

化学反应性危害的 管理实践

Essential Practices
for Managing
Chemical Reactivity Hazards

[美] 罗伯特·W·约翰逊 (Robert W. Johnson)

[美] 史蒂文·W·鲁迪 (Steven W. Rudy)

[英] 斯蒂芬·D·昂温 (Stephen D. Unwin) 著

天津开发区(南港工业区)管委会 译

中国石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM



化学反应性危害的管理实践

Essential Practices for Managing Chemical Reactivity Hazards

[美]罗伯特·W·约翰逊(Robert W. Johnson),
[美]史蒂文·W·鲁迪(Steven W. Rudy),
[英]斯蒂芬·D·昂温(Stephen D. Unwin) 著

天津开发区(南港工业区)管委会 译

中国石化出版社

著作权合同登记 图字 01-2018-6745

Essential Practices for Managing Chemical Reactivity Hazards (9780816908967/0816908966) by Robert W. Johnson, Steven W. Rudy and Stephen D. Unwin. Copyright© 2003 American Institute of Chemical Engineers. All Rights Reserved. This translation published under license.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有，不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应性危害的管理实践 / (美)罗伯特·W.约翰逊(Robert W. Johnson), (美)史蒂文·W.鲁迪(Steven W. Rudy), (英)斯蒂芬·D.昂温(Stephen D. Unwin)著; 天津开发区(南港工业区)管委会译.——北京: 中国石化出版社, 2018.11
ISBN 978-7-5114-5097-5

I. ①化… II. ①罗… ②史… ③斯… ④天… III. ①化学反应工程—化工安全—安全管理 IV. ①TQ086

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第254671号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路9号
邮编: 100020 电话: (010)59964500
发行部电话: (010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京富泰印刷有限责任公司印刷
全国各地新华书店经销

*

710×1000毫米16开本10印张155千字
2018年11月第1版 2018年11月第1次印刷
定价: 58.00元

译者序

目前,在我们国家,作为区域经济发展新焦点的工业园区,如雨后春笋般在全国各地兴建起来。今后我国工业园区建设还将继续呈现良好的发展势头。由于起步较晚,我国在工业园区的建设和管理方面经验不足。以美国为代表的发达国家在这方面已积累了十分丰富的经验和教训,他山之石可以攻玉,这些对于我国正处于高速发展中的化工园区建设和管理,具有重要的借鉴作用。通过学习和借鉴这些方法和经验,提高我们的认识,优化我们的管理水平,有助于把我们的化工园区建设成加工体系匹配、产业联系紧密、原料直供、物流成熟完善、公用工程专用、管控可靠、安全环境污染统一治理、管理统一规范、资源高效利用的产业聚集地。

为进一步拓宽国内化工园区的视野,加深对国外化工园区先进管理理念、经验和方法的理解,提高国内化工园区在产业集群维度上的安全、环保管理水平,我们已先后翻译、出版了《地方经济发展与环境:寻找共同点》、《商业竞争环境下的安全管理》、《石油和化工企业危险区域分类:降低风险指南》、《石油、天然气和化工厂污染控制》、《化学和制造业多工厂安全管理》、《石油和天然气工业对大气环境的影响》、《化工装置的本质安全——通过绿色化学减少事故发生和降低恐怖袭击的威胁》等七部国外著作,并得到业界读者的好评。2018年,针对国内化工园区建设和发展的实际需要,我们再次精选并翻译了《化学反应性危害的管理实践》和《化学工程——非化工专业读本》两部著作,作为国内化工园区安全管理的参考资料。

《化学反应性危害的管理实践》一书系美国化工过程安全中心(CCPS)编写的经典安全指南系列图书之一,详细介绍了“化学反应性危害”管理的关键考虑因素,化学反应性危害初步筛选方法,以及识别、评估、沟通、培训、事故调查等化学反应性危害的基本管理实践,以帮助化工园区管理人员和工程技术人员应对由不受控制的化学反应引发的危害所带来的安全管理挑战。

