

附件九：

清洁生产标准 氯碱行业（聚氯乙烯）

编制说明

（征求意见稿）

《清洁生产标准 氯碱行业（聚氯乙烯）》编制课题组

二 00 八年八月

目 次

1 概况	1
1.1 聚氯乙烯的产品特性	1
1.2 行业发展现状	1
1.3 行业、原料、工艺、规模等主导因素的分散度情况	2
1.4 环保治理现状	2
2 编制过程	3
3 标准适用范围	3
4 指导原则	3
5 标准制定的技术路线	5
6 制定本标准的依据和主要参考资料	5
6.1 标准的依据	5
6.2 参考文献	5
7 编制标准的基本方法	5
7.1 方法概述	5
7.2 本标准的使用目的	6
7.3 资源能源利用指标的确定	6
7.4 产品指标的确定	6
7.5 生产工艺及装备要求	6
7.6 污染物产生指标	8
7.7 废物回收利用指标	8
7.8 环境管理要求	8
7.9 检测与核算	9
8 标准实施的技术可行性	9
8.1 标准实施的技术可行性	9
8.2 标准实施的经济可行性	9
9 标准的实施	10

《清洁生产标准 氯碱工业（聚氯乙烯）》

1 概况

1.1 聚氯乙烯的产品特性

聚氯乙烯（PVC），英文名称 Polyvinyl chloride polymer，结构式为： $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ，是一种使用一个氯原子取代聚乙烯中的一个氢原子的高分子材料。本色为微黄色半透明状，有光泽。透明度胜于聚乙烯、聚苯乙烯，差于聚苯乙烯，随助剂用量不同，分为软、硬聚氯乙烯，软制品柔而韧，手感粘，硬制品的硬度高于低密度聚乙烯，而低于聚丙烯，在屈折处会出现白化现象。

常见制品：板材、管材、鞋底、玩具、门窗、电线外皮、文具等。聚氯乙烯的最大特点是阻燃，因此被广泛用于防火应用。但是聚氯乙烯在燃烧过程中会释放出氯化氢和其他有毒气体，例如二恶英和恶。

1.2 行业发展现状

聚氯乙烯（PVC）是五大通用合成树脂之一，具有良好的物理及机械性能，用于生产建筑材料、包装材料、电子材料和日用消费品，广泛应用于工业、农业、交通运输、电力电讯和包装等各领域。中国塑料工业已形成门类较完整的工业体系，成为与钢材、水泥、木材并驾齐驱的基础材料产业，作为一种新型材料其使用领域已远远超越上述三种材料，是农业、工业、能源、交通运输、信息产业乃至宇宙空间和海洋开发等国民经济各领域不可缺少的重要材料之一。

聚氯乙烯（PVC）工业在塑料行业中占有重要地位，PVC 制品具有开发早、应用范围广、产品品种多、性能好等特点，在市场上占有相当重要份额。

我国的 PVC 工业从 1958 年开始了工业化生产，至今已经发展了半个世纪，目前国内 PVC 年产量在五大通用树脂中排名第一位，近年来聚氯乙烯行业在保持着高速发展的趋势。2000 年国内的聚氯乙烯生产能力为 320 万吨，而截止到 2005 年的 PVC 产能已经达到 972 万吨，增长量高达 652 万吨，平均每年的增长量也达到 130 万吨。2006 年底全国 PVC 产能 1191 万吨，产量 823 万吨。由于受到全球经济和中国经济发展大环境不同时期的影响，国内 PVC 产能年增长量也并不是平均分布的。

2005 年与 2004 年相比，国内 PVC 产能增加了 308 万吨，达到 972 万吨，2006 年与 2005 年相比国内 PVC 产能增加了 312 万吨，这是国内氯碱行业发展历史中前所未有的产能突飞猛进。经济的复苏带动了下游制品的生产，从而促进了 PVC 的需求增加，而 2003 年 9 月的聚氯乙烯反倾销终裁也恰恰为正在飞速发展的 PVC 行业创造了较为稳定优越的环境，同时也在国家鼓励西部发展的热潮中，丰富的资源优势适时显现，从而也吸引了众多投资者的眼光。

表 1 2002—2006 年中国聚氯乙烯产能、产量变化表 单位：万吨

年份	2002	2003	2004 年	2005	2006
产能	434	523	664	972	1191

年份	2002	2003	2004 年	2005	2006
产量	338	400	503	649	823

1.3 行业、原料、工艺、规模等主导因素的分散度情况

1.3.1 生产聚氯乙烯的原料及工艺

(1) 生产聚氯乙烯的原料

聚氯乙烯的生产过程分两个部分,首先是氯乙烯单体的生产,然后由氯乙烯单体聚合生产聚氯乙烯,氯乙烯单体的质量好与坏直接影响树脂的质量,其单体生产成本也直接影响聚氯乙烯树脂的经济效益。

自从 20 世纪 60 年代以来,国外发达国家根据聚氯乙烯市场竞争加剧和能源结构情况,开发了新的平衡氧氯化工艺。到目前为止,全球有 93%以上的单体采用氧氯化法生产。但是,在少数国家,由于电石来源广泛,乙炔法氯乙烯生产成本比采用石油的氧氯化法低,所以,乙炔法和联合法仍占有一些的市场。

