

附件 3

《氯碱工业污染物排放标准》 (征求意见稿) 编制说明

《氯碱工业污染物排放标准》编制组

二〇一四年四月

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 行业概况.....	1
2.1 我国氯碱行业生产现状和发展分析	1
2.2 世界氯碱行业生产现状和发展分析	6
3 标准制（修）订的必要性分析.....	7
3.1 国家及环保主管部门的相关要求	7
3.2 国家相关产业政策及行业发展规划	8
3.3 行业发展带来的主要环境问题	10
3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展	11
3.5 现行环保标准存在的主要问题	13
4 行业产排污情况及污染控制技术分析.....	13
4.1 行业主要生产工艺及产污分析	14
4.2 行业排污现状	22
4.3 污染防治技术分析	23
5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析.....	28
5.1 大气污染物的影响	28
5.2 水污染物的影响	30
6 标准主要技术内容.....	32
6.1 标准适用范围	32
6.2 标准结构框架	32
6.3 术语和定义	33
6.4 污染物控制项目选择	34
6.5 水污染物排放限值的确定及制订依据	35
6.6 大气污染物排放限值的确定及制定依据	37
6.7 监测要求	39
7 实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	39
7.1 实施本标准的环境（减排）效益	39
7.2 实施本标准的经济技术分析	41
8 对实施本标准的建议.....	42

《氯碱工业污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为进一步加强氯碱工业污染物排放管理，促进氯碱工业生产工艺和污染控制技术进步，原国家环境保护总局于 2007 年 7 月下发《关于下达 2007 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544 号），将《氯碱工业污染物排放标准》（修订 GB 15581-95）列入环境标准制（修）订项目计划，项目统一编号为 390，由中国环境科学研究院为主承担单位。青岛科技大学、中国氯碱工业协会参与标准修订工作。

1.2 工作过程

项目主承担单位接受任务后，立即成立了《氯碱工业污染物排放标准》编制组。

2007 年 8 月-12 月编制组首先收集了氯碱工业行业及产排污现状、国家对氯碱工业的环境保护和产业发展有关的法律法规政策等，以及美国、日本和欧盟等国家、地区和组织的相关环境保护标准。

2008 年，编制组深入青岛、上海等城市实地调查了典型氯碱工业企业生产工艺、污染物产生与排放、污染治理技术情况，并收集了相关数据，为标准修订提供了基础数据资料。

2009 年，编制组在上述工作基础上，综合考虑国家环境保护政策、法规及氯碱产业政策、生产工艺、污染防治、排放因子及污染控制技术等因素，结合国外相关排放标准，完成项目开题报告以及《氯碱工业污染物排放标准》草案初稿。

2010 年 1 月 22 日，环境保护部科技标准司在北京组织召开开题论证会。环境保护部污染防治司和环评司、中国氯碱工业协会、中国石油和化学规划院、北京市环境科学研究院、环保部环境工程评估中心、中国环境保护产业协会、北京东方石油化工有限公司助剂二厂的代表组成论证委员会，对标准修订的技术路线、拟开展的主要工作等进行了深入讨论。会议认为，标准修订应按照生产单元深入分析排污节点，确定污染物项目，完善汞、石棉等的污染物排放指标。

2011 年 3 月~6 月，编制组发放 50 份调查函，调查全国有代表性的 50 家氯碱企业的基本情况、原辅材料消耗、能源使用、生产工艺流程、污染治理和污染物排放情况。

2012 年 5 月，标准编制组根据问卷调查情况，有针对性的选取了几个典型企业实地调研，了解氯碱生产工艺、资源能源使用情况、污染治理及环境管理现状和发展趋势。

2012 年 5 月 26 日~29 日，编制组参加了中国氯碱工业协会在郑州主办的 2012 年全国烧碱行业技术年会；2012 年 9 月 19 日~21 日，参加了在西安市召开的全国氯碱行业环保工作年会。编制组在会议期间向参会企业征求了对该标准中污染指标选取及指标定值的意见。

在上述工作基础上，编制组起草完成《氯碱工业污染物排放标准》（征求意见稿）及其编制说明。

2 行业概况

2.1 我国氯碱行业生产现状和发展分析

2.1.1 我国氯碱行业总体发展概况

氯碱工业是基本化工原料工业，其主要产品烧碱、聚氯乙烯（PVC）、氯气和氢气，广泛应用于化工、轻工、纺织、建材、冶金、国防等各个领域，其中轻工、化工和纺织行业占我国烧碱总消费量的80%左右。氯碱工业行业也是重金属汞的使用和排放行业。

我国氯碱产业创建于20世纪20年代，1949年建国时烧碱产量只有1.5万t；到1995年，我国烧碱总产量突破500万t，氯碱产业开始逐步实现从以烧碱需求为主到以氯定碱方式的转变。2002年以来，基础化工原料需求的强劲增长推动了我国氯碱产业快速发展，两大主要产品烧碱和聚氯乙烯的产能和产量增长迅速，并双双在2005年跻身世界首位。全国除西藏、海南和北京外，氯碱企业遍布其他各个省份，且还在不断扩展蔓延。另外，国家推进西部大开发战略，促进西部地区凭借丰富的资源优势，大力发展氯碱产业。以上因素成为推动我国氯碱产业进入新一轮高速增长期的巨大动力。

据有关部门预测1万吨氯碱产品所带动的一次性经济产值在10亿元人民币以上。另外，氯产品也是生活饮用水处理、日用化学品的主要原料，与人民生活息息相关。目前，发达国家氯碱产品人均消费量约25~30kg/a，而我国仅为4.0~5.0kg/a，因此氯碱产业在我国仍将有很大的发展潜力。

2.1.2 烧碱工业发展状况

烧碱是氯碱工业最重要产品之一，烧碱的生产直接关系到包括食品加工、轻工、纺织、电力、冶金、国防军工等多个下游行业的生产，与国计民生息息相关。

（1）烧碱工业现状

2006年，我国烧碱进入投产高峰期，产能达到1810万t。自2010年起，烧碱产能突破了3000万t大关。2013年，中国烧碱总产能达到3850万t，同比增长3%，位列世界第一位。中国烧碱产能以离子膜碱为主，其中，离子膜法产能3658万t/a，占总产能的95%；隔膜法装置产能192万t/a，占总产能的5%。

中国烧碱产量增长迅速。2013年，中国烧碱产量已经从本世纪初的不足1000万吨增长至近3000万吨。据国家统计局数据，2013年中国烧碱产量为2854.1万吨，较去年同期的2699万吨同比增加5.7%。随着我国氯碱行业的快速发展，烧碱出口开始增多，进口逐步减少。

（2）烧碱企业分布状况

山东、江苏、浙江、天津、陕西、河南、内蒙古、新疆、四川等省区是我国烧碱的主要产区，它们的产能之和超过全国总产能的60%。山东是烧碱大省，2013年产能超过958万t/a，占全国总产能的24.9%；其次是江苏省，437万t/a，占全国总产能的11.3%。从地区看，我国烧碱生产主要分布在华北和华东地区。2013年，华北和华东地区烧碱产能达到2132万t，占全国总产能的55.4%；东北地区烧碱产能最少，仅占全国总产能的3.0%。2013年中国烧碱产能省区分布见图1。

（3）烧碱行业技术装备水平

烧碱生产工艺有苛化法、水银法、隔膜法（包括金属阳极隔膜法和石墨阳极隔膜法）和离子膜法。苛化法是以石灰和纯碱为原料制取烧碱，目前仅在少数国家和地区使用，我国产量非常少，只有10万吨左右。水银法烧碱由于汞污染、石墨阳极隔膜法烧碱由于铅和沥青烟雾污染我国已将其列为淘汰类工艺，将普通金属阳极隔膜法列为限制类工艺，“十五”初期

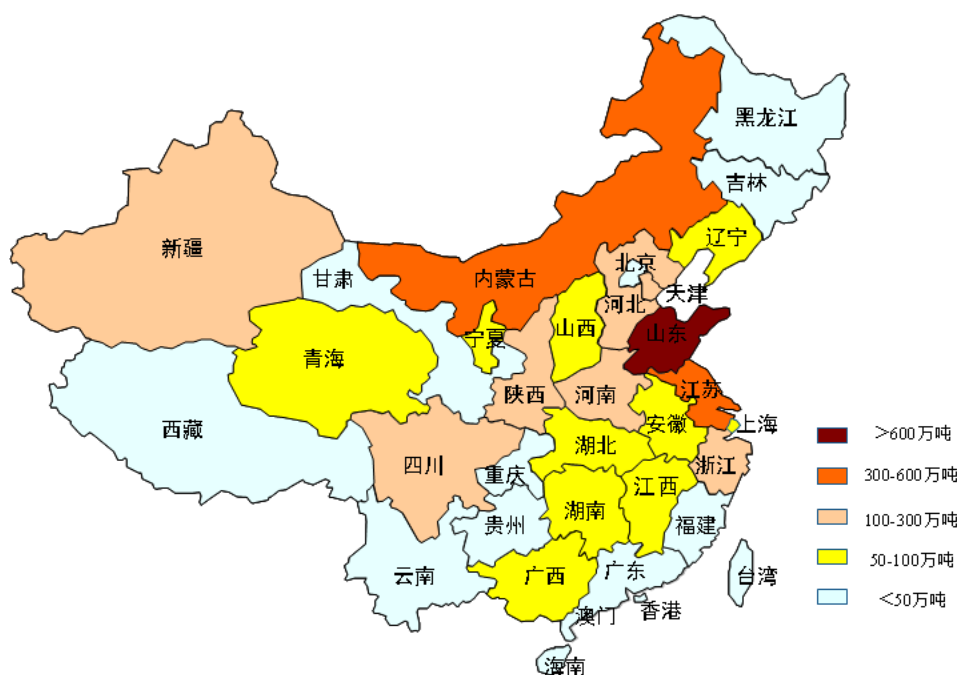


图 1 2013 年中国烧碱产能省区分布图

已彻底淘汰水银法，“十五”期间已全面淘汰石墨阳极隔膜法。在产业结构调整指导目录（2011年本）中，隔膜法烧碱生产装置在2015年前被列为淘汰类项目。离子膜法制碱技术具有生产工艺简单、产品质量高、污染少、节约能源等优点，已被世界公认为技术最先进和经济最合理的生产方法。随着国家政策的引导以及行业的不断发展，离子膜法制碱技术在我国已广泛应用并逐渐占据主导地位，截止到2013年底，中国离子膜烧碱产能比例已经接近95%。2011年国内新增烧碱产能488.2万吨/年，全部采用离子膜法生产装置；退出市场的烧碱装置为97.2万吨/年，其中退出产能中，九成以上为技改或退出市场的隔膜碱装置。近几年我国烧碱产能供给结构变化见图2。

2.1.3 聚氯乙烯工业发展状况

聚氯乙烯（PVC）是我国五大通用塑料之一。由于其具有难燃、抗化学腐蚀、耐磨、电绝缘性优良和机械强度较高等优点，在工业、农业、建筑、日用品、包装以及电力等方面具有广泛的应用。

（1）聚氯乙烯工业现状

自2003年以来，我国PVC总产能一直保持持续增长，2005年产能增长幅度最大，年增长率高达46.38%。进入2011年后，在强大的供需压力下增长幅度有了一定的减缓。由于我国PVC产能增速过快，消费拉动不足，导致供大于求，所以行业开工率逐渐降低。自2008年以来，我国PVC行业开工率约为50%~60%。截至2013年底，我国PVC产能为2476万t，产量为1530万t。

（2）聚氯乙烯企业分布状况

PVC产业作为能源密集型产业，其发展受控于能源及原料价格、氯碱工业与石化工业结合发展、环保安全等因素的影响。近年我国PVC企业发展和分布情况是向原料集中地发展，产能逐步向中西部地区转移。内蒙古、新疆、陕西、山西、宁夏以及河南等地区PVC产能增长势头迅猛。2011年中国PVC产能省区分布见图3

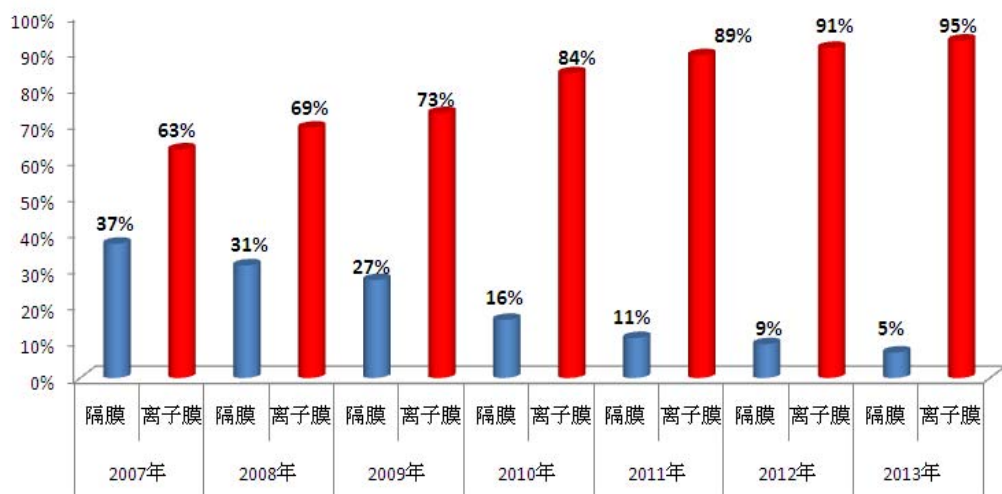


图 2 中国烧碱产能结构变化

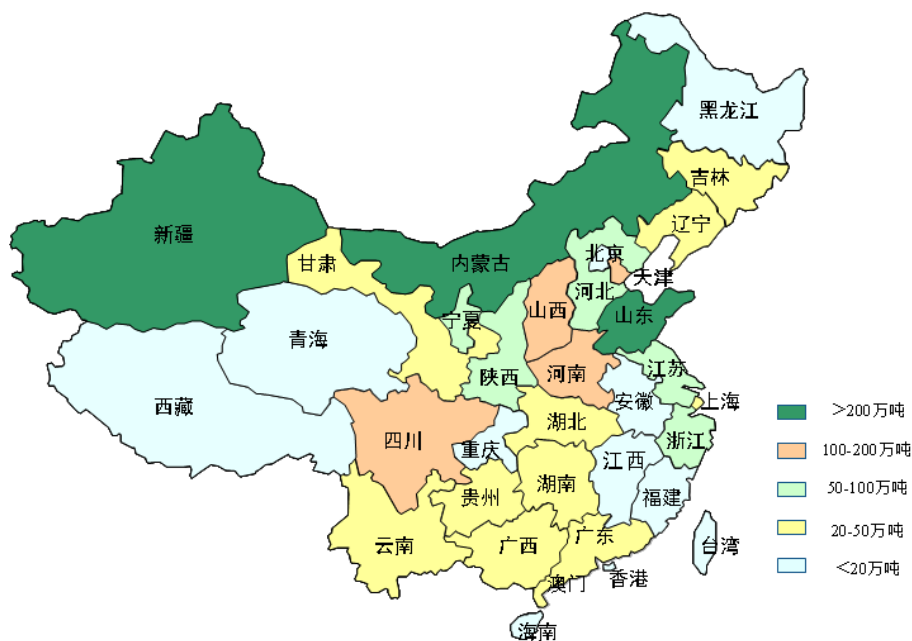


图 3 2011 年中国 PVC 产能省区分布图

(3) 聚氯乙烯行业技术装备水平

PVC 的生产根据生产原料主要分为乙烯法、电石法和乙炔法三种工艺。对于乙炔法制氯乙烯工艺，国内外正在进行研究开发，并未完全工业化。因此，我国聚氯乙烯生产工艺主要有乙烯法和电石法两种原料路线。我国也有直接进口单体氯乙烯的 VCM 法，以及采用进口二氯乙烷 EDC，但其均来自乙烯，都属于乙烯原料路线。2012 年国内聚氯乙烯生产工艺出现了天然气法。我国 PVC 生产各种原料路线产能比例见图 4。

电石法生产聚氯乙烯由于能耗高、污染严重，按传统概念属于淘汰工艺，其他国家普遍采用乙烯法生产聚氯乙烯。但是对于我国少油富煤的能源现状，发展电石法聚氯乙烯可以节约大量宝贵的石油资源。并且，电石法由于工艺成熟、技术要求低、投资省，在我国西部煤

炭富集地区有较大的发展空间。近几年新增的PVC生产装置几乎全部采用电石法。截至2012年6月，我国PVC产能约2341万t，在产企业94家；其中，电石法产能为1894万t，乙烯法产能为438万t，分别占PVC总产能的80.9%和18.7%。

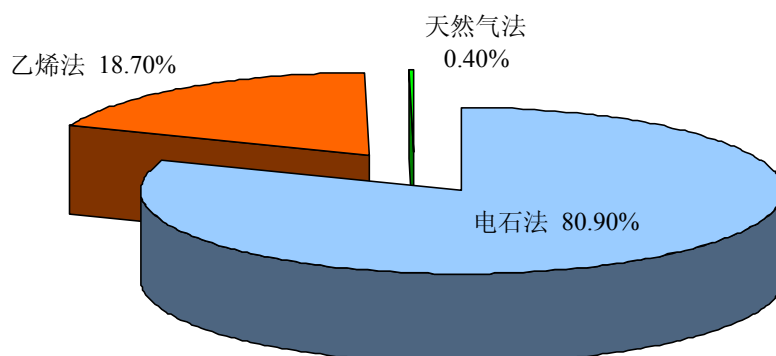


图 4 2012 年我国 PVC 生产各种原料路线产能比例

随着聚氯乙烯行业技术的不断进步，我国聚氯乙烯行业的装备水平得到了很大提高，聚氯乙烯生产已经走向大型化和规模化。PVC 产业是最能体现规模效益的产业之一，企业只有达到一定生产规模后，综合成本才能降低，产品才有市场竞争力。目前，国内外 PVC 行业都是朝着高度集中和装置大型化方向发展。2012 年，国内在产的 94 家聚氯乙烯企业中，产能规模达到 40 万 t/年以上的企业共 19 家，平均规模为 60 万 t/年，且多集中在西部地区。

