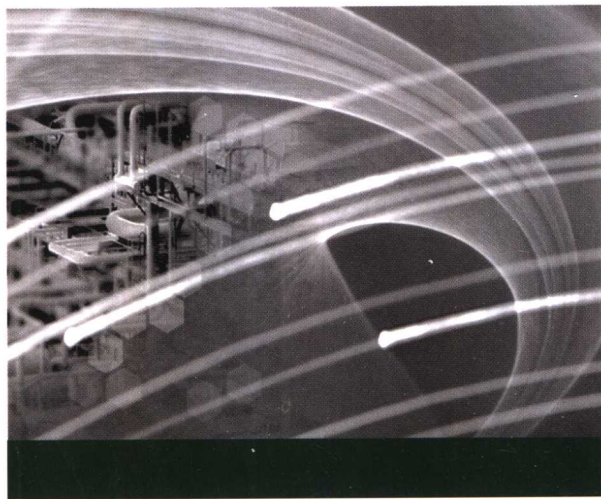
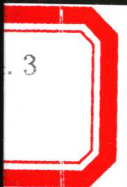


王树华 主编

氟化工的安全技术和 环境保护



Chemical Industry Press



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

氟化工的安全技术和环境保护

王树华 主编



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

氟化工的安全技术和环境保护/王树华主编. —北京:
化学工业出版社, 2005. 6
ISBN 7-5025-7291-0

I. 氟… II. 王… III. ①氟-生产-安全技术②氟-
化工产品-影响-环境保护 IV. ①TQ124. 3②X781

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 064235 号

氟化工的安全技术和环境保护

王树华 主编
责任编辑: 段志兵 卢小林
责任校对: 陶燕华
封面设计: 伊琳琳

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 287 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7291-0

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

氟是非常独特的元素，它赋予含氟材料和含氟化学品许多优异的性质和功能，在国防、信息、汽车和生命工程等高速发展的产业以及国民经济的各个领域，越来越起到材料支撑和联动作用，国家已将氟化工产业列入鼓励发展的高新技术产业。

近年来，我国的氟化学工业有了长足的进步，部分氟化学产品有了快速的发展，同时，氟化工的安全与环境保护也越来越受到行业协会与政府部门的关注。至今，国内外四氟乙烯的爆炸事故已发生多起，HF、元素氟的灼伤和有机氟中毒也有许多教训，2004年初日本大金公司鹿岛工厂的四氟乙烯爆炸事故又一次给氟化工行业敲响了警钟。另一方面，我国的萤石资源已不能算“丰富”，而高品位萤石资源更是渐趋紧张甚至面临枯竭，我国的氟化工产业尚处于粗放型发展阶段，与发达国家相比，氟资源的利用率不高，环境保护总体水平较低，可持续发展将面临严峻的现实问题。

目前，国内有关氟化学化工的教材、专著和资料甚少，行业内急需编写出版有关图书，以满足氟化工产业发展的需要。本书是作者结合自身的实践经验，历经两年多的时间编写而成的。愿本书的出版能起抛砖引玉的作用。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

本书在编写过程中，得到中国氟硅有机材料工业协会、国家氟材料工程技术研究中心、浙江省氟化工协会、衢州科健安全卫生咨询有限公司的支持和帮助，也得到了宋霞萍、萧绪佩、朱顺根、里川孝臣（日）、西特里维（俄）等氟化工专家的热情帮助和指导，在此表示衷心的感谢！

编者

2005年2月

编写人员

本书由王树华主编，王树华、王小呈、吕俊英为主执笔，参与编写人员如下。

章 节	编写人员
前言、第3章、附录1、2、4、第1章的1.3节和1.4节，第2章的2.2节~2.6节	王树华 ^①
第6章，第5章的5.1节和5.2节，第1章的1.1节	王小呈 ^②
第4章的4.1节和4.2节，附录3、5~7	吕俊英 ^③
第1章的1.2节	王树华 谢慧萍 ^④
第2章的2.1节	王树华 孙百清 ^⑤
第4章的4.3节	吕俊英 邵志华 ^⑥
第5章的5.3节	王小呈 王树华
第7章的7.1节	何斌 ^⑦ 王树华
第7章的7.2节	刘建青 ^⑧ 王树华

