯乙烯低,但破断时的伸长率较高。随着我国PVC制品的不断开发和应用,使其形成了多元化的产业链,涉及农业、机械制造业、汽车、通信、医用、精细化工、电子、建筑、家具、包装和日用品等各个行业。

### 1.2.1 PVC塑料制品

我国PVC塑料制品主要分为软制品和硬制品两大类。软制品包括电线电缆、各种用途的膜以及一些专用涂料和密封剂等,而PVC膜根据厚度不同又可分为压延膜、防水卷材、可折叠门、铺地材料、织物涂层、人造革、各类软管、手套、玩具、塑料鞋等;硬制品包括门窗、各种管材、硬片、瓶等。近几年,随着建筑业的发展,我国PVC塑料制品消费构成变化较大,硬制品比例不断提高,已接近60%。目前主要发展的是大口径管材,家用耐热制品(如车辆防锈涂料、计算机外壳、护墙板、窗型材),纤维增强制品(如管材、机箱等

阻燃 PVC 制品) 以及用于包装的硬片膜制品, 其发展重点大都集中在通用树脂市场。要使 PVC 应用领域不断扩大, 则取决于是否能进一步提高 PVC 树脂的物理性能。随着各种复合增塑剂、复合阻燃剂、耐热改性剂、冲击改性剂等的发展, 将为 PVC 塑料制品打开更大的市场。一些走在前面的树脂生产厂家已推出了一系列高性能的 PVC 合金及专用粒料和粉料, 如耐冲击的 PVC 瓶料, 耐热电子电器专用料, 阻燃、抑烟、无铅-钙 PVC 电线电缆复合料以及鞋用、医用、耐辐射、抗静电、纤维增强等 PVC 合金, 以推动 PVC 市场的发展。

另外, 具有特殊使用性能的特种 PVC 树脂也逐渐得到应用。如 PVC 糊用及掺混树脂、特种糊用 PVC 树脂、氯乙烯-醋酸乙烯共聚树脂、粉末涂料用 PVC 专用树脂、超高分子量 PVC 专用树脂、超高吸收 PVC 专用树脂、消光专用树脂、溶液聚合型共聚树脂、弹性体专用 PVC 树脂等。塑料管道和塑料门窗的生产设备已由引进国外先进设备发展到自行研制开发, 部分产品已经批量出口国际市场。目前, 塑料管材和异型材在建筑用管材及门窗中的使用比例已分别超过 30% 和 15%, 建筑业的发展将为塑料建材行业的发展开辟广阔的空间。

### 1.2.2 PVC 塑料管材

塑料管道是化学建材的重要门类之一, 种类多, 增长幅度大, 市场前景好, 发展空间广阔。在众多的 PVC 制品中, PVC 管道是各种塑料管道中消费量最大的品种。2010 年前, 塑料管道的推广应用主要以 PVC-U 和 PE 塑料管道为主, 并大力发展其他新型塑料管道。2010 年后, 在全国新建、改建、扩建等建筑工程中, 排水管道的 80% 采用塑料管 (建筑雨水排水管道的 70% 采用塑料管, 城市排水管道的塑料管使用量达到 30%), 建筑给水、热水供应和供暖管道的 80% 采用塑料管, 城市供水管道的 70% 采用塑料管, 城市燃气塑料管 (中低压管) 的应用量达到 60%, 建筑电线穿线护套管的 90% 采用塑料管。

目前, 我国硬质聚氯乙烯管材和管件生产厂有 600 余家, 总生产能力在 400 万吨/年以上, 生产规模在 1 万吨/年以上的厂家有 30 多家, 达到 0.5~1.0 万吨/年的厂家有 60 余家, 硬质聚氯乙烯管材和管件的生产设备基本实现了国产化。据不完全统计, 目前我国异型材生产线 4300 余条, 其中引进生产线 1300 多条, 生产能力为 230~250 万吨/年, 国产挤出生产线约 3000 条, 总加工能力已达 400 万吨/年, 已经基本形成了以“渤海湾、长三角、珠三角”为主的三个主集结区, 辅以中西部产能点状分布的异型材产能布局。

