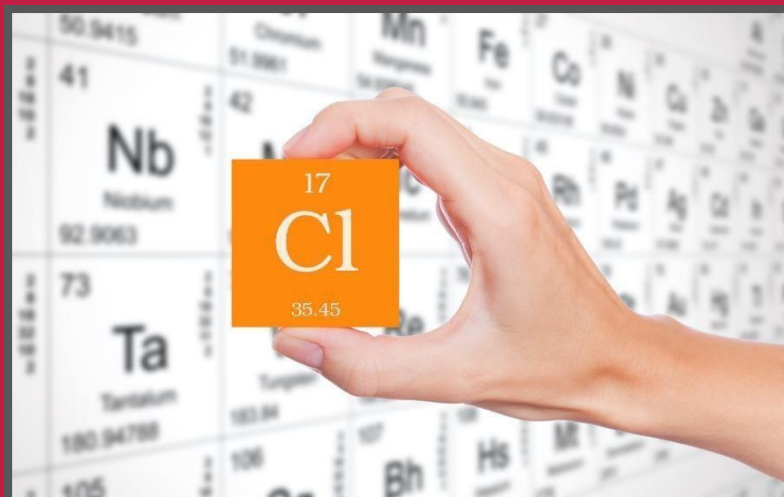


工艺安全的黄金法则用于：

# 氯碱



## 1. 黄金法则（一）：不允许三氯化氮(NCl<sub>3</sub>)积累。

### 1.1 主要原因

1.1.1 三氯化氮(NCl<sub>3</sub>)比硝酸铵更具爆炸性。

a) 在一个封闭的容器中，纯NCl<sub>3</sub>的爆炸能够产生543200kPa的压力[1]。

b) 在一个典型的壁厚1/2英寸（1.27cm）氯气容器内表面涂上一层1.5gm/cm<sup>2</sup>的膜，在引爆后可以损坏容器[1]。

1.1.2 NCl<sub>3</sub>是一种不必要的副产品，通常存在于氯气制造设备和氯气产品中。氯气生产方或使用方在处理氯气时必须注意NCl<sub>3</sub>，因为应假设它总是存在的。

1.1.3 NCl<sub>3</sub>是电解过程中产生的氯气与盐水中的铵离子发生反应时形成，应采取预防措施去除或防止铵离子进入电解装置[1]。

1.1.4 当氯气气化时，NCl<sub>3</sub>会在液相中积聚：

a) NCl<sub>3</sub>易溶于液氯[1]。

b) NCl<sub>3</sub>的沸点比液氯高，当液氯气化时，NCl<sub>3</sub>浓缩[1][2]。

c) NCl<sub>3</sub>浓度在大约2wt%以上时，可以随着压力的快速上升而分解和爆炸[1][2]。

1.1.5 历史事件：

a) 某净化系统因NCl<sub>3</sub>积聚发生爆炸，破坏净化系统，损坏其他区域的几台设备，设备碎片大部分散落在半径30米(100英尺)区域，但也有一些碎片飞出的半径超过60米(200英尺)。爆炸使氯气泄漏到了大气中，氯气装置中一名技术人员受伤并住院治疗，整个工厂设施也因电力系统被爆炸产生的碎片击中关闭[3][4]。

b) 一个工厂操作人员正准备断开液氯排污管，维修人员在旁边。当操作人员关闭系统隔离阀时，在液氯排污管和液氯灌装点连接的铜管低点上发生爆炸(由NCl<sub>3</sub>爆炸引起)。操作员和维修人员被铜管碎片划伤并在处理后返回工作岗位。调查组认为是通过分析预冷器位置来测定NCl<sub>3</sub>的浓度的。在氯气气化过程和拆除装置的过程中发生了爆炸。[3][4]。

### 1.2 一般做法

1.2.1 确保NCl<sub>3</sub>浓度保持在美国氯研究所和欧洲氯协会建议指导下，具体的容器大小的使用[1][4]。

a) 小容器（1吨或以下）不太可能含有足够的NCl<sub>3</sub>分解并产生显著的压力上升，如果产品氯气的NCl<sub>3</sub>控制可接受的ppm规格水平[4]。

b) 较大的容器（大于1吨）需要有更低的初始NCl<sub>3</sub>指标，美国氯研究所和欧洲氯

协会都建议对大于1吨的氯气容器进行液体卸载，以防止危险浓度的氯化氮在这些大型容器中积累。如果氯气产品将通过气化卸车，尽量减少含有三氯化氮的液氯的气化[1][4]。

### 1.3 技术措施

1.3.1 尽量减少含三氯化氮的液氯的气化。

1.3.2 在减压设备和管道之前，尽可能多地去除液氯槽车/钢瓶，以尽量减少不安全的 $\text{NCl}_3$ 浓度[1][4]。

1.3.3 不要直接气化卸槽车[1][4]。

1.3.4 跟踪 $\text{NCl}_3$ 控制程序和监控产品规格，尽量减少 $\text{NCl}_3$ 的积累[1][4]。

### 1.4 管理措施

1.4.1 确定已发表的关于安全处理 $\text{NCl}_3$ 的指南，如美国氯研究所和欧洲氯协会所提供的，并建立控制三氯化氮浓度的正式内部标准、限制和程序[1][4]。

