



联合国



环境规划署

Distr.
GENERAL

UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.2
2 December 2019

CHINESE
ORIGINAL: ENGLISH

执行蒙特利尔议定书
多边基金执行委员会
第八十四次会议
2019年12月16日至20日，蒙特利尔

附录

关于中国四氯化碳生产及其原料用途的报告(第 75/18 (b)(三)号决定)

背景

1. 在第七十五次会议上，执行委员会决定邀请中国政府对该国四氯化碳的生产及其原料用途进行研究，并在 2018 年底前向执行委员会提供研究结果(第 75/18(b)(三)号决定)。
2. 根据第 75/18(b)(三)号决定，世界银行于 2019 年 10 月 21 日代表中国政府提交了关于四氯化碳的生产及其原料用途的报告。
3. 由于该报告载有被视为具有商业敏感性的信息，本文件仅载列该报告和秘书处评论的简要摘要。执行委员会成员提出要求后即可索取完整报告。

报告的目标

4. 该报告的目标是了解氯甲烷¹生产、四氯化碳副产品和氯甲烷生产的操作，以及四氯化碳在生产非消耗臭氧层物质化学品中的原料用途；分析和评价四氯化碳在氯甲烷生产中的排放状况，及其所有的转化和原料使用过程；并提交一份概述调查结果的项目报告。

¹氯甲烷工厂生产甲基氯、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳。

调查覆盖面和方法

5. 对中国所有 15 个氯甲烷生产厂家²和 23 个四氯化碳原料用户进行了调查，现场访问了其中的 5 个氯甲烷生产厂家和 8 个四氯化碳原料用户。³

6. 通过以下途径获得有关四氯化碳生产、使用和排放的技术信息：

- (a) 问卷调查，其中涉及的信息有：氯甲烷生产、转化和原料用途的生产过程和技术以及相应的四氯化碳排放；企业对在所有相关过程中降低四氯化碳排放的认识和建议；
- (b) 进行实地考察以核对问卷信息、核实生产线状况、加工技术的进步、企业管理系统质量、四氯化碳排放量估计数和潜在排放点；并与技术人员讨论降低四氯化碳排放的可能方法；
- (c) 生态和环境部环境保护对外合作中心管理信息系统备案；
- (d) 文献评估的信息。

7. 根据收集到的信息，编制了四氯化碳供应和使用概况，包括与氯甲烷生产、四氯化碳转化和原料用途有关的技术信息，以及四氯化碳在所有这些过程中的排放状况和控制水平。

8. 开发了评估四氯化碳排放的模型，其中考虑到基于生产流程图的四氯化碳流的情况；这种四氯化碳含量流，依据了决定四氯化碳含量的产品的质量指数、直接测量或基于加工条件和/或工程经验。理论上，所有四氯化碳流中的四氯化碳数量必须达到材料平衡，这是评估数据可靠性和一致性的基础。对于氯甲烷管理生产过程，用“氯的质量平衡”来评估各企业提供数据的准确性。至于化学品管理生产企业内四氯化碳的转化，以及四氯化碳在生产非消耗臭氧层物质时的原料用途，“四氯化碳的质量平衡”则成为一个初步标准。对于特定的化工生产流程，评价四氯化碳的潜在或最大排放量，可结合所有四氯化碳流的已知流速，四氯化碳的含量、温度、压力和其他必要条件，并结合其在排放到环境之前的最终用途或处置加工。

9. 根据四氯化碳流的类型，要求各企业让其技术人员填写有关特定生产加工的问卷。数据包括加工技术、生产流程图、流量和所有所涉四氯化碳流的四氯化碳含量。如果有实际数据，就用之；如果没有，将通过加工过程计算或最佳实证估计来进行估算。最后，由企业质量平衡，以确保所有数据集之间的内部一致性。然后，由项目专家根据生产过程的详细特征、专家的专业知识和工程经验来验证数据的真实性。如果数据有疑问，专家

²2018 年，一家新的氯甲烷制造厂家开始投产；本研究不包括这个第十六位生产厂家。

³在这 38 家企业中，36 家提供了信息；两家企业在 2015 年停产，2015 年至 2017 年没有采购和消费四氯化碳。根据工作范围，应至少对四家氯甲烷生产企业和六个原料用户进行实地考察；后者应涵盖三种主流的氯甲烷转化技术，即氯甲烷转化为甲基氯、氯甲烷转化为全氯乙烯和氯甲烷转化为氯仿。