近年来，通过消化吸收国外先进技术，自主创新，我国开发了拥有自主知识产权的成套全自动 20 万吨/年 PVC 生产线的工艺技术，实现了大型 PVC 生产从工艺到设备的全套国产化。在成套工艺装备中，如生产工艺密闭化、热水入料工艺、反应过程中连续注水工艺、粗料预测、紧急事故终止技术、20 万吨/年汽提塔装备和 20 万吨/年内热式沸腾干燥床等技术装备极大地提高了聚氯乙烯生产的自动化水平、安全和环保水平以及节能降耗水平。PVC 聚合釜是生产 PVC 树脂的主要设备，但其制造工艺复杂，设备投资高。我国 PVC 聚合釜容积不断增大，经历了从 30m³、70m³到目前 135m³大型聚合釜的转变，单釜生产能力由 5000 吨/年提高到 67000 吨/年，提高了 15 倍。大型聚合釜生产装置的国产化推动了我国聚氯乙烯行业大型化发展，生产技术和产品质量也达到了世界先进水平。

2.1.4 氯碱行业发展趋势

按产业结构调整指导目录（2011年版）的要求：新建烧碱生产装置、新建乙炔法聚氯乙烯生产装置、起始规模小于30万t/a的乙烯氧氯化法聚氯乙烯生产装置被列为限制类发展项目；隔膜法烧碱生产装置、高汞催化剂（氯化汞含量6.5%以上）、使用高汞催化剂的乙炔法聚氯乙烯生产装置在2015年前被列为淘汰类项目。2011年开始，我国隔膜法烧碱生产装置和使用高汞催化剂的乙炔法PVC生产装置退出步伐加快。

在“十二五”时期，氯碱行业提出了四大发展目标：一是总量控制目标，即烧碱产量控制在2800万t/年，年均增速控制在7%；聚氯乙烯产量控制在1500万t/年，年均增速在8%，提高有机氯产品比例。二是产业集中度目标，即通过企业兼并重组，提升产业集中度，提高资源利用效率，增强行业整体的市场竞争力。三是节能减排目标，即逐步淘汰普通金属阳极隔膜

法工艺，积极推行氯碱行业清洁生产方案，聚氯乙烯生产推广使用低汞催化剂，全行业实现“三废”达标排放。四是技术进步目标，即鼓励采用国产化离子膜技术、扩张阳极与改性隔膜技术以及新型节能的整流、蒸发装置、高压氯气压缩机、氧氯化聚氯乙烯装置，完善PVC大型国产化聚合成套工艺技术。

2.2 世界氯碱行业生产现状和发展分析

2.2.1 世界烧碱产业状况

近年来，世界烧碱行业产能平稳增长。据中国氯碱网统计，截止到2012年底，全球有超过500家以上的氯碱生产商，世界烧碱总产能达到近8906万吨，产量接近6693万吨。亚洲地区是全球烧碱产能最集中的地区，亚洲地区的产能接近全球的60%，但亚洲地区烧碱企业数量较多，平均规模较小；美洲地区烧碱产能占全球的20%左右，企业规模较大，产能相对集中。

世界现有500多家氯碱生产商，共有600多家生产厂。其中陶氏化学、中国化工集团、西方化学、台塑化学、PPG、英力士、奥林、苏威、拜耳和东曹10家最大烧碱生产企业产能占世界烧碱总产能的30%以上，每家公司产能平均为250万吨以上。2012年全球烧碱表观消费量为6650万t，主要消费地区分布为：中国占37%，美国占16%，欧盟占17%，日本占5%。

预计到2015年世界各洲烧碱供应能力变化趋势为：欧洲地区（东欧和西欧）、亚洲的日本、大洋洲、中南美洲发展较慢，亚洲地区（除日本外）的东亚、东南亚、中东发展较快。预计2015年世界烧碱产能将达到9000万t/a，预计年均增长率为1.4%。

2.2.2 世界聚氯乙烯产业状况

2010年，全球PVC生产商约150家，生产厂约230家，PVC总产能达到5037万t/a，产量约3547万t/a。其中亚洲PVC产能占世界PVC产能的58.5%；北美其次，产能占世界PVC产能的16.7%（见图5）。目前，美国共有17家PVC生产企业，其中绝大部分位于路易斯安那和德克萨斯州。

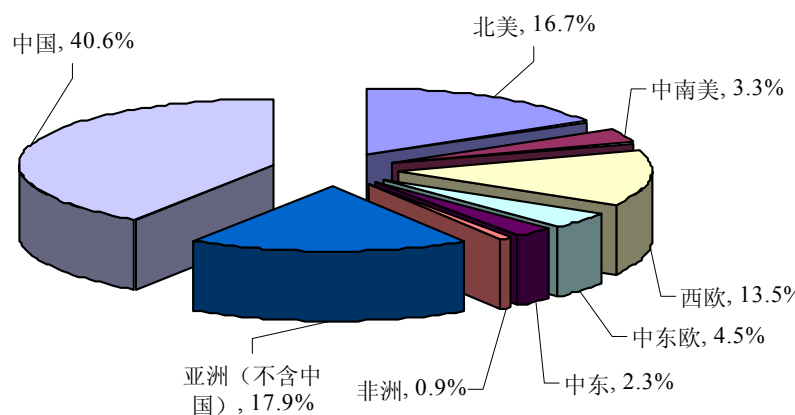


图 5 2010 年全球 PVC 产能分布

世界PVC行业的消费地区主要分布在亚洲、北美、欧洲和中东地区。2003~2005年世界PVC消费主要以北美和欧洲地区为主，进入2005年之后亚洲成为世界第一大生产和消费地区。2010年世界PVC消费量为3545万t，主要消费地区分布为：中国占34.9%，北美占14.1%，西欧占12.8%，中东/印度占11.7%，日本占2.5%。

全球聚氯乙烯市场已出现反弹。预计到2014年底，全球PVC消费量将达到4600万吨。

其中，北美消费量将达到 765 万吨，年均增长率为 2%；西欧和日本的消费量基本不变；中国、东南亚、印度、中东和东欧是增长最快的地区，中国年均增长率为 8%左右。

3 标准制（修）订的必要性分析

3.1 国家及环保主管部门的相关要求

3.1.1 《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》

2011 年，国务院发布了《中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》。纲要中要求强化污染物减排和治理，实施主要污染物排放总量控制，化学需氧量、二氧化硫排放分别减少 8%，氨氮、氮氧化物排放分别减少 10%，加强造纸、印染、化工、制革、规模化畜禽养殖等行业污染治理；防范环境风险，加强重金属污染综合治理，加大持久性有机物、危险废物、危险化学品污染防治力度。

3.1.2 《国家环境保护“十二五”规划》

《国家环境保护“十二五”规划》中要求加大钢铁、有色、建材、化工、电力、煤炭、造纸、印染、制革等行业落后产能淘汰力度，并要求加大重点地区、行业水污染物减排力度。在重金属污染综合防治重点区域实施重点重金属污染物排放总量控制。推进造纸、印染和化工等行业化学需氧量和氨氮排放总量控制，削减比例较 2010 年不低于 10%。禁止在重点流域江河源头新建有色、造纸、印染、化工、制革等项目。

3.1.3 《重金属污染综合防治“十二五”规划》

2011 年，《重金属污染综合防治“十二五”规划》得到国务院批复。规划中要求，到 2015 年，重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放比 2007 年削减 15%；非重点区域的重点重金属污染排放量不超过 2007 年的水平。

3.1.4 《重点流域水污染防治规划（2011-2015 年）》

2012 年国务院（国函〔2012〕32 号）批复实施《重点流域水污染防治规划（2011-2015 年）》。该规划要求，到 2015 年，重点流域化学需氧量排放量控制在 1292.5 万吨，比 2010 年削减 9.7%；氨氮排放量控制在 120.7 万吨，比 2010 年削减 11.3%。同时要要求，加大制浆造纸、印染、食品酿造、化工、皮革、医药等行业结构调整力度，加大落后产能淘汰力度，严格环境准入，不得新上或采用国家明令禁止的工艺和设备，新建项目必须符合国家产业政策；防范沿江、沿河氯碱等工业企业环境风险；完善污染物排放（控制）标准中常规污染物和有毒有害污染物排放要求，加强企业周围环境质量监控要求。

3.1.5 《重点区域大气污染防治“十二五”规划》

2012 年 9 月 27 日，国务院（国函〔2012〕146 号）批复并同意实施《重点区域大气污染防治“十二五”规划》。规划要求依据地理特征、社会经济发展水平、大气污染程度、城市空间分布以及大气污染物在区域内的输送规律，将规划区域划分为重点控制区和一般控制区，实施差异化的控制要求，制定有针对性的污染防治策略；对重点控制区，实施更严格的环境准入条件，执行重点行业污染物特别排放限值，采取更有力的污染治理措施；重点控制区共 47 个城市，除重庆为主城区外，其他城市为整个辖区；重点控制区内新建火电、有色、化工

等 6 大行业重污染项目与工业锅炉必须满足大气污染物排放标准中特别排放限值要求，火电项目实施时间与规划发布时间同步，其他行业实施时间与排放标准发布时间同步。

3.1.6 《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》

环境保护部于 2013 年 2 月 27 日发布《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》（环保部公告 2013 年第 14 号）。公告明确规定，“为进一步加强大气污染防治工作，根据国务院批复实施的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》的相关规定，在重点控制区的火电、钢铁、石化、水泥、有色、化工等六大行业以及燃煤锅炉项目执行大气污染物特别排放限值。”公告要求，“执行大气污染物特别排放限值的地区为纳入规划的重点控制区，共涉及京津冀、长三角、珠三角等‘三区十群’19 个省（区、市）47 个地级及以上城市”。公告中对新建项目明确规定“对于石化、化工、有色、水泥行业以及燃煤锅炉项目等目前没有特别排放限值的，待相应的排放标准修订完善并明确了特别排放限值后执行，执行时间与排放标准发布时间同步。

3.1.7 《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》

2011 年 1 月，环境保护部发布《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》，要求到 2015 年底前，电石法聚氯乙烯生产企业要全部使用低汞触媒；新建、改建、扩建的电石法聚氯乙烯生产项目必须使用低汞触媒，现有电石法聚氯乙烯生产装置在未完成低汞触媒替代高汞触媒前不得改建、扩建；电石法聚氯乙烯生产企业应积极采用盐酸深度脱析、气相汞高效回收、硫化钠处理含汞废水等先进的清洁生产技术和汞污染防治技术，加大技术改造力度，减少汞排放；逐步削减高汞触媒生产，2015 年底前全面淘汰高汞触媒。根据产业发展需要，合理、适度扩大低汞触媒生产能力，完善和提高现有低汞触媒生产水平，满足替代应用需求，鼓励开展无汞触媒研发。制订适用于电石法聚氯乙烯生产、汞触媒生产及废汞触媒利用处置企业汞污染防治的污染物排放（控制）标准，污染防治技术政策及清洁生产审核技术指南等相关技术文件，研究制定电石法聚氯乙烯生产、汞触媒生产及废汞触媒利用处置的环境准入条件。

3.1.8 《水俣公约》

2013 年 1 月 19 日，由联合国环境规划署主持召开的有关汞问题政府间谈判委员会第五次会议发布新闻公告，通过了旨在全球范围内控制和减少汞排放的国际公约《水俣公约》，就具体限排范围作出详细规定，以减少汞对环境和人类健康造成的损害。2013 年 10 月 10 日我国代表在日本熊本市签订控制汞害的《水俣公约》，成为这个新国际公约的首批签约国。氯碱工业目前属于汞排放行业。

3.1.9 《环境风险评估技术指南-氯碱企业环境风险等级划分方法》

2010 年 1 月，环保部发布《环境风险评估技术指南-氯碱企业环境风险等级划分方法》。该方法对氯碱企业的环境风险划分等级，并为氯碱企业环境风险管理提供技术指导。这加强了对氯碱行业环保方面的要求，同时也促进该行业工艺进步和装置水平的提升。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划

3.2.1 国家相关产业政策

国家发展改革委发布的《产业结构调整指导目录》（2005年本）中，对各行业均规定了鼓励类、限制类和淘汰类项目的目录。将“20万吨/年及以上氧氯化法制聚氯乙烯”列为鼓励类，将“15万吨/年以下烧碱”、“氯化汞触媒项目”、“20万吨/年以下乙烯氧氯化法聚氯乙烯装置、12万吨/年以下电石法聚氯乙烯装置”列为限制类，将“汞法烧碱”、“石墨阳极隔膜法烧碱”列为淘汰类。

国家发展改革委发布的《产业结构调整指导目录》（2007年本）中将“30万吨/年及以上氧氯化法制取聚氯乙烯”、“烧碱用离子膜生产”列为鼓励类，将“30万吨/年以下乙烯氧氯化法、电石法聚氯乙烯装置”、“30万吨/年以下烧碱装置”、“氯化汞触媒项目”列为限制类，将“汞法烧碱”、“石墨阳极隔膜法烧碱”列为淘汰类。

国家发展改革委发布的《产业结构调整指导目录》（2011年本）中，将“零极距、氧阴极等离子膜烧碱电解槽节能技术”、“废盐酸制氯气”列为鼓励类，将“乙炔法聚氯乙烯”、“起始规模小于30万吨/年的乙烯氧氯化法聚氯乙烯”、“新建烧碱”列为限制类，将“隔膜法烧碱（2015年）生产装置”、“高汞催化剂（氯化汞含量6.5%以上）和使用高汞催化剂的乙炔法聚氯乙烯生产装置”列为淘汰类。

国家发展改革委发布的《外商投资产业指导目录（2007年修订）》中，将“年产20万吨及以上聚氯乙烯树脂生产（乙烯法）”列入鼓励外商投资产业目录；将“烧碱（氢氧化钠）生产”、“电石法聚氯乙烯生产”列入限制外商投资产业目录。

2010年1月，发展改革委公布了《国家重点节能技术推广目录（第二批）》。目录涉及氯碱行业生产中的新型高效节能膜极距离子膜电解技术，主要通过减小极间距达到降低电耗的目的。目前，膜极距离子膜电解技术的推广比例小于1%。预计至2015年，行业推广比例将达到50%（指替代隔膜法烧碱装置，共推广400万t/a规模）。

2010年12月，工业和信息化部发布了《部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录》。其中包括氯碱行业的汞法烧碱、石墨阳极隔膜法烧碱、未采用节能措施（扩张阳极、改性隔膜等）的普通金属阳极隔膜法烧碱生产装置、电石渣采用堆存处理的5万吨/年以下的电石法聚氯乙烯生产装置。

3.2.2 行业准入政策

2007年12月，国家发改委发布《氯碱（烧碱、聚氯乙烯）行业准入条件》。在准入条件中，要求新建烧碱装置起始规模必须达到30万吨/年及以上（老企业搬迁项目除外），新建、改扩建聚氯乙烯装置起始规模必须达到30万吨/年及以上；鼓励新建电石法聚氯乙烯配套建设大型、密闭式电石炉生产装置，实现资源综合利用；新建、改扩建烧碱生产装置禁止采用普通金属阳极、石墨阳极和水银法电解槽，鼓励采用30平方米以上节能型金属阳极隔膜电解槽（扩张阳极、改性隔膜、活性阴极、小极距等技术）及离子膜电解槽；鼓励采用乙烯氧氯化法聚氯乙烯生产技术替代电石法聚氯乙烯生产技术，鼓励干法制乙炔、大型转化器、变压吸附、无汞触媒等电石法聚氯乙烯工艺技术的开发和技术改造。

3.2.3 行业发展规划

原化工部于1996年出台了《关于化工发展的指导意见》，明确要尽快淘汰水银法烧碱，并得到有效实施。

《化学工业“十五”发展规划》将氯碱工业“石墨阳极隔膜法烧碱”列为淘汰的产品和生产工艺，“电石法PVC（电价较高的地区）”列为限制的产品和生产工艺，推广金属阳极隔膜法烧碱节能配套技术、离子膜法烧碱生产技术、氧氯化法PVC技术、水相法替代溶剂法生产氯化高聚物技术。

《石化和化学工业“十一五”发展规划》中要求完全淘汰石墨阳极隔膜法和水银法工艺。“十一五”氯碱工业重点开发和推广的技术有：扩展阳极与改性隔膜法技术；聚氯乙烯改性和聚合工艺优化技术；万吨级三相流蒸发装置开发；高速自然强制循环蒸发器开发；滑片式高压氯气压缩机推广；以氯气、氢气为原料的下游产品生产技术。

《石化和化学工业“十二五”发展规划》中要求氯碱行业优化产业布局，使产业集中度进一步提高；严格控制烧碱等供需基本平衡产品产能过快增长；离子膜烧碱比重明显提升；推广大型密闭电石炉、零极距电解槽、氧阴极电解技术和低汞触媒的应用，实现电石炉尾气的回收利用；选择有条件的地方改造氯碱-异氰酸酯联合生产工艺。将“氯碱、电石单台炉容量小于12500千伏安的电石炉及开放式电石炉”、“高汞催化剂（氯化汞含量6.5%以上）和使用高汞催化剂的乙炔法聚氯乙烯生产装置”以及“隔膜法烧碱”列为重点淘汰的落后产能。

氯碱行业“十二五”规划中提出，到2015年，经过产业政策调控、市场引导、原料路线和工艺技术改造、企业整合，力争使我国氯碱生产企业规模、集中度、竞争力水平有较大提高；积极推行氯碱行业清洁生产方案，“十二五”末，实现烧碱和聚氯乙烯COD排放总量降低15%，烧碱单位产品综合能耗降低7%，电石法聚氯乙烯生产全部使用低汞催化剂，全行业实现三废达标排放。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

