



# 大宗无机化合产品和煤焦油馏化业环境、 健康与安全指南

## 前言

《环境、健康与安全指南》（简称《EHS指南》）是技术参考文件，其中包括优质国际工业实践（GIIP）所采用的一般及具体行业的范例。<sup>1</sup>。如果一个项目有世界银行集团的一个或多个成员国参与，则按照成员国政策和标准的要求，适用《EHS指南》。本《EHS指南》是针对具体行业，应与《通用EHS指南》共同使用，后者提供的指南针对所有行业都可能存在的EHS问题。如果遇到复杂的项目，可能需要使用针对多个行业的指南。在以下网站可以找到针对各行业的指南：<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

《EHS指南》所规定的指标和措施是通常认为在新设施中采用成本合理的现有技术就能实现的指标和措施。在对现有设施应用《EHS指南》时，可能需要制定具体针对该场所的指标，并需规定适当的达标时间表。

在应用《EHS指南》时，应根据每个项目确定的危险和风险灵活处理，其依据应当是环境评估的结果，并应考虑到该场所的具体变量（例如东道国具体情况、环境的吸收能力）以及项目的其他因素。具体技术建议是否适用应根据有资格和经验的人员提出的专业意见来决定。如果东道国的规则不同于《EHS指南》所规定的指标和措施，我们要求项目要达到两者中要求较高的指标和措施。如果根据项目的具体情况认为适于采用要求较低的指标和措施，则在针对该场所进行的环境评估中需要对提出的替代方案作出详尽的论证。该论证应表明修改后的指标能够保护人类健康和环境。

## 适用范围

本《EHS指南》包括化工制品制造工程及设备相关的信息，同时还包括大宗无机化和产品（LVIC）的生产，例如氨气、酸（如硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸）、氯碱（如氯、烧碱及纯碱等）、碳黑及煤焦油蒸馏（萘、菲及蒽）。附件 A 是对本行业的工业活动的总体介绍。

<sup>1</sup> 定义是：熟练而有经验的专业人员在全球相似情况下进行同类活动时，按常理可预期其采用的专业技能、努力程度、谨慎程度、预见性。熟练而有经验的专业人员在评估项目可采用的污染防控技术时可能遇到的情况包括（但不限于）：不同程度的环境退化、不同程度的环境吸收能力、不同程度的财务和技术可行性。



本文件包含下列部分：

- 1 具体行业的影响与管理
  - 2 指标与监测
  - 3 参考文献和其他资料来源
- 附录 A 行业活动的通用描述

## 1 具体行业的影响与管理

本章概述了生产大宗无机化合产品和煤焦油馏化行业在操作阶段发生的 EHS 问题，并提出如何对其进行管理的建议。关于如何管理大多数大型工业活动建造阶段和报废阶段各种常见 EHS 问题的建议包含于《通用 EHS 指南》。

### 1.1 环境

与高产量无机化学品生产相关的常见环境问题主要包括：

- 废气排放物
- 废液
- 废弃物
- 危险材料管理
- 噪声
- 异味
- 装置报废

#### 废气排放物

无机化学品及化工产品的生产和使用通常会产生大量的排放物；但是，由于现代技术支持封闭系统操作，因此极大地减少了环境排放物。

化工生产工艺中的排放源包括工艺尾气、加热器及锅炉、阀门、法兰、泵及压缩机，原材料、产品及中间体的储存和转运，废水处理，火炬以及应急排放孔。

尽管化工生产工艺的排放物会因具体工艺和相关原料的不同而不同，但是在常规操作中，点污染源或无组织污染源都可能会排放一些常见的污染物，主要包括：二氧化碳（CO<sub>2</sub>）、氮氧化物（NO<sub>x</sub>）、硫氧化物（SO<sub>x</sub>）、氨气（NH<sub>3</sub>）、酸及酸雾、氯气及粉尘。挥发性有机化合物及焦油烟气源自炭黑生产装置和煤焦油蒸馏装置。

化工制造业的气体排放物通常可以通过吸附工艺或吸收工艺进行控制。例如，气体动力学直径小于 1 mm 的颗粒排放物通常可以通过袋滤器及静电除尘器等高效系统进行控制等。

化工生产设备能耗大。涡轮、锅炉、压缩机、泵及其他发电发热设备在工作过程中因气体或其他燃料燃烧而产生的废气排放物是二氧化碳及氮氧化物的主要来源。《EHS 通用指南》中介绍了对装机容量达 50 MW·h 热量的小型燃烧源排放的管理指南，包括废气排放物的废气



排放标准。《热能 EHS 指南》中介绍了大型发电源燃烧产生的排放物的管理指南。

### 温室气体 (GHG)

LVIC 制造业是温室气体的重要排放源，更是二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 的重要排放源。工艺过程以及能耗极高的生产过程都会产生温室气体。因此应采取提高能源利用效率的措施并安装低氮氧化物燃烧器，以利于减少二氧化碳的排放量。

为了优化能源利用效率，并设计能耗最低的设备，相关部门应做出努力。《EHS 通用指南》中阐述了关于提高能源利用效率的若干建议。

### 无组织排放

无组织排放源自于管道、阀门、接头、法兰、包装、开口管线、浮顶储罐及泵密封、气体输送系统、压缩机密封、卸压阀、油罐或露天采掘场/容器的泄漏以及产品装卸作业。由于 LVIC 生产设备中存在危险产品 (例如 NH<sub>3</sub> 和氯气)，因此设计、操作及维修这些设备时应考虑控制及防止无组织排放的方法。同时应依据设备在降低气体泄漏及无组织排放方面的性能，对阀门、法兰、配件、密封件及包装等进行适当选择。

应安装卸压阀以避免在储罐顶部使用开放式排放孔。蒸汽回收装置中应设有存储容器及卸料站。蒸汽处理系统可采用碳吸附、冷却、再循环回收及燃烧等方法。

无组织排放物减排措施列举如下：

- 启用严格的维修计划，特别是卸压阀上阀杆及阀座填料箱的维修计划，以便减少或消除事故排放；
- 选择适当的阀门、法兰及配件；
- 使用精心设计、建造、操作及维护的装置；
- 实施泄漏检查和修理计划；
- 在所有敏感区安装连续监测器。

### 放空火炬

放空火炬是用于化工生产装置的重要安全措施。在工艺启动及关闭，发生紧急状况、断电或设备故障，或者装置可能出现的其他异常情况时，该装置可确保废气得到安全处理。

预防、减少及控制放空火炬产生废气排放物的建议如下：

- 采用最佳方法及最新技术尽量减少放空火炬产生的排放物及潜在的影响 (例如高效火炬头、可靠的点火系统、尽量减少液体夹带、异味及可见烟气排放控制、确保火炬与潜在人员及周围受体之间的安全距离)；
- 估算需放空燃烧的气体体积，制定新设备放空燃烧指标，记录所有放空燃烧事件中燃烧的气体的体积；
- 将紧急情况或异常情况下产生的气体排放物转移到一个有效的火炬气系统 (Flare Gas System) 中。在开展风险分析的基础上，在某些不能进行放空燃烧的特定条件下，可以允许应急排放。在考虑采用紧急排气装置之前，应充分论证不采用气体点燃系统的合理性。



### 工艺废气排放——氨气制造

氨气装置排出的工艺废气主要包括氢气 ( $H_2$ )、二氧化碳 ( $CO_2$ )、一氧化碳 ( $CO$ ) 及氨气 ( $NH_3$ )。在这些设备进行去除二氧化碳的工艺过程中会产生高浓度的二氧化碳，此外，还会产生  $NH_3$  的无组织排放（例如源自储罐、阀门、法兰及油管），特别是在运输或转运过程中，这种情况更容易发生。由于工艺失常或意外事故，可能会形成一些非常规排放物，包括天然气、 $CO$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、挥发性有机化合物 (VOC)、氮氧化物 ( $NO_x$ ) 及  $NH_3$ 。

排放物的防控措施建议如下：

- 残余气体在一段炉中燃烧前，采用合成  $NH_3$  净化气体处理法回收  $NH_3$  及  $H_2$ ；
- 增加废气在高温区的滞留时间；
- 将卸压阀、容器或油罐的压力控制装置排出的氨气与火炬或水听器连接；
- 将氨气和尿素设备结合起来，通过尿素装置重复利用减少氨处理工艺产生的二氧化碳排放物<sup>1</sup>。另一种工业替代方案是将氨气生产与甲醇生产相结合。须注意的是，在甲醇生产设备中，通过一个蒸汽转化装置及甲醇装置，可以从天然气转化中制取氢气。但是由于制氢装置及甲醇合成装置的运转需要消耗能源，所以该工艺并未彻底消除二氧化碳排放。

### 工艺废气排放——酸制造业

制酸装置产生的工艺排放物有以下几种：

- 硝酸生产装置排出的，特别是尾气排放物<sup>2</sup>中的一氧化二氮 ( $N_2O$ ) 及其他氮氧化物 ( $NO_x$ )；
- 不完全氧化产生的  $SO_2$ 、不完全吸收产生的  $SO_3$  及硫酸生产装置产生的硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 液滴；
- 磷酸/氢氟酸生产装置产生的气态氟化物和粉尘；
- 盐酸生产时从盐酸净化系统中排出的氯化氢 ( $HCl$ ) 气体、氯气和氯化有机化合物；
- 磷矿石分解产生的氟、氟化氢 ( $HF$ ) 和四氟化硅 ( $SiF_4$ )，以及氢氟酸生产过程中处理磷矿石产生的粉尘。对氟石进行处理和干燥时，会排放出颗粒物。按照要求的处理方法，在氢氟酸设备的末级排气孔中存在的含氟排放物的含量通常很低。