1.4.2 对程序和标准进行定期审核，以确保它们得到遵守和维护。

1.4.3 管理对生产过程或原材料来源所做的所有变更，例如使用变更管理(MOC)[1]。

1.4.4 建立允许 $\text{NCl}_3$ 的指标控制氯气工艺和氯气产品中的浓度[1]。

1.4.5 建立盐水系统或进入盐水系统中允许含氮氮的指标控制[1]。

1.4.6 系统性监测盐水系统和氯气中 $\text{NCl}_3$ 的浓度[1]。

### 1.5 工程设计措施

1.5.1 建立控制系统，防止污染物（如铵离子）进入盐水系统，并供给电解槽。

1.5.2 确保工艺设计中 $\text{NCl}_3$ 不积累到不安全的水平。

1.5.3 如果 $\text{NCl}_3$ 浓度可超过公布的指导指标，应在流程中包含 $\text{NCl}_3$ 除去系统[1]。

1.5.4 制定规范控制液氯或与惰性溶剂混合的气化，以防止后浓缩 $\text{NCl}_3$ 。

1.5.5 按照已公布的浓度控制指南，如美国氯研究所和欧洲氯协会所公布的浓度控制指南，用于设计涉氯的其他工艺流程（如再沸器、气化器等）[1][4]。

### 1.6 应急响应措施

1.6.1 了解 $\text{NCl}_3$ 爆炸可能导致设备和管道释放大量氯气[3]。

1.6.2 制定应对涉及液氯的应急响应计划时，包括考虑防止低温预防措施的合适防护用品[5]。

1.6.3 在应对任何涉及氯气的应急响应时，使用适当的呼吸防护用品[5]。

1.6.4 注意有残余 $\text{NCl}_3$ 的部位，这些残留物非常敏感，可能在接触时引爆[3]。

## 2. 黄金法则（二）：始终了解干氯气系统的允许水分含量。

### 2.1 主要原因

2.1.1 干氯气系统通常使用碳钢作为输送材料，较高的水分会导致碳钢设备和管道的腐蚀速率升高[6]。

a) 碳钢与氯气反应形成一层保护性氯化亚铁，具有很强的吸湿性，该层需要保持固态，以保护碳钢免受腐蚀。只要氯气中的水分分压小于相关的氯化亚铁水合物的蒸汽压，水合物就会保持固态形式[7][8][9]。

b) 氯气的含水量、温度、压力决定水化速率[7][8][9]。

2.1.2 氯气在冷却后水分会形成水合物，从而导致堵塞或腐蚀。由于水合物的存在，液相系统很容易形成堵塞和腐蚀问题。

a) 水分含量高增加了三氯化铁水合物的形成，降低了保护层的熔点，并导致了腐蚀加快。

#### 2.1.3 历史事件：

a) 一条备用氯气管线重新投入使用，原主线切换进行维护。不久之后，它发生了泄漏，导致释放1800磅氯气。随后的调查表明，备用氯气管线中含有水分，导致管道腐蚀和穿孔[10]。

b) 换热器中的列管故障使水串入与氯气混合，腐蚀性液体开始腐蚀碳钢系统。随后的调查表明，氯气污染的水损坏泵出口侧的阀门，使受污染储罐中的氯气不断泄漏，大约有70吨氯气泄漏，200多人在当地一家医院接受了呼吸困难检查，约30人接受了治疗。据估计，有700人被送往疏散点，2000至7000人撤离到其他地方[11]。

c) 在一个金属和氯气设施的工厂启动过程中，净化塔发生了反应，导致它超过了设计压力，85psig的爆破片泄放。几秒钟内，爆破片周围的管道失效，向大气释放氯气。几分钟内，塔周围的绝热材料熔化并着火。调查组的结论是，反应热最初是由氯和水（水解）反应产生的。塔填料中存在的铁锈颗粒有助于催化氯气和油反应，这也产生了热量。当有足够的水和油参与反应时，塔中的一个点变得足够温度，从而引发氯气与填料之间的反应[10]。

### 2.2 一般做法

2.2.1 保持干燥系统持续检测，以确保氯中含水指标处于所需水平，以防止腐蚀。

2.2.2 在将氯气引入系统之前，始终确保设备已保持干燥。

2.2.3 保持压差，使氯气泄漏到水（或蒸汽冷凝液）中，水（或蒸汽冷凝液）不会泄漏到

氯气系统中。

2.3.4 制定行动计划，包括高水分警报的关闭措施。

### 2.3 技术措施

2.3.1 监测干燥单元氯气温度。

2.3.2 监测干燥塔盘的压降，以保证氯气与硫酸之间有足够的接触。

2.3.3 在塔底取样硫酸浓度或监测密度。

2.3.4 使用SOP中确定的操作和关键指标管理水分分析仪。

2.3.5 任何注入干氯系统的空气或氮气必须至少有-40℃露点[6][14][16]。

2.3.6 在引入氯气之前，确保设备和管道干燥到-40℃露点[6][14][16]。

2.3.7 监测和维护设备，防止将水分引入干氯气的故障。

2.3.8 检查换热器的管壁厚度和一般腐蚀是否符合预防性维护计划。

### 2.4 管理措施

2.4.1 确定已发表的指南，如美国氯研究所和欧洲氯协会公司提供的指南，并建立正式的内部标准、指标和程序，以控制水分浓度[7][9]。

2.4.2 对程序和标准进行定期审核，以确保它们得到遵守和维护。

2.4.3 管理对涉氯工艺和相关程序所做的所有更改，例如变更管理(MOC)。

2.4.4 建立氯气（包括空气/氮气）中允许水分的指标。有监测和测试水分的程序[7][9]。

2.4.5 确保进行有关氯中含水的危害和允许水分的指标的培训。

### 2.5 工程设计措施

2.5.1 了解三氯化铁水合物平衡相图，确定安全操作区间[7][9]。

2.5.2 根据各操作区域的压力和温度，建立安全的操作水分指标范围[7][9]。

2.5.3 确定仪表已监测整个系统的水分水平。

2.5.4 规定空气和氮气在干氯系统中用作惰性或填充气体的水分指标和露点要求[6][14][16]。

2.5.5 制定程序，确保氯气系统保持干燥。

### 2.6 应急响应措施

2.6.1 在应对任何涉及氯气泄漏时，使用适当的呼吸防护用品[5]。

2.6.2 涉及液氯的泄漏时应包括考虑低温预防措施和适当的防护用品[5]。

2.6.3 不要直接在氯气泄漏时加水，因为它会加速腐蚀。

2.6.4 需要注意的是由于设备和管道的进一步腐蚀，泄漏会随着时间增长而增加。

### 3. 黄金法则（三）：不要让氯气接触有机油脂

#### 3.1 主要原因

3.1.1 氯气是一种强氧化剂。它与大多数有机油脂发生剧烈反应，并可能导致火灾或爆炸，特别是在高温条件时[13][18]。

3.3.2 氯气与有机油脂反应可以迅速引发氯气和碳钢的火灾[13][18]。

3.3.3 少量的有机油脂，如垫圈上的油脂，会导致火灾、损坏管道、垫圈等。导致氯气泄漏[13][18]。

3.3.4 如果更多的有机油脂与氯气接触会导致爆炸[13][18]。

3.3.5 新的设备和管道，如果没有正确清洗，可以含有制造或切割时的油脂。

3.3.6 事件历史：

a) 当一台氯气压缩机的吸入式冷水机组发生故障时，大约750磅的氯气逸出。故障是由氯气和碳钢的火灾引起的，导致设备上出现一个洞。该设备刚刚被重新填充，故障发生在工艺的启动阶段。调查人员发现鲍尔环填料被矿物油和水分污染在鲍尔环填料上。事件的可能原因是氯气和碳钢反应。这种反应很可能是由于石油和水的存在而导致的高温，而水最初与氯气反应[10]。