氯碱工业属高能耗、高污染、高风险产业，涉及一类污染物、难降解环境累积物质和有害气体等多要素环境问题。

3.3.1 水污染

2012年，全国废水排放总量为684.8亿吨，其中，工业废水排放量为221.6亿吨；废水中COD排放量为2423.7万吨，其中，工业排放量338.5万吨；工业汞的排放量为1.1吨。2012年氯碱工业废水排放量为1.68亿吨，占全国废水排放总量的0.2%，占工业废水总排放量的0.8%；COD排放量为1.7万吨，占全国工业COD排放量的0.5%；重金属汞的排放量为0.1吨，占全国工业总排放量的10%。

氯碱工业排放的水污染物中危害性大的主要有汞和可吸附有机氯化物（AOX）。

电石法PVC生产过程中需要使用 HgCl_2 作为催化剂。目前，国内市场每年的汞需求量在1000吨左右，占全球消耗量的60%以上，其中PVC行业对汞的需求量约为850吨左右。由于目前大量使用的高汞触媒中汞离子在活性炭孔道内壁是物理吸附，热稳定性很差，升华流失快。升华的氯化汞随合成气进入净化系统，虽然大部分氯化汞被装有活性炭的汞吸附器吸附，并全部回收，但仍有部分汞进入废水中。目前，电石法PVC生产企业含汞废水的达标排放情况不容乐观。氯化汞流失到环境中造成的危害极大。氯化汞进入水中后，其在生物特别是微生物的作用下会转化成毒性更大的甲基汞。1953年，在日本九州的水俣湾爆发了震惊世界的水俣病，就是因为当地以乙炔为原料的乙醛生产厂在生产中使用了含汞催化剂。AOX为可吸附有机卤

化物，具有致畸、致癌、致突变的危害；而且生物降解性很差，在环境中难于降解，在生物体中具有积累性。

3.3.2 大气污染

2012 年，全国工业废气排放量 635519 亿立方米，全国烟（粉）尘排放量 1234.3 万吨，工业烟（粉）尘排放量 1029.3 万吨。2012 年，氯碱工业废气排放量为 1765 亿立方米，约占全国工业废气总排放量的 0.3%；排放工业粉尘 1.2 万吨，约占全国工业烟（粉）尘排放量的 0.1%。

氯碱工业排放的大气污染物主要有氯乙烯、氯化氢和氯气。

氯乙烯为 I 级危险毒物和强致癌物质。氯乙烯在环境中能参与光化学烟雾反应，由于其挥发性强，在大气中易被光解，能被空气中的氧氧化成苯甲醚、甲醛及少量苯乙醇，引发一系列环境问题。

氯化氢遇氰化物能产生剧毒的氰化氢气体。长期接触较高浓度氯化氢，可引起慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。

氯气是高毒气体。氯气中毒的明显症状是发生剧烈的咳嗽，症状重时，会发生肺水肿，使循环作用困难而致死亡。与氯气有关的环境污染事故发生比例较高。2004 年 4 月 15 日，重庆天原化工厂发生氯气泄露事故，继而发生氯气罐爆炸，事故造成 9 人死亡，3 人受伤，大量氯气泄漏致使周围 15 万居民疏散。

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

3.4.1 行业清洁生产技术

（1）烧碱行业

目前，烧碱行业重点推广的清洁生产技术有烧碱用盐水膜法脱硝技术、离子膜法烧碱生产技术、金属扩张阳极与改性隔膜技术、“零极距”离子膜电解槽、三效逆流膜式蒸发技术、氯化氢合成余热利用技术。

目前，膜法脱硝技术在烧碱行业已有多家企业应用，普及率约15%。离子膜法制取烧碱是目前国际上最先进的烧碱生产技术，与隔膜法相比，在降低能耗的同时，可以避免废石棉绒对环境的污染。近几年，我国离子膜法烧碱比例有了很大提高。到2012年，离子膜法烧碱所占比例将增加至85%，废石棉绒减排620吨/年。金属扩张阳极与改性隔膜技术是近年来隔膜电解生产中的一项新工艺，相对于普通隔膜来说，增加了产量，降低了废石棉绒的排放量。

离子膜法烧碱电解装置中，电解单元的阴阳极间距（极距）越小，单元槽电解电压越低，相应的生产电耗也越低，当极距达到最小值时，即为“膜极距”，也称为“零极距”。“零极距”离子膜电解槽节能效果更加明显，电耗比传统离子膜电解槽降低70~100kW·h/t 烧碱。

三效逆流降膜蒸发工艺主要应用碱液在不同压力下沸点不同的原理，与传统的二效蒸发、单效蒸发工艺相比，三效逆流降膜蒸发工艺汽耗低、热效率高、能耗低。我国计划到 2012 年推广 200 万吨烧碱产能应用三效逆流降膜蒸发技术。氯气与氢气反应生成氯化氢，同时释放出大量的反应热，这些热量相当可观，完全可以用来副产蒸汽。我国计划到 2012 年推广 300 万吨产能氯化氢合成余热利用技术，可节约 25 万吨标煤。

（2）聚氯乙烯行业

目前，聚氯乙烯行业重点推广的清洁生产技术有乙烯氧氯化生产聚氯乙烯、干法乙炔发生配套干法水泥技术、低汞触媒应用配套高效汞回收技术、盐酸脱吸工艺技术、PVC 聚合母液处理技术。

采用乙烯氧氯化工艺生产聚氯乙烯，没有电石渣等废物产生，同时不使用汞触媒，排放的污染物少。但我国的乙烯资源短缺，为乙烯氧氯化生产氯乙烯带来了障碍。

干法乙炔工艺产生的电石渣可直接用于干法水泥生产，是解决电石渣排放最有效的方法，同时干法乙炔发生产生的电石渣水分含量低，从而省去了压滤和烘干步骤，可以节省大量的能源。

低汞触媒中汞含量在 6%左右，氯化汞固定在活性炭有效孔隙中。采用低汞触媒，提高了催化剂的活性、降低了汞升华的速度，汞的消耗量和排放量均大幅度下降。在不改变生产工艺和设备的前提下，完全可以替代传统的高汞触媒。高效氯化汞回收技术通过工艺改造将升华到氯乙烯中的氯化汞回收。采用高效吸附工艺及吸附剂，可回收大部分氯化汞。2010 年 5 月，工信部发布了《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》。在防治方案中提出，到 2015 年，我国聚氯乙烯行业全部使用低汞触媒，每吨聚氯乙烯氯化汞使用量下降 50%，废低汞触媒回收率达到 100%，高效汞回收技术普及率达到 50%；采用硫化氢钠处理含汞废水（包括废盐酸、废碱液等）的普及率达到 100%。

氯乙烯混合气中含有约 5%~10%的 HCl 气体，经过水洗后产生一定量的含汞副产盐酸，目前处理副产盐酸的最好方法是采用盐酸全脱析技术。到 2015 年，盐酸深度脱析技术普及率将达到 90%以上。

PVC 聚合母液是聚氯乙烯行业的主要废水，聚合母液中含有一定量的聚氯乙烯聚合用的助剂，COD 在 300g/t 左右。PVC 聚合母液可采用生化法和膜法处理。母液废水经过处理后可以回用于生产工艺。我国聚氯乙烯行业计划到 2012 年建成 3600 万吨聚合母液处理装置，可减少 0.97 万吨/年的 COD 排放，并可回收 2500 万吨以上的母液废水。

（3）行业相关的政策文件

2007 年 4 月，《烧碱/聚氯乙烯清洁生产评价指标体系》发布实施。该指标体系对烧碱、聚氯乙烯行业的资源与能源消耗指标、污染物产生指标、资源综合利用指标等作出了明确规定。

国家标准化委员会制定的《烧碱单位产品能源消耗限额》于 2008 年 6 月 1 日起开始实施。该标准规定了烧碱产品单位能源消耗限额的技术要求、统计范围和计算方法、节能管理与措施，深化了企业通过技术进步降低生产能耗的理念。

2009 年，环保部发布了氯碱工业两项清洁生产标准：《清洁生产标准 氯碱工业（烧碱）》和《清洁生产标准 氯碱工业（聚氯乙烯）》。这两项标准沿袭了国家鼓励企业降低能耗、减少污染物排放的一贯要求，通过对三个等级技术指标的限定，从资源利用、产品质量、污染物排放等各个方面提出了明确的指标要求，以促进企业在生产过程中全面提升节能减排的效果。

2010 年 3 月，工信部发布了《关于印发聚氯乙烯等 17 个重点行业清洁生产技术推广方案的通知》。其中，涉及 PVC 行业的包括推广低汞触媒应用配套高效回收、干法乙炔发生配套干法水泥等技术；涉及烧碱行业的包括推广离子膜国产化应用以及“零距离”离子膜电解槽等技术。

3.4.2 污染防治技术的最新进展

(1) 水污染防治技术

PVC 离心母液是氯碱工业产生的主要污水。离心母液产生量大，一般每生产 1t PVC 会产生 3~5 t 离心母液。离心母液有一定的毒性，难降解。国内一些生产企业采用生物膜法处理离心母液，难以达到除盐水要求，不能作为聚合加料用水，只能用作循环水补水、汽提塔和聚合釜冲洗水以及乙炔发生用水，降低了其回用价值。

目前我国一些企业采用生物膜+臭氧法、母液料在线回收、热量再利用、离子交换床处理相结合技术，研发出整套PVC母液废水全回用聚合釜工艺。该工艺投资少、处理效果好、成本低，处理后废水中COD可降至3.9mg/L，母液中含有的少量PVC颗粒能实现在线回收，回收率达到98%。该技术将促进PVC行业提高水资源重复利用率，推动行业实现废水零排放。

另外，还可采用膜技术处理离心母液，使母液废水净化后回用于聚合工艺。以膜技术为代表的离心母液处理方式主要是新加坡凯膜特种分离技术（上海）有限公司设计的双膜处理，即通过超滤和反渗透膜制取纯水回用于聚合工艺，该工艺已经在内蒙古某公司投入使用。

(2) 大气污染防治技术

氯乙烯精馏过程产生的尾气中氯乙烯（VCM）含量高。将精馏尾气中的VCM回收利用，可降低企业生产成本。国内常采用活性炭吸附法回收未反应的VCM。但是，采用该方法回收后排放的尾气中VCM体积分数在1%以上，且活性炭吸附法对温度、压力等工艺条件控制要求比较严格，如果过高或过低都会影响处理效率。现在一些企业采用膜分离法和变压吸附法回收VCM。膜分离技术是一种清洁无污染的回收技术，精馏尾气经膜分离技术处理后，氯乙烯回收率可达90%以上。变压吸附回收氯乙烯单体是目前国内同行业中处理精馏尾气最先进的技术，具有工艺流程简单、自动化程度高、能耗低、吸附剂使用寿命长等优点，该技术对VCM回收率可达到99.99%以上。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

目前，氯碱工业水污染物排放执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准》（GB 15581-95）。氯碱工业大气污染物排放执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996），该标准没有明确氯碱工业大气污染物应执行的项目。

近年来，我国氯碱工业迅猛发展，污染物排放量持续增加；同时，我国加强了对氯碱工业产业结构调整 and 环境保护的要求，全面淘汰落后的石墨阳极隔膜法和水银法工艺，先进的清洁的离子膜法和金属阳极和隔膜法烧碱生产工艺，以及低汞污染的低汞触媒聚氯乙烯生产工艺和末端控制技术都得到了大范围的推广，污染物产生和排放水平显著降低。

经过近 20 年的发展，在当前严峻的环保形势下，上述制订于 20 世纪 90 年代的排放标准的控制水平已经落后于现有氯碱工业技术发展水平，污染物排放准入门槛较低，已不能适应新时期国家环境保护与管理的需要，也不利于有效促进我国氯碱工业产业结构调整及经济增长。

为了促进氯碱工业的技术升级，优化产业结构，有效控制企业污染物排放行为，增强企业的核心竞争力，有必要修订氯碱工业污染物排放标准。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 行业主要生产工艺及产污分析

4.1.1 烧碱生产工艺及产污分析

我国烧碱生产主要有离子交换膜法、金属阳极隔膜法、石墨阳极隔膜法和水银法等工艺，其中水银法和石墨阳极隔膜法对环境污染比较大，这两种工艺在氯碱工业中基本已淘汰。目前，我国烧碱生产主要采用离子交换膜法和金属阳极隔膜法（隔膜法）。

（1）隔膜法

① 生产工艺

电解在立式隔膜电解槽中进行（见图6）。电解槽的阳极用涂有 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ 涂层的钛制成，阴极由铁丝网制成，网上附着一层石棉绒做隔膜。这层隔膜把电解槽分隔成阳极室和阴极室，它能使食盐水通过，还能防止阳极和阴极产生的气体混合发生副反应。

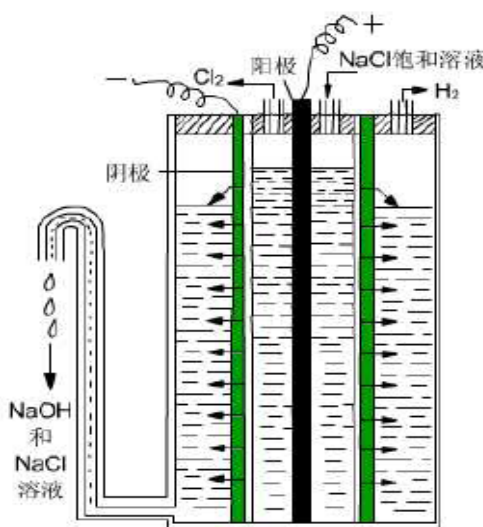
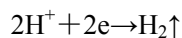


图6 隔膜电解槽示意图

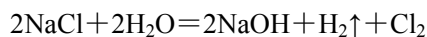
电解时，食盐水从阳极室加入，通过隔膜进入阴极，在阳极室发生下面的反应：



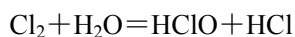
溶液中的 Cl^- 消耗后， Na^+ 随同食盐水进入阴极室。阴极室里由水电离生成的氢离子发生如下反应：



溶液中的 H^+ 消耗后，水不断电离，在阴极积累大量的 OH^- 。 OH^- 跟阳极室透过来的 Na^+ 形成 NaOH 溶液。因此电解食盐水的反应可写成：



上述是电解时的主反应，还会发生一些对生产不利的副反应。例如，当食盐水的浓度不高时，在阳极 Cl_2 将溶于盐水中，发生如下副反应：



另外，由于 OH^- 和 Cl^- 的放电电压比较接近，当食盐水的浓度不高时， Cl^- 的放电电压有所提高，将在阳极同时发生 OH^- 的放电。隔膜法烧碱生产工艺流程如图7所示，主要包括盐水精制、电解、氯气和氢气处理、氯化氢合成、碱液蒸发等工序，有的工厂还有固碱工序。

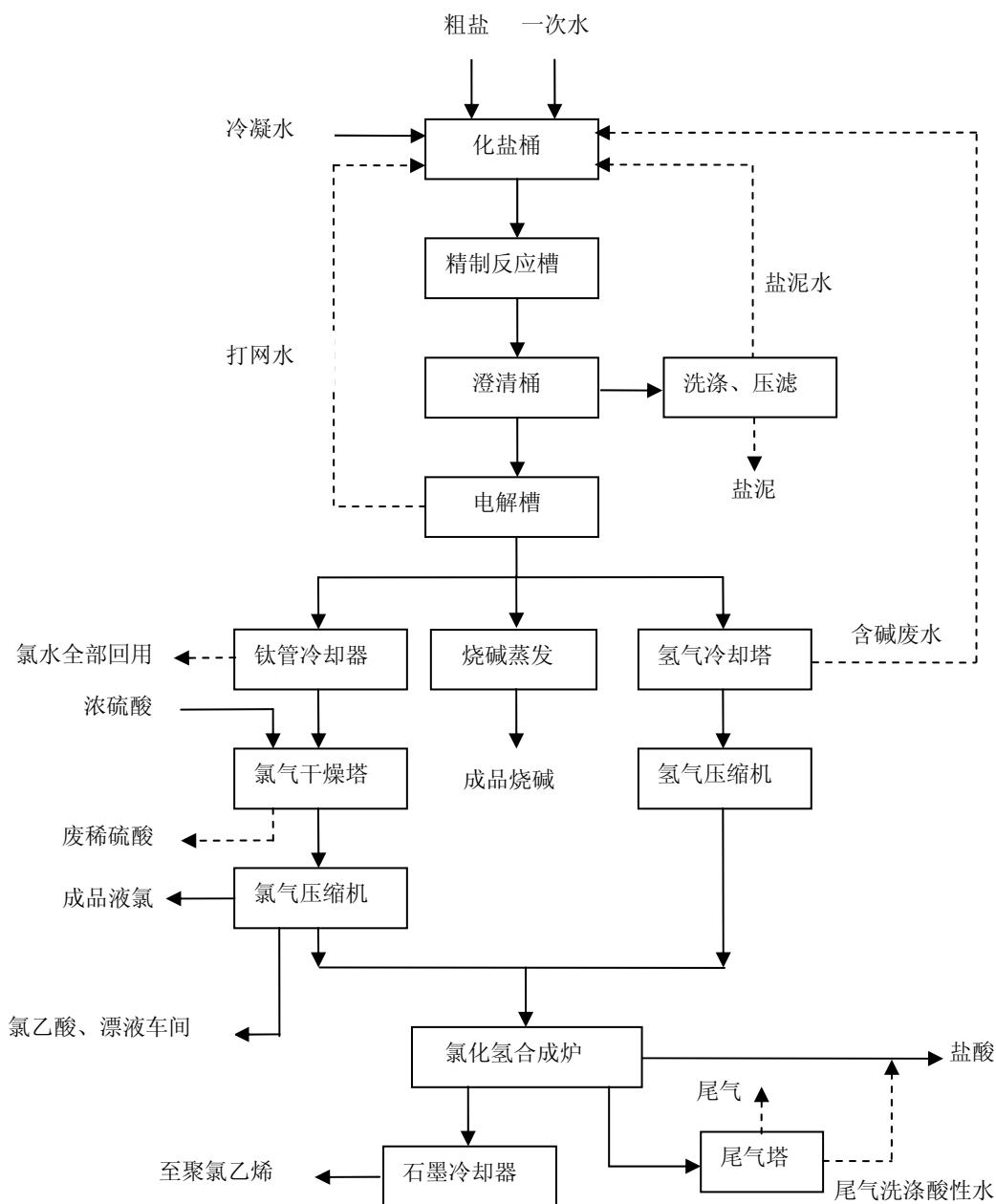


图 7 隔膜法烧碱生产工艺流程图

② 产污分析

I 盐水精制工序

盐水精制过程中产生的盐泥水经压滤后，清液大部分回收输送到配水槽，其余排入废水中和池。

II 隔膜电解工序

清洗隔膜电解槽时产生间歇废水—打网水，其经过滤器将石棉绒过滤后回用。

III 氯、氢处理和输送工序

电解槽输出的氯气温度高，含有饱和水蒸气，并夹带着盐的雾滴和少量三氯化氮等杂质，需要冷却和干燥。湿氯气的冷却方式有填料塔直接喷淋冷却（陶瓷、玻璃、石墨材质）和间接冷却（钛、石墨材质）。国内氯碱企业湿氯气冷却大部分采用两端钛管冷却器间接冷却，钛