目前,我国 PVC 树脂的生产有乙烯法和电石法两个原料路线。乙烯氧氯化法是世界上通常采用的生产原料路线,电石法是符合我国国情的具有中国特色的生产原料路线。因此,在我国聚氯乙烯的生产通常说有乙烯和乙炔原料路线,当然我国聚氯乙烯生产有直接进口单体,也有采用二氯乙烷,但其来源均来自乙烯,都属于乙烯原料路线。

由于我国天然气制乙炔受资源和技术限制,乙炔的来源主要是电石发生,因此称为电石乙炔法,在我国电石乙炔法的聚氯乙烯生产占总产量的 71%以上。

表 2 2006 年我国聚氯乙烯原料路线生产结构

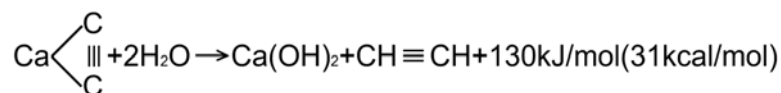
序号	原料路线	产量(万吨)	比例(%)
1	乙烯	114.78	13.9
2	进口 VCM	98.04	11.9
3	进口 EDC	26.94	3.3
4	电石乙炔	584.04	70.9
5	合计	823.8	100

(2) 乙烯原料生产氯乙烯工艺

以乙烯、氯气和氧气为原料生产氯乙烯单体的生产方法称为乙烯平衡氧氯化法。其生产原理主要有三个反应步骤完成(1)直接氯化反应:乙烯和氯气在三氯化铁为催化剂条件下直接反应生成 1,2-二氯乙烷,反应是放热过程,工业上一般控制温度在 50~120℃之间,分为低温直接氯化法、中温直接氯化法和高温直接氯化法。(2)氧氯化反应:乙烯、二氯乙烷裂解出的氯化氢和氧气在以 Al_2O_3 为载体的 CuCl_2 催化剂条件下进行反应,反应过程是一个放热反应,控制温度在 240℃左右,按氧气的来源分为空气法和纯氧法,按照反应器的性质分为沸腾床和固定床法。(3)二氯乙烷的裂解:二氯乙烷在裂解炉管内加热到 500℃左右,压力 2.5Mpa 条件下裂解为氯乙烯单体和氯化氢,转化率一般为 50~55%。粗氯乙烯经过精制生产出聚合用单体。氯乙烯单体工业生产中乙烯消耗一般为 0.459~0.500 之间,氯气消耗为 0.584~0.610 之间。

(3) 电石乙炔法氯乙烯生产工艺

采用电石乙炔法生产氯乙烯首先要制取乙炔，乙炔是电石加水生成乙炔气和氢氧化钙，其反应式如下：



乙炔的生产过程中有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生，为处理这些副产物，有两种生产方法，一种是生成消石灰干粉，称为干法，其最大特点是这些干渣便于搞综合利用。一种是以水带走 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成渣浆，称为湿法，目前我国主要采用湿法，干法乙炔发生是 2006 年才开发成功，目前在行业里正在推广中。

由乙炔装置送来的精制乙炔气，与氯化氢装置送来的氯化氢气体（经缓冲器），借流量计分别控制流量使分子配比乙炔/氯化氢=1/1.05~1.1，于混合器中充分混合后进入脱水设备，干燥的混合气经预热器预热以降低相对湿度，由流量计控制进入串联的第 1 组转化器（可由数台并联操作），借列管中填装的升汞/活性炭催化剂（触媒），使乙炔和氯化氢合成反应转化为氯乙烯气体。第 1 组转化器出口气体中尚含有 20~30% 未转化乙炔气，随转化的氯乙烯再进入第 II 组转化器继续反应，使出口处未转化的乙炔控制在 1~3%（单台转化器）以下。粗氯乙烯单体经精制生产出聚合用单体。

（4）聚氯乙烯生产工艺

无论是以乙烯为原料还是以乙炔为原料生产的氯乙烯，其聚合过程是一样的。1838 年法国化学家 Regnault 就曾对氯乙烯单体（VCM）进行过报道。1872 年 Baumann 曾描述过 VCM 的制备，并发现当 VCM 暴露在阳光下转化成不溶的无定形物，这就是最早的聚氯乙烯（PVC）。1918 年 Ostrom-islensky 用 VCM 研究时得到一些聚合物，并称之为 Cauprene Chloride。

虽然 PVC 早在一百多年前即被初次发现和鉴别，但直到二十世纪二、三十年代还不过是一种学术珍品而已。1948 年美国古德里奇公司（B.F.Goodrich）推出了第一个糊状 PVC 树脂，从而开辟了新的应用。1950 年古德里奇公司提出了加速聚合反应的新方法，为满足房产和建筑业的需要，1951 年该公司又推出一个硬、韧、刚的热塑性 PVC 配方，它容易用辊炼、模塑、压延和挤出法加工。

经过近 200 年的发展，虽然 PVC 已经可以采用悬浮、乳液、本体和溶液等方法制备，但实际上往往根据产品用途对性能的要求以及经济效益，选用其中一、二种方法进行工业生产，因而也造成了各种方法所生产树脂产量的很大不同，世界（国内）采用各种方法生产 PVC 树脂所占的比例大约是：悬浮法 80%（94%），乳液法 10%（4%），本体法 10%（2%），溶液法则几乎为零。