b) 在一个金属和氯气设施的工厂启动过程中，净化塔发生了反应，导致它超过了设计压力，一个85psig的爆破片泄放。几秒钟内，爆破片周围的管道失效，向大气释放氯气。几分钟内，塔周围的绝热材料熔化并着火。调查组的结论是，反应热最初是由氯和水（水解）反应产生的。塔填料中存在的铁锈颗粒有助于催化氯气和油反应，这也产生了热量。当有足够的水和油参与反应时，塔中的一个点变得足够热，从而引发氯气与填料之间的反应[10]。

#### 3.2 一般做法

3.2.1 所有设备和包装在使用氯气系统前必须没有有机材料、油和油脂[8][14][18]。

3.2.2 设备和部件需要在涉氯系统之前进行适当的清洁，包括清洁、干燥和包装。应提供“清洁氯气系统”证书[8][14][18]。

#### 3.3 技术措施

3.3.1 始终检查和检查氯部件或设备是否有适当的包装和“清洁氯气系统”文件。有疑问时，上报监理。

3.3.2 只使用完全兼容并通过批准的润滑脂、油和润滑剂用于氯气系统上[8][14][18]。

3.3.3 在安装过程中，避免手套、衣服、防护用品上的油污染，这些油会污染“清洁氯

气系统”的部件。

3.3.4 在从氯气系统中去除螺栓时，避免使用有机渗透液。

### 3.4 管理措施

3.4.1 确定美国氯研究所和欧洲氯协会所提供的已发表的指导意见，并制定关于在涉氯系统中使用避免有机物的正式内部标准和程序[8][14][18]。

3.4.2 对程序和标准进行定期审核，以确保它们得到遵守和维护。

3.4.3 对供应商和维修设施进行定期审核，以确保理解和遵守“清洁氯气系统”标准和程序。

3.4.4 管理所有对氯气设备和相关程序的更改，例如使用变更管理(MOC)。

3.4.5 建立质量保证程序，可靠性鉴别程序(PMI)以解决和控制用于氯气系统的油脂。

3.4.6 建立质量保证程序，以检查和确认管道、容器和设备是“清洁氯气系统”  
[14][19][20]

3.4.7 确保进行“清洁氯气系统”程序的培训，并了解与氯气与有机材料的反应性有关的问题。在订购或维护部件和设备时，指定“清洁氯气系统”[14]。

### 3.5 工程设计措施

3.5.1 制定审核程序，并对供应商和维修设施进行审核，以确定对“清洁氯气系统”的理解。

a) 供应商和维修设施可能不熟悉“清洁氯气系统”，但熟悉“清洁氧气系统”，这是非常相似的[19][20]。

### 3.6 应急响应措施

3.6.1 涉及液氯的泄漏时应包括考虑低温预防措施和适当的防护用品[5]。

3.6.2 在应对涉及氯气和碳钢火灾的任何泄漏时，使用适当的呼吸防护用品[5]。

3.6.3 氯气和碳钢在不消除氯气源头的情况下很难扑灭。

3.6.4 该设备还可以用惰性气体如氮气进行净化，以置换氯气并停止火灾。

3.6.5 水不可能阻止氯气和碳钢的火灾。

3.6.6 并非所有的氯气都可能在氯气和碳钢的火灾中消耗。氯气可能在火灾扑灭后继续释放。

3.6.7 使用耐火性能的钢结构，以防止在发生氯气和碳钢火灾时倒塌。



## 4. 黄金法则（四）：避免氯气系统的高温

### 4.1 主要原因

4.1.1 碳钢和氯气在大约250℃的条件下发生（自发）燃烧。

4.1.2 碳钢在氯气中的燃烧温度取决于几个方面，包括表面积和杂质。例如，干燥的钢丝绒将在大约50℃点燃[18]。

4.1.3 在大多数工业工厂中，通常的蒸汽系统温度将超过200℃，可能在气化器和再沸器中产生氯气和碳钢的反应[16]。

4.1.4 机械部件可能在氯压缩机中承受局部高温[21]。

4.1.5 事件历史：

a) 当一台新建的多级离心式氯气压缩机在启动前进行最后测试时，大约释放了7900磅氯气。当时压缩机上的一个12英寸的孔，由于氯气和碳钢反应而形成时氯气泄漏。调查得出结论，火灾是由于与压缩机的设计有关问题（间隙太紧）引起的[10]。

b) 焊工刚完成一小段5.1厘米碳钢管道的焊接，连接在一条保温的碳钢材质的氯气管线上，连接管道部分的焊缝距离临近的绝热层距离约15.2厘米。完成后，操作人员用干燥的空气管线试压，并确定它是无泄漏的。然后，他打开了连接氯气的两英寸阀门。几秒钟内，管道着火了，泄漏的气体喷射出来，泄漏出棕色的三氯化铁烟雾。操作人员通过关闭停止氯气进料的阀门来扑灭火灾。随后的事故调查确定，火灾开始时，不是在焊缝处，而是在相邻的绝热管道下，这根管道热量没有被足够的冷却[18]。