冷却器的冷凝氯水进入氯水收集槽，经脱氯器后进入盐水系统。氯气干燥基本采用 98%浓硫酸作为干燥介质，通过填料塔或泡罩塔循环喷淋吸收氯气中的水分，干燥后的废硫酸流入废酸贮槽。

电解槽出来的氢气中含有大量的水蒸汽和碱雾，需要经过洗涤冷却塔进行冷却，冷却碱液回用。

IV 烧碱蒸发工序

蒸发工序中蒸发冷凝器及各类机泵的碱性冷凝水可以循环利用，蒸发洗效水和固碱炉洗涤水可送至盐水精制工段循环利用。

V 氯化氢合成及盐酸工序

净化后的氯气和氢气在合成炉内燃烧生成氯化氢，氯化氢气体冷却并除去盐酸酸雾后，送至 PVC 合成装置或被水吸收生产盐酸。冷却水送至冷却塔冷却后循环利用。生产盐酸时，自尾气吸收塔出来的尾气中含 HCl 和 Cl_2 ，由水流喷射泵抽入水封，排至循环酸性水池，未吸收的尾气经气液分离器分离，并经阻火器放空。盐酸贮槽和运输中的盐酸酸雾经风机抽吸到酸雾吸收净化塔净化处理，酸性废水排入循环酸性水池。通过酸性水池回收所有酸性水后，将酸性水用作工业盐酸的加注水以及工业盐酸和高纯盐酸尾气吸收塔的水泵用水。

VI 氯气液化工序

氯气液化工序产生的废水包括冷却水、液氯贮槽清洗水、地坪冲洗水、事故处理池碱吸收废水等，液化尾气送盐酸工序或漂液工段。

在生产过程中，液氯分离器及汽化器底部会发生 NCl_3 积累，定期将含 NCl_3 液氯排入中和槽， NCl_3 被碱液分解，液氯被碱液吸收。

VII 事故氯气处理工序

为了解决电解槽及其他工序在开停车、检修和清理时排放的废氯气、正常生产中液氯液化尾气及液氯包装产生的废气或者发生事故时紧急排放氯气，在氯气处理工序设置了废氯气及事故氯气处理装置—烧碱吸收双塔。吸收塔塔顶尾气由引风机抽出排放。塔底吸收碱液由碱液循环泵送回吸收塔循环吸收，当 NaClO 的有效氯含量达到 10wt%时，由次氯酸钠泵送工厂成品罐区。

VIII 其它

所有机泵冷却水均可集中在氢气冷却塔水池中作补充水。

(2) 离子交换膜法

① 生产工艺

离子交换膜法电解生产烧碱的原理如图8所示。在电解槽中，用阳离子交换膜将阳极室和阴极室隔开。阳离子交换膜与石棉绒膜不同，它具有选择透过性。它只让 Na^+ 带着少量水分子透过，其它离子难以透过。电解时从电解槽的下部往阳极室注入经过严格精制的 NaCl 溶液，往阴极室注入水。在阳极室中 Cl^- 放电，生成 Cl_2 ，从电解槽顶部放出，同时 Na^+ 带着少量水分子透过阳离子交换膜流向阴极室。在阴极室中生成 H_2 ，也从电解槽顶部放出；剩余的 OH^- 由于受阳离子交换膜的阻隔，不能移向阳极室，就在阴极室里逐渐富集，形成 NaOH 溶液。

随着电解的进行，不断往阳极室注入精制食盐水，以补充 NaCl 的消耗；不断往阴极室注入水，以补充水的消耗和调节产品 NaOH 的浓度。所得碱液从阴极室上部导出。因为阳离子交

换膜能阻止 Cl^- 通过，所以阴极室生成的 NaOH 溶液中含 NaCl 杂质很少。用离子交换膜法制得的产品比用隔膜法生产的产品浓度大、纯度高，而且能耗也低。

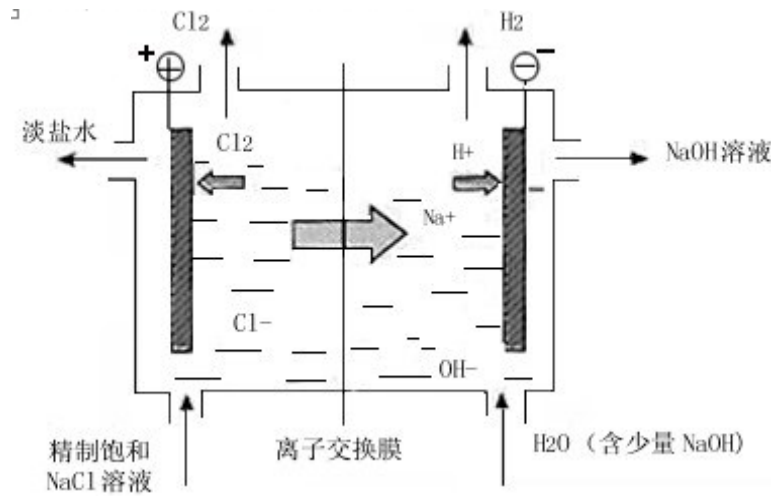


图 8 离子交换膜电解槽示意图

离子交换膜法烧碱生产工艺流程见图9。

② 产污分析

I 盐水精制工序

与隔膜法相比，离子交换膜制碱工艺对卤水品质要求更高，需对盐水进行二次精制。盐水二次精制包括利用 α -纤维素预涂的碳素管过滤器除去盐水中的悬浮物和利用离子交换树脂塔除去盐水中的多价阳离子。盐水精制过程中，产生的废水包括盐泥水、过滤器反洗水以及离子交换树脂塔再生废水。过滤器反洗水排到反洗水过滤槽，经过滤后排入中和池统一回收进行化盐。离子交换树脂塔再生废水为阶段性酸性或碱性水，将再生废水收集到缓冲罐经中和后回收进行化盐。

II 离子交换膜电解工序

在离子交换膜法烧碱生产过程中，自电解槽阳极室流出的淡盐水中溶解有少量的氯气。淡盐水加盐酸后经脱氯塔脱氯，再经 Na_2SO_3 还原处理，淡盐水中含氯量降低到规定浓度后返回盐水系统，脱出的氯气入漂液工段用氢氧化钠吸收制成次氯酸盐或经钛冷却器冷却后送往氯气总管。

离子交换膜法制碱过程中，烧碱蒸发、氯化氢合成、氯气液化以及事故氯气处理等工序产排污情况见本文隔膜法部分。

4.1.2 聚氯乙烯生产工艺及产污分析

聚氯乙烯生产过程分为两个部分，首先是氯乙烯单体（VCM）的生产，然后由氯乙烯单体聚合生产聚氯乙烯。

目前，我国聚氯乙烯生产有乙烯法和电石法两个原料路线。由于我国具有丰富廉价的煤炭资源，用煤炭和石灰石生成碳化钙（电石），然后电石加水生成乙炔再合成 VCM，该方法具有明显的成本优势，所以我国 VCM 的生产目前以电石法为主。我国聚氯乙烯生产也有直接进口单体，也有采用二氯乙烷，但其均来自乙烯，都属于乙烯原料路线。

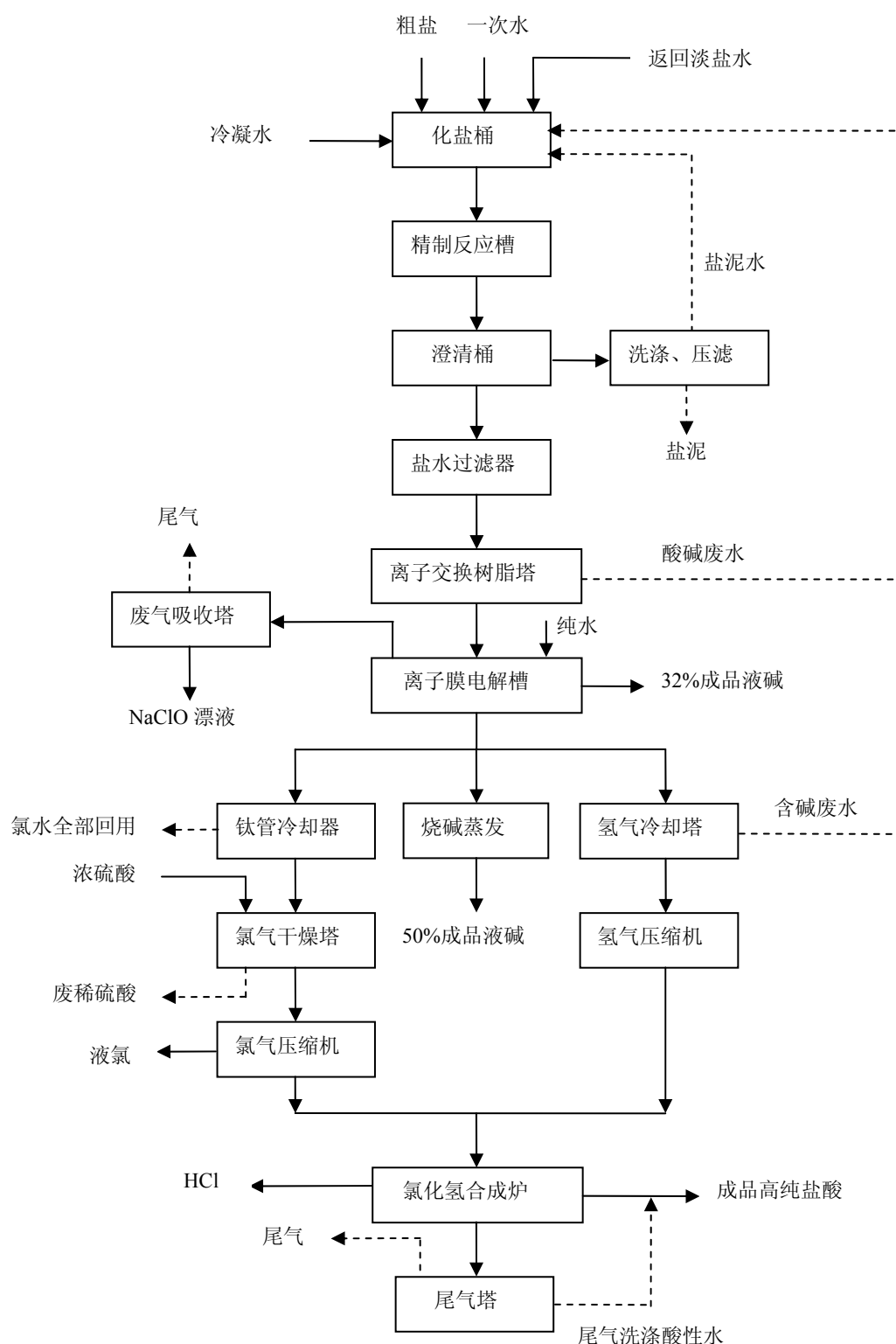


图9 离子交换膜法烧碱生产工艺流程图

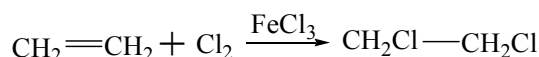
(1) 乙烯氧氯化法生产氯乙烯工艺及产污分析

① 生产工艺

以乙烯、氯气和氧气为原料生产氯乙烯单体的方法称为乙烯氧氯化法，其包括以下三个反应过程：

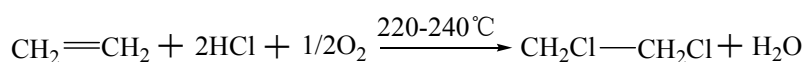
I 直接氯化反应

该反应是乙烯和氯气在以三氯化铁为催化剂的条件下直接生成1, 2-二氯乙烷 (EDC);



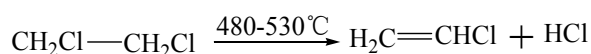
II 氧氯化反应

该反应是乙烯、二氯乙烷裂解出的氯化氢和氧气在以CuCl₂为催化剂的条件下进行反应生成二氯乙烷;



III 二氯乙烷裂解

该反应是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和氯化氢。



粗氯乙烯经过精制生产出聚合用单体。乙烯氧氯化法生产氯乙烯工艺流程见图10。

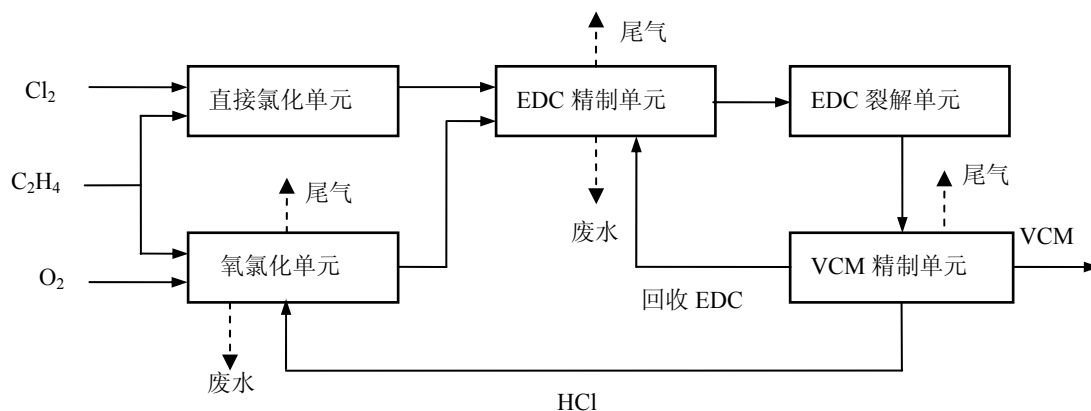


图 10 乙烯氧氯化法生产氯乙烯工艺流程图

② 产污分析

乙烯氧氯化法生产氯乙烯过程中，废水主要来自氧氯化反应水以及二氯乙烷分离和精制工序的骤冷塔塔底排水、汽提塔塔底排水、脱水塔排水，还有来自于冷凝器、再沸器以及泵等设备的排水。废水中的主要化合物包括：二氯乙烷和其他挥发性氯代有机化合物；非挥发性氯代有机化合物；其他化合物，例如甲酸钠、乙二醇、铜催化剂、与二恶英有关的组分。

废气主要来自乙烯氧氯化工序、二氯乙烷精制和裂解工序以及氯乙烯精馏工序。乙烯氧氯化尾气和二氯乙烷裂解尾气含有少量氯化氢。二氯乙烷分离和精制工序中经分离和精制后不凝尾气主要是乙烯，还有少量的CO、CO₂、氩、氮等惰性气体和少量没有反应的氧，经循环压缩机增压后，少量排出系统，其余作为循环乙烯返回反应器。氯乙烯精馏工序中，在低沸塔塔顶溢出的不凝性气体和部分氯乙烯经尾气冷凝器冷却回收后，含有体积分数为8%~20%的氯乙烯和1%~5%的乙炔。

(2) 电石法生产氯乙烯工艺及产污分析

① 生产工艺

采用电石法生产氯乙烯，首先要制取乙炔。乙炔由电石加水生成，其反应式如下：



生成的乙炔气体经次氯酸钠净化除去硫、磷等杂质，冷冻除水后进入乙炔气柜。干燥的乙炔气体与干燥的氯化氢气体按一定比例混合后进入用氯化汞作触媒的转化器中进行反应生成氯乙烯。反应后的气体中还含有未反应的氯化氢、乙炔和生成的乙醛、1,1-二氯乙烷等化合物。反应后的气体进入水洗塔，除去氯化氢（回收盐酸），再进入碱洗塔，用 10% 的氢氧化钠洗去残余的氯化氢及二氧化碳。碱洗后的反应气与聚合回收未反应的气体一起进入氯乙烯气柜。粗氯乙烯单体经过液化、除水后，经低沸塔除去乙炔等低沸物，再经高沸塔除去二氯乙烷等高沸物，精制的 VCM 送入贮槽后，用泵送至聚合工序。电石法生产氯乙烯工艺流程见图 11。

