

发展低汞无汞技术 是聚氯乙烯行业发展必经之路

The development of low-mercury & mercury-free technologies is the inevitable course for developing PVC industry

■文/凌曦 孙阳昭

目前我国聚氯乙烯(PVC)行业已经呈现供大于求的局面。“十二五”期间,我国电石法PVC发展面临着巨大的挑战,行业竞争进一步加剧,过度竞争将促进PVC行业的整合,淘汰高耗能高污染的装置。大力发展低汞技术、无汞技术和路线,推进企业节能减排,是PVC行业健康可持续发展的必经之路。

一、聚氯乙烯行业发展现状

聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)统称为五大通用塑料,生产原料全部来自于石油。PVC应用十分广泛,既可生产强度和硬度都很高的硬质制品,如管材、管件、门窗、包装片材等,也可加入增塑剂生产非常柔软的制品,如薄膜、片材、电线电缆、

地板、合成革以及涂层。

2013年全球PVC产能5505万吨,产量3994万吨,消费量3987万吨。我国由于石油资源缺乏,大多采用电石法生产PVC。2013年我国PVC产量在国内五大通用塑料产量中排在首位,消费量位居第三(图1)。

目前国外PVC的生产基本以乙烯法为主,而我国富煤贫油少气的实际情况,决定了我国电石法PVC占据主导地位。电石法生产PVC的原料是煤炭,煤炭与石灰石在高温下制成电石,电石遇水生成乙炔,在氯化汞催化剂作用下,乙炔与氯化氢合成氯乙烯,然后经聚合制成PVC。2000年乙烯法占比57%,电石法占比43%;而到了2013年,乙烯法仅占比18%,电石法则占据了80%以上的产能和产量。电石法的生产技术流程图如图2所示。

表1 近年来我国PVC产能产量情况表(万吨)

年份	产能	产量
2008	1581	882
2009	1781	916
2010	2043	1130
2011	2163	1295
2012	2341	1318
2013	2474	1530