将与技术员沟通，并根据企业的实际情况进行修改，直到所有数据都井井有条，经过可靠测量、正确的计算过程或做出合理经验估计。

10. 根据上述评估，对所有生产过程中四氯化碳的排放量进行了评价；来自北京化工大学和环境保护对外合作中心的专家以及所有相关企业的高级工程师参与了此次分析的建模过程。在此基础上，得出了三个次级行业的四氯化碳排放量以及中国四氯化碳总排放量。

调查结果

氯甲烷和四氯化碳的生产

11. 15 家氯甲烷生产企业安装了 44 条生产线，总生产能力为每年 2 350 000 吨。氯甲烷 (CH_2Cl_2 和 CHCl_3) 是由甲基氯 (MeCl) 和 Cl_2 两者之间的反应生成的。氯甲烷和四氯化碳的实际产量见表 1。

表 1：中国氯甲烷和四氯化碳的产量（公吨）

详 情	2015 年	2016 年	2017 年
氯甲烷产量	2,055,221	2,264,813	2,586,052
四氯化碳产量	97,161	105,675	122,759
四氯化碳产量所占百分比	4.73%	4.67%	4.75%

12. 在氯甲烷生产设施里生产出来的四氯化碳用于转化为非消耗臭氧层物质化学品，后者可作为加工剂，用于获得豁免的实验室和分析用途，以及原料用途。⁴用于转化为其他化学品和原料用途的四氯化碳占四氯化碳产量的 99% 以上；不到 1% 的四氯化碳生产用于实验室和分析用途，并用作加工剂。

13. 2015 至 2017 年期间，四氯化碳的库存量从 2015 年初的 1 435.9 公吨增至 2017 年底的 7 046.6 公吨。库存变化是四氯化碳生产和消费两者之差造成的，是正常业务活动的一部分。

14. 六家生产四氯化碳的企业使用未提炼的四氯化碳作为生产四氯化碳的原料，因此没有任何重馏分残渣。此外，所有氯甲烷生产厂家都必须通过合格的危险废物管理公司焚烧废渣以便处置，这类处置必须使用《蒙特利尔议定书》核准的无害处置技术。

15. 2017 年，四氯化碳生产产生的四氯化碳排放量为 391.26 公吨(占四氯化碳产量的 0.32%)，其中包括实际排放量 25.64 公吨和潜在排放量 365.62 公吨。⁵四氯化碳排放量非常低，符合先进的加工技术以及现场管理和控制。各企业在储罐出口安装了低温冷凝器，

⁴这里所指的原料用途是从氯甲烷生产厂家购买四氯化碳的企业，转化则指的是氯甲烷生产厂家，也包括其原料用途。

⁵潜在排放是指基于对各种废物流中四氯化碳可能排放的技术评估，并基于产品处置方法而估算的；与基于排放流中四氯化碳的直接估计之实际排放量不同，潜在排放量依据了排放到大气之前，四氯化碳流可能具有不同的四氯化碳水平的产品或处置方法的使用情况。

以减少四氯化碳储罐尾气的挥发性排放；多数企业的四氯化碳焚烧炉运作正常；具有先进货舱和产品舱连接的封闭系统，以避免装载/卸载过程和现场管理时的任何四氯化碳排放；在维护过程中，使用程序控制和先进设备，以便最大限度地减少四氯化碳的排放。

将四氯化碳转化为非消耗臭氧层物质化学品

16. 在 15 个氯甲烷生产设施中，每年有 234 500 公吨专门用于将四氯化碳转化⁶为六种非消耗臭氧层物质化学品，即甲基氯、氯仿、全氯乙烯、盐酸、五氟丙烷(PFP⁷)和五氟丁烷(PFB⁸)。

17. 2015 至 2017 年，转化为非消耗臭氧层物质化学品的四氯化碳产量分别为 62 854 公吨、70 807 公吨和 83 450 公吨。其中，用于转化为甲基氯、氯仿、全氯乙烯和氯化氢的四氯化碳占 99%以上；用于五氟丙烷(PFP)和五氟丁烷(PFB)的四氯化碳不到 1%。用于五氟丙烷(PFP)和五氟丁烷(PFB)的四氯化碳比例从 2015 年的 0.91%降至 2017 年的 0.36%。

