

甲醛安全生产 与环境保护

JIAQUAN ANQUAN SHENGCHAN
YU HUANJING BAOHU

周万德 主 编
朱铨寿 何 幸 李 峰 副主编



化学工业出版社

甲醛安全生产与环境保护

周万德 主编

朱铨寿 何 幸 李 峰 副主编



化学工业出版社

北京

（地址）

（电话）

本书以我国甲醛工业为背景,结合当前我国安全生产与环境保护的法规政策,较全面地介绍了我国甲醛工业发展概况及安全生产形势、甲醛生产过程特点与安全生产管理、应急管理 with 应急体系建设、甲醛生产装置安全评价、职业健康安全管理体系建设和我国相关法律法规,对我国甲醛工业在安全生产和环境保护方面有一定的促进作用。

本书可供从事甲醛生产的企业以及各大专院校、科研单位和进出口公司的相关人员阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醛安全生产与环境保护/周万德主编. —北京:化学工业出版社, 2008.8

ISBN 978-7-122-03494-6

I. 甲… II. 周… III. ①甲醛-安全生产-中国②甲醛-化学工业-污染防治-中国 IV. TQ224.12 X783

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 117925 号

责任编辑:靳星瑞
责任校对:陈 静

文字编辑:李锦侠
装帧设计:周 遥

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm, 1/32 印张7 字数183千字
2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 23.00 元

版权所有 违者必究

前言

甲醛是一种重要的基本有机化工原料，它能与众多化合物进行反应，生成许多重要的化工中间体和衍生产品，广泛应用于化工、林产品加工、农药、医药、轻工、纺织、建筑等众多领域。

2007 年世界甲醛产量已达到 4000 万吨以上（37% CH_2O ，以下同）。我国甲醛工业经过 50 多年的发展，甲醛生产能力和产量已居世界第一位，截至 2007 年我国已有甲醛生产厂家近 400 个，遍布于除西藏、青海省以外的各个省市和地区。

2007 年我国甲醛生产能力超过 1500 万吨，产量超过 1000 万吨。1960~2007 年，我国甲醛生产能力和产量的年均增长率分别为 15.7% 和 15.3%。

安全生产与环境保护是事关国家和人民生命财产的大事，做到安全生产和保护好环境是我国国民经济可持续发展的一项基本国策。甲醛及其生产所使用的原料甲醇都是有毒、可燃或易燃物，甲醛的安全生产、运输、储存、使用至关重要。

我国甲醛工业经过 50 多年的发展，随着甲醛生产技术的进步和更加严格的管理安全生产与环境保护工作已有较大改进。近年来，国家与地方有关部门关于安全生产与环境保护方面制定的标准、规范越来越严格，各级政府和行政部门对安全生产与环境保护的监管逐步加强，使人们对安全生产和环境保护更加重视。

随着人们的安全生产与环境保护意识的提高，甲醛生产企业对安全卫生与环境保护的重视程度也得到加强，多数新建甲醛生产企业做到了在进行基本建设或技术改造的初期，就将资源的综合利用、循环经济、清洁生产作为建设的指导思想并贯彻在设计、建设、试车、投入使用的过程中，为投产后成为规范化、标准化的清洁工厂奠定了基础。许多原有的甲醛生产企业通过技术改造和治理整顿，生产现场的环境质量、安全卫生状况也有了显著改观。

本书介绍了我国甲醛工业的发展概况和安全生产形势，就甲醛安全生产有关问题从不同角度全面介绍了甲醛生产装置的安全生产基本要求、安全生产装置建设、安全生产基础管理、安全生产与环境保护等技术知识以及相关的政策法规与化工安全环保设计规范和现代安全管理体系建设等。本书收集了我国甲醛工业几十年发展中安全生产与环境保护方面的成功经验和发生过的典型事故案例。提供了相关法律、法规和化学品安全技术说明书（MSDS）查询目录。本书可用作甲醛生产企业设计与建设的工程技术人员和企业管理人员的案头资料。希望它对行业同仁有参考指导价值，使我国甲醛生产企业对安全生产和环境保护更加重视，在企业发展的同时也更加注意按规范做好安全生产和环境保护，为我国甲醛工业生产的安全、规范和可持续发展做出贡献。