① 王树华 中国氟硅有机材料工业协会副秘书长，无机氟化物与含氟精细化学品专业委员会秘书长，国家氟材料工程技术研究中心副主任，巨化集团技术中心副主任，浙江巨圣氟化学有限公司副总经理。教授级高级工程师。

② 王小呈 浙江巨化氟化学有限公司副总工程师，高级工程师。国家环保总局外经办四氯化碳工作组组员。

③ 吕俊英 巨化集团公司规划发展部高级工程师。

④ 谢慧萍 衢州学院（筹）讲师。

⑤ 孙百清 浙江巨圣氟化学有限公司副总工程师，高级工程师。

⑥ 邵志华 浙江衢化医院院长，主任医师。

⑦ 何斌 巨化集团公司生产部副部长。

⑧ 刘建青 巨化锦纶有限公司总经理，教授级高级工程师。

内 容 提 要

氟化工中的安全问题比较突出，氟化工的环保问题也十分令人关注。本书对基础氟化物、有机氟单体和含氟精细化工品的生产和使用工程中的安全技术做了详细的介绍，包括涉及的化学品的性质、操作过程中要注意的事项、安全事故的处理、人身伤害后的治疗等。在环境保护方面，书中重点讨论了氟化工清洁生产、氟化工产品的环境影响。附录收集了氟化工安全和环保方面的法律法规目录、各种氟化工产品的安全数据。

本书可供氟化工工程设计人员、工艺人员和操作人员，氟化工职业病医务工作者，化工行业安全管理、环境保护专业人员阅读，可以作为氟化工行业安全培训教材。

目 录

第 1 章 基础氟化物生产与使用过程中的安全技术	1
1.1 氢氟酸生产与使用过程中的安全技术	1
1.1.1 氢氟酸生产的物料及其毒性	1
1.1.2 氢氟酸生产的安全技术	4
1.1.3 劳动保护和急救	8
1.2 元素氟生产与使用过程中的安全技术.....	10
1.2.1 元素氟的性质.....	10
1.2.2 元素氟生产和使用过程中的安全技术.....	11
1.2.3 元素氟安全防护措施.....	16
1.3 特种含氟气体生产与使用过程中的安全技术.....	16
1.3.1 三氟化氮 (NF_3)	16
1.3.2 六氟化硫 (SF_6) 和四氟化硫 (SF_4)	17
1.3.3 四氟化碳 (CF_4)	18
1.3.4 三氟化氯 (ClF_3)	19
1.4 氟里昂及其替代品生产中的安全技术.....	20
1.4.1 氟里昂及其替代品的常用原材料物性.....	21
1.4.2 氟里昂及其替代品生产的安全技术.....	21
第 2 章 有机氟单体生产与使用过程中的安全技术	30
2.1 含氟单体的性质.....	30
2.1.1 四氟乙烯的物化性质和爆炸机理.....	30
2.1.2 偏氟乙烯的物化性质.....	34
2.1.3 六氟丙烯的物化性质.....	35
2.2 含氟单体生产和使用过程中的事故案例分析.....	38

2.2.1	国外典型爆炸事故案例 1	38
2.2.2	国外典型爆炸事故案例 2	38
2.2.3	国外典型爆炸事故案例 3	39
2.2.4	国外典型爆炸事故案例 4	39
2.2.5	国内典型爆炸事故案例 1	39
2.2.6	国内典型爆炸事故案例 2	39
2.2.7	国内典型爆炸事故案例 3	39
2.2.8	国内典型爆炸事故案例 4	40
2.2.9	国内中毒案例 1	40
2.2.10	国内中毒案例 2	40
2.2.11	国内中毒案例 3	40
2.2.12	国内中毒案例 4	41
2.2.13	国内化学灼伤案例 1	41
2.2.14	国内化学灼伤案例 2	41
2.2.15	国内化学灼伤案例 3	41
2.3	裂解和精制过程中的安全技术	42
2.3.1	有机氟单体的制备方法	42
2.3.2	四氟乙烯生产过程中的安全技术措施	44
2.4	有机氟单体输送和储存过程中的安全技术	46
2.5	聚合反应过程中的安全技术	46
2.5.1	含氟单体的安全技术措施	47
2.5.2	引发剂合成、储存及使用过程的安全技术措施	47
2.5.3	聚合釜本体的安全技术与控制手段	48
2.5.4	聚合釜房间的安全技术措施	48
2.6	氟树脂加工和使用过程的安全技术	49
2.6.1	常温下的氟树脂	49
2.6.2	高温下的氟树脂	50
2.6.3	氟树脂作业注意事项	52
2.6.4	工业制品使用注意事项	55
2.6.5	家用器具使用注意事项	57

