

# 国外化工生产安全技术手册

化学工业部科学技术情报研究所

# 目 录

<b>第一章 部分产品生产过程的事故和防止措施</b> .....	(1)
一、合成氨 .....	(1)
二、氯、氢和烧碱 .....	(8)
三、磷 .....	(15)
四、乙炔 .....	(19)
五、乙醇 .....	(28)
六、氯丁二烯 .....	(32)
七、高压聚乙烯 .....	(34)
<b>第二章 典型化工过程的事故和防止措施</b> .....	(37)
一、氧化过程 .....	(37)
二、氯化过程 .....	(39)
三、硝化过程 .....	(42)
四、磺化过程 .....	(43)
五、胺化过程 .....	(44)
六、热交换过程 .....	(45)
七、精馏过程 .....	(52)
八、固体物质干燥过程 .....	(53)
<b>第三章 机、泵的故障和防止措施</b> .....	(57)
一、离心式压缩机 .....	(57)
二、化工用泵 .....	(63)
三、过滤机 .....	(67)
四、粉碎机 .....	(72)
五、搅拌机 .....	(75)
六、造粒机 .....	(78)
七、筛分机 .....	(80)
八、干燥机 .....	(83)
九、除尘器 .....	(86)
十、换热器 .....	(90)
<b>第四章 设备诊断技术</b> .....	(92)
一、设备诊断技术的概述 .....	(92)
二、设备故障诊断方法 .....	(96)
(一) 声发射法 .....	(96)
(二) X射线无损探伤 .....	(100)
(三) 成分分析诊断法 .....	(102)
三、转动机械故障诊断技术 .....	(102)
1. 一般检测方法 .....	(102)
2. 计算机诊断 .....	(104)

3. 故障诊断实例及效果·····	(108)
四、管线故障诊断技术·····	(110)
1. 敷设管线内的残存物的检测技术·····	(110)
2. 管线内径的检测技术·····	(110)
3. 管线泄漏检测技术·····	(110)
4. 管线内壁监视技术·····	(111)
5. 管内检查技术·····	(112)
五、设备腐蚀检测技术·····	(113)
1. 失重法·····	(113)
2. 电阻法·····	(113)
3. 线性法·····	(113)
4. 电势达因分析法·····	(114)
5. 氢渗透测定法·····	(115)
6. 其它腐蚀测定法·····	(115)
<b>第五章 事故事例</b> ·····	(117)
一、氮肥·····	(117)
二、硫酸·····	(132)
三、硝酸·····	(145)
四、氯碱及氯产品·····	(154)
五、磷·····	(175)
六、其它无机物·····	(179)
七、烷烃及其衍生物·····	(191)
八、烯烃及其衍生物·····	(205)
九、炔烃·····	(226)
十、醇类及其衍生物·····	(230)
十一、酸类及其衍生物·····	(244)
十二、酯类·····	(256)
十三、芳香烃类·····	(266)
十四、合成材料·····	(285)
十五、油品类·····	(310)
十六、其它有机物·····	(331)
十七、其它·····	(346)
<b>附录</b> ·····	(370)
一、常用化学危险物品的物理化学性能·····	(370)
(一) 氧化剂·····	(370)
(二) 压缩气体和液化气体·····	(376)
(三) 自燃物品·····	(381)
(四) 遇水燃烧物品·····	(381)
(五) 易燃液体·····	(383)
(六) 易燃固体·····	(393)
(七) 毒害品·····	(395)
(八) 腐蚀物品·····	(398)
(九) 放射性物品·····	(402)

二、灭火设施简介 .....	(403)
三、各国电气防爆资料 .....	(406)
(一) 爆炸和火灾危险场所的分类 .....	(406)
(二) 爆炸危险场所用的电气设备 .....	(409)
(三) 爆炸危险场所等级及电气设备的选型 .....	(410)
(四) 爆炸性混合物的分级和分组 .....	(410)
四、常用单位及其换算 .....	(416)
五、事例索引 .....	(423)
(一) 事例题录(523例)索引 .....	(423)
(二) 设备事故索引 .....	(436)
(三) 事故原因索引 .....	(437)

# 第一章

## 部分产品生产过程的事故和防止措施

### 一、合成氨

合成氨生产，不论其原料气采用何种制备方法，都需要经过一系列加工精制（或配制）后制得质量合格的氢氮混合气。混合气再经压缩机的最后一级压缩至一定的压力，被送往合成工段进行氨的合成，而制得成品氨。

#### （一）氨生产中所用原料气和产品的危险性

氨生产所用的原料气和产品大都具有爆炸性，其爆炸范围见表1。

表1 氨生产所用原料和成品气体与空气混合的爆炸极限 单位：%（体积）

	下 限	上 限		下 限	上 限
氮	17.1	26.4	甲 烷	5.35	14.9
氢	4.15	75.0	一氧化碳	12.8	75.0
水煤气	6.9	69.5	硫化氢	4.3	45.5

这些原料气的爆炸浓度上下限与气体混合物的浓度、温度和压力有关。温度、压力升高使爆炸浓度上下限扩大，特别是在氨的压缩、洗涤和合成工段，爆炸危险的可能性更大。当操作工违反主要操作规程和安全规程时，以及设备和管道发生损坏和产生故障时，则往往会致上述原料气体达到爆炸浓度范围而发生爆炸。

此外，在氨生产过程中，当设备和管道受到过热、腐蚀、金属疲劳、骤冷骤热等作用或内部压力超过所用材料的机械强度时，也会发生高压容器及管道的爆炸。这类爆炸有时会与上一类爆炸同时发生或随即发生，这就增加了爆炸的危险性及其破坏作用。

氨生产系统所用的原料气体，如氢、氮和惰性气体以及微量的一氧化碳、二氧化碳等，有的具有一定毒性，有的具有窒息性。当这些气体或蒸气的浓度达到一定范围时，则会使操作工感到不舒服、产生各种中毒症状，甚至导致死亡。在上述各气体中，一氧化碳是最危险的一种，它不仅有强烈的毒性，而且是无色无味，因此仅凭感觉是很难觉察出来的，只有用特殊仪器才能觉察一氧化碳的存在。表2所列的是各种有毒气体或蒸气在空气中的最大允许浓度及中毒的主要症状。

