团体标和

T/CCASC XXXX—202X

# 离子膜法烧碱生产安全操作规程 第2部分:电解

Safety operation regulations for production of ionic membrane caustic soda

Part 2: electrolysis

(征求意见稿)

2025 -XX - XX 发布 2025 - XX - XX 实施

中国氯碱工业协会于 1981 年成立,是我国成立最早的全国性工业协会之一。中国氯碱工业协会团体标准按《中国氯碱工业协会团体标准管理办法》进行制定和管理。

中国境内的团体和个人,均可提出制、修订中国氯碱工业协会团体标准的建议并参与有关工作。

本文件实施过程中,如发现需要修改或补充之处,请将意见和有关资料寄送中国氯碱工业协会,以便修订时参考。

地址: 天津市南开区白堤路 186 号天津电子科技中心 1105 室; 邮编: 300192; 电话: 022-27428255。

本标准版权为中国氯碱工业协会所有,除了用于国家法律或事先得到中国氯碱工业协会的许可外,不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本标准及其章节,包括电子版、影印件,或发布在互联网及内部网络等。

# 目 次

| 1 | 范围        |           | 1  |
|---|-----------|-----------|----|
| 2 | 规范性引用文件   |           | 1  |
| 3 | 术语、定义和缩   | 略语        | 1  |
| 4 | 工艺安全控制    |           | 2  |
| 5 | 运行要求      |           | 10 |
| 6 | 检查、检修与维   | 护         | 22 |
| 7 | 异常工况处置    |           | 24 |
| 8 | 应急处置      |           | 25 |
| 陈 | □录 A(资料性) | 物料特性      | 27 |
| 陈 | ↑录 B(资料性) | 工艺技术原理    | 36 |
| 陈 | け录 C(资料性) | 职业健康防护要求  | 38 |
| 陈 | け录 D(资料性) | 岗位巡检记录示例  | 40 |
| 陈 | 录 E(资料性)  | 工艺报警分级    | 41 |
| 陈 | け录 F(资料性) | 异产工况识别与处置 | 42 |
| 参 | 考文献       |           | 48 |

# 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是T/CCASC XXX《离子膜法烧碱生产安全操作规程》的第2部分。T/CCASC XXX已经发布了以下部分:

- ——第1部分: 盐水精制
- ——第3部分: 氯氢处理
- ——第4部分:浓缩与固碱加工

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国氯碱工业协会标准化工作委员会提出并归口。

本文件主要起草单位: 天津渤化化工发展有限公司

本文件参与起草单位:

本文件主要起草人:

本文件由中国氯碱工业协会负责管理和解释。

# 引 言

T/CCASC XXX《离子膜法烧碱生产安全操作规程》是指导离子膜法烧碱生产过程安全操作的规范性文件,旨在规范操作要求和安全管理,进一步提升安全生产运行水平。由于生产工艺流程长,每个环节都涉及危险化学品的生产和使用,为更全面地提出规范性要求,根据工序和设备对安全生产的重要性,将T/CCASC XXXX分为四个部分:

- ——第1部分: 盐水精制。目的在于确立盐水精制工序的工艺安全控制、运行要求等。
- ——第2部分: 电解。目的在于确立电解工序的工艺安全控制、运行要求等。
- ——第3部分: 氯氢处理。目的在于确立氯氢处理工序的工艺安全控制、运行要求等。
- ——第4部分:浓缩与固碱加工。目的在于确立浓缩与固碱加工工序的工艺安全控制、运行要求等。

通过对离子膜法烧碱生产过程安全操作运行的规范性要求,对促进离子膜法烧碱生产安全水平提升具有重要的意义。

# 离子膜法烧碱生产安全操作规程 第2部分:电解

#### 1 范围

本文件规定了离子膜法烧碱生产中电解工序的工艺安全控制、运行要求、检修与维护等,并给出了氢氧化钠溶液、氯气、氢气泄漏应急处置的相关内容。

本文件适用于离子膜法烧碱生产中电解工序的安全操作。

#### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 2890 呼吸防护 自吸过滤式防毒面具
- GB 2894 安全标志及其使用导则
- GB 12014 防护服装 防静电服
- GB 21148 足部防护 安全鞋
- GB 24539 防护服装 酸碱类化学品防护服
- GB 28881 手部防护 化学品及微生物防护手套
- GB/T 29639 生产经营单位生产安全事故应急预案编制导则
- GB/T 30000.31 化学品分类和标签规范 第 31 部分: 化学品作业场所警示性标志
- GB 39800.1 个体防护装备配备规范 第1部分: 总则
- GB/T 50493 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准

# 3 术语、定义和缩略语

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1 术语和定义

#### 3. 1. 1

#### 电流效率 current efficiency

电解时在电极上实际沉积或溶解的物质的量与按理论计算出的析出或溶解量之比,通常用符号η 表示。

#### 3. 1. 2

#### 槽电压 bath voltage

指为了促使两极进行电极反应,外部电源施加于两极间的电压,也是槽内相邻阴阳电极间的电压,可以用电压表测量电解槽相邻阴、阳极间的电压确定。

#### 3.2 缩略语

SIL:安全完整性等级(Safety Integrity Level)

HAZOP: 危险与可操作性分析(Hazard and Operability Study)

LOAP: 保护层分析 (Laboratory Of Public Archaeology)

DCS: 分布式控制系统(Distributed Control System)

SIS: 安全仪表系统(Safety Instrumented System)

## 4 工艺安全控制

#### 4.1 工艺原理及工艺路线

#### 4.1.1 二次盐水系统

来自盐水单元的一次盐水经过盐水预热器加热至设计温度,进入过滤盐水储槽,然后送入离子交换树脂塔。盐水从塔顶部进入,在塔内进行离子交换后,从底部流出,进入第二塔顶部,从底部流出,送至过滤盐水高位槽。

#### 4.1.2 电解系统

#### 4.1.2.1 阳极液部分

来自盐水高位槽的精盐水通过每台电解槽的阳极液进口总管,经软管进入每个阳极室。在电解过程中,OH-通过膜由阴极室迁移至阳极室,盐酸连续供应至阳极室以中和这些 OH-,以保持出口阳极液的酸度在指定的范围内。精盐水在阳极室电解产生氯气,盐水浓度降低,氯气和淡盐水的混合物经软管进入出口总管气液分离,氯气送往氯气处理单元,液体被送到阳极循环罐,阳极循环罐淡盐水一部分加入精盐水管线进入电解槽;一部分送往淡盐水脱氯系统,还有一部分送往氯酸分解系统。