第 3 章 含氟精细化学品生产与使用过程中的安全技术	59
3.1 芳香族氟化物生产与使用过程中的安全技术	59
3.1.1 芳香族氟化物的合成方法	59
3.1.2 芳香族氟化物的特性	60
3.1.3 氟化过程中的安全技术	61
3.2 调聚、齐聚过程中的安全技术	61
3.2.1 调聚	61
3.2.2 齐聚	63
3.3 电解氟化过程中的安全技术	63
3.3.1 电解氟化反应	63
3.3.2 电解氟化工艺的改进	64
3.3.3 电解氟化的安全技术要求	65
3.4 氟化物分析测试过程中的安全措施	66
3.4.1 氟化物离子分析	66
3.4.2 有机氟化物的鉴定与结构分析	69
3.4.3 有机氟化物的取样与基团保护	70
3.4.4 剧毒有机氟化物样气管管理及分析安全措施	71
第 4 章 氢氟酸和有机氟毒理研究与防治	74
4.1 氢氟酸的危害与防护	74
4.1.1 氢氟酸的危害	74
4.1.2 氢氟酸的防护措施	74
4.2 氢氟酸灼伤中毒与治疗	75
4.2.1 灼伤症状与治疗程序	75
4.2.2 HF 灼伤中毒治疗要点	77
4.2.3 临床诊治分析	79
4.3 有机氟毒理与防治	82
4.3.1 有机氟品种及组分的特点	82
4.3.2 有机氟中毒原因及其防范措施	84
4.3.3 有机氟化物毒理的特点	85
4.3.4 临床表现特点	89

4.3.5	应急救援对策	90
第5章	清洁生产、综合利用与三废治理	94
5.1	氟化工的清洁生产	94
5.1.1	推进规模化生产	95
5.1.2	合理配置氟化工产品链	96
5.1.3	选择合理的原料路线	96
5.1.4	选择清洁的生产工艺	97
5.1.5	控制反应途径和浓度	98
5.1.6	开发高选择性的催化剂	99
5.1.7	实施清污分流和源头控制	99
5.1.8	废物的资源化	100
5.1.9	产品的更新换代	101
5.1.10	加强生产管理	101
5.1.11	正确选择设备和管件材质	102
5.1.12	区域集聚	102
5.2	氟化工废物的综合利用	103
5.2.1	氟石膏的综合利用	103
5.2.2	副产 HCl 的综合利用	103
5.2.3	废催化剂的综合利用	104
5.2.4	含氟废气的综合利用	105
5.3	氟化工三废治理技术	106
5.3.1	含氟废气的治理技术	106
5.3.2	含氟废水的处理技术	107
5.3.3	高沸残液的处理技术	110
第6章	臭氧层破坏与温室效应的对策	114
6.1	臭氧层破坏与温室效应的现状	114
6.1.1	臭氧层破坏现状	114
6.1.2	温室效应现状	130
6.2	保护臭氧层和减轻温室效应的国际公约	138
6.2.1	关于保护臭氧层的国际公约	138