氨生产过程中的着火燃烧是和爆炸相关联的，在不少情况下，爆炸和着火是同时发生的。氨生产工艺过程中也存在易燃的气体，如氢、一氧化碳、硫化氢、氨和甲烷。若这些气体遇

表 2 若干有毒气体或蒸气在空气中的最大允许浓度及中毒主要症状

气体名称	最大允许浓度 (毫克/升空气)	主 要 中 毒 症 状
氨	0.02	眼粘膜和鼻粘膜受刺激、不舒服、胸部抑郁，打喷嚏、流涎和胃痛。中毒严重会因肺部肿胀，以致死亡。
一氧化碳	0.02	化学性窒息气体。急性中毒为呼吸困难，失去知觉，痉挛，慢性中毒为极易疲乏，头痛，易激动。
硫化氢	0.01	痉挛、呕吐、呼吸道发炎。
砷及砷化物	0.0003	寒战、头眩、心跳剧烈、呕吐、昏迷、气喘、严重者死亡。
氢、氮及惰性气体		窒息性毒物，长时间窒息，严重缺氧会导致死亡。

到火源，如电动机产生的火花、短路、油布以及其它因素都可能造成火灾。由于火灾，还会引起爆炸。

由于上述原因，氨生产过程中具有一定的危险性，所以必须采取适当的安全措施。

## (二) 事故及其防止措施

### 1. 原料气制造

要生产合成氨，首先要制造含有氮氢气的原料气，并要氮与氢的比例是 1 : 3。用于制造原料气的原料有气体原料，如天然气、油田气、炼厂气和焦炉气；液体原料，如石脑油、原油和重油；固体原料，如煤和焦炭。

在以天然气为原料的生产中，天然气要和蒸汽、空气或富氧空气混合，因而需要严格控制这些气体的混合比例，如果这一混合比例未能得到遵守，在设备中可能产生易爆的混合气，从而导致重大事故。

曾经发生过由于变电所发生故障，造成往变换装置供冷凝液的泵停止运转，从而使增湿器后的变换气温度上升到720℃，同时天然气热交换器后的蒸汽—天然气混合物的温度也相应升高。气体在催化剂层上燃烧，变换装置被联锁装置切断，所有的气相物料均被排至排气管，但是天然气排气管上截流阀的启用信号灯没有亮，因此当时截流阀是打开的，但信号灯表示关闭状态。当再次开车时，蒸汽与氧气—空气混合物进入变换装置，因天然气没有供给，催化剂被氧化，使变换器中温度急剧上升而发生事故。

在转化系统中发生的事故大部分还是由于设备以及装置内的管子破裂所引起的。如某日产640万英尺<sup>3</sup>氢的转化炉在将近四年的操作过程中，曾发生过数次设备损坏事故，其中多起是分集气管和猪尾管破裂。

某些铸成后未经机械加工的分集气管在开车前进行气压试验时即产生泄漏。这些外径为8<sup>3</sup>/<sub>4</sub>英寸，最小壁厚为1/2英寸的分集气管是离心浇铸的，材料为ASTM A-297级HT钢（含15%Cr、35%Ni和0.35~0.75C）。采用着色探伤发现，焊缝附近及距焊缝较远处都有很多表面裂纹，这些裂纹多数是由于铸造时的热裂纹所造成的，而后焊接猪尾管接头时又产生了另外一些新的裂纹。

安装在每根分集气管的弯头上的热电偶套管法兰也发生过泄漏，原先设计时，将这些热电偶安装在猪尾管的保温箱内，不仅难以更换热电偶，而且因法兰泄漏还有两处喷出过火焰，虽然未造成设备损坏，但因此需停车检修。

管式转化炉的反应管也发生过破裂。这类反应管通常采用ASTMA-297不锈钢制造,某企业在开车前,对每根反应管的外表面都进行了喷丸处理,但内表面没有处理。使用三年半后发现一根管子上有三条纵向裂缝,分别长为75, 25和25毫米,露出有小火苗。检查发现,反应管已损坏得不起作用了。

上述情况虽然都未引起严重事故,但无论是可燃气体泄漏,还是空气、氧气—空气混合物和氧气的泄漏,都可能引起重大事故。某合成氨装置就是由于管式转化炉空气管道破裂造成失火的。该装置由于天然气透平压缩机被切断,停了一段时间,重新开车时送入天然气后一小时,用压缩机送入空气,随即发生了连接空气预热器和竖立的热空气集管的管道破裂。事后查明,该管道的焊缝处早有裂纹,由于蒸汽供量太少,空气预热器的保护用蒸汽供应量也随之减少,结果导致上述预热器和管道发生过热现象,当送入空气时,预热器金属储存的热量迅速传递给预热器后的管道,使它的温度上升到750~800℃,以致造成管道破裂,产生事故。

为防止这类事故,必须采取措施,尽量改进管材的质量,例如分集气管以轧制合金钢代替铸造合金钢,将厚1/2英寸、外径8.75英寸的内套铸造管换成厚1/8英寸的轧制不锈钢套管,铸造的大小头接管也要换成轧制800号合金大小头接管;猪尾管则必须经过固溶退火处理,从而能避免猪尾管的蠕变、蠕变破裂或膨胀现象;热电偶套管法兰也作了改进,以经过固溶退火处理的35Ni-15Cr, 800号合金ASTMB-56.6级WPNIC 2500磅级凸面高颈法兰代替了原来的35Ni-15Cr330型不锈钢,垫片则用CGI-25F镍铬耐热合金代替347型不锈钢,并将松套法兰改为凸面法兰与缠绕式垫片。这些改进所取得的效果良好。

由转化炉出来的转化气体温度高达900~1000℃,需经废热锅炉回收热量后才能送往下一工序处理。废热锅炉的正常操作,对保证天然气转化炉和一氧化碳变换器的必要操作条件具有重要作用。由于废热锅炉腐蚀和水未经处理而造成结垢引起的事故会导致整个生产工艺过程失去作用,在废热锅炉处产生的事故还会由其它原因产生。

