

**《聚氯乙烯工业汞触媒生产、使用、  
回收过程汞污染控制技术规范》  
(征求意见稿)**

**编制说明**

**《聚氯乙烯工业汞触媒生产、使用、回收  
过程汞污染控制技术规范》编制组**

**2023年5月**

**项目名称：**聚氯乙烯工业汞触媒生产、使用、回收过程汞污染控制技术规范

**承担单位：**

**编制组主要成员：**

# 目 录

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| 1 项目背景 .....                       | 1         |
| 1.1 任务来源 .....                     | 1         |
| 1.2 主要工作过程 .....                   | 3         |
| 2 标准编制原则 .....                     | 4         |
| 3 标准结构和主要技术内容说明 .....              | 10        |
| 3.1 标准内容结构 .....                   | 10        |
| 3.2 适用范围 .....                     | 10        |
| 3.3 规范性引用文件 .....                  | 11        |
| 3.4 术语和定义 .....                    | 11        |
| 3.5 总体要求 .....                     | 11        |
| 3.6 汞触媒生产过程的污染控制要求 .....           | 11        |
| 3.7 汞触媒贮存、运输污染控制要求 .....           | 错误！未定义书签。 |
| 3.8 汞触媒使用过程的污染控制要求 .....           | 错误！未定义书签。 |
| 3.9 废汞触媒和废含汞活性炭的贮存、运输污染控制要求 .....  | 错误！未定义书签。 |
| 3.10 废汞触媒和废含汞活性炭回收汞过程的污染控制要求 ..... | 错误！未定义书签。 |
| 3.11 环境和污染物监测要求 .....              | 错误！未定义书签。 |
| 3.12 环境管理要求 .....                  | 错误！未定义书签。 |
| 4 与相关标准的关系分析 .....                 | 13        |
| 5 实施本标准的环境效益及经济技术分析 .....          | 13        |

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

汞是具有生物毒性的重金属之一，污染防治不当会严重危害环境和人体健康。《关于汞的水俣公约》（以下简称《公约》）于 2017 年正式生效，对我国汞污染防治提出了更高要求。生态环境部发布的《关于进一步加强重金属污染防治的意见》也明确了电石法聚氯乙烯生产单位产品用汞量不超过 49.14 克汞/吨聚氯乙烯，并确保持续稳中有降。目前，电石法生产（聚）氯乙烯行业用汞量约占全国用汞总量的 80%以上，是我国重金属污染防治和履行《公约》的重点与难点。控制好电石法（聚）氯乙烯行业的汞的全周期消耗和排放，是“十四五”重金属污染防治的重要内容，也是成功履行《公约》的关键。目前我国已基本实现了《公约》中“2020 年电石法（聚）氯乙烯生产单位产品用汞量比 2010 年削减 50%”的承诺。但经过多次现场调研，我们发现汞触媒的生产、使用、回收企业之间的相关数据存在偏差，仍然存在一些亟须解决的问题，同时单位产品用汞量仍有下降的空间。

“十二五”期间，国家开始大力推广低汞触媒，减半触媒中的汞含量。“十三五”期间，生态环境部与工业和信息化部联合印发了《电石法聚氯乙烯单位产品用汞量减半目标完成情况评估细则（试行）》，明确了 2020 年电石法聚氯乙烯生产单位产品用汞量目标值为 49.14 克汞/吨聚氯乙烯。至 2020 年底，我国电石法（聚）氯乙烯企业有 69 家，产能约 2100 万吨，产量约 1800 万吨，全部企业使用低汞触媒，圆满完成减半目标。

汞触媒生产行业存在以下问题：一是从事汞触媒生产的小散企业，生产不规范。二是汞触媒的氯化汞含量在使用企业与生产、回收企业间存在不一致，如生产出厂时氯化汞含量为 6.2%，使用入厂时自测含量为 5.8%，千克汞触媒中每增加 1%的氯化汞含量会导致单位产品用汞量有 7.4 克的增加。