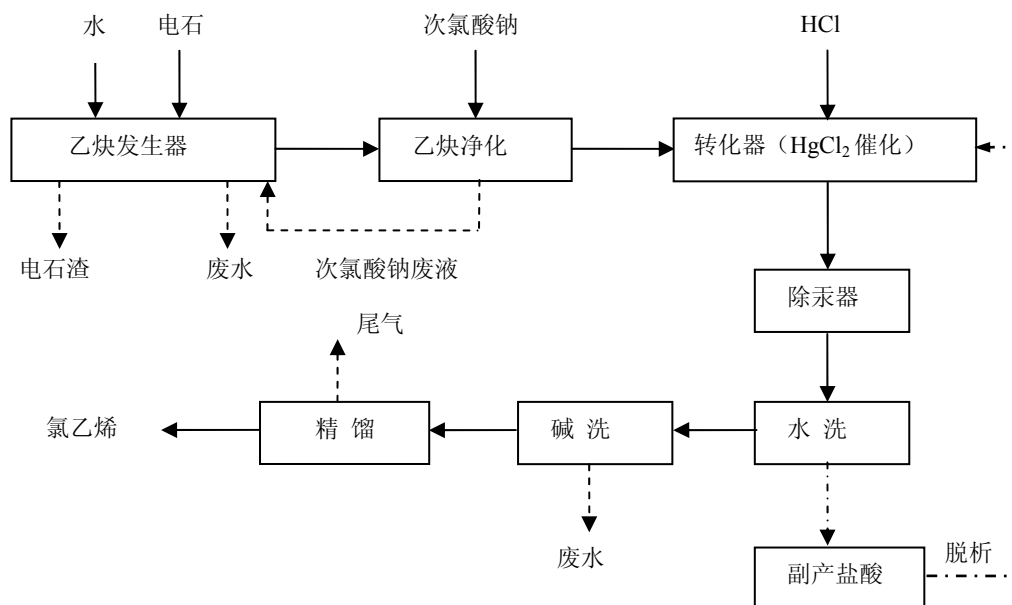


图 11 电石法生产氯乙烯工艺流程图

② 产污分析

I 乙炔气发生工序

乙炔发生器排放的电石渣浆中含有大量的氢氧化钙、氢氧化镁、硅酸盐等难溶于水的悬浮物，水质碱性大，pH 值大于 12，同时还含有硫化物、磷化物等有毒物质。电石渣浆废水送至澄清池进行固液分离。增稠后的浓浆进入集泥池，再送入板框压滤机脱水，滤饼为电石渣，与煤渣等原料配合生产免烧砖或代替石灰石原料生产水泥。澄清池上清液、压滤机滤液、滤布洗涤水、地坪冲洗水等各种含有少量电石渣的废水全部汇集到沉淀池，去除悬浮物后，澄清液送回乙炔发生系统循环使用。

在电石贮运、破碎和加料过程中会产生粉尘废气。

II 乙炔净化工序

电石法生产的乙炔气中常含有硫化氢、磷化氢、氨、砷化氢等杂质，必须采用净化工艺去除杂质。常用次氯酸钠将乙炔气中的杂质氧化成可溶性物质后转入液相，使乙炔气得到净化。采用次氯酸钠作乙炔清净剂时会产生次氯酸钠废水，废水中主要含有硫化物、磷化物。废次氯酸钠溶液可以循环利用，即将废次氯酸钠溶液与电石渣澄清液混合后返回乙炔发生器。也可采用浓硫酸作净化剂，净化后浓硫酸浓度会逐渐变稀，当质量分数小于 80% 后，需将稀

酸排出，更换新酸。废稀酸经收集后可以出售。

III 合成氯乙烯工序

除汞器、水洗涤塔、碱洗涤塔、冷碱塔、机前预冷器、水分离器排出酸性废水或碱性废水，废水中含有一定量的氯化汞和氯乙烯。

废气主要是水洗涤塔、碱洗涤塔、冷碱塔排放的尾气。

IV 氯乙烯精馏工序

氯乙烯精馏工序中，从高沸塔塔底排出的高沸残液主要含有氯乙烯、二氯乙烷、二氯乙烯等氯代衍生物，其中氯乙烯经回收塔回收返回精馏系统，其他氯代衍生物直接焚烧处理或精制后装桶外运作混合溶剂或蒸馏分离提取多种氯代烃。

在低沸塔塔顶溢出的不凝性气体和部分氯乙烯经尾气冷凝器冷却回收后，含有体积分数为 8%~20%的氯乙烯和 1%~5%的乙炔。

V 触媒处理工序

更换触媒用水环泵抽出产生含汞废水—抽触媒废水，汞浓度在 20mg/L 左右。抽触媒废水可与其它含汞废水混合一起处理。

在触媒干燥工序，产生的废气中含有微量氯化汞和少量氯化氢气体。

(3) 聚氯乙烯生产工艺及产污分析

① 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，其聚合过程相同，可采用悬浮法、乳液法、本体法和溶液法制备聚氯乙烯。由于悬浮法聚合生产工艺成熟、操作简单、生产成本低，一直是生产聚氯乙烯的主要方法。目前，世界上90%的PVC树脂都是出自悬浮法生产装置。

采用悬浮法生产聚氯乙烯时，先将去离子水加入聚合釜内，在搅拌下加入分散剂水溶液和其它聚合助剂，再加入引发剂，排除釜内空气后，加入VCM单体；将釜温升至预定温度进行聚合。当达到设定的转化率时，加入终止剂终止聚合反应，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、干燥等工序后，包装成PVC树脂产品。聚氯乙烯生产工艺流程见图12。

② 产污分析

I 氯乙烯聚合工序

聚合釜需要定期清洗，会产生清洗废水。另外，聚合反应过程中大约有 15%的氯乙烯单体未参加反应，需将未反应的 VCM 回收，VCM 回收贮槽排水中含有 VCM。

回收氯乙烯单体时，由于氯乙烯在惰性气体中有一定的蒸汽分压，排放的惰性气体中大约有 6%~12%氯乙烯单体的存在。

II 聚氯乙烯浆料汽提工序

浆料汽提塔塔顶冷凝器排出冷凝水。

III 废水汽提工序

聚合釜涂壁冲洗水、回收 VCM 贮槽排水、回收压缩机密封水、浆料汽提塔塔顶冷凝器冷凝水收集于废水贮槽中，用废水汽提塔汽提出废水中所含 VCM。汽提废水一部分作为聚合浆料冲洗水回用，一部分排到 PVC 界区污水处理系统。

IV 离心分离工序

汽提浆料送入离心机进行离心分离后产生离心母液，母液是聚氯乙烯行业的主要废水。离心母液废水量大，一般每生产 1 吨 PVC 会产生 3~4 吨离心母液；离心母液中含有溶解在其中的各种助剂，有机物浓度低，COD_{Cr} 一般为 100~400mg/L，并且有机物难降解。

V 干燥工序

聚氯乙烯树脂干燥过程排放废气，主要污染物是 PVC 颗粒物和 VCM。

VI 包装工序

聚氯乙烯包装过程中产生废气，主要污染物是 PVC 颗粒物。

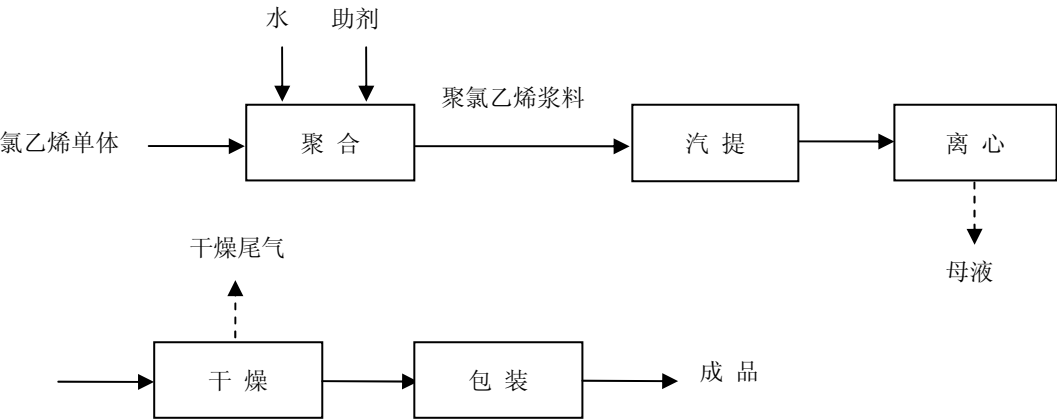


图 12 聚氯乙烯聚合工艺流程图

4.2 行业排污现状

4.2.1 氯碱行业总体排污现状

氯碱行业是“三废”排放量较大的化工行业。根据《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》中烧碱和聚氯乙烯工业产排污系数计算近年烧碱和聚氯乙烯工业废水和废气排放情况（见表 1 和表 2）。

表1 烧碱工业废水和废气排放情况

项 目	单位产品排放量		2012 年总排放量			2013 年总排放量		
	离子膜法	隔膜法	离子膜法	隔膜法	合计	离子膜法	隔膜法	合计
废水产生量	1.48m ³ /t	6.9m ³ /t	3635 万 t	1676 万 t	5311 万 t	4013 万 t	984 万 t	4997 万 t
化学需氧量 (COD _{Cr})	-	0.68 kg/t	-	0.16t	0.16t	-	970 t	970 t
工业废气量	250 m ³ /t	340 m ³ /t	6.7 亿 m ³	8.3 亿 m ³	15 亿 m ³	6.0 亿 m ³	4.8 亿 m ³	10.8 亿 m ³

表2 聚氯乙烯工业废水和废气排放情况

项 目	单位产品排放量		2012 年总排放量			2013 年总排放量		
	电石法	乙烯法	电石法	乙烯法	合计	电石法	乙烯法	合计
废水产生量	10 m ³ /t	3.53 m ³ /t	10675.8 万 t	884.0 万 t	11559.8 万 t	12393.0 万 t	1026.2 万 t	13419.2 万 t
废水中总汞	0.01 g/t	-	0.11t	-	0.11 t	0.12 t	-	0.12 t
化学需氧量 (COD _{Cr})	1.47 kg/t	0.35 kg/t	1.6 万 t	0.09 万 t	1.7 万 t	1.8 万 t	0.1 万 t	1.9 万 t
工业废气产生量	13000 m ³ /t	14500 m ³ /t	1387 亿 m ³	363 亿 m ³	1750 亿 m ³	1611 亿 m ³	422 亿 m ³	2033 亿 m ³
工业粉尘	0.95 kg/t	0.7 kg/t	1.0 万 t	0.2 万 t	1.2 万 t	1.2 万 t	0.2 万 t	1.4 万 t

4.2.2 氯碱企业排污现状

氯碱企业排污现状资料通过现场调研和书面问卷两种形式获取。通过书面问卷调研的生产企业共50家，为产能在国内排名前20位的烧碱企业和国内排名前30位的聚氯乙烯企业。代表性企业水污染物和大气污染物排放情况分别见表3和表4。

4.3 污染防治技术分析

4.3.1 水污染防治技术

氯碱企业产生的废水主要有：烧碱工段产生的含氯废水；乙烯氧氯化法生产氯乙烯过程中产生的废水；电石法生产氯乙烯过程中产生的电石渣上清液、次氯酸钠废水和含汞废水；聚合工段产生的离心母液。

（1）含氯废水

含氯废水主要来自氯氢处理工序氯气洗涤塔、氯气I段钛管冷却器、氯气II段钛管冷却器、脱氯塔冷凝器、真空泵气液分离器、氯气水雾分离器。由于含氯废水中活性氯浓度较高，如果直接排放，进入水体后对水生生物危害很大，而且活性氯还可以与多种有机物反应生成有机氯化物，对环境和人类的潜在危害极大。

一些企业采用蒸汽加热脱氯法，将含氯废水引入全钛材脱氯塔，用蒸汽间接加热至90℃，由于氯气溶解度减少使大部分氯气逸出。但是，该方法对氯气脱除率只有40%左右，不能全部脱除含氯废水中的游离氯。目前，很多企业采用真空脱氯，再结合化学法脱氯，即加入NaOH调节pH值至8~9后，加入还原性物质（亚硫酸钠），可使废水中游离氯含量达到排放标准要求。

（2）乙烯氧氯化工艺废水

乙烯氧氯化法生产氯乙烯过程中，废水主要来自乙烯氧氯化反应水、氯乙烯单体装置洗涤废水、EDC提纯过程冷凝水以及真空泵等设备排水。废水中主要含有氯乙烯单体、二氯乙烷、其他挥发性氯代烃以及非挥发性氯代物、与二恶英有关的组分等。

表3 氯碱企业污水排放情况

序号	生产工艺	pH值	COD (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	石油类 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	硫化物 (mg/L)	总磷 (mg/L)	总汞 (mg/L)	活性氯 (mg/L)	氯乙烯 (mg/L)	排水量 (m ³ /t产品)
1	离子膜法烧碱 电石法 PVC	7.06-8.5	30-150	<50	-	-	<0.02	-	<0.005	<1	<0.1	2.76
2	离子膜法烧碱 电石法 PVC	6-9	55	23.3	-	0.73	<0.04	-	-	-	-	0.8（烧碱） 2.5（PVC）
3	隔膜法烧碱 电石法 PVC	7.0	35	17	-	5.0	-	0.1	0.02	0.042	-	-
4	离子膜法烧碱 乙烯法 PVC	7	500	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7（烧碱） 1.36（PVC）
5	电石法 PVC	7.16	35	12	1.59	1.55	0.02		0.002	-	-	3.96
6	离子膜法烧碱 电石法 PVC	7.36	70.8	44.6	0.6	9.18	0.15	1.46	0.00049	3.27	-	6.0（烧碱） 15.0（PVC）

表4 氯碱企业废气排放情况

序号	生产工艺	颗粒物(mg/m ³)	氯气(mg/m ³)	氯化氢(mg/m ³)	氯乙烯(mg/m ³)	排气量(m ³ /t 产品)	排气筒高度(m)
1	离子膜法烧碱 电石法 PVC	<120	<65	<100	<100	2041.81	100
2	离子膜法烧碱 电石法 PVC	14.5	0.45	2.29	0.097	160（烧碱） 9907（PVC）	25
3	隔膜法烧碱 电石法 PVC	3.0	-	20.2	10	-	62
4	离子膜法烧碱 乙烯法 PVC	-	1.56	0.276	0.01	135	-
5	电石法 PVC	50	0.004	0.028	12.7	16.75	20
6	离子膜法烧碱 电石法 PVC	11.4	0.42	1.09	20.7	-	120

由于废水中含有难生物降解的氯代有机物，可采用混凝沉淀、催化氧化、水解酸化等技术进行预处理后，再进行生物处理。要进一步去除与二恶英有关的化合物，可在生物处理后采用絮凝沉淀、过滤或活性炭吸附法处理。

（3）电石渣上清液

电石渣上清液悬浮物含量高、具有强碱性，同时还含有硫化物等有毒有害物质。若电石渣上清液若采用控制措施达标排放，则需投入大量资金。由于乙炔发生器中电石反应用水对水质要求不高，将电石渣上清液进行沉淀去除其中的悬浮物后，可作为电石反应用水。电石渣上清液处理回用工艺流程见图13。

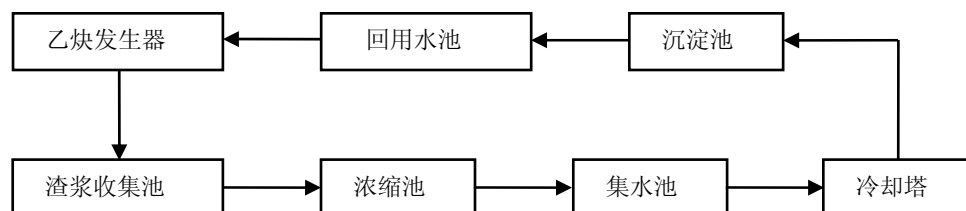


图 13 电石渣上清液处理回用工艺流程图

（4）次氯酸钠废水处理

采用次氯酸钠法净化乙炔时，产生的次氯酸钠废水主要含有硫化物和磷化物。一些企业将废次氯酸钠全部排放至污水理工段进行处理后排放。处理方法如下：次氯酸钠废水中加入催化剂后，进入空气氧化塔，将硫化物氧化为硫磺析出，并将其中 PH_3 氧化为磷酸根；然后加入化学氧化剂，进一步氧化其中的 PH_3 、硫化物；废水经微孔过滤器分离固体硫磺后，进入除磷反应槽；槽中加入铁盐生成不溶的磷酸盐沉淀，再进入高效沉淀器进行固液分离，可使上清液中硫化物和磷酸盐（以P计）含量均小于 1mg/L 。目前，一些企业为了节约水资源，对废次氯酸钠进行循环利用，将部分次氯酸钠废水回用于乙炔发生系统，剩余废次氯酸钠送到吹除塔，吹除溶解在废次氯酸钠中的乙炔气，然后和浓次氯酸钠在文丘里内充分混合，配制成质量分数为 $0.085\% \sim 0.120\%$ 的次氯酸钠溶液，送至乙炔清净系统使用。

（5）含汞废水处理

合成氯乙烯过程中，少量氯化汞触媒随过量的氯化氢合成气被带出，经水洗、碱洗去除过量氯化氢时，产生含汞废水。含汞废水可采用化学沉淀法、电解法、吸附法和离子交换法等方法处理。目前，聚氯乙烯生产企业常采用两种或几种方法相结合的方式处理含汞废水。如含汞废水先采用化学沉淀法处理，再采用活性炭对沉淀后的含汞废水进一步进行处理（见图 14）。

另外，抽换触媒和更换除汞器内的活性炭时，也会产生含汞废水。这两类含汞废水一并处理，利用锯末吸附器除去废水中的汞，处理后的废水循环使用，不外排。

（6）PVC 离心母液处理

聚合工段产生的离心母液中有机物浓度相对较高，并且有机污染物有一定的毒性，难降解。目前，国内部分企业将离心母液和其他生产污水混合一起进行处理后排放。也有一些企业将离心母液进行简单处理后作为其他工艺冲洗水使用。随着工业用水日益紧张，一些企业将离心母液进行处理后回用于聚合工艺。如天津大沽化学股份有限公司采用生物接触氧化和

臭氧处理相结合的方法处理离心母液，处理后的离心母液替代自来水回用于PVC的聚合生产，其处理工艺流程见图15。也有一些企业采用双膜法处理离心母液，即通过超滤和反渗透膜制取纯水回用于聚合工序，处理工艺流程见图16。

