

电石法聚氯乙烯行业履约对策建议

王玉晶, 臧文超*, 田 祎, 赵 静, 菅小东
(环保部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029)

摘要:电石法聚氯乙烯生产是我国用量最大的工艺,也是我国履行《关于汞的水俣公约》的重点行业。解析了公约对电石法聚氯乙烯生产的管控要求,调研了我国该行业发展现状和低汞无汞替代技术研发应用情况,针对产能过剩、低汞触媒应用不力和无汞催化剂推广缓慢等行业面临的问题,提出了严格控制新增产能、建立信息报告机制、加强低汞触媒监管和加快无汞催化剂评估应用的履约对策建议。

关键词:电石法聚氯乙烯工艺;汞;关于汞的水俣公约;无汞催化剂

中图分类号:X502

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0011-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.003

Countermeasures and suggestions on the implementation of Minamata Convention on Mercury for calcium carbide based PVC production process

WANG Yu-jing¹, ZANG Wen-chao*, TIAN Yi¹, ZHAO Jing¹, JIAN Xiao-dong¹
(Solid Waste and Chemicals Management Center, MEP, Beijing 100029, China)

Abstract: The calcium carbide based PVC production process involves the employment of the largest amount of mercury in China. It is also the key industry to fulfill the Minamata Convention on Mercury. The control requirements of the Convention on calcium carbide based PVC production process are analyzed. The current situation of calcium carbide based PVC industry, and the development and application of low-mercury and non-mercury alternative technology are investigated. To solve the problems existing in the PVC industry, such as excess capacity, ineffective application of low-mercury catalyst and slow promotion of mercury-free catalyst, strict control of production capacity, establishment of information reporting mechanism, strengthening supervision of low-mercury catalyst and speeding up the assessment and application of mercury-free catalyst are proposed as countermeasures and suggestions on the implementation of Minamata Convention on Mercury.

Key words: PVC production by calcium carbide process; mercury; Minamata Convention on Mercury; mercury reduction

汞具有高毒性、持久性和生物蓄积性,汞的生产、使用和排放具有较高的环境和健康风险。为保护人体健康和环境免受汞和汞化合物人为排放和释放的危害,2013年10月全球达成《关于汞的水俣公约》^[1](以下简称公约),同时我国签署公约,并于2016年4月28日获得全国人大常委会批准。2016年8月31日,中国政府向联合国交存《关于汞的水俣公约》批准文书,成为公约第30个批约国。预计公约将于2016—2017年间对全球生效。公约对汞实施全生命周期风险防控,旨在逐步淘汰有意用汞的添汞产品和用汞工艺,最大限度减少汞的排放和释放。电石法聚氯乙烯(PVC)生产是我国用量最大的工艺,该工艺用量约占全国用汞总量的80%以上^[2],是我国履约的重点行业,也是全球关注的焦点。本文在解析公约对电石法PVC生产管控要求的基础上,通过调研我国电石法PVC行业现状,分析我国履约面临的形势和主要问题,研究提出了履约对策建议。

1 公约对电石法PVC的管控要求

公约对电石法PVC生产制定了以下管控措施:

公约生效后,禁止新增使用汞或汞化合物作催化剂的氯乙烯单体生产工艺,即禁止新建电石法PVC生产工艺;2020年电石法PVC生产单位产品用量比2010年削减50%;在缔约方大会已证实的基于现有工艺的无汞催化剂在全球范围内均可获取,且在技术和经济可行5年后,禁止使用汞催化剂;采取限值标准、BAT/BEP、多污染物控制措施,或其他减少释放的替代措施,减少汞向环境中的排放和释放;公约生效后,需报告电石法PVC生产工艺设施数量、年用量,替代技术研发及汞减排措施应用情况等。

此外,公约要求生效后15年内关闭所有原生汞矿,因此对于用量较大的电石法PVC生产还要求采取措施,减少对原生汞矿开采的依赖,从源头减少汞的供应,限制和逐步淘汰用汞工艺,减少汞的排放和释放。

2 我国电石法PVC行业现状

2.1 电石法PVC生产

我国的PVC生产存在乙炔法和乙烯法两种工艺。乙炔法是以电石、煤炭为主要原料,需采用氯化

收稿日期:2016-07-20

作者简介:王玉晶(1983-),女,硕士,工程师,从事重金属污染防治管理技术对策研究,010-84665461, wangyujing@mepscc.cn;臧文超(1964-),女,高级工程师,从事包括重金属在内的化学品和固体废物环境管理工作,通讯联系人,010-84665599, zangwenchao@mepscc.cn。