### 4.2 一般做法

4.2.1 将氯气和碳钢系统的操作温度限制在149℃以下[8][18]。

### 4.3 技术措施

4.3.1 了解和执行氯气操作的操作程序和安全操作范围[8][14][21]。

4.3.2 永远不要在运行的涉氯设备或管道上焊接或打磨，直到它被完全隔离、置换、确认没有氯气为止[21]。

4.3.3 避免在氯气设备和管道上使用高温蒸汽[15]。

4.3.4 避免绕过氯气系统中与高温相关的联锁。

### 4.4 管理措施

4.4.1 确定已发表的指导意见，如美国氯研究所和欧洲氯协会，并建立正式的内部标准、控制指标和程序，以控制氯气系统各方面的温度[13][14][18]。

- 4.4.2 对程序 and 标准进行定期审核，以确保得到执行和维护。
- 4.4.3 使用标准的变更程序(MOC) 系统管理对氯气过程和相关程序所做的所有更改。
- 4.4.4 设置有控制（和监测）操作温度的程序，包括用于加热氯气的公用工程上。
- 4.4.5 在对氯气管道、容器和设备进行热工作之前，有确保完成氯气置换的程序。
- 4.4.6 确保氯气系统中高温的问题/危害，以及允许的温度范围进行培训[16]。
- 4.4.7 包括维护工作培训，如焊接（热加工）对氯气系统的危害和机械间隙严格控制的注意事项。

#### **4.5 工程设计措施**

- 4.5.1 设计适当的保护措施，如本质安全设计和联锁保护，以防止氯气系统温度过高。
- 4.5.2 包括规定解除联锁的规定/程序要求。
- 4.5.3 设计有适当间隙和材料结构(如高镍合金)的氯气压缩机。具有较高的氯反应温度[8][14][21]。
- 4.5.4 避免在氯气设备和管道中使用高温蒸汽或传热介质[16]。

#### **4.6 应急响应措施**

- 4.6.1 涉及液氯的设备泄漏应考虑低温预防措施和适当的个人防护用品[5]。
- 4.6.2 在应对任何涉及氯气的密封泄漏时，使用适当的呼吸防护装备[5]。
- 4.6.3 氯气和碳钢火灾在不消除氯气来源的情况下很难扑灭。
- 4.6.4 设备可以用惰性气体，如氮气进行置换，以置换氯气并扑灭火灾。
- 4.6.5 水不能阻止氯气和碳钢的火灾。
- 4.6.6 火灾扑灭后氯气可能继续泄漏。
- 4.6.7 并非所有的氯气都可能在氯气和碳钢的火灾中消耗。
- 4.6.8 使用耐火性能钢结构，以防止在发生氯气和碳钢火灾时倒塌。

## 5. 黄金法则（五）：一定要了解和知道正确的氯气介质安装材料。

### 5.1 主要原因

5.1.1 钛将在干氯气中燃烧[8][9][18][22]。

5.1.2 碳钢不适用于湿氯气环境，会导致严重的腐蚀[8][9][18]。

5.1.3 液氯管道流速高会导致碳钢上形成的氯化铁保护层冲蚀[9]。

5.1.4 碳钢在氯气的使用中有一个低温下限（-29℃），脆化可能是一个令人关注的问题，因为-34℃氯气在大气压力下达到沸点[8][14][18]。

5.1.5 在氯气输送中，300系列奥氏体不锈钢会在存在水分的情况下应力腐蚀开裂，特别是在环境温度或较高温度下高应力的部位，例如紧固件、螺栓[8][14][18]。

5.1.6 碳钢材质的氯气管道会出现绝热层下腐蚀(CUI)，如果管道没有做好外部防腐和维护，这是一种可能的腐蚀机制。

#### 5.1.7 事件历史：

a) 干氯气装置上安装了一个钛阀。干氯气与钛发生反应，导致阀门完全失效，113磅氯气的泄漏。阀门采用钛阀体和哈氏合金C内件，在阀体上标有标记，但维护人员认为阀门只是哈氏合金C，没有识别到有2种金属材质[10]。

b) 一根1寸氯气软管在使用59天后出现异常，在火车槽车卸车时泄漏了48000磅氯气。编织软管的交货文件显示HC276，但编织软管实际上是316L不锈钢。在现场用户没有测试能力来确认软管的安装材料，仅依赖编制软管供应商提供材料文件。编织软管失效是由于氯气通过铁氟龙内衬渗透不锈钢的应力腐蚀开裂[10][23]。

c) 一根输送含有氯的城市用水的管道（约0.2-0.8毫克/升(ppm)），直径为6英寸，使用五年。维修人员发现到管道的法兰部分泄漏。法兰采用150个不锈钢螺栓紧固，部分螺栓出现应力腐蚀开裂(SCC)，导致法兰泄漏[24]。

d) 某仪表针型阀焊接处发生氯气泄漏227磅。氯气泄漏是由于水进入绝热层下腐蚀(CUI)造成的[25]。

### 5.2 一般做法

5.2.1 识别氯气系统中使用的所有部件、结构和材料[26]。

5.2.2 注意所使用材料的适应湿度和温度[8][18]。

5.2.3 在确定材料要求时，应考虑系统的各个方面，如启动、关闭、疏散等[14]。

5.2.4 选择具有足够强度并在低温下保持延展性的材料[14]。

### 5.3 技术措施

- 5.3.1 了解氯气管道施工材料，按照管道规范标准安装[27][28][29][30]。
- 5.3.2 按照材料可靠性鉴别程序(PMI)识别和接收氯气相关的部件或设备。
- 5.3.3 按照操作程序适当的检查氯气管道露点，并在管线重新投入使用之前检查水分。
- 5.3.4 当设备发生变化时，应按照变更管理要求(MOC)。

#### **5.4 管理措施**

- 5.4.1 识别由美国氯研究所和欧洲氯协会研究所提供的出版指南，并建立关于在氯气系统中使用适当材料的正式内部标准和程序[8][14][18]。
- 5.4.2 对程序和标准进行定期审核，以确保它们得到实施和维护。
- 5.4.3 管理对氯气系统设备和相关程序所做的所有更改，如正式的变更管理(MOC)系统。
- 5.4.4 建立质量保证程序解决材料可靠性鉴别(PMI)和氯气系统材料的控制[26]。
- 5.4.5 确保进行有关操作和维护程序的培训，以便在涉氯工艺中使用合适的材料。