6.2.2	京都议定书	146
6.3	ODS 替代品的发展趋势	161
6.3.1	替代品种类	169
6.3.2	各行业 ODS 替代趋势	175
第 7 章	氟化工的安全与环保管理	182
7.1	氟化工的安全管理	182
7.1.1	安全（预）评价	182
7.1.2	以人为本的原则	200
7.1.3	专业管理与 PDCA 循环	202
7.1.4	关键工序应急处置及应急救援预案	202
7.2	氟化工的环保管理	203
7.2.1	ISO 14000 环境体系认证	204
7.2.2	环境影响评价	205
7.2.3	循环经济	207
7.2.4	绿色化学	209
7.2.5	日常生产环境保护管理	211
附录 1	氟化工相关安全法规标准要目	213
一、	主要法律、条例和规定	213
二、	主要技术标准和规范	214
附录 2	氟化工相关环保法规标准要目	217
一、	法律、法规、条例	217
二、	相关环保标准	218
附录 3	相关化学品安全技术说明书	220
一、	偏二氯乙烯安全技术说明书	220
二、	甲醇安全技术说明书	224
三、	甲烷安全技术说明书	228
四、	乙醇安全技术说明书	232
五、	乙烷安全技术说明书	236
六、	乙烯安全技术说明书	240
七、	乙炔安全技术说明书	244

八、氯乙烯安全技术说明书	247
九、三氯乙烯安全技术说明书	252
十、四氯乙烯安全技术说明书	256
十一、氯化氢安全技术说明书	260
十二、氯气安全技术说明书	264
附录 4 氟树脂加工的安全数据	269
一、聚四氟乙烯 (PTFE)	269
二、可溶性聚四氟乙烯 (PFA)	270
三、聚全氟乙丙烯 (FEP)	272
附录 5 常用氟化学品安全特性数据	274
一、无机氟化物	274
二、含氟单体	284
三、含氟精细化学品	287
四、ODS 及其替代品	303
附录 6 含氟污染物的排放标准	319
一、含氟废气的排放标准	319
二、含氟废水的排放标准	321
附录 7 生态性能与毒性符号含义	323
参考文献	324

第 1 章 基础氟化物生产与使用 过程中的安全技术

1.1 氢氟酸生产与使用过程中的安全技术

氟化氢是一种非常重要的无机氟基础原料，大多数氟化物都是通过氟化氢的取代（氟化）或加成反应而制备出来的。通常，氟化氢可分为无水氟化氢（AHF，也叫无水氢氟酸）和有水氢氟酸两大类。无水氟化氢主要通过萤石与硫酸的反应获得，也可以由氟硅酸制取。有水氢氟酸可以由无水氟化氢制备，更多的是从磷肥厂或铝厂等的装置中回收得到。

1.1.1 氢氟酸生产的物料及其毒性

1.1.1.1 氢氟酸

氢氟酸是一种无色、发烟且腐蚀性极强的液体。常压下沸点为 19.4℃。

氢氟酸遇水会发生剧烈的反应，并产生大量的热，导致对钢设备及其内衬的腐蚀。所以在用水冲洗内含氢氟酸的设备或管道时，必须采取措施，防止两者混合时因放热而造成的对设备和管道的损坏。

尽管氢氟酸的危险性大，但只要了解其特性，并采取有效的防护措施，其危险性并不比其他腐蚀性化学物质大。

(1) 爆炸性

氢氟酸不是易燃易爆品。它本身不燃，与木材或其他有机物接触时也不会引燃。

潜在的燃烧和爆炸危险来自于氢氟酸在装卸和储存中与储罐、管道或设备的金属，如铁、铝等反应所产生的氢气，即使是无水氟化氢，也会因空气带入水分而发生这种情况。

(2) 腐蚀性

氢氟酸对材料的腐蚀性很强，且随温度的增加而增强。不管是无水氟化氢还是氟化氢水溶液（即有水氢氟酸），它们的气相和液相都会迅速破坏玻璃、混凝土、木材和某些金属（特别是含硅的金属，如硅铁）。氢氟酸也会腐蚀天然橡胶、皮革和其他有机材料。

(3) 对人体的危害

人体组织含有一定量的氟：在软组织中的含量为 10×10^{-6} ，在骨骼中的含量为 0.1%。但过量的氟含量会造成骨头的疏松和韧带的硬化。

据测定，生产人员持续处在 HF 含量为 3×10^{-6} 的环境里（每天 8h，每周 5 天），一般不会产生不可逆转的后果。但高浓度的 HF 环境，则会对人体组织产生不同程度的危害。