美国凯洛格公司合成氨厂的废热锅炉就曾因突然破裂而造成火灾。该废热锅炉的壳体长约28英尺,内径51英寸,壳体壁厚为15/16英寸,是用ASTMA-212B优质碳钢制造的,壳体内表面衬有4 1/2英寸厚的隔热层,隔热材料为硅基耐火混凝土,壳体外面有水夹套,为了使耐火材料不至于倒塌和受气体侵蚀,又衬了一层厚1/4英寸的不锈钢衬里,各段衬里之间的接头处都采用滑动连接。事故发生前,曾有过几次低水位报警,而且夹套内水汽化很厉害。操作工检查了玻璃液位计,证明仪器性能良好,且夹套内水是满的。但就在这以后约10分钟,受压壳体破裂。事故的头一个迹象是发生越来越响的嘶嘶声和隆隆声,随后合成气压缩机入口压力开始下降,流程前部的压力也下降,进入一段转化炉的天然气流量增加。由于在水夹套处冒出火苗,因此全厂紧急停车,只留部分工艺蒸气在设备中流动。由于及时切断原料气,并且用水蒸汽代替,因而窜出的火焰自动熄灭。没有伤人,火灾损失也很小。事故后调查发现,在废热锅炉壳体上有一条长约20英寸的纵向裂缝,最宽处为2英寸,同时还有许多小裂缝与该裂缝平行,这些裂缝外形呈切裂纹状。进一步调查发现内衬的耐火材料有较大幅度的损坏,使50%左右的器壁已裸露在外。对其它合成氨装置调查也查明,内衬耐火材料损坏是严重的。调查表明,所用耐火材料不适合在该废热锅炉所处的温度和压力下及在还原性气体介质中使用。由于有转化气从保温层后面流过,使耐火材料受到侵蚀和碎裂,而被吹到后面一些设备中,从而使废热锅炉壁失去隔热保护,长时间在高温下使用而发生的瞬时高温应

力破裂。

为了防止类似事故，首先是要选择良好的耐火材料，以保证器壁不至于产生过热。凯洛格公司后来换用了泡沫氧化铝，它含 $\text{Al}_2\text{O}_3$  96~96.5%，含 $\text{SiO}_2$  < 0.1%，含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  < 0.1~0.3%，最高允许温度为 $3300^\circ\text{F}$ 。用固体材料重量16%的脱盐水混合制得混凝土，效果良好。与此同时，水冷夹套中的冷却水里加铬酸盐抑制剂，从而大大减少了在器壁上的结垢量，保持了必要的热交换能力。当然，防止结垢的方法是多种多样的，其它合成氨生产厂还采用磁性氧化铁保护膜保护器壁，采用离子交换树脂降低水的硬度以防止结垢，采用螯合剂防止残余盐类结垢等等，也都有一定的效果。

在废热锅炉使用过程中，要及时根据夹套入口和出口处的水温来控制衬里情况，用目测控制夹套加水情况，控制送入废热锅炉夹套的冷凝液的压力等等。

## 2. 原料气的净化

原料气在除二氧化碳后，仍残存有0.3~4%的一氧化碳，0.1~2%的二氧化碳，0.1~0.2%的氧和微量硫化氢。这些气体杂质的含量很少，但仍然会使催化剂中毒，从而使合成反应无法控制，因此必须将这些杂质除掉。净化原料气可采用铜氨液洗涤法、甲烷化法和液氮洗涤法等。这些方法都有一定的危险性，其主要原因是由于大量易爆和有毒气体可能排入室内或大气中与空气混合或在净化系统中与有机烃类混合而发生燃烧和爆炸。

例如在采用液氮法净化原料气时，曾在该工艺中某换热器处发生爆炸。爆炸前，该设备中已积聚了5公斤左右的氧化氮气体，氧化氮气体与烃类聚合，发生爆炸，爆炸威力相当于3~5公斤炸药。日本协和发酵工业公司也发生过类似事故。据认为引起爆炸的原因是氧化氮气体与有机烃类混生成复杂的硝基化合物，这种化合物在一定条件下发生分解而引起爆炸。因此必须防止在净化系统中积聚氧化氮气体，由于不可能将洗涤气中的氧化氮气体全部除去，所以必须把系统中的氧化氮量限制在允许的积聚量以下。

为防止易燃和有毒气体与空气混合形成易爆混合物而发生爆炸，则要加强设备、管道和管件的气密性，防止易燃气体泄漏。同时还要防止设备和管道被腐蚀介质所腐蚀。这种腐蚀在净化系统中是经常发生的，例如曾报道过直径325毫米，壁厚9毫米的钢管在28公斤/厘米<sup>2</sup>压力和60℃温度下产生破裂的事故，其原因就是管道内表面下部受到二氧化碳饱和水的腐蚀，使壁厚变为1~7毫米不等，破裂处的壁厚只有1~3毫米。为此，通常应采用耐腐蚀性能较好的合金钢制造净化系统的设备和管道。

## 3. 氮氢混合气压缩

原料气经过一系列净化过程后，成为比较纯净的氮氢混合气，这一混合气需压缩到一定压力后才可进行氨的合成。压缩通常采用往复式压缩机，近年来，大型装置已广泛采用蒸汽透平压缩机。通常将氮氢混合气压缩到200~500公斤/厘米<sup>2</sup>，再送往氨合成工序。

液体进入压缩机，蒸汽（凝液）积聚在透平机内，机械故障、操作错误以及带入铁屑等都会使压缩机的运转受到危害，甚至会产生重大事故。

例如某公司曾发生过氨合成气压缩机损坏事故。该离心压缩机有三个缸，由一台29000马力，10000转/分的蒸汽透平直接驱动。压缩机进口管与甲烷分离器相连接，一段出口气体经后冷却器和氨冷器进入二级，二段出口气体经后冷却器进入三段气缸。第三段气缸内是最后压缩段和循环段叶轮，它由能承受正常压差的内隔板分成两部分。事故前该设备已运转了六天，开车时由于氨合成塔封头大盖泄漏，导致过去只需800磅/英寸<sup>2</sup>就能密封封头，而这次却



用了1500磅/英寸<sup>2</sup>才封住。结果压力波动超过了密封油压力，并使只适应低密封油压的这台压缩机跳车。循环气吸入管上的止逆阀按设计要求是关闭的，这一跳车造成止逆阀损坏。开车后，在几天时间内增加了进气量，循环气压力和流速也与进气量成比例地增加。由于气流速度增大而使轴头变形过大，而被损坏，并导致止逆阀关闭，阻塞了循环气流。这一故障造成第三段气缸各部分之间内部的不平衡，使它的温度上升，并使整个机组发生无法控制的剧烈喘振。这时打算迅速开启止逆阀，使第一、二、三段内的气体打回流以控制喘振，但因止逆阀损坏未能成功。喘振使第三段气缸的浮动密封环损坏，漏出的气体严重损坏了联轴器护罩和相邻气缸的管道，油滴了满地。幸亏蒸汽透平上装有测振仪，通过此仪器使压缩机停车，避免了更大事故的发生，但压缩机的主轴和叶轮已擦伤无法修理，隔板、迷宫密封和导叶也已损坏，修理和更换零件花了16.5万美元，总损失超过100万美元。