防控排放物，建议采用如下措施：

- 装置应该配备预冷凝器去除水蒸气及硫酸雾，同时还应配备冷凝器、酸洗器及水听器以尽量减少尾气排出的  $HF$ 、 $SiF_4$ 、 $SO_2$  及  $CO_2$ 。
- 生产硝酸时，采用高压吸附工艺以尽量降低尾气中氮氧化物的浓度。
- 利用氮氧化物催化去除法处理硝酸装置排出的废气。
- 在硫酸装置上考虑采用双吸收工艺。采用单一吸收工艺操作的装置应考虑采用以下方法：

<sup>1</sup> 如果生产的氨气转化为尿素，源自氨气制造工艺的二氧化碳几乎可以全部消耗（1吨氨气可转化为1.5吨尿素）。

<sup>2</sup> 现代装置在污染水平维持不变的条件下，目前能达到的氮氧化物的最低排放水平如下：中压吸收为 1 000~2 000 ppmv；高压吸收为 100~200 ppmv。而对于正常运转的新装置，氮氧化物（不含  $NO_2$ ）排放水平可达到 100 ppmv，相当于每吨成品纯硝酸排放 0.65 kg 氮氧化物（化学式为  $NO_2$ ）。



- 最后一道工序采用铯催化剂；
- 用化合物中和法洗涤去除 SO<sub>2</sub>；
- 用双氧水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 去除 SO<sub>2</sub>。
- 利用旋流器及过滤器控制直热式干燥器烟气/气力输送工艺气中排放的粉尘。
- 以氟硅酸的形式回收氟；采用氟硅酸稀释溶液作为洗涤液。磷矿石分解及磷酸浓缩时排放的氟应当通过洗涤系统去除。
- 通过氢氟酸产品及六氟硅酸产品回收和净化时使用的冷凝、洗涤及吸收设备来控制氢氟酸排放。
- 在正常运行的情况下将窑炉保持在微负压状态，使氢氟酸的排放减到最小。
- 按需求安装碱洗器，以降低氢氟酸尾气中污染物含量。
- 在氟石筒仓及烘干窑中安装袋滤器控制粉尘排放。回收氢氟酸生产过程中从窑炉排出的气流粉尘，在将粉尘返回窑炉作进一步处理。
- 采用柔性覆盖物及化学添加剂来控制氟石处理和储存过程中排放的粉尘。
- 采用封闭系统及袋滤器来控制磷矿石运输、处理及储存过程中排放的粉尘。

#### 工艺空气排放——氯碱装置

氯碱制造工艺主要包括水银电解法、隔膜电解法及离子膜电解法。这三种工艺中，无组织污染源及点污染源排放的氯气为最主要排放物。在该氯碱装置中处理液化作用残留的不凝性气体时，若不凝性气体含氯量为原料氯气的 1%~8%，则通常认为氯气分解装置为氯气排放物的重要潜在排放源。氯碱装置的其他排放物源自盐水净化。水银电解槽技术产生的废气排放物包括以无组织排放方式从电解槽排出的汞蒸气（例如电解车间的通风气体）。

纯碱制造业的主要废气排放物包括矿石煅烧炉、纯碱冷却器和干燥器、矿石粉碎、筛选、运输作业、产品处理及装运作业产生的二氧化碳废气及颗粒排放物。矿石煅烧窑及纯碱干燥器等直燃式工艺加热装置排放的燃烧产物包括一氧化碳、氮氧化物及二氧化硫等，此外，还可能排放出氨气。燃烧过程中，空气中的氮气在窑炉内部被氧化，生成少量的氮氧化物，同时，石灰石中的含硫化合物发生氧化作用产生氧化硫。

建议采用如下措施，防治及控制排放：

- 尽量停止使用水银电解法和隔膜电解法，采用新式膜电槽电解法，或者安装改良型电解槽零件材料（例如尺寸稳定性阳极 (DSA®)，改性隔膜)；
- 制订水银物料衡算以说明所有水银用量；
- 优化工艺以便让电解槽尽量相互靠近；
- 安置水银蒸馏装置，以便回收水银；
- 确保水银电解槽端盖及烧碱箱得到良好密封，从而消除无组织排放；
- 设计处理能力足以吸收电解车间全部产量的氯气吸收装置，防止装置停运之前由于工艺紊乱产生的氯气排放。设计吸收装置时，应确保其在最差的工艺条件下也能将排放气体中的含氯量降至 5 mg/m<sup>3</sup> 以下；
- 将所有含氯的废气气流引入氯气吸收装置，并保证该系统的气密性；



- 在氯气可能泄漏的区域安装氯气检测器，以便及时侦测到泄漏情况；
- 采用不含四氯化碳的氯气液化工艺及净化工艺，消除并废止四氯化碳（ $\text{CCl}_4$ ）在去除三氯化氮（ $\text{NCl}_3$ ）及吸收尾气工艺中的应用；
- 在纯碱设备中，通过文丘里除尘器或袋式除尘器、静电除尘器/旋风除尘器控制矿石及产品处理作业中产生的颗粒排放物，再循环利用回收的微粒。

#### 工艺废气排放——炭黑制造业

炭黑分离后由反应器排出的尾气是废气排放的主要潜在排放源。由于淬火时会产生水蒸气，所以这种尾气是一种热量较低、含水量较高的气体。尾气成分会因为所制造炭黑的等级及采用原料的不同而差异迥然，尾气中可能含有  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ，还原性硫化物（ $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$  及  $\text{COS}$ ）、 $\text{SO}_2$ 、氮化物（ $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCN}$  及  $\text{NH}_3$ ）、乙烷和乙炔等挥发性有机化合物（VOC），以及分离产品的袋式除尘器无法收集的炭黑颗粒。

建议采用如下措施，防止及控制排放：

- 采用含硫量为 0.5%~1.5% 的物料为主要原料<sup>1</sup>；
- 试用从炉法炭黑反应器中排出的、含炭黑的高温废气来预热热交换器中的废气；
- 安装并维护高性能的袋式除尘器，以保证达到较高的炭黑收集效率，并且使得过滤器尾气中残留炭黑量最小，产品损耗最少；
- 通过燃烧尾气来利用其含有的内能；
- 能源生产系统中，尾气燃烧产生的烟气含有氮氧化物，应采用主要氮氧化物减排技术减少其含量；
- 为空气输送系统、排气回收系统及干裂解净化气安装纤维过滤器<sup>2</sup>；
- 只有在紧急情况、启动、停工及更改等级时才能将未燃烧的尾气排出。

#### 工艺废气排放——煤焦油蒸馏

虽然煤焦油蒸馏过程中的排放物产生于正常操作状态，但是这些工艺中一些含有焦油烟气、异味、多环芳烃（PAH）和颗粒物质的关键排放物仍然需要进行防治，这些排放物可能源于设备采用的各种工艺，例如输送、存储、加热、搅拌和焦油冷却。

防治排放物的建议措施如下：

- 利用地面泵及其他方法优化焦油输送，从而减少焦油烟气和含有异味排放物；
- 将储罐放在附近潜在受体的下风向，控制储存材料的温度<sup>3</sup>，并采用谨慎的处理流程以防止恶臭污染；
- 大容量储罐应采用满溢预防方法，比如安装高液位警报器或者容积指示器；
- 适当采用局部排气通风装置，回收和处理混合罐及其他工艺设备中排放的 VOC。

<sup>1</sup> 按年平均值计算，制造 1 吨橡胶级炭黑产生的硫氧化物（ $\text{SO}_2$ ）的特定排放指标为 10~50 kg。

<sup>2</sup> 对于低温空气输送及通风回收系统，按半小时平均值计算，其排放指标为 10~30  $\text{mg}/\text{m}^3$ （Vn）。对于干式冲洗过滤器，按半小时平均值计算，其排放指标小于 20~30  $\text{mg}/\text{m}^3$ （Vn）。

<sup>3</sup> 温度每升高 11℃ 左右，烟气排放率就会加倍。



## 废液

废液包括工艺水、冷却水、雨水及其他特定排放物（例如水压试验和净化的排放物，主要是设备启动和检修时的排放物）<sup>1</sup>。LVIC生产装置的工艺废水可能包括日常工作中例行的净化和清除作业产生的酸洗液。如果将洗涤器用作废气排气控制系统，那么洗涤器也是潜在的废水排放源。源于冷藏氨气及酸等产品的储罐的事故性排放或泄漏，也可能产生废水。其他排放源包括用于不同蒸汽系统的锅炉给水预处理工艺产生的酸性和腐蚀性废水。冷却水和雨水的管理方法在《EHS通用指南》中有所论述。

各种化工制品装置特定的废水控制方法在下文中有所论述。

### 废水——氨气制造业

由于工艺冷凝液或废气洗涤液中含有氨气及其他产物，氨气装置在正常运转时也可能产生排放物。部分氧化时，如果未妥善处理，煤烟及灰渣的清除可能会影响到废水的排放。

预防、减少和控制氨气装置产生废水，建议采用如下措施：

- 回收从密闭循环系统净化气体及闪蒸气体中吸收的氨气，从而确保不会产生氨水排放物；
- 回收部分氧化工艺中气化过程产生的煤烟，并将回收的物质再循环到工艺中。

### 废水——酸制造业

硝酸装置排出的废水可能含有氮化合物。由于制造工艺不同，盐酸厂排出的废水也会有所不同， $H_2$ 和Cl反应时产生痕量HCl，氯化钠与硫酸反应生成酸时产生无机盐（ $Na_2SO_4$ ）。

磷酸装置产生的废液主要是真空冷却器、冷凝器和气体洗涤系统排出的废液，这些系统用来冷凝和清洗各个工艺阶段形成的蒸汽。冷凝后的酸蒸气主要含有氟和少量磷酸。反应器和蒸发器释放的氟可以作为商业副产物（氟硅酸含量为20%~25%）进行回收。