全国甲醛行业协作组

2008年4月于北京

本书编委会

编委会主任：戴自庚

编委会副主任：周万德 王子敏 李正清

李 峰 刘军保

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)：

戴自庚 龚伟锋 郭玉萍 何 幸

李 峰 李洪伟 李彦祥 李正清

刘军保 刘孝礼 刘志勇 陆 华

梅根初 彭 涛 皮颂直 秦招明

孙成忠 田宝峰 王子敏 张充义

张少艳 赵桂泉 周万德 朱 权

朱铨寿

目 录

1 我国甲醛工业发展概况及安全生产形势	1
1.1 我国甲醛生产发展历史	1
1.2 我国甲醛生产发展现状	2
1.2.1 我国甲醛工业安全卫生的发展	3
1.2.2 我国甲醛工业环境保护的进展	5
1.3 我国甲醛生产行业安全形势	8
1.3.1 甲醛生产行业安全形势概述	8
1.3.2 甲醛生产相关事故案例分析	9
1.3.3 甲醛生产重大安全问题与改进方向	45
2 甲醛生产过程特点与安全生产管理	47
2.1 甲醛生产工艺过程	47
2.1.1 银法甲醛生产工艺过程简介	47
2.1.2 铁钼法甲醛生产工艺过程简介	48
2.2 甲醛安全生产特点	50
2.2.1 甲醛安全生产相关基本知识	50
2.2.2 原料和产品的火灾、爆炸危险特性	52
2.2.3 甲醛生产工艺过程主要危险性分析	60
2.2.4 甲醛生产装置及设备的危险性分析	60
2.2.5 储运过程的危险、有害因素分析	63
2.2.6 公用工程及辅助设施的危险、有害因素分析	63
2.2.7 主要危险、有害因素分析	63
2.2.8 自然灾害种类及其危险性分析	67
2.3 甲醛生产企业安全管理	67
2.3.1 甲醛生产装置安全生产基本要求	67
2.3.2 甲醛生产装置建设的安全要求	83
2.3.3 甲醛生产企业安全生产与基础管理	94

2.3.4	甲醛生产与环境保护	103
3	应急管理 与 应急体系建设	114
3.1	应急管理的基本概念及过程	114
3.1.1	预防	114
3.1.2	准备	114
3.1.3	响应	115
3.1.4	恢复	115
3.2	应急救援系统的组成	115
3.2.1	应急救援系统的组织机构	115
3.2.2	应急救援体系的支持保障系统	117
3.3	甲醛生产企业应急预案的编制	117
3.3.1	应急预案编制结构及基本内容	118
3.3.2	应急预案编制过程	119
3.3.3	现场应急预案的编制	120
3.3.4	应急预案的管理与评审改进	122
3.3.5	应急预案的演练	122
3.4	甲醛生产企业应急救援预案示例	124
3.4.1	公司基本情况	125
3.4.2	危险目标	126
3.4.3	危险目标周围可利用的安全、消防、个体防护 设备、器材及其分布	126
3.4.4	应急救援组织机构、组成人员和职责划分	127
3.4.5	报警、通信联络方式	128
3.4.6	事故发生后应采取的处理措施	129
3.4.7	人员紧急疏散、撤离	132
3.4.8	危险区的隔离	132
3.4.9	检测、抢险、救援及控制措施	133
3.4.10	受伤人员现场救护、救治与医院救治	134
3.4.11	现场保护与现场洗消	134
3.4.12	应急救援保障	134