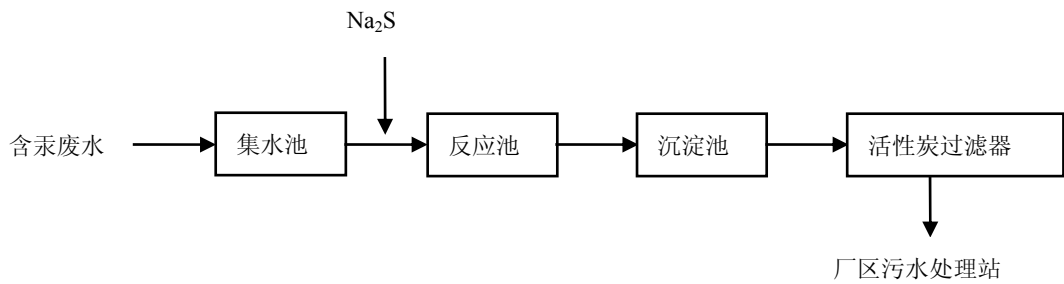


图 14 含汞废水处理工艺流程

4.3.2 大气污染防治技术

氯碱企业产生的废气主要有：烧碱生产过程中产生的电解槽开停车、事故氯气和合成盐酸尾气；聚氯乙烯生产过程中产生的氯乙烯精馏尾气、电石破碎和产品干燥过程产生的含粉尘废气。

(1) 含氯废气

氯气是电解法制烧碱的副产品，属剧毒物质，为此氯气不得泄漏，更不允许放空。正常生产时，氯气在微负压下输送，一般不会泄漏氯气。但由于某些意外原因如骤然停电停车等，电解槽出来的氯气压力升高，超过氯气密封器内的液封静压时，氯气就会泄漏出来。

在电解槽开停车时产生的氯气及事故时排出的氯气引入废氯气吸收塔下部，在填料层与塔顶循环喷淋下来的稀碱液逆流接触，进行吸收反应。从塔顶出来的含氯尾气再进入尾气塔底部，在填料层继续与稀碱液反应，达到排放标准的尾气通过引风机排入大气。

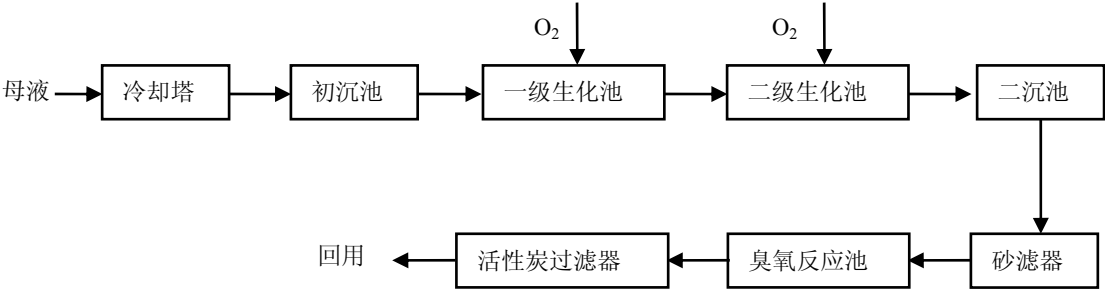


图 15 大沽化学股份有限公司离心母液处理工艺流程

(2) 氯化氢尾气

在氯化氢合成工段排出的合成气经过降膜吸收塔吸收HCl，生成盐酸，未被吸收的氯化氢尾气经尾气吸收塔用纯水生成稀盐酸后，再送回降膜吸收塔作吸收剂，以制取高纯盐酸。未被吸收完全的尾气中约含1000mg/m³的HCl，经水流喷射器洗涤，洗水循环使用，含有微量氯化氢的气体通过排气筒排入大气。

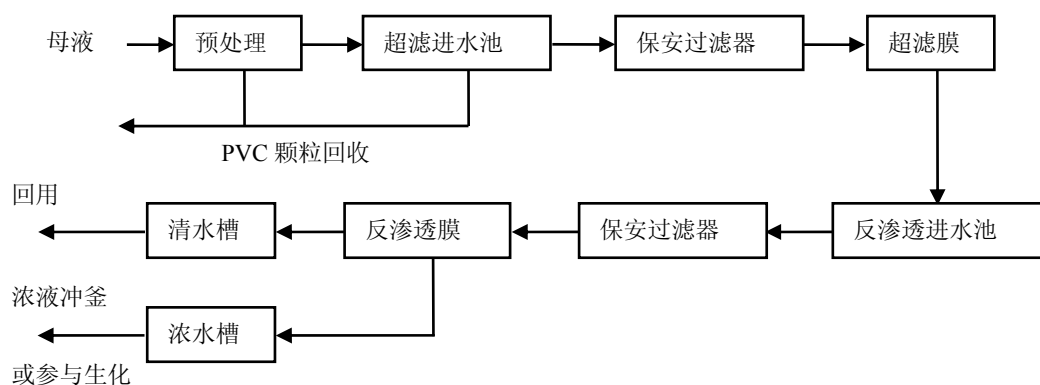


图 16 双膜法处理离心母液工艺流程

(3) 精馏塔尾气

氯乙烯精馏过程产生的尾气中VCM含量高。国内一般采用活性炭吸附法、膜分离法和变压吸附法回收未反应的VCM。

活性炭吸附法对操作和管理水平要求高，对工艺条件如温度、压力等控制要求比较严格，且能耗较高。活性炭吸附法主要有以下几种工艺：

① 活性炭颗粒吸附、真空解吸回收氯乙烯工艺

该工艺对氯乙烯回收率一般只有60%~80%，放空气体中氯乙烯的体积分数可达到7%以下。该工艺的流程及操作相对较简单，但在真空解吸过程中，必须防止系统中漏入空气，一般要求控制氧的体积分数在2%以下。

② 活性炭颗粒吸附、蒸汽正压解吸回收氯乙烯工艺

该工艺于1994年开始工业化应用，是目前氯乙烯尾气净化、回收常用的工艺之一。氯乙烯尾气经该工艺处理后，回收率可达90%以上，放空气体中氯乙烯体积分数一般可以达到2%以下。该工艺相对较复杂，与真空解吸回收工艺相比，避免了系统中漏入空气的危险，但由于采用低温冷冻盐水吸附、蒸汽正压解吸工艺，吸附塔的温差变化较大，因热胀冷缩导致设备变形损坏和挤压活性炭并导致活性炭粉化，造成活性炭损耗严重。

③ 活性炭纤维变温吸附法回收氯乙烯工艺

该工艺属于国内首创。与传统的活性炭颗粒吸附回收工艺不同，采用活性炭纤维吸附回收氯乙烯，原加压吸附可改为常压吸附，且取消了低温盐水冷却、热空气干燥、冷空气降温、氮气置换等步骤，简化了操作，节省了氮气消耗和能源消耗，降低了动力消耗，氯乙烯尾气经该工艺处理后，氯乙烯回收率稳定在90%以上，放空气体中氯乙烯体积分数一般可以达到1%以下。

膜分离技术是一种清洁无污染的回收技术。氯乙烯尾气经该工艺处理后，回收率可达90%以上，放空气体中氯乙烯体积分数一般可以达到2%以下。例如，大连欧科膜技术工程有限公司开发的有机蒸气膜法VCM精馏尾气回收技术用于沈阳化工股份有限公司PVC扩能装置，VCM回收率达到90%~95%，乙炔回收率达到89.01%，尾气中VCM质量分数降低到0.5%~2.0%。

变压吸附工艺在国内已经有20年的发展历程。采用变压吸附法可克服变温吸附能耗高、

难管理和再生难的弊端，且处理效果可达到要求。目前，在全国兴建了大量的变压吸附装置，并取得了很好的处理效果。变压吸附技术是利用吸附剂在相同压力下易吸附高沸点组分、不易吸附低沸点组分和高压下吸附组分的吸附量增加、减压下吸附组分的吸附量减少的特性，将精馏尾气在一定压力下通过吸附床层，尾气中高沸点组分氯乙烯和乙炔等被有选择的吸附，低沸点组分 H_2 和 N_2 等由吸附塔出口排出；然后在减压下解析被吸附的氯乙烯和乙炔组分，并回收解析气；同时使吸附剂获得再生，以利于下一周期的吸附和解析。经变压吸附后，氯乙烯回收率在99.99%以上。如某聚氯乙烯生产企业将低沸塔尾气的处理设备由变温吸附改造为变压吸附，改造后净化气中氯乙烯的含量仅为 $4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ ，乙炔含量基本为零。

(4) 粉尘废气

在电石贮运、破碎和加料过程中会产生粉尘废气。此外，聚氯乙烯树脂干燥、包装过程也会产生粉尘废气。目前，国内的加料装置主要从传统敞开式破碎加料改为密闭式破碎传动加料。密闭式生产工艺在斗式提升机的进出口和乙炔发生器进料口设置抽风罩，确保整个体系处于微负压状态，粉尘不外逸。并选用高效率的脉冲袋式除尘器，可使出口的粉尘浓度小于 $30mg/m^3$ 。聚氯乙烯树脂干燥过程排放的尾气一般经二级旋风分离器分离处理后排放。

5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

5.1 大气污染物的影响

氯碱工业涉及到的有毒有害大气污染物主要有氯气、氯化氢、氯乙烯、二氯乙烷、石棉、汞及其化合物等。

5.1.1 氯气

氯气分子式为 Cl_2 ，通常情况下为有刺激性气味的密度比空气密度大的黄绿色气体，氯气熔沸点较低，易液化。压强为 $101kPa$ 、温度为 $-34.6^\circ C$ 时易液化。液态氯为金黄色。若将温度继续冷却到 $-101^\circ C$ 时，液氯变成固态氯。氯气易溶于有机溶剂，难溶于饱和食盐水。在常温下，1体积水可溶解2体积氯气，形成氯水，产生的次氯酸具有漂白性，可使蛋白质变质，且见光易分解。

氯气是一种有毒气体，它主要通过呼吸道侵入人体并溶解在黏膜所含的水分里，生成次氯酸和盐酸，对上呼吸道黏膜造成有害的影响；次氯酸使组织受到强烈的氧化；盐酸刺激黏膜发生炎性肿胀，使呼吸道黏膜浮肿，大量分泌黏液，造成呼吸困难。氯气中毒的症状是发生剧烈的咳嗽。症状重时，会发生肺水肿，使循环作用困难而致死亡。由食道进入人体的氯气会使人恶心、呕吐、胸口疼痛和腹泻。

5.1.2 氯化氢

氯化氢分子式为 HCl ，分子量为36.46。氯化氢是无色有刺激性气味的气体，熔点 $-114.2^\circ C$ ，沸点 $-85.0^\circ C$ ，相对密度1.19（水=1），相对蒸气密度1.27（空气=1），饱和蒸气压 $4225.6kPa$ （ $20^\circ C$ ）。其易溶于水。无水氯化氢无腐蚀性，但遇水时有强腐蚀性。能与一些活性金属粉末发生反应，放出氢气。遇氰化物能产生剧毒的氰化氢气体。

氯化氢对眼和呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。发生急性中毒时，会出现头痛、头昏、恶心、眼痛、咳嗽、痰中带血、声音嘶哑、呼吸困难、胸闷、胸痛等症状。重者发生肺炎、肺水肿、肺不张。眼角膜可见溃疡或混浊。皮肤直接接触氯化氢可出现大量粟粒样红色小丘疹

而呈潮红痛热。长期接触较高浓度氯化氢，可引起慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。遇水有强腐蚀性。

5.1.3 氯乙烯

氯乙烯又名乙烯基氯，是一种应用于高分子化工的重要单体，可由乙烯或乙炔制得。分子式为 C_2H_3Cl ，结构式为 $CHCl=CH_2$ ，分子量 62.50。氯乙烯是无色、有醚样气味的气体，熔点 $-159.8^{\circ}C$ ，沸点 $-13.4^{\circ}C$ ，相对密度 0.91（水=1），相对蒸汽密度 2.15（空气=1），饱和蒸气压 346.53 kPa（ $25^{\circ}C$ ），临界温度 $142^{\circ}C$ ，临界压力 5.60 MPa。

氯乙烯是有毒物质，肝癌与长期吸入和接触氯乙烯有关。氯乙烯与空气形成爆炸混合物，爆炸极限 4%~22%（体积），在压力下更易爆炸，贮运时必须注意容器的密闭及氮封，并应添加少量阻聚剂。氯乙烯在环境中能参与光化学烟雾反应，由于其挥发性强，在大气中易被光解，也可被生物降解和化学降解，即能被特异的菌群破坏，也能被空气中的氧气氧化成苯甲醚、甲醛及少量苯乙醇。

接触氯乙烯后，慢性中毒表现为神经衰弱综合症、肝肿大、肝功能异常、消化功能障碍、雷诺氏现象及肢端溶骨症，皮肤出现干燥、皲裂、脱屑、湿疹。轻度中毒时病人出现眩晕、胸闷、嗜睡、步态蹒跚等症状；严重中毒可发生昏迷、抽搐，甚至造成死亡。

5.1.4 二氯乙烷

1,2-二氯乙烷，即邻二氯乙烷，化学式为 $C_2H_4Cl_2$ ，是卤代烃的一种，主要用作氯乙烯制取过程的中间体，也用作溶剂等。它在室温下是无色有类似氯仿气味的液体，有毒，具潜在致癌性。二氯乙烷具有麻醉作用。吸入、摄入或经皮肤吸收后对身体有害，吸入一定浓度的二氯乙烷可致肾损害，反复吸入可造成肝损害。对皮肤有刺激作用，引起皮炎，其蒸气或烟雾对眼睛、粘膜和呼吸道有刺激作用。

5.1.5 石棉

石棉又称“石绵”，是具有高抗张强度、高挠性、耐化学和热侵蚀、电绝缘和具有可纺性的硅酸盐类矿物产品。石棉具有高度耐火性、电绝缘性和绝热性，是重要的防火、绝缘和保温材料。石棉的耐碱性能较好，几乎不受碱类的腐蚀，但耐酸性较差。

1 千克石棉约含 100 万根元纤维。元纤维的直径一般为 0.5 微米，长度在 5 微米以下，在大气和水中能悬浮数周、数月之久，持续地造成污染。石棉本身并无毒害，它的最大危害来自于它的纤维，这是一种非常细小、肉眼几乎看不见的纤维，当这些细小的纤维被吸入人体内，就会附着并沉积在肺部，造成肺部疾病，石棉已被国际癌症研究中心定为致癌物。暴露于（长期吸入）一定量的石棉纤维或元纤维可引发下列疾病：肺癌、胃肠癌；胸膜或腹膜癌；石棉沉着病即因肺内组织纤维化而令肺部结疤（石棉肺）。与石棉有关的疾病症状，往往会有很长的潜伏期，可能在暴露于石棉大约 10 至 40 年才出现。研究表明，与石棉相关的疾病在多种职业中存在。德国 1980~2003 年期间，石棉相关职业病造成了 1.2 万人死亡。法国每年因石棉致死达 2000 人。美国在 1990~1999 年期间报告了近 20000 个石棉沉着病例。

1998 年，世界卫生组织重申纤维状石棉的致癌效应，特别是导致间皮瘤的风险，继续呼吁使用替代品。许多国家已全面禁止使用这种危险性物质，包括大多数欧盟成员国（所有成员国到 2005 年必须禁止使用一切石棉）和越来越多的其他国家（冰岛、挪威、瑞士、新西兰、捷克共和国、智利、秘鲁、韩国）。我国原环保总局已经对一些石棉制品进行限制使用，

如1972年颁布了有关禁止喷涂含石棉纤维耐火涂料的条例。

5.1.6 汞及其化合物

汞(Hg)，又称水银，为银白色的液态金属。汞的熔点-38.87℃，沸点356.6℃，密度13.59克/立方厘米。常温下汞即会蒸发。工业上除了使用金属汞外还使用多种汞的化合物。

金属汞主要以蒸气形态经呼吸道吸入人体，其化合物则以粉尘态经呼吸道、消化道、皮肤粘膜侵入人体，可分布全身各器官，以肾脏含量为最高。汞蒸气可以通过血脑屏障，引起神经系统、消化系统及肾脏损害，严重时可引起汞中毒性脑病。

汞的毒性是积累的，需要很长时间才能表现出来。食物链对于汞有极强的富集能力，淡水鱼和浮游植物对汞的富集倍数为1000，淡水无脊椎动物为100000，海洋动物为200000。汞中毒以慢性为多见，主要是在生产活动中长期吸入汞蒸气和汞化合物粉尘所致。在空气中含汞1.04mg/m³的场所工作3个月，可造成死亡。

5.1.7 二噁英

二噁英全称是多氯二苯并-对-二恶英(polychlorinated dibenzo-p-dioxin, 简称PCDDs)和多氯二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofuran, 简称PCDFs)。

二噁英的毒性是氰化物的130倍，是砒霜的900倍，有“世纪之毒”之称，万分之一甚至亿分之一克的二噁英就会给健康带来严重的危害。二噁英除了具有致癌毒性以外，还具有生殖毒性和遗传毒性，直接危害子孙后代的健康和生活。因此，二噁英污染是关系到人类存亡的重大问题，必须严格加以控制。国际癌症研究中心已将其列为人类一级致癌物。

由于二噁英主要以混合物的形式存在，对二噁英的毒性进行评价时，国际上常把各同类物折算成相当于2,3,7,8-TCDD的量来表示，称为毒性当量(Toxic Equivalent Quantity, 简称TEQ)。

5.2 水污染物的影响

氯碱工业涉及到的有毒有害水污染物主要有氯化汞、镍、氯化铜、氯化钡、活性氯、氯乙烯、可吸附有机卤化物(AOX)等。

5.2.1 氯化汞

氯化汞是乙炔法制造氯乙烯的催化剂，别名氯化高汞、升汞，为无色或白色结晶性粉末，常温下微量挥发。分子式HgCl₂，分子量271.50，相对密度5.44(水=1)，蒸汽压0.13kPa(136.2℃)，熔点276℃，沸点302℃，溶于水、乙醇、乙醚、乙酸乙酯，不溶于二硫化碳，氯化汞是弱电解质。