预防、减少和控制制酸装置产生废水，建议采用如下措施：

- 采用密闭循环反应器和蒸发器避免工艺废水的产生；
- 将用于输送磷石膏的水进行沉淀，然后再循环进入工艺过程中；
- 用石灰或者石灰石处理洗涤器废液，或者用海水作为洗涤液，将氟沉淀为氟化钙；
- 洗涤前，安置分离器以清除真空快速冷却器中的磷酸液滴及真空蒸发器排放物，从而尽可能减少五氧化二磷（ $P_2O_5$ ）对洗涤器废液的污染；
- 回收氢氟装置尾气处理时产生的氟硅酸（ $H_2SiF_6$ ），并将其用做原料或用于制造氟化物或氟硅化物。也可利用氟硅酸进行化学结合，生产氟化钙（ $CaF_2$ ）和硅石。

### 废水——氯碱装置

盐水是氯碱工业的主要废液之一。离子膜电解槽可以利用再循环盐水，但需要除氯处理。特别是对于离子膜技术，净化盐水在延长膜片寿命及提高效率方面至关重要。盐水净化废弃物的主要成分包括硫酸盐、氯化物、游离氧化剂、氯酸盐、溴酸盐和四氯化碳。

纯碱工艺中废水的主要排放源通常包括蒸馏、盐水净化及冷却水等产生的废水。这些废

<sup>1</sup> 设备检修通常规定为每隔三年或四年一次并且持续几个星期。



水的特点是含有大量的悬浮固体<sup>1</sup>。另外，主要原材料中所含重金属的潜在排放问题也至关重要<sup>2</sup>。

预防、减少和控制氯碱装置产生废水排放，建议采用如下措施：

- 通过 pH 值调节、沉淀、絮凝和过滤来净化盐水，以保持适当的杂质含量。由于盐水所含的杂质不同，各种装置进行盐水净化的化学品用量也会有所不同。
- 回收离子膜技术中的盐水，利用离子交换树脂装置去除各种杂质。回收树脂需要采用烧碱和酸洗法；
- 通过在闭合蒸发器中进行的现场再浓缩，使硫酸用量及硫酸排放量减到最低。废酸可以用于控制工艺及废水的 pH 值，并可转售给认可此种酸质量的用户，或返回硫酸制造厂进行再浓缩；
- 采用固定床催化还原法、化学还原法或者其他等效方法尽量减少游离氧化剂的排放<sup>3</sup>；
- 采用无四氯化碳的氯气液化和净化法；
- 利用阳极电解液（pH 为 1~2）中的酸性条件，尽量减少盐水循环过程中氯酸盐（ $\text{ClO}_3^-$ ）和溴酸盐（ $\text{BrO}_3^-$ ）的生成，以及该循环中氯酸盐的分解，从而在膜片装置进行净化之前去除氯酸盐<sup>4</sup>。

#### 废水——炭黑/煤焦油蒸馏

对于炭黑工业及煤焦油蒸馏装置而言，废水排放是个相对次要的问题。

现在，一些炭黑装置可以实现废水零排放。然而，生产某些橡胶级炭黑以及几乎所有专用级炭黑都需要清洁的淬火用水。在排放或再利用之前，应过滤悬浮固体，使其含量小于 20 mg/L。过滤后，工艺水可以重复利用。

对于煤焦油蒸馏装置排出废水，应对其含有的悬浮固体含量、BOD 和 PAH 的浓度进行监测。

#### 水压试验用水

设备及管道水压试验通常需要大量用水（例如  $\text{NH}_3$  储罐容积可能大于 20 000~30 000  $\text{m}^3$ ）。为防止内腐蚀，通常需要在水中加入化学添加剂（通常为缓蚀剂、除氧剂和染料）。

管理水压试验用水时，应考虑污染防治措施包括：优化用水量、优化化学添加剂用量，并谨慎选择所需的化学品。

如果将水压试验用水排入大海或地表水是处理这种水唯一可行的方案，则应这一方案进行精心策划。该方案至少应包括以下指标：排放的点速率、化学品的用途及散布、环境风险及所需的监控手段。

应避免将水压试验用水排入水位较浅的沿海水域。

<sup>1</sup> 随着废水排放出的悬浮固体物质的载荷通常很大，其数值为 90~700 kg/t 纯碱，平均值约为 240 kg/t 纯碱。

<sup>2</sup> 对于年产能约为 600 kt 的纯碱装置，排放量可达到 10 吨/年。

<sup>3</sup> 采用最佳可用技术时，用水的游离氧化剂排放水平小于 10 mg/L。

<sup>4</sup> 在循环盐水循环中，使用最佳可用技术时产生的氯酸盐水平为 1~5 g/L，溴酸盐水平为 2~10 mg/L，这取决于盐中溴化物的水平。





## 废弃物

管理良好的化学品制造装置在正常运转过程中应当不会产生大量固体废弃物。通常所产生的废弃物包括废油、废催化剂、废水处理装置中的污泥、布袋集尘室回收的粉尘、锅炉的炉底灰、过滤装置中的泥渣及滤饼等。

管理废催化剂，建议采用如下策略：

- 进行妥善的现场管理，包括在自燃性废催化剂被运到最终处理地点前，将其临时浸没于水中，从而避免发生失控的放热反应；
- 尽量选用能回收及再利用重金属（或者硝酸装置催化剂中的贵金属）的专业公司进行现场外管理。

如《EHS 通用指南》所述，应按照有效的 EHS 废弃物管理惯例来储存及处理有害废弃物及无害废弃物。

### 废弃物——氨气制造业

氨气制造工艺不应产生大量固体废弃物<sup>1</sup>。废催化剂和分子筛应按上述规定进行管理。

### 废弃物——酸制造业

磷石膏是湿法磷酸生产工艺中最主要的副产物<sup>2</sup>。磷石膏含有大量杂质，其中有些杂质被视为对环境及公众健康具有潜在危害的物质<sup>3-4</sup>。硫酸钙（硬石膏）是氢氟酸（HF）制造业的副产物，含有 0.2%~2.0% 的未反应氟化钙（CaF<sub>2</sub>）及不到 1.0% 的硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），还含有大量氟石中的痕量杂质<sup>5</sup>。

预防、减少及管理制酸装置产生固体废弃物，建议采用如下措施：

- 在陆上设备中处理磷石膏的目的在于防止其从废弃物中渗滤到地下水或者地表水中；应尽量减少处理磷石膏带来的影响，并尽可能提高石膏质量，以便重复利用；不可以将废弃物排入海中；
- 如有可能，尽量改良及转售氟化氢生产中产生的无水硫酸钙，以供其他产品使用（例如用于水泥）。

### 废弃物——氯碱装置

盐泥是氯碱工业最大的废液流之一。盐水过滤盐泥的数量主要取决于用来净化盐水的盐的特性。沉积盐可以通过倾析、澄清及过滤等方法从盐水中去除。盐泥可以用浓盐酸溶液冲洗的方法间断地去除。酸可以溶解沉淀物，相对无毒的溶液可以与废液一起排放。二次盐水的净化过程会产生废弃物，这些废弃物含有预涂层及纤维素组成的主体填料等废材料。盐水软化剂中

<sup>1</sup> 每吨产品产生的废催化剂及其他固体废弃物应该少于 0.2 kg。

<sup>2</sup> 每制造一吨磷酸大约产生 4~5 吨磷石膏（主要是硫酸钙，即 CaSO<sub>4</sub>）

<sup>3</sup> 磷矿石中所含的杂质散布在成品磷酸和硫酸钙（石膏岩）中；汞、铅和放射性组分，只要存在，最终主要以石膏的形式存在，而砷和镉等其他重金属最终主要以酸的形式存在。磷矿石的放射性主要在于具有铀-238 放射性衰变系中的放射性核。

<sup>4</sup> 与有关国际条例和指南（例如欧盟指令 96/26/EURATOM）规定的免检值相比，磷酸装置产生的磷矿石、磷石膏和废水的放射性通常较低。

<sup>5</sup> 每制造一吨氟化氢大约产生 3.7 吨硬石膏副产物。



排出的预涂层过滤污泥主要含有阿尔法纤维素，并夹杂有氢氧化铁和硅石<sup>1</sup>。二次盐水净化用的离子交换树脂很少更换<sup>2</sup>。离子膜电解槽中的废膜片<sup>3</sup>及废垫圈属于另两种废液流。

纯碱装置排出的主要固体废弃物包括消石灰器上的石灰石碎屑（30~300 千克/吨纯碱）及不可回收的粗砂（10~120 千克/吨纯碱）。

预防、减少固体废弃物的产生及管理氯碱装置产生的固体废弃物，建议采用如下措施：

- 尝试找到对盐水净化产生的固体废物进行再利用的方案；如果必须清除废弃物，则应考虑采用盐水溶洞等天然贮藏室进行处理；
- 选用碳酸钙含量较高、具有适当物理特性、含有微量重金属及其他杂质的石灰石。

#### 废弃物——炭黑/煤焦油蒸馏

炭黑生产工艺会产生极少的有害废弃物（残油）。煤焦油沥青是煤焦油蒸馏产生的黑色固体残渣。焦油化学制品回收后会留有残油，包括重石脑油、脱碳酸酚油、脱萘油、洗油、粗滤萘油及重油。