为防止这类事故，需要装备可靠的自动化仪表以及保护性联锁装置，使产生非正常现象时及时停车。发生上述事故的合成氨生产公司事后安装了一些仪器对20个点的振动和推力进行检测，每个控制点都用联锁装置与停车系统连接。当压缩机振幅达到0.063毫米时则发出报警，达到0.11毫米时便立即停车；压缩机轴位移达0.127毫米时发出报警，当达到0.254毫米时则立即停车。采用这些措施可以防止整个压缩机装置遭到破坏，并减少事故损失。

#### 4. 氨合成

氨合成是合成氨生产过程中的关键工序。氨的合成反应是在合成塔内进行，根据所采用的压力不同，可分为低压法、中压法和高压法。现有的合成氨厂，普遍采用中压法，其操作压力约为200~350公斤/厘米<sup>2</sup>，温度约为450~550℃。氨合成工序使用的设备由于操作条件的变化较大，一旦可燃气体，氨蒸气与空气混合，是有爆炸危险的，液氨则有毒，且能燃烧，这些都使氨合成工序具有一定危险性。

为避免氨合成工序产生事故，必须严格遵守氨合成工序的工艺规程，尤其是要保持稳定的温度条件，因为设备和管道内温度剧烈变化，会使个别设备的部件变形，从而损坏密封而导致泄漏。

某合成氨厂就曾因这一原因而发生燃烧事故。该合成氨厂的装置建在室外。在操作时发现记录仪表显示循环压缩机的电机电流负荷增大，因而被迫停车，但备用压缩机没有马上启动，因此合成塔内气体停止循环了一段时间，使合成塔出口处的温度由220℃下降为170℃。温度变化使出口处三通管法兰接头的密封遭到破坏，氮氢混合气泄漏，又由于从合成塔中带出的铁屑与金属表面互相摩擦产生火花而引起燃烧。为避免这类情况，工艺要求的各项条件的调节范围不能过大，尤其是温度更应注意。调节后应注意温度的变化，使其波动限制在一个较小的范围内。如温度波动很大，则可调节循环量。在催化剂使用初期，温度和压力的波动较大，甚至造成调节困难，这时可以采用提高合成塔进口氨浓度的方法进行调节。

为避免氨合成工序发生事故，还必须对设备和管道材质提出较高的要求，对于所用材料的化学性能、机械性能以及锻造、模压、弯曲、焊接、热处理等都应有明确的规定。任何违反规定的操作及使用不符合规定要求的材料都会导致事故的发生。

由于设备的焊接用材料不符合要求，曾使英国约翰·汤姆逊公司的氨合成塔塔体在进行液压试验时就发生了爆炸。该合成塔由十节组成，每节长1.6米，内径为1.7米，壁厚145~200毫米，用电渣焊焊接。在发生裂缝的焊缝处金属含Cr量比其它焊缝高一倍以上，因而热处理温度低，焊缝金属硬度升高，降低了冲击韧性值，当进行水压试验时则发生了爆炸。芬兰奥

卢化工厂和波兰普拉维化工联合企业的合成氨装置也发生过这类事故。

图比欧公司的日产750吨合成氨的工厂中，因违反焊接操作规程，焊接后由于未在预热温度下保温数小时，而发生了合成氨水冷器的脆裂事故。这台合成氨水冷器由4个换热器组成，它的北面是压缩机房，西面是控制室，东面是脱碳系统的泵房。该水冷器因集气管发生位移而轻度受损，由于新水冷器要一年以后才能到货，因而继续用该水冷器进行操作。在操作过程中水冷器的锻钢管箱突然破裂而发生爆炸事故。235个大气压的合成气泄出后着火，火焰高达30米，爆炸力使重达250公斤的水冷器封头横向抛出100米，然后又弹出100米，爆炸中心周围100米内的玻璃窗全部震碎，周围的压缩机房、控制室墙和泵房都遭到了不同程度的破坏，合成塔也遭到损坏，全部损失达75万美元，修复和重新开车历时3个半月。事故后根据裂纹表面性质可以断定是与材料的脆裂有关，而脆裂的基本原因是材料选择不当、锻压得太轻以及热处理不当，尤其是所用的热处理方法会产生脆性的羽毛状奥氏体组织。

此外，合成系统还发生过设备因材料被腐蚀而引起的事故。日产100吨合成氨的合成塔的强制循环水管式不锈钢废热锅炉在开始运转约9个月后发生严重泄漏事故，不得不进行更换。事后检查表明，腐蚀是由蒸汽和水中的氯化物等杂质引起的，它使不锈钢发生裂纹。在高温合成气入口部位，由于管温比较高，传热量也比较大，更易造成腐蚀，再加上交变的热应力引起材料疲劳而使裂纹扩展，最终导致管道破裂而造成泄漏。

根据上述事故分析，氨合成工序的设备是承受较高压力的，且部分设备还在高温下进行生产，循环气中氢、氮、氨对设备和管道也有较强的腐蚀性，而且长期运转后，材料的性质也会变坏，所以制造这些设备时不仅要有足够的壁厚，以保证机械强度外，还要选择合适的金属材料，这种材料应当坚固耐用，在高温条件下受氢气作用时也不会发生脱碳现象。

为保障大型合成氨装置能安全运行，应对操作工进行严格的培训，使他们充分了解生产的工艺过程、设备的操作条件以及复杂的控制、调节和防止事故自动化系统的相互关系，尤其是应该了解出现不正常情况时应如何正确及时地进行处理。

#### 5. 液氨的贮存和运输

因为氨在常压下沸点很低，要使其在常温下呈液态存在，必须贮存在一定压力的容器中，同时根据其毒性和易燃性，液氨的贮存要有特殊的要求。

液氨贮槽是一密闭的中压容器，一般压力为16公斤/厘米<sup>2</sup>，这主要由温度决定。液氨贮存在密闭的贮槽中，部分转化为氨气，从而容器内压力升高，因此贮槽不能充满液氨，否则当温度升高时液氨膨胀，从而产生爆炸事故。由于氨贮槽内有压力，因此贮槽上的所有设施均要有良好的安全保护，否则很容易产生氨的喷出事故。

例如某合成氨厂的氨贮槽，就曾因玻璃液位计破碎而发生氨喷出事故。该贮槽有3个玻璃液位计，互相靠得很近，均用螺纹连接在氨贮槽上，液位计上下各装有一个阀门。操作工为了读出液位计上的数字，打开了上方的阀门，由于配管不结实，安装又缺乏检查，因而产生液位计歪斜而导致破碎。液氨喷出，溅在操作工的脸上和手上。由于及时制止了液氨的喷出，未造成更大损失。事故后，该贮槽的玻璃液位计周围用透明塑料代替金属丝，并改进了液位计的照明以及阀门的安装，提高了安全性。