氯化汞有剧毒，能很快渗入人体组织。汞离子可使含巯基的酶丧失活性，失去功能；还能与酶中的氨基、二巯基、羧基、羟基以及细胞内的磷酸基结合，引起相应的损害。发生急性中毒时，有头痛、头晕、乏力、失眠、多梦、口腔炎、发热等症状。部分患者皮肤出现红色斑丘疹。严重者发生间质性肺炎及肾损害。口服氯化汞可发生急性腐蚀性胃肠炎，严重者昏迷、休克，甚至发生坏死性肾病致急性肾功能衰竭。人一次服入致死量为1~2g。一次服入剂量1.7mg/kg体重可引起急性中毒。1953年，在日本九州的水俣湾爆发了震惊世界的水俣病，就是因为当地以乙炔为原料的乙醛生产厂使用了含汞催化剂，排放的废水中含有大量无机汞盐和甲基汞；这些含汞化合物通过水生食物链富集在鱼体内，其中无机汞在鱼肠粘液中细菌

的作用下转化为甲基汞，甲基汞是水俣病的致病源。

5.2.2 镍

镍是银白色金属，熔点 1455℃，沸点 2730℃，密度 8.902g/cm³。在常温下潮湿的空气中镍表面形成致密的氧化膜，能阻止本体金属继续氧化。盐酸、硫酸、有机酸和碱性溶液对镍的浸蚀极慢。

镍是最常见的致敏性金属，约有 20%左右的人对镍离子过敏。在与人体接触时，镍离子可以通过毛孔和皮脂腺渗透到皮肤里，从而引起皮肤过敏发炎，其临床表现为皮炎和湿疹。镍过敏性皮炎临床表现为瘙痒、丘疹性或丘疹水疱性的皮炎，伴有苔藓化。每天摄入可溶性镍 250mg 会引起中毒。有些人比较敏感，摄入 600μg 即可引起中毒。依据动物实验，慢性超量摄取或超量暴露，可导致心肌、脑、肺、肝和肾退行性变。每天喝含镍高的水会增加癌症发病率。

5.2.3 氯化铜

氯化铜分子式CuCl₂·2H₂O，易溶于水、乙醇和甲醇，略溶于丙酮和乙酸乙酯，微溶于乙醚。

氯化铜有毒性，对眼、皮肤和呼吸道有刺激性。遇热产生铜烟尘，吸入引起金属烟雾热。口服会引起出血性胃炎及肝、肾、中枢神经系统损害及溶血等，重者死于休克或肾衰。

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定：II类和III类水域铜的标准限值均为1.0mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中规定铜的限值为1.0mg/L。

5.2.4 氯化钡

氯化钡分子式BaCl₂，熔点925℃，沸点1560℃，相对密度3.85624，溶于水，微溶于盐酸和硝酸，难溶于乙醇和乙醚，易吸水，需密封保存。

氯化钡是剧毒品，可引起大脑及软脑膜的炎症。中毒时毛细血管通透性升高，同时伴有出血及水肿；抑制骨髓并引起肝脏疾患，脾硬化。经口中毒引起胃痛、恶心、呕吐、腹泻、血压升高、脉搏坚实而无规律、呼吸困难等。食入 0.2~0.5g 可引起中毒，致死剂量为 0.8~0.9g。废弃的可溶性钡盐要用硫酸钠处理，将其转变为无毒的硫酸钡。

5.2.5 活性氯

活性氯包括以次氯酸盐状态及游离状态存在的氯。活性氯在地面水中不稳定，味觉阈 0.5~0.75mg/L，嗅觉阈 0.3~0.5mg/L。活性氯具有杀菌作用，会影响水中有机物的天然自净过程。

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定：集中式生活饮用水地表水源地活性氯限值为0.01mg/L。

5.2.6 氯乙烯

氯乙烯特性见本章 5.1.3。

氯乙烯可对水体造成污染。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定：集中式生活饮用水地表水源地氯乙烯限值为0.005mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中规定：氯乙烯限值为0.005mg/L。

5.2.7 可吸附有机卤化物（AOX）

可吸附有机卤化物英文名称为 absorbable organic halogen，缩写为 AOX。AOX 指在常规

条件下，可被活性炭吸附的结合在有机化合物中的卤族元素（包括氟、氯和溴）的总量（以氯计），是总有机卤化物的一部分。

AOX由联邦德国首先提出，并将之列入国家标准，随后，AOX得到世界各国的接受。国际经济合作组织（OECD）与世界卫生组织（WHO）曾组织专家对水体中有机卤素化合物的存在形式、毒性、生成机制与控制方法等进行了探讨与研究，认为主要以三卤甲烷的形式存在，如氯仿、溴仿、一氯二溴甲烷、二碘一氯甲烷、二氯一溴甲烷等，此外还有卤代脂肪烃类、卤代芳香烃类化合物等。在美国公布的优先控制污染物中，AOX约占50%。这类化合物具有较大的毒性和难生物降解性。以卤代烃为例，其急性毒性表现为经口服吸收入肝脏，与肝细胞色素P450结合，使肝组织肿大、变异，细胞坏死，导致癌变。欧共体规定：A类水体（用天然方法即可制备高质量的饮用水）AOX浓度限值为50μg/L，B类水体（需通过物理-化学方法制备满意的饮用水）为100μg/L。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

6.1.1 适用范围

本标准适用于氯碱工业企业水污染物和大气污染物的排放管理。氯碱工业包括烧碱和聚氯乙烯生产工业企业或生产设施。其中，烧碱生产工艺包括隔膜电解法和离子交换膜电解法；聚氯乙烯生产工艺主要包括电石法和乙烯法，乙烯法包括乙烯氧氯化法、进口氯乙烯单体法及二氯乙烷法。

为贯彻《中华人民共和国水污染防治法》，规范水污染物直接或间接向其法定边界外的排放行为，根据《国家排放标准中水污染物监控方案》（环科函[2009]52号）（以下简称《监控方案》），本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

6.1.2 控制污染源

本标准只对氯碱工业企业特征生产工艺和装置产生的废水和废气两类污染源进行控制。氯碱工业企业排放恶臭污染物、环境噪声以及锅炉排放大气污染物适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

6.1.3 适用的污染物排放行为

国家环境保护总局2007年第17号公告公布的《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》三（二）条明确规定：“排放标准只适用于法律允许的污染物排放行为，对法律禁止的排放行为，排放标准中不规定排放控制要求，并应明确表述新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十二条、《中华人民共和国放射性污染防治法》第四十二条和第四十三条、《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行”。故本标准在适用范围这一节引用了该规定。

6.2 标准结构框架

6.2.1 主要章节内容

本标准的主要内容包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染物排放控制要求、污染物监测要求、标准的实施与监督七部分。其中，污染物排放控制要求是标准的主体部分。本标准对现有企业给予一定的整改期，整改期间仍执行现行排放标准；整改后现有企业执行本标准的排放限值。根据《国家排放标准中水污染物监控方案》，本标准设置了向公共污水处理系统排放一般水污染物的间接排放限值。

另外，根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业执行本标准规定的水污染物特别排放限值。执行污染物特别排放限值的地域范围、时间由国家环境保护行政主管部门或省级人民政府确定。

由于氯碱企业会产生一些污染重、环境风险高的污染物，在企业内部应设置污水处理装置。第一类污染物及特征污染物必须在车间污水处理设施排放口与企业排放口达标，故本标准规定第一类污染物及特征污染物直接或间接向其法定边界外排放时执行统一的排放限值。

6.2.2 执行标准的时间

(1) 建议新建企业自2015年1月1日起执行标准中水和大气污染物排放浓度限值。

(2) 考虑到现有企业整改需一定时间，建议现有企业于2016年12月31日前水污染物排放执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准》(GB 15581-95)，大气污染物排放执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)；自2017年1月1日起执行本标准中水和大气污染物排放浓度限值。

(3) 执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间由国家环境保护行政主管部门或省级人民政府确定。

6.2.3 不同生产工艺的划分及划分依据

本标准中氯碱工业指烧碱和聚氯乙烯的生产工业企业或生产设施。目前，我国烧碱生产主要采用隔膜法和离子交换膜法，且以离子交换膜法为主。考虑到我国正在淘汰隔膜法烧碱生产工艺，因此在制定限值，将隔膜法生产工艺部分污染物项目的限值与离子交换膜法较为严格的限值一致。聚氯乙烯生产主要采用乙烯氧氯化法和电石法，我国以电石法为主。由于不同生产工艺污染物的排放方式、种类和治理措施不同，本标准将聚氯乙烯生产部分污染物排放指标划分为电石法和乙烯氧氯化法两类工艺分别确定。

6.3 术语和定义

本标准定义了氯碱工业、隔膜电解法、离子交换膜电解法、电石法、乙烯氧氯化法、特征生产工艺和装置、现有企业、新建企业、公共污水处理系统、直接排放、间接排放、排水量、单位产品基准排水量、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、企业边界17个术语。

本标准取消了现行标准中烧碱工业废水、水银电解法、打网水、聚氯乙烯工业废水、电石废水5个术语，增加了氯碱工业、特征生产工艺和装置、现有企业、新建企业、公共污水处理系统、直接排放、间接排放、排水量、单位产品基准排水量、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、企业边界13个术语。

6.4 污染物控制项目选择

污染物控制项目的选取应该重点考虑对人体健康和生态环境有重要影响的有毒物质、国家实行总量控制的污染物以及本行业特征污染物；此外，控制项目的选取还应满足新形势下环境保护的需要，预防和应对水环境污染事件，增加相应污染物的控制项目。本标准从普遍性、代表性和污染危害的严重性三个方面，在对我国氯碱工业生产废水和废气排放情况进行分析的基础上，选择污染物控制项目。

6.4.1 水污染物控制项目

氯碱工业废水包括生产工艺废水、冲洗水、生活污水、冷却废水、厂区锅炉排污等废水。生产工艺废水主要来自盐水精制工段、氯氢处理工段、氯化氢合成工段、乙炔工段、氯乙烯合成工段、乙烯氧氯化反应工段、二氯乙烷精制工段、氯乙烯聚合工段。随着废水处理技术的发展和闭路循环的实现，工业废水排放量大为减少，化学需氧量、悬浮物等主要污染物的排放浓度基本低于现行排放标准。本标准水污染物排放限值的制订力图以提高水的重复利用率和降低单位产品基准排水量，达到降低污染物排放量的目的。

pH、COD_{Cr}、BOD₅、悬浮物、石油类是工业废水的常规项目，主要来自生产工艺和车间机械机油的滴漏。氨氮主要来自生活污水。总氮和总磷是表征水体富营养化的指标，也是保护区域水环境质量的主要控制项目，因此，本标准除了考虑氨氮外，将总氮和总磷纳入水污染物控制项目中。氯碱企业废水中总磷主要来自电石法聚氯乙烯企业电石渣浆废水、乙炔净化工序次氯酸钠废水以及洗涤剂的使用等。

隔膜电解法烧碱企业使用的石棉隔膜寿命结束时，石棉通过高压水射流从阴极清洗除去，导致废水中含有石棉。

电石法聚氯乙烯企业电石渣浆废水和乙炔净化工序产生的次氯酸钠废水含有大量硫化物，是废水中硫化物的主要来源；提供热和蒸汽的燃煤锅炉废水是硫化物的另一来源。

烧碱工业废水中金属物质来自：卤水中溶解的金属如镍、锌、铁、铜，其中大部分在一次盐水精制工序以氢氧化物沉淀的形式除去和在二次盐水精制工序经树脂塔除去；个别原盐运输装卸过程中加入的防结块剂；二次盐水精制后离子交换树脂再生时，少量的金属会释放到废水中；膜阴极涂层腐蚀或工艺管道、换热器等设备使用含镍不锈钢腐蚀。据报道，废水中镍排放最高值为150mg/t氯气，铜和锌为5mg/t氯气。离子膜电解法烧碱企业盐水精制工序中若采用氯化钡法去除盐水中积累的硫酸根，会导致废水中含有钡离子。

聚氯乙烯工业废水中金属物质主要来自：乙烯氧氯化法生产工艺中使用的CuCl₂催化剂是废水中总铜的主要来源；电石法生产工艺中使用的氯化汞触媒是聚氯乙烯企业废水中总汞的主要来源。

乙烯氧氯化法和电石法生产氯乙烯过程中会产生各种有机氯代副产物，这类化合物毒性大，在本标准中将AOX作为这类污染物的控制项目。

6.4.2 大气污染物控制项目

氯碱工业废气主要来自：电解槽及其他工序开停车、检修和清理时排放的废气；氯化氢合成工序和氯气液化工序尾气；乙烯氧氯化工艺中二氯甲烷分离和精制工序尾气；氯乙烯精馏尾气；聚氯乙烯干燥、包装尾气等。废气中的主要污染物包括颗粒物、氯气、氯化氢、汞及其化合物、石棉尘、二噁英类等。为了全面控制挥发性有机化合物，且聚氯乙烯生产工艺

主要排放的有机大气污染物主要烃类物质。因此，本标准设置非甲烷总烃（NMHC）。在挥发性有机污染物中，氯乙烯和二氯乙烷产生量大、毒性较大，需要特别控制，单独设置氯乙烯和二氯乙烷控制项目。

6.4.3 控制指标形式

对于水污染物排放，采用数据容易获得、便于控制和管理的浓度（mg/L）标准值形式。另外，为控制废水排放量并防止稀释排放，设立单位产品基准排水量（m³/t产品）指标。

大气污染物排放中有组织排放和无组织排放均采用浓度（mg/m³）标准值形式，并规定有组织排放排气筒高度限值。另外，为控制废气排放量并防止稀释排放，设立单位产品基准排气量（m³/t产品）指标。

6.5 水污染物排放限值的确定及制订依据

6.5.1 水污染物直接排放浓度限值确定的原则

水污染物直接排放浓度限值确定的原则：以先进的生产工艺和污染物排放治理技术为支撑，既要具有经济技术的可行性，也要具有一定的前瞻性，促进产业清洁生产工艺推行和污染防治技术升级，倒逼产业结构优化转型；水污染物排放限值与发达国家的水污染物排放限值接轨。

6.5.2 水污染物间接排放浓度限值确定的原则和依据

（1）间接排放限值确定的原则

① 按照《监控方案》的要求，有毒污染物的间接排放限值采用与直接排放统一的限值，并在车间或生产设施排放口监控，因此有毒污染物的间接排放控制要求与直接排放控制要求相同。② 执行特别排放限值的企业间接排放执行本标准表1的直接排放限值。主要目的是执行特别排放限值的企业在环境敏感区，应配套二级甚至三级水污染物处理装置，处理后的废水再进入公共污水处理系统，确保对环境敏感区的危害降至最低。

（2）间接排放限值确定的依据

一般污染物的间接排放限值根据污染源排放污染物的特点和公共污水处理系统的处理能力，并参考《污水排入城市下水道水质标准》（CJ343-2010）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）以及《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中1998年以后建设项目执行的第三级标准确定。

公共污水处理系统对悬浮物、BOD₅、氨氮、总氮、总磷五种污染物的处理技术相对成熟、有效，原则上，其间接排放限值通常为直接排放限值的150%~200%；COD_{Cr}和色度根据其可生化性和行业污水特征，间接排放限值通常为直接排放限值的130%~180%。对于污染物处理达到上述要求有难度的行业，可适当放宽，但以上污染物排放限值均不得超过《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中1998年以后建设项目执行的第三级排放限值和《污水排入城市下水道水质标准》（CJ343-2010）中的规定。

6.5.3 水污染物特别排放限值确定的原则

一般地区排放标准是污染源排放污染物行为最基本的控制要求，而对于隶属环境敏感地区的企业，必须执行非常严格的排放标准，否则是默许其占用更多原本稀缺的环境容量资源。环境敏感地区污染物排放限值制订原则如下：以环境保护优先为根本，以国际领先或先进控

制技术为基础；仅制订其排放浓度限值，执行水污染物特别排放限值的地域范围和时间由省级人民政府规定；部分污染物特别排放限值的确定参考 GB 18918-2002 基本控制项目一级 A 排放限值或一类污染物最高允许排放浓度，部分污染物项目的特别排放限值与 GB 3838-2002 中 IV 或 V 类水质限值一致；考虑环境公平，表 1 和表 2 有毒有害污染物排放限值一致。

6.5.4 拟定水污染物排放限值与国内外排放标准对比分析

目前，我国氯碱企业废水排放执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准》（GB15581-95）。与 GB15581-95 相比，本标准增加了石油类、氨氮、总氮、总磷、氯化物、总铜、总钡、AOX 和总镍等控制指标。并且本标准 COD_{Cr}、BOD₅、悬浮物、硫化物、氯乙烯、石棉、总汞、活性氯的排放限值明显严于 GB15581-95 新源一级排放限值（见表 5）。

本标准中 COD、BOD₅、悬浮物、石油类、氨氮、总氮和总磷等常规污染物排放限值均比主要国家及国际组织制定的排放限值严格。在本标准车间或生产装置排放口控制的污染物中，总汞排放限值严于日本和新加坡（排入水体）排放限值。烧碱企业活性氯排放限值严于新加坡排放限值。氯乙烯排放限值与世界银行的规定相同。AOX 排放限值与世界银行《大宗石化有机产品制造业环境、健康与安全指南》中的规定相同。总镍排放限值严于新加坡（排入水体）排放限值。

6.5.5 单位产品基准排水量的确定

为了控制企业废水不经处理而稀释排放的行为，促进企业节水，本标准设置了单位产品基准排水量限值。GB 15581-95规定1996年7月1日起建设的烧碱企业隔膜电解法和离子膜电解法吨产品排水量分别为5m³/t和1.5m³/t；聚氯乙烯企业电石法电石废水、电石法聚氯乙烯废水和乙烯氯化法聚氯乙烯废水吨产品排水量分别为5m³/t、4m³/t和5m³/t。调查氯碱企业排水量结果表明，隔膜电解法烧碱企业单位产品排水量为7.88~8m³/t产品，离子交换膜电解法烧碱企业单位产品排水量为0.7~1.45m³/t产品。电石法聚氯乙烯企业单位产品排水量为2.5~15m³/t，乙烯氯化法聚氯乙烯企业单位产品排水量为1.36m³/t。