预防、尽量减少及管理固体废弃物，建议采用如下措施：

- 如果可能，尽量将废油、油泥和煤焦油蒸馏残渣作为原料或燃料重复利用；
- 将不合格的炭黑回收再处理。

### 危险材料管理

化学制品制造厂必须对危险材料使用和处理过程中存在的风险进行评估，并采用惯例操作来预防及尽量减少这些风险。如《EHS通用指南》中所述，应用这些管理惯例时应在《危险材料管理计划》<sup>4</sup>中作书面记录。这一计划的目的在于通过制定并实施一套系统的防范措施，消减在短期内可能给公众和环境造成严重损害的事故性污染物质排放，同时降低排放的严重程度。

该行业特定的污染防治惯例如下：

- 通过检查和维护贮存状况及输送系统，包括泵及阀门上的填料箱及其他潜在泄漏点，预防液体事故性泄漏的发生。如果发生危险性中间产物及产品的溢漏，应当尽快对其进行控制、回收或中和；
- 如《EHS通用指南》所述，应对存储液体（即氨、酸等）的储罐安装二级阻隔层，并为氯气等危险品安装备用储罐；
- 维持良好的事务操作习惯，包括在已铺筑区域转运产品并迅速回收少量的溢漏物质。

### 噪声

对于化学品生产设备，主要噪声源包括压缩机、涡轮、泵、电动机、空气冷却器及火炬加热器等大型旋转电机。紧急泄压时，由于火炬中会有高压气体/蒸汽释放入大气中，因此会产生

<sup>1</sup> 离子膜电解槽装置报告盐水软化产生的污泥为 600 g/t。

<sup>2</sup> 树脂再生频率约为每年 30 次。

<sup>3</sup> 膜片的使用寿命为 2~4 年。

<sup>4</sup> 请参见国际金融公司的《危险废弃物管理手册》。



较高的噪声声级。

预防和减少噪声的策略包括：

- 优化工厂布局，采用大型建筑物作为隔声屏障，使噪声源尽可能远离现有受体；
- 采用低噪声设备；
- 安装隔音设备及消音器。

消除及控制噪声的方法与其他大工业采用的方法类似，在《EHS 通用指南》中有所论述。

## 异味

在 LVIC 制造过程中，由于蒸汽的无组织排放或者废水处理装置，可能会产生异味气体。因此，应采用消除泄漏的适当控制方法，以便尽量减少无组织释放，防止恶臭公害。

## 装置报废

化学制品生产设备可能有大量的固体或液体有害物质，例如二氧化碳脱除液、液氨、氯气、苏打、工艺及储存系统中的酸及产物、不合格产品、废催化剂及利用水银电解槽法制氯碱装置排出的水银。

建议采用如下装置报废的管理惯例：

- 对于采用水银电解槽制造氯碱的装置，应仔细规划所有停用步骤，以便尽可能减少水银及其他有害物质（如果采用石墨阳极，有害物质还包括二氧己和呋喃）的排放，保护工人的健康和安全，并制定对残留水银的处理计划；
- 回收氨气装置中的二氧化碳脱除溶液及所有危险材料，将其作为有害废弃物进行搬运和处理；
- 去除氨装置及硝酸装置产生的废催化剂，并按照以上固体废弃物章节所述对其进一步管理；
- 根据《EHS 通用指南》中有害物质管理指南，回收合成区及储罐中的氨、氯、酸以及储罐中的所有产品及中间产物，并对其实行进一步管理。

《EHS 通用指南》中论述了装置报废及对受污染土地进行补救的一般指引。

## 1.2 职业健康与安全

LVIC 设备建造及停用过程中存在的职业健康与安全问题，与其他工业设备的这些问题类似，其管理方法在《EHS 通用指南》中有所论述。与特定设备相关的职业健康和安全问题，应采用危害标志研究（HAZID）、危害和可操作性研究（HAZOP）或定量风险评估（QRA）等既定方法，根据工作安全分析或者综合危害、风险评估进行识别。通常，制定健康与安全计划应采用《EHS 通用指南》所述的防止和控制物理、化学、生物学及放射性等健康及安全危害的系统化、结构化的方法。

另外，化学作业中应具体考虑的职业健康与安全问题包括以下几个方面：

- 严重及长期暴露于有毒气体及其他有害化合物中的化学危害；



- 火灾及爆炸等重大危险。

重大危险应该根据国际条例和最佳惯例（例如OECD建议<sup>1</sup>、欧盟塞维梭二号指令<sup>2</sup>及美国环境保护局风险管理计划规则<sup>3</sup>）予以处理。

## 化学危害

该工业的特点是存在有毒化合物，例如氯气、氨气、酸、烧碱、胺及煤焦油组分（例如单核及多环芳烃、苯酚及吡啶碱煤焦油）；这些化合物一旦被皮肤摄取、吸入或吸收，将会产生中毒危害。当长期并且持续暴露在细碎固体沥青（粉尘）环境下时，煤焦油及其产品将会对皮肤产生致癌作用，这是这些物质的主要健康危害。

防止、减少或控制这些设备有毒物质对职业健康的影响，建议采用如下措施：

- 在正常和紧急的情况下，都要评估并尽量减少工作区有毒物质的浓度；制定严格的工作区监控协议，将其作为完整的职业、健康及安全管理系统的一部分；所有人员应佩戴防护衣，包括护目镜及PVC手套，并需备有适当的防毒面具和定期进行体检；
- 尽可能在相应的危险区域安装气体探测器，例如，氯气探测器应设置在氯气可能泄漏的区域，以便及时探测出是否存在泄漏状况及泄漏的位置；
- 在处理低沸点产品的场所，应确保空气畅通；
- 预备及使用能隔离芳烃伤害的护肤脂。

## 重大危险

处理及储存氨（浓度较高时具有挥发性及毒性）、氯（毒性较高）、烧碱、硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、有机化合物，天然气、一氧化碳及氢等可燃气，以及其他工艺化学品是重大的安全隐患所在。这些隐患可能包括对工人的强烈辐射以及对周围社区潜在的辐射，这取决于意外排放的化学品数量和种类，火灾及爆炸等化学反应事故或灾害性事故产生的条件。

LVIC生产设备可以产生大量天然气、氢及一氧化碳等可燃气以及其他化学物质。如果在排放区引燃氨装置产生的合成气（含有氢及一氧化碳<sup>4</sup>的合成气），根据相关易燃材料的数量、蒸汽团封闭程度及易燃蒸汽团影响的区域是否阻塞等，可以引起喷射流火灾、蒸汽团爆炸、火球或闪火。

减少火灾、爆炸及其他重大危险的措施有以下几条：

- 合理设计装置布局，减少产品转运的频率和意外泄漏的概率，同时也便于对意外泄漏的物质进行回收；
- 对排放物进行早期检测；

<sup>1</sup> 经济合作与发展组织。《化学制品事故预防指导原则》，《准备工作和应对措施》：第二版（2003年）。

<sup>2</sup> 欧盟委员会指令 96/82/EC，即所谓的塞维梭二号指令，根据“指令 2003/105/EC”补充制定。

<sup>3</sup> 环境保护局。美国联邦法规第 40 册。68 部分：化学制品事故预防条款。1996 年。

<sup>4</sup> 氢气和一氧化碳的自然温度分别为 500°C 和 609°C；因此在合成气生产装置中气体温度较高的若干点，潜在泄漏气体无需着火源就可能自燃。



- 通过安装与大量库存相隔离的装置、减少增压可燃气体库存，来控制泄漏的总量；在一定的安全距离的基础上，尽可能地将工艺区、储存区、公共区和安全区隔离开；安全距离可以参照危害发生概率或者参照适当的标准或指南 [例如美国石油学会（API）及美国国家防火协会（NEPA）的标准或者指南]，并根据特定设备的安全性分析得出；
- 消除潜在的火源；
- 去除或稀释排放物，并限制受密闭性失效影响的区域。

建议采用如下的特定行业措施，尽量减少上述危险：

- 尽量减少液态氯库存，并控制含有液态氯的管线长度；
- 设计双壁式常压氨储罐（-33℃），其中罐顶设在混凝土外壁上，操作压力与释放压力之间采用适当的差额；储存大量液氨时应当采用冷冻储存法，因为与加压氨气储存系统相比，这种方法可以使得在管线与储罐发生故障时，氨气最初释放速度更慢；
- 根据对重大故障或事故等风险及后果的特定分析来设计氯气储罐，同时充分考虑安全回收的问题和处理任何产品溢漏的可能性；对于大储存量的需求应当考虑采用低温储存（-34℃），并至少配有一个与最大氯气储罐容量相同的空储罐作为紧急状况的备用工具；
- 鉴于酸具有腐蚀性高及毒性强的性质，应特别注意酸的处理及储存，包括通过设置二级阻隔层、将其与关键排水槽分离、在存在风险的密封及排水网路安装连续监测及警报检测系统（例如自动 pH 值监控器）等方法来防止其泄漏或溢漏到废水中；
- 卸载大量硝酸时应避免加压；建议油罐、容器及零件采用低碳奥氏体不锈钢材料；
- 只雇用经过专门培训或具有相应资格证的员工或承包商来运送和转运所有工艺化学品，包括氨装置中用于脱除二氧化碳的设备采用的化学品。

### 1.3 社区健康与安全

半导体和其他电子产品生产装置的操作、建设和退役过程对社区健康与安全造成的影响与大多数工业装置相同，《EHS 通用指南》中已有相关介绍。这些影响主要包括：工程车辆通过引起的粉尘、噪声和振动，以及与临时建筑劳动力流动相关的传染性疾病。

化工装置运行期间对社区健康与安全造成的最重大的危害涉及以下几方面：

- 在居民区附近处理和存放危险物品，包括原料、中间产物、产品及废物等；
- 运输可能发生有毒或易燃性气体意外泄漏的危险产品（氨、氯、酸、炭黑）；
- 处理固体废物（磷石膏、污泥）。