《化学工程——非化工专业读本》一书用通俗的语言介绍了涵盖化学工程各个技术领域的原理、工艺、设备等方面的基础知识,旨在帮助化工园区管理人员和非化工专业技术人员在较短的时间内对化学工程的概貌有一个基本了解,能利用本书介绍的知识更好地参与或开展化工园区的管理工作。

参与书稿翻译、审阅工作的还有张文杰、刘春生等同志,中国石化出版社对著作的出版给予了大力支持,在此一并致谢。

鉴于水平有限,书中难免存在谬误和不足,敬请读者批评指正。

本书编译组

2018年9月

前 言

40年来,美国化学工程师学会(American Institute of Chemical Engineers, AIChE)一直致力于化工、石油化工及相关行业的过程安全与损失预防工作。AIChE出版物是化学工程师和其他专业人员重要的信息资源,可以帮助他们更好地了解过程事故发生的原因并提供预防方法。化工过程安全中心(Center for Chemical Process Safety, CCPS)是AIChE所属的一个理事会。CCPS成立于1985年,旨在开发和传播信息,促进化工装置和工艺过程的安全运行,以防止化学过程事故的发生。CCPS活动得到了来自超过80家公司的资金和技术支持。一些政府机构、非营利组织和学术机构也参与了CCPS项目。

在其咨询和管理委员会的支持和指导下,CCPS制定了一项多方面的解决方案,以满足工艺安全技术和管理系统的需要,以减少工艺工程对公众、环境、操作人员和设施的潜在影响。在过去的几年中,CCPS已经扩展了其出版计划,策划了一批“概念系列(Concept Series)”图书。这些图书的重点更多地涉及一些特殊专题,而不是更长、更全面的系列指南,旨在作为该系列指南的补充。关于这个图书系列,CCPS已经出版了80本专著。

1989年,CCPS出版了具有里程碑意义的《Guidelines for the Technical Management of Chemical Process Safety(化学工艺安全技术人员管理指南)》一书。而本书的出版旨在为公司、组织和个人提供与管理系统和危害评估协议相关的指导。本指南介绍了如何在固定装置和运输容

器中安全处理、加工和储存可能涉及不受控制的化学反应的化学品。本书提供了一些实例和建议，主要涉及处置由不受控制的化学反应引发的危害的有效方法和管理实践。出版本书的目的，是为任何具有潜在化学反应性危害的设施提供指导，以应对不受控制的化学反应造成损失、伤害或环境危害所带来的挑战。本书并非如何安全管理化学反应性危害的唯一指南，但它确实代表了部分化学公司和咨询机构的一些共识。

目 录

1 概述	(1)
1.1 目的	(3)
1.2 需要	(3)
1.3 无意或有意的化学事故	(6)
1.4 如何使用这本书	(9)
1.5 相关资源	(10)
2 化学反应性危害管理	(13)
2.1 管理化学反应性危害的关键考虑因素	(13)
2.2 生命周期问题	(15)
2.3 现有的管理系统	(20)
2.4 产品管理	(23)
3 化学反应性危害	(25)
3.1 有意的化学反应	(32)
3.2 混合和物理处理	(34)
3.3 存储、处理和重新包装	(36)
4 基本管理实践	(57)
4.1 建立管理化学反应性危害的系统	(57)
4.2 收集反应性危害信息	(62)
4.3 识别化学反应性危害	(68)
4.4 化学反应测试	(74)

4.5 评估化学反应性危害·····	(78)
4.6 识别过程控制和危害管理选项·····	(83)
4.7 记录化学反应性危害和管理选择·····	(86)
4.8 化学反应性危害的沟通和培训·····	(91)
4.9 调查化学反应性事故·····	(93)
4.10 审查、审计、管理变化、改善危害管理实践和程序·····	(96)
5 可行的案例·····	(101)
5.1 有意的化学反应案例·····	(101)
5.2 燃烧器案例·····	(102)
5.3 重新包装案例·····	(106)
5.4 物理处理案例·····	(107)
5.5 混合案例·····	(108)
5.6 氧气系统案例·····	(109)
6 未来关于化学品反应性·····	(113)
术语表·····	(115)
缩略语·····	(121)
参考文献·····	(125)
附录A 历史案例·····	(129)
附录B 本质更安全的过程检查列表·····	(139)
附录C CSB调查报告执行摘要·····	(143)

