



HUAGONG ANQUAN SHENGCHAN
YU FANYING FENGXIAN
PINGGU



化工安全生产 与反应风险评估

程春生 秦福涛 魏振云 编著



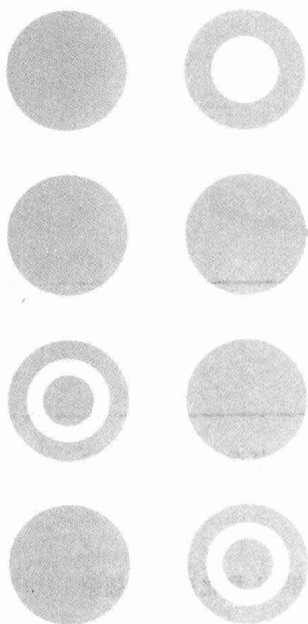
化学工业出版社



HUAGONG ANQUAN SHENGCHAN
YU FANYING FENGXIAN
PINGGU

化工安全生产 与反应风险评估

程春生 秦福涛 魏振云 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

序

化学工业是国民经济的重要支柱产业，其特点是资源、资金和技术密集，产业关联度高，经济总量大。所以，化学工业的发展对于保障国民经济发展，促进相关产业升级和拉动经济增长具有举足轻重的作用。

进入 21 世纪以来，我国化学工业取得了长足的进步和发展。但其生产的危险性高、污染重等特点也越来越被政府和公众所关注。要实现化学工业的可持续发展，就必须以保证安全生产为前提。开展反应风险研究和工艺风险评估，提出风险控制措施是实现安全生产的技术保障。

作者从反应风险研究和工艺风险评估的基本概念入手，以精细化学品开发生产经验为基础，介绍了化工生产过程中的主要危险源，阐述了风险识别方法、反应风险研究方法和工艺风险评估办法，并介绍了化工生产风险控制措施。相信这部作品对于化学工作者学习反应风险研究和工艺风险评估知识，提高安全生产意识，实现安全生产，具有很好的指导作用。



中国中化集团公司副总裁，沈阳化工研究院院长

2011 年 6 月

前 言

化工生产的方针是“安全第一，预防为主”，这一方针明确了化工生产企业从事安全生产的重要性以及安全在化工生产活动中的重要地位。安全生产把握着企业的命脉，决定着企业的可持续发展。

我国是一个农业大国，精细化学品的需求量日益增多，化工生产企业的数量十分可观。化学品的开发生产，在给人们的生活要求提供有效保障的同时，各类火灾、爆炸及中毒等事故的发生，也造成了众多的人员伤亡，给生产企业和国家带来了财产损失，对自然资源和生态环境造成了巨大的影响。化工企业各类安全事故的发生，可归结为两方面的原因，一是生产企业对化工过程本质安全的理解不到位，盲目放大生产；二是化工安全管理不到位，各种违规违章行为时有发生。如今，随着国家和政府对化工企业安全生产重视程度的日益提高，现行的安全生产管理模式正在发生根本性的变化。逐渐地由传统的、经验的、事后处理的方式转变为现代的、系统的、事前预测的科学方法。

反应风险研究与工艺风险评估是化工安全生产的技术保障。化工生产过程中的主要风险来源于化学物质风险和工艺过程风险，化工反应风险研究和工艺风险评估是化学品开发生产的重要研究内容，西方发达国家早在 20 世纪 80 年代就开展了相关工作，但是，反应风险研究和工艺风险评估在我国尚处于起步或空白阶段。化工反应风险研究的主要任务是在工艺研究的基础上完成相关工艺过程的反应风险研究和工艺风险评估，提出安全的操作条件。开展反应风险研究和工艺风险评估对充分认识化工生产本质安全具有重要的意义。

本书以保障精细化工安全生产为主要目的，详细介绍了化工生产相关风险、反应风险研究方法和工艺风险评估办法，结合实际生产，阐述了化工安全操作及安全管理等内容，旨在提高化工安全生产理念，为化工行业开展反应风险研究与工艺风险评估，实现安全生产，提供一份学习和参考资料。