表5 本标准排放限值与 GB15581-95 排放限值的比较

单位：mg/L(pH 值除外)

序号	控制指标	本标准 直接排放限值	GB 15581-95新源一级排放限值				
			烧碱企业		聚氯乙烯企业		
			隔膜法	离子膜法	电石法		乙烯法
					电石 废水	聚氯乙 烯废水	聚氯乙 烯废水
1	pH 值	6~9	6~9				
2	石棉	10	50	-			
3	活性氯	0.5	20	2			
4	悬浮物	20	70	70	70	70	70
5	COD _{Cr}	50	-	-	-	100	80
6	BOD ₅	20	-	-	-	30	30
7	硫化物	0.5	-	-	1	-	-
8	氯乙烯	0.05	-	-	-	2	2

9	总汞	0.001	-		0.005	-	-
10	石油类	3	-	-	-	-	-
11	氨氮	15	-	-	-	-	-
12	总氮	20	-	-	-	-	-
13	总磷	0.5	-	-	-	-	-
14	氯化物	400	-	-	-	-	-
15	总铜	0.5	-	-	-	-	-
16	总钡	5	-	-	-	-	-
17	AOX	0.5	-	-	-	-	-
18	总镍	0.05	-	-	-	-	-

根据产排污系数手册和调查结果，确定本标准单位产品基准排水量限值（见表6）。

表6 本标准单位产品基准排水量限值

单位：m³/t 产品

生产工艺	单位产品基准排水量
隔膜法烧碱	3.0
离子交换膜法烧碱	1.0
电石法聚氯乙烯	4.0
乙烯氧氯化法聚氯乙烯	2.0

6.5.6 基准水量排放浓度的确定

水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量低于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度（基准水量排放浓度），并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。

6.6 大气污染物排放限值的确定及制定依据

6.6.1 有组织排放大气污染物浓度限值

本标准排放限值的确定根据我国实际情况，以国际先进的污染控制技术为依据，综合考虑国家环境管理和产业政策发展方向，设定严格的排放控制要求，排放限值应达到或接近发达国家的污染物排放限值，减少污染物排放，倒逼产业结构调整优化。同时考虑我国重点区域大气污染防治需求设置特别排放限值。考虑到环境公平，有毒有害污染物排放限值与特别排放限值一致。

6.6.2 拟定大气污染物排放限值与国内外标准对比分析

与《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）相比（见表 7），本标准增加了二氯乙烷、二噁英类控制指标。本标准颗粒物、氯气、氯化氢、氯乙烯、汞及其化合物、非甲烷总烃的排放限值与 GB16297-1996 新源标准值相比，明显加严。

本标准中颗粒物排放限值与其它国家相比，处于中等水平。氯气排放限值接近德国、世界银行的排放限值。氯化氢与《世界银行大宗石化有机产品制造业环境、健康与安全指南》

中的规定相同。石棉与欧盟的规定相同。汞及其化合物排放限值严于德国和世界银行相关的规定。氯乙烯排放限值与美国标准接近。二氯乙烷排放限值严于世界银行相关的规定。二噁英类与欧盟、世界银行等的规定相同。

表7 本标准与 GB 16297-1996 大气污染物排放限值对比

序号	控制指标	本标准排放限值 (mg/m ³)	GB16297-1996 (mg/m ³)	
			现有企业 (现源)	新建企业 (新源)
1	颗粒物	30	150	120
2	氯气	3	85	65
3	氯化氢	10	150	100
4	汞及其化合物	0.005	0.015	0.012
5	氯乙烯	2	65	36
6	二氯乙烷	2	-	-
7	石棉尘	0.1 或 1×10 ⁴ 根纤维/m ³	20 或 2 根纤维/cm ³	10 或 1 根纤维/cm ³
8	非甲烷总烃	20	150	120
9	二噁英类	0.1 ng TEQ/m ³		

6.6.3 排气筒高度控制要求

通过对氯碱工业企业废气排放情况调查及其环境影响分析，确定氯碱工业企业排气筒高度控制要求。

本标准规定：产生大气污染物的生产工艺和装置必须设立局部或整体气体收集系统和集中净化处理装置。所有排气筒高度应不低于 15m（排放含氯气废气的排气筒高度不得低于 25m）。但具体到每个排气筒的高度，应该根据周边环境情况和环境质量要求通过深入的环境影响评价分析来确定。

6.6.4 单位产品基准排气量的确定

为控制氯碱工业企业通过加大排气量而稀释排放的行为，本标准针对氯碱工业尾气设置了单位产品基准排气量限值。企业调查结果表明：合成盐酸尾气单位产品排气量为 50～100m³/t，氯乙烯精馏尾气单位产品排气量为 32～50m³/t，干燥尾气单位产品排气量为 3650～5200m³/t。参照氯碱企业排气量调查结果，本标准确定现有企业和新建企业单位产品基准排气量限值：合成盐酸尾气单位产品排气量为 100m³/t，氯乙烯精馏尾气单位产品排气量为 50m³/t，产品干燥尾气单位产品排气量为 5000m³/t。

6.6.5 企业边界无组织排放浓度限值的确定

氯碱企业无组织排放物主要来源于泄漏的管道、阀门、法兰、密封圈、浮顶储罐及密封、泵密封、气体传输系统、压缩机密封、原料和化学品装卸作业（如锥顶罐）、化学品制备及混合（例如制备聚合助剂和添加剂）、污水处理装置等。

考虑到现行环境空气质量标准中已经规定了颗粒物的浓度限值，本标准不再规定该污染物的厂界浓度限值；考虑到环境空气中非甲烷总烃与臭氧密切相关，而且环境空气质量标准中已经规定了臭氧的浓度限值，因此本标准不再规定该污染物的厂界浓度限值。考虑到石棉

尘经无组织排放进入环境空气后，目前的分析方法还无法将它同一般尘相区别，与现行标准一致，要求禁止石棉尘的无组织排放，不再规定石棉尘的厂界浓度限值。本标准规定的氯碱企业边界大气污染物浓度限值见表8。

表8 氯碱企业边界大气污染物浓度限值

序号	污染物项目	最高浓度限值 (mg/Nm ³)	监控点
1	氯气	0.1	企业边界
2	氯化氢	0.05	
3	汞及其化合物	0.0003	
4	氯乙烯	0.15	
5	二氯乙烷	0.15	
6	二噁英类	0.6 pg TEQ/m ³	

6.7 监测要求

6.7.1 采样点设置

对于水和大气污染源样品的采集，国家及行业均已颁布相应的推荐性标准，如大气污染源的GB/T16157、HJ/T55和HJ/T75等，水污染源的HJ/T91等，这些标准中的相关条款已被本标准引用并成为本标准的条款。在4.1条、4.2条规定了水和大气污染物排放的监控位置，并在5.1.1条规定采样点应设在监控位置。

6.7.2 污染源自动监控系统

原国家环境保护总局第28号令发布的《污染源自动监控管理办法》第十条规定：“列入污染源自动监控计划的排污单位，应当按照规定的时限建设、安装自动监控设备及其配套设施，配合自动监控系统的联网”；第十一条规定：“新建、改建、扩建和技术改造项目应当根据批准的环境影响评价文件的要求建设、安装自动监控设备及其配套设施，作为环境保护设施的组成部分，与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用”。据此，5.1.2条规定了新建和现有企业安装污染物排放自动监控设备的方法。

6.7.3 采样频次和时间

对企业排放的污染物进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范执行。

6.7.4 测定方法

本标准所列各控制污染物的测定方法，国家及行业均已颁布相应的标准。

7 实施本标准的环境效益及经济技术分析

7.1 实施本标准的环境（减排）效益

7.1.1 水污染物减排评估

主要污染物总量减排仍是我国“十二五”期间环境管理工作重点。本标准对涉及“十二五”规划的污染指标COD_{Cr}、悬浮物及部分重金属（总汞）进行减排评估。

2013年，我国离子膜烧碱产量约为2600万吨，吨产品排水量为1.5吨；隔膜烧碱产量约为200万吨，吨产品排水量为5吨。电石法聚氯乙烯产量约为1200万吨，电石废水吨产品排水量为5吨，聚氯乙烯废水吨产品排水量为4吨；乙烯法聚氯乙烯产量约为300万吨，吨产品排水量为5吨。以执行GB15581-95新源一级排放限值COD_{Cr}100mg/L（电石法）、COD_{Cr}80mg/L（乙烯法）、悬浮物70mg/L、总汞0.005mg/L计算当前污染物排放量。

本标准实施后，2017年我国烧碱产量为3300万吨，吨产品排水量为1.0吨。电石法聚氯乙烯产量为1500万吨，企业吨产品排水量为4.0吨；乙烯法聚氯乙烯产量为400万吨，吨产品排水量为2.0吨。本标准实施后水污染物减排情况见表9。

表9 本标准实施后我国氯碱工业水污染物减排总量

项 目		污 染 物			排水量 (万t/a)
		COD _{Cr}	悬浮物	总汞	
GB15581-95	新源一级 (mg/L)	100 (电石法) 80 (乙烯法)	70	0.005	烧碱: 4900
	排放量 (t/a)	6000	12040	0.072	聚氯乙烯: 12300
本标准 (2017年)	排放限值 (mg/L)	50	20	0.001	烧碱: 3300
	排放量 (t/a)	1900	2020	0.015	聚氯乙烯: 6800
削减情况	减排量 (t/a)	4100	10020	0.057	烧碱: 1600
	减排 (%)	68	83	79	聚氯乙烯: 5500

由表9可见，自2017年1月1日起，新建企业和现有企业均执行本标准水污染物排放限值，COD_{Cr}、悬浮物和总汞分别削减68%、83%和79%，排水量减排7100万吨。

7.1.2 大气污染物减排评估

在国家环境保护“十二五”规划中，要求加强对颗粒物和挥发性有机污染物的控制。本标准主要对聚氯乙烯企业排放的颗粒物和氯乙烯以及烧碱企业排放的氯化氢进行减排评估。

颗粒物主要在聚氯乙烯干燥过程中产生，聚氯乙烯企业（包括现有企业和新建企业）干燥过程吨产品排气量以5000 m³/t产品计。氯乙烯主要存在于聚氯乙烯企业精馏尾气中，聚氯乙烯企业精馏尾气吨产品排气量以50 m³/t产品计。烧碱企业合成盐酸尾气中含氯化氢，合成盐酸尾气单位产品排气量以100m³/t计。本标准实施后我国氯碱工业大气污染物减排情况见表10。

表10 本标准实施后我国氯碱工业大气污染物减排总量

项 目		颗粒物	氯乙烯	氯化氢	排气量 (亿 m ³ /a)
GB 16297-1996	排放限值 (mg/m ³) (新源)	120	36	100	干燥: 750
	排放量 (t/a)	9000	27	280	精馏: 7.5 合成盐酸: 28
本标准 (2017年)	排放限值 (mg/L)	30	2	10	干燥: 950
	排放量 (t/a)	2850	1.9	33	精馏: 9.5 合成盐酸: 33
削减情况	减排量 (t/a)	6150	25.1	247	干燥: -200
	减排 (%)	68	93	88	精馏: -2 合成盐酸: -5

由表10可见，自2017年1月1日起，新建企业和现有企业执行本标准大气污染物排放浓度

限值，颗粒物和、氯乙烯和氯化氢分别削减68%、93%和88%，预期减排效果显著。

7.2 实施本标准的技术经济分析

7.2.1 水污染物达标经济分析

氯碱企业废水主要包括烧碱和聚氯乙烯生产装置工艺废水以及厂区生活污水等。目前，烧碱生产主要采用离子交换膜法，聚氯乙烯生产工艺以电石法为主。因此，以离子交换膜法烧碱和电石法聚氯乙烯企业排放的废水为例进行经济分析。

烧碱工段产生的废水主要有盐泥水、液碱蒸发冷凝水、氢气冷凝水、氯气冷凝水和螯合树脂再生废水。前三种废水可直接回收化盐。氯气冷凝水回收经脱氯器后进入盐水系统。螯合树脂再生废水经中和处理后可用于化盐。

聚氯乙烯生产废水主要包括：乙炔工段产生的电石渣澄清液和次氯酸钠废水；氯乙烯合成工段产生的碱洗废水；聚合工段产生的聚合釜冲洗水、回收 VCM 贮槽排水、汽提塔塔顶冷凝水和离心母液。电石渣澄清液与废次氯酸钠溶液混合后返回乙炔发生系统回收利用。氯乙烯工段产生的碱洗废水中含有汞，废水经化学沉淀等工艺去除汞后再送至 PVC 界区污水处理系统。聚合工段汽提塔塔顶冷凝水、回收 VCM 贮槽排水和聚合釜涂壁冲洗水送至废水汽提塔汽提出废水中 VCM 后，再进入 PVC 界区污水处理系统。离心母液送至 PVC 界区污水处理系统处理后排放。随着工业用水日益紧张，很多企业将离心母液处理后回用于生产工艺。

生活污水送至厂区生活污水处理系统进行处理。烧碱工段产生的废水主要为酸性或碱性无机废水。为节约用水，目前很多企业将该工段废水直接回收利用或处理后回收利用，排放的废水量相对较少。且该工段废水处理工艺较简单，一般经中和、沉淀等工艺处理后即可排放。

在聚氯乙烯生产过程中，乙炔工段产生的电石渣澄清液和次氯酸钠废水大部分回用于乙炔发生系统，废水排放量较少。并且，行业中现已推广干法乙炔和浓硫酸清净乙炔等清洁生产工艺，此工段废水排放量会大大减少。

氯乙烯合成工段产生的碱洗废水中含汞，企业常采用化学沉淀法并结合活性炭吸附除汞。目前，在该行业中已推广使用低汞触媒，这将明显减少汞的流失量；并且随着一些新型除汞材料的不断开发，出水中汞含量可以达到本标准排放限值的要求。

离心母液是聚氯乙烯行业的主要污水。离心母液中有有机物浓度较低，并且有机污染物有一定的毒性，难降解。采用物化法结合生化法，并进一步加强运行管理，出水可达到本标准排放限值的要求。目前，很多企业将离心母液在生化处理后进一步进行深度处理（如臭氧氧化、活性炭吸附）后回用。

2017 年我国烧碱产量为 3300 万吨，聚氯乙烯产量为 1900 万吨。烧碱生产污水处理设施投资约为 50 万元/万吨产品，聚氯乙烯生产污水处理设施投资约 200 万元/万吨产品，烧碱行业污水处理设施投资约为 16.5 亿元，聚氯乙烯行业污水处理设施投资约为 38 亿元，氯碱全行业污水处理设施总投资约为 54.5 亿元，约占行业项目总投资 4%。烧碱企业废水处理工艺较简单，处理费用较低。聚氯乙烯污水处理成本约 50 元/t 产品，每吨聚氯乙烯生产成本以 6500 元计，约占生产成本的 0.77 %。

7.2.2 大气污染物达标经济分析

烧碱工段产生的废气主要有电解槽开停车、事故氯气和合成盐酸尾气。目前，废氯气常

采用烧碱双塔吸收工艺处理，并加强运行管理，排出的氯气浓度可以达到本标准排放限值的要求。合成盐酸尾气中含氯化氢，含氯化氢废气进入水洗塔用水吸收，加强运行管理或尾气进一步采用碱吸收，排出的氯化氢浓度可以达到本标准排放限值的要求。

聚氯乙烯工段产生的废气主要包括：电石破碎、产品干燥以及包装过程产生的粉尘；氯乙烯精馏尾气。乙炔工序原料电石在破碎时会产生粉尘；目前国内电石从传统敞开式破碎加料改为密闭式破碎传动加料，密闭式生产工艺确保整个体系处于微负压状态，粉尘不外逸，并选用高效率的脉冲袋式除尘器，排放的废气中粉尘可达到排放限值的要求。产品干燥器尾气湿度较高，一般采用两级高效旋风除尘器，干燥尾气中的聚氯乙烯粉尘浓度可从 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 降到 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。产品包装过程产生的粉尘通过布袋除尘器除尘后，尾气粉尘浓度可降到 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

氯乙烯精馏尾气采用变压吸附技术，处理后的氯乙烯浓度低于 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ，可达到排放限值的要求。氯乙烯精馏塔尾气中可能存在一定量的汞。由于低汞触媒现已在行业中推广使用，并配套使用新型高效吸附材料，可以使尾气中汞及其化合物的含量达到排放限值的要求。

2017 年我国烧碱产量为 3300 万吨，聚氯乙烯产量为 1900 万吨。烧碱生产废气处理设施投资约为 40 万元/万吨产品，聚氯乙烯生产废气处理设施投资约为 60 万元/万吨产品，烧碱行业废气处理设施投资为 13.2 亿元，聚氯乙烯行业废气处理设施投资为 11.4 亿元，氯碱全行业废气处理设施总投资为 44.6 亿元，约占行业项目总投资 3.2%。废氯气、合成盐酸尾气处理过程中产生的副产物均可回收利用；精馏尾气采用变压吸附处理时，可回收氯乙烯和乙炔，其产生的经济效益也很可观；因此，氯碱企业废气处理成本较低。

8 对实施本标准的建议

（1）对新污染源企业审批应严格按本标准的要求实施；同时，应逐步提高企业违法排污的成本，引导企业增加污染治理设施投资，防止出现新的环境污染问题。

（2）加强氯碱行业污染防治最佳可行技术及污染减排技术的研究，加快配套出台最佳可行技术导则及污染治理工程技术规范，为氯碱企业工艺改造与污染设施建设提供技术支持，使其突破污染治理技术瓶颈。

（3）建议现有氯碱企业配备尾气在线连续监测系统，并使之与地方环保部门联网，以便及时获取排放信息。