液氨在管道运送过程中因管道破裂流失并造成危害的事故屡有发生。在美国1969年发生了两起这样的事故，流失液氨311米<sup>3</sup>，1970年又发生了四起，流失液氨163米<sup>3</sup>，1971年又发生3起，流失液氨达1562米<sup>3</sup>。1973年曾发生一次流失液氨511米<sup>3</sup>的事故。曾有一起液氨流失事

故发生在一个小镇附近，事故区半径为1.6公里内的居民全部撤离，液氨还流入了附近的一条小河，从而不得不用土坝截流，为防止氨蒸气扩散，消防队在管道泄漏处附近制造水幕，并用丙烷燃烧器烧掉氨蒸气，才免除了更大范围的污染，但液氨还是流入了离事故现场约有300米处的湖中，使湖中的鱼全部死亡。

产生这类事故的原因很多，但大多数与管道本身的质量有关，在制造过程中常留下起鳞、裂缝以及夹渣等缺陷；在运输和铺设过程中又留下凹陷和刮痕，焊接处没焊透及防腐处理质量不高等缺陷。当长期使用或操作条件不符合规定时，这些管道则容易发生事故。

所以选择合适的材料及保证制造和铺设质量具有重要的作用。氨对铜、锌等金属以及它们的合金具有强烈的腐蚀作用，当二氧化碳和空气存在时，无水氨对铸铁管及钢管也有强烈的腐蚀作用，所以如用碳钢制作输氨管道，则液氨的含水量应不低于2%（重量），如含水量较低，则在空气存在下很可能发生腐蚀破裂。为此，通常输氨管道需采用合金钢，如某公司的输氨管道所使用的材料则含C 0.25%，Mn 0.7~1.0%，Cu 0.15%，管壁厚4毫米，纵向焊缝均经过897℃的正火处理。输氨管道应按专门技术要求制造，这些条件包括化学成份，金属的机械性能、焊接、壁厚和管径的公差等等。而在安装过程中应尽量保证管道的完整性，管壁厚度、管径、内外表面状况及焊接质量；在运输过程中要防止发生变形、损伤，并在铺设前对所有管道逐个进行严格检查。每根管道均应有自动补偿装置，以防止热膨胀和冷收缩在管道系统中形成管内和管与其它部件间的约束应力，管道连接不应该有弯矩，弯曲的管道要便于检查和清洗，并不应有皱纹。所有的焊缝均要经过严格检查，环形焊缝在管内不应有突出部分，有纵向焊缝的管道转弯时应使焊缝靠近中性线。埋设输氨管道的管沟底部的土壤应当夯实，并有一定的深度，通常居民点附近、水源底部、松散土壤中为1.2米，多石土壤中应不少于0.5米，平坦的露天地区为0.9米，与公路、铁路平行的埋管沟深应为0.9米和0.8米。为了防止土壤中含有的水份和各种盐类对管道表面的腐蚀，应采取必要的措施，在管道表面应涂有保护层，保护层的材料也应精心选择，它要有足够的强度和很强的粘附能力，且要有很好的持久性能。为防止杂散电流的腐蚀作用，管道应有阴极保护。

即使如此，输氨管道仍有发生意外情况的可能，所以在输氨管道中应有适当数量的闸门和单向阀，以便发生事故时能及时切断输氨管道。通常情况下可以每隔10公里设一个，但在复杂的地形中则应适当增加闸门数量，在某些地区，如居民点、公路、铁路、泵站、河湖等地区附近都要安装闸门。这些闸门和单向阀应能进行远距离操纵，以使操作人员不必在危险区域操作。

槽车输送是液氨进行长距离输送的主要方法，它可以用铁路槽车输送，也可以用公路槽车输送。由于槽车的体积大，输送的液氨量多，而且运输过程又暴露在日光下，温度容易上升而发生事故，因此需要有良好的保温措施。然而槽车输送的主要事故还在于液氨的意外泄漏和溢出。1969年美国曾有一辆铁路槽车因过重而产生变形，形成缝隙，从而使液氨流出，并很快蒸发，形成气云，致使1公里以内的居民撤离，并有几个人严重中毒，从而不得不出动消防队，在事故区周围制造水幕，才限制了事故的进一步扩散。

此外槽车灌装和卸出操作也容易因疏忽而发生事故。曾报道过某公司的一次事故，在卸出槽车中的液氨时，因槽内压力已达35磅/英寸<sup>2</sup>时，停止了压缩机，拆下槽车的连接配管时，造成液氨从配管中喷出，溅在操作工的脸上和手上，造成烧伤。

所以，槽车输送和管道输送一样，对槽车的材质以及制造要有严格的要求，且要有很好

的保温措施，使槽内的温度不会过高，在夏季，不论装或运都不允许长时间在日光下曝晒。槽车的装氨量应严格加以控制，一般每升容积允许装液氨0.54公斤，即装液氨容积不应超过总容积的85%，以防止因氨在槽车内蒸发而使槽内的压力过高。

至于气瓶输送，其危险性明显小于槽车输送，但也需要加以注意。气瓶输送的事故常常是由于制造气瓶的材料质量不好、倾倒使用、使用时间过久以及违反贮存和输送规则等原因所造成的。所以输氨气瓶使用前和使用一段时间后必须严格调查，即测定其重量和容积、观察其内外表面的腐蚀情况和有无裂纹，并以使用压力1.5倍的压力进行水压试验。输氨气瓶在输送时要避免遭受撞击、震动和日光长时间照晒，并应贮存在不易起火的仓库内，而且不得与可燃液体、油瓶在一起搬运。

## 二、氯、氢和烧碱

### (一) 氯气生产的易爆性和危害性

氯气生产是一个复杂的综合过程。氯气生产中爆炸和着火危险性来自于可能形成氯氢混合气。若氯气进入生产场所的空气中或室外大气中就可能出现中毒的危险性。

氢、氯混合干气在氢含量为3.5%~97%时即行爆炸，也就是说，混合气中氢气含量在3.5%以下或氯气含量在3%以下就没有爆炸危险。氧气会促进混合气体的活化。氢气和空气的混合气在氢气含量为4.1~74.2%范围内即爆炸。

若混合气中氢和氯或氢和空气氧成化学计量比时（混合气中氯气占50%、氢气占50%或混合气中氢占30%、空气占70%），其爆炸力的危害最大。

氯氢混合气的爆炸引发剂有明火、电火花、过热体等，温度高于90℃时，氯和铁可以形成化合物： $\text{FeCl}_2$ 和 $\text{FeCl}_3$ 。湿氯可引起严重腐蚀，因为在氯和水相互作用下形成的盐酸和次氯酸对铁产生剧烈作用。