氢氟酸的急性中毒会引起中毒性脑炎、帕金森综合征，甚至会因呼吸麻痹而死亡。

氢氟酸的慢性中毒，主要危害和症状如下。

① 皮肤 发痒、有灼烧感、肿胀，严重的会使组织坏死并深入到骨骼系统。

② 呼吸系统 气管黏膜受刺激而发生剧烈咳嗽，支气管发炎，肺门发炎且充血。

③ 消化系统 有恶心和呕吐感，上腹疼痛，有时会腹泻，严重时可导致虚脱。

④ 眼睛 眼黏膜受刺激，流泪，疼痛，怕见光。

⑤ 口腔 牙龈发炎，出血，咽喉充血肿胀，声音嘶哑。

⑥ 神经系统 肢体发凉，多汗或少汗，重者可导致中毒性脑炎。

人体与无水氟化氢接触马上就会感到疼痛，而与稀氢氟酸接触则过一段时间后才会有痛感。这主要是由于氢氟酸离解成氢离子，降低了表层细胞的缓冲能力，氟离子则能通过细胞壁慢慢渗透到深层，从细胞中沉淀出钙离子造成的。溶液越稀，人体痛感出现越迟，但这种在没有感觉的状态下进行的伤害，会延误治疗时机，等

到开始治疗时，伤害可能已达到较深的位置了。

如皮肤与氢氟酸接触的时间较短，皮肤接触的区域会变白；如接触的时间较长，接触区域的皮肤会变红，再变成灰紫色，并产生水肿，有绷紧感。人体接触液态无水氟化氢会造成严重灼伤^[1]。

因为氢氟酸有一种极为强烈的让人无法忍受的刺鼻味，当它在空气中的浓度还低于警戒浓度时，人们就已有强烈的感觉，而自觉防止过多吸入，及时撤离现场，避免达到中毒程度，有人把氢氟酸的这种特性叫作预警性。

国家规定车间空气中氟化氢最高容许含量为 $2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

1.1.1.2 萤石粉

萤石粉（特别是干萤石粉）是易扬起并能悬浮于空气中的细粉末。搬运和加料等操作过程都会引起粉尘扩散。

一个成年人每天大约需要 19m^3 空气，以摄取其中的氧。如果周围环境的空气中含有大量粉尘，工人们作业吸入肺部的粉尘量就越来越多，当达到一定数量时，就会引起肺部组织发生纤维化病变，并逐渐硬化，失去正常的呼吸功能，发生尘肺病。

粉尘的吸入量与作业地点空气的含尘浓度（含尘浓度是指每立方米空气中所含粉尘的质量，以 mg/m^3 表示）和接触粉尘的时间成正比。空气中含尘浓度越高，从事粉尘作业的时间越长，则吸入量越多，就越容易得尘肺病。

1.1.1.3 硫酸

(1) 爆炸性及易燃性

硫酸本身是不具有爆炸性和易燃性的，但由于它的氧化性和脱水性，它与可燃物接触时，有时会着火。因此，有必要将其与有机物、硝酸盐、氯酸盐及金属粉等隔离开来。

浓硫酸和金属作用时不会产生氢气，但在装卸或储存时浓硫酸由于吸收了空气中的水分而被稀释，就会与大部分金属作用而产生氢气，从而有着火、爆炸的危险。

(2) 腐蚀性

因为硫酸的腐蚀性大，所以硫酸的储存和输送设备、管道等受

腐蚀损坏的可能性较大。

(3) 对人体的危害性

人体一旦与浓硫酸接触，人体组织会立即被破坏，出现严重烧伤的症状，若侵入眼睛，有时会造成失明，误饮则会造成严重的危害或导致死亡。长时间反复接触稀硫酸也会引起皮肤炎症。大量吸入加热的硫酸或发烟硫酸产生的浓蒸气，肺部组织会受到损伤，严重时人会失去知觉。人体对这种蒸气的感觉存在个体差异：一般，空气中硫酸蒸气含量在 $(0.1\sim 0.5)\times 10^{-6}$ 时，人会有轻微的不快感；在 $(1.5\sim 2.5)\times 10^{-6}$ 时，有明显的的不快感；而硫酸蒸气含量达到 $(10\sim 20)\times 10^{-6}$ 时，人就会难以忍受。人如果反复吸进硫酸蒸气会患慢性上呼吸道炎或支气管炎。另外，长时间经常吸入硫酸蒸气会引起牙齿酸蚀症，开始时牙釉质失去光泽，继而牙本质露出而缺损。因硫酸而引起的牙齿酸蚀症往往使牙齿表面变黑。