以下就 PVC 生产中常用的悬浮法。通常，VC 悬浮聚合的操作过程如下：先将去离子水加入聚合釜内，在搅拌下继续加入分散剂水溶液和其它聚合助剂，再加入引发剂，上人孔盖密闭，充氮试压检漏，抽真空或充氮排除釜内空气，最后加入 VC 单体；将釜温升至预定温度进行聚合，反应至预定压降（转化率）即加入终止剂，回收未反应单体；PVC 浆料经汽提脱除残留单体、离心洗涤分离、干燥等工序，即包装成 PVC 树脂产品。

（5）我国聚氯乙烯企业的生产规模

我国现有 PVC 生产企业 85 家，从企业规模来看，PVC 产业集中度低。目前，生产规模大于 20 万吨/年的企业有 11 家（电石法与乙烯法共有），占总规模的 36.0%；10~20 万吨

/年的企业有 16 家（电石法与乙烯法共有），占总规模的 36.9%；低于 10 万吨/年的企业有 50 多家，占总规模的 27.1%，2006 年国内 PVC 生产平均规模为 13 万吨/年。

2006 年全国聚氯乙烯总产量 823 万吨，各原料路线构成比例为：电石法生产工艺占全国总产量比例 71%；乙烯氧氯化法占全国总产量比例为 14%；进口 VCM、EDC（原料是乙烯）法占全国总产量比例为 15%。

表 3 2006 年我国主要 PVC 生产企业的 PVC 产量

排 名	企 业	产能 万 t/a	产量/万 t		
			2006 年	2005 年	增长率%
	全国总计	1058.5	823.80	668.20	23.30
1	天津大沽化工股份有限公司	68	58.23	41.02	42.0
2	中国石化齐鲁股份有限公司	60	57.53	58.60	-1.8
3	上海氯碱化工股份有限公司	35	32.72	32.64	0.2
4	宜宾天原股份有限公司	32	31.80	25.17	26.3
5	天津乐金大沽化学有限公司	34	31.17	27.92	11.6
6	新疆天业股份有限公司	26	29.20	19.00	53.7
7	四川金路集团股份有限公司	26	26.49	23.47	12.9
8	台塑工业(宁波)有限公司	30	25.87	21.00	23.2
9	新疆中泰化学股份有限公司	26	23.52	14.06	67.3
10	江苏江东化工股份有限公司	28	22.94	18.00	27.4
11	天津渤天化工有限责任公司	20	20.12	19.21	4.7
12	昊华宇航化工有限责任公司	18	18.90	15.78	19.8
13	浙江巨化集团公司	20	18.73	7.68	143.9
14	山西榆社化工股份有限公司	17	17.57	14.54	20.8
15	北京化二股份有限公司	16	14.53	14.19	2.4
16	宁夏金昱元化工集团有限公司	15	13.93	11.57	20.4
17	苏州华苏塑料有限公司	13	13.64	11.93	14.3
18	青岛海晶化工集团有限公司	16	13.06	11.29	15.7
19	南通江山农药化工股份有限公司	12	12.88	11.80	9.2
20	湖北宜化集团有限责任公司	12	12.49	11.06	12.9

近年来我国引进了世界上先进的聚氯乙烯聚合工艺，通过消化吸收实现了 70M³ 聚合釜的国产化，并完成了大型化聚合工艺的开发，实现全过程的计算机控制，产品质量达到国际先进水平。聚氯乙烯是我国五大通用塑料之一，其产品广泛应用于包装材料、人造革、塑料制品等软制品和异型材、管材、板材等硬制品，在国民经济发展和人民日常生活中占有非常重要的地位。聚氯乙烯树脂在生产和使用上比传统的建筑材料节能，是我国国家六大部委重点推荐的化学建材。