#### 1. 隔膜法危险源及其消除措施

电解工段含有氯和氢，使用高压电流和强硫酸，并释放大量热量，故具有易燃-易爆性和危害性。

电解工段的爆炸、起火和气体弥漫的危险性均由于违反工艺规程所造成，带压运转的设备和管道和带有直流电压500-825伏的电解槽均有危险性。

在阳极释放的氯气为氯气压缩机所吸取，于是在氯气系列总管中造成真空。在阴极释放的氢气为氢气压缩机所吸取，于是在氢气系列总管中造成真空。阳极区和阴极区用滤膜隔开，但这并不能排除氢气渗入阳极区并形成易爆氯氢混合气的可能性。实际上在氯气中总混有少量的氢气，这少量氢气在违反规程时可能增大至危险极限。氢气渗入阳极区的主要原因如下：在氯气和氢气集气管内违反真空比例；隔膜不严密；在电解槽的阳极和阴极区未保持工艺压力降；电解槽壳体充满阴极电解液（碱液）或阳极电解液（盐水）液面降低。

当隔膜损坏时可往电解槽内倒入石棉纸浆，如果此法仍不能产生相应效果，则需关闭电解槽。在阳极电解液面升高或阴极电解液面升高时，应立即采取措施以维持正常液面。

氯气生产中防止事故、爆炸和着火的基本条件之一是要仔细监测氯气和氢气总管中真空状态比例和不断的监测氯气中的氢含量。

在系列氯气总管中氯气中氢含量不应超过0.5%。如果氯气中氢含量超过1%，则应该检

查真空和每个电解槽氯气中的氢含量。若发现电解槽氯气中氢含量增高，应按生产操作规程立即采取紧急措施。如系列总管中氯气中的氢含量增多至4%以上，则必须关闭整个电解槽系列。

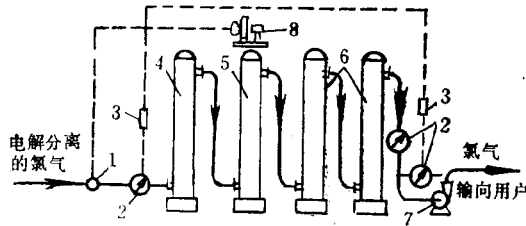


图1 管道中氯气负压的自动调节流程图

- 1.真空冲量抽取点 2.调节阀 3.伺服电动机 4.搅拌冷却器 5.分离塔 6.干燥塔  
7.压缩机 8.负压调节器

如果在总的气体总管中的氢含量超过1%，则必须检查系列总管气体中氢气含量。如果系列总管中真空遭到破坏，则氢气可能进入氯气中。系列氢气总管中真空度应较系列氯气总管高5.1~7.1毫米汞柱。

为了预防氯气和氢气总管中真空度的剧烈波动和在电解槽中氯氢混合气爆炸，氯气和氢气总管均装有自动压力调节器以保持总管中真空的稳定和规定的比例。负压调节器可采用液动、气动和电子调节器。管道中氯气负压自动调节总流程图见图1。真空冲量变送器安装在氯气总管上气体入口处。测量系统获得的信号传递到负压调节器8，调节阀2由伺服电动机3带动。干燥系统的液压阻力改变时调节装置的状况亦有变化，此时系统保留着稳定的压力降和其开始时的稳定真空。调节装置仪表安装在压缩机7之前，干燥塔之前（或之后），或安装于旁通管道上。

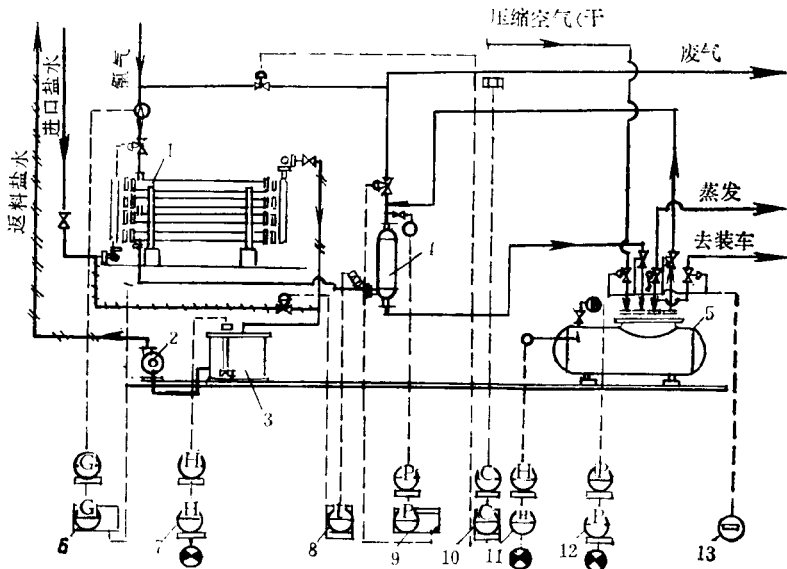


图2 氯气冷凝段自动化流程

- 1.冷凝器 2.盐水泵 3.盐水贮槽 4.废气分离器 5.贮罐 6.气动调节器 7.压力式液面计 8.温度调节器 9.冷凝压力调节器 10.测量废气中氢气分析仪 11.液面计 12.压力计 13.贮罐远距离控制转换开关（X、X—液氯，虚线—冲量（脉冲）线）

从电解槽抽出的氢气含有一定数量水分，冷却，释出冷凝液。若不及时清除冷凝液，则会在管道中积累，可能导致真空的剧烈波动和导致爆炸。图2示出了氯气冷凝段自动化流程。

在一个氯气生产装置的电解工段曾经发生一起氯气和氢气管道中的氯氢混合气爆炸事故，结果法奥塑料总管遭到破坏，造成长时间停产。后经确认，爆炸的原因是，因为氯气和氢气总管中的真空状态遭到破坏，氢气进入氯气总管。真空波动的原因是在氢气总管的某些部分冷凝液集聚。在管道设计中未规定使冷凝液流出的倾斜度和排水设施，在运转中未安装氯气和氢管线真空调节器。

为了防止类似事故发生，可采取的措施是：

氯气压缩机与直流电源进行联锁控制，在直流电突然停止时，切断氯气压缩机；

在氯气管道安装液压调节器，当超过工艺规程规定的真空时可往氯气管道送入空气。而在出现过高压时，将氯气向大气排放；

违反电解技术规程通常会导致氯气和氢气总管内真空剧烈波动并改变比例。当整个车间或车间部分突然停工或突然降低负荷时发生爆炸特别典型，同时若氯气压缩机延迟停车就会导致负压增高和氢气排入氯气中。在许多情况下操作并非发生于电解槽中，而是多数发生在总管、冷却器，干燥塔以及用户车间（冷凝车间、氯气液化车间等），这是因为进入这些部分的电解气体中的氢气含量偏高。