1.1.2 氢氟酸生产的安全技术

为了防止氢氟酸液体或气体在生产时的外泄而危害生产人员，设计时要采取以下工艺措施^[2]。

- ① 让大部分工艺单元处在负压下运行。
- ② 整个工艺装置要形成一个完整的闭路系统。
- ③ 对带压的可能泄漏点，如法兰，要加防护罩，以防泄漏时喷出伤人。

④ 根据氢氟酸的浓度、使用温度和压力来选择合适的材质、压力等级和壁厚，尽可能使用厚壁管道和管件，容器设计要考虑足够的腐蚀裕度，阀门和密封材料的选型要可靠^[3]。不同金属材料对氢氟酸的适用条件见表 1-1，各种高分子材料对氢氟酸的稳定性见表 1-2。

⑤ 氢氟酸的包装、卸料和储存系统要考虑故障检修时所需要的真空设置，可选用空气喷射泵或全塑水喷射泵。典型的氢氟酸槽车卸料安全系统见图 1-1。

⑥ 对无水氟化氢及相关物料的水分进行监控的设施，包括在线水分测定仪、人工取样点和分析设施。

表 1-1 各种金属材料对氢氟酸的耐腐蚀性

材 料	无水氟化氢	氢 氟 酸	
		含量>40%	含量<40%
铝	B 100% to 57℃	NR at 21℃ NR 90% at 20℃	NR 10%~40% at 21℃
碳钢(1018)	B/NR to 79℃	NR 62% at 21℃ C/NR 40% at 21℃	NR(21℃) NR 6% at 77℃
SUS 304	B100% to 21℃	B100% to 21℃ A 10% to 21℃ NR10%~90% at 21℃	NR 20% at 21℃ NR 6% at 77℃
SUS 316	A to 52℃ B to 204℃	AB100% to 21℃ A93% at 102℃ NR50%~90% at 21℃	A10% to 21℃
Cu-Ni(70%-30%)	B 482~593℃	NR 40% at 21℃	B/ NR to 21℃
黄铜		NR 40% at 21℃	
铜	B to 21℃	C 40% at 21℃	C at 21℃
哈氏合金	B to 371℃	AB to 60℃	A to 21℃
因钢(因科内尔铬镍铁合金)	A to 204℃	A/NR ≥ 80% to 21℃ B12% 83℃ NR40%~60% at 21℃	C/NR20%~40% at 21℃
镍	B to 21℃	NR40%~60% at 21℃ BC at 538℃	B20%~40% to 21℃ A12% to 83℃
蒙乃尔合金	B to 593℃	B10%~90% at 21℃ C62% at 100℃	B to 40% to 52℃ C 40% at 100℃

注：1. 符号 A、B、C、NR 是指腐蚀速率，A：≤0.05mm/a，B：≤0.5mm/a，C：≤1.27mm/a，NR：≥1.27mm/a (Not Recommended, 不推荐使用)。

2. A10%~100% to 20℃：含量为 10%~100%时，在 20℃以下，≤0.05mm/a。AB100% at 50℃：含量为 100%，50℃时，≤0.05~≤0.5mm/a。B/NR to 100℃：在 100℃以下，B 或者 NR。

此外，还需采取以下措施，以确保氢氟酸生产的安全。

1.1.2.1 定期的检测

氢氟酸生产时的泄漏将直接危害生产设备和操作人员的安全。防止氢氟酸生产时介质外泄最有效的方法，就是定期对设备和管道进行壁厚的检测，壁厚可用超声波检测仪检测。