装置设计应当包括相应的安全措施，以最大限度地减少和控制对社区的危害，主要措施包括：

- 对合理设计的泄漏案例进行识别；
- 评估潜在泄漏风险对周围地区的影响，包括对地下水和土壤的污染；
- 根据居民区、气象条件（如盛行风向）、水资源（如地下水的脆弱性）等条件，选择厂址并确定厂区和社区之间的安全距离；



- 明确预防和缓解措施，以避免或最大限度地减少危害。

如果化工装置设在岸边，则评估时还须考虑与装置相关的船舶交通，分析船舶交通对当地水上交通和活动的潜在影响，以及装卸作业中出现液体泄漏而产生的潜在影响。同时，还应当对一些为了避免事故影响并尽力减少对当地其他水上活动形成干扰而采取的措施进行评估。风险分析及应急预案至少应包括当地政府和可能受影响的社区共同参与制定的应急管理预案。其他社区健康和安全隐患方面的危害与多数大型工业设施的情况相似，在《EHS 通用指南》中已有讨论。

化工装置退役期间对社区健康和安全的影晌与一般大型工业设施类似，在《EHS 通用指南》中已有讨论。这些影响主要包括交通运输安全、对可能含有有害物质的拆建废料的处置以及厂址废弃后有害物质留存造成的其他相关影响。

化工装置中上述事宜的管理指南请参见第 1.2 节以及《EHS 通用指南》的有关章节，内容包括“规划、选址和设计”以及“应急准备和响应”。

## 2 指标和监测

### 2.1 环境

#### 废气排放和污水排放指南

表 1 和表 2 介绍了该行业的污水排放和废气排放指南。该行业的污水排放和废气排放指导值是各国的相关标准在公认的法规框架内所体现的国际行业惯例。通过上文介绍的污染控制技术，我们可以知道，经过合理设计的装置在正常的操作条件下是可以满足这些指南的要求的。在不经稀释的情况下，装置或设备运作至少 95% 的时间应当计算为年度运作时间的一部分，并且达到规定的水平。在环境评估中，所产生的水平偏差应当按照当地特定的项目环境进行调整。

废液处理指南适用于将已处理废液直接排放到常规用途的地表水中。特定场地的排放水平可以按照公共经营的污水回收和处理系统的可行性及运作条件设定；如果废液直接排放到地表水中，排放水平可依据《EHS 通用指南》中规定的受水区的用途分类设定。

废气排放指南适用于处理废气排放物。与能源产生量不大于 50 MW·h 的蒸汽活动和发电活动相关的燃烧源排放指南在《EHS 通用指南》中有所体现，而更大量的能源排放则在《EHS 热能动力指南》中进行介绍。《EHS 通用指南》还包含基于总排放量的环境研究指南。

表 1 废气排放水平

污染物		单位	指导值
氨装置	NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)	50
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)	300
	微粒物质	mg/m <sup>3</sup> (Vn)	50



污染物	单位	指导值
硝酸装置	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	N <sub>2</sub> O	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
硫酸装置	SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	SO <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	H <sub>2</sub> S	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
磷酸装置/氢氟酸装置	氟化物 (气态) HF	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	颗粒物/CaF <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
氯碱装置/盐酸装置	Cl <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	HCl	ppmv
	H	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
纯碱装置	NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	H <sub>2</sub> S	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	微颗粒物	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
炭黑装置	SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	CO	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	微颗粒物	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	VOC	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
煤焦油蒸馏装置	焦油烟气	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	VOC	mg/m <sup>3</sup> (Vn)
	微颗粒物	mg/m <sup>3</sup> (Vn)

表 2 污水排放水平

污染物	单位	指导值
pH	S.U.	6~9
温度升高	□	<3
氨装置	NH <sub>3</sub>	mg/L
	TSS	mg/L
硝酸装置	NH <sub>3</sub>	mg/L
	硝酸盐	g/t
	TSS	mg/L
磷酸装置	磷	mg/L
	氟化物	mg/L



污染物	单位	指导值	
TSS	mg/L	30	
氢氟酸装置	氟化物	kg/t HF	1
	悬浮固体	kg/t HF	1
		mg/L	30
氯碱装置/盐酸装置	TSS	mg/L	20**
	COD	mg/L	150**
	AOX	mg/L	0.5**
	硫化物	mg/L	1
	氯	mg/L	0.2**
	汞	—	0.05 mg/L 0.1 g/t 氯气
	对鱼卵的毒性	T <sub>F</sub>	2
纯碱装置	悬浮固体	kg/t	270
	磷	kg/t	0.2
	TSS	mg/L	30
	氨 (N)	mg/L	10
炭黑装置	COD	mg/L	100
	悬浮物质	mg/L	20
煤焦油蒸馏装置	BOD <sub>5</sub>	mg/L	35 (月平均值) 90 (单日最大值)
	TSS	mg/L	50 (月平均值) 160 (单日最大值)
	蒽、萘、菲 (各)	μg/L	20 (月平均值) 60 (单日最大值)

\* 装料量的指南：0.1 kg/t 产品。

\*\* 非石棉隔膜装置。

## 资源利用、能源消耗、排放和废弃物生成

表 3 和表 4 列举了这一行业资源消耗和废物生成的基准。行业基准值仅用于比较，单个项目应以不断改进为目标。

表 3 资源与能源消耗

产品	单位	行业标准
氨	GJ 低热值 (LHV) /t 氨	28.8~31.5 <sup>a</sup>
磷酸	t 磷矿石/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.6~3.5 <sup>a</sup>
	kW·h/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120~180 <sup>a</sup>





产品	单位	行业标准
氢氟酸	m <sup>3</sup> 冷却水/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100~150 <sup>a</sup>
	t 氟化钙 /t HF	2.1~2.2 <sup>d</sup>
	t 硫酸/t HF	2.6~2.7 <sup>d</sup>
	kW·h/t HF	150~300 <sup>d</sup>
氯碱	kW·h/t Cl <sub>2</sub>	3 000 不含液氯 3 200 包括氯气的液化/蒸发 <sup>c</sup>
	t 氯化钠/t Cl <sub>2</sub>	1.750 <sup>c</sup>
	g 汞/t 氯气产能 (汞极电池厂)	0.2~0.5 <sup>c</sup>
纯碱	GJ/t 纯碱	9.7~13.6 <sup>b</sup>
	t 石灰石/t 纯碱	1.09~1.82 <sup>b</sup>
	t 氯化钠/t 纯碱	1.53~1.80 <sup>b</sup>
	m <sup>3</sup> 冷却水/t 纯碱	50~100 <sup>b</sup>
炭黑	kW·h/t 炭黑	430~550 <sup>b</sup>
	GJ/t 炭黑	1.55~2 <sup>b</sup>

注：a 欧洲化肥制造商协会 (EFMA)，2000。

b EU IPPC . 高产量无机化学品最佳现有技术参考文件 . 固体及其他工业，2006.12.

c EU IPPC . 氯碱生产行业最佳现有技术参考文件，2001.12.

d EU IPPC . 高产量无机化学品最佳现有技术参考文件 . 氨、酸及化肥工业，2006.10

表 4 三废生成

	参数	单位	行业标准
氨装置	过程中的 CO <sub>2</sub>	t/t NH <sub>3</sub>	1.15~1.3 <sup>(1)</sup>
	NO <sub>x</sub> (先进的传统转化工艺和简化的初始转化工艺)	kg/t NH <sub>3</sub>	0.29~0.32
	NO <sub>x</sub> (热交换自热转化器)	kg/t NH <sub>3</sub>	0.175
磷酸装置	N <sub>2</sub> O	kg/t 纯硝酸	0.15~0.6 <sup>(4)</sup>
	NO <sub>x</sub>	ppmv	5~75 <sup>(4)</sup>
硫酸装置	SO <sub>2</sub> (硫燃烧, 双重接触/双重吸收) (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	30~350 <sup>(1)(4)</sup>
	SO <sub>2</sub> (单接触/单吸收) (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	100~450 <sup>(4)</sup>
磷酸装置/氢氟酸装置	氟化物 (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	0.6~5 <sup>(4)</sup>
	SO <sub>2</sub>	kg/t HF	0.001~0.01 <sup>(4)</sup>
	固体废物 (磷石膏)	t/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4~5 <sup>(1)</sup>
	无水石膏 (CaSO <sub>4</sub> )	t/t HF	3.7 <sup>(4)</sup>
氯碱装置	Cl <sub>2</sub> (部分液化) (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	<1 <sup>(3)</sup>
	Cl <sub>2</sub> (完全液化) (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	<3 <sup>(3)</sup>
	氯酸盐 (盐水循环)	g/L	1~5 <sup>(3)</sup>
	溴酸盐 (盐水循环 t)	mg/L	2~10 <sup>(3)</sup>
纯碱装置	CO <sub>2</sub>	kg/t 纯碱	200~400 <sup>(2)</sup>



	参数	单位	行业标准
	Cl	kg/t 纯碱	850~1 100 <sup>(2)</sup>
	Ca	kg/t 纯碱	340~400 <sup>(2)</sup>
	Na	kg/t 纯碱	160~220 <sup>(2)</sup>
	废水/悬浮固体	m <sup>3</sup> /t 纯碱	8.5~10.7/0.09~0.24 <sup>(2)</sup>
炭黑装置	SO <sub>2</sub>	kg/t 橡胶级炭黑	10~50 <sup>(2)</sup>
	NO <sub>x</sub> (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	<600 <sup>(2)</sup>
	VOC (在标准状态下)	mg/m <sup>3</sup>	<50 <sup>(2)</sup>

注：1. 欧洲化肥制造商协会 (EFMA)，2000.