在本书的编写和出版过程中，得到了中国中化集团公司、沈阳化工研究

院有限公司和沈阳科创化学品有限公司的高度重视和大力支持，在此表示衷心的感谢！

希望本书有效指导化工安全生产。但鉴于编著者水平和经验有限，书中难免存在疏漏之处，敬请同仁和读者予以批评和指正。

编著者

2011年6月于沈阳

符号与缩写

符号类

a, b, c, d	维里方程系数	
A	传热面积	m^2
$A, B, C, \dots$	化合物	
c	浓度	mol/L
C_p	比热容	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
D	直径	m
E	键能	kJ/mol
E_a	活化能	J/mol
f	频率	
F	法拉第常数	C/mol
$\Delta_r H$	反应热(焓)	kJ
$\Delta_r H_f$	生成焓	kJ/mol
$\Delta_r H_m$	摩尔反应热(焓)	kJ/mol
k	反应速率常数	$\text{mol}^{(1-\alpha)}/(\text{L}^{(1-\alpha)} \cdot \text{s})$
k_0	指前参量或频率因子	$\text{mol}^{(1-\alpha)}/(\text{L}^{(1-\alpha)} \cdot \text{s})$
K	传热系数	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
H	高度	m
$L_{\text{下}}$	爆炸下限	$\%$
$L_{\text{上}}$	爆炸上限	$\%$
m	质量	kg
M	摩尔质量	g/mol
n	物质的量	mol
V	体积	m^3
p	风险发生可能性	
P	压力	MPa
ϕ	试样容器热修正系数	

Q	热量	J
Q_{ac}	热累积速率	W
Q_{ex}	热移出速率或冷却速率	W
Q_{rx}	反应放热速率	W
r	化学反应速率	mol/(L · s)
R	摩尔气体常数	J/(mol · K)
S	表面积	m ²
t	时间	s 或 h
T	温度	K 或 °C
T_{cf}	热失控后反应体系温度	K 或 °C
T_{D24}	绝热条件热分解最大速率为 24h 时对应的温度	K 或 °C
T_{end}	反应最终温度	K 或 °C
T_{NR}	不可控的最低温度	K 或 °C
T_p	工艺温度	K 或 °C
T_{SADT}	自加热分解温度	K 或 °C
ΔT_{ad}	绝热温升	K
U	流速	m/s
X	反应转化率或热转化率	%
X_{ac}	热累积度	
α	反应级数	
ρ	密度	kg/m ³
η	加料过量比例	

缩写类

AIA	美国保险协会
AIT	自引燃温度
ARC	加速度绝热量热仪
CC	闭杯式闪点
Checklist	安全检查表
COA	分析报告单
COD	化学耗氧量

C80D	热流反应量热仪
DCS	分布式控制系统
DIERS	应急释放系统设计技术
DPT	分解压力测试
DSC	差示扫描量热仪
DTA	差热分析
ETA	事件树分析
EFCE	欧洲化学工程联合会
FTA	事故树分析
GERT	气体逸出速率测试
HAZAN	风险分析
HAZOP	危险与可操作性分析
HSE	健康、安全与环境
HWS	加热-等待-搜寻
ICI	英国帝国化学工业集团
IET	绝热测试
LD ₁₀₀ 或 LC ₁₀₀	100%致死量或 100%致死浓度
LD ₅₀ 或 LC ₅₀	致死中量或致死中浓度
LD ₀ 或 LC ₀	最大耐受量或最大耐受浓度
LEL	爆炸下限
LFL	可燃下限
LOPA	保护层分析
MAC	工业毒物的最高容许浓度
MLD 或 MLC	最小致死量或最小致死浓度
MOC	燃烧最低氧需要量
MSDS	化学品安全数据说明书
MTSR	热失控条件下反应能够达到的最高温度
MTT	技术原因影响的最高温度
OB	氧平衡
OC	开杯式闪点
PFD	工艺物料流程图
PHI-TEC	高性能绝热量热仪

PID	工艺管道仪表流程图
PSM	工艺安全管理
QA	质量保证
QC	质量控制
RC1	实验室全自动反应量热仪
RSST	反应系统筛选装置
SOP	岗位标准操作规程
TG 或 TGA	热重分析
TMR_{ad}	绝热条件下最大反应速率到达时间
UEL	爆炸上限
UFL	可燃上限
VSP	泄放口尺寸测试装置
ZHA	苏黎世危险性分析法