3.4.13	预案分级响应条件	136
3.4.14	事故应急救援终止程序	136
3.4.15	应急培训计划	136
3.4.16	演练计划	137
3.4.17	附件	138
4	甲醛生产装置安全评价	139
4.1	安全预评价、安全验收评价、安全现状评价和安全专项评价	139
4.1.1	安全预评价	139
4.1.2	安全验收评价	140
4.1.3	安全现状评价	140
4.1.4	安全专项评价	141
4.2	安全评价方法的应用	142
4.2.1	安全检查表	142
4.2.2	预先危险分析	157
4.2.3	危险和可操作性研究 (HAZOP)	167
4.2.4	道化学火灾、爆炸指数评价法	180
5	职业健康安全管理体系建设	198
5.1	建立职业健康安全管理体系的目的和意义	198
5.2	职业健康安全管理体系概述	199
5.3	职业健康安全管理体系的基本要素	199
5.3.1	职业健康安全方针	199
5.3.2	策划	200
5.3.3	实施和运行	201
5.3.4	检查和纠正措施	203
5.3.5	管理评审	205
5.3.6	持续改进	205
5.4	建立职业健康安全管理体系的方法与步骤	205
5.4.1	学习与培训	205
5.4.2	初始评审	206

5.4.3	体系策划	206
5.4.4	文件编写	206
5.4.5	体系试运行	207
5.4.6	评审完善	207
5.5	职业健康安全管理体系审核与认证	207
5.5.1	职业健康安全管理体系审核	207
5.5.2	职业健康安全管理体系认证	207
附录 1	相关法律法规参考目录	209
附录 2	化学品安全技术说明书 (MSDS) 参考目录	210
参考文献		211

1 我国甲醛工业发展概况及 安全生产形势

1.1 我国甲醛生产发展历史

我国甲醛工业始于 20 世纪 50 年代。1956 年，由前苏联专家设计的第一套 3000t/年的甲醛生产装置在上海溶剂厂建成。

1958 年后，吉林化肥厂、北京化工三厂、天津有机合成厂相继建成了甲醛生产装置，上海溶剂厂也建成了万吨级的甲醛生产装置。到 20 世纪 50 年代末，我国甲醛总生产能力不足 4 万吨/年。

20 世纪 60 年代，由于合成纤维（维尼纶）与木材加工业的发展，甲醛需求量增加，陆续投产一批甲醛生产装置，如北京维尼纶厂等多个维尼纶厂以及苏州助剂厂、青岛合成纤维厂、济南有机化工厂分别相继建成（0.5~1）万吨/年的甲醛生产装置。生产工艺由负压改为正压操作，由稀甲醇蒸发改为浓甲醇蒸发，原料气采用水蒸气配料。

1966 年开始，由于研究开发聚甲醛树脂和烯醛法合成橡胶新工艺对浓甲醛的需要，吉林石井沟联合化工厂、天津第二石油化工厂、河南安阳塑料厂等先后兴建了采用铁钼催化剂的甲醛生产装置。但是由于工艺技术落后，科研投入不足，发展缓慢，后来逐步停产淘汰。

20 世纪 70 年代，上海复旦大学与上海溶剂厂、苏州助剂厂、北京维尼纶厂合作，开发使用了电解银催化剂。该催化剂活性高、选择性好、甲醇单耗低、制作方便、无污染，所以该工艺在我国甲醛生产装置上得到普遍推广应用。我国的甲醛工业生产技术也随之开始日趋成熟，并有所发展与独创。

20 世纪 90 年代至今是我国甲醛工业快速增长的阶段。在这一时期,我国甲醛工业在规模、技术上都取得了重大突破,跨入了世界甲醛工业大国行列,自 2004 年起,我国甲醛的产能和产量就已超过美国,均居世界第一位。我国甲醛工业生产能力和产量的发展情况如图 1-1 所示。