汞触媒为催化剂生产氯乙烯单体,生产成本以电石、氯化氢和电力成本为主,氯化汞触媒催化剂成本约2%;乙烯法是以化工轻油、轻柴油等为主要原料,采用直接氧氯化法生产氯乙烯,不需要使用含汞催化剂,其生产成本以乙烯和氯气为主,石油价格是重要影响因素^[3]。美国、日本、欧洲等PVC主要产地均早已淘汰电石法用汞工艺,采用以石油或天然气为主要原料的乙烯法工艺。受富煤、贫油、少气的资源禀赋限制,我国的PVC生产以电石乙炔法为主,我国是全球唯一采用电石法PVC用汞工艺的国家。

近年来,我国PVC产能和产量均在增加。据统计,2014年我国PVC产能已达2 389万t,产量达1 630万t,与2010年相比产能增长了17%,产量增长了44%^[4-8]。电石法是我国PVC生产的主要工艺,电石法PVC的产能、产量也在不同程度地增长。调查显示,2010年我国电石法PVC产能1 281万t、产量867万t;2012年产能和产量分别增至1 690万t和1 178万t;2014年行业统计的电石法PVC产能已达1 989万t、产量约1 400万t^[8]。目前我国电石法PVC产能已占到全国PVC总产能的80%以上,乙烯法产能则不足20%。电石法PVC产量的增长导致行业用汞量不断增加,据调查和估算,我国PVC行业用汞量已从2010年的800多t增加到2014年的1 000 t以上。

为加强电石法PVC行业汞污染防治,减轻履约压力,我国制定发布了一系列旨在削减行业用汞的政策和标准,如《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》(环发[2011]4号)、《关于印发电石法聚氯乙烯行业汞污染综合防治方案的通知》(工信部节[2010]261号)、《氯乙烯合成用低汞触媒》(GB/T 31530—2015)等,在限制淘汰电石法PVC落后产能的基础上,重点推广低汞触媒、高效汞回收等清洁生产技术,要求2015年年底前淘汰高汞触媒,低汞触媒使用率达到100%,鼓励分子筛固汞、无汞等新型高效、环保催化剂和助剂。低汞触媒氯化汞的质量分数为4.0%~6.5%,仅为高汞触媒的一半左右^[9-10],低汞触媒替代高汞触媒可有效控制行业用汞量的增长。调研显示,“十二五”期间我国低汞触媒使用比例逐步提高,2010年全国电石法PVC生产低汞触媒使用率约9.7%,2012年提高到27.2%,2014年达到50%左右^[11]。

2.2 氯化汞触媒生产

氯化汞触媒是专门用于电石法PVC生产的催化剂。调研结果显示,2013年我国氯化汞触媒总产能3.58万t,总产量1.05万t,其中低汞触媒产量

5 275 t,占总产量的50.4%;2014年总产能4.4万t,总产量1.1万t,其中低汞触媒产量8 159 t,占总产量的72.6%。低汞触媒产量占比在逐步提高。

然而,低汞触媒质量是有效替代高汞触媒的关键,符合《氯乙烯合成用低汞触媒》(GB/T 31530—2015)中各项指标要求的低汞触媒才是合格产品,其中氯化汞含量和氯化汞损失率是决定低汞触媒质量的两项重要指标,标准要求氯化汞质量分数在4.0%~6.5%,氯化汞损失率不高于3.0%。2014年对低汞触媒氯化汞含量和氯化汞损失率的抽检情况见表1。抽检结果显示,在检测的22个低汞触媒样品中,氯化汞含量和氯化汞损失率两项指标均合格的样品约30%,合格率较低的指标是氯化汞损失率。可见,我国生产、使用的低汞触媒产品多数只是降低了氯化汞含量,并未采取固汞技术,产品热损失率高,氯化汞升华快,转化效率低,达不到国家标准要求,进而影响低汞触媒的使用效果。