18. 生产这四种非消耗臭氧层物质化学品消耗了 99%以上的四氯化碳，这种用以转化为非消耗臭氧层物质化学品的过程各有不同。甲基氯由四种反应物制成，即四氯化碳、H₂O、甲醇和氯化氢，甲基氯/氯化氢的产品比率可通过甲醇/H₂O 的进料比率来调节；四氯化碳与氢气反应生成氯仿；全氯乙烯的生产涉及两个反应过程，即烷烃放热氯化 and 四氯化碳的反应，以及四氯化碳吸热裂解制和全氯乙烯的反应。

19. 在中国，还有另外两种全氯乙烯生产加工，即乙炔氯化加工和 C1-C3 烷烃氯化加工。在前一个加工过程中，没有生成四氯化碳中间体或副产品，但在后一个加工过程中，生成四氯化碳副产品。由于乙炔在中国价格低廉且易得，乙炔氯化加工被用作全氯乙烯的主要生产技术。运用 C1-C3 烷烃氯化法，全氯乙烯由氯和二氯丙烷两者生成；最终的全氯乙烯产品是通过将所得四氯化碳和全氯乙烯混合物进行蒸馏而得。在此过程中，未经提炼的四氯化碳中间体被回收，并放回反应器中，四氯化碳在反应器里进一步热解至形成全氯乙烯。所有四氯化碳中间体在全氯乙烯生产过程中消耗殆尽。

20. 甲基氯和全氯乙烯的转化率(即生产一单位的产出产品所用之四氯化碳量)因生产厂家而有所不同，有些生产厂家的转化率每年不同；氯仿、氯化氢、五氟丙烷和五氟丁烷的转化率则没有显示这种差异。转化率的改变取决于投入化学品投料比的变化，如甲基氯和四氯化碳转化情况下的 H₂O 和甲醇，以及全氯乙烯转化情况下的烷烃。

21. 2017 年，四氯化碳转化为非消耗臭氧层物质化学品的加工过程中最大排放量为 102.20 公吨；其中包括 17.93 公吨的实际排放量和 84.27 公吨的潜在排放量。这相当于有 0.14%的四氯化碳转化为其他非消耗臭氧层物质化学品。据报，四氯化碳的排放率之所以很低，是采用了先进的四氯化碳转化技术，以及在大规模、连续和高度自动化生产过程所进行的程序管理。所有从事转化四氯化碳的氯甲烷生产企业都是专门为转化其四氯化碳副产品而设计的；在氯甲烷生产过程中也采取了类似的严格措施，从而大幅降低四氯化碳排放量。

⁶在中国，四氯化碳在氯甲烷工厂被转化为其他化学品，包括甲基氯、二氯甲烷和氯仿。

⁷五氟丙烷是 HFC-245fa。

⁸五氟丁烷是 HFC-365mfc。

四氯化碳的原料用途

22. 四氯化碳作为一种原料，用于生产其他化学品；中国有 21 个活跃的原料用户。⁹用作原料的四氯化碳数量从 2015 年的 29 199 公吨增至 2017 年的 42 158 公吨。2017 年，四氯化碳的五大原料用途消耗了用作原料的四氯化碳总量的 93.6%；四氯化碳的后三个原料用途所消耗的四氯化碳还不到用作原料的四氯化碳的 0.5%。

23. 对于所有原料用户而言，单个企业的材料转化率每年不同，在企业之间，同一原料转化率也有所不同。

24. 2017 年，作为原料用途的四氯化碳最大排放量为 177.92 公吨；这包括 39.37 公吨的实际排放量和 138.55 公吨的潜在排放量。这相当于用作原料的四氯化碳的 0.42%。排放量和排放率都低，显示通过调整反应条件、在生产过程中回收四氯化碳以及采取先进的四氯化碳生产技术和管理，使四氯化碳实现了高利用率。

其他用途

25. 该报告查明了四氯化碳在实验室、分析以及作为加工剂的用途；用于这些应用领域的四氯化碳数量不到其总产量的 1%。

环境监测

26. 报告还为环境监测提出了以下建议：

- (a) 所有缺乏废物处理能力的企业应予以关闭，以避免由于加工设施不具备良好的环境监测和废物管理而造成的污染；
- (b) 所有废水和废气在排入环境之前，必须集中处理以达到规定的标准；应定期监督和检测企业受污染的废水，如有不遵守排放标准的情况，应采取行动；
- (c) 为控制挥发性气体的排放，当地环保机构应对企业内外环境进行监测；当污染物的排放超过规定标准时，可要求企业立即停止生产以进行补救，必要时甚至关闭生产设施；
- (d) 根据 2016 年颁布的条例，“非法排放、倾倒和处置 3 公吨以上危险废物”构成严重环境污染罪，应移交公安机关实施处罚。所有化工企业均有其“节能减排”任务和年度目标，因此其排放的废物总量受到严格的监督和监测；
- (e) 氯甲烷生产企业应使用其现场焚烧炉处理四氯化碳蒸馏塔含有 20%至 60%四氯化碳的重残渣，以避免四氯化碳的潜在排放，而不应将这些残渣送往签订合同的危险废物处理中心；

