

[编者按]:2004 年重庆“4·16”氯爆事故已过去 6 年,各地仍然时有三氯化氮爆炸事故发生,为了彻底消除此类事故,今全文刊出《氯中三氯化氮安全规程》,请相关涉氯单位务必严格执行。

氯中三氯化氮安全规程

中图分类号:X93-65

文献标识码:B

文章编号:1009-1785(2010)04-0043-02

1 编制说明

1.1 意义

三氯化氮是威胁氯碱安全生产的一大隐患,几十年来,氯碱行业曾发生过多起严重的三氯化氮爆炸事故,造成了重大的财产损失和人员伤亡。2004 年重庆“4·16”氯爆事故引起了国务院领导同志的高度重视,中国氯碱工业协会会同有关部门及时召开了全国氯碱安全工作会议,举办了三氯化氮安全监控分析技术培训班,派专家到部分氯碱企业帮助检查整改,取得了一定成效。但是,目前不少氯碱企业对三氯化氮的危害性认识不足,特别是还有众多的有液氯汽化工序的企业存在很大的安全盲区,安全生产形势仍然不容乐观,近年来三氯化氮爆炸事故时有发生。因此,为了彻底消除三氯化氮爆炸隐患,由中国氯碱工业协会提出制定的《氯中三氯化氮安全规程》(以下简称规程)是非常必要的。

1.2 编制依据和特点

《规程》的“安全监控”部分强调“液氯生产企业及有液氯汽化工序的企业必须建立三氯化氮安全监控分析手段”。同时规定了分析方法、分析项目、分析指标和分析频次。

编入《规程》的无机铵含量和总铵含量的分析方法引用了 1987 年中国氯碱工业协会编制宣贯的《氯碱盐水分析规程》(暂行),早已解决了以前总铵测定结果经常出现负数的技术难题,有效地指导安全生产近 20 年之久。编入《规程》的三氯化氮含量的分析方法引用了国家标准 GB5138-2006《工业用液氯》中的相关内容。编入《规程》的分析项目从化盐水、工业盐、工业用卤水和电解盐水中无机铵含量和总铵含量到氯气、液氯和液氯残液(带液氯)中三氯化氮含量,覆盖了从原料到产品和残液的主要生产面。

为确保液氯中三氯化氮的含量 $\leq 0.004\%$ (质量分数)(国家标准 GB5138-2006《工业用液氯》合格品指标),《规程》将电解进槽盐水总铵量的指标控制在 ≤ 2 mg/L,较之化工部(81)化化字 665 号文规定 ≤ 4 mg/L,有明显下降。化工部(81)化化字 665 号

文规定液氯排污(即残液)三氯化氮含量 < 60 g/L,相当于 4%(质量分数)左右,显属偏高,而《规程》将液氯残液(带液氯)三氯化氮含量控制在 0.5%(质量分数)是基于“三氯化氮在气体中体积百分比 5.0%~6.0%时有爆炸的可能”。由此可见,在《规程》的“安全监控”部分,不论是分析方法的技术水平还是分析指标的安全性都有了明显的提高。

《规程》的“安全生产”部分明确了“液氯生产企业及有液氯汽化工序的企业必须要有安全管理人员负责本企业三氯化氮安全工作,安全管理人员必须经过管理、技术培训,考试合格后持证上岗”。“三氯化氮安全监控分析人员必须经过技术培训,考试合格后持证上岗”。安全管理人员和三氯化氮安全监控分析人员经培训考试合格后持证上岗是确保有效实施《规程》的重要保障。

《规程》的“安全生产”部分明确了从工业盐和工业用卤水的运输开始到生产中各个环节,一直延伸到产品液氯及用户的安全要素。针对 2004 年重庆“4·16”氯爆事故的起因,《规程》强调“严禁氯化钙冷冻盐水系统的压力大于液氯系统的压力”。针对近年来发生的液氯缓冲罐、液氯汽化器发生的爆炸事故原因,《规程》强调“严格控制液氯汽化器内液氯进料量和汽化量的平衡,严禁将液氯压入氯气缓冲罐,严禁将液氯汽化器内的液氯蒸干(连续进料、液氯完全汽化的汽化器不在此列)。

《规程》的“危情现场的处置”部分是吸取了 2004 年重庆“4·16”氯爆事故的经验教训,同时根据处置同类事故的成功经验而编写的,具有十分可靠的安全性和便易实施的可操作性。