#### 4.1.2.2 阴极液部分

阴极液为氢氧化钠溶液,由阴极液高位槽送往电解槽进口总管,经软管进入阴极室,为了确保 阴极液浓度在规定值,需要将纯水加至阴极液中。在阴极室电解产生氢气和氢氧化钠溶液,通过软 管进入出口总管至分离器进行气液分离,氢气汇入氢气总管,送往氢气处理系统,氢氧化钠溶液进 入阴极液循环罐,阴极循环罐内氢氧化钠溶液,一部分回到阴极液高位槽,加水后送往电解槽继续 参加循环,另一部分进入成品碱罐。

#### 4.1.3 淡盐水脱氯系统

淡盐水中先加入适量的盐酸,然后送往脱氯塔。在脱氯塔内急剧沸腾,水蒸汽携带氯气进入脱 氯塔冷却器,分离出的氯气经真空泵送入氯气总管。出脱氯塔的淡盐水再加入碱液调整 pH 值,然 后加入亚硫酸钠溶液,除去残余的游离氯,送至一次盐水工序再利用。

#### 4.1.4 氯酸盐分解系统

淡盐水经换热器用蒸汽加热后,在管道混合器前加入盐酸,管道混合器中混合后,进入氯酸盐

分解槽,分解产生的氯气和脱氯产生的氯气一起进入氯气总管。分解后的淡盐水送到脱氯塔进口淡盐水总管,与未经处理的淡盐水混合,再进入脱氯塔进行脱氯处理。

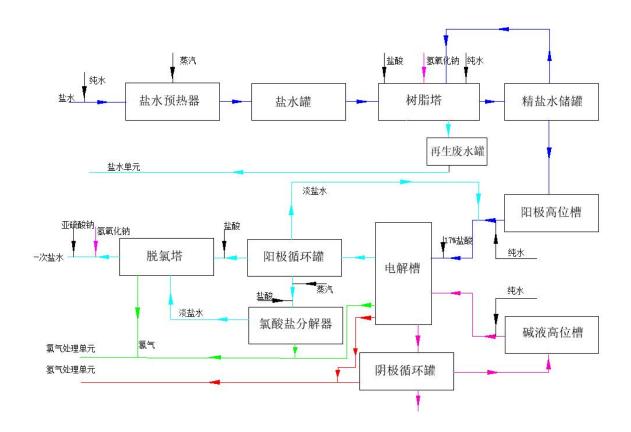


图1 离子膜法烧碱生产中电解工艺路线

## 4.2 参数监测、报警、联锁及其功能

## 4. 2. 1 工艺参数控制

工艺参数控制包括但不限于表1~表4列出的各项,应根据工艺、装备等情况制定参数工艺控制范围。

| 序号 | 名称/项目     | 单位   | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|-----------|------|--------|------|------|
| 1  | 盐水换热器出口温度 | °C   |        | 在线   | 连续   |
| 2  | 过滤盐水出口温度  | °C   |        | 在线   | 连续   |
| 3  | 过滤盐水储罐液位  | %    |        | 在线   | 连续   |
| 4  | 精盐水储罐液位   | %    |        | 在线   | 连续   |
| 5  | 树脂过滤器盐水压差 | MPa  |        | 在线   | 连续   |
| 6  | 钙镁含量      | μg/L |        | 在线   | 连续   |

表 1 二次盐水系统工艺参数控制表

## T/CCASC XXXX—2025

| 序号 | 名称/项目        | 単位    | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|--------------|-------|--------|------|------|
| 7  | 树脂塔再生纯水流量    | m³/h  |        | 在线   | 再生时  |
| 8  | 酸洗: 盐酸       | m³/h  |        | 在线   | 再生时  |
| 9  | 碱洗: 烧碱       | m³/h  |        | 在线   | 再生时  |
| 10 | 盐水置换流量       | m³/h  |        | 在线   | 再生时  |
| 11 | 盐水高位槽液位      | %     |        | 在线   | 连续   |
| 12 | 回收水储罐液位      | %     |        | 在线   | 连续   |
| 13 | 过滤盐水泵出口氯化钠含量 | g/L   |        | 分析   | 按需   |
| 14 | 过滤盐水泵出口 pH   |       |        | 分析   | 按需   |
| 15 | 过滤盐水泵出口 TOC  | mg/L  |        | 分析   | 按需   |
| 16 | 树脂塔出口钙镁含量    | μg/L  |        | 分析   | 按需   |
| 17 | 树脂塔出口铁含量     | μg/L  |        | 分析   | 按需   |
| 18 | 树脂塔酸再生后酸度    | mol/L |        | 分析   | 再生时  |
| 19 | 树脂塔酸再生后碱度    | mol/L |        | 分析   | 再生时  |
| 20 | 精盐水泵出口钙镁含量   | μg/L  |        | 分析   | 按需   |
| 21 | 精盐水泵出口铁含量    | μg/L  |        | 分析   | 按需   |

# 表 2 电解系统工艺参数控制表

| 序号 | 名称/项目        | 单位   | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|--------------|------|--------|------|------|
| 1  | 进槽盐水流量       | m³/h |        | 在线   | 连续   |
| 2  | 进槽 NaOH 溶液流量 | m³/h |        | 在线   | 连续   |
| 3  | 电位差          | V    |        | 在线   | 连续   |
| 4  | 电解槽电流        | kA   |        | 在线   | 连续   |
| 5  | 电解槽电压        | V    |        | 在线   | 连续   |
| 6  | 电解槽氯气压力      | kPa  |        | 在线   | 连续   |
| 7  | 电解槽氢气压力      | kPa  |        | 在线   | 连续   |
| 8  | 氯气总管压力       | kPa  |        | 在线   | 连续   |
| 9  | 氢气总管压力       | kPa  |        | 在线   | 连续   |
| 10 | 氯氢压差         | kPa  |        | 在线   | 连续   |