目 录

1 化工安全与风险分析简介	1
1.1 化工行业的特点与安全	2
1.1.1 化工行业的特点	2
1.1.2 化工行业的安全事故	3
1.1.3 化工行业的安全分类	8
1.2 化工行业危险因素及危险源	10
1.2.1 设备缺陷问题	13
1.2.2 化学工艺问题	14
1.2.3 对化学物质的危险性认识不足	16
1.2.4 误操作问题	17
1.3 风险相关概念	17
1.3.1 危险	17
1.3.2 风险	18
1.4 风险识别方法	18
1.4.1 检查表法	19
1.4.2 事件树分析	21
1.4.3 事故树分析	24
1.4.4 危险与可操作性分析	27
1.5 风险分析	30
1.5.1 风险识别过程	31
1.5.2 风险评估过程	34
1.5.3 风险降低措施	36
1.5.4 风险分析的影响因素	37
参考文献	38
2 化工反应热风险及其评估	40
2.1 热相关概念	41

2.1.1	比热容	41
2.1.2	绝热温升	43
2.1.3	反应热	44
2.1.4	化学反应速率	47
2.1.5	热量平衡	49
2.2	失控反应	52
2.2.1	冷却失效	53
2.2.2	Semenov 热温图	58
2.3	化工反应热风险评估	60
2.3.1	严重度	60
2.3.2	可能性	61
2.3.3	工艺危险度	63
2.3.4	热风险评估流程	66
参考文献		69

3	燃烧与爆炸风险	71
3.1	燃烧	71
3.1.1	燃烧的条件	72
3.1.2	燃烧的特性	76
3.1.3	易燃物质的分类	80
3.2	爆炸	87
3.2.1	爆炸及其分类	87
3.2.2	物质的氧平衡	89
3.2.3	爆炸极限	91
参考文献		102

4	安全性实验测试	103
4.1	爆炸性测试	104
4.1.1	固体粉尘着火温度测试	104
4.1.2	可燃液体和可燃气体引燃温度测试	106
4.1.3	最低引燃能量测试	107
4.1.4	爆炸极限测试	109

4.2	扫描测试	111
4.2.1	差热分析 (DTA)	112
4.2.2	热重分析	115
4.2.3	差示扫描量热	117
4.2.4	绝热放热测试	124
4.2.5	分解压力测试	125
4.2.6	ICI 测试管	125
4.3	反应量热测试	126
4.4	绝热量热测试	132
4.4.1	杜瓦瓶量热仪	134
4.4.2	加速度量热仪	137
4.4.3	热流反应量热仪	143
4.4.4	泄放口尺寸测试装置	143
4.4.5	高性能绝热量热仪	144
4.4.6	反应系统筛选装置	144
4.5	其他形式量热测试	145
4.5.1	ISOPERIBOLIC 量热器	145
4.5.2	热传递量热器	145
4.6	气体逸出速率的测量	146
	参考文献	147

5	选择并明确安全基础	149
5.1	安全基础的选择	155
5.1.1	工艺物料的选择	156
5.1.2	工艺路线的选择	160
5.1.3	间歇和半间歇操作	162
5.1.4	确认最坏的局面	165
5.1.5	不同情形的过压问题及其安全方式	167
5.1.6	工厂操作的有效性和兼容性	169
5.1.7	工艺控制及工厂优化	170
5.2	预防措施	174
5.2.1	温度	175

5.2.2	压力	176
5.2.3	加料	177
5.2.4	搅拌	177
5.2.5	尾气处理	178
5.2.6	安全时间	180
5.2.7	仪表和控制系统	181
5.2.8	人员	181
5.3	保护措施	182
5.3.1	应急释放	183
5.3.2	预防维护	186
参考文献		187