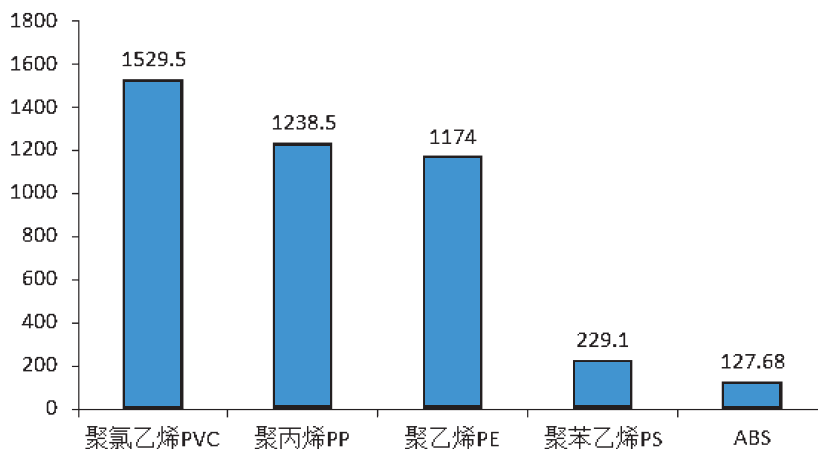


图1 2013年我国五大通用塑料产量

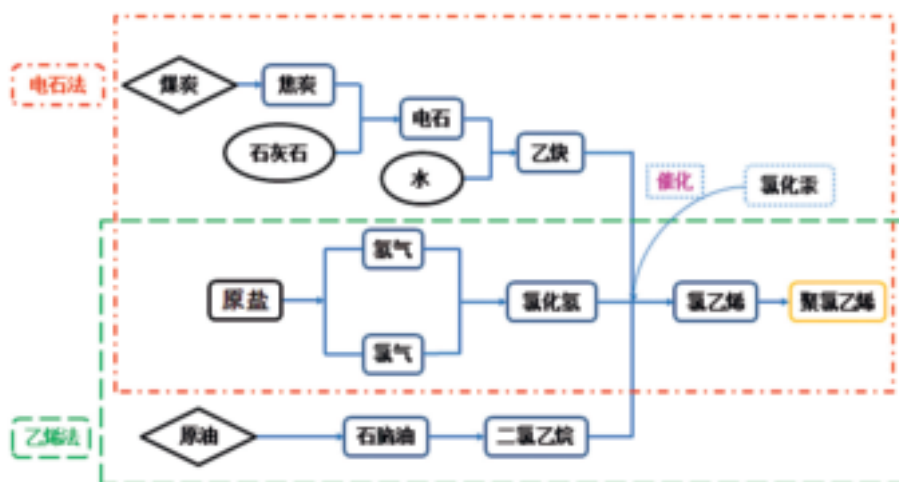


图2 电石法、乙烯法生产PVC的技术流程图

二、聚氯乙烯行业面临的挑战

(一) 国际国内限汞压力巨大

2013年10月10日,联合国环境规划署通过了旨在控制和减少全球汞排放的《关于汞的水俣公约》。公约明确要求,2020年单位PVC生产的用汞量要比2010年减少50%,并且在缔约方大会确认技术经济可行的无汞催化剂5年后,最终淘汰汞的使用。“减量化、无汞化”将是电石法PVC行业需长期坚持的汞污染防治工作路线,既是行业加快转型升级的必然选择,也是提高行业安全环保水平,履行国际汞公约义务的紧迫要求。

为大幅削减汞用量和排放量,我国政府出台了相

关的产业政策,明确规定了时间进度要求。例如,国家工业和信息化部2010年发布的《部分落后工艺和产品淘汰目录》和国家发改委2011年发布的《产业结构调整指导目录》等文件中均将使用高汞催化剂的PVC生产列为需要淘汰的工艺。2010年工信部发布的《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)、《高风险污染物削减行动计划》和2011年环境保护部发布的《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)等文件中要求在PVC生产行业全面推广使用低汞触媒,加大无汞触媒和无汞技术路线的研发力度;加快汞污染综合防治技术的研发、示范和

推广,提升聚氯乙烯行业汞污染防治技术水平;不断完善汞触媒的全过程监督管理机制,全面防范触媒生产、使用和回收过程中汞的流失。

我国目前低汞触媒及废汞触媒回收等汞污染防治技术已经成熟,低汞触媒完全能够达到高汞触媒的使用效果,同时还能降低企业的生产成本。然而截止2015年底,低汞触媒的实际使用率只有30%左右,与国家相关规定相差甚远。电石法PVC行业同时面临着巨大的国际公约和国内政策压力,汞污染防治工作举步维艰。

(二)汞资源短缺

目前电石法氯乙烯工艺普遍使用汞触媒催化剂,它是以活性炭为载体,浸渍吸附氯化汞制备而成的。汞触媒在使用过程中由于升华及中毒等原因会造成活性下降并产生汞的损耗与流失。据统计,中国消耗了全球20%的汞,其中大约60%的汞用于电石法PVC生产。目前,我国每吨电石法PVC消耗氯化汞触媒平均约1.2千克(以氯化汞的平均含量11%计),2010年我国电石法PVC产量约7500千吨,按照此数量计算,中国电石法PVC行业使用汞触媒约9千吨,氯化汞的使用量约为990吨,年耗汞量超过730吨。

近年来随着我国电石法装置产能的不断扩张以及汞触媒使用量的逐年上升,我国的汞资源也日趋枯竭。贵州万山、铜仁、丹寨及湖南等地的著名汞矿山已无汞可采,现仅存陕西浔阳的些许小规模个体矿山勉强维持生存。低品位小汞矿所产的汞品质下降以及从废汞触媒中回收汞的使用比例上升,也降低了汞触媒的性能,汞触媒的单耗已从前些年的1.0千克/吨PVC左右上升到目前的1.2—1.4千克/吨PVC。

与此同时,国内汞市场面临着较大的压力,汞价格持续走高。精汞价格已从2003年的7.3万元/吨上升到2008年的20—23万元/吨。汞资源的短缺造成了汞触媒价格的快速上涨,与近年来国际原油价格下降和电力价格的上涨等因素一同造成了电石法PVC生产的成本优势不再,电石法PVC企业的生产成本上升、利润下降,甚至使得超过半数的电石法PVC生产企业难以盈利。

电石法PVC行业大量使用高汞催化剂带来了汞资源、汞污染等一系列严重影响行业健康、可持续发展的问題,如不及时采取汞削减和控排措施,电石法PVC企业不仅面临着国内外环境约束对行业发展影响的压力,更面临着汞资源匮乏、今后无汞可用的威胁。