1.3.2 聚氯乙烯行业产污特征

（1）电石乙炔原料路线生产氯乙烯过程的产污特征

电石乙炔原料生产氯乙烯路线的工艺流程如下图所示：

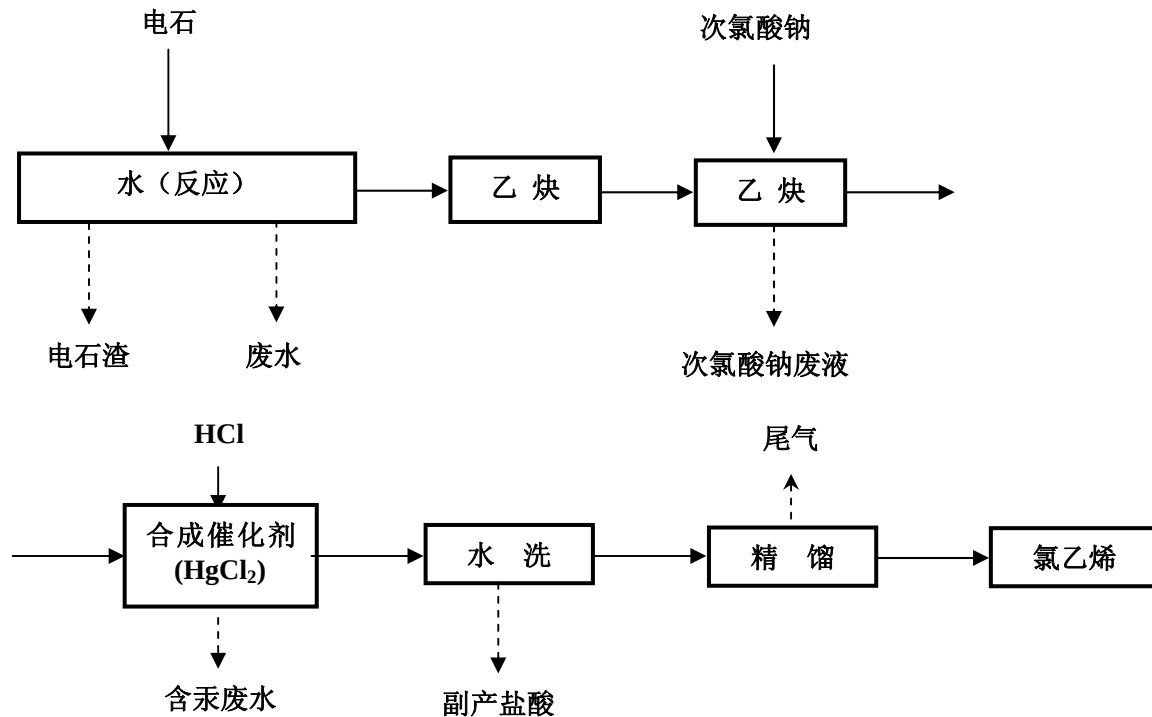


图1 电石乙炔原料生产氯乙烯路线的工艺流程图

从上图可以看出乙炔原料路线生产氯乙烯工艺中，首先是电石在水中反应生成乙炔气和电石渣浆，电石渣浆经沉淀后产生上清液和电石渣，上清液经冷却后回用，电石渣经压滤后含水 35%左右，堆放或用于生产水泥、制砖、铺路等。生产出的乙炔气因含硫、磷，用次氯酸钠清净除硫、磷杂质后，送合成工序。在这个过程中产出电石渣、乙炔发生上清液、废次氯酸钠等废水。废次氯酸钠一般补充在上清液中用作乙炔发生的工艺水。

乙炔和氯化氢在 HgCl_2 催化剂催化发生合成反应生成粗氯乙烯。在合成过程中，一般氯化氢过量，因此过量的氯化氢经水洗生产废盐酸。氯乙烯经精馏制成成品氯乙烯，同时产生精馏尾气，在这个过程中可以产生的废水有换催化剂时冲洗反应器水，其中含有催化剂和升华汞，这部分水经过滤吸附后重复利用，此外因水洗产生的废盐酸会含有升华汞。废盐酸经脱汞后，稀酸重复利用，其中汞在累积达到一定浓度加入硫化钠生产硫化汞，分离后为固体废物。

（2）乙烯原料路线生产氯乙烯过程的产污特征

乙烯原料路线生产氯乙烯的工艺流程如下图所示：

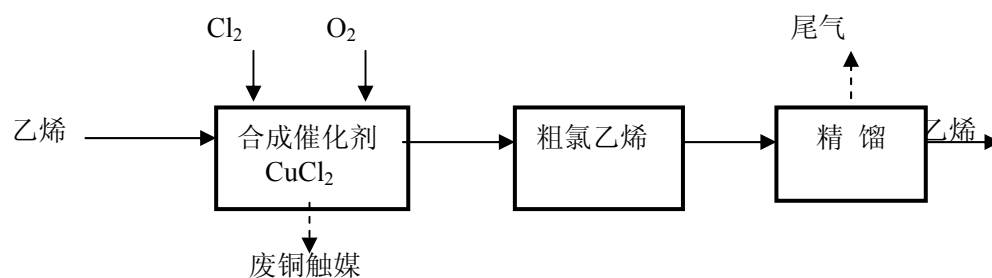
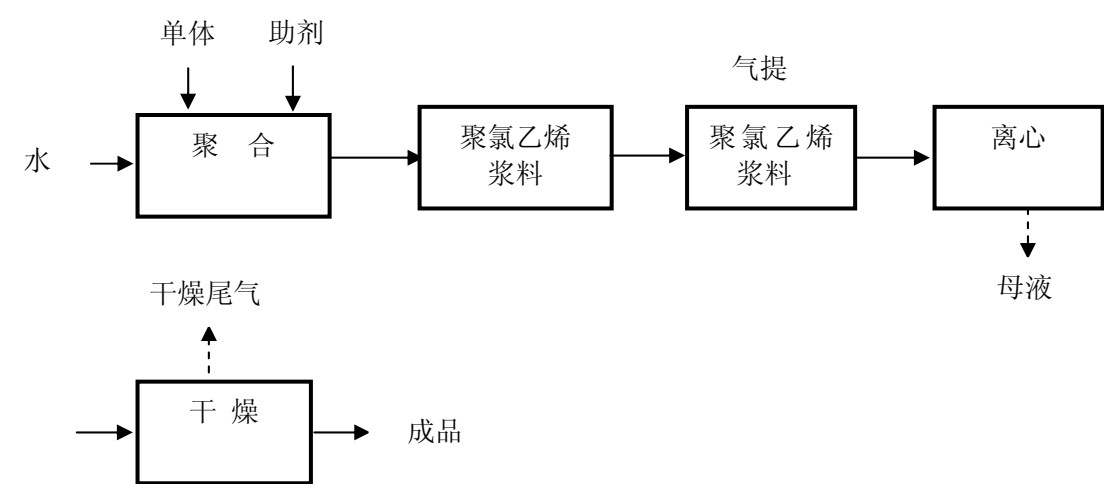