#### **5.5 工程设计措施**

- 5.5.1 制定氯气设备和管道的施工材料规范。考虑必要的使用外部涂层、油漆以减少绝缘下的腐蚀(CUI)[8][14][18][32]。
- 5.5.2 推荐使用ASTM A333材质管道/管件，满足较低温度。
- 5.5.3 对供应商和检修单位进行审核，确保对材料的正确使用进行适当的培训：包括氯气系统的施工、测试和置换。
- 5.5.4 使用变更管理(MOC)对物料的变更进行审核。

#### **5.6 应急响应措施**

- 5.6.1 涉及液氯的设备泄漏应考虑低温预防措施和适当的个人防护用品[5]。
- 5.6.2 在应对任何涉及氯气的密封泄漏时，使用适当的呼吸防护装备[5]。

## 6. 黄金法则（六）：经常注意腐蚀的危险。

### 6.1 主要原因

6.1.1 氢氧化钠是氯气生产的副产物。所生产的浓度通常在30-50%(wt%)之间。

6.1.2 碱与许多碳氢化合物反应，通常是剧烈的。

6.1.3 浓碱和酸之间的反应是剧烈放热的。

6.1.4 氢氧化钠与铝、锡、铜和锌发生反应并迅速腐蚀。氢氧化钠和任何这些材料之间的反应都会产生高度易燃的氢气。

6.1.5 氢氧化钠的温度和浓度可能会加速设备发生潜在的腐蚀和的应力开裂。

6.1.6 当稀释氢氧化钠时，稀释的热会导致氢氧化钠温度过高而影响施工材料的选择。

6.1.7 热碱对皮肤和眼睛有很强的腐蚀性。

6.1.8 对受氢氧化钠污染的金属进行焊接、切割或其他形式的热处理可导致应力开裂和可燃氢气的释放。

6.1.9 事件历史：

a) 50%氢氧化钠溶液与泵内残留三氯乙醇意外接触引起爆炸[18]。

b) 操作人员试图把阀座、阀杆和手柄拆出来时，碱液循环槽上的手动蝶阀碱液泄漏，氢氧化钠泄漏27000磅。调查发现，在收到阀门后，阀门的标签出现了混淆。它是与20个其他无关的阀门一起订购的，而不是烧碱系统的适当施工材料[18]。

c) 在一个经常用于在电解槽上取样烧碱的取样口出现了烧碱泄漏。约80磅热碱泄漏。随后的调查表明，电解槽与取样口之间的连接与高温烧碱不匹配[10]。

### 6.2 一般做法

6.2.1 在使用氢氧化钠与任何碳氢化合物之前，用户应该了解物质之间可能发生的反应。

6.2.2 避免使用铝，锡，铜，锌材料。氢氧化钠和任何这些材料之间的反应都会产生高度易燃的氢气。

6.2.3 不要让强碱和强酸混合，保持储罐间距。

### 6.3 技术措施

6.3.1 用水稀释氢氧化钠是大量放热的，必须采取适当的预防措施来减少的影响。

6.3.2 在烧碱系统中不要使用铝梯。

6.3.3 不使用铝罐，包括铝槽车。

6.3.4 在处理强腐蚀性时应避免有机物。

6.3.5 在金属表面焊接、切割或其他形式的热处理时，应清理设备和管道中的烧碱。

#### **6.4 管理措施**

6.4.1 识别美国氯研究所和欧洲氯协会提供的出版指南，并建立正确处理氢氧化钠的正式内部标准和程序[5][18][33]。

6.4.2 对程序和标准进行定期审核，以确保程序和标准得到遵守和维护。

6.4.3 管理所有的设备变更及相关程序，如变更管理(MOC)。

6.4.4 在使用氢氧化钠与任何碳氢化合物之前，了解这些物质之间可能发生的反应。

6.4.5 确保氢氧化钠和反应物质之间的任何可能的反应得到适当的控制，并且在系统的设计中充分考虑这种反应的可能后果。

6.4.6 建立质量保证程序，以解决材料可靠性鉴别(PMI)和控制材料在氢氧化钠系统使用。

6.4.7 确保进行有关危害、程序和适当材料的培训，以便在氢氧化钠系统中使用。

#### **6.5 工程设计措施**

6.5.1 在选择氢氧化钠系统材料时，始终评估操作方法，包括潜在的故障。

6.5.2 设备和管道需要考虑与在适当温度和浓度下处理的材料的适用性。例如，当焊缝和弯曲没有应力缓冲时，氢氧化钠会在49℃以上的温度下引起碳钢的腐蚀。对于较高的温度，应考虑更多的耐腐蚀材料，如镍合金[18]。

6.5.3 用水稀释氢氧化钠是大量放热的，必须采取适当的预防措施，以尽量减少影响。在氢氧化钠和水混合时应考虑冷却系统。

#### **6.6 应急响应措施**

6.6.1 涉及液碱的设备泄漏，应对措施要包括考虑适当的个人防护用品[5]。

6.6.2 在应对包括氢氧化钠在内的任何受限空间时，应使用适当的呼吸防护装备。氢氧化钠碱雾会腐蚀口腔和肺部[5]。

6.6.3 大多数浓度的氢氧化钠对皮肤和眼睛具有腐蚀性。热碱对皮肤，特别是眼睛具有极强的腐蚀性[5]。

6.6.4 在外观上，碱液泄漏和水是难以区分的。

6.6.5 氢氧化钠污染的个人防护用品如果不进行清洗和除去，可能会导致腐蚀性接触。

6.6.6 稀释或中和烧碱泄漏会显著提高烧碱温度。

6.6.7 强碱和强酸可发生剧烈反应。

## 7. 黄金法则（七）：始终要意识到氢气的危害。

### 7.1 主要原因

7.1.1 氢是氯气生产中的共同产物。

7.1.2 氢是极易燃的，具有非常宽的爆炸范围[34]。

a) 氯中含氢的3%至93%。

b) 空气中含氢4%到75%。

7.1.3 氢气在空气或氯气存在下需要很少的点火能量( $10^{-2}$ 焦耳到 $10^{-7}$ 焦耳)点燃。几乎任何点火源(例如静电)都可能导致爆炸[34][35]。