表1 低汞触媒样品氯化汞含量及其损失率检测结果 %

样品序号	氯化汞含量	氯化汞含量是否合格	氯化汞损失率	氯化汞损失率是否合格
1	4.30	合格	7.24	不合格
2	5.74	合格	5.75	不合格
3	5.44	合格	6.69	不合格
4	6.31	合格	1.32	合格
5	6.27	合格	0.33	合格
6	5.54	合格	2.95	合格
7	6.18	合格	3.10	不合格
8	6.30	合格	4.94	不合格
9	7.14	不合格	7.34	不合格
10	6.03	合格	3.09	不合格
11	6.22	合格	7.89	不合格
12	6.19	合格	2.96	合格
13	6.06	合格	1.60	合格
14	5.64	合格	2.30	合格
15	6.10	合格	4.48	不合格
16	6.19	合格	17.00	不合格
17	5.86	合格	2.90	合格
18	6.58	不合格	3.09	不合格
19	6.56	不合格	2.62	合格
20	8.73	不合格	8.99	不合格
21	9.41	不合格	11.39	不合格
22	8.61	不合格	11.74	不合格

无汞催化剂是我国PVC生产无汞化发展的一个重要方向。“十二五”期间,国家加大资金投入开展无汞催化剂的研发和示范,无汞催化剂技术取得进展。目前正在研发无汞催化剂主要有以Au为代表的贵金属催化剂,以Cu、Sn和Ni等为代表的非贵金属催化剂,以及以新兴C—N材料为代表的非

金属催化剂,其中的贵金属催化剂研发进展较快,已有企业完成了小试、中试和工业侧线,从技术角度已具有一定的工业化前景^[12-16]。

2.3 废汞触媒回收处置

氯化汞触媒在使用一段时期后,因中毒、失活或积炭而无法正常使用,需定期更换而废弃,触媒平均使用寿命约 8 000 h。此外,除汞器中使用活性炭吸附粗氯乙烯在高温下带出的 HgCl₂ 升华物,活性炭近饱和后成为含汞废活性炭,通常半年至一年更换一次。调研显示,2012 年我国电石法 PVC 汞触媒使用量约 1.7 万 t,产生废汞触媒和废活性炭等固体废物约 2.0 万 t,其中含汞量近 800 t。

我国已将电石法 PVC 生产中产生的废汞触媒、废活性炭等固体废物列入《国家危险废物名录》,属于 HW29 类含汞危险废物,须交由有危险废物处理资质的企业进行回收处置。2013 年 11 月,国家修订了《危险废物经营许可证管理办法》,之前由环境保护部审批颁发的处理废氯化汞触媒的危险废物经营许可证改由省级环境保护主管部门审批颁发。据调查,2014 年环境保护部核准的持证企业废汞触媒处理能力约 3.5 万 t,处理量约 1.4 万 t,之后省级核准的持证企业不断增加,全国废汞触媒的总处置能力已远超废汞触媒的产生量。

3 电石法 PVC 行业面临的履约形势及问题

近年来我国对电石法 PVC 生产采取了从汞减量到无汞化的政策路线,一方面加大力度推广低汞触媒替代高汞触媒,另一方面鼓励无汞催化剂研发,以期在无汞技术成熟之前,通过低汞触媒的应用来控制 and 削减汞的使用量,实现 2020 年单位 PVC 产品用汞量比 2010 年削减 50% 的履约目标。然而,我国电石法 PVC 行业仍存在一些急需解决的问题,履约形势严峻。

3.1 电石法 PVC 生产及上下游行业产能过剩

我国电石法 PVC 产能严重过剩,行业开工率多年来仅为 60% ~ 70%,但产能和产量仍在逐年增长。受电石法 PVC 产能过剩影响,我国氯化汞触媒产能和废汞触媒处置能力也在逐年增长并严重过剩。2014 年,相比氯化汞触媒需求量而言,我国氯化汞触媒产能过剩已超过 50%,废汞触媒处置能力已超出年产生量的 1 倍以上。产能过剩导致多数企业亏损经营,行业恶性竞争,造成低汞触媒市场混乱、废汞触媒处置不规范,影响了行业的健康发展。

3.2 用汞量削减形势不容乐观

据调查,低汞触媒等技术的推广应用一定程度

上降低了单位 PVC 产品用汞量,但以目前的低汞触媒质量及其生产、使用情况,仅依靠低汞触媒替代高汞触媒尚达不到公约要求的单位 PVC 产品的汞削减目标。2010 年和 2014 年单位 PVC 产品用汞量计算结果见表 2。

