



中华人民共和国国家标准

GB/T 31856—2015

废氯气处理处置规范

Treatment and disposal specification for waste chlorine

2015-07-03 发布

2016-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：江苏奥喜埃化工有限公司、山东新龙集团有限公司、中海油天津化工研究设计院、河南佰利联化学股份有限公司。

本标准主要起草人：徐正群、李通、杨裴、周金龙、孙雪胜、陈建立、王晓玲、廉晓燕。

废氯气处理处置规范

1 范围

本标准规定了废氯气处理处置的术语和定义、处理处置方法和安全要求。
本标准适用于废氯气的处理处置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 320 工业用合成盐酸

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 19106 次氯酸钠

GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素

HG/T 4684 液氯泄漏的处理处置方法

HJ 547 固定污染源废气 氯气的测定 碘量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废氯气 waste chlorine

在生产、使用系统产生的泄压氯气,钢瓶或液氯储槽内的残余氯气以及开停车过程产生的废氯气及来自生产系统、使用系统、贮存系统的设备及管道出现不正常现象时产生的氯气等。

4 处理处置方法

4.1 碱液吸收工艺

4.1.1 原理

废氯气与稀碱液发生化学反应,生成次氯酸钠。其化学反应方程式如下:



此反应为放热反应,当反应热蓄积,温度上升,会发生以下副反应:



4.1.2 原料

4.1.2.1 氢氧化钠溶液:质量分数不小于30%。

4.1.2.2 水。

4.1.3 工艺流程

来自液体氢氧化钠储槽的氢氧化钠溶液与水通过流量计控制按一定比例进入混合器，配制成一定浓度的稀碱液，贮存在碱液储槽中。

废氯气从氯吸收塔的下部进入吸收塔，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。产生的热量会使吸收碱液的温度升高，较热的吸收液进入吸收塔循环槽，通过加压进入吸收塔冷却器，与循环冷却水或冷冻水进行热交换，应保证吸收液温度不大于 45℃。从吸收塔冷却器出来的温度较低的吸收液重新进入氯吸收塔，继续吸收不断产生的废氯气。从氯吸收塔顶出来的尾气再进入尾气塔底部，在填料层继续与塔顶循环喷淋下来的稀碱液反应逆流接触，进行吸收反应。达到环保排放标准的尾气经塔顶导出，通过风机排入大气。同样，尾气吸收塔中的吸收液吸收氯气后温度升高，从塔底流出至尾气塔循环槽，通过加压进入尾气塔冷却器，与循环冷却水或冷冻水进行热交换，应保证吸收液温度不大于 45℃。从尾气塔冷却器出来的温度较低的吸收液重新进入尾气吸收塔，继续吸收。