7.1.4 当酸性介质(即使是少量的)与某些金属接触时，就会产生氢气。

7.1.5 事件历史：

a) 在5年内报告了5次电解槽氯气和氢气的爆炸。幸运的是没有人员受伤。然而，在其中两起事件中，设备损坏和生产中断造成了数十万美元的经济损失[10]。

b) 在工厂停产期间，氢气气柜发生爆炸。爆炸是由于氢气气柜上的氮气吹扫不足导致空气渗入。爆炸对氢气气柜、辅助设备造成损坏，并损坏了隔膜电解，所有的隔膜电解需要重新恢复[10]。

c) 氯碱厂停车一天后，氯气生产重新开始。电解装置的氯中含氢浓度上升导致干燥工序爆炸。爆炸导致氯气泄漏，并损坏浓硫酸管道，造成硫酸泄漏。20名工人被疏散，但无人受伤。干燥塔等几个设备与管道必须修理，导致生产企业在几个星期无法恢复生产[36]。

d) 一名操作员因硫酸换热器爆炸而脸部被硫酸灼伤。事故发生时，该员工正在使用气割以切割换热器封头法兰的腐蚀螺栓。这台换热器已长期停用。当法兰打开时，由腐蚀产生的氢气点燃，管道损坏和硫酸泄漏[10]。

### 7.2 一般做法

7.2.1 不要在氧含量为1%(v/v)以上时操作涉氢工艺(25%点火下限(LIL))。

7.2.2 在整个氯气系统中，将氢气浓度保持在安全水平。

7.2.3 防止空气进入氢气系统。

7.2.4 避免用蒸汽清洗：当系统冷却和蒸汽凝结时形成潜在的真空，空气将被拉入。

7.2.5 在通入氢气介质之前用惰性气体置换氢气系统、管道、设备。

7.2.6 在氢气管道、仪表、照明和设备周围保持合适的电气分类[37]。

7.2.7 使用屋顶通风口或类似的通风方法，以防止氢气聚集在屋顶上部。

7.2.8 受损的膜或隔膜会导致电解槽阴极侧的氢气与阳极侧的氯气在电解槽内混合。

### 7.3 技术措施

7.3.1 在停车期间保持氢气系统的惰性气体吹扫(正压)。

7.3.2 如果要打开设备和管道,则置换直到氢浓度低于点火下限LIL的25%。

7.3.3 在启动前,清洗管道和氢气,直到集箱中的氧含量低于点火下限的25%。

7.3.4 避免用蒸汽清洗;当系统冷却和蒸汽凝结时形成潜在的真空,空气将被拉入。

7.3.5 在酸性介质系统投入使用前,清洗酸性系统的设备和管道。验证置换后氢气浓度低于25%的点火下限。

7.3.6 始终控制氯中含氢浓度在规定的操作范围内。

7.3.7 不要使用明火或火花工具,直到确认氢气浓度低于点火下限的25%。

7.3.8 在氢气管道、仪器或设备上工作时,使用动火作业许可工作管理。

### 7.4 管理措施

7.4.1 确定已发表的指南,如美国氯研究所和欧洲氯协会,并建立正式的内部标准、限制和程序,以适当控制和处理氢气和氯气的浓度。

7.4.2 对程序和标准进行定期审核,以确保他们得到遵守和维护。

7.4.3 管理对氢气设备和相关程序所做的更改系统(如变更管理(MOC))。

7.4.4 建立氯中含氢,空气中含氢的限值。

7.4.5 建立正确的操作法和维护规程。

7.4.6 涉及氢浓度控制有详细的标准操作程序。

7.4.7 提供详细的电解槽启动前检查(例如验证膜的完整性)。

7.4.8 按要求检测氯气系统中氢浓度。

7.4.9 按要求检测氢气系统中氧浓度。

### 7.5 工程设计措施

7.5.1 装置启动前检查(例如验证膜的完整性)。

7.5.2 考虑在氯气系统中安装氢气检测并接入DCS或联锁系统。

7.5.3 考虑在氢气系统中安装氧气传感器和警报。

7.5.4 制定氢气系统中氧气浓度的详细标准操作程序和操作限值。

7.5.5 制定氯气系统中氢气浓度的详细标准操作程序和操作限值。

7.5.6 系统设计考虑有利于吹扫和氢中氧浓度的控制。

7.5.7 设计取样口,用于检测设备和管道中氢中氧浓度。



7.5.8 设计设备和管道时，考虑有效的置换清楚，没有死角、盲端或短路的部分。

## **7.6 应急响应措施**

7.6.1 在应对任何涉及氯气的密封泄漏时，使用适当的呼吸防护装备[5]。

7.6.2 注意氢气和氯气爆炸后可能存在氯气。

7.6.3 氯气和碳钢的火灾可能是由氯气/氢气反应引起的。

## 8. 黄金法则（八）：不要在敞开的情况下酸化次氯酸钠。

### 8.1 主要原因

8.1.1 降低次氯酸钠溶液的pH会释放氯气气体，产生现场和场外的后果[38]。

8.1.2 分解反应可以迅速和剧烈，导致热碱性液体（飞溅和储罐溢出）以及氯气释放[38]。注：由于氯气和烧碱反应，碱液吸收塔系统含有次氯酸钠。过氯使吸收系统酸化导致剧烈分解。洗涤器也失去吸收氯气的的能力，增加氯气的释放[38]。

8.1.3 事件历史：

a) 漂白剂（次氯酸钠）设施的氯气释放是由于漂白剂与酸的意外混合所致。一辆运送盐酸的槽车被错误地连接到一个装有次氯酸钠的储罐上。氯气开始从次氯酸钠储罐泄漏，然后操作员发现异常。他们关闭了卸车阀门，但因氯气吸入受伤。另外两名员工救出了这位操作员。三人都被送往医院接受治疗，其中一人几周后死亡，另有15人前往医院观察，后来康复出院[10]。

b) 卸车错误导致硫酸和次氯酸钠的意外混合，产生了含有氯气的化学烟雾在现场飘散。工厂附近有大量交通道路，消防部门封锁了附近的路口，控制和重新引导司机进入区域。应急管理部组织11000名人员就地避难。由于暴露在反应产生的化学烟雾中，有140多人包括公众成员和五名雇员，需要医疗急救。一名操作员被送进医院，三天后出院。五名群众要求住院治疗，四人在两天内出院，一人在五天后出院[39]。