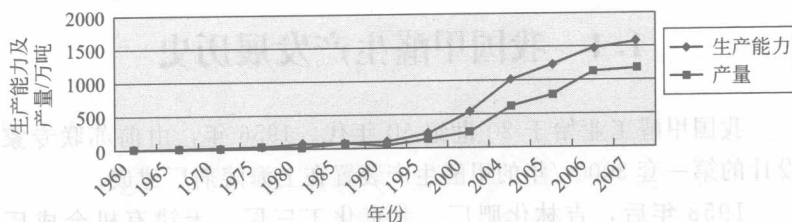


图 1-1 我国甲醛工业发展情况

1.2 我国甲醛生产发展现状

2006 年,我国甲醛生产能力为 1468 万吨/年,约占世界甲醛总生产能力的 34.5%。2006 年,我国甲醛产量为 1110 万吨,约占世界甲醛总产量的 34.3%。2007 年我国甲醛生产能力和产量约有 8% 的增长,预计 2008 年我国甲醛生产能力和产量还将有所增长。我国除西藏和青海外,其他省市均建有甲醛生产装置,目前,我国甲醛生产能力按地区划分主要分布在华北、华东地区,约占全国甲醛生产能力的 50%。按省市划分主要集中在山东、河北、江苏、浙江和广东等省。2007 年我国地区甲醛生产能力分布如图 1-2 所示。

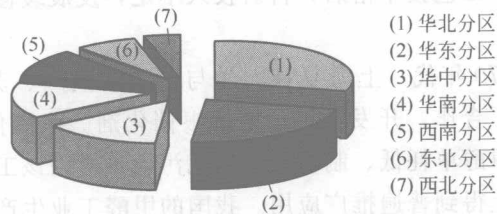


图 1-2 2007 年我国地区甲醛生产能力分布图

目前,我国甲醛行业发展的主要特点是:生产工艺以银催化法为主,铁钼氧化物催化法工艺逐步增加;生产装置趋于大型化;原料消耗进一步降低且呈多元化趋势;更加注重节能减排和保护环境。其中,节能减排和环境保护主要体现在甲醛装置尾气锅炉配置率已经达到 80% 以上,节约了煤炭,减少了二氧化碳的排放;60% 以上的甲醛装置选用了专业化生产的银催化剂,减少了因一家一户生产电解所用催化剂带来的废水污染;采用“变频技术”、“反渗透技术”等新技术降低了电耗和原材料消耗,提高了产品质量。

我国甲醛工业的快速发展源于我国经济的快速增长,木材加工业、建筑建材业、塑料工业、化学工业、电子电器工业、轻工业等方面对脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、乌洛托品、多元醇、多聚甲醛、聚甲醛、吡啶、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等甲醛下游产品的需求量大大幅度增加。

预计到 2012 年,我国甲醛生产能力将超过 1700 万吨/年,甲醛产量将超过 1500 万吨。

1.2.1 我国甲醛工业安全卫生的发展

在甲醛生产过程中,影响安全卫生的主要因素是:甲醛生产使用的原料甲醇和产品甲醛具有易燃、易爆、易挥发、易产生静电、易流动扩散和有毒等特点,甲醛生产的尾气也是易燃、易爆和有毒的气体,使用和处理不当时,可能引起火灾、爆炸和中毒事故。甲醛装置中有不少电气和转动设备,如果防护或操作不当,也容易造成人身伤害事故。

我国多数甲醛生产企业能够长期坚持“安全第一、预防为主”的方针,认真贯彻执行各项安全规章制度,落实安全责任,并针对甲醛生产的特点,采取了许多行之有效的安全技术措施,使甲醛生产过程的安全卫生获得了显著进展。

(1) 储罐区及中间罐区的安全卫生

甲醛生产企业的原料甲醇和产品甲醛储罐区及中间罐区,过去曾经是一个经常发生“跑、冒、滴、漏”的区域,消防设施也不健

全。特别是甲醇储罐的危险性较高，有的企业既没将其与有明火的地方控制在一个安全间隔距离，又没有围墙设施，存在着安全隐患。现在多数企业在建设罐区时，已经设置了安全间隔距离和比较规范的设备和管线。甲醇储罐采用地下埋入或罐外喷淋及其他降温方式，并在放空管上加装呼吸阀，以减少甲醇的挥发散失和防止可能发生的雷击后的引燃、爆炸事故。多数企业的甲醇和甲醛储罐都装有可靠的液位显示和防泄漏设施，有的还具有高位报警及自动中断进料等功能，有效地防止“跑、冒”事故的发生。多数企业的储罐区域内设置了固定或半固定式泡沫灭火装置及其他消防设施，加上建立无泄漏管理制度和实施严格的管理措施，实现了清洁罐区的要求，防止了可能事故的发生。