随时监控游离碱和有效氯的浓度，确保吸收效果，在放出次氯酸钠溶液或打碱过程中，不应出现两个循环槽同时进行操作的情况。

碱液吸收工艺处理废氯气工艺流程图见图 1。

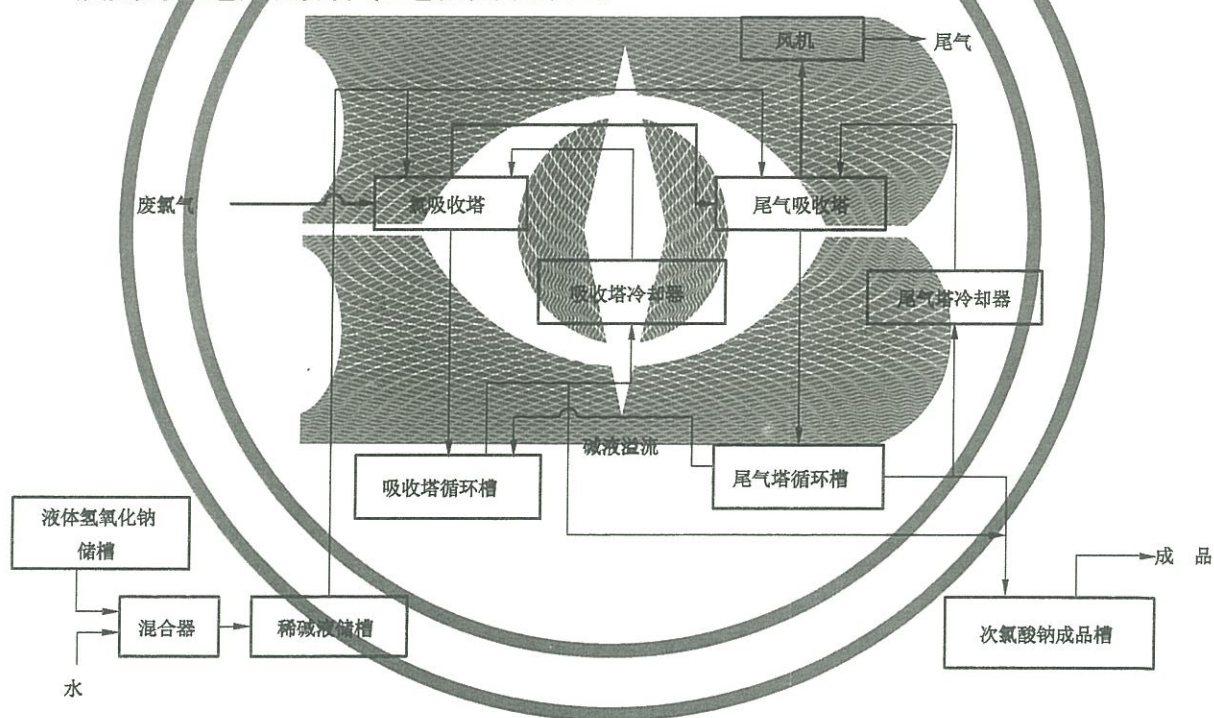


图 1 碱液吸收工艺处理废氯气工艺流程图

4.1.4 工艺过程控制

4.1.4.1 工艺参数

碱液吸收处理废氯气的工艺参数推荐如下：

- 反应温度不大于 45℃；
- 稀碱液的浓度为 15%~20%。

4.1.4.2 过程控制

4.1.4.2.1 严格控制操作温度,通过冷却系统及时将反应热移走。

4.1.4.2.2 严格控制游离碱含量,确保吸收效果。

4.1.4.2.3 密切注意废氯气系统压力的变化,控制好风机的抽气量,确保废氯气系统压力控制在负压状态,严禁氯气外泄污染环境。

4.1.4.2.4 定时分析、监测循环碱液的浓度。

4.1.4.2.5 碱液吸收工艺的应用实例参见附录 A。

4.1.5 成品控制

利用废氯气所生产的次氯酸钠溶液产品应符合 GB 19106 的技术要求。

4.1.6 排放控制

尾气排放应符合 GB 16297 的相关要求。

4.1.7 主要设备

碱液吸收工艺处理废氯气的主要设备见表 1。

表 1 碱液吸收工艺主要设备

设备名称	材 质
氯吸收塔	聚氯乙烯/玻璃钢
尾气吸收塔	聚氯乙烯/玻璃钢
吸收塔循环槽	聚氯乙烯/玻璃钢
尾气塔循环槽	聚氯乙烯/玻璃钢
液碱储槽	304 不锈钢
碱液储槽	304 不锈钢
吸收塔冷却器	钛
尾气塔冷却器	钛
引风机	玻璃钢

4.1.8 装置配置要求

4.1.8.1 氯生产、使用企业应设置事故氯吸收(塔)装置,在有可能出现氯气泄漏的装置区域,安装与吸收装置连接设施。吸入端采用非金属塑料弹性软管,并可移动,非金属塑料弹性软管的长度、直径大小与数量应根据可能泄漏的氯气量和泄漏点位置确定,保证泄漏的氯气及时被导入吸收装置。移动风管配置具体可参见附录 B,也可以根据氯气生产贮存或用氯规模,在生产系统或液氯储存场所附近设置单独的与事故应急相应的泄漏氯气吸收装置。

4.1.8.2 设备应具备自动切换备用电源和 24 h 连续运行的能力,并与系统主要设备动力电紧急停车系统连锁控制。

4.1.8.3 应满足紧急情况下的系统事故氯吸收处理能力,吸收液循环槽具备切换、备用和配液的条件,保证设备有效运行。

4.1.8.4 液碱储槽配备保温措施,应具备自控调节阀,与碱循环槽进行液位连锁控制,保证有足够的碱

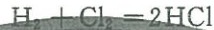
液供应;循环泵应配备用泵;大型吸收塔无害化气体放空管高度不应小于 25 m,并应高于现场建筑物或设备高度 2 m 以上,不应无序排放。

4.1.8.5 所有氯气生产和使用场所应配备相应的氯气捕消器,用于处理小规模氯气泄漏。

4.2 合成盐酸工艺

4.2.1 原理

生产过程中产生的废氯气经过干燥、净化处理后,与氢气发生反应,用于合成氯化氢气体,氯化氢气体溶于水或用水喷淋形成盐酸。其化学反应方程式如下:



4.2.2 原料

4.2.2.1 氢气

氢气中氢(H_2)含量不小于 98%(体积分数)。

4.2.2.2 氯气

氯气中氯(Cl_2)含量不小于 95%(体积分数)、氢(H_2)含量不大于 4%(体积分数)且水分不大于 0.06%(质量分数);或者氯气中氯(Cl_2)含量不小于 75%(体积分数)、氢(H_2)含量不大于 3%(体积分数)。