汞触媒使用行业仍存在以下问题：一是行业总用汞量尚未降低。据调查，行业实际用汞量持续增加，由 2016 年的 718 吨增加至 2020 年的 740 吨，低汞触媒虽然降低了单位聚氯乙烯产品的汞消耗量，但很难抵消聚氯乙烯产量增长和降低单耗导致的用汞量增加。二是存在企业单位聚氯乙烯产品汞消耗量计算数据与其他用汞总量、控制参数等数据相矛盾，不一致的情况。三是低汞触媒尚未完全有效使用。约 20%企业的单位产品用汞量仍较高，接近 49.14 克汞/吨，单位产品用汞量超标风险较大。四是存在不同种类固废混合的情况，入厂新汞触媒量远低于（20%以上）出厂废汞触媒量。五是行业无汞化进展缓慢。虽然国家加大资金投入和推广力度，但与含汞触媒相比，无汞触媒还存在催化效果、失活后利用处置、配套政策等关键问题尚未解决，无汞触媒尚未进入量产。

回收行业存在以下问题：一是回收处理能力严重过剩。自 2014 年含汞废物危险废物经营许可证由国家下放至省级以来，全国回收处理企业由 2012 的 3 家增至 2020 年的 12 家，回收处理量已超出产生量 5 倍以上。二是回收处理企业填报数据不规范。回收处理企业填报的接收废物名称未统一、命名不规范，填报类别/代码不一致，造成后续数据统计和核实困难。

汞触媒的生产、使用、回收是电石法聚氯乙烯及其上下游行业汞污染防治的重要因素，也是我国履行《公约》的重点和难点。目前，我国尚无汞触媒全周期污染控制的专用标准，对汞触媒的生产、使用、贮存、运输、回收等过程中的污染控制尚缺乏全面且具有针对性的技术标准。

因此，生态环境部固体废物与化学品管理技术中心于 2022 年 3 月启动编制《聚氯乙烯工业汞触媒生产、使用、回收过程汞污染控制技术规范》，并组织生态环境部对外合作与交流中心、贵州重力科技环保股份有限公司、宁夏新龙蓝天科技股份有限公司、贵州省万山银

河化工有限责任公司、内蒙古鄂尔多斯电力冶金集团股份有限公司、内蒙古宜化化工有限公司、新疆中泰化学股份有限公司、陕西金泰氯碱化工有限公司、新疆天业（集团）有限公司、银锐河北化工科技有限公司、四川永祥股份有限公司、内蒙古伊东集团东兴化工有限责任公司、陕西北元化工集团股份有限公司、北京龙智达新材料科技有限公司、内蒙古自治区生态环境科学研究院、宁夏回族自治区生态环境污染防治中心、铜仁市固体废物管理中心、云南省生态环境工程评估中心共同完成编制任务，以期进一步促进我国汞污染防治工作，积极推动我国履行《关于汞的水俣公约》，实现社会、经济和环境效益的统一。

## 1.2 主要工作过程

2022年3月，在前期开展的汞污染防治项目研究成果基础上，系统分析了我国汞触媒生产、使用及回收行业发展现状，汞触媒生产、使用及回收工艺及污染防治技术等等。

2022年3月至7月，对宁夏、贵州、内蒙古等10余家相关企业开展现场调研，并与当地生态环境部门和企业代表深入研讨，分析汞污染防治及电石法聚氯乙烯汞减半的污染控制技术关键和发展需求等，上报生态环境部政策研究建议《推进电石法（聚）氯乙烯用汞工艺有效履约应实行双控双环管理》。

2022年8月，生态环境部固体废物与化学品管理技术中心、生态环境部对外合作与交流中心、贵州重力科技环保股份有限公司、宁夏新龙蓝天科技股份有限公司、贵州省万山银河化工有限责任公司、内蒙古鄂尔多斯电力冶金集团股份有限公司、内蒙古宜化化工有限公司、新疆中泰化学股份有限公司、陕西金泰氯碱化工有限公司、新疆天业（集团）有限公司、银锐河北化工科技有限公司、四川永祥股份有限公司、内蒙古伊东集团东兴化工有限责任公司、陕西北元化工集团股份有限公司、北京龙智达新材料科技有限公司、内蒙古自治区生