（2）输送和灌装系统的安全卫生

早期的甲醇、甲醛输送和灌装系统，由于操作、控制手段较为落后和设备的不够完善，普遍存在着泄漏和“跑、冒”甲醇、甲醛的现象。随着密封技术的提高，一些企业采用了内冷式机械密封耐腐蚀泵和磁力驱动泵等密封性好的泵及管配件，并严格管理，基本解决了输送系统的泄漏问题。同时随着射流控制技术、计算机控制技术的发展，成套智能温度补偿流量计、智能定值多路罐装控制系统仪表先后在很多厂家的甲醇、甲醛输送和灌装系统中推广应用，有效地解决了在输送和灌装时因计量不准与判断有误造成的“跑、冒”问题。

（3）反应系统的安全卫生

早期的银法甲醛生产装置的反应系统，经常发生反应器因腐蚀而泄漏甲醛的事件，不但造成污染，而且使生产被迫中断。甲醛生产装置曾因原料气中的空气或甲醇配比超标而导致防爆膜、反应器、过滤器发生爆破事故，这些都给装置的安全卫生和生产稳定带来严重影响。

现在，由于对反应器列管的热应力和氯离子腐蚀以及汽蚀等问题，采取了相应的有效措施，使反应器因腐蚀而泄漏甲醛的事件大为减少。对于空气配比超标问题，由于改善了仪表计测显示，加强

了开车前的工艺操作控制，从而得到解决。而甲醇配比超标问题，也由于设计安装了配比连续显示、配比自动调节及超配比甲醇蒸气自动放空等多功能系统，在 20 世纪 90 年代初就得到了解决。之后，在引进的生产装置中都对氧气和甲醇的流量控制配置了连锁保护系统，进一步提高了系统的安全可靠性。

（4）防火防爆及安全防护设施

多数企业都能认真贯彻“预防为主、防消结合”的方针，严格遵守有关的防火规范和规定。按规范设置必要的设施和灭火器材，保障生产安全，防止和减少火灾的危害。为了保证装置的安全运行，普遍设置反应温度高限、蒸发液位低位、锅炉液位低位、甲醇配比超标等重要工艺参数的报警装置和对应的控制措施。

多数企业在建设甲醛生产装置时，还设置了防静电、防雷接地设施。对转动设备的转动部位设置了防护罩，对表面温度较高的设备和管道设置防烫伤隔热层，配置了必要的安全操作平台、梯子、栏杆等，消除了相应的安全隐患。

（5）认真贯彻执行安全卫生规章制度

多数企业，能够坚持“安全第一、预防为主”的方针，按照有关安全卫生法规的要求，从甲醛生产和企业的实际出发，制定了切合实际的安全卫生规章制度和操作规程，加强了职工的安全教育和操作培训，从而实现了安全生产，并显著地改善了企业的卫生状况。

1.2.2 我国甲醛工业环境保护的进展

甲醛生产过程中产生的主要污染物有：甲醛尾气中的有害成分；自然挥发和“跑、冒、滴、漏”后形成的甲醇、甲醛蒸气；清洗设备产生的含甲醇、甲醛废水；蒸发器内和取样分析后的甲醇残液；管道、设备和储罐内的多聚甲醛；转动设备和空气放空时产生的噪声；催化剂制作的能耗与废水排放。