4.2.3 工艺流程

氢气经炉前氢气阻火器进入石墨合成炉,与氯气按一定比例在燃烧的作用下生成氯化氢气体。从合成炉出来的 600 ℃ 左右的氯化氢气体经水冷管冷却后进入石墨冷却塔,冷却至 50 ℃ 以下,进入 HCl 吸收塔,用 HCl 尾气吸收塔的稀酸吸收,生成约 31% 成品酸,从塔底经酸封进入成品槽。

在 HCl 吸收塔内未被吸收的氯化氢气体进入 HCl 尾气吸收塔顶部,被由吸收水泵送来的吸收水继续吸收,不凝性气体被水喷射泵抽入纯水水箱。

合成盐酸工艺处理废氯气工艺流程图见图 2。

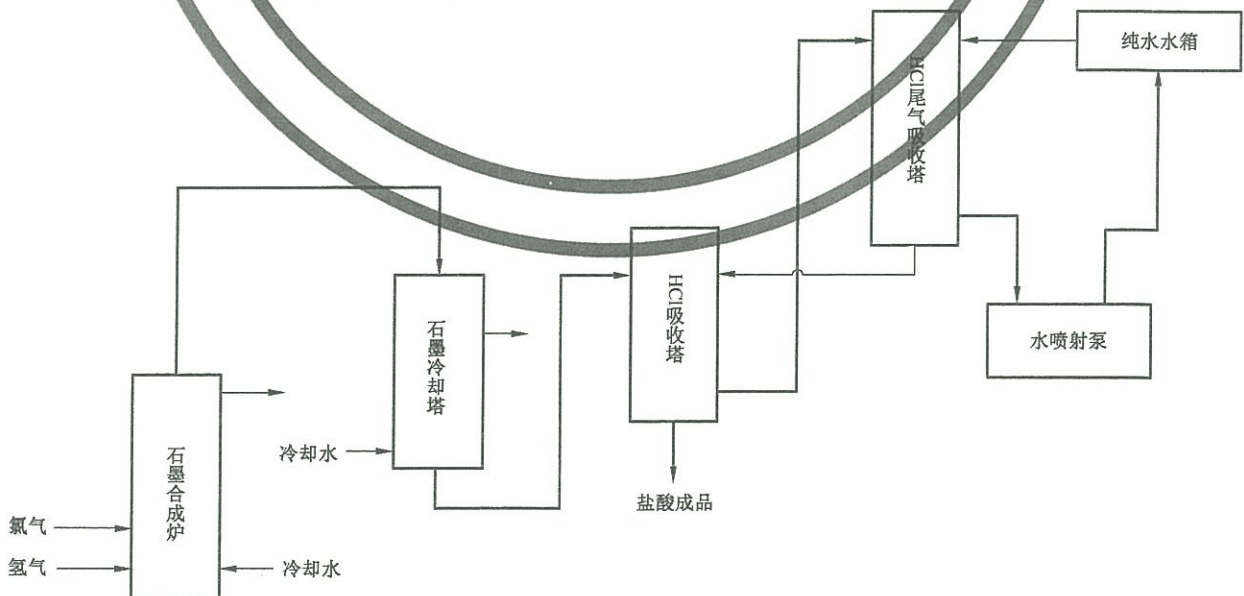


图 2 合成盐酸工艺处理废氯气的工艺流程图

4.2.4 工艺控制参数

合成盐酸工艺处理废氯气的工艺控制参数如下：

- 氯气压力为 0.06 MPa~0.20 MPa；
- 氢气压力不小于 6.67 kPa；
- 夹套水温不大于 60 ℃；
- 进塔温度不大于 60 ℃；
- 进炉氯气：氢气=1.05~1.1；
- 吸收水温不大于 45 ℃；
- 进炉阻力不大于 5.33 kPa；
- 成品酸温度不大于 60 ℃。

4.2.5 成品控制

利用废氯气所生产的盐酸产品应符合 GB 320 的要求。

4.2.6 主要设备

合成盐酸工艺进行废氯气处理处置主要设备有石墨合成炉、石墨冷却塔、HCl 吸收塔、HCl 尾气吸收塔、水喷射泵。

4.2.7 其他要求

4.2.7.1 随时注意氯氢的压力，防止回火及氯气过量。

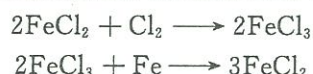
4.2.7.2 开车时，点火人员不可正对氢气进炉夹布胶管，以免火焰喷出灼伤，点火时如炉内发生爆鸣致使火焰熄灭时，看火人员应迅速切断气源，关闭氢气阀门，水喷射泵抽气 15 min 后，拔出氢气进炉夹布胶管，继续置换合格后方可重新点炉。