态环境科学研究院、宁夏回族自治区生态环境污染防治中心、铜仁市固体废物管理中心、云南省生态环境工程评估中心等单位成立编制组。

2022年8月，召开内部审核咨询会，并根据审核意见对标准和编制说明进行了修改，形成了《聚氯乙烯工业用汞触媒全周期污染控制技术规范》（初稿）。

2022年9月-2023年4月，编制组内部多次讨论研究，形成《聚氯乙烯工业汞触媒生产、使用、回收过程汞污染控制技术规范》（征求意见稿）。

## 2 标准编制原则

本标准在编制过程中遵循以下原则：

（1）标准必须贯彻执行国家、行业的有关法律法规，应与国家的方针政策保持一致。

（2）与现行的国家、行业等其他环境技术转化相关标准保持协调一致，避免重复或矛盾。

（3）执行 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定。

（4）编制标准满足标准的“四性”要求，技术上的先进性、经济上的合理性、安全上的可靠性、实施上的可操作性。

（5）充分发扬民主，与有关方面协商一致。

## 3 我国聚氯乙烯工业用汞触媒生产、使用、回收现状

### 3.1 汞触媒生产现状

我国现有汞触媒生产企业16家，主要分布在贵州、宁夏、河北、河南四省。至2020年底，我国电石法（聚）氯乙烯企业已全部使用低汞触媒，典型低汞触媒生产工艺如下。

典型的低汞触媒生产工艺包括氯化汞溶解、氯化汞吸附、干燥、包装等主要工序组成，如图3.1所示。

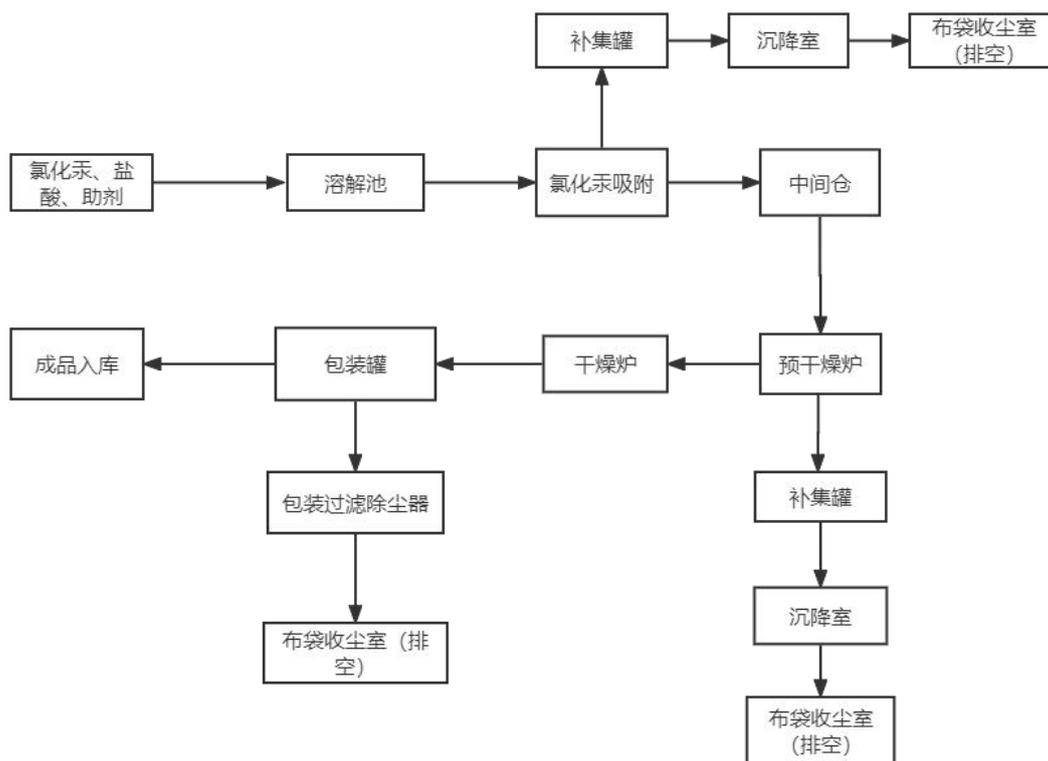


图 3.1 汞触媒生产工艺流程

### (1) 浸泡工段

将氯化汞、助剂等依次按低汞触媒生产配方投入溶解池内充分溶解，然后用泵输送至已投入活性炭的浸泡池内进行浸渍吸附；吸附完全后，将半成品低汞触媒转运至中间仓内暂存；然后，将中间仓的物料加入预干燥炉和干燥炉内进行干燥，控制含水质量分数 $\leq 0.3\%$ ；干燥结束后，进行出炉包装和产品入库。