## T/CCASC XXXX—2025

| 序号 | 名称/项目         | 单位    | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|---------------|-------|--------|------|------|
| 11 | 电解槽出口盐水 pH    |       |        | 在线   | 连续   |
| 12 | 阴极液出口烧碱温度     | °C    |        | 在线   | 连续   |
| 13 | 阳极液循环罐盐水浓度    | wt/%  |        | 在线   | 连续   |
| 14 | 阴极液高位槽液位      | %     |        | 在线   | 连续   |
| 15 | 阴极液循环罐碱浓度     | wt/%  |        | 在线   | 连续   |
| 16 | 仪表空气压力        | MPa   |        | 在线   | 连续   |
| 17 | 电槽对地电压        | V     |        | 在线   | 连续   |
| 18 | 电解槽阳极进口压力     | MPa   |        | 在线   | 连续   |
| 19 | 电解槽阴极进口压力     | MPa   |        | 在线   | 连续   |
| 20 | 阴极液循环罐液位      | %     |        | 在线   | 连续   |
| 21 | 阳极液循环罐液位      | %     |        | 在线   | 连续   |
| 22 | 电解槽阳极进口酸度     | mol/L |        | 分析   | 按需   |
| 23 | 电解槽阳极进口氯化钠含量  | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 24 | 电解槽阳极出口酸度     | mol/L |        | 分析   | 按需   |
| 25 | 电解槽阳极出口氯化钠含量  | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 26 | 阴极循环泵出口氯化钠含量  | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 27 | 阴极循环泵出口氢氧化钠含量 | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 28 | 阳极循环泵出口氯酸钠含量  | g/L   |        | 分析   | 按需   |
| 29 | 阳极循环泵出口氯化钠含量  | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 30 | 成品碱泵出口氯化钠含量   | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 31 | 成品碱泵出口氢氧化钠含量  | ω/%   |        | 分析   | 按需   |
| 32 | 电槽氢气总管氮气含氢    | φ/%   |        | 分析   | 开车前  |
| 33 | 电槽氢气总管氮气含氧    | φ/%   |        | 分析   | 停车后  |
| 34 | 阴极液高位槽氮气含氢    | φ/%   |        | 分析   | 开车前  |
| 35 | 阴极液高位槽氮气含氧    | φ/%   |        | 分析   | 停车后  |
| 36 | 氢气水封氮气含氢      | φ/%   |        | 分析   | 开车前  |
| 37 | 氢气水封氮气含氧      | φ/%   |        | 分析   | 停车后  |
| 38 | 电解氯气总管氯气含氢    | φ/%   |        | 分析   | 按需   |

表 3 淡盐水脱氯系统工艺参数控制表

| 序号 | 名称/项目      | 单位   | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|------------|------|--------|------|------|
| 1  | 脱氯塔出口氯气压力  | kPa  |        | 在线   | 连续   |
| 2  | 脱氯塔液位      | %    |        | 在线   | 连续   |
| 3  | 游离氯        | mV   |        | 在线   | 连续   |
| 4  | 氯气正压水封液位   | %    |        | 在线   | 连续   |
| 5  | 氯气负压水封液位   | %    |        | 在线   | 连续   |
| 6  | 脱氯盐水氢氧化钠含量 | g/L  |        | 分析   | 按需   |
| 7  | 脱氯盐水游离氯含量  | mg/L |        | 分析   | 按需   |

表 4 氯酸盐分解系统工艺参数控制表

| 序号 | 名称/项目         | 单位   | 工艺控制范围 | 监测方式 | 监测频次 |
|----|---------------|------|--------|------|------|
| 1  | 氯酸盐分解槽液位      | %    |        | 在线   | 连续   |
| 2  | 氯酸盐进口淡盐水温度    | °C   |        | 在线   | 连续   |
| 3  | 盐酸流量          | m³/h |        | 在线   | 连续   |
| 4  | 进氯酸盐淡盐水流量     | m³/h |        | 在线   | 连续   |
| 5  | 氯酸盐分解泵出口氯酸钠含量 | g/L  |        | 分析   | 按需   |

# 4. 2. 2 参数报警设置

参数报警设置包括但不限于表5~表8列出的各项,应根据工艺、装备等情况制定各项参数工艺 控制范围、高限、高高限、低限、低低限。

表 5 二次盐水系统工艺参数报警设置表

| 序号 | 名称/项目     | 单位 | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|-----------|----|--------|----|-----|----|-----|
| 1  | 盐水换热器出口温度 | °C |        |    |     |    |     |
| 2  | 过滤盐水出口温度  | °C |        |    |     |    |     |
| 3  | 过滤盐水储罐液位  | %  |        |    |     |    |     |
| 4  | 精盐水储罐液位   | %  |        |    |     |    |     |

| 序号 | 名称/项目     | 单位                | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|-----------|-------------------|--------|----|-----|----|-----|
| 5  | 树脂过滤器盐水压差 | MPa               |        |    |     |    |     |
| 6  | 钙镁含量      | μg/L              |        |    |     |    |     |
| 7  | 树脂塔再生纯水流量 | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 8  | 酸洗: 盐酸    | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 9  | 碱洗: 烧碱    | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 10 | 盐水置换流量    | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 11 | 盐水高位槽液位   | %                 |        |    |     |    |     |
| 12 | 回收水储罐液位   | %                 |        |    |     |    |     |

# 表 6 电解系统工艺参数报警设置表

| 序号 | 名称/项目        | 单位                | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|--------------|-------------------|--------|----|-----|----|-----|
| 1  | 进槽盐水流量       | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 2  | 进槽 NaOH 溶液流量 | m <sup>3</sup> /h |        |    |     |    |     |
| 3  | 电位差          | V                 |        |    |     |    |     |
| 4  | 电解槽电流        | kA                |        |    |     |    |     |
| 5  | 电解槽电压        | V                 |        |    |     |    |     |
| 6  | 电解槽氯气压力      | kPa               |        |    |     |    |     |
| 7  | 电解槽氢气压力      | kPa               |        |    |     |    |     |
| 8  | 氯气总管压力       | kPa               |        |    |     |    |     |
| 9  | 氢气总管压力       | kPa               |        |    |     |    |     |
| 10 | 氯氢压差         | kPa               |        |    |     |    |     |
| 11 | 电解槽出口盐水 pH   |                   |        |    |     |    |     |
| 12 | 阴极液出口烧碱温度    | °C                |        |    |     |    |     |
| 13 | 阳极液循环罐盐水浓度   | wt/%              |        |    |     |    |     |
| 14 | 阴极液高位槽液位     | %                 |        |    |     |    |     |
| 15 | 阴极液循环罐碱浓度    | wt/%              |        |    |     |    |     |
| 16 | 仪表空气压力       | MPa               |        |    |     |    |     |
| 17 | 电槽对地电压       | V                 |        |    |     |    |     |

| 序号 | 名称/项目     | 单位  | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|-----------|-----|--------|----|-----|----|-----|
| 18 | 电解槽阳极进口压力 | MPa |        |    |     |    |     |
| 19 | 电解槽阴极进口压力 | MPa |        |    |     |    |     |
| 20 | 阴极液循环罐液位  | %   |        |    |     |    |     |
| 21 | 阳极液循环罐液位  | %   |        |    |     |    |     |

# 表 7 淡盐水脱氯系统工艺参数报警设置表

| 序号 | 名称/项目     | 单位  | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|-----------|-----|--------|----|-----|----|-----|
| 1  | 脱氯塔出口氯气压力 | kPa |        |    |     |    |     |
| 2  | 脱氯塔液位     | %   |        |    |     |    |     |
| 3  | 游离氯       | mV  |        |    |     |    |     |
| 4  | 氯气正压水封液位  | %   |        |    |     |    |     |
| 5  | 氯气负压水封液位  | %   |        |    |     |    |     |