一个氯气冷凝和蒸发装置的氯化氢混合物相分离器中曾发生过爆炸。由于爆炸，废气分离器及混合气供应管线、蒸发器氯气供应管线、向次氯酸盐部分供应氯气的管线、碱液循环供应、陶瓷管线以及其他设备均遭破坏。爆炸是由于供冷凝和蒸发用的电解氯气中氢气含量陡然增高，导致在冷凝废气中的氢气达到易爆浓度，结果管道中和废气分离器中发生爆炸。

电解氯气中氢气含量增高到超过标准的主要原因是在短暂停顿后供应的盐水中杂质含量过高；电解用盐水质量经常不稳定，以及缺少设计所规定的废气中氢含量的自动监测和调节装置。

为了预防事故，在没有盐水供应电解时必须将冷凝段停车。只有在供应盐水后，并经分析证实供燃烧的电解气中氢含量为允许值时，才能开车。

在成行电解槽同时启动时，可能产生事故状态。因为阴极释放的氢在开始运转后10~15分钟即在电解槽阴极区和总管中与空气形成易爆氢-空气混合气，因此，在成行电解槽投入运转前，必须用氮气吹除电解槽和氢气总管。为了消除阴极爆炸的危险性，必须注意电解槽的气密性及其装配的细致性，检查连接部位和接触部位的可靠性和紧密性，不允许接触部位过热和起火花，在阴极区安装氢气分析器，在行列总管与总的总管之间要安装液压密封（阻火器）。

为了消除氯气逸出到生产场所和企业大气中的可能性，设备和氯气管道要在微小负压下工作，必须注意设备和管道的气密性。从电解槽或氯气压缩机及管道中出逸的气体，可能导致大气中逸出气体的严重弥漫。

在生产过程中可能发生别的故事。例如，由于用氯车间气体需要剧烈降低或停顿而造成氯气压缩机和氢气压缩机气体压力增高；由于吸入空气而引起气体浓度剧烈降低；干燥塔的硫酸过满或混合冷却器的水过满等均可能导致负荷降低。

在氯气偶然进入生产场所时，为了迅速排除氯气，电解车间应装有通风设备，职工均备

有工业过滤防毒面具。

曾多次发生过危险浓度的氯气进入车间大气中的事件，引起这种状况的原因是气密性被破坏，法兰连接部位损坏、内部和外部氯气管道配件和氯气分离器（缓冲器）不正常、氯气用户突然停止抽取氯气、切换交流电和直流电等。在用氯车间突然停止抽取电解气体时，氯气可能经过液封渗入到生产场所。在这种情况下，电解槽和总管中氯气压力剧烈地升高，氯气可能经过液封和其它不严密处进入生产场所。

氯气生产中，在压缩机之后氢气管道气密性遭受破坏的情况下，存在着氢气逸出到生产场所的危险性。这可能导致易爆氢-空气混合气在局部地方或在各处聚集，在相应条件下可能导致着火或爆炸。氢气可能经过电解槽盖的不严密处、经过管接头等进入生产场所。

当电解槽中氢气着火时，应立即切断电解槽与氢气总管、氯气总管的联系并熄灭火焰，当位于屋顶的立管中氢气着火，而正在向喷射泵供氢时，应当增加向喷射泵供蒸气，并关闭与该喷射泵有关的电解槽系列。

在事故状态下对车间职工要求动作特别准确和迅速。电解车间事故不仅会发生破坏，并且在氯气大量逸出到大气时还会造成中毒。

## （二）液氯车间的事故及其防止措施

### 1. 主要事故和原因

现有生产装置状况的检查和文献分析表明，液氯生产中主要事故如下：

- ① 形成氯、氢爆炸混合气，导致装有液氯和氯气的管道和容器爆炸和破坏；
- ② 缺乏液化废气中氢含量的自动分析器和调节器，导致氢含量过高；
- ③ 压缩机装置缺乏监测调节仪表，报警装置和防事故联锁装置；
- ④ 在带有液氯的设备和容器中形成和积累易爆杂质（三氯化氮）；
- ⑤ 由于氯气水分过大，使设备和管道腐蚀而提前破坏；
- ⑥ 管道、仪表，首先是法兰接头和填料密封等被破坏；
- ⑦ 液氯贮槽、桶和钢瓶装填量超过允许标准值，在温度升高时，引起容器破坏；
- ⑧ 容器制造过程金属存在缺陷。

### 2. 某些事故的预防方法

#### （1）与形成易爆气体混合气有关的事故

在氯气冷凝（液化）过程，由于氢气在氯气中达到易爆浓度，而在分离器、缓冲器和废气管道中发生爆炸。例如，由于水封失灵而形成的易爆氯氢混合气从系统中进入液氯贮槽，引起气体混合气发生爆炸。

隔膜电解法能使氯气中的氢含量比较容易达到规定值，在稳定状态条件下，大多数工厂氯气中氢气浓度均保持在0.3—0.5%的范围内，在隔膜破裂、沉积隔膜对阴极复盖不够、真空状态被破坏（氢气压力高于氯气压力）时也可能发生氯气中氢含量突然增加。

供液化的原料氯气中稳定和最低的氢含量是保证液氯车间安全的必要条件。因此必须制订安全技术措施来保证电解车间要有较高的技术和严密的组织纪律以及稳定的状态。

氯气液化亦如其它气体液化一样，必须在压缩机中提高其压力和降低压缩气的温度。在冷凝器中电解氯液化过程中废气用氢加以浓缩。氯气中氢含量最小爆炸极限是5.8%，因此为保证安全条件电解氯液化程度应以废气中最低含氢气量不超过4%为限。

大多数情况下液化程度的调节在保持系统气体恒压情况下通过改变冷凝器冷却剂的供应

温度来达到，同时，在突然形成易爆氢气浓度时，为了稀释废气，需要供应空气或电解氯气，这是由于系统温度状态具有很大惯性。

为了监测液化后废气中的氢含量，采用热导气体分析仪和废气中氢气极限含量自动报警器，其作用可迅速测定氢气并对其极限含量报警。

另外可定期（每小时、每班一次等）取样分析总的废气总管中的易爆性气体，来进行监测。这种方法不可能及时发现状态异常和采取稀释易爆混合气的措施。在许多工厂由废气分离器的管段上若干独立的冷凝系统。