浸泡过程产生的粉尘和水蒸气通过捕集罐、沉降室和布袋收尘室进行处理；得到的废水则进入废水循环池内澄清后循环浸泡使用；收集的粉尘则定期清理。

### (2) 干燥工段

- ①将低汞触媒半成品放料至预干燥炉和干燥炉内，密封好加料口；
- ②根据低汞触媒干燥操作规程，调整好控制柜温度（不超过  $140^{\circ}\text{C}$ ），启动电加热干燥器对干燥炉、预干燥炉内的物料进行干燥；
- ③取样分析合格后，停止干燥，将干燥炉内的物料放至包装罐内进行除尘计量

包装，入库。

干燥过程产生的尾气及粉尘通过捕集罐、沉降室和布袋收尘室进行处理。包装过程有一套专门的收尘系统，以布袋收尘室为主要设备。

### 3.2 汞触媒使用现状

汞触媒主要用于电石法聚氯乙烯工业生产，全国电石法聚氯乙烯企业约 60 家，主要分布在内蒙古、新疆、山东、陕西、河南等 19 个省份。

电石法聚氯乙烯生产过程的汞触媒使用工序，主要包括原料气净化、混合、脱水、预热，汞触媒干燥、活化，氯乙烯转化、净化、压缩、精馏、变压吸附等相关过程，汞去向主要是废汞触媒、含汞废活性炭、含汞废盐酸、废碱液等。典型的氯乙烯生产工艺如图 3.2 所示。

来自乙炔工段的乙炔气经乙炔砂封与来自氯化氢工段的氯化氢气体以 1:1.05~1.1 配比进入混合器，混合后的气体经两组冷却器冷却后进入除雾器进一步脱水，脱水后的混合气进入预热器，之后混合气体进入装有汞触媒的一组转化器进行第一次转化，经过初步转化的混合气体再进入二组转化器，反应后的粗氯乙烯进入除汞气脱汞后，进入冷却器降温，降温后进入制酸塔，回收气体中的氯化氢进入水洗塔，然后进入碱洗塔，然后经除沫器，一部分进入气柜一部分进入压缩机，压缩后的气体进入全凝器，没有冷却的气体进入尾气回收系统达标后排放。

全凝器和尾气冷凝器冷凝下来的氯乙烯液体进入粗单体贮槽，除水后氯乙烯液体进入低沸塔，塔釜再沸器用热水加热塔顶，用 0 度水降温冷却除去低沸物的粗氯乙烯液体进入高沸塔，塔釜再沸器用热水加热塔顶，用 0 度水冷却气态氯乙烯进入成品冷凝器，用 0 度水冷凝成液体氯乙烯，成品氯乙烯进入单体贮槽贮存再送聚合工段。