6	工厂操作常规风险	189
6.1	燃烧和爆炸风险	190
6.1.1	燃烧和爆炸风险评估	191
6.1.2	选择安全操作的基础	207
6.2	毒物风险	209
6.2.1	化学工业毒物	209
6.2.2	工业毒物的分类	209
6.2.3	毒物毒性及其评价指标	211
6.2.4	工业毒物的最高容许浓度 MAC	212
6.2.5	化工职业中毒	212
6.2.6	毒物风险控制	215
6.3	腐蚀风险	216
6.3.1	腐蚀的定义与分类	216
6.3.2	常见的腐蚀因素	218
6.3.3	腐蚀的表示方法	218
6.3.4	腐蚀产生的风险	219
6.3.5	腐蚀风险评估	220
参考文献		221

7	技术文件和安全生产	222
----------	------------------	------------

- 7.1 工艺指南..... 222
- 7.2 技术文件和生产技术文件..... 226
 - 7.2.1 技术文件..... 226
 - 7.2.2 生产技术文件..... 237
- 7.3 工艺变更..... 243
- 7.4 生产品种变更..... 244
- 7.5 安全生产..... 245
 - 7.5.1 安全生产管理部门..... 247
 - 7.5.2 安全生产管理人员..... 247
 - 7.5.3 安全生产责任制..... 247
 - 7.5.4 安全生产管理规章制度..... 249
 - 7.5.5 安全教育和培训..... 249
 - 7.5.6 安全生产档案..... 252
- 参考文献 253

1 化工安全与风险分析简介

化学工业又称化学加工工业，泛指在生产过程中表现为化学反应或生产相关化学产品的工业。化学工业的生产制造是利用化学反应，并通过必要的工艺过程来改变物质的结构、形态、成分等性质。化学工业的范围比较宽泛，包括无机酸、碱、盐，稀有元素，冶金，硅酸盐，石油化工，天然气，橡胶，塑料，农药，医药，化肥，合成纤维，染料，日用化学品工业等。随着我国经济的飞速发展，化工行业在我国国民经济中已经占有了十分重要的地位。

化学工业与人类的生存质量息息相关，它具有产品专用性强、功能性强、技术密集度高、附加价值高、经济效益好等特点，其产品的应用范围广，涉及国民经济的各个领域。我国改革开放 30 多年来，国民经济取得了长足的发展，但是，化学工业尤其是精细化工行业的发展仍然落后于西方发达国家，如何将我国化工行业打造成具有国际先进水平的产业领域，是摆在每一位化学工作者面前的重要任务。我们需要聚焦化工科学前沿，面向国家和市场需求，抢占先机，引领和支撑我国化工领域的技术进步、技术创新和产业发展。然而，在不断追求化工行业高端技术应用、技术创新和新产品开发生产的同时，需要高度关注化工发展的安全性和稳定性。

对于化工行业来说，企业实现生产的安全性和稳定性是实现自身可持续发展的关键，化工生产的安全是不容忽视的重要问题。在过去的几十年间，化工安全事故时有发生，屡见不鲜。例如：化学工业史上令人震惊的特大事故，印度博帕尔（Bhopal）农药生产厂化学毒物泄漏事故，曾经造成了 2500 多人死亡，数万人中毒的严重后果。虽然，这类灾难性事故发生的频率不是很高，但是，一旦发生此类事故，造成的后果不堪设想。因此，在考虑各类化工产品的生产可以为人类社会带来众多好处的同时，还需要考虑风险及其可接受程度，这就要求人们能够对化学工业生产过程中的风险进行预先评估，尽量避免危险性事故的发生或降低风险发生的可能性。

本章的主要内容分为两个部分，首先介绍化工行业的特点和可能发生的安全事故，并对事故的原因进行详细的分析，进一步通过简单介绍化工风险

分析的相关内容，旨在使人们对化工生产的风险识别、风险分析、风险研究、风险评估以及风险控制有一个初步的了解。

1.1 化工行业的特点与安全

1.1.1 化工行业的特点

化工行业生产工艺的特殊性，决定了化工生产具有很多不同于其他工业生产的特点。

(1) 生产装置密集 化工行业的生产过程通常是在由多种设备连接而成的整套装置中进行的。整套装置包括主体反应设备、罐类、管路、阀件、泵类、仪表等元件。多数化工产品的生产流程较长，工序较多、较繁杂，因此，需要通过多组管路将单个设备紧凑有序地连接成整套的生产装置，并通过若干的化工单元操作，得到目标产品。对于精细化工行业来说，其生产特点是化工产品品种多、更新换代快，批量小，因此，化工生产，特别是精细化学品的生产，往往采用多功能模式的生产装置，涵盖能满足多品种综合生产所需要的工艺流程，以降低制造成本，并尽可能缩短新产品的上市周期，从而能使设备利用的潜在能力得以充分的发挥，显著提高经济效益。