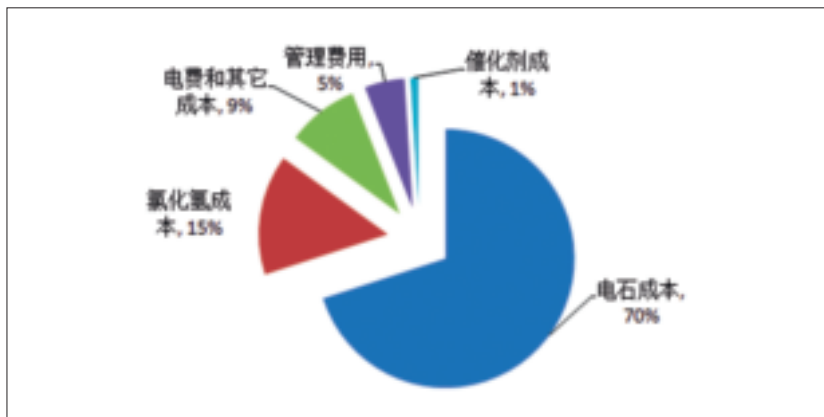


图3 电石法PVC生产成本构成

三、对于聚氯乙烯行业低汞无汞化发展的建议

(一)继续大力推广低汞触媒技术

低汞触媒是指符合由工信部下发的HG/T4192-2011标准的产品。该标准中有两个主要指标,一是氯化汞含量为4-6.5%从而使得氯化汞的使用量只有普通汞触媒的50%左右,而其性能能够达到甚至超过高汞触媒;二是汞的烧失率,在250℃下3小时氯化汞的损失率不能大于3%,普通汞触媒的氯化汞损失率则在20%以上。低汞触媒使用后的废触媒中氯化汞含量仍可达到4%以上,大大降低了氯化汞的消耗。目前低汞触媒的应用已有7年,在很多企业都取得了很好的效果。

近几年我国低汞触媒的应用已取得突破性发展,使得PVC行业的用汞量消减一半左右,每年可以降低氯化汞使用量480吨,折合汞355吨。然而由于汞触媒生产企业大多分布在汞矿比较丰富的云贵高原地区,而PVC企业主要分布在北方地区,汞触媒的回收和再生产都要运回云贵地区,导致低汞触媒的生产能力受到限制。目前我国低汞触媒生产能力仅为4000吨/年,预计2015年的需求量将达到12000吨以上。因此,现行的低汞触媒生产技术在大面积工业化生产方面仍需继续发展,使得生产能力满足行业需求。应在此基础上进一步大力推广低汞触媒的应用,加速低汞触媒替代高汞触媒的步伐。

(二)继续大力研究无汞技术和无汞路线

从长远来看,无汞化是电石法PVC行业的健康可持续发展的必经之路,目前我国无汞路线已经取得一些进展,无汞触媒的研发还未有突破,国家应该进一步加大支持力度和投入。同时,也有利于提升企业自

主创新能力,增强企业活力和竞争力。

1. 无汞触媒开发

国内无汞触媒的研究始于上世纪八十年代,主要是使用其他的氯化重金属替代氯化汞,在均相或是非均相体系下进行反应。经过几十年的努力,国内生产企业与科研院所相结合,针对不同催化剂配方、载体种类、催化剂制备方法以及适用的反应技术、反应器进行了积极的尝试和探索。然而由于研发难度大、所需时间长,尚未取得突破性的进展,目前部分研究机构联合生产企业已经开始进行无汞催化剂生产线侧线试验。

2. 无汞路线

(1) 乙烯法

由于生产方式上具有优势,乙烯法生产PVC在履行汞公约、保护环境方面,将发挥不可替代的积极作用。目前,我国PVC年产销量在1300万吨左右,若全部采用乙烯法生产,消耗乙烯620万吨;如50%用乙烯法生产,只需乙烯310万吨,扣除原有乙烯法的产能,新增乙烯需求不足200万吨,不会对我国年需求量4700万吨的乙烯供求市场产生太大影响。同时,近年煤制乙烯、天然气制乙烯有了较大发展,2013年中国已经有273万吨的煤制烯烃生产规模,乙烯生产多样化格局逐渐形成,将对乙烯法PVC形成支持。煤基能源化工行业的专业研究机构亚化咨询的研究结果表明,2018年中国煤(甲醇)制烯烃产能将达2365万吨/年。此外,随着近期国际油价的下跌和北美页岩气开发等因素,乙烯将更具价格优势。