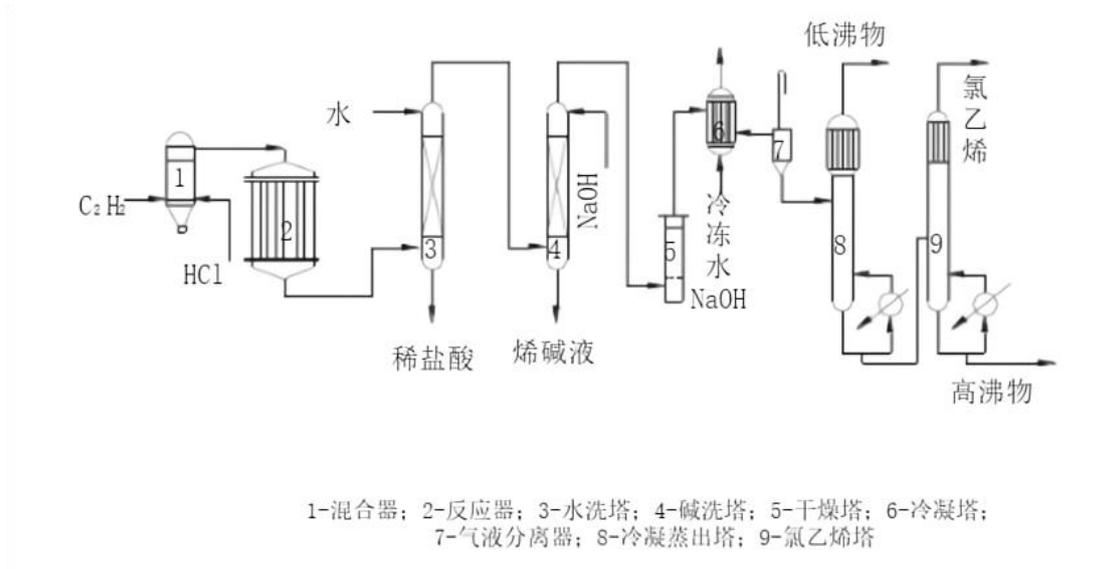


图 3.2 电石法氯乙烯合成工艺流程

### 3.3 废汞触媒回收现状

我国现有废汞触媒回收企业 12 家，主要分布在贵州、宁夏、河北、河南 4 省。

废汞触媒回收工艺主要包括蒸馏法和控氧干馏法。蒸馏法主要包括预处理、蒸馏、冷凝、集汞等工序。

#### (1) 技术原理

蒸馏法是指将废汞触媒进行化学预处理，使氯化汞转化为  $\text{HgO}$ ，然后再将其置于蒸馏炉内，加热使之分离为汞蒸气，经冷凝回收金属汞。蒸馏炉包括燃气节能蒸馏炉和煤热列管式蒸馏炉。