### 1.2.3 PVC 其他塑料制品

包装材料制品是塑料应用中用量最大的领域, 也一直是 PVC 较大的消费市场。PVC 作为包装材料主要用于礼品及各类日用品和家具的包装。随着我国经济的快速发展和人们消费水平的提高所带来的购物习惯的变化, 对包装业起到了较大的拉动作用。日用塑料制品, 如塑料鞋、运动鞋、人造革等一直是 PVC 消费较大的市场, 且这个市场还将不断地增长。

在电子工业中, 对 PVC 需求量最大的电缆、电线材料和电子电器连接件, 以及仪器设备壳体等的用量在不断增加。PVC 材料主要用于低压电线电缆护套、接线盒、复合化的工业器具、设备、仪表附件等电子产品。

在汽车工业中, 在内饰件上应用塑料已形成能力, PVC 内装制品是我国汽车工业用量最大的塑料品种之一, 仅次于 PP 和 PU, 居第 3 位。其主要用途是车顶内衬、地毯、车内蒙皮、绝缘软管、加油口漏斗、车门饰条、波纹管、密封条、座椅、仪表表皮等。从汽车

用 PVC 产品品种来看, PVC 汽车内部装饰材料基本上是与 ABS、MBS 和 EVA 等材料的共混物。根据汽车工业的特点, 加强 PVC 共混改性、增强、填充阻燃的研究, 研制出适于各种配件的合金和改性原料, 扩大 PVC 在汽车工业中的应用领域是今后 PVC 发展的方向。

塑料防水材料方面, 原国家建设部等五部委提出: 重点发展改性沥青油毡, 积极发展高分子防水卷材, 适当发展防水涂料, 努力开发密封材料和堵漏材料。在 高分子防水卷材中, 重点推广三元乙丙橡胶和 PVC 等新型高分子防水卷材。

在医用领域使用的 PVC 制品有各种医院设施、健康护理设施和保健护理用品, 如 PVC 血袋、透明塑料管、手术室的辅助设备、试验室测试仪器, 以及专用共挤出制品等, 其产品的应用领域正迅速增长, 有着许多潜在的市场。随着对各种塑料医疗用品的需求增加, 提供结构合理、柔韧性好和价格低廉的 PVC 医用制品, 尤其是一次性医用制品的市场也日益扩大。

我国聚氯乙烯制品中硬质制品和软质制品的需求比例为 53 : 47, 2010 年这一比例达到 56 : 44, 这个数字接近发达国家 60 : 40 的平均数。我国聚氯乙烯硬质制品消费聚氯乙烯比例已经超过 50%, 但与美国的 69.2%、西欧的 66.8%、日本的 55%, 以及世界平均水平的 60% 相比, 还有一定差距。因此, 聚氯乙烯管材、异型材等制品仍将是今后聚氯乙烯消费的主要增长点; 化学建材业对聚氯乙烯树脂的年需求量将达到 500~600 万吨; 电子电气工业中电缆材料、电气连接件以及仪器、设备壳体等对聚氯乙烯的需求量也将有较大幅度的增长, 预计年需求量将达到 100 万吨; 软质制品中的墙纸/发泡材料以及地板革/软板, 虽然目前其使用比例不高, 但房地产业和汽车产业的发展会有较大增长, 预计年需求量将分别达到 23 万吨和 32 万吨。此外, 包装、农业、医疗、日常生活用品等领域对聚氯乙烯的需要量也将不断增长。