4.2.7.3 正常停车时，应逐渐调小进炉气量，先关氢气调节阀，再关氢气球阀，并同时迅速关闭氯气调节阀，停炉后，系统抽 10 min~15 min 后方可关闭水喷射泵。

4.3 氧化还原工艺

4.3.1 原理

以氯化亚铁溶液作为吸收剂，铁作为再生剂，利用氯化亚铁与氯气发生氧化反应，吸收泄漏的氯气，反应后的溶液再跟铁发生还原反应，恢复其吸收作用，获得再生，循环利用。其化学反应方程式如下：



4.3.2 原料

4.3.2.1 氯化亚铁溶液。

4.3.2.2 铁屑。

4.3.3 工艺流程

当氯气发生泄漏时，启动漏氯吸收保护装置，离心风机将气体抽送到反应吸收塔，气体由下向上作湍流运动，吸收液由上向下喷淋，通过填料层充分接触，让气液两相之间物质发生充分的物质传递，氯气被吸收液有效吸收并在吸收液中与氯化亚铁发生氧化还原反应生成三氯化铁，反应后的液体又流回储液再生槽，三氯化铁又被铁屑还原成氯化亚铁，继续吸收氯气，循环使用。直到氯气含量不超过要求，系统自动停止。

氧化还原工艺处理废氯气工艺流程图见图 3。

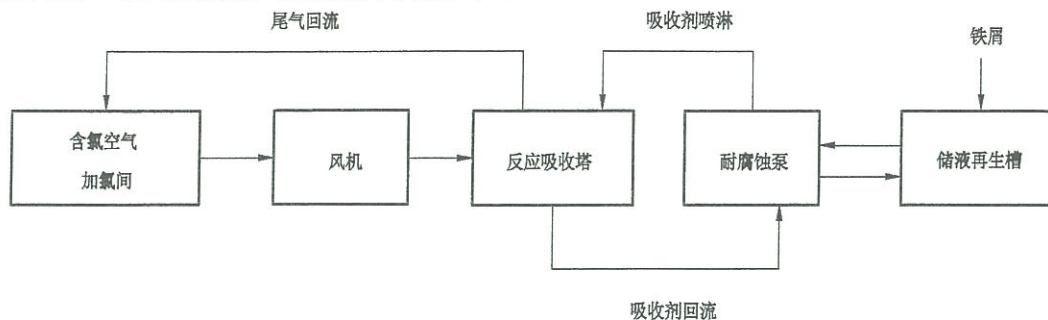


图 3 氧化还原工艺处理废氯气工艺流程图

4.3.4 工艺控制参数

氧化还原工艺处理废氯气的工艺控制参数如下：

- 氯化亚铁溶液浓度不小于 20%；
- 过量的铁屑。

4.3.5 主要设备

氧化还原工艺处理废氯气的主要设备有储液再生槽、反应吸收塔、耐腐蚀泵、风机、风管等。

4.4 总体要求

- 4.4.1 氯吸收装置设计吸收能力应保证至少具备处理 30 min 生产装置满负荷运行产生的氯气能力。系统整体应设计合理，能充分提高氯气吸收效率。
- 4.4.2 废氯气处理系统应配备自动控制系统，具备完善的模拟量控制、自控、连锁、报警、保护等功能，设集中和现场两种控制方式。
- 4.4.3 关键工艺参数应能进行自动调节和控制，并能够集中监控。
- 4.4.4 当存在微量泄漏时，预警系统应启动，发出声光报警，提醒有关人员。
- 4.4.5 吸氯装置泄氯报警系统在泄漏的氯气含量达到报警限额时，应能正确、瞬时声光报警，并能迅速启动吸氯装置工作。
- 4.4.6 编程控制器能控制设备全天候、全自动启动装置工作，使设备处于随时待命状态。

5 安全要求

- 5.1 氯的特性参见附录 C，在氯环境中的作业人员应熟知并掌握。
- 5.2 废氯气处理处置场所应配备防氯气的过滤式防毒面具（全面罩）、正压式空气呼吸器、气密型化学防化服，配备处理液态氯泄漏的防冻伤防护用品。
- 5.3 废氯气处理处置场所应安装有毒气体检测仪，安装距离要求应符合相关规范。
- 5.4 废氯气处理处置场所应安装氯气报警器，设定的报警浓度应符合 GBZ 2.1 中的要求。
- 5.5 废氯气处理处置场所进行氯气浓度检测时，应按照 HJ 547 规定的方法操作。
- 5.6 废氯气处理处置过程中可能接触到的化学物质在出现健康危害时的急救措施参见附录 D。
- 5.7 在发生氯气泄漏时的处理处置方法按 HG/T 4684 的要求进行操作。