1 概述

本书所述的“化学反应性危害(chemical reactivity hazard)”是一种可能发生的不受控制的化学反应,可能直接或间接地对人、财产或环境造成严重损害。不受控制的化学反应可能伴随着温度升高、压力增加、气体膨胀或其他形式的能量释放,即使没有发生爆炸,也会造成严重的伤害。例如,化学反应产生的气体可以是可燃的、有毒的、腐蚀性的、热的,或者可以加压直到爆炸。

化学反应性危害也被称为反应性危害、反应性化学危害和化学反应危害。化学反应性与其他诸如毒性、腐蚀性、可燃性和粉尘爆炸性等物质危害类似。化学反应性危害不仅是由于有机过氧化物和聚合单体等自反应物质(self-reacting materials)造成的,而且还可能是由于不受控制的化学相互作用(如不相容性)造成的,甚至发生在通常认为不会反应的化学品之间。因此,化学反应性危害可能不是一种材料的简单、内在属性。不受控制的化学反应的潜在危险可以有多种形式,包括一种或多种内在的材料特性以及材料使用的条件。

美国化学安全和危害调查委员会(U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board)对化学反应性危害的调查结论为:使用化学品清单(lists of chemicals)是对反应性危害进行监管的一种不尽人意的办法。为改善反应性危害管理,监管机构与行业需要共同解决化学品与工艺过程条件特定组合所带来的危险,而不是只关注单个化学品的固有特性(CSB 2002b)。

化学反应性危害的管理实践

破坏性火灾(damaging fires)是不可控制的化学反应,因此涉及普通易燃和可燃材料的火灾危险可以包括在上述化学反应性危害的定义中。然而,本书试图通过解决如何在工作环境中成功地管理其他化学反应性危害来作为基本的防火和保护措施的补充。因此,本书中“化学反应性危害”一词的使用不包括涉及易燃和可燃材料在空气中的爆炸、火灾和粉尘爆炸危害。商业炸药的储存和使用也不在本书的讨论范围之内。

如上所述,化学反应性危害表现在两方面:即使不与其他材料结合,“自反应物质”以不受控制的方式分解、聚合或重新排列组合,也会造成损失或伤害;如果环境条件允许发生不可控制的化学反应,那么“化学相互作用(chemical interactions)”有可能造成损失或伤害后果。后者包括化学反应将要发生的情况[例如间歇反应(batch reactions)],但出现了问题,比如暂时失去搅拌。后者也包括没有将要发生化学反应的情况,而本来不相容的材料被混合到一起,或者混合物受到加热或其他导致不受控制的化学反应的条件发生。这些化学相互作用涉及常见的材料,如空气(与自燃物质或过氧化物物质结合)、水(与水反应物质结合)和普通可燃物质(如木头、布或硬纸板,与氧化剂结合)。

许多常见的商业和家庭使用的材料,诸如清洁剂和溶剂,也会造成化学反应性危害。它们与其他物质发生化学反应或自我反应(如在充分加热时分解)的可能性常常存在。例如,含氯漂白剂与氨基清洗剂联合使用,每年都会导致许多事故的发生。这些物质之间的反应会产生热量,也会产生有毒蒸气,甚至在某些条件下可以形成爆炸性的三氯化氮(NCl_3)。

正如在《CCPS Safety Alert(CCPS安全警报)》(CCPS 2001a)中提到的,化学反应性是一个非常理想的特性,可用于许多有用的材料的合成。它还允许产品在相对温和的压力和温度下生产,以节省能源,并且降低高温或高压设备的系统风险。然而,使化学反应如此有用的性质也构成了对健康和财物的危险。反应并不局限于可预期和可控制的情况。