## 表 8 氯酸盐分解系统工艺参数报警设置表

| 序号 | 名称/项目      | 単位   | 工艺控制范围 | 高限 | 高高限 | 低限 | 低低限 |
|----|------------|------|--------|----|-----|----|-----|
| 1  | 氯酸盐分解槽液位   | %    |        |    |     |    |     |
| 2  | 氯酸盐进口淡盐水温度 | °C   |        |    |     |    |     |
| 3  | 盐酸流量       | m³/h |        |    |     |    |     |
| 4  | 进氯酸盐淡盐水流量  | m³/h |        |    |     |    |     |

# 4.2.3 联锁及其功能

## 4.2.3.1 联锁及其功能要求

企业应在离子膜法烧碱生产中电解工序上设置具有保护功能的联锁装置,在装置异常时具备保护功能,应根据生产负荷、设施设置情况确定具体联锁指标。

# 4. 2. 3. 2 联锁动作条件

联锁动作条件的设置宜考虑以下情况:

- a) 一般从原料开始设置;
- b) 存在化学反应的场所;

- c) 危险性大、安全风险高的关键装置和设备;
- d) 设置液位、温度、压力等安全联锁;
- e) 紧急停车功能, 当危及系统安全性时, 可实现系统的快速停车。

# 4.2.3.3 联锁动作结果

联锁动作结果应根据系统安全停车,保证装置的系统安全性,应根据装置工艺不同而具体确定。 联锁动作条件对应动作结果如表9所示。

表 9 联锁动作结果

| 序号 | 联锁名称      | 联锁动作条件             | 联锁动作结果         |           |
|----|-----------|--------------------|----------------|-----------|
|    |           | (1) 整流机组停止信号;      |                |           |
|    |           | (2) 对地电压高;         |                |           |
|    |           | (3) 对地电压低;         |                |           |
|    |           | (4) 阳极液流量低;        |                |           |
|    |           | (5) 阴极液流量低;        |                |           |
| 1  | 电解单元槽联锁   | (6) EDI 电位差低;      | 停止运行           |           |
|    |           | (7) EDI 电位差高;      |                |           |
|    |           | (8) 电流低;           |                |           |
|    |           | (9) 电流高;           |                |           |
|    |           | (10) 低浓度盐水阀打开;     |                |           |
|    |           | (11) 紧急停车按钮触发;     |                |           |
|    |           | (1) 系统氯气压力高;       |                |           |
|    |           | (2) 系统氢气压力高;       |                |           |
|    |           | (3) 系统氢气、氯气压差高;    |                |           |
|    |           | (4) 系统氢气、氯气压差低;    |                |           |
| 2  | 系统电解槽联锁   | 石矿中和排砂炒            | (5) 阳极液循环罐液位高; | 人名由姆捷度北岸行 |
| 2  |           | (6) 阴极液循环罐液位低;     | 全系电解槽停止运行      |           |
|    |           | (7) 氯压机全部停车信号;     |                |           |
|    |           | (8) 氢压机全部停车信号;     |                |           |
|    |           | (9) 仪表空气压力低;       |                |           |
|    |           | (10) 系统紧急停车按钮触发。   |                |           |
| 2  |           | 114 年 世 次 4        | 阳极循环罐进脱氯塔自动阀   |           |
| 3  | 脱氯塔液位联锁   | 脱氯塔液位高             | 关闭             |           |
| 4  | 一次盐水温度联锁  | 换热器出口盐水温度高         | 蒸汽自动阀关闭        |           |
| _  | 작眠棒포수쨩    | <b>好吃摸五件放业次</b> 具度 | (1) 加酸自动阀关闭;   |           |
| 5  | 树脂塔再生联锁   | 树脂塔再生纯水流量低         | (2) 加碱自动阀关闭。   |           |
| 6  | 氯酸盐分解系统联锁 | (1) 淡盐水流量低;        | (1) 加酸自动阀关闭;   |           |

| 序号 | 联锁名称 | 联锁动作条件         | 联锁动作结果       |
|----|------|----------------|--------------|
|    |      | (2) 进口淡盐水温度高;  | (2) 蒸汽自动阀关闭。 |
|    |      | (3) 氯酸盐分解槽液位高。 |              |

#### 4.2.3.4 注意事项

- 4.2.3.4.1 联锁设置应根据生产装置的具体工艺特性而具体确定;
- 4.2.3.4.2 参数控制、报警值、联锁值设定原则应按照保护层顺序设置;
- 4.2.3.4.3 联锁动作应同时考虑对上下游工艺系统的影响,并采取相应的安全保护措施:
  - a) 联锁触发时,应及时通知相关上下游工序;
  - b) 对可能影响上下游系统的联锁动作(如切断阀动作),应进行系统性安全分析;
  - c) 根据分析结果采取必要的安全防护措施。

#### 4.3 物料特性

见附录 A

#### 4.4 工艺技术原理

见附录 B

#### 4.5 职业健康防护要求

见附录 C

- 5 运行要求
- 5.1 原始开车检查与试验
- 5.1.1 首次开车通用要求
- 5.1.1.1 原始开车前检查

原始开车前应做以下检查:

- a) 工程项目已全部完成,应有记录安全、环保、消防、职业卫生等验收合格证明:
- b) 检查工艺设备管线上所有设备、仪表、电气等安装、连接是否完毕。所有的机器、设备、工艺、公用工程管道安装吹扫完毕;
- c) 所有管道设备、法兰、盲板等无泄漏,应做好气密性检测记录,具备试车条件;
- d) 检查公用工程系统,即水、电、气是否具备使用条件;
- e) 照明、通讯系统应符合使用要求;
- f) 消防设施齐备;
- g) 应急用品、药品齐全;
- h) 界区内的废水、废气排放系统畅通。

#### 5.1.1.2 DCS 程序模拟调试

DCS程序模拟调试应符合以下要求:

- a) 工艺联锁的阀门、接线端子、测温点、测压点、流量计、卡件、附件和电源开关的合/断位置, 必须有明确的标示;
- b) 进口仪表应有中英文对照标记; 紧急停车按钮和重要的开关应配有护罩并保持完好;
- c) 所有仪表 DCS 位号与现场仪表一一对应,接线正确;
- d) 仪表调试,装置上所有仪表点位、仪表阀门单点调试完成,DCS 仪表位号与现场一致;
- e) 所有仪表回路测试完成,达到正常使用功能。

# 5.1.1.3 电气设施调试

电气设施调试应符合以下要求:

- a) 所有电气设施通电,包括电气设备、照明、应急照明、检修电源;
- b) 电气调试, 检查通电设备设施是否通电;
- c) 对装置上转动设备电机进行绝缘检测, 合格后进行空车调试;
- d) 检查转向和运行工况,确保正常运行。