该技术成熟度高，可有效回收废汞触媒中的金属汞。适用于任何形态、浓度废汞触媒中汞的回收处理。

#### (2) 工艺流程

蒸馏法处理废含汞催化剂工艺流程，如图 3.3 所示。

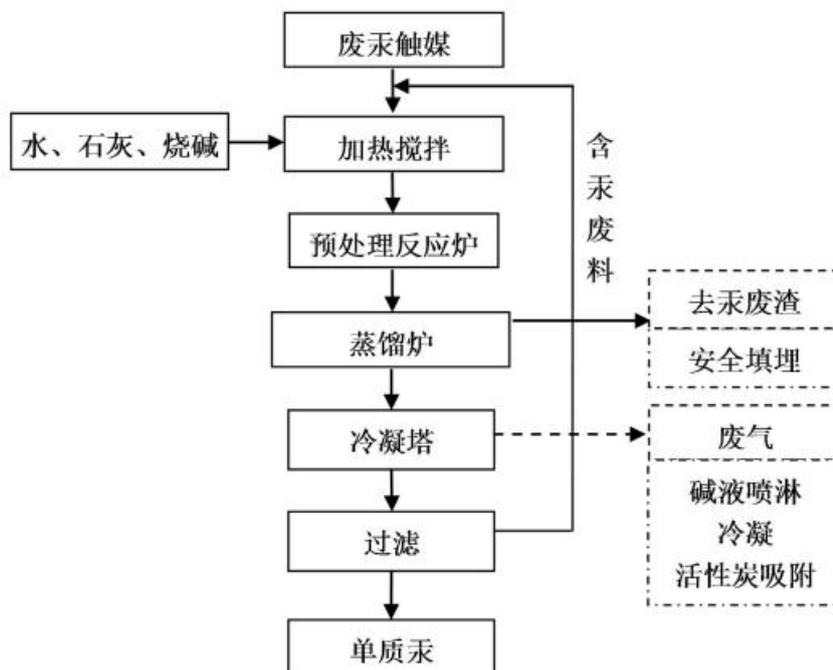


图 3.3 蒸馏法处理废汞触媒可行工艺流程

### (3) 可行工艺参数

蒸馏法回收汞工艺可行工艺参数：预处理反应时间大于 2h，反应温度 80-100℃；焙烧蒸馏反应时间大于 8h，燃煤列管式蒸馏炉温度控制在 800-1000℃之间，燃气节能蒸馏炉温度控制在 700-800℃之间。

### (4) 污染物消减及排放

蒸馏法回收废汞触媒中的汞回收率可到 97%以上，含汞废气处理系统可回收废气中约 90%的汞，经多级处理后可达到《危险废物焚烧污染控制标准》的要求。处理后的废渣需鉴定，属于一般废物的按照一般废物进行管理，属于危险废物的按照危险废物管理。

### (5) 二次污染及防治措施

废汞触媒焙烧蒸馏处理过程产生的污水经处理后回用，固体残渣优先考虑资源再利用，或在指定填埋场进行安全填埋，活性炭经鉴定属于危险废物的，按照危险废物进行处理。

控氧干馏法主要包括高温炉升华、氯化汞吸收、活性炭冷却包装

等工序。

### (1) 技术原理

废汞触媒控氧干馏技术特指控氧干馏法回收废触媒  $\text{HgCl}_2$  及活性炭工艺，是利用  $\text{HgCl}_2$  高温升华且其升华温度低于活性炭焦化温度的原理，在负压密闭和惰性气体（如氮气）气氛环境下，通过干馏实现  $\text{HgCl}_2$  和活性炭同时回收。

该工艺可实现氯化汞和活性炭的资源综合利用，还可有效避免回收过程中的汞流失，氯化汞的回收率达到 90%；适用于电石法生产 PVC 废汞触媒的处理，采用密闭循环回收，在运行中对环境不会造成污染。