附录 A
(资料性附录)
碱液吸收处理废氯气实例

A.1 工艺流程

碱液吸收处理废氯气的工艺流程见图 A.1。

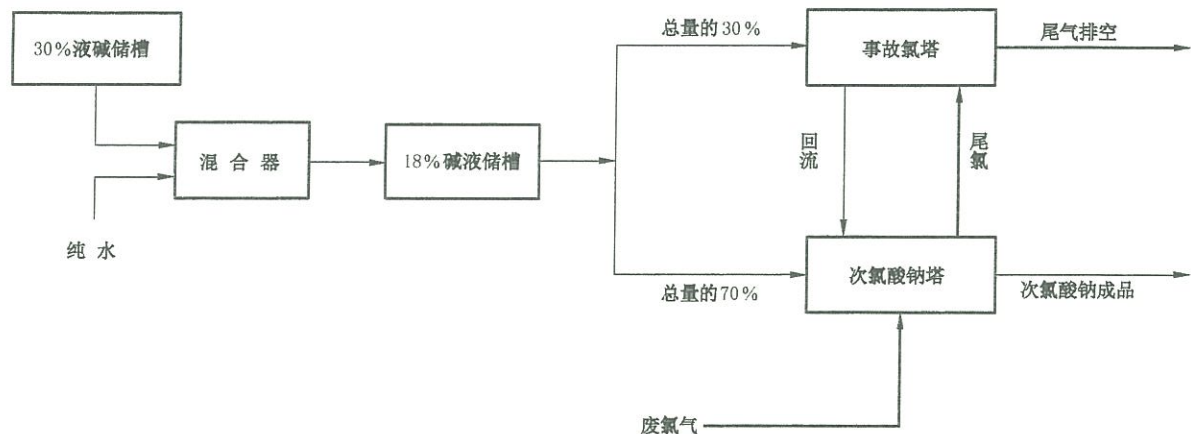


图 A.1 碱液吸收处理废氯气工艺流程图

A.2 工艺描述

30%的碱液和纯水混合后进入混合器配成18%的碱液进入碱液储槽,根据碱液流量调节纯水自动阀的开度,建议控制为0.59。当18%的碱液储槽液位低于60%时,配碱自动阀与纯水自动阀一起打开,当18%的碱液储槽液位高于90%时停止配碱。正常生产废氯进具有冷却器的次氯酸钠塔,经过吸收后的废气进入事故氯塔进一步吸收后排入大气。

正常生产中次氯酸钠塔由电导仪控制,当次氯酸钠塔电导率达到 $153\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,次氯酸钠合格,去次氯酸钠成品槽自动阀打开,废氯进入事故氯塔,待次氯酸钠塔液位到达15%时,去次氯酸钠塔自动阀关闭,18%的碱液储槽去次氯酸钠塔的自动阀打开,开始往次氯酸钠塔补18%的碱至液位至60%,关闭补液自动阀,同时废气自动阀关闭,废氯再次进入次氯酸钠塔。

正常生产过程中18%的碱液70%进次氯酸钠塔、30%进事故氯塔。事故氯塔再自动溢流至次氯酸钠塔(目的是不断补充新鲜的碱液至事故氯塔以防止不断循环过程中吸收过多空气生成碳酸钠影响碱液电导率),其中有一个连锁当次氯酸钠塔电导率下降至 $148\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 即碱液临近分解时,强制打开补碱自动阀,补碱。电导率大于 $158\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时自动关闭(电导仪需每班进行校正,以保证测定结果的准确性)。

A.3 工艺控制参数

工艺控制参数如下:

- 次氯酸钠塔电导率为 $153 \mu\text{S}/\text{cm}$;
- 混合器自动阀开度:0.59;
- 次氯酸钠塔控制温度为 $12\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 16\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- NaOH 吸收液配制浓度为 $15\%\sim 18\%$;
- 冷媒水温度为 $9\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 12\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 有效氯含量不小于 10% ;
- 游离碱含量为 $0.5\%\sim 1.0\%$ 。

附录 B
(资料性附录)