#### 5.1.2 原始开车试验

#### 5.1.2.1 工艺管道、设备吹扫

吹扫物料系统一般采用分段式加压气相吹扫,吹扫过程注意仪表部件保护,水系统吹扫一般采 用水循环过滤冲洗方式。

# 5.1.2.2 气密性试验

工艺管线气密性试验一般采用氮气或空气加压方式进行。气密性试验宜分次进行,初试时逐步缓慢增加压力,当压力升至试验压力的50%时,如未发现异状或泄漏,应继续按试验压力的10%逐级升压,直至试验压力。达到试验压力后,使用肥皂水检测各静密封点、各焊接点位是否存在泄漏;全面试漏检测出漏点后,泄压处理漏点,处理后继续升压检测。

#### 5.1.2.3 联锁试验

联锁试验包括DCS联锁和SIS联锁。应对工艺联锁进行试验,输入模拟信号,现场检测联锁阀门是否按联锁要求进行动作。

#### 5.1.3 系统开车检查

系统开车前应做以下检查:

- a) 物料管线检查: 检查确认各工艺阀门开关;
- b) 辅助系统检查:主要指工业水、循环水、仪表空气、氮气、蒸汽是否送入装置,是否达到使用条件;
- c) 仪表设施检查: 检查各程控阀门仪表气源阀门是否打开,检查各远传、现场仪表点位根部阀门是否打开,是否能正常显示参数。包括流量、液位、压力、温度、组分等检测设施,远传与就地一致:

- d) 高低限报警检查: 检查包括流量、液位、压力、温度等参数的高低限报警与规程设置是否一致, DCS 报警功能是否正常投运:
- e) 联锁功能检查: 对联锁点位进行联锁试验,确保联锁功能运行正常;
- f) 转动设备检查: 检查转动设备安全附件是否齐备, 是否具备使用条件;
- g) 静止设备检查: 检查静止设备安全附件是否齐备, 是否有效, 是否具备使用条件;
- h) 检查原辅料是否补充完毕;
- i) 检查污水接收处理系统是否具备运行条件;
- j) 检查上下游装置单元是否具备开车条件。

#### 5.1.4 离子膜电解装置开车特殊要求

- 5.1.4.1 从业人员进行安全生产教育、培训和考核,员工达到熟练掌握。
- 5. 1. 4. 2 氯气场所的作业人员应佩戴便携式氯气报警仪,使用符合 GB 39800.1 的规定。
- 5.1.4.3 按 GB 2894 和 GB/T 30000.31 的规定设置安全标志、警示性标志。
- 5.1.4.4 氯气管道不应穿(跨)越除厂区(化工园区、工业园区)外的公共区域。
- 5. 1. 4. 5 与氯氢工序的氯气、氢气管道输送和接收端应设置紧急切断阀,紧急切断阀应能实现远程控制。
- 5. 1. 4. 6 氯气设备、管道应使用专用阀门,并使用耐氯、耐压、耐温性能的密封垫片。维护、检修时应及时更换垫片,使用与氯气不发生反应的润滑剂。
- 5. 1. 4. 7 氯气设备、管道应设膜片式或隔膜式压力表,隔膜式压力表的隔离液应采用不与氯气反应的介质。压力表表盘刻度极限值应为工作压力的 1.5 倍~3.0 倍,并有标定的工作压力区间及有效的检验标志。
- 5.1.4.8 半敞开式厂房应设置氯气捕集设施,与事故氯吸收装置相连接,配备移动式非金属软管,移动式非金属软管长度应能延伸到所有可能发生泄漏的部位。敞开式、半敞开式厂房应实现自然通风,不能自然通风的厂房应配备机械通风设施。
- 5. 1. 4. 9 设置可燃和有毒气体探测器报警装置; 氯气场所应设置氯气探测器,氯气探测器量程应为  $0\sim10\times10^6$  (体积分数),一级报警值应不大于  $1\times10^6$  (体积分数),二级报警值应不大于  $3\times10^6$  (体积分数),其他设置要求应符合 GB/T 50493 的规定。
- 5. 1. 4. 10 电解工艺应设置重点监控工艺参数和工艺控制措施,通过 HAZOP 和 LOPA 确定 SIL, SIL 等为 1 级及以上的应配置 SIS, 并进行验证。
- 5. 1. 4. 11 电解装置应控制氯气总管压力,设置正负压水封,正负压水封应设置液位监测和报警, 具备自动补水功能,负压水封吸入口处应设置氯气探测器。
- 5.1.4.12 设置电解、整流、氢压机、氯压机之间互相联锁。
- 5.1.4.13 电解槽应设置单槽或总管氢氯压差联锁、分组电压超限报警联锁。
- 5.1.4.14 氢气管道应设置分析取样口、吹扫口,其位置应能满足氢气管道内气体取样、吹扫、置换要求;最高点应设置排放管,并在管口处设阻火器;湿氢管道上最低点应设排水装置。
- 5. 1. 4. 15 氢气管道宜采用架空敷设,其支架应为非燃烧体。架空管道不应与电缆、导电线路、高温管线敷设在同一支架上。氢气管道与氧气管道、其他可燃气体、可燃液体的管道共架敷设时,氢

气管道应与上述管道之间宜用公用工程管道隔开,或保持不小于 250 mm 的净距。分层敷设时,氢气管道应位于上方。

- 5.1.4.16 氢气管道应避免穿过地沟、下水道及铁路汽车道路等,应穿过时应设套管。氢气管道不得穿过生活间、办公室、配电室、仪表室、楼梯间和其他不使用氢气的房间,不宜穿过吊顶、技术(夹)层,应穿过吊顶、技术(夹)层时应采取安全措施。氢气管道穿过墙壁或楼板时应敷设在套管内,套管内的管段不应有焊缝,氢气管道穿越处孔洞应用阻燃材料封堵。
- 5. 1. 4. 17 室内氢气管道不应敷设在地沟中或直接埋地,室外地沟敷设的管道,应有防止氢气泄漏、积聚或窜入其他地沟的措施。埋地敷设的氢气管道埋深不宜小于 0.7 m,湿氢管道应敷设在冰冻层以下。
- 5. 1. 4. 18 在氢气管道与其相连的装置、设备之间应安装止回阀,界区间阀门宜设置有效隔离措施,防止来自装置、设备的外部火焰回火至氢气系统。
- 5. 1. 4. 19 氢气管道、阀门及水封等出现冻结时,作业人员应使用热水或蒸汽加热进行解冻,且应 带面罩进行操作。禁止使用明火烘烤或使用锤子等工具敲击。
- 5. 1. 4. 20 室内外架空或埋地敷设的氢气管道和汇流排及其连接的法兰间宜互相跨接和接地。氢气设备与管道上的法兰间的跨接电阻应小于 0.03 Ω。
- 5.1.4.21 特种作业人员需持"危险化学品安全作业 氯碱电解工艺作业"证,并在有效期内持证上岗。
- 5.1.4.22 编制试生产方案、对方案里的安全措施和开车步骤确认表已完成三级确认。
- 5.1.4.23 引进物料时,要随时监测物料流量、温度、压力、液位等参数变化情况,确认物料是否正确。
- 5.1.4.24 严格执行物料进退料顺序,现场设专人不间断巡检,监控有无泄漏等异常现象。
- 5.1.4.25 完成应急预案的演练。