### (2) 可行工艺流程

控氧干馏法处理废汞触媒可行工艺流程如图 3.4 所示。

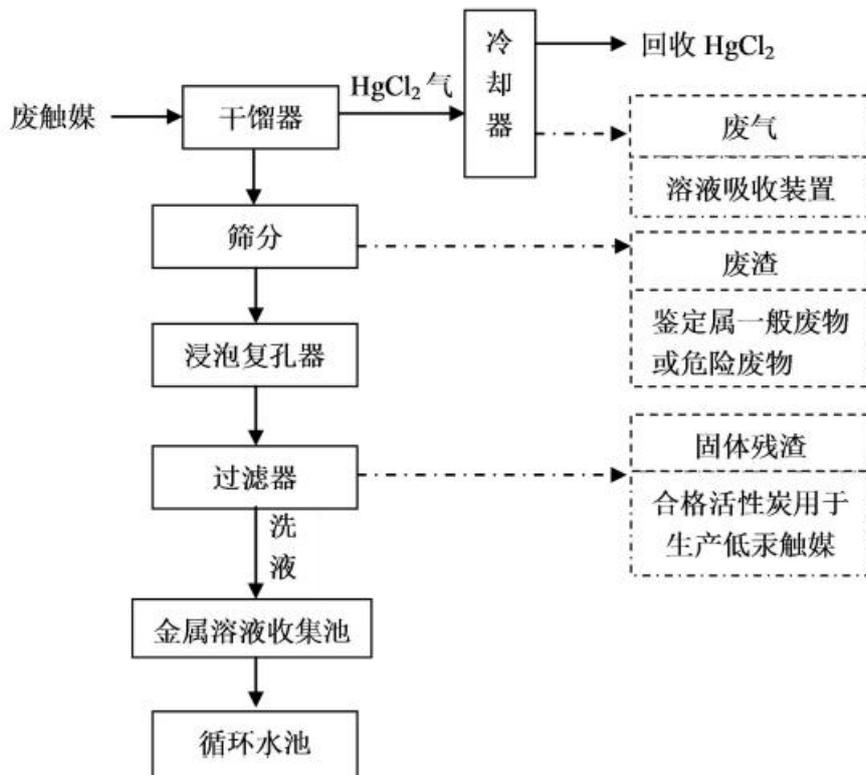


图 3.4 控氧干馏法处理废汞触媒可行工艺流程

### (3) 可行工艺参数

含汞量为 4%左右的废触媒一次性加料  $9\text{m}^3$ ，间歇式操作，6h 为

一个周期。

#### (4) 污染物控制及排放

控氧干馏法回收废汞触媒中的汞回收率可到 90%以上, 废气经处理排放浓度低于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 。处置后含汞废渣汞含量在  $20\text{mg}/\text{kg}$  以下, 需鉴定后根据其废物类别进行管理。

#### (5) 二次污染及防治措施

控氧干馏法废水可回用, 不外排环境; 处理后产生废渣经鉴定属于危险废物的, 交由具有危险废物处理资质的机构处理。

## 4 标准结构和主要技术内容说明

### 4.1 标准内容结构

本标准核心内容的结构包括:

- (1) 范围
- (2) 规范性引用文件
- (3) 术语和定义
- (4) 总体要求
- (5) 汞触媒生产过程的污染控制要求
- (6) 汞触媒使用过程的污染控制要求
- (7) 汞回收过程的污染控制要求
- (8) 环境和污染物监测要求
- (9) 环境管理要求

### 4.2 适用范围

本部分是对本标准所适用的范围的界定。主要包括汞触媒生产、使用、回收过程的汞污染控制和环境管理要求。可作为电石法聚氯乙烯生产用汞触媒生产、使用、回收过程的有关建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可管理、清洁生产审核等的技术参考。

### **4.3 规范性引用文件**

本部分列出了在标准内容中所引用的国家标准和行业标准等规范性文件。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

### **4.4 术语和定义**

本部分为执行本标准制定的专门术语，并对容易引起歧义的名词进行了定义。具体包括：汞触媒、废汞触媒、废汞触媒汞的回收率等术语和定义。

### **4.5 总体要求**

按照《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第四条：固体废物污染环境防治坚持减量化、资源化和无害化的原则，本技术规范提出了尽可能对废汞触媒进行回收利用，并规定回收利用过程要最大限度地控制汞污染，控制环境风险。本部分规定汞触媒的生产、使用、回收的总体原则和总体环境管理要求。

### **4.6 汞触媒生产过程的污染控制要求**

本部分规定了汞触媒生产中过程的污染控制要求，包括汞触媒生产用水应全部循环使用，禁止废水外排；汞触媒生产工序应安装气体收集、处理设施；排放废气、企业边界汞及其化合物（以汞计）排放限值应符合 GB31573 要求；汞触媒生产过程产生的固体废物应按危险废物（危废代码：900-022-29、900-452-29）管理；生产汞触媒的车间地面应采取防腐蚀、防渗措施，确保表面无裂隙。按照《公约》要求，鼓励使用不吸附汞及其化合物的墙体材料。

### **4.7 汞触媒使用过程的污染控制要求**

本部分规定了汞触媒使用过程的污染控制要求。一是规定了氯乙烯合成工艺参数应满足《电石法聚氯乙烯行业低汞触媒高效应用技术指南》相关要求；二是规定了排放废气中汞及汞化合物排放限值应符合 GB15581 相关规定。三是规定了汞触媒使用过程废水处理处置要