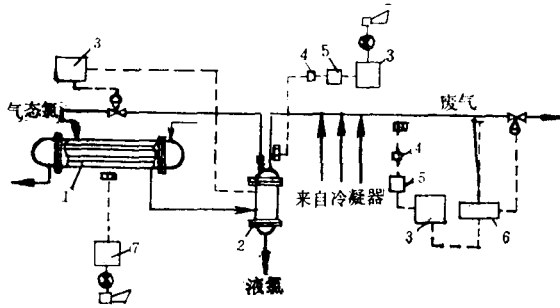


图 3 废气组分自动监测和防止形成氢气易爆浓度的流程图

1. 冷凝器 2. 分离器 3. TKG-18 气体分析仪 4. 气体制备机组 5. 测量组  
6. 压力调节器 7. ФКГ-3 气体分析仪

为了防止形成氢气易爆浓度和液氯生产中爆炸的可能性，采用分机组最佳液化程度自动调节系统，对每个冷凝器系统之后原料氯气和废气不断进行监测，以保证在形成易爆氢气浓度时，对整个设备和管道系统中气体介质进行迅速稀释和冷却。图 3 所示为冷凝过程自动化局部流程图。

为了减轻爆炸的危险程度，应当在氯气生产中采用传热系数大的和热交换面积小的冷凝器，具有最小气体容量的热交换器，相分离器及废酸缓冲器。

液氯车间广泛采用的设备是一个容器中既为冷却剂（氨）蒸发器又为氯冷凝器，设备在运转过程遭受严重腐蚀（三氯化钙或食盐溶液的作用）。近年来在大生产能力车间采用管式冷凝器，用氟里昂作冷却剂。在管式冷却器中采用氨作冷却剂很危险，因为氯-氨混合气腐蚀管道或在接合部不严密处形成时可能发生爆炸。为防止腐蚀，往盐水中加入钝化剂（铬酸盐、磷酸盐及其他酸盐），维持盐水微碱性反应（pH 值 = 7.5~8），定期检查盐水中是否存在溶解氨和氯。在事故状态发生时（废气或氯气中氢含量迅速增加）规定向液化车间入口氯气管道紧急输送于氮气或空气。

### （2）三氯化氮的形成

三氯化氮( $\text{NCl}_3$ )在氯或氯和氨和水溶液中铵盐的相互作用下形成。三氯化氮是强易爆物质，沸点  $71^\circ\text{C}$ ，室温下密度  $1.653\text{克/厘米}^3$ （其密度大于液氯密度），在臭氧介质中爆炸，与物体或手、甚至只是微油污接触亦会爆炸。在食盐电解过程中、在搅拌冷却器中可能形成三氯化氮。

氯生产中曾发现搅拌冷却器爆炸事件，冷却器中氯冷却使用含有大量铵盐的水。氯气在低温液化过程中原始氯气中三氯化氮浓度即使很低，也为三氯化氮的冷凝创造了有利条件。根据文献报道，含有  $0.2\%\text{NCl}_3$  的液氯具有爆炸性能，如果氯蒸发后其最初容积液体的残留物



为1.5—2.0%，而其中三氯化氮的含量超过5%，该液体残留物在加热至95℃以上，与有机物质接触、冲击和摩擦情况下可能发生爆炸。

在三氯化氮杂质存在下，其在液氯中的含量可能大大增加（在残余容量中），并可能达到爆炸极限，特别是在容量型蒸发器蒸发过程中或从容器、桶、钢瓶蒸发过程中更易达到爆炸极限。

如在长时间连续工作情况下发生三氯化氮浓集在蒸发器中，管道和容器中均曾发生过爆炸。

预防三氯化氮形成的基本措施是严格遵守工艺规程。为消除三氯化氮形成的可能性应当对搅拌冷却器中氯的冷却用的盐水和水中的氨和其他氮化合物（铵盐）的存在实施严格的监测，对液氯制取和使用过程中液氯中三氯化氮的含量亦应实施监测。液氯中三氯化氮含量不应超过0.005%（质量）。

### （3）设备腐蚀

干燥氯气在温度达100~110℃时不具有腐蚀性能。湿氯能使仪表、设备和管道很快损坏。

在很多情况下，由于缺乏氯气水分监测仪表，从而导致电解氯气干燥规程被破坏，其结果就导致设备、氯气管道和仪表的严重腐蚀。氯气水分太高和设备及管道气密性太差，导致发生事故，大量气体随之泄入大气。为了提高设备服役期限和无事故生产，必须对氯气进行深度干燥和设立水分自动监测仪，对干燥后液氯中水分含量进行严格监督，干燥后氯气水分不应超过0.005%（质量）。

### （4）在液氯灌注和排出时管道和设备的损坏

在生产和运输过程发生大量气体泄漏进入大气的事故都与管道、设备和密封的损坏以及裂缝的形成有关。曾经发生在管道和压力计管损坏和脱落时液氯从固定贮罐和铁路槽车泄漏事故。

液氯的经常泄漏与管道法兰接合处、阀门的填料函的气密性遭破坏有关，同样亦与保证管道热膨胀补偿设施的工程错误有关。

为了防止事故，车间之间的管道应用托架敷设，阀门应安装在便于操作的位置。露天场所的液氯贮存管道和设备上装的氯气阀门行程长度应为现行企业规定的室内阀门行程标准的70%。在压缩机后的管道上必须装有止逆阀。

随着铁路运输液氯数量的增大，必须特别要注意液化气装卸过程的安全作业要求，注意铁路槽车、液氯容器及其它液氯运输器具的操作。

### （5）固定贮罐和贮槽填充液氯、铁路槽车和其他容器液氯的装卸

液氯加热每提高1℃，其体积根据温度带而膨胀0.165~0.245%，压力每增加1公斤/厘米<sup>2</sup>，其体积缩小0.012%，亦即装满液氯的容器温度每提高1℃，压力就提高15~20公斤/厘米<sup>2</sup>（1500~2000千帕）。因此，液氯容器的填充标准是1升容积装1.25公斤液氯。某些工厂在装填液氯容器时，不经事先称量就装容积的80%，这种做法是错误的，因为在正常温度下容器未装满，而在冬季低温条件下装得又超过了允许标准。

铁路槽车、桶、钢瓶应按重量装填液氯，要仔细检测未装前和装满后容器的重量。固定贮罐，贮槽装填时，要用秤和液面计加以监测，液面计应装有最高液面报警器。若使用结构不可靠的液面计和违犯操作规则，可能导致液氯贮存站发生事故。