移动风管的配置图

图 B.1 给出了采用碱液吸收工艺处理废气氯气的移动风管配置。

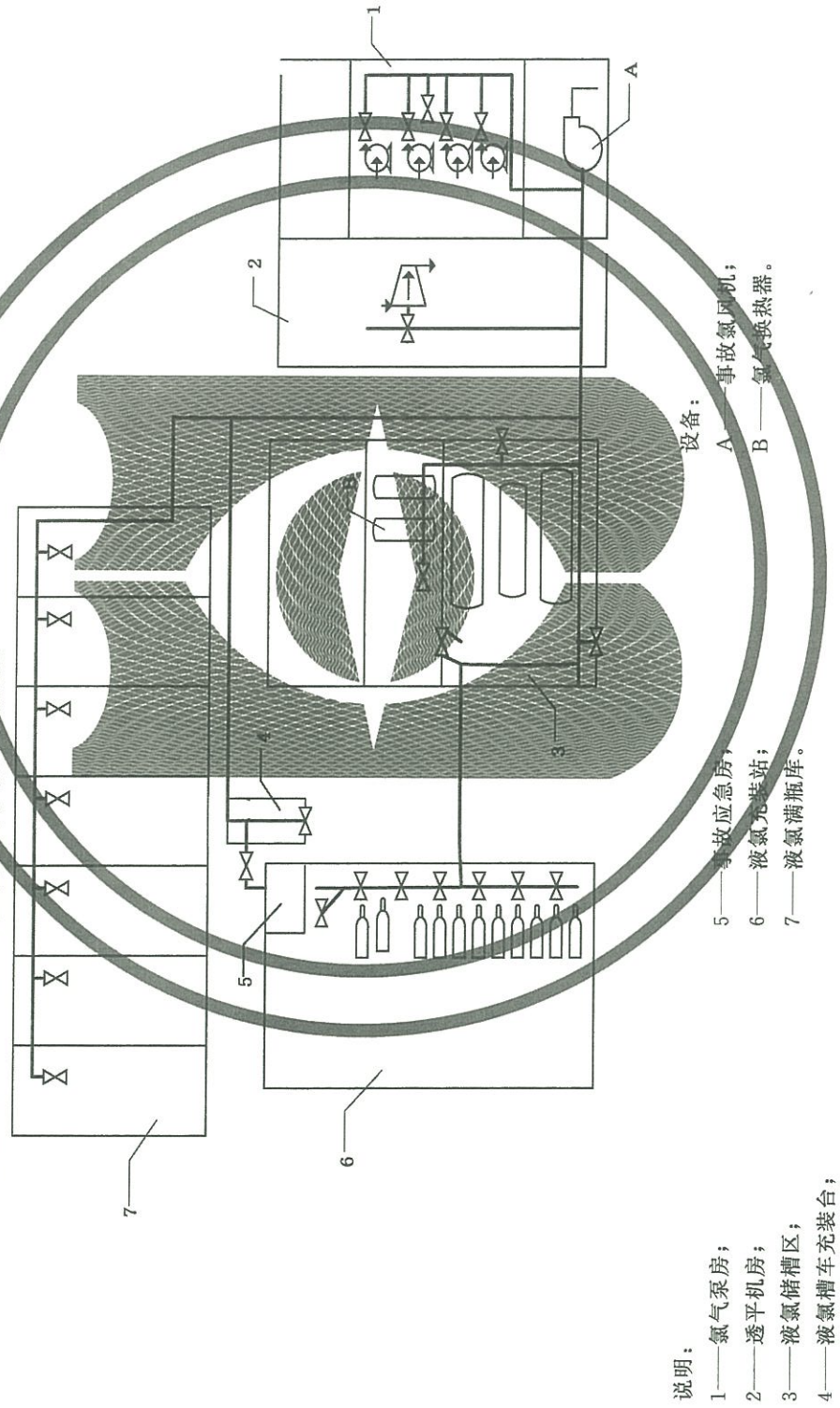


图 B.1 移动风管配置图

附 录 C
(资料性附录)
氯 的 特 性

C.1 理化特性

氯常温常压下为黄绿色、有刺激性气味的气体,相对密度(水=1):1.41(20℃)、相对蒸气密度(空气=1):2.5,沸点:−34.0℃,熔点:−101℃(760 mmHg),可溶于水、碱液,含水的湿氯气有强的腐蚀性,当温度≤9.6℃时可生成黄绿色的 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶。氯气的性质非常活泼,在不同的温度下能与各种金属作用形成化合物,干燥的氯气,其化学性质不活泼,不易与金属反应。

C.2 危险特性

C.2.1 按 GB 12268—2012 第 6 章的规定,氯属于第 2 类 2.3 项毒性气体,并具有强氧化性和腐蚀性,助燃和有刺激性,气体为黄绿色,液化后为淡黄色油状液体。

C.2.2 氯的体积膨胀系数较大,满量充装液氯的气瓶,在 0℃~60℃范围内,液氯温度每升高 1℃,其压力升高约 0.87 MPa~1.42 MPa,因而液氯气瓶超装极易发生爆炸。