### 8.2 一般做法

8.2.1 明确区分卸车和装车的连接。

8.2.2 有管控措施，以确保装卸车到正确的装置地点。

8.2.3 提醒客户此类错误的严重后果。

### 8.3 技术措施

8.3.1 在允许物料输送之前，验证正确的连接到适当的储罐[38]。

8.3.2 保持连接接口差异性，以确保适当的连接[38]。

8.3.3 确保并保持标签的正确性[38]。

8.3.4 在输送到可能含有次氯酸钠的储罐之前，要注意地坑、地沟、下水道和储罐中物料的pH[13][38]。

8.3.5 不要在同一围堰内放置带有不相容化学物质的储罐。

8.3.6 不要将酸性介质排放到可能含有次氯酸钠（反之亦然）的地沟或地坑中[13][38]。

## 8.4 管理措施

- 8.4.1 确认已发布的次氯酸钠安全处理指南，如美国氯研究所和欧洲氯协会提供的指导，并建立正式的次氯酸钠和酸性介质的内部标准、控制程序[13][38]。
- 8.4.2 对程序和标准进行定期审计，以确保它们得到遵守和维护。
- 8.4.3 管理所有对涉氯设备和相关程序的更改，例如变更管理系统(MOC)。
- 8.4.4 确保对操作人员和设备人员的培训包括次氯酸钠酸化相关的危险和应急措施[38]。
- 8.4.5 不相容的物料保持分开[38]。
- 8.4.6 定期检查标签、仪表和连接接口，以确保装车和卸车连接的正确性[13][38]。
- 8.4.7 有控制次氯酸钠和酸性介质的输送和混合的程序[13][38]。
- 8.4.8 有识别和核实化学品装运的程序。
- 8.4.9 在装卸前有程序确认是否有残液或残留着可能包含什么物料[38]。
- 8.4.10 确保司机(包括司押人员)在现场有不相容物料的危害方面适当的培训和程序，然后才允许他们执行装卸[38]。
- 8.4.11 在允许装车或卸车开始之前，考虑主管或操作员对连接适当的验证。

## 8.5 工程设计措施

- 8.5.1 系统中的酸和漂白剂保持隔离[38]。
- 8.5.2 考虑单独的装卸区。
- 8.5.3 使用特殊的连接以避免意外的混合。
- 8.5.4 考虑在装卸区不使用共同的地坑或排污系统，不相容的物料溢出时会出现混合[38]。
- 8.5.5 确保工艺设计和危险识别，解决可能导致酸化次氯酸钠储罐或可能将次氯酸钠流入低pH系统的异常工艺工况。
- 8.5.6 考虑安装远程关闭开关，以便在紧急情况下切断输送。

## 8.6 应急响应措施

- 8.6.1 当响应次氯酸钠的任何分解以及氯气泄放时，使用适当的呼吸防护用品[5]。
- 8.6.2 适当的防护用品将包括保护免受快速分解引起的放热的影响[38]。
- 8.6.3 在不相容的化学物质被消耗和反应停止之前，气体生成不会停止。切断输送不会立即停止反应和气体产生[39]。
- 8.6.4 了解随着氯气继续释放，可能会造成厂区外影响。

## 9. 黄金法则（九）：始终防止封闭的液氯管线满管。

### 9.1 主要原因

9.1.1 液氯具有很高的热膨胀系数[12]。

9.1.2 在两端隔离的满液设备和管道，在温度上升很小时，如果没有减压，将会出现非常高压（数千磅）[14][16]。

9.1.3 当氯气被密封封闭系统中时，升高的温度会导致液体膨胀和压力升高，从而超出设备的设计压力。

9.1.4 液氯管线和设备的压力设计值可能低于热膨胀造成的压力，垫片、法兰、设备和管道可能出现故障（充满并爆裂），泄漏内部的全部氯气[12][14][16]。

9.1.5 液氯释放出的气体云体积会大于液体体积的460倍[12]。

9.1.6 事件历史：

a) 大约五点钟，一名工厂操作员完成了一辆液氯火车槽车的装车。员工关闭氯气阀门，操作员开始准备下一辆火车槽车装车。该操作员预计将在下一个小时内再次装车。在大约06:00，一个375psig爆破片在火车槽车装车的管道上爆破。爆破片应该通过将氯气泄放到低压管线中控制压力，以保持氯气的缓冲和控制。然而，使用了错误的爆破片支架，氯气从爆破片组件后端的一个孔中泄漏处。大约15分钟，操作人员响应紧急措施并关闭向铁路装载区输送氯气的阀门，释放了110磅氯气[40]。