1.3 结论

《规程》的编写是集氯碱行业几十年经验之总结,因而具有相当的科学性和可行性,通过宣贯执行《规程》,对确保氯碱安全生产具有十分重要的意义。

2 氯中三氯化氮安全规程

2.1 主题内容与适用范围

本规程规定了液氯生产和使用过程中有关三氯化氮的安全要求。

本规程适用于液氯生产企业及有液氯汽化工序的企业。

2.2 引用文件

- 化学工业部(81)化化字第 655 号文
- 氯碱生产技术(上册) 化工部化工司 1985
- GB 5138-2006 工业用液氯
- GB 11984-1989 氯气安全规程

2.3 三氯化氮的主要理化性质

三氯化氮是一种黄色粘稠液体或斜方形晶体的含氮化合物,有类似氯的刺激性臭味,在酸、碱介质中易分解。

比重 1.653 kg/m³,熔点小于-40℃,沸点小于 71℃,自然爆炸温度 95℃。在空气中易挥发;它在气体中体积百分比为 5.0%~6.0%时有爆炸可能。60℃时,在震动或超声波条件下,可分解爆炸;在阳光、镁光直接照射下,瞬间爆炸。与臭氧、氧化物、油脂或有机物接触,易诱发爆炸。2 mol 三氯化氮爆炸时,分解为 1 mol 氮气和 3 mol 氯气,同时放出 110 kcal 热量,在容积不变的条件下爆炸,温度可达 2 128℃,压力 5 361 大气压,在空气中爆炸温度为 1 700℃。

2.4 安全监控

- (1)液氯生产企业及有液氯汽化工序的企业必须建立三氯化氮安全监控分析手段。
- (2)三氯化氮安全监控分析项目分别为:化盐水、工业盐、工业用卤水和电解盐水中无机铵含量和总铵含量的分析方法,氯气、液氯和液氯残液(带液氯)中三氯化氮含量的分析方法。
- (3)有液氯汽化工序的企业可选用液氯和液氯残液(带液氯)中三氯化氮含量的分析方法。
- (4)无机铵和总铵含量的分析方法(详见附录 A)。
- (5)三氯化氮含量的分析方法(详见附录 B)。
- (6)测定仪器的技术要求。用于三氯化氮安全监控分析的测定仪器必须经过中国氯碱工业协会的技术鉴定。
- (7)三氯化氮安全监控指标。无机铵和总铵含量见表 1,三氯化氮含量见表 2。
- (8)分析频次
 - 化盐水中无机铵和总铵:企业自定;
 - 工业盐中无机铵和总铵:每批 1 次;
 - 工业用卤水中无机铵和总铵:车、船运每车、船 1 次;管道输送每天 1 次;
 - 电解进槽盐水中无机铵和总铵:每天 1 次;
 - 氯气中三氯化氮:企业自定;
 - 液氯中三氯化氮:每批 1 次;

表1 无机铵和总铵含量

样品	指标 \ 项目	无机铵	总铵
化盐水		≤ 0.2 mg/L	≤ 1 mg/L
工业盐		≤ 0.3 mg/100 g	≤ 1 mg/100 g
工业用卤水		≤ 1 mg/L	≤ 2 mg/L
进槽电解盐水		≤ 1 mg/L	≤ 2 mg/L

表2 三氯化氮含量

样品	指标 \ 项目	三氯化氮(质量分数)/%
气氯		企业自定
液氯		≤ 0.004
液氯残液(带液氯)		≤ 0.5

液氯残液(带液氯)中三氯化氮:企业自定;
当无机铵、总铵及三氯化氮超标时应适当增加频次。

2.5 安全生产

- (1)液氯生产企业及有液氯汽化工序的企业必须要有安全管理人员负责本企业三氯化氮安全工作,安全管理人员必须经过管理、技术培训,考试合格后持证上岗。
- (2)三氯化氮安全监控分析人员必须经过技术培训,考试合格后持证上岗。
- (3)严格控制三氯化氮安全监控各项指标,特别要严格控制液氯和液氯残液(带液氯)中三氯化氮的指标。
- (4)工业盐和工业用卤水的运输过程中要严格避免铵类物质的污染。
- (5)电解盐水的生产环境要避免氨的污染。
- (6)选用不含铵或含铵低的助剂处理盐水。
- (7)企业必须使用经过中国氯碱工业协会鉴定的除铵、除三氯化氮的技术和装置。
- (8)严禁氯化钙冷冻盐水系统的压力大于液氯系统的压力,严防冷媒和液氯的混合,加强冷媒中有害组分(铵、游离氯)的监控分析。
- (9)液氯汽化器、氯气缓冲罐等设备的设计制造,必须符合《压力容器安全技术监察规程》的有关规定。
- (10)用于液氯生产的设备、阀门不准使用能与氯发生化学反应的润滑剂。
- (11)液氯汽化器等设备必须装有压力表、液面计等安全装置。
- (12)严禁将液氯钢瓶、贮罐作为汽化器使用。
- (13)严格控制液氯汽化器内液氯进料量和汽化量的平衡,严禁将液氯压入氯气缓冲罐,严禁将液氯