C.2.3 氯本身不燃烧,但可助燃,一般可燃物大都能在氯气中燃烧,一般易燃物质或蒸气也能与氯气形成爆炸性混合物。氯气能与许多化学品如乙炔、松节油、乙醚、氨、燃料气、烃类、氢气、金属粉末等发生猛烈反应而引起爆炸或生成爆炸性物质。

C.2.4 对大部分金属和非金属都有腐蚀性。

C.2.5 与氮化合物如氨等生成高爆性的三氯化氮(NCl_3),是一种剧烈的爆炸物,自燃爆炸点 95℃,在热水中易分解,冷水中不溶,在空气中易挥发、不稳定,当气相中浓度达到 5%~6%(体积分数)时,有潜在的爆炸危险。60℃时受震动或在超声波条件下,易发生分解性爆炸,与油脂或有机物等接触也可发生爆炸。

C.3 健康危害

C.3.1 皮肤接触液氯或高浓度氯气,在暴露部位可有灼伤或急性炎症。

C.3.2 眼睛接触氯可导致刺激、引起畏光、流泪、角膜混浊,引起急性角膜炎,高浓度造成角膜损伤。

C.3.3 吸入氯气会造成接触者急性中毒;轻者有流泪、咽痛、咳嗽、咳少量痰,继而咳嗽加剧出现胸闷、气急、胸骨后疼痛、呼吸困难或哮喘样发作。有时伴有恶心、呕吐、腹胀、上腹痛等消化系统症状,或头晕、头痛、烦躁、嗜睡等神经系统症状。