本书适用于能接触化学反应性危害的设计、管理和操作化学反应装置的人员,而这些反应装置用来存储、处理或加工化工材料。为了确定是否存在化学反应性危害,我们提供了“化学反应性危害的初步筛选方法”(参见第3章)。示例程序由一些行业内领先的公司提供,会重点涉及典型的化学反应性危害事

1 概述

故以及主要的化合物。

1.1 目的

本书旨在促进持续减少和降低工作场所中不受控制的化学反应事故的数量和严重性，并传播管理化学反应性危害的要点——这些要素是避免或减轻化学反应性事故所必需的，但并不总是充分的。实施这些要素应建立一个管理制度，并且该制度需要进行不断完善：

- ① 承诺在整个设备生命周期内管理化学反应性危害；
- ② 识别所有化学反应性危害；
- ③ 了解可能导致无法控制的反应的情况；
- ④ 在可行的地方减少危险，从而实现本质更安全的装置；
- ⑤ 通过设计、建造、操作和维护装置，控制所有化学反应性危害，以防止化学反应性危害事故的发生；
- ⑥ 减轻(或降低)可能发生的事实的严重性，尽管进行了预防工作。

管理不同类型的化学反应性危害可能需要不同的组织结构。如第1.3节所述，涉及化学反应性危害一般情况如下：储存、处理和重新包装(例如仓储或储罐，没有不同的材料组合，也没有可能进行的化学反应)；混合和物理处理(例如结合、配制、破碎、混合、筛选、干燥、蒸馏、吸收或加热，不打算进行化学反应)；有意的化学反应(intentional chemistry)(如间歇反应或连续反应)。

与储存反应性化学物质的仓库相比，在进行有意的反应的化工装置中，识别和充分理解所有化学反应性危害所需要付出的努力可能更大。尽管这一概念适用于上面列出的三种一般情况，但由于其复杂性，也需要参考额外的其他资源，例如Barton和Rogers(1997)、CCPS(1995a, 1999a)、ESCIS(1993)、Grewer(1994)、HSE(2000)等更全面地阐述了管理有意的化学反应的各个方面。然而，从事有意的化学反应的公司应该发现在这里提出的必要的管理实践是可行的和有益的。

1.2 需要

化学反应性危害涉及历史上一些最严重的工业事故。

- ① 1976年，发生于意大利塞维索(Seveso)的失控反应导致了几平方英里的土地被二噁英(dioxin)污染。

化学反应性危害的管理实践

② 1984年,印度博帕尔(Bhopal)发生甲基异氰酸酯泄漏,导致超过20000人死亡(译者注:原文为2000人,有误)。

③ 2001年,法国图卢兹(Toulouse)附近发生了大规模硝酸铵爆炸,造成30人死亡,2500人受伤。图卢兹市近三分之一的地区遭到破坏,该装置被永久关闭。图1.1显示了爆炸形成的像火山口一样的大坑。



图1.1 法国图卢兹附近爆炸形成的泥坑(路透社提供)

其他关于不受控制的化学反应影响员工和周围公众的事故列于1.3节。这些事故使人们重新认识到不受控制的化学反应可能造成严重伤害和损失。

本概念手册旨在满足对文档的需求,该文档提供了安全管理化学反应性危害所必需的实践细节。虽然它主要是在美国和欧洲的工业和监管领域的背景下提出的,但本书适用于任何在世界范围内存在化学反应性危害的装置。

美国职业安全与健康管理局(U.S. Occupational Safety and Health Administration, OSHA)的《Process Safety Management Standard, 9 CFR 1910.119(过程安全管理标准 29 CFR 1910.119)》(OSHA 1992),就是如何控制化学反应性危害的一个例子。在美国的固定装置中,处理超过阈值数量的一种或多种此类物质需要制定一个“过程安全管理(process safety management, PSM)”计划。本书中的管理实践可以纳入现有的公司PSM项目中,在这些项目中存在化学反应性危害。