图 2 乙烯原料路线生产氯乙烯的工艺流程图

从上图可以看出，乙烯原料路线生产氯乙烯过程中乙烯与氯气、氧气在催化剂 CuCl_2 作用下生产粗氯乙烯。因此会产生废 CuCl_2 催化剂。在粗氯乙烯精馏中会产生尾气，精馏尾气为工业废气。

(3) 氯乙烯聚合及成品的产污特征

无论是电石法原料路线还是乙烯原料路线生产的单体，其聚合过程是相同的，氯乙烯聚合及成品工艺简图如下：



氯乙烯聚合是在水相中加入氯乙烯及各种助剂，经聚合后生成聚氯乙烯浆料，经气提将未反应完全的氯乙烯脱除后进行离心分离产生含水份在 30%左右的聚氯乙烯和离心母液，离心母液中含有溶解在其中的各种助剂，主要是聚乙醇类有机物。含水的聚氯乙烯经干燥产生聚氯乙烯的同时产出含聚氯乙烯细粉的干燥废气。

1.4 环保治理现状

1.4.1 聚氯乙烯生产过程中水的处理现状

在聚氯乙烯生产中产出多种废水，在乙炔工序中产生的乙炔发生上清液和乙炔清净废次氯酸钠，基本上可以做到回用。在合成过程中产生的换催化剂的废水为单独储封闭循环使用并同时采用过滤及吸附工艺脱除其中的汞和废催化剂。在聚合过程中产生的离心母液主要是降级为循环水的补充水，当然也有排放到无水厂治理，只有几家企业目前回收生化处理，作为工厂的工业补充水。

1.4.2 聚氯乙烯生产过程中废催化剂的处理现状

废催化剂回收并运回催化剂制造厂，目前按照国家现行危险废物管理规定执行。

1.4.3 聚氯乙烯生产过程中副产盐酸的处理现状

聚氯乙烯生产过程中，副产盐酸的大小与工艺控制水平有关，与氯化氢过量程度有关。目前企业采用盐酸脱吸工艺，可回氯化氢烯盐酸中的汞经处理后生成的硫化汞采用填埋。

1.4.4 聚氯乙烯生产过程中氯乙烯精馏尾气的处理现状

氯乙烯精馏产生的尾气主要采用变化吸附，将尾气中的氯乙烯回收，直排尾气氯乙烯含

量在 5~10%，吸附后可达到 35ppm 以下。

1.4.5 聚氯乙烯生产过程中，干燥工业废气的处理现状

聚氯乙烯干燥尾气一般采用旋风分离将尾气中的树脂粉回收达标排放。

1.4.5 聚氯乙烯生产过程中，电石渣的处理现状

电石渣是电石乙炔法聚氯乙烯生产过程中产生的废渣。目前，电石渣有生产水泥、制砖、铺路、电厂脱硫、添加剂等多种用途，各企业根据各地区的市场情况而确定。近年来电石渣生产水泥已有成熟技术，在处理电石渣中占的比例最大。

2 编制过程

根据国家环境保护部（原环境保护总局）环办[1999]127 号“关于下达 2000 年度国家环境保护标准制（修）订项目计划的通知”及其项目计划表的相关要求，受中国环境科学研究院清洁生产与循环经济研究中心的委托，中国石油和化学工业协会于 2006 年承担了该标准的编制工作。与中国氯碱工业协会成立了编制起草小组，2006 年下半年，在进行了收资调研工作的基础，首先起草形成了本标准草案的《初稿》。

3 标准适用范围

本标准作为清洁生产标准，主要体现的是污染防治思想及资源节约与环境保护的基本要求，基本覆盖聚氯乙烯行业从原材料的选取到生产过程和产品的处理处置各个环节。此标准为推荐性标准，短期内并不强制要求有关企业必须达到，适用于采用电石法和乙烯氧氯化法生产聚氯乙烯的企业的清洁生产审核、清洁生产潜力与机会的判断、清洁生产绩效评定和清洁生产绩效公告制度。

4 指导原则

制订清洁生产标准的基本原则是：

“清洁生产标准”要符合产品生命周期分析理论的要求，能够体现全过程污染防治思想，并覆盖从原材料的选取到生产过程和产品的处理处置的各个环节。

具体原则如下：

- 符合清洁生产思路，即体现全过程的污染防治；
- 针对典型工艺设定清洁生产标准，该典型工艺应能基本反映企业的总体生产状况，从而避免针对某一单项技术建立标准；
- 依据适用范围确定各个指标的基准值分级；
- 基准值设定时应考虑国内外的现有技术水准和管理水平，考虑其相对性，并要有一定的激励作用；
- 对难以量化的指标，不宜设定基准值，但应给出明确的限定或说明。
- 力求实用和可操作，尽量选氯碱行业 and 环境保护部门常用的指标，以易于企业和审核人员的理解和掌握。