(2) 乙炔和二氯乙烷法

近年来,我国针对全球禁汞大环境下PVC行业

所面临的困境,同时结合甲醇制烯烃(MTO/MTP)迅速发展的态势,开发出以乙炔和二氯乙烷为原料生产氯乙烯的无汞催化新工艺路线。该新工艺是以乙炔和二氯乙烷为原料,在碳载钡盐催化剂的作用下,实现二氯乙烷乙炔分子间的氢、氯原位转移,一分子乙炔和一分子二氯乙烷分子催化重整得到两分

子氯乙烯,是一种全新的非汞催化制氯乙烯新工艺,且原子经济、反应条件温和、催化剂选择性极高、单体质量高于传统方法。该技术生产每吨PVC的电石消耗量下降50%,综合能耗和生产成本均有所降低,而且完全消除汞污染,解决了电石法PVC行业汞污染这一世界难题。目前这一技术中试取得了较好的效果,应用前景广泛。

(三)加强行业监管,提升企业意识

我国虽然在国家层面对PVC行业的汞污染防治工作认识较深,行动较快,政府各部门相继出台了汞污染防治政策,但地方参与程度较低,基层监管不到位导致工作很难落实。PVC汞污染防治问题识别正确、措施得当、目标明确,但仍存在监管责任模糊的现象,从而严重影响行业汞污染防治工作的顺利开展。

近年来在某些地区,一些高汞触媒企业打出了低汞触媒的幌子,供高汞触媒开低汞触媒发票以应付环保部门检查,更有甚者把回收的废汞触媒和高汞触媒掺在一起冒充低汞触媒。这些行为不但影响了低汞触媒的声誉,扰乱了低汞触媒的市场,而且造成了行业触媒消耗大幅增加,给企业带来了经济损失。因此,应进一步明确PVC行业监管责任,加大对汞触媒生产企业的监管和处理力度。通过核查,杜绝持证企业五联单造假、只回收不处置、违法出借资质证件而导致废汞触媒非法交易谋取暴利行为;坚持“谁发证、谁管理,谁违法、证吊销”的原则,抓好汞污染防治的关键环节。

同时,绝大部分PVC企业环保意识不强,未能深刻意识到汞污染防治的重要性。传统的高汞触媒在工业化生产中技术路线非常成熟和稳定,而使用低汞触媒在工艺流程中需要一定的磨合和适应,企业为追



求经济效益,往往会更重视产能因素而忽略环境因素。此外,电石法PVC行业已经有60多年的历史,触媒企业与PVC企业形成了固化利益,在监管不力的情况下,企业不可能主动开展汞污染防治工作。

因此,应当抛开外部环境对行业的约束,从行业本身的自律、可持续发展的角度,使企业充分意

识到PVC行业无汞化的重要性,还应该进一步加强宣传教育工作,让企业关注废汞触媒回收问题,利用好存量汞,实现汞平衡,为行业争取发展空间和时间,从而转被动为主动,积极应对挑战。

(四)加速产业整合,提高产品质量

近年来,受到行业形势和政策要求等因素的影响,部分高污染、高能耗企业随着产能置换甚至落后产能淘汰而退出市场。从数据来看,除2012年和2013年分别有12万吨和20万吨乙炔法产能退出外,其他年份退出的PVC装置均为电石法工艺。政府应在国际公约要求和国家政策的推动下,利用行业竞争激烈的现状,推动PVC产业的洗牌整合,加速淘汰产能落后的小企业。

此外,我国PVC产品标准较低,并在技术方面上下游脱节。国外PVC企业一般会针对下游制品生产提供专用料,因此国际上PVC有两千多个专用料牌号;而我国只生产符合国家标准PVC,只有十几个牌号,而长期生产的只有三、五、七型三个牌号。下游企业用这三个牌号的PVC自由发挥,仅考虑降低成本,导致PVC制品质量降低,成为低档次产品的代名词,从而使PVC应用进入了恶性循环。因此应建立以产品为主线、从树脂生产到制品的全过程战略联盟,把PVC树脂的生产、专用料的开发、专用加工设备、专业产品开展完整的系列研究,形成完整技术,并实现标准化,从而整体提高我国PVC及加工机械行业和后加工的整体水平。通过加速产业的结构化整合、在行业内提高产品附加值来促进我国PVC行业的健康、绿色发展。^[12]

作者单位:环境保护部环境保护对外合作中心