#### 5.2 开车操作

# 5.2.1 开车前确认

开车前应确认一下事项:

- a) 公用工程已投用(工艺空气、仪表空气、循环水、氮气、蒸汽、生产水等);
- b) 盐酸、亚硫酸钠溶液、氢氧化钠溶液等辅料准备就绪;
- c) 一次盐水单元已开车,且盐水质量已合格,供应充足;
- d) 氯氢处理单元确认可以接收氯气、氢气,废氯气处理单元已正常运行,且吸收液浓度符合要求:
- e) DCS 和 SIS 系统正常,自动调节阀及手动阀门、现场仪表及远传仪表完好有效;
- f) 机泵、电解槽、储罐、换热器、过滤器、安全阀、管路等完好无泄漏;
- g) 电力系统正常。

# 5.2.2 二次盐水系统

#### 5. 2. 2. 1 开车步骤

开车步骤如下:

- a) 确认树脂已再生完成,具备接收一次盐水、精制盐水的能力;
- b) 二次盐水界区的一次盐水罐具备接收一次盐水的条件,开始接收一次盐水并预热至指定温度;
- c) 确认树脂塔已切换至正常运行状态,开始接收一次盐水,并将精制盐水输送至二次盐水储罐;
- d) 分析树脂塔后及二次盐水罐出口盐水, 合格后方可进入电解槽。

#### 5. 2. 2. 2 安全注意事项

# 5. 2. 2. 2. 1 选用性能较优越的螯合树脂

要求有高的交换能力,保证二次盐水的质量;要有高的使用强度以便适应再生、运行时周期性频繁接触高浓度的食盐水、再生液所产生的渗透冲击作用;要有高的抗污染性,以避免树脂在使用中受到各类污染而使交换能力下降。

#### 5. 2. 2. 2. 2 严格控制一次盐水杂质含量

树脂塔对杂质离子的去除能力在选定树脂种类后与装填量直接正相关,当树脂塔内螯合树脂填装量一定时,其对钙、镁等杂质金属离子的去除能力就是确定值。如果一次盐水中钙、镁等金属杂质离子超标,螯合树脂会在树脂塔切换之前达到饱和,丧失离子交换能力,二次盐水质量超标,影响离子膜电解槽运行。同时必须控制一次盐水中有机物及游离氯的含量,有机物会附着在螯合树脂的表面,同时还会使树脂溶胀,大大影响螯合树脂的吸附作用,严重影响二次盐水的质量而游离氯直接影响螯合树脂的活性基因,导致交换容量下降,使树脂破碎、开裂,故在操作中绝不可让游离氯和树脂接触。

#### 5. 2. 2. 2. 3 严格控制一次盐水 pH 值

盐水的 pH 值应控制在合理范围内。如果盐水 pH 值较低时,其中含有 NaClO<sub>3</sub>,有强氧化性,氧化破坏树脂的结构;如果 pH 值过低时,树脂还可能由 Na 型转化为 H 型,失去了离子膜交换能力。一般来讲,树脂对 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的吸附能力与溶液 pH 正相关,也即 pH 值升高,树脂吸附能力增强。即便如此,pH 值过高,氢氧根过量,液相中的金属离子极易与金属杂质离子形成难溶的氢氧化物沉淀堵塞树脂微孔,从而造成盐水流经树脂层的压力骤增。因此,一次盐水 pH 值必需控制在合理范围。

# 5. 2. 2. 2. 4 严格控制一次盐水温度

树脂的吸附能力随温度升高而增大,但是如果温度较高时,树脂的含水率过高,过于膨润,机械强度下降,容易破碎;而且温度过高的情况下树脂结构会受到不可恢复性的破坏,使树脂失去离子交换能力,从而使树脂的使用寿命大大缩短。

#### 5. 2. 2. 2. 5 保证再生质量,适时倍量再生

在树脂塔的运行过程中,经常会出现树脂结块、床层不均、料液偏流现象,为此,每隔一段时间,参考二次盐水运行数据,需要对树脂进行倍量再生,保证再生质量。倍量再生建议保持酸再生、碱再生的流量不变,适当延长再生时间。

#### 5. 2. 2. 2. 6 严控树脂塔压力

一般情况下树脂塔的运行压力越大,树脂就越容易破碎,破碎的树脂离子膜交换能力变差,并且会堵塞树脂之间的盐水通道,树脂塔前后压差变大。操作中需要根据实际情况,必须保证反洗质量,根据树脂塔压差适当的延长反洗时间,保证破碎的树脂及其他机械杂质被洗出,保证树脂之间的盐水通道畅通。

## 5. 2. 2. 2. 7 树脂塔的控制阀门

树脂塔运行、再生过程中,周围控制阀门开关频繁,长时间会造成严密性降低或动作失灵,导致盐水泄漏、树脂流失,同时还会影响树脂的再生效果。故要对树脂塔周围控制阀门定期检查,发现问题进行处理或更换。

#### 5. 2. 2. 2. 8 严格控制树脂层的高度

要想得到合格的二次盐水必须保证树脂层的高度,即有足够量的树脂。但是并不是树脂层越高越好,树脂层越高,盐水分布器与树脂层之间的距离就越小,盐水就容易走"短路",通过附近的树脂层直接流出树脂塔,料液偏流,使盐水分布器起不到均匀分布盐水的作用。

#### 5.2.3 电解系统

#### 5. 2. 3. 1 开车步骤

#### 5.2.3.1.1 阳极系统

适当打开阳极循环阀门,二次盐水罐达到一定液位后,可以开精盐水泵,盐水进入阳极液高位槽,高位槽内盐水通过阳极循环阀门回流到阳极液循环罐,初始开车时,氯气系统自动阀可手动控制:

#### 5.2.3.1.2 阴极系统

阴极排液罐、阴极循环罐、阴极高位槽、氢气管线充入氮气,进行吹扫置换,注意不能有盲端,吹扫气体进入氢气排空系统;