1 概述

其他可能与管理化学反应性危害有关的美国联邦法规包括美国环保署(EPA)发布的《RMP规则(RMP Rule)》(40 CFR第68部分)、《EPCRA》(第311节和第312节)和《RCRA》,以及OSHA发布的《OSHA危害通讯标准(OSHA Hazard Communication Standard)》(29 CFR 1910.1200)。尽管EPA的《RMP规则》没有明确涵盖化学反应性危害,但《RMP规则》所涵盖的许多化学物质具有显著的反应性特性以及有毒或可燃危险。一般责任条款(general duty clauses)包括在《职业安全与健康法案(OSH Act 1970)》和《Clean Air Act(清洁空气法)》两项立法中,分别涉及提供安全工作场所和防止极危险物质意外释放。EPA(2000)就《清洁空气法》第112(r)(1)条的执行情况提供了指导意见。

在欧洲,《Seveso II指令[96/082/EEC]》适用于处理阈值数量或更高的列出的“危险物质”的装置。在欧洲,Seveso II指令[96/082/EEC],包括一些归类为反应性的化学品。预防计划(prevention program)要求类似于OSHA《PSM标准》。装置运营者须提交安全报告,以证明以下内容得到实施:

① 制定了一份书面的重大事故预防策略,其中包括经营者在重大事故风险控制方面的总体目标和行动原则。

② 实施预防策略的安全管理体系已经实施。策略应该包括组织结构、职责、实践、程序、过程以及用于确定和实施策略的资源。

③ 已查明重大事故隐患。

④ 已采取必要措施防止重大事故发生,并限制其对公众和环境的影响。

⑤ 在与其运营相关的任何装置、存储设施、设备和基础设施的设计、建造、操作和维护中都包含足够的安全性和可靠性,这与企业内部的重大事故危害有关。

⑥ 制定了内部应急预案。

⑦ 提供信息以便在发生重大事故时采取必要措施(例如与外部反应者进行沟通,以便在发生重大事故时作出有效反应)。

此外,必须向主管当局提供足够的信息,以便能够就新活动的选址或现有企业的发展作出决定。

建筑和消防规范涉及反应性化学品的储存数量。《DOT/UN transportation regulations(DOT/UN运输条例)》涵盖了关于散装化学品运输的规定。

化学反应性危害的管理实践

本书中的信息适用于许多未被过程安全法规, 诸如OSHA《PSM 标准》和《Seveso II 指令》等包括的工业方面。许多反应性化学物质没有被列为受管制的材料, 而化学反应性危害包括不被认为是高度危险的材料之间的不受控制的化学反应, 或者在储存和运输中极少遇到的情况。

1.3 无意或有意的化学事故

本节描述了涉及化学反应性危害的三种一般情况, 并对每一种情况都给出了重大事故的例子。附录A介绍了其他案例历史, 包括本节涉及的事实的更详细叙述。

前两种一般情况可概括为储存、处理、重新包装, 以及混合和物理加工。这些包括没有意向或没有预期发生化学反应的装置, 即被认为是异常操作的一部分。因此, 如果确实发生了化学反应, 就会被认为是“无意的化学反应”。第三个一般情况, 可用有意的化学反应来总结, 即化学反应是有意和期望发生的, 并且正常操作化学反应被控制在安全操作范围内。

1.3.1 存储、处理和重新包装

反应性化学物质和其他物质(如废料和不合格的产品)可以进行安全地管理, 即通过正确的标记和设计, 在适当的储罐或容器内储存, 并且控制条件仍然保持恒定, 在既定范围内注意环境保护、存储时间和保质期的限制。在储存过程中不需要化学反应。可能的例外是逐渐的反应, 例如降解或聚合。同样, 化学物质与其他材料的结合不是储存或重新包装操作的一部分。

然而, 只要存在反应性化学物质, 就存在一种必须加以控制的化学反应性危害。这是因为在储存过程中会出现各种异常情况, 如制冷或温度控制失效、火灾或其他外部加热、污染和容器失效等。下面的事故(EPA 1990)展示了如果反应性化学物质的储存管理不当, 会发生什么。