2. EU IPPC . 高产量无机化学品最佳现有技术参考文件 . 固体及其他工业，2006.12.

3. EU IPPC . 氯碱生产行业最佳现有技术参考文件，2001.12.

4. EU IPPC . 高产量无机化学品最佳现有技术参考文件 . 氨、酸及化肥工业，2006.10

## 环境监测

无论是在正常操作还是在异常条件下，该行业环境监测项目的执行都应当面向可能对环境产生重大潜在影响的所有生产活动。对于某一特定的项目，环境监测活动应当以废气、废水和资源利用的直接或间接指标为基础。

环境监测的频率应当足以为监测参数提供具有代表性的数据。环境监测应由受过系统训练的人员使用经正确校准的、维护良好的设备按照检测和记录程序进行。监测得出的数据应经定期分析和检查，并与操作标准相对比，以便采取合适的矫正行动。《EHS 通用指南》中介绍了对废气废水监测的抽样和分析方法。

## 2.2 职业健康与安全

### 职业健康与安全指南

职业健康与安全性能应按国际公认的暴露风险指南进行评估，包括美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH)<sup>1</sup> 发布的阈值 (TLV®) 职业暴露风险指南和生物接触限值 (BEI®)、美国职业安全健康研究所 (NIOSH)<sup>2</sup> 发布的危险化学品的袖珍指南、美国职业安全健康局 (OSHA)<sup>3</sup> 发布的允许暴露极限 (PEL)、欧盟成员国<sup>4</sup> 发布的指示性职业接触限值以及其他类似资源。

### 事故率和死亡率

各种项目均应竭尽全力将项目工人 (不管是直接雇佣或是间接雇佣的工人) 的生产事故减为零，尤其是那些会导致误工、不同等级残疾甚至死亡的事故。设备生产率可以参考相关机

<sup>1</sup> 可登陆 <http://www.acgih.org/TLV/> 获取相关信息。

<sup>2</sup> 可登陆 <http://www.cdc.gov/niosh/npg/> 获取相关信息。

<sup>3</sup> 可登陆 [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992) 获取相关信息。

<sup>4</sup> 可登陆 [http://europe.osha.eu.int/good\\_practice/risks/ds/oe/](http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oe/) 获取相关信息。



构（如美国劳工部劳动统计局和英国健康与安全执行局）<sup>1</sup>发布的信息，按照发达国家的设备性能设定基准。

### 职业健康与安全监测

相关部门应当对工作环境进行监测，以发现特定项目的职业危险物。作为职业健康与安全监测项目的一部分，监测操作应当委派专业人员<sup>2</sup>制定并执行。管理者还应记录事故、疾病和危险事件。《EHS通用指南》中介绍了职业健康与安全监测项目的其他指南信息。

## 3 参考文献和其他资料来源

- [1] Australian Government, Department of the Environment and Heritage. 2004. Emission Estimation Technique Manual for Inorganic Chemicals Manufacturing: Version 2.0. Canberra, Australia.
- [2] European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB). 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry. Sevilla, Spain.
- [3] EIPPCB. 2006a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Others Industry. Sevilla, Spain.
- [4] EIPPCB. 2006b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Large Volume Inorganic Chemicals- Ammonia, Acids and Fertilisers. Sevilla, Spain.
- [5] European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA). 2000a. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. “Production of Ammonia,” Booklet No. 1. Brussels, Belgium.
- [6] EFMA. 2000b. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. “Production of Nitric Acid,” Booklet No. 2. Brussels, Belgium.
- [7] EFMA. 2000c. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. “Production of Sulphuric Acid,” Booklet No. 3. Brussels, Belgium.
- [8] EFMA. 2000d. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. “Production of Phosphoric Acid,” Booklet No. 4. Brussels, Belgium.
- [9] German Federal Government. 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin, Germany.
- [10] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. 2004. Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance-AbwV) of 17. Berlin, Germany.

<sup>1</sup> 可以登陆 <http://www.bls.gov/iif/>和 <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm> 获取相关信息。

<sup>2</sup> 专业人员包括持有执照的工业卫生人员、注册职业卫生人员、持有执照的安全专家，或其他同等资历人员。



- [11] Helsinki Commission. 2002. Helcom Recommendation 23/6. Reduction of Emissions and Discharges of Mercury from Chloralkali Industry, Helsinki, Finland.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006. Special Report, Carbon Dioxide Capture and Storage, Geneva, Switzerland.
- [13] Kirk-Othmer R E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology: 5th Edition. New York: John Wiley and Sons Ltd.
- [14] National Fire Protection Association (NFPA). 2000. Standard 850: Recommended Practice for Fire Protection for Electric Generating Plants and High Voltage Direct Current Converter Stations: 2000 Edition. Quincy, Massachusetts.
- [15] NFPA. 2004. Standard 120: Standard for Fire Prevention and Control in Coal Mines: 2004 Edition. Quincy, Massachusetts.
- [16] Paris Commission. 1990. Parcom Decision 90/3 of 14 June 1990 on Reducing Atmospheric Emissions from Existing Chlor-Alkali Plants. Paris, France.
- [17] UK Environmental Agency. 1999a. S2 4.03: Inorganic Acids and Halogens.//IPC Guidance Note Series 2 (S2) Chemical Industry Sector. Bristol, UK.
- [18] UK Environmental Agency. 1999b. S2 4.04: Inorganic Chemicals.//IPC Guidance Note Series 2 (S2) Chemical Industry Sector. Bristol, UK.
- [19] UK Environmental Agency. 2004a. Sector Guidance Note IPPC S4.03. Guidance for the Inorganic Chemicals Sector. Bristol, UK.
- [20] UK Environmental Agency. 2004b. Process Guidance Note 6/42 (04): Secretary of State's Guidance for Bitumen and Tar Processes. Bristol, UK.
- [21] US Environmental Protection Agency (EPA), Office of Compliance. 1995. Sector Notebook Project. Washington D C: Profile of the Inorganic Chemical Industry.
- [22] US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart G—Standards of Performance for Nitric Acid Plants. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [23] US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart H—Standards of Performance for Sulfuric Acid Plants. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [24] US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart T—Standards of Performance for the Phosphate Fertilizer Industry: Wet-Process Phosphoric Acid Plants. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [25] US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart AA—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Phosphoric Acid Manufacturing Plants. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [26] US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart IIIII—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Mercury Emissions



- From Mercury Cell Chlor-Alkali Plants. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [27] US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart NNNNN—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Hydrochloric Acid Production. Environmental, Health, and Safety Guidelines LARGE VOLUME INORGANIC COMPOUNDS MANUFACTURING AND COAL TAR DISTILLATION DECEMBER 10, 2007 21 WORLD BANK GROUP Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [28] US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart G—Bulk Organic Chemicals. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [29] US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart I—Direct Discharge Point Sources That Use End-of-Pipe Biological Treatment. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [30] US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart J—Direct Discharge Point Sources That Do Not Use End-of-Pipe Biological Treatment. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [31] US EPA. 40 CFR Part 415. Subpart F—Chlor-alkali Subcategory (Chlorine and Sodium or Potassium Hydroxide Production). Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [32] US EPA. 40 CFR Part 415. Subpart H—Hydrofluoric Acid Production Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [33] US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart A—Phosphate Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [34] US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart B—Ammonia Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [35] US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart E—Nitric Acid Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [36] US EPA. 40 CFR Part 422. Subpart D—Defluorinated Phosphate Rock Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [37] US EPA. 40 CFR Part 422. Subpart E—Defluorinated Phosphoric Acid Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.
- [38] US EPA. 40 CFR Part 458. Subpart A—Carbon Black Furnace Process Subcategory. Washington D C. <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html>.

## 附件 A：行业活动的通用描述

EHS 指南中高产量无机化合物 (LVIC) 生产及煤焦油蒸馏的部分包括合成氨、氯碱 (即氯气、烧碱、纯碱等)、酸类 (硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸)、炭黑以及煤焦油蒸馏 (萘、菲、蒽) 等, 涵盖了下游产业主要中间产物和最终产品的生产, 涉及从肥料到塑料等的多种行业。这些工业生产的特点是产量高, 大型装置的年度产能可达百万吨。



## 氨<sup>1</sup>

目前约有 80% 的氨 (NH<sub>3</sub>) 用做氮肥, 其余的 20% 应用于多个工业领域, 如生产塑料、纤维、炸药、胍类、胺类、酰胺、腈和其他用做染料及医药品中间产物的有机氮化合物。由氨生产的主要无机产品包括硝酸、尿素和氧化钠。液氨是一种重要的溶剂, 也可用做制冷剂。

氨装置既可单独建立, 也可在同一个厂区内与其他装置相结合, 通常与尿素生产装置联合。然而, 最近趋向于将氨与甲醇生产配套。氢气/一氧化碳生产也可与氨装置结合。氨装置的日产量通常约为 2 000 吨, 但日产量达 3 400 吨的氨装置也已经建成。用蒸汽和空气对天然气进行重整是目前最简单、最有效的氨气合成的方法, 这也是现今应用最广泛的生产方式。

氨通过氢气和氮气的放热反应生产而成。该反应在高压金属氧化物催化的环境下进行。所用催化剂可能含有钴、钼、镍、氧化铁/氧化铬、氧化铜/氧化锌、铁等。液态氨产品可储存在温度为 -33℃ 的大型常压储罐中, 也可储存在常温的压力为 20 个大气压的大型球罐中。原料氮来自于大气, 它既可以是原态的压缩空气也可以来自空气液化装置的纯氮气。氢气也有多种来源, 如天然气、原油、石脑油、或焦炉及炼油气的工艺废气等。

用天然气生产氨包括以下工艺流程: 去除原料中微量的硫、初级和次级重整、一氧化碳变换、去除二氧化碳、甲烷化、压缩、氨合成、氨产品冷却等。碳以浓缩二氧化碳的形式去除, 浓缩后的二氧化碳可以用于尿素生产或其他工业用途, 从而减少其排放到大气中的量。