求，水环真空泵废水、氯乙烯碱洗废水、氯乙烯副产酸应返回工艺过程进行循环使用或综合利用。车间或生产装置排放含汞废水排放限值应符合 GB15581 相关规定。四是为有效提高除汞效率，规定转化器后应安装高效除汞器，定期更换吸附材料，保证除汞效率。五是根据实际调研，考虑到装填时增加的活性炭和废触媒的吸潮水分，废汞触媒的产生量不应高于汞触媒用量的 1.2 倍。六是规定了汞触媒使用过程中产生固体废物的污染防治要求。

#### **4.8 汞回收过程的污染控制要求**

本部分规定了废汞触媒回收汞过程的污染控制要求。包括回收过程产生的废水、废气、固废的污染控制要求。排放废气中汞及汞化合物排放限值可参照 DB 52/1422 执行。鼓励企业采用先进技术提高废汞触媒汞的回收率。

#### **4.9 环境和污染物监测要求**

本部分规定了汞触媒生产、使用、回收过程的环境和污染物监测要求，主要监测方法参考《无机化学工业污染物排放标准》(GB31573)、《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》(GB 15581)、《汞及其化合物工业污染物排放标准》(DB521422)、《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南(试行)》(HJ 1209)；监测频次要求参考《排污许可证申请与核发技术规范 专用化学产品制造业》(HJ 1103)、《排污单位自行监测技术指南 无机化学工业》(HJ 1138)、《排污单位自行监测技术指南 总则》(HJ 819)、《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南(试行)》(HJ 1209)、《排污单位自行监测技术指南 聚氯乙烯工业》(HJ 1245)。

#### **4.10 环境管理要求**

结合现有相关管理规定及政策，本标准制定了汞触媒生产、使用、贮存、回收过程中的环境管理要求。具体包括：管理制度、人员培训、出入库管理、污染预防机制和环境应急管理制度、台账管理和废汞触

媒收集、贮存、运输转移管理等。

#### 4 与相关标准的关系分析

自 2012 年，国家先后发布了《工业清洁生产推行“十二五”规划》（工信部联规[2012]29 号）、《废氯化汞触媒危险废物经营许可证审查指南》（环保部 2014 年第 11 号）、《排污许可证申请与核发技术规范 聚氯乙烯工业》（HJ 1036-2019）、《氯乙烯合成用低汞触媒》（GB/T 31530-2015）、《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）、《关于印发〈电石法聚氯乙烯单位产品用汞量减半目标完成情况评估细则（试行）〉的通知》（环办固体[2019]61 号）等，对控制电石法生产（聚）氯乙烯行业用汞量、清洁生产水平、污染物的排放等方面起到了规范和指导作用。

但是现有法律法规和标准规范针对汞触媒生产、使用、贮存、运输、回收等全周期的汞污染控制仍然是空白。汞触媒是电石法聚氯乙烯行业中对生态环境影响最大的风险源，建立针对汞触媒生产、使用、贮存、运输、回收全过程的污染控制标准，是对现有涉汞行业污染控制标准规范体系的强有力补充和完善，对全面降低汞的环境污染风险、规范废汞触媒回收利用过程中的污染防治行为具有重要作用，将对我国履行《关于汞的水俣公约》起到关键推动作用。

我国是全球采用电石法生产聚氯乙烯产能最大的国家，除我国外印度也有较少产能，但无相关标准，因此在国际上不存在同类型标准。

#### 5 实施本标准的环境效益及经济技术分析

本标准规定了汞触媒生产、使用、回收过程中的污染控制技术要求，以及监测和环境管理要求，可作为汞触媒生产、使用、回收有关建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可管理、清洁生产审核等的技术参考。

本标准中的涉及汞触媒生产、回收工艺均为国内已有实际应用的

工艺，是相对成熟、可靠、环境风险可控的工艺技术。汞触媒生产、使用、回收是电石法聚氯乙烯生产及其上下游行业汞污染防治最为关键的环节。本标准的实施，将进一步促进我国汞污染防治工作，积极推动我国履行《关于汞的水俣公约》，可实现社会、经济和环境效益的统一。