1988年6月17日, 雨水漏进了一间位于美国马塞诸塞州斯普林菲尔德(Springfield)用于存化学品的房间。该房间存放着数百个装有游泳池用固体化学品的大型纸箱。雨水与化学品发生了反应, 由此产生的爆炸和火灾迫使喷水灭火系统启动, 由此更多的水浸泡了剩余的化学品纸箱, 使得反应更加剧烈并使火势蔓延。爆炸、火灾和氯气释放持续了三天, 超过25000人被迫疏散, 275人由于皮肤和呼吸系统受损被送往医院。

1 概述

1.3.2 混合和物理处理

两种或多种材料之间的相互作用可能具有意想不到的结果,即使它们是有意组合或混合的。与仅存储和处理单个物质相比,混合不同的物质将有更多的机会产生无法预料的化学反应:

- ① 正在混合的物质不在容器保护范围内(即盖子被移除,物质暴露在环境中);
- ② 产生不希望产生的一种或多种物质;
- ③ 更容易引入污染物;
- ④ 暴露在空气或水中的可能性;
- ⑤ 更大的操作错误或不可预期的变化可能产生更严重的后果;
- ⑥ 对化学反应的认知不够,导致物质可能结合到一起。

接下来的事故(EPA 1997)说明了在混合操作过程中意外发生的化学反应。1995年4月21日,位于美国新泽西州罗迪(Lodi)的NAPP技术公司的某个装置发生爆炸和火灾,造成5人死亡,还有许多人受伤(见图1.2)。公众被迫疏散,现场内外破坏严重。根据EPA和OSHA的联合调查报告,事故的起因是水泄漏到一个搅拌机里,而其中混合着铝粉末、连二亚硫酸钠、碳酸钾和苯甲醛。操作人员注意到有大量热量产生和恶臭的释放,这表示搅拌机中发生了意想不到的化学反应。水使搅拌机中的连二亚硫酸钠分解,产生热量、二氧化硫和额外的水。分解进程一旦开始,就可以自我维持。反应产生的足够的热量使铝粉与其他材料快速反应并产生更多热量。在紧急情况下,操作人员在移除搅拌机内物质时点燃了反应物,导致了严重的后果(CSB 2002a)。

许多物理过程是在没有化学反应的情况下进行的。炼油厂的许多操作只涉及物理过程,例如蒸馏等。其他物理过程包括粉碎、筛选、干燥、吸收、加热、混合、结晶和过滤。接下来的事故导致如图1.2所示的建筑损坏,事故涉及对含有反应性材料的溶液进行物理处理。

1999年2月19日,概念科学公司(Concept Sciences Inc.)位于宾夕法尼亚州汉诺威镇(Hanover Town)的生产装置的一个含有数百磅羟胺的工艺容器爆炸了。当时,员工正在蒸馏羟胺和硫酸钾水溶液,这是该公司新工厂加工的第一批商用产品。蒸馏过程结束后,工艺槽的羟胺与相关管道中物质发生了爆炸性的自反应,最有可能原因是由于羟胺的高浓度和高温。4名概念科学公司的

化学反应性危害的管理实践

员工和1名相邻公司的经理当场死亡，附近大楼也有2名员工和4名其他人员受伤。在紧急救援过程中，6名消防员和2名警卫受轻伤。爆炸对生产装置造成了严重破坏，对山谷工业园区(Lehigh Valley Industrial Park)的其他建筑造成重大破坏，附近几户人家的窗户玻璃被震碎。



图1.2 物理处理过程的事故影响(Tom Volk/The Morning Call Inc. 1999)

1.3.3 有意的化学反应

每年有成千上万吨的产品和物质通过化学反应安全地生产出来。然而，如果控制不当，预期的反应可能导致重大的损失事故。以下案例是有意的化学过程中的化学反应事故(EPA 1999a)。