### 1.3 国内聚氯乙烯工业面临的挑战

我国石油资源短缺, 2012 年石油对外依存度已经达到 58%, 因此, 发展煤化工是我国应对能源挑战的重要举措之一。聚氯乙烯生产工艺主要分为石油乙烯法和电石乙炔法 (简称电石法), 2012 年我国聚氯乙烯产量达到 1317 万吨, 其中电石法聚氯乙烯产量已占聚氯乙烯总产量的 70% 以上, 相当于节省乙烯资源 450 万吨, 占我国乙烯产量的 30%。电石法聚氯乙烯的发展为缓解我国石油资源短缺, 保障能源安全做出了突出的贡献。“十二五”期间, 我国电石法聚氯乙烯发展面临巨大的挑战, 因此, 科学地认识电石法聚氯乙烯发展的内外环境, 系统地分析发展趋势及前景, 大力推进节能减排技术, 积极主动应对挑战, 对电石法聚氯乙烯行业的健康和可持续发展具有重大意义。

#### 1.3.1 节能减排的挑战

电石法聚氯乙烯生产行业中节能减排技术必将得到更加广泛的应用, 这主要是由于目前这一行业的高能耗、高污染导致的。随着国家环保措施的加强, 这一问题凸显得越来越强烈, 加强节能减排技术是必然的趋势。2011 年 8 月, 国务院发布了《“十二五”节能减排综合性工作方案》, 方案要求到 2015 年全国万元国内生产总值能耗较 2010 年下降 16%, 化学需氧量和二氧化硫排放总量较 2010 年下降 8%, 氨氮和氮氧化物排放总量较 2010 年下降 10%。节能减排目标明确, 责任到位, 挑战巨大。

电石法聚氯乙烯是典型的高耗能产业，上述主要减排指标均与其紧密相关。如果将相关产业链的电耗全部折算到聚氯乙烯，那么采用电石法每生产1吨聚氯乙烯耗电量为7500 kW·h左右；若每千瓦小时电价上涨0.01元，那么电石法聚氯乙烯综合成本上涨75元/吨，其电力价格变化对成本的影响力是石油乙烯法路线的3倍左右。随着国家资源价格改革和节能减排政策的强力推行，能源价格和资源价格必然会加速上涨，这对电石法聚氯乙烯的负面影响较大。在二氧化碳排放方面，扣除电石渣制水泥技术实现的碳减排，每吨电石法聚氯乙烯全流程排放二氧化碳仍将达到6.5~7.0吨，如果国家开征碳税，则影响较大。节能减排推动成本上升，电石法聚氯乙烯向下游转移成本的能力有限，其竞争优势会受到一定的抑制。

### 1.3.2 汞污染防治的挑战

汞是对环境具有高度敏感性的重金属，汞污染已经成为全球关注的议题。2009年，国务院发布《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，将化工行业作为重点防控行业之一。联合国环境署组织的国际禁汞条约谈判于2010年6月召开了第一次会议，经过5轮谈判，2013年1月19日，在日内瓦全球首个汞排放公约获得通过；2011年4月，国务院发布《重金属污染综合防治“十二五”发展规划》，汞污染防治是其中的重点内容。国内外的双重压力，使电石法聚氯乙烯面临巨大的汞减排压力。