福建石化湄洲湾氯碱 3 万 t/a 次氯酸钠装置投产

BDO 工程配套次氯酸钠项目是福建石化集团湄洲湾氯碱公司第一个自行设计的成套装置,从工艺设计、管道布置设计、设备选型、非标设备设计,到材料分交、安装施工以至装置试车主要依靠其烧碱技术力量完成。

该项目采用降膜吸收器生产次氯酸钠,为目前国际先进工艺。在试车过程中,生产过程含碱要求极低(0.001%~1%),极易过氯产生较大危害。试车生产出第一批合格产品 25 t,有效氯高达 10.79%,含碱 0.6%。目前装置运行良好,产品质量稳定。

次氯酸钠项目的投产,一是确保 BDO 生产需要,二是优化氯气平衡、起到调整产品结构的作用,该项目的建成投产可为公司增加产值 2 100 万元/a。

新疆中泰化学米东工业园二期化工项目进展

2008 年 4 月开工建设的中泰化学米东工业园二期项目投资近 40 亿元,包括 36 万 t/a 聚氯乙烯树脂、30 万 t/a 离子膜烧碱项目,计划在 2010 年 4 月初陆续进入试车阶段,预计到 7 月初全部满负荷生产,全部装置达产之后,中泰化学届时聚氯乙烯的生产能力会超过 80 万 t/a,烧碱的生产能力将达到 60 万 t/a 以上,到 2011 年下半年,中泰化学全部工业总产值将会达到 100 亿元。

中泰化学依托自治区丰富的煤、电、盐、石灰石等优势资源,不断扩大生产规模,连续 10 年保持年均 40%以上的发展速度,成为位居行业前列的大型氯碱企业。

中盐吉兰泰 40 万 t/a PVC 配套项目固碱试产成功

2010 年 3 月 6 日,中盐吉兰泰盐化集团公司 40 万 t/a 聚氯乙烯配套项目成功生产出第 1 袋片碱。经过化验分析,浓度为 99.1%,达到合格片碱浓度 $\geq 98.7\%$ 的要求,标志着该项目自试车、投产以来第一批固体碱产出。

为确保该项目早日生产出合格的片碱产品,中盐吉兰泰公司氯碱事业部一、二期烧碱厂,烧碱项目全体人员与意大利赛特公司专家、技术人员相继完成了片碱溶盐炉的烘炉、水联动试车、包装机调试等工作,经过半个多月的不懈努力,完成了该项目的试车任务。

该项目固碱产品的试产,对平衡生产、缓解液碱销售压力起到了很大的作用,同时增加了公司氯碱产品的附加值,创造了更大的经济效益。

烟台万华建立聚氨酯工程技术中心

近日,国家科技部批准烟台万华“国家聚氨酯工程技术研究中心”组建计划,国家和地方拨付的经费已经到位。

国家科技部高新技术发展及产业化司、发展计划司向烟台万华下达“国家聚氨酯工程技术研究中心”组建计划,聚氨酯行业内唯一的国家级工程技术研究中心在烟台万华建立。科技部拨付的国家工程技术研究中心专项建设经费 300 万元和地方科技部门拨付的 200 万元经费也已经到位。

拜耳将在德新建 30 万 t/a TDI 厂

拜耳材料科技公司近日对外宣称,将投资约 1.5 亿欧元在德国多尔马根化工园区新建一套

汽化器内的液氯蒸干(连续进料、液氯完全汽化的汽化器不在此例)。

(14)严禁使用没有液氯残液(带液氯)排放出口的液氯汽化器,液氯残液(带液氯)排放后进行有效处理。

(15)液氯设备停用时,不允许作为原氯管道通过。

(16)对液氯钢瓶的灌装和贮运应严格执行《气瓶安全监察规程》。

2.6 危情现场的处置

(1)必须由安全管理人员负责危情现场的处置

工作,非抢险人员一律撤离现场。

(2)根据生产实况和现场采集相关样品的检测数据,指导安全排险。

(3)在液氯汽化器等设备内液氯中三氯化氮含量偏高的状况下,严禁用汽化排氯的处置方法。

(4)严格控制液相中三氯化氮含量小于 0.5% (质量分数)后排放处理。

(5)液相中三氯化氮含量偏高,可用不和氯发生化学反应的溶剂或含三氯化氮低的液氯稀释后排放,并进行有效处理。