其他两种非常规工艺路线包括: 向次级重整装置加入过量的空气, 低温去除过量的氮; 热交换自热重整。第二种工艺路线有一定的环境优势, 因为它减少了初级重整中点火的需要并能够减少能源消耗。这是一种新技术, 到目前为止, 已建成了日产能约为 500 吨氨气的装置。

生产装置产出的液态氨要么直接用于下游装置, 要么转运至储罐。液态氨可通过槽车、铁路罐车或船只发运给用户。氨通常用以下三种方法中的一种进行储存:

- 在容量通常为 10 000 至 30 000 吨 (最高可达 50 000 吨) 的大型储罐中充分冷藏储存;
- 在最高容量为 1 700 吨的球罐或圆柱罐中加压储存;
- 半冷冻式储罐。

冷藏的液体产品有多种储存类型, 最重要的类型包括以下几种:

- 单层型: 单壁隔热储罐, 通常储罐周围一圈有一隔离层;
- 双层型: 双垂直壁储罐, 垂直壁设计用于容纳储存的液体并抵御其流体静压, 顶部在内壁上;
- 全容型: 双壁封闭式储罐, 两个垂直壁如双层型储罐, 但顶部在外壁上, 有足够的运行和放气压力差。

## 硝酸<sup>2</sup>

硝酸生产流程包括以下步骤: 蒸发液氨, 将液氨蒸气与空气混合并将混合物在铂/铑催化剂

<sup>1</sup> EIPPCB. 2006b, EFMA. 2000a.

<sup>2</sup> EIPPCB. 2006b, EFMA. 2000b.



上燃烧，冷却由此生成的一氧化氮（NO）并用剩余的氧将其氧化为二氧化氮（NO<sub>2</sub>），在吸收塔内用水吸收二氧化氮并使其反应生成硝酸。高产量装置一般有双压设计（如中压燃烧和高压吸收），而小型装置的燃烧和吸收过程可能是在相同压力下进行。吸收塔内的高压可减少氮氧化物（NO<sub>x</sub>）的排放。硝酸装置生成大量的氮氧化物和一氧化二氮（N<sub>2</sub>O）等温室气体，但使用催化转化技术可将废气排放水平降低 80%以上。

硝酸的储罐、容器和配件推荐采用超低碳奥氏体不锈钢材料。通常通过泵送或重力将硝酸转移到运输容器中。应避免加压卸载大量硝酸。硝酸通常使用铁路罐车和槽车运输，较少使用船运。

现代硝酸生产装置的日产能通常约为 1 000 吨。

## 硫酸<sup>1</sup>

硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）主要用于磷肥工业。硫酸是由元素硫燃烧产生的二氧化硫（SO<sub>2</sub>）制得的。液体硫磺是天然气脱硫或煤烟气净化的产品，也可能通过熔化自然产生的固体硫磺得到。从金属工业生成的废气中也可以得到二氧化硫，金属煅烧和冶炼过程中产生的废气含有足够高浓度的二氧化硫，可直接加工生产硫酸。以废酸为原料的热氧化工艺是生产二氧化硫和硫酸的另一种工艺路线。目前绝大多数硫酸生产厂都采用使二氧化硫在多层催化剂（即五氧化二钒）上进行放热氧化、生成三氧化硫（SO<sub>3</sub>）的工艺。现代化硫酸装置可在二氧化硫转化率（99%以上）和能量回收方面设计得非常高效。

硫酸是三氧化硫和水相吸收转化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（浓度至少为 98%）之后制得的。在双重接触工艺中，三氧化硫通过安装在第二个或第三个催化剂层之后的一个中间吸收装置被吸收，经过吸收的气体随即被传送到最后的催化层，而此处生成的三氧化硫于最终的吸收装置中被吸收。在单接触工艺中，最终吸收装置安装在最后一个催化层之后。产出的热酸在鼓风机塔中通过鼓空气收集硫酸中剩余的二氧化硫，收集到的二氧化硫可再次返回工艺流程。

## 磷酸<sup>2</sup>

磷酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）主要用于制造磷酸盐（肥料和动物饲料添加剂）。制造磷酸可采用两种不同的工艺。第一种工艺被称为热法工艺，即在电阻炉中用磷矿石、焦炭和硅生产元素磷，再将元素磷氧化并水合生成酸。热法工艺生产的酸纯度相当高，但也很昂贵，因此产量较小，主要用于生产工业磷酸盐。

第二种工艺称为湿法工艺，即令磷矿石与酸（如硫酸、硝酸或盐酸）反应。从产量考虑，将磷矿与硫酸进行湿法反应是首选的工艺。磷矿石中的磷酸钙与浓硫酸反应产生磷酸和不溶于水的硫酸钙。运行条件一般应使硫酸钙以二水（DH）或半水（HH）合物的形式沉淀。

这种工艺的主要生产步骤如下：磷矿石的粉磨，在 70~80℃ 温度下、在一系列单独搅拌反应釜中与硫酸反应，通过过滤将磷酸从硫酸钙中分离出来。

<sup>1</sup> EIPPCB. 2006b, EFMA. 2000c.

<sup>2</sup> EIPPCB. 2006b, EFMA. 2000d.



虽然磷酸可使用不锈钢、聚酯和聚乙烯内衬混凝土储罐储存，但它通常总是储存在橡胶内衬的钢罐中。储罐通常采用一些方法使固体保持悬浮，从而避免进行高昂的储罐清洗。

## 氢氟酸<sup>1</sup>

氟化氢 (HF) 产品有两种形式，无水氟化氢和液态氢氟酸。最主要的产品形式是一种与空气接触会冒烟并可溶于水的无色液体或气体状的氟化氢。氟化氢也是过磷酸钙化肥生产的副产品。氢氟酸可用于玻璃蚀刻和抛光、石油烷基化、不锈钢酸洗等，也可用于为树脂、溶剂、除污剂、表面活性剂以及药品等的制造生产碳氟化合物。

氢氟酸由酸级萤石 (CaF<sub>2</sub>) 与硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 反应制得。吸热反应在外部加热到 200~250°C 的水平回转窑中进行。将干萤石与略微过量的硫酸不断投入固定的预反应器的前端进行混合，或通过螺旋输送机直接投入回转窑。硫酸钙 (CaSO<sub>4</sub>) 通过回转窑另一端的气锁予以移除。

从回转窑前端移除的气态反应产物包括：一次反应产生的氟化氢和过量硫酸，二次反应产生的四氟化硅 (SiF<sub>4</sub>)、二氧化硫 (SO<sub>2</sub>)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、水蒸气以及夹带的微粒物质。随即去除气流中的微粒物质并将其送回回转窑，在预冷凝器中去除硫酸和水，随后将氟化氢蒸气在冷凝器中冷凝并形成粗氢氟酸，并将粗氢氟酸送至各中间储罐。剩余的气流通过硫酸吸收塔或酸洗装置，去除大部分留存的氟化氢和一些残留的硫酸，并将去除的氟化氢和硫酸送入中间储罐。气体离开酸洗装置后再进行水洗处理，使四氟化硅和剩余氢氟酸以六氟硅酸 (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) 的形式被回收。经过水洗处理的废气须经碱洗后再排放到大气中。中间储罐中的氟化氢和硫酸被运往精馏塔，通过精馏得到纯度为 99.98% 的氢氟酸。如生产浓度较低 (一般为 70%~80%) 的氢氟酸，最后还须用水稀释。

无水氟化氢是一种液体，沸点为 19.5°C。液态氟化氢须低温保存，最好低于 15°C，通过冷却或在储罐管道安装冷凝器冷凝蒸发的氟化氢。液态氟化氢通常在常压下存放在碳钢储罐中，储罐内会形成一层薄的二氟化铁 (FeF<sub>2</sub>) 保护层，防止储罐内壁发生进一步腐蚀。液体在管道内的流速应低于 1 m/s，以避免对二氟化铁保护层发生侵蚀。浓度高于 70% 的氢氟酸也应储存在碳钢储罐中，而浓度低于 70% 的氢氟酸可储存在内衬钢罐或者聚乙烯储罐中。

## 盐酸<sup>2</sup>

盐酸 (HCl) 是一种多用途化学品，可用于多种化工工艺，其中包括湿法冶金工艺、二氧化氯合成、制氢以及各种清洗和蚀刻工艺等。盐酸也是很多化学反应过程的常见成分，也是有机催化工艺的常用酸。

盐酸可通过多种不同工艺进行生产，普遍采用的生产工艺是令氯化钠与硫酸进行反应生成；或在更新的技术中，以氯化反应过程 (例如生产氯化溶剂及有机物) 副产品的形式生成。

<sup>1</sup> EIPPCB. 2006b.

<sup>2</sup> 澳大利亚政府环境与遗产部. 2004.