⁹这 21 个活跃的原料用户不包括那些拥有其内部就可进行四氯化碳转化的氯甲烷生产厂家，只有一个氯甲烷生产厂家也购买四氯化碳以增加其内部生产。

- (f) 环境保护机构应定期对所有生产、转化和原料使用四氯化碳的企业进行检查和监督。这将有可能恰当地掌握这些企业的四氯化碳生产、消费和排放状况；
- (g) 应定期向各企业提供四氯化碳管理和政策培训，并应加强企业内的四氯化碳管理；
- (h) 今后，也应将全氯乙烯生产企业纳入消耗臭氧层物质的监督和管理范围。

秘书处的评论

27. 秘书处指出，该报告依据第 75/18(b)(三)号决定，不仅提供了关于该国生产四氯化碳及其用于原料用途的全面信息，包括四氯化碳的供应和使用，还提供了关于四氯化碳估计排放量的信息。秘书处还注意到中国政府在提供报告方面做出的巨大努力。

28. 在审查该报告期间，并考虑到第 75/18(b)号决定，秘书处要求澄清以下方面：四氯化碳的总体供应及其用途；如何监测其使用以及相关的报告框架；以及报告提到的排放量。以下是对秘书处评论的答复。

四氯化碳的供应、监测和报告框架

29. 世界银行解释说，四氯化碳报告的宗旨是提供信息以回应一名成员对全球四氯化碳排放量表示的关切。监测和评价工作范围（工作范围）是由中国相应编制的。

30. 关于四氯化碳供应以及用途监测和报告框架的概述，世界银行解释说：

- (a) 自 2010 年中国完全淘汰四氯化碳受控用途的生产和消费以来，生态和环境部(MEE)一直严格管理氯甲烷生产厂家，以符合《蒙特利尔议定书》对控制四氯化碳的要求规定；
- (b) 消耗臭氧层物质管理系统禁止使用四氯化碳；四氯化碳的消费只能用于《蒙特利尔议定书》缔约方允许的某些实验室分析和加工剂用途，并受配额许可证管理制度的制约；
- (c) 原料的使用受到年度登记管理制度的制约。在该国有七家具备四氯化碳销售资格的企业(三家是氯甲烷生产厂家，三家是从以上三家生产厂家购买产品的经销商，一家是从四氯化碳生产厂家购买四氯化碳残渣的蒸馏企业)，均需接受年度销售登记的管理。他们只能向持有四氯化碳消费配额的企业，或具有生态和环境部原料用途注册资格的企业销售四氯化碳。所有四氯化碳企业必须向生态和环境部报告与四氯化碳生产、销售和消费有关的数据；
- (d) 除了上述监测系统之外，自 2019 年以来，生态和环境部对那些把四氯化碳作为副产品生产的企业实施了额外的控制措施，以防止氟氯化碳-11 的非法生产。中国政府已采取措施，要求所有生产氯甲烷的企业安装全过程实时监测系统。安装了四氯化碳副产品的质量流量计，对四氯化碳的测量除其他外，

涵盖了生产、储存、转化、销售和残留液体等。该系统旨在实现对氯甲烷企业的在线监控；

- (e) 从 2019 年 6 月起，生态和环境部向全国所有 16 家氯甲烷生产企业派出监督工作组，对未提炼四氯化碳的产量、提纯、残渣、储存、转化和销售以及其他关键过程进行现场检查，以确保合法使用。生态和环境部将继续改进法律法规体系并强化监督和执法。

31. 秘书处要求提供更多信息，除其他外，特别说明中国的氯甲烷生产厂家的建立、消除瓶颈和扩大生产能力的情况；四氯化碳用于转化为其他化学品/原料用途与相关材料转化率两者之间的协调；监测和报告可能含有四氯化碳的废物的条例以及处置此类废物的方法；在生产四氯化碳或作为生产过程的一部分生成四氯化碳的企业，是如何进行排放监测的。世界银行表示，这些问题超出了四氯化碳调查报告的范围，将另行处理。