阴极循环罐内补充碱液,达到一定液位后,开启阴极液循环泵,给阴极高位槽补充碱液,通过 高位槽、阴极循环罐的循环阀门,阴极系统循环,达到操作液位范围后,停止补液;

所有端点取样分析氮气含氧,取样点包括但不限于: 阴极液高位槽、氢气总管末端、氢气水封、 所有电解槽的氢气支管等;

#### 5.2.3.1.3 电解槽系统

确认电解膜试漏、槽试漏已完成,确认上述工作完成后,可以进行电解槽充液,电解槽循环前,确认氯氢气系统压力正常,以上工作完成后,可以进行送电开车。

#### 5.2.3.2 安全注意事项

#### 5. 2. 3. 2. 1 严控控制进入电解槽的盐水质量

由于离子膜自身的特性要求,盐水质量的好坏对膜的寿命、槽电压、电流效率及产品质量有着非常重要的影响。由于在电解过程中,尽管离子交换膜只允许  $Na^+$ 等阳离子透过,但是不可避免的会出现少量  $OH^-$ 反渗透至阳极室。反渗透过来的  $OH^-$ 在阳极室若遇到诸如  $Ca^{2+}$  、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等金属

离子,它们生成氢氧化物沉淀,进而沉积在膜的表面或内部孔道之中。正是这些微溶的金属氢氧化物一方面,能够直接导致膜内高分子物形态成分的物理破坏、断裂或者其它形式的破坏,另一方面可能造成离子交换膜的某些区域堵塞,进而引起其它区域中产生局部的不平衡应力,直至造成膜结构本身的不可逆的破坏。这种破坏使得 OH 向阳极室的迁移量增加,电流效率进一步降低,破坏程度持续恶化。

#### 5.2.3.2.2 烧碱浓度

在电解工艺中,阴极液中 NaOH 的质量浓度对电解电流效率也有着极大的影响。NaOH 浓度在一定范围内提高,单元槽阴极侧膜的含水率降低,固定离子浓度明显增大,因此电解电流效率也会随之增加。但是,NaOH 浓度的持续升高,势必造成膜阴极侧脱水从而永久性改变交换膜的微观结构,进而使得交换膜对 OH 反渗的阻挡作用大幅下降,膜含水急剧减小,膜表面收缩、通道变窄,如此以来,反而阻碍了 Na+由单元槽阳极室向阴极室的迁移过程,导致电解电流效率的直线下降。

## 5. 2. 3. 2. 3 阳极液 NaCI 浓度

阳极液中 NaCl 浓度值控制的好坏将对离子交换膜的使用寿命与电流效率产生直接的影响。离子膜单元槽阳极液 NaCl 质量浓度过低时,随着 Na<sup>+</sup>的迁移,离子交换膜中发生迁移的水量也明显增加,水分(溶剂)的大量迁移使得阳极液中 Cl<sup>-</sup>向阴极室的迁移量也相应增加。此外,随着迁移水分子量的增加,交换膜含水率明显的升高,一旦超过离子交换膜输送液体的极限,将会造成膜鼓泡或脱层分离。这样不仅直接导致离子交换膜寿命大幅缩短,还使得电解电流效率的明显下降。反之,若阳极液浓度大时,会出现膜阻力增大,因而水迁移能力降低、槽电压升高,电解电耗大幅增加,经济合理性减弱,因此 NaCl 浓度必须严格控制在合适的范围内。

#### 5.2.3.2.4 电流密度

电流密度维持在一定范围时,电流效率较为稳定。而电流密度过低时,OH·的扩散泄漏比率表现出逐渐增加。特别是刚开车时,电流密度处在较低水平,电解反应不够剧烈,电解液温度低,电解液电导率低。电导率低使得离子交换膜处于过载与过热状态,电流分布不均匀,进而造成膜鼓泡。若施加的电流密度超过极限电流密度值,此时电解反应处于扩散控制步骤,膜表面因来不急补充NaCl,Na+的电流效率明显降低,槽电压升高。同时,还会使离子交换膜的内部微观结构受到不可逆的损坏。若在稍低于极限密度条件下运转,膜与阳极主体液的界面处几乎不存在NaCl,因此,也就不会发生NaCl分子自阳极侧向阴极侧扩散的现象,为了在较高的电流密度条件下获得较高纯度的成品NaOH,运行时电流密度值最好靠近临界电流密度。

#### 5. 2. 3. 2. 5 阳极液 pH

在电解过程中,存在阴极液中的 OH-通过膜向阳极室反渗的可能性,OH-反渗至阳极室一方面会直接降低阴极电解电流效率,另一方面还会与溶解在盐水中的游离态氯发生副反应,这些反应的存在使得阳极析氯不断被消耗,阳极电流效率因此而下降。生产上为了抑制这种副反应的产生,会向阳极液中加入一定量的盐酸,使溶液的 pH 值维持在一个恒定的范围,过量的氢离子可以将反渗至阳极室的 OH-通过中和反应除去,从而保证阳极电流效率。一旦阳极液的 pH 值过低,就可能使膜内部产生水泡而破坏、膜阻上升,进而使得槽电压急剧上升、电流效率大幅下降。正因如此,阳极液

在加酸时,一定要控制好量,不能过量,且要均匀,进而保证离子交换膜处在良好的运行状态中。

#### 5.2.3.2.6 电解液温度控制

阴极液出口温度的高低会随着施加电流密度的大小而变化,温度低时,槽电压相对较高,电耗就会增加。温度的上升,有助于提高膜及主体电解液的电导率,而电导率的提可可以有效降低溶液的电压降。此外,温度的升高,会使得膜阴极侧孔隙增大,Na⁺的跨膜迁移量明显增多,电流效率也会因此提高。一定温度范围内,槽温升高会使得电流效率升高、电压降下降,但槽温也不是越高越好,槽温超过90℃,水的蒸发量明显增加,电解槽内汽水比增加,同样会使槽电压上升。除此以外,槽温升高,电解液趋于沸腾,会加速膜的恶化,加剧电极村料的腐蚀破坏及涂层的脱落。因此,电解工艺中槽温需严格控制在合适的范围内。

# 5. 2. 3. 2. 7 电解槽阴阳室压力控制

正压差过大,一方面将使阳极产生永久变形,极间距增加,槽电压上升,另一方面还易损坏交换膜。正压差过小同样会使得槽电压上升,而且还会使槽压差频繁波动,交换膜因受频繁震动而受到机械损伤。在开停车或紧急停车时,操作工处理不当或者仪表设备有问题时,最易出现负压差,不仅使槽电压上升,而且使平时贴向阳极一边的交换膜反移贴向阴极,阴极表面上的脏物,容易使交换膜受到污染,而且因交换膜移动或摩擦而受到损坏。压差的变化和频繁的波动,会使交换膜同电极反复摩擦,而受到机械性损伤,特别是交换膜有褶皱时,更容易在交换膜上产生裂纹,因此除了电极表面要做的光滑,还要使阴极室压力始终大于阳极室压力,使交换膜紧贴在阳极侧,同时要自动调节阴极室和阳极室的压差,使其控制在要求的范围内,这样可以最大限度的减少震动,避免交换膜的磨损,从而延长那个交换膜的寿命和稳定电流效率。此外,避免频繁的开车和停车等也是影响电流效率的因素。