## 氯碱<sup>1</sup>

氯碱工业通过电解盐溶液生产氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 和碱 [如烧碱、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 和氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ )], 主要以氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 为原料, 或采用氯化钾 ( $\text{KCl}$ ) 为原料生产氢氧化钾。氯碱工艺需要消耗大量的电能。

主要的氯碱制造技术包括水银电解法、隔膜电解法和离子膜电解法。在氯气生产过程中, 离开电解槽的氯气温度约为  $80\sim 90^\circ\text{C}$ , 达到了水蒸气饱和。此时的氯气还含有卤雾、氮、氢、氧、二氧化碳和微量氯代烃类等杂质。经过直接或间接冷却并去除杂质后, 将氯气通过干燥塔用浓硫酸进行干燥。然后将所得的氯气在不同压力和温度水平下压缩液化。液氯在常温或低温下储存于大型储罐中。

与两种老工艺相比, 离子膜电解槽工艺是目前经济效益最好的工艺, 同时还具有环保优势。离子膜电解槽工艺是用不渗水的离子膜将阳极和阴极隔开。盐水流经阳极室, 在阳极室中, 氯离子氧化成为氯气, 钠离子通过离子交换膜向阴极室移动。而阴极室内有氢氧化钠溶液, 加入阴极电解液循环的软化水被水解并释放出氢气和氢氧离子。钠离子和氢氧离子结合生成氢氧化钠。通过碱液循环, 生成的氢氧化钠在从电解槽排出前通常保持在  $32\%\sim 35\%$  的浓度。将碱液蒸发浓缩, 可得到浓度更高的氢氧化钠溶液。氢氧化钠的产出量与氯气的产出量成正比, 每电解 1 吨氯气可以生成 1.128 吨纯度为 100% 的氢氧化钠。由于采用了离子膜电解槽, 氯离子向阳极移动, 所以氢氧化钠溶液中仅含有极少量的盐分, 这与隔膜电解槽工艺类似。反应过的盐水从阳极室放出, 加入盐份后可重新生成饱和盐溶液。

离子膜电解槽的阴极材料采用不锈钢或镍, 阳极则采用金属材料。阴极区往往带有催化剂涂层, 以增加表面积和降低过压。涂层材料包括 Ni-S、Ni-Al 和 Ni-NiO 的混合物以及镍和铂族金属的混合物。氯碱工业采用的离子交换膜通常为全氟聚合物。

氯气的生产地通常靠近消费市场。氯气的储存和运输需要处置适当, 并使用最佳方法以尽量减少潜在危险。氯气可通过管道、公路和铁路进行运输。

氢气是盐水电解的副产物 (每吨氯气副产 28 千克氢气), 通常在生产地点作为可燃气体使用, 或作为燃料送至其他公司, 或作为化学品出售和运输。由于纯度高, 产出的氢气在一体化化工基地可用于生产多种产品, 包括合成氨、甲醇、盐酸、过氧化氢等。

除电解槽电解外, 还有一些工艺步骤是所有制氯技术都涉及的, 包括: 盐的卸载和储存、盐水精制和再饱和、氯气、氢氧化钠和氢气的进一步处理等。

在水银电解工艺和隔膜电解工艺中, 盐水精制属于一次系统; 在离子膜电解工艺中, 它属于增加的二次系统。在氯气生产中, 须通过盐水精制去除可能影响电解过程的杂质, 包括硫酸盐阴离子、阳离子钙、镁、钡和金属杂质。

一次盐水精制采用碳酸钠和氢氧化钠使钙离子和镁离子成为碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 和氢氧化镁 [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] 沉淀。这一过程中, 金属杂质也可成为氢氧化物沉淀。加入氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ) 或钡盐 (有毒, 可能造成危害), 可使其与硫酸根离子反应生成硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4$ ) 或硫酸钡 ( $\text{BaSO}_4$ ),

<sup>1</sup> EIPPCB. 2001.



从而去除硫酸根离子，进而控制硫酸钠含量。生成沉淀后，通过沉淀、过滤或两者结合去除杂质。还可通过超过滤及盐水清洗等方法去除硫酸盐杂质。

二次盐水精制过程包括过滤和离子交换单元中的盐水软化，离子交换单元一般装有过滤器，以充分减少悬浮物质并保护离子交换树脂不受到损坏。通过对离子交换螯合树脂处理可将碱土金属量降低到痕量水平。这种树脂须定期用高纯度盐酸和氢氧化钠溶液进行再生。

部分冷凝氯气后，不要稀释剩余气体，而是让氢气和氯气在反应塔中进行反应，以去除氢气，并生成气态盐酸，生成的盐酸可通过盐酸回收装置中加以回收。

### 纯碱<sup>1</sup>

碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 又称纯碱，是玻璃、肥皂、洗涤剂以及化学工业的基本原料。纯碱产品分为两个等级：“轻质纯碱”和“重质纯碱”。重质纯碱主要用于玻璃工业以及长距离的节约型运输。轻质纯碱主要用于洗涤剂和某些化工中间体。纯碱生产通常规模大且高度一体化，单套装置的年度产能一般为 150~1 200 kt。

索尔维制碱法（氨碱法）须使盐水中的氨和二氧化碳气体达到饱和。该工艺以盐水（氯化钠）、石灰石（碳酸钙）为原料，氨几乎全部是再生和回收利用的。该工艺的主要优势是可广泛地获得纯度相对较高的原材料，使生产厂商比较容易靠近市场。

索尔维制碱法生产的是“轻质纯碱”，堆积密度约为  $500 \text{ kg/m}^3$ 。通过再结晶，“轻质纯碱”可首先转化为碳酸钠水合物，然后通过干燥（脱水）而转化为“重质纯碱”。重质纯碱的堆积密度约  $1 000 \text{ kg/m}^3$ 。重质纯碱也可通过压实生产。

### 炭黑<sup>2</sup>

炭黑是由碳氢化合物的部分氧化或热分解生产而得的。在世界炭黑消费总量中，约有 65%~70% 用于生产汽车及其他车辆的轮胎和轮胎产品，约 25%~30% 用于生产其他橡胶制品，另有较小的比例用于生产塑料、油墨、涂料、纸张等产品。

炭黑在许多方面不同于其他碳基材料，特别是在堆积密度方面。炭黑的工业生产最好以气态或液态烃类的混合物为原料，其中芳烃的产出情况较好，是最佳原料。

炭黑生产工艺分为两类：一类为不完全燃烧法或部分燃烧法，另一类为热解法。在部分燃烧工艺中，用空气燃烧部分原料以产生高温分解所需的能量，而热解工艺则是将外部产生的热量引进工艺过程中。

炉法炭黑工艺是目前最主要的炭黑生产工艺。全球 95% 以上的炭黑是以炉法炭黑工艺生产的。该工艺是一种连续工艺，优点在于它极大的灵活性和相对于其他工艺更高的经济性。通常现代化反应炉的产出比率约为  $2 000 \text{ kg/h}$ 。在炉法炭黑工艺中，将重芳烃原料雾化注入高流速的燃烧气体中，部分燃烧并大部分裂解（45%~65%），在  $1 200\sim 1 700^\circ\text{C}$  的高温下生成炭黑和氢气。淬水后，炭黑通过旋风器和袋滤器回收，经过造粒、干燥后送去储存或发运。

<sup>1</sup> EIPPCB. 2006a.

<sup>2</sup> EIPPCB. 2006a.



## 煤焦油蒸馏

煤焦油目前几乎完全是由蒸馏制得，蒸馏主要在日产能为 100~700 吨的连续蒸馏器中进行。煤焦油是由蒸馏煤（高温分解或炼焦）产生的气体通过冷却得到的冷凝产品，是一种密度大于水的黑色黏稠液体。煤焦油沥青是蒸馏煤焦油产生的一种非常黏稠的黑色半固体或固体残渣。

煤焦油产品是在温度高达 400°C 的条件下常压蒸馏制得的，基本上是一种单环和多环芳烃的复杂混合物，其中部分单环和多环芳烃被烷基、羟基、胺/巯基以及较少的相应含硫、含氮、含氧类似物取代。在较低的焦化温度下生成的煤焦油也含有芳烃、烷烃、烯烃等。从蒸馏得到的其余物质至少是高温炭化得到的煤焦油产品的 50%，包括多核芳烃、芳烃、杂环化合物，以及含有 20~30 环的有机分子。

连续的煤焦油蒸馏引起的金属腐蚀是装置管理须考虑的常见问题。铵盐（主要是氯化铵）与脱水后仍留存在焦油中的液体可能发生离解并生成盐酸。任何设备部件，包括脱水塔和分馏塔的冷凝器，当其中的蒸汽温度在 240°C 以上时，都可能会被生成的盐酸侵蚀。向焦油中加入碱（碳酸钠溶液或烧碱）可控制腐蚀情况的发生。

焦油加工装置的主要蒸馏产品可以是单馏分产品，即蒸馏温度在 180~240°C 时得到萘油，或双馏分产品，即萘油和沥青之间的轻杂酚油或中等油（230~300°C）及重杂酚油或重油（300°C 以上）。

沸点更高的杂酚酸是甲酚或二甲苯酚与高沸点酚类的混合物，主要用于生产苯酚甲醛树脂、电磁线涂层溶剂、金属脱脂剂、泡沫浮选剂和合成鞣剂等。

萘是焦炉煤焦油的主要组分，也是能在一次蒸馏中得到较高浓度的唯一组分<sup>1</sup>。萘油可通过几种方法进一步升级，主要是以粗萘油结晶为基础，使其升级为邻苯二甲酸级质量或将后者转换成高纯的化学级萘油。萘通常用于生产邻苯二甲酸酐，β-萘酚和染料中间体。近期，萘已用于萘磺酸的冷凝产品，用甲醛作为添加剂改善混凝土的流动特性。萘还可用于生产双异丙基萘。

粗萘是从焦炉萘油中分离获得的。360°C 时，萘油仅有有限的残液，用萘油或轻洗油稀释萘油，并将此混合物冷却至 35°C，产生的固体液体混合浆经过过滤或离心处理，可得到含 40%~45% 萘的粗萘油。

煤焦油化学品的回收会留下渣油，其中包括重石脑油、脱碳酸酚油、脱萘油、洗油、粗滤萘油、重油等。以上渣油混合产生杂酚油，杂酚油已被用做木材防腐剂。煤焦油杂酚油也是炭黑生产的原料。也有少量的杂酚油用于处理煤焦油、沥青和沥青材料。

<sup>1</sup> 从焦炉煤焦油得到的萘油通常含有 60%~65% 的萘。