这些污染物如不进行控制和处理将会对环境和卫生造成严重的不良影响。过去，有些甲醛生产企业对环境的污染是比较严重的。

多年来，甲醛生产企业对环境保护的认识逐步提高，在进行基本建设或技术改造时，通过技术和管理措施，使甲醛生产过程中造成的污染显著减少，产生的废气也得到了较好的利用。

(1) 尾气燃烧发生蒸汽和发电

甲醛尾气是一种低热值、有毒和具有爆炸危险性的气体，其组成除 N_2 以外还有 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_2O 等，这些气体虽然有毒有害，但是存在利用价值。过去，由于生产过程将尾气直接排放，甲醛装置及其周围弥散着难闻的甲醛尾气，严重影响着甲醛装置及其周围的环境。1970 年，已有甲醛生产企业开始利用尾气发生蒸汽。利用尾气燃烧发生蒸汽，既可充分利用尾气的化学热，又能获得较好的净化效果。1986 年又有企业利用尾气发电，既满足装置自身的用电，又将尾气进行了净化。现在，绝大多数银法生产甲醛的企业都将尾气燃烧用来发生蒸汽，铁钼法生产甲醛的企业则采用催化转化法，将尾气中的有害成分转化为二氧化碳后，排入大气。以上措施使甲醛装置及其周围的环境有了明显改善。据调查，目前我国已有 80% 以上的甲醛生产装置配置了尾气锅炉，新建装置几乎 100% 都配置了尾气锅炉；铁钼法甲醛生产装置全部配置了尾气处理装置。

尾气锅炉的配置使有些企业每吨甲醛副产蒸汽可达 530 ~ 550kg，比一般企业高 200 多 kg 以上。全国甲醛年产量按 1000 万吨计，每年可多产蒸汽 200 多万吨，按 5t 蒸汽折合 1t 标煤，可节约标煤 40 多万吨。如果将副产蒸汽全部利用，可节约标煤 100 万吨。

目前，银法甲醛生产装置尾气中的碳化物含量较高，通常达 3.5% 以上，如有效地将碳化物含量降低 0.5%，甲醇消耗可降低 5kg/t，若全国甲醛年产量按 1000 万吨计，年节约甲醇不少于 5 万吨；每吨甲醛产尾气按 700m³ 计，每年可减少二氧化碳排放量至少 3500 万立方米，折合质量为 7 万吨的二氧化碳。一些企业正为之努力并已初见成效。

通过尾气、副产蒸汽的利用和降低尾气中碳化物含量，不但降

低了物耗能耗，提高了效益，节约了资源，而且最大程度地消除了有害气体的排放，有效保护了环境。

(2) 减少和杜绝甲醇、甲醛蒸气对大气的污染

由于甲醇、甲醛容易挥发加上可能发生的“跑、冒、滴、漏”问题，在早期的甲醛生产装置中，普遍存在着甲醇、甲醛蒸气对大气的污染问题。随着对甲醇、甲醛储罐和甲醇、甲醛输送及灌装系统的安全卫生措施的加强和落实，现在多数企业已基本实现减少和消除甲醇、甲醛蒸气对大气污染的目标。

(3) 废水及残液的处置

正常生产的甲醛生产过程中应该没有含甲醇、甲醛的废水产生。但是，过去对停车清洗设备的含甲醇、甲醛废水和蒸发器及分析后的甲醇残液，普遍存在着随意排放的现象，对环境造成了污染。

现在多数企业都能做到在减少和消除“跑、冒、滴、漏”的同时，尽量减少废水的发生。对吸收系统的清洗，一般首先用水进行循环清洗，洗液留作下次开车时的甲醛吸收液，不能用作吸收液的废水则送入污水处理站或收集池进行集中处理；蒸发器底部需排放的甲醇残液，在停车后排入专用收集桶或专门设置的事故收集槽内，留作下次停车前蒸发用，或集中进行蒸馏回收；每次取样分析的甲醇、甲醛残液则收集在密闭的玻璃容器内，集中后分别倒入原取样的设备或专用收集桶内进行回收。

银法甲醛生产所需的催化剂过去基本是一家一户催化剂加工“小作坊”模式，每个厂家都要为此耗能和排放一定的污水。目前已有60%以上的甲醛生产企业选用了催化剂专业厂家生产的银催化剂，实行专业制作分工后，从甲醛行业来看，提高了催化剂制作的生产效率和产品质量，降低了原材料消耗与能耗，废弃物与废水可集中处理，减少了废水排放和污染。

(4) 储存积累的多聚甲醛的处置

甲醛在低温下容易聚合，一般企业的甲醛储罐的底部会有一定量的多聚甲醛沉渣积聚，过去对这些多聚甲醛有随意冲洗排放的现