根据前述适用范围的要求，拟将各项指标分为三级：

- 一级指标：

达到国际上同行业清洁生产先进水平。此项指标主要作为清洁生产审核时的参考，以通过比较发现差距，从而寻找清洁生产机会。国际先进指标采用公开报道的国际先进水平。

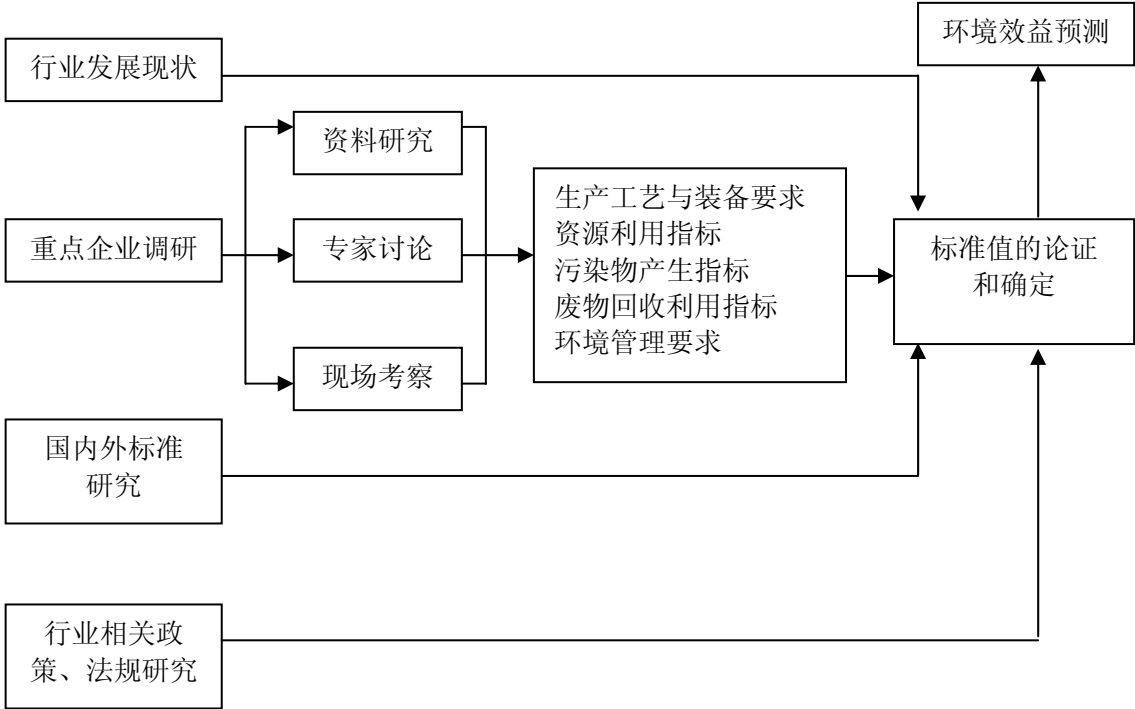
- 二级要求：

达到国内同行业先进水平。国内先进指标采用公开报道的国内先进水平，并参考有关的统计数据。

- 三级要求：

达到国内一般清洁生产水平，即基本要求。清洁生产指标根据我国氯碱行业实际情况及其有关的统计数据、按清洁生产对生产全过程采取污染预防措施要求所应达到的水平指标、结合前期清洁生产审核活动的成果综合形成。

5 标准制定的技术路线



6 制定本标准的依据和主要参考资料

6.1 标准的依据

国家环境保护部（原环境保护总局）环办[1999]127 号“关于下达 2000 年度国家环境保护标准制（修）订项目计划的通知”及其项目计划表。

6.2 参考文献

(1) 部分聚氯乙烯生产企业的可行性研究报告、环境影响评价报告和清洁生产审核报告

(2) 第一次全国污染源普查产排污系数核算工作——聚氯乙烯产排污系数使用手册

(3) 崔英德. 实用化工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社.

(4) 钱伯章,聚氯乙烯的市场分析和 技术进展(上)[J].上海化工,2005,30(7):41-43.

(5) 钱伯章,聚氯乙烯的市场分析和 技术进展(下)[J].上海化工,2005,30(8):40-43.

(6) 王军,聚氯乙烯生产中的环保化[J].科技信息,2007(19):40.

(7) 张明,聚氯乙烯生产中的节能减排技术[J].中国氯碱,2007(7):26-27.

7 编制标准的基本方法

7.1 方法概述

聚氯乙烯行业清洁生产标准的制订在国内乃至国际尚属首次，因此没有现成的标准或要求可借鉴。此次标准的制订严格按照清洁生产的定义，立足企业，用生命周期分析的方法

进行分析，最终确定从五个方面提出本标准的指标，即：资源能源利用指标、产品指标、污染物产生指标（末端处理前）、资源综合利用指标和环境管理要求。

7.2 本标准的使用目的

本标准主要是为指导和推进我国聚氯乙烯行业实施清洁生产，本标准的制订可作为聚氯乙烯行业在生产过程中，或进行清洁生产审核时分析污染状况以及对所使用的工艺和技术评估的主要依据。指导企业分析污染物产生的原因，找出物料流失的环节，从而制定切实可行的清洁生产措施，选择清洁生产技术与装备，使聚氯乙烯行业的发展与环境保护相协调，从而使其达到可持续发展的要求。

7.3 资源能源利用指标的确定

原辅材料指标主要考虑用于 PVC 生产的原辅材料在生产过程中是否对生态环境产生不利的影响，以及原料在企业生产过程中是否得到充分利用，因此选择了企业常用指标电石消耗、乙烯消耗、新鲜水消耗等单耗。上述指标考核常规化，每一家企业都容易接受并可以自行测定。能源消耗指标选择了最常用的经济技术指标综合能耗。综合电耗是指生产全过程中，所有能源消耗量（如动力消耗、加热消耗、直流电耗等）的总和。