C.3.4 吸入极高浓度时,可致喉头痉挛窒息死亡或陷入昏迷,出现脑水肿或中毒性休克,甚至心跳骤停而发生“电击样”死亡;或可引起支气管黏膜坏死脱落,导致窒息。

C.3.5 部分可呈反应性气道功能不全综合症(RADS),表现为哮喘、两肺可闻弥漫性哮鸣声,再次接触氯或其他刺激性气体易诱发哮喘。

C.3.6 少数重症患者可发生肺部感染,上消化道出血、气胸及纵隔气肿等并发症。

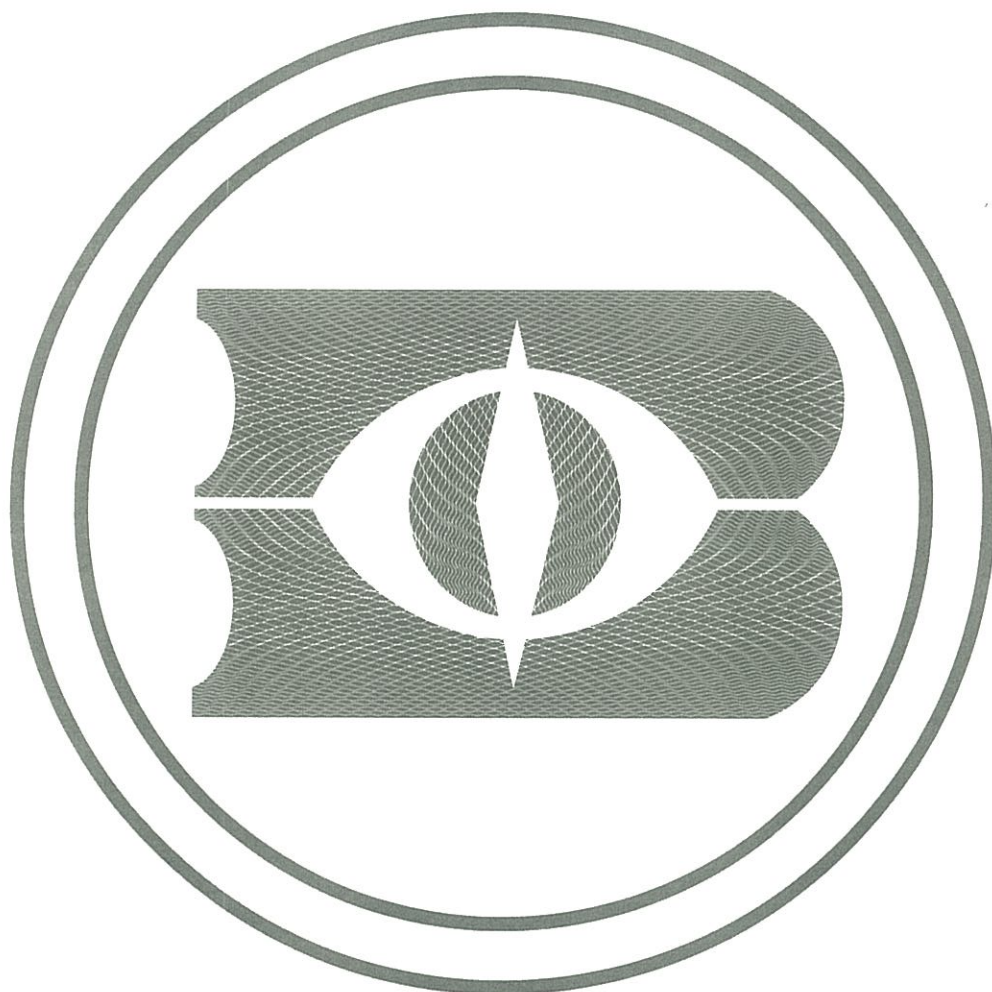
C.4 环境危害

C.4.1 氯气会与空气中的水蒸气反应生成盐酸和次氯酸雾滴对空气造成严重污染。氯的相对密度较

大,泄漏时主要集中在地面,形成有毒蒸气随风沿地面扩散,会在低洼处或密闭空间内聚集,对环境造成严重污染。

C.4.2 氯气会造成植物叶子组织破坏而产生枯黄、掉落、卷叶等病态。

C.4.3 氯气会造成水体污染,对水生生物有很强的毒性。



附录 D
(资料性附录)
急救措施

D.1 次氯酸钠

D.1.1 皮肤接触

立即脱去被污染的衣着,用大量流动清水冲洗 20 min~30 min。就医。

D.1.2 眼睛接触

提起眼睑,用流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 15 min。就医。

D.1.3 吸入

迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸停止,立即进行人工呼吸。就医。

D.1.4 食入

禁止催吐。切勿给失去知觉者通过口喂任何东西。饮足量温水。就医。

D.2 氢氧化钠

D.2.1 皮肤接触

立即用水冲洗至少 15 min,紧急处理后送医院治疗。

D.2.2 眼睛接触

溅入眼内时,迅速用大量清水冲洗。不可用酸性液体中和。

D.2.3 误服

应立即口服 5%醋酸 200 mL~300 mL 或桔子水,禁忌催吐和洗胃,立即送医院急救治疗。

D.3 氯

D.3.1 皮肤接触

当液氯溅到身上时,会将衣服冻结在皮肤上,应在水冲洗解冻后方可脱去,用大量肥皂水洗涤与氯接触的身体部分,然后用干净的热热水冲洗至少 15 min,静卧保温,必要时静脉注射糖皮质激素如地塞米松,就医。

D.3.2 眼睛接触

立即用大量温热的流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 20 min,冲洗时,应把眼睑撑起,确保眼睛和

眼睑的所有部位都能与水接触,不应使用中和剂。就医。

D.3.3 吸入

迅速脱离现场至空气新鲜处,将吸氯中毒者的衣裤、钮扣及裤带松开,使其呼吸畅通;如衣服上吸附了氯气,为防止第二次污染,应及时更换衣服;如呼吸困难,给输氧,给予2%~4%碳酸氢钠溶液雾化吸入;呼吸、心跳停止时,立即进行心肺复苏术。因考虑肺气肿的可能,严禁对中毒者施以人工呼吸。就医。

D.4 盐酸

D.4.1 皮肤接触

立即脱去污染的衣物,用大量流动的清水冲洗至少15 min,或用2%的碳酸氢钠溶液冲洗,就医。

D.4.2 眼睛接触

立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少15 min。就医。

D.4.3 吸入

迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸道通畅。如呼吸困难,立即输氧,给予2%~4%碳酸氢钠溶液雾化吸入。如呼吸停止,立即进行人工呼吸。就医。

D.4.4 食入

立即用水漱口,给牛奶、蛋清、植物油等口服,不可催吐,立即就医。

D.5 氯化亚铁

D.5.1 皮肤接触

立即脱去污染的衣着,用大量流动清水冲洗20 min~30 min。就医。

D.5.2 眼睛接触

立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少15 min,就医。

D.5.3 食入

口服者给予洗胃。应用络合剂,如解毒药中的依地酸钙钠($\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、去铁敏,对症治疗。就医。

D.6 三氯化铁

D.6.1 皮肤接触

立即脱去被污染的衣着,用大量流动的清水冲洗至少15 min。若有灼伤,就医治疗。

D.6.2 眼睛接触

立即提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗至少15 min。就医。

D.6.3 吸入

迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸、心跳停止,立即进行心肺复苏术。就医。

D.6.4 食入

患者清醒时立即漱口,给饮牛奶或蛋清。就医。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
废 氯 气 处 理 处 置 规 范
GB/T 31856—2015

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 30 千字
2015年7月第一版 2015年7月第一次印刷

*

书号: 155066·1-51817 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 31856—2015