(2) 知识和技术密集 化工产品的生产是综合性较强的技术密集型的生产过程。一个化工产品的研究开发，要经过市场调研、工艺路线探索、工艺开发、风险研究、工程化放大、工业化生产、应用研究、市场开发、甚至技术服务等各个方面的全面考虑和具体实施。这不仅需要解决一系列的化工技术难题，还渗透着多领域多行业的技术和知识，包括多领域的经验和手段。化工产品种类繁多，新的产品不断出现，更新换代快，需要不断进行新产品的技术开发和应用开发，所以研究开发费用很大。例如：医药的研究经费，常常需要占药品销售额的8%~10%，这就导致了较强的技术垄断性。随着科学技术的不断发展和技术进步，化工生产正朝着工艺流程更为复杂、设备更为先进、操作自动化程度更高的现代化生产过程快速发展，这就要求化工生产企业必须充实人才队伍，接受先进知识，重视风险控制，更新现有设备，以满足快速发展的需要。

(3) 资金密集 由于化工生产是在多个操作单元装置连接而成的整套装置中进行的，这就决定了化工行业是一个资金密集型的行业。在化工产品的

生产过程中,所涉及的生产工艺流程比较长,导致了设备装置的投资额较大,而装置的生产能力受操作周期和设备利用率等条件的限制,所以,流动资金占用的时间相对较长。此外,在化工生产过程中,往往存在高温、高压、低温以及较强的腐蚀性等苛刻的工艺条件,因此,用于化工生产设备维修和保养维护等方面的相关费用相对高于其他生产工业。

(4) 资源密集 虽然化工行业对国民经济的发展和人民生活的保障和改善做出了重大的贡献,创造了巨大的财富,但是,对于资源环境也造成了严重的损害,带来了沉重的影响。在化工产品的生产过程中,通常原材料的消耗成本占产品总制造成本的60%~70%,其中大部分原材料的获得需要消耗自然资源,这些自然资源大多为不可再生资源,例如:石油资源和矿石资源等。随着世界经济的快速发展,这些不可再生的资源将变得越来越稀少,这就使得整个化学工业对资源和能源的需求越来越受到约束。因此,化学工业需要不断进行技术革新,提高产品收率和质量,降低原材料消耗,并且要保证生产安全。着眼未来,化工行业如何走可持续发展的道路,是我们面临和必须解决的重要问题。

(5) 高毒性、高污染、高风险 高毒性、高污染和高风险是化工行业不可忽视的问题,其贯穿于绝大多数化工产品的生产流程之中。在一个化工产品的生产过程中,从原料采购、运输、仓储到生产的每一个环节都使用大量的危险化学品,这些化学品有的具有毒性,有的具有不稳定性等特殊危险特性,因此,它们蕴含着隐患和风险。而且,在生产过程中,会产生很多中间产物或是副产物,导致大量废气、废水、废渣的产生,如果这些“三废”物质处理不及时或处理不当,会对人身安全和生态环境造成严重的影响。此外,化工过程涉及的化学反应复杂多样,人们对其认识还远远不够,常常会因为一些反应条件突变导致未知反应的发生,而导致灾难性事故。因此,化工生产具有一定的高风险性。如何保证化工安全生产是化工行业安全、环保和可持续发展必须解决的首要问题。

1.1.2 化工行业的安全事故

近年来,随着国家经济的飞速发展,国内一些化工生产企业应运而生。虽然各类化工产品的开发生产为人类生活的便利带来了巨大的好处,但是,化工行业对社会、企业和操作人员的安全和健康的影响、对自然资源和生态环境的多种威胁远远高于其他制造行业。由于化工行业在生产过程中使用大