7.4 产品指标的确定

产品指标直接反映出了行业技术的先进性、操作的规范性以及管理的严格性，本标准充分参考了当前国际流行指标，结合中国 PVC 行业在世界上的地位，以 GB15592-1995 糊用聚氯乙烯树脂为参考制定。为提高产品国际竞争力，鼓励企业推行清洁生产，根据企业生产技术水平发展潜力，对个别指标进行了微调。

7.5 生产工艺及装备要求

在电石法聚氯乙烯生产中，汞的排放是必须要控制的，而氯乙烯及电石破碎系统排放是生产中的基本排放物，在本标准中三级的装备要求为汞回收处理、氯乙烯精馏尾气达标排放、电石破碎除尘系统。这三项工艺技术是对电石法聚氯乙烯生产企业实现清洁生产的基本要求。氯乙烯汞回收处理目前行业内的企业基本上能够实现；电石破碎除尘系统主要是干式布袋除尘，行业里也基本实现了达标排放；精馏尾气的治理技术目前行业内有变压吸附和活性炭吸附，而变压吸附的治理效果最佳，目前行业内的采用率在 45% 左右。因此，以上三项技术作为本标准中三级的装备要求是合理的。

母液是聚氯乙烯生产中必然产出的，无论乙烯法还是电石法，一般产生量在 3~4 吨/吨 PVC，主要含有聚乙烯醇等各种有机物，COD 在 180~300g/吨左右，回收技术有膜法和生化法。采用膜法可回收 70% 的水，而浓水再去生化处理。而直接生化法可以使水中 COD 降到 30g/吨以下，完全达到工业用水指标，企业可以根据需要进行水平衡。进一步采用溴氧化处理可使 COD 降到 10g/吨以下，从而实现回用的要求，目前该技术已经有 4 家企业成功采

用，也有多家企业在试验和前期考察中，但在行业的应用前景很广阔。本标准中将聚合母液回收、利用作为二级的装备要求是合适的，有利用加速应用的步伐。

乙炔是电石和水反应生成的产物。湿法乙炔发生是用多于理论量 17 倍的水分解电石，产生的电石渣浆含水量为 90%。干法乙炔发生是用略多于理论量的水以雾态喷在电石粉上使之水解。

表 4 干法乙炔发生和湿法乙炔发生的比较

序号	项目	湿法	干法
1	乙炔收率	96%	98.5%
2	反应过程	激烈	温和
3	安全性	低	高
4	废水产生	22 吨/吨 PVC	0
5	电石渣	1.6 吨（干基）/吨 PVC	1.6 吨石灰粉/吨 PVC
6	耗水量	4.3 吨/吨 PVC	1 吨/吨 PVC
7	操作	复杂	简单

目前我国干法乙炔单台 5 万吨/年 PVC 技术已经成熟，已有四家企业采用，最大生产企业装置能力是 40 万吨/年。干法乙炔发生技术是电石法聚氯乙烯生产中的乙炔发生系统的一次革命性突破。

低汞触媒它的汞的含量在 5.5%左右，是高汞触媒（汞含量 10.5%~12%）的一半左右。是采用特殊的生产工艺将氯化汞固定在活性碳有效孔隙中的一种新型催化剂，大大提高了催化剂的活性而且大大降低了汞升华的速度，经多家企业应用表明低汞触媒的活性转化率不减，使用寿命不低，其汞升华的量大大降低。电石法氯乙烯的生产过程中汞采用活性碳吸附等技术治理，含汞活性碳和使用后的废汞触媒，由有资质的厂家回收利用。因此低汞触媒大大降低了汞的消耗和后治理的难度。

在氯乙烯合成过程中为了能使乙炔反应完全，通常氯化氢过量，过量的氯化氢采用水洗的方法去除，而产生废盐酸，一般生产一吨聚氯乙烯产生 60 公斤左右。目前采用盐酸脱吸技术可回收氯化氢而废水循环利用。氯化氢的回用率可高达 98%。该技术已有四家企业采用，解决了汞扩散问题。该技术不但解决了电石法聚氯乙烯生产过程中产生的废盐酸问题，而且为其它工艺产生的废盐酸利用提供了新的技术。

以上三项技术是对电石法聚氯乙烯生产中解决环保问题、改善生产环境、实现清洁生产产生重大影响的三项技术，而这三项技术均有成功应用的先例，在应用的同时还会带来经济效益和社会效益。因此将干法乙炔装备，盐酸脱析装备，低汞触媒装备，母液处理技术作为电石法聚氯乙烯的一级标准是合理的。

7.6 污染物产生指标

污染物产生指标是本技术要求中最重要的要求，它直接与环境有关。乙炔法制 PVC 生产过程产生的污染物主要来自几大生产环节，包括次氯酸钠洗涤废水、离心母液回用剩余部分母液等，VCM 回收尾气、PVC 干燥尾气等，乙炔装置产生的电石渣、VCM 装置产生的合成废催化剂等。乙烯氧氯化法 PVC 生产过程中产生的污染物主要为废气，主要包括乙烯氧氯化工艺中裂解炉燃料燃烧烟气、精制工序洗涤塔尾气等。结合调查监测实际情况提出污染物产生指标，产生量按照各企业实际分析测定浓度推算得出。