### 9.2 一般做法

9.2.1 操作和设计上避免液氯被封闭。

9.2.2 制定标准解决如何隔离液体充满管线和设备，以防止压力超压。

### 9.3 技术措施

9.3.1 在隔离前排净或置换管线和设备中的液氯。

9.3.2 遵守管理程序，防止封闭液体满液。

9.3.3 监测安全泄放设施，如爆破片和泄放吸收系统等，以确保它们的正常功能（即爆破片完好无损，泄放吸收系统没有压力）。

### 9.4 管理措施

9.4.1 识别已发布的指南，如美国氯研究所和欧洲氯协会公司提供的指导意见，并建立处理满液氯管线的正式程序[12][14][16][41]。

9.4.2 对程序 and 标准进行定期审核，以确保它们得到遵守和维护。

9.4.3 管理所有对涉氯设备和相关程序的更改，例如使用变更管理(MOC)。

9.4.4 执行程序 and 工程标准，特别针对由液氯热膨胀而需要保护的设备和管道。

9.4.5 在保护装置上应采取强制的管理程序，比如泄放安全吸收系统。

9.4.6 制定正式程序，监测和审核工程和管理安全保护系统。

## 9.5 工程设计措施

9.5.1 设计管道系统，以避免在充满液体封闭[12]。

9.5.2 通过阀门、程序、保护装置等，防止出现封闭液氯或考虑膨胀空间和检测[12]。

## 9.6 应急响应措施

9.6.1 制定应急响应计划，包括损坏设备和管道后的快速疏散的方法和装备，以及保护现场和厂外人员免受氯气释放影响。

9.6.2 在应对任何涉及氯气设备损坏时，使用适当的呼吸防护用品[5]。

9.6.3 涉及液氯的设备损坏时应包括考虑低温预防措施和适当的防护用品，以防止因液氯气化而引起的冻伤，大约为-34℃[5][12]。

## 10. 参考文献:

- [1] Chlorine Institute, "Safe Handling of Chlorine Containing Nitrogen Trichloride, Pamphlet 152, Edition 4," 2018.
- [2] World Chlorine Council (WCC), "Global Safety Team Newsletter, December, Number 12," 2009.
- [3] Chlorine Institute, "Nitrogen Trichloride - A Collection of Reports and Papers, Pamphlet 21, Edition 7," 2017.
- [4] EuroChlor, "Maximum Levels of Nitrogen Trichloride in Liquid Chlorine, GEST 76/55, Edition 13," 2019.
- [5] Chlorine Institute, "Personal Protective Equipment for Chlor-Alkali Chemicals, Pamphlet 65, Edition 6," 2015.
- [6] EuroChlor, "Design and Operation of Chlorine Vaporisers, GEST 75/47, Edition 11," 2019.
- [7] EuroChlor, "Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Wet and Dry Chlorine, GEST 10 362, Edition 2," 2013.
- [8] EuroChlor, "Materials of construction for use in contact with Chlorine, GEST 79 82, Edition 11," 2013.
- [9] Chlorine Institute, "Behavior and Measurement of Moisture in Chlorine, Pamphlet 100, Edition 5," 2018.
- [10] Chlorine Institute, "Learning from Experience, Pamphlet 167, Edition 3," 2014.
- [11] U.S. Fire Administration, "Massive Leak of Liquefied Chlorine Gas Henderson, Nevada, Technical Report Series, USFA-TR-052," 1991.
- [12] Chlorine Institute, "Chlorine Basics, Pamphlet 1, Edition 8," 2014.
- [13] EuroChlor, "The Chlorine Reference Manual, GEST 06/317, Edition 2," 2017.
- [14] Chlorine Institute, "Piping Systems for Dry Chlorine, Pamphlet 6, Edition 17," 2020.
- [15] Chlorine Institute, "Chlorine Vaporizing Systems, Pamphlet 9, Edition 8," 2018.

- [16] EuroChlor, "Transfer of Dry Chlorine by Piping Systems, GEST 73/25, Edition 12," 2018.
- [17] Chlorine Institute, "Emergency Response Plans, Pamphlet 64, Edition 7," 2020.
- [18] Chlorine Institute, "Reactivity and Compatibility of Chlorine and Sodium Hydroxide with Various Metals, Pamphlet 164, Edition 3," 2017.
- [19] European Industrial Gases Association (EIGA), "Cleaning of Equipment for Oxygen Service, EIGADoc 33/18 (or IGC Doc 33/18)".
- [20] Compressed Gas Association (CGA), "Cleaning Equipment for Oxygen Service, G-4.1, Edition 7," 2018.
- [21] EuroChlor, "Commissioning and Decommissioning of Installations for Dry Chlorine Gas and Liquid, GEST 80/84, Edition 6," 2013.
- [22] World Chlorine Council (WCC), "Global Safety Team Newsletter, Number 20," December 2011.
- [23] US Chemical Safety Board (CSB), "DPC Enterprises Festus Chlorine Release, Report No. 2002-04-I-M0," May 2003.
- [24] Chlorine Institute, "Improper Material of Construction on Highly Chlorinated Water Piping, Safety Alert," March 2019.
- [25] Chlorine Institute, "2018 Performance Indicator Report," June 14, 2019.  
Golden Rules for Chlor-Alkali Issued: 13 January 2021 Page 27 of 27
- [26] API, "Material Verification for New and Existing Alloy Piping, API 578, Edition 3," 2018.
- [27] EuroChlor, "Stud Bolts, Hexagon Head Bolts and Nuts for Liquid Chlorine, GEST 88/134," 2018.
- [28] EuroChlor, "Experience of Gaskets on Liquid and Dry Chlorine Gas Service, GEST 94/216, Edition 5," 2019.
- [29] EuroChlor, "Valves Requirements and Design for Use on Liquid Chlorine, GEST 06/318, Edition 5," 2019.
- [30] Chlorine Institute, "Gaskets for Chlorine Service, Pamphlet 95, Edition 5," 2017.

- [31] EuroChlor, "Storage of Liquid Chlorine, GEST 73/17, Edition 8," 2019.
- [32] Chlorine Institute, "Bulk Storage of Liquid Chlorine, Pamphlet 5, Edition 9," 2017.
- [33] Chlorine Institute, "Sodium Hydroxide Solution and Potassium Hydroxide Solution (Caustic) Storage Equipment and Piping Systems, Pamphlet 94, Edition 5," 2018.
- [34] Chlorine Institute, "Explosive Properties of Gaseous Mixtures Containing Hydrogen and Chlorine, Pamphlet 121, Edition 4," 2016.
- [35] EuroChlor, "Hydrogen in Chlorine Safety, GEST 17/490, Edition 1," Jun 2019.
- [36] World Chlorine Council (WCC); Global Safety Team Newsletter, "Eurochlor H<sub>2</sub> limits, Number 17," March 2011.
- [37] National Fire Protection Agency (NFPA), "Recommended Practice for the Classification of Flammable Liquids, Gases, or Vapors and of Hazardous (Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas, NFPA 497," 2021.
- [38] Chlorine Institute, "Sodium Hypochlorite Manual, Pamphlet 96, Edition 5," 2017.
- [39] US Chemical Safety Board (CSB), "Key Lessons for Preventing Inadvertent Mixing During Chemical Unloading Operations, No. 2017-01-I-KS," 2017.
- [40] Chlorine Institute, "2016 Chlorine Institute Performance Indicator Report, July 24," 2017.
- [41] Eurochlor, "Overpressure Relief of Chlorine Installations, GEST 87/133, Edition 6," 2018.