32. 世界银行告知秘书处，关于材料换算率的差异，顾问正在调查细节。秘书处注意到，同一企业内所报材料转换率中，有一些似乎每年都有所不同，从而难以全面监测四氯化碳的情况。

33. 关于生产氟氯烃-22 (HCFC-22) 所用原材料氯仿的四氯化碳含量，报告中交替显示为 0.005% 和 1.00%，世界银行表示，顾问将进一步研究这个问题。关于进一步技术升级能否进一步降低四氯化碳在氯仿的浓度问题，世界银行称，这个问题需要进一步研究，尚无更多信息。

34. 秘书处要求澄清一氯甲烷生产厂家购买四氯化碳用于转化为其他化学品的情况。世界银行澄清说，除有一个例外，所有氯甲烷生产厂家都只使用内部生产的四氯化碳。那个也购买四氯化碳以增加其内部副产品的氯甲烷生产厂家既注册为四氯化碳生产厂家，也注册为四氯化碳原料用户。相反的情况是，仅转化内部生产的四氯化碳的氯甲烷生产厂家无需注册为原料用户。无论某个氯甲烷生产厂家是否也是原料用户，所有氯甲烷生产厂家都必须具备内部转化能力。

35. 秘书处注意到关于由地方环境机构在与四氯化碳有关企业内外进行环境监测的建议，以及当排放超过规定的标准时，可能会要求企业停产。秘书处认为这项建议特别有助益，尽管执行起来可能需要一些时间。监控氯甲烷生产设施内外情况，应作为优先手段，以查明或排除四氯化碳潜在的重大排放源。

四氯化碳排放量的计算

36. 关于与四氯化碳排放有关的问题，秘书处注意到 2018 年 9 月在《地球物理研究快报》¹⁰上发表的一份报告，题为“东亚臭氧消耗物质四氯化碳的持续排放”。在该报告中，中国的四氯化碳排放量约为 16 吉克/年，比中国四氯化碳生产及其原料用途报告中估计的

¹⁰Lunt, M. F., Park, S., Li, S., Henne, S., Manning, A. J., Ganesan, A. L., et al. (2018). 东亚臭氧消耗物质四氯化碳的持续排放。《地球物理研究快报》，45。https://doi.org/10.1029/2018GL079500。

0.67 吉克/年高出 20 多倍。关于对这一差异可能的解释，世界银行建议，该问题最好留给缔约方会议、其科学评估小组以及技术和经济评估小组处理。

使用 C1-C3 烷烃氯化法监测生产全氯乙烯产生的四氯化碳

37. 秘书处要求澄清如何监测全氯乙烯生产期间，使用 1-C3 烷烃氯化法生产四氯化碳，以及将其注入生产过程中的情况；如何管控通过烷烃氯化法，生产全氯乙烯所用四氯化碳的情况；以及如何监测通过消耗臭氧层物质监测和控制的 C1-C3 烷烃热氯化过程来生产四氯化碳的企业。世界银行报告说，顾问正在了解这些细节。

观 察

38. 秘书处注意到中国政府在提交关于四氯化碳生产及其原料用途以及四氯化碳估计排放量的报告方面所做的巨大努力。秘书处注意到，由于采用了先进的加工技术以及现场管理和控制，报告估计的四氯化碳总排放量仅占 2017 年四氯化碳产量的 0.5%。报告还就四氯化碳的使用、生产、转化和原料使用的监测系统以及排放监测和减排提出了建议，供中国政府审议；这些干预措施将有助于改善法律法规体系以及强化监督和执法。

39. UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.1 号文件第一部分描述了中国政府为监测逐步淘汰的可持续性，将开展的一系列与氯甲烷生产和加工剂行业有关的活动，并介绍了秘书处对这些活动的评论。¹¹执行委员会不妨审议本文件所载信息以及上述文件介绍的相关信息。

建 议

40. 执行委员会不妨：

- (a) 注意到关于中国四氯化碳生产及其原料用途的报告(第 75/18(b)(三)号决定载有 UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.2 号文件)；
- (b) 审议是否要求中国政府结合对 UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.1 号文件所载第 83/41 号决定所列活动进展报告的讨论，对全氯乙烯工厂进行监测；
- (c) 邀请中国政府通过世界银行向 2021 年最后一次会议提交关于中国四氯化碳生产及其原料用途的最新报告，同时顾及 UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.1 和 Add.2 号文件所载的信息。

¹¹ UNEP/OzL.Pro/ExCom/84/22/Add.1 号文件，第 24 至 31 段和第 70 至 83 段。