根据第一次全国污染源普查产排污系数核算工作对电石法 PVC 的产排污统计，电石法 PVC 生产企业，大、中、小型企业废水量产污系数分别为 9.0t/t、10.0 t/t、12.0 t/t，废水中 COD 产污系数分别为 1.32kg/t、1.47kg/t、1.77 kg/t，废水中总汞产污系数分别为 1580mg/t、1800mg/t、1998mg/t，电石渣产污系数为 1.78 t/t。因此，根据清洁生产标准对企业的更高要求，确定废水量三级指标值分别为≤5.5 t/t、≤7.0t/t、≤8.0t/t，废水中 COD 三级指标值分别为≤1.5 t/t、≤1.8 t/t、≤2.0t/t，废水中总汞三级指标值分别为 200mg/t、100mg/t、200mg/t，电石渣三级指标值分别为≤1.60 t/t、≤1.65 t/t、≤1.70 t/t。

根据第一次全国污染源普查产排污系数核算工作对乙烯法 PVC 的产排污统计，乙烯法 PVC 生产企业，大、中、小型企业废水量产污系数分别为 5.65t/t、5.80 t/t、5.25t/t，废水中 COD 产污系数分别为 1.04kg/t、1.05kg/t、1.12 kg/t。由于废水量区别不大，因此，确定废水量三级指标值均为≤6.0 t/t，废水中 COD 三级指标值分别为≤0.72 t/t、≤1.0 t/t、≤1.5t/t。

7.7 废物回收利用指标

电石法 PVC 生产过程中采用湿法乙炔发生技术，产生大量电石渣浆，经压滤脱水后可得到含水 40~60%的电石渣，一般每万吨电石法 PVC 产生电石渣 1.7 万吨左右（干基），按 2005 年 410 万吨电石法 PVC 产量计算，每年生成电石渣 697 万吨（干基）。过去，电石渣一直采用渣场堆放处理，占用大量土地，电石渣主要成分为氢氧化钙，呈粉状，遇风天气易造成粉尘污染。电石渣处理一直是制约我国电石法 PVC 发展的最大瓶颈问题。经过近几年的生产实践，我国电石法 PVC 生产企业已开发了多种综合利用电石渣途径，包括与粉煤灰等废渣一起制水泥、砖块和混凝土砌块等，做道路衬底和其它铺路材料，替代石灰石生产氨碱法纯碱和在火电机组用作烟气脱硫剂等。其中，电石渣制水泥以耗渣量大、适用地区广、可多年连续生产等优点，成为电石渣综合利用的首选。

7.8 环境管理要求

针对聚氯乙烯生产企业实际情况，主要从企业是否符合国家和地方有关环境法律法规、进行了清洁生产审核、环境管理制度是否健全以及生产过程环境管理和相关方环境管理四个方面考虑。

7.9 检测与核算

本标准对定量指标的检测和核算做出了具体要求，包括采样规范、统计口径、测定方法、核算方法等。

在实际检测和核算时，要充分利用现有的环境监测数据与统计资料，充分利用法定生产报表，加强管理，防止误报、瞒报、谎报。

8 标准实施的技术可行性

8.1 标准实施的技术可行性

本标准的提出是考虑到我国聚氯乙烯生产企业的现实状况，从环境保护角度出发，立足企业，以聚氯乙烯生产为主线，各项指标数值的确定参考了全国聚氯乙烯生产企业的技术经济指标，实现这些指标在技术上难度上不大，只要企业的经营和管理达到全国平均水平，均可达到三级标准，故本标准的实施在技术上是可行的。

初步调研表明，二级要求对于国内生产水平较高的企业经过努力是可以达到的。一级要求的指标要求较高，国内顶尖企业可以达到。

为使本标准的实施具有较强的可操作性，既不让企业觉得高不可攀、望而生畏，又不让所有的企业轻松达标，我们选择了有一定代表性的 10 家电石法聚氯乙烯生产企业进行达标测定，测定结果为：全部达到一级指标的 1 家；全部达到二级指标的企业有 2 家；全部达到三级的有 2 家。

表 1 企业达标情况统计

等级	达标企业数	累计百分比 (%)
一级	1	10
二级	3	30
三级	5	50
大于三级	5	50

注：达到二级标准的企业包括达到一级标准的企业，达到三级标准的企业包括达到二级标准的企业。

8.2 标准实施的经济可行性

本标准包括定性指标和定量指标，定性指标表现为文字限制，主要对聚氯乙烯生产过程、设备及管理提出的要求，这些指标与企业的生产活动是紧密相关的，例如聚合、汽提及精馏尾气的变压吸附，有利于企业进行各种物料的回收和循环，减少消耗，减少排污，但尾气的回收需要企业较高的投资。此外，许多企业都在实施相应的管理体系，其中包含一些环境管理的内容，这些内容与清洁生产标准是兼容的，企业愿意接受这些要求。另一类指标为定量指标，其指标用数值表述，例如：聚氯乙烯的一等品率、电石消耗、乙烯消耗、氯消耗、新鲜水消耗、综合能耗等，这些指标是纯碱行业内部考核的经济指标，直接关系到企业产品的成本，正是企业所追求的，因此，这些指标的实现不会给企业增加任何经济负担。至于污染物指标——废水量及其污染物的量、废气量及其污染物的量等，这是环境保护部门要求的最常用指标，每个企业都要涉及，对环保工作较重视的企业，一般都具有测试分析的条件和能力，不需要另行投资。因此，本标准可通过企业加强管理来实现，而且与企业经济利益不产生矛盾，是可行的。

9 标准的实施

本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责组织实施。