表 2 电石法 PVC 生产单位产品用汞量

行业指标	单位	2010 年	2014 年
企业数量	个	85	12
PVC 产量	万 t	867	435
低汞触媒用量	t	1049	5436
高汞触媒用量	t	9765	0
用汞总量	t	837	250
单位 PVC 产品用汞量	t/万 t	0.965	0.575

表 2 中,2010 年的单位 PVC 产品用汞量是根据全国电石法 PVC 生产企业的氯化汞触媒使用情况计算得出,而 2014 年的单位 PVC 产品用汞量则是根据 12 家已完全采用低汞触媒的 PVC 企业数据计算得出。计算结果表明,若低汞触媒全部替代高汞触媒,则替代后的单位 PVC 产品用汞量约为 0.575 t/万 t,比 2010 年的 0.965 t/万 t 削减了约 40%,还是达不到公约要求削减 50% 的目标。由于目前调查的 12 家企业使用的低汞触媒部分存在质量问题,而且有些企业在使用低汞触媒催化剂生产 PVC 时操作不规范,没有针对低汞触媒技术要求来调整 PVC 生产控制条件,致使低汞触媒使用寿命比高汞触媒短、触媒单耗比高汞触媒大。然而,通过提高低汞触媒质量、优化电石法 PVC 生产工艺、加强技术改造等途径,可以延长低汞触媒使用寿命,降低触媒单耗,从而进一步降低单位 PVC 产品的用汞量。

3.3 无汞催化剂研发及推广进程缓慢

电石法 PVC 无汞化生产方能从根本上解决汞污染问题。公约提及的“技术和经济可行的无汞催化剂技术”,所有缔约方均可以向缔约方大会提出,并非特指中国作为利益相关方自主研发的技术。因此,若将来我国没有自主研发技术而必须采用其他国家的替代技术,则行业面临的转型成本会更高,压力也会更大。

在目前正在研发的无汞催化剂技术中,贵金属催化性能可达到氯化汞触媒的催化效果,其使用成本仅增加 2%^[17]左右,已基本具备可行的技术和经济指标,需要国家鼓励大力推广。但由于无汞替代推广应用的相关政策尚未出台,行业和企业对无汞催化剂的技术经济评估、生产和应用等均缺乏动力,致使我国无汞催化剂研发推广进程缓慢。而且无汞催化剂中涉及金等贵金属的使用,相关配套政

策、循环利用技术等问题还需进一步完善和解决。

4 履约对策建议

为有效履行国际公约,解决行业汞污染防治存在的诸多问题,我国亟需调整政策路线,加快淘汰氯化汞触媒催化剂的生产和使用,加速推广无汞催化剂等无汞替代技术和工艺,加大监督执法力度,以确保行业健康、稳定和持续发展。

4.1 严格控制新增产能

禁止新建是《关于汞的水俣公约》的强制性要求,是我国在公约生效后需立即实施的一项履约任务。因此,建议将分子筛固汞、无汞等新型高效、环保催化剂和助剂退出国家《产业结构调整指导目录》鼓励类,将氯化汞触媒催化剂和使用氯化汞触媒催化剂的乙炔法 PVC 生产装置列入限制类。通过行业准入许可、环评审批等手段,禁止新建包括低汞触媒在内的氯化汞触媒生产项目和使用氯化汞触媒催化剂的电石法 PVC 生产项目,以有效控制产能增长,缓解行业无汞化转型压力。

4.2 建立和落实履约基础数据和信息报告机制

与公约信息需求相比,我国现行环境统计报表制度缺少汞的库存、流向等信息,统计的汞排放信息不全面,无法体现行业间汞流向。建议进一步完善履约基础数据和信息报告机制,对涉汞行业实施汞的物质流管理,对低汞触媒生产、贸易、使用和废弃等实施全过程追踪溯源管理,以此监督企业生产、使用低汞触媒,监督废汞触媒的合法转移和处置。由于电石法 PVC 生产汞污染防治和履约工作涉及国家发改委、工信部、环保部等主管部门的交叉管理,应建立部门协调工作机制,相互协调和沟通相关工作,掌握行业发展的动态信息,为履约信息交流提供可靠的保障和支撑。