对汞资源的过度消耗和汞污染是电石法聚氯乙烯发展的巨大障碍。中国汞资源相对匮乏，据统计，通过开采原生汞矿和汞回收，每年汞供应量为1000~1200吨。电石乙炔法聚氯乙烯是中国耗汞量最大的行业，汞资源消耗量占中国汞资源消耗量的60%，占世界汞资源消耗量的30%。国际汞公约对电石法聚氯乙烯行业提出6项要求，主要包括：到2020年，单位产品汞使用量下降50%；采取措施减少对原生汞矿的依赖；控制汞的排放和释放；支持无汞催化剂和工艺的研发；基于现有工艺的无汞催化剂在技术和经济可行，5年之后，不允许使用汞；向缔约方大会报告替代技术进展情况和淘汰汞使用所做出的努力。早在国际汞公约达成协议之前，为保证行业的生存和发展，国家工信部和环保部相继发布《电石法聚氯乙烯行业汞污染防治规划》和《关于加强电石法生产聚氯乙烯及相关行业汞污染防治工作的通知》，明确了汞减排的途径和2015年的目标。为达到这些目标，工信部发布《聚氯乙烯、烧碱等17个重点行业清洁生产技术推广方案》，环保部启动重金属污染防治重大专项，均将聚氯乙烯行业汞污染防治项目作为重点支持项目。国家发改委在《产业结构调整目录》中已将高汞触媒列入淘汰类产品，在即将发布的《煤炭深加工产业发展政策》中明确指出，鼓励采用煤制乙烯，建设氯化法氯乙烯生产装置，逐渐降低电石法生产聚氯乙烯的比重。从这些政策信息中可以看出，国家高度重视电石法聚氯乙烯汞污染防治工作，但当前汞减排的关键技术——低汞触媒和高效脱汞器的推广应用比例仍然很低，汞污染防治压力巨大。

### 1.3.3 物流成本和人力成本的挑战

中国电石法聚氯乙烯主要分布在煤炭资源丰富的西部地区，配套产业和基础设施条件较差且远离目标市场，各类原材料均为固态，运输量大，物流成本高。以100万吨/年聚氯乙烯联合化工装置计，原料运进、产品运出等货运总量超过1000万吨。2010年，中国物流总费用占GDP的比重达到18%，电石法聚氯乙烯物流费用远高于这一比例，在西部地区甚至



高达 40% 以上, 是典型高物流成本的行业。人力成本方面, 虽然电石炉的大型化已在推进中, 但电石生产仍属于相对劳动密集型产业, 用工量较大, 人员产值低, 操作环境有待改善。党的十八大报告明确指出, 到 2020 年, 实现国内生产总值和城乡居民人均收入比 2010 年翻一番。如果按目前的模式继续发展, 实现收入倍增计划的难度是很大的。物流成本和人力资源成本在电石法聚氯乙烯产品成本中占有相当的比重, 是电石法聚氯乙烯必须正视的挑战, 如何合理控制成本的上升是继续保证其市场竞争力的关键环节。

面对挑战, 电石法聚氯乙烯企业应积极主动应对, 才有可能变挑战为机遇。“十二五”期间, 中国电石法聚氯乙烯将进入一个调整发展阶段。聚氯乙烯行业已经呈现出明显的产能过剩, 且在逐年加剧。2009 年 11 月, 聚氯乙烯就被列入化工行业产能过剩清单, 产能为 1781 万吨/年, 过剩率高达 41.2%; 2012 年, 其产能高达 2341 万吨/年, 而利用率仅为 56%, 企业的恶性竞争严重, 系统性风险已经开始显现。

“减量化”是过程, “无汞化”是目标。开发无汞触媒, 实现无汞化, 是确保电石法聚氯乙烯长期可持续发展的根本保证。传统工艺中, 我们一般使用氯化汞活性触媒合成氯乙烯, 这种方法已经越来越不能适应时代的要求, 而我国研发的环保型低汞触媒在各项指标上均优于传统的氯化汞活性触媒。此外, 在环保方面, 必将获得更广泛应用的还有电石法聚氯乙烯生产废水“零排放”技术、电石渣烟气脱硫装置等, 这些技术或装置对聚氯乙烯生产过程中减少污染与浪费会产生明显的效果。

在我国石油资源短缺、城镇化进程加快的大背景下, 国家应该大力鼓励使用聚氯乙烯材料, 以塑代木、以塑代钢, 聚氯乙烯未来在我国仍具有较大的发展潜力。“十二五”期间, 电石法聚氯乙烯作为我国聚氯乙烯生产的主流工艺, 更应积极主动解决自身发展中存在的问题, 为实现我国聚氯乙烯工业由生产大国向生产强国的转变做出应有的贡献。