4.3 加强对低汞触媒生产、使用和废弃回收的监管

在低汞触媒向无汞触媒的过渡阶段,建议采取切实可行的措施加大对低汞触媒的监管力度:组织开展电石法 PVC 行业高汞触媒淘汰情况的专项检查,严格查处不能按期替代的企业;强化对低汞触媒质量的监管,支持行业建立低汞触媒抽检和质量认证制度,实施低汞触媒质量的第三方监测;鼓励和支持在氯化汞触媒生产、电石法 PVC 生产和废汞触媒回收处置企业间建立汞的循环利用机制,提高汞的循环利用率;强化信息公开,通过建立汞污染防治信息公示平台、编制和发布汞污染防治信息年报等,公示企业汞污染防治政策落实情况,共享国家政策和履约信息动态,充分发挥公众监督作用,监督企业守

法经营,引导行业健康发展。

4.4 加快无汞催化剂的评估和应用示范

在“十三五”期间,应将无汞催化剂或无汞替代工艺示范作为重点项目,加大政策和资金支持力度。从国家层面组织开展无汞催化剂的技术经济可行性评估和环境健康风险技术评估,研究制定无汞催化剂产品标准以及生产、使用和废弃回收处置等相关技术文件,制定强有力的经济推广政策,对优先采用无汞催化剂替代技术的企业给予优惠政策鼓励和资金支持。在“十二五”无汞催化剂技术研发和示范的基础上,企业应进一步扩大示范规模,有条件的企业应建立规模化示范生产线,形成一定的生产能力。国家、地方以及相关行业和企业均应加大投资力度,优化无汞催化剂生产和应用技术指标,确保无汞催化剂技术具备可全面推广应用的技术和经济可行性,加快电石法 PVC 产业的无汞化进程。

参考文献

- [1] 关于汞的水俣公约[EB/OL]. [2013-10-12]. <http://www.mercuryconvention.org/Convention/tabid/3426/Default.aspx>.
- [2] 菅小东,沈英娃,姚薇,等.我国汞供需现状分析及削减对策[J].环境科学研究,2009,22(7):788-792.
- [3] 菅小东,刘景洋.汞生产和使用行业最佳环境实践[M].北京:中国环境出版社,2013:61-74.
- [4] 张文雷.氯碱行业2010年经济运行分析与发展趋势展望[J].中国石油和化工经济分析,2011,(5):24-26.
- [5] 张文雷.中国氯碱行业2011年运行分析及2012年走势研判[J].中国石油和化工经济分析,2012,(4):12-17.
- [6] 张培超.氯碱行业2012年经济运行特点及走势分析[J].中国石油和化工经济分析,2013,(3):15-17.
- [7] 张文雷.2013年氯碱行业经济运行情况及2014年展望[J].中国氯碱,2014,(2):1-3.
- [8] 张文雷.2014年氯碱行业经济运行情况及2015年工作重点展望[J].中国氯碱,2015,(2):1-3.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 31530—2015 氯乙烯合成用低汞触媒[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [10] 菅小东.汞污染防治技术与对策[M].北京:冶金工业出版社,2013:174-176.
- [11] 中国石油和化学工业联合会.关于我国石油和化学工业“十三五”发展规划的建议(上)[J].化工管理,2016,(5):17-28.
- [12] 陈万银,郑伟玲.乙炔氯化汞无汞催化剂研发进展及前景分析[J].中国氯碱,2015,(8):20-23.
- [13] 辛玉兵,张世刚,张爱玲,等.乙炔氯化汞制氯乙烯无汞催化剂研究进展[J].工业催化,2015,23(12):975-979.
- [14] 陈财来,嵇峰.电石法 PVC 成套绿色技术取得突破[J].中国石油和化工,2015,(11):51.
- [15] 曾军建,赵基钢,王雷,等.乙炔氯化汞无汞催化剂单管试验效果及表面积炭结构研究[J].现代化工,2016,36(2):72-76.
- [16] 杨雪超,蓝国钧,李健,等.炭负载金催化剂在乙炔氯化汞反应中的研究进展[J].中国氯碱,2016,(4):14-20.
- [17] 张静,喻罡,崔强.氯乙烯合成用新型无汞催化剂的研究现状[J].广州化工,2014,42(20):31. ■