- (8) 氢气燃爆范围极广,开停车过程中,要始终保持系统正压。
- (9) 氯酸盐分解的配比和反应温度、分解后氯酸盐含量控制,防止有大量的二氧化氯产生。
- (10)单元槽电压异常高和异常低监控,防止发生脱液和离子膜裂纹、针孔、膜起泡等。

#### 5.2.4 淡盐水脱氯系统

#### 5. 2. 4. 1 开车步骤

开车步骤如下:

- a) 打开阳极循环阀门,阳极循环槽液位上升到操作范围时;可以开启阳极液循环泵,将淡盐水输送至脱氯塔;
- b) 脱氯塔液位达到操作范围后,可以开启脱氯淡盐水泵,将脱氯后的淡盐水输送至一次盐水工序;
- c) 以上系统正常循环后, 开启脱氯真空泵;
- d) 含氯淡盐水进入脱氯塔前,系统加入酸、碱、亚硫酸钠溶液,并根据含氯情况进行调整。

#### 5.2.4.2 安全注意事项

#### 5. 2. 4. 2. 1 入塔淡盐水 pH 值

理论上,淡盐水 pH 值越低,越有利于氯气的析出;但也不能控制过低,否则,不但增加了盐酸的消耗,还会增加化学脱氯调节 pH 值所消耗的 NaOH,严重的还会引起本工序设备部件的腐蚀。

#### 5. 2. 4. 2. 2 真空度

氯气在盐水中的溶解度随压力的降低而降低。只有保证一定的真空度,才能使淡盐水在脱氯塔内达到沸腾状态,使氯气充分析出。影响真空度的因素主要有:真空泵能力的大小及运行状态、真空系统的密封性、冷凝器的换热效果、循环水的流量以及循环水的温度等。在真空泵能力有保证且运行良好、真空系统的密封性得到保证的条件下,真空脱氯真空度主要由冷凝器换热效果、冷却水流量决定,应根据循环水的质量情况,定期对冷凝器进行清洗,以防换热片结垢而影响换热效果。

#### 5. 2. 4. 2. 3 淡盐水温度

脱氯过程是依靠降低气相氯气分压,从而降低氯气在盐水中的溶解度来达到脱氯目的的。在理论上,淡盐水的温度越高,氯气的溶解度越小,越有利于氯气的析出。在正常生产的条件下,淡盐水的温度取决于电解槽的温度。只是在电解槽开停车时,淡盐水的温度较低且变化较大,真空脱氯效果较差,此时应注意加强对化学脱氯单元的控制,通过调节盐酸和碱的加入量来确保化学脱氯后淡盐水的 pH 值,再通过增加还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的量来确保彻底去除游离氯。

#### 5. 2. 4. 2. 4 出塔淡盐水 pH 值

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 在酸性条件下很容易水解,从而失去还原性,为确保其还原性,必须在向淡盐水中加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 之前,将淡盐水调至碱性;但 pH 值也不能控制过高,否则会增加 NaOH 的消耗,而且还可 能导致盐水精制系统不易控制。

#### 5.2.4.2.5 亚硫酸钠加入量

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的加入是游离氯脱除的最后一道关卡,其加入量的控制至关重要。在正常生产的情况下,该氧化还原电位控制相对稳定,但在装置开停车、降负荷等情况下,因阳极液温度降低,导致真空脱氯效果较差,真空脱氯后游离氯含量增大,此时应在保证化学脱氯 pH 值的基础上加大 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的加入量。

#### 5.2.5 氯酸盐分解系统开车

#### 5. 2. 5. 1 开车步骤

开车步骤如下:

- a) 确认气相进入废氯气吸收系统,向氯酸盐分解槽内加入淡盐水,达到指定液位后,开泵送入脱氯塔,达到系统循环的状态;
- b) 开蒸汽加热, 达到温度控制范围后, 可以加入盐酸;
- c) 此时,可以将气相由废氯气吸收系统切换回氯气回收。

#### 5.2.5.2 安全注意事项

5. 2. 5. 2. 1 氯酸盐分解系统长时间不开车,但仍保持液相循环时,确认气相进入氯气回收系统,如果因其它原因不能回收、进入废氯气吸收系统的,应实时监测废氯气吸收系统碱浓度;

- 5.2.5.2.2 为防止 ClO<sub>2</sub>产生,淡盐水温度达到后,方可加入盐酸。
- 5.3 正常操作
- 5.3.1 二次盐水系统

#### 5.3.1.1 检测多价阳离子

定期在塔将要切换前从二塔出口取样作定量分析,如果安装在线分析仪的,定期比对,未安装在线分析仪的,适当增加取样分析频次,确保二次盐水质量合格。

# 5.3.1.2 检测一次盐水

定期对进入二次盐水界区的一次盐水的 pH 值、游离氯、盐水浓度进行检测,如果安装在线分析仪的,定期比对,未安装在线分析仪的,适当增加取样分析频次,确保二次盐水质量合格。

#### 5.3.1.3 离子交换塔的再生

- 5.3.1.3.1 检查再生是否按正确的顺序进行的;
- 5. 3. 1. 3. 2 检查 HCl、NaOH、无离子水、盐水的流量是否正确:
- 5.3.1.3.3 取样分析酸再生、碱再生是否合格,如不合格,需重新再生。
- 5.3.2 电解系统
- 5.3.2.1 电解负荷调节
- 5.3.2.1.1 解除 EDI 联锁。
- 5.3.2.1.2 改变电解槽电流,改变电流过程中,要注意保持氯氢气压力、压差平稳。
- 5.3.2.1.3 调整 EDI 大约为 0。
- 5.3.2.1.4 投入 EDI 联锁。
- 5.3.2.2 温度调节
- 5. 3. 2. 2. 1 电解槽的阴极液温度过高时通过改变在阴极液循环管线的热交换器的碱液流量来控制。
- 5.3.2.2. 每小时检查一次电解槽阴极液出口温度。
- 5.3.2.2.3 通过改变温度控器上的设置点调节温度到设计值。
- 5.3.2.3 电解液浓度调节

#### 5.3.2.3.1 阳极液浓度

阳极液浓度通过改变一次盐水浓度来调节,每天分析检查阳极液进、出口的 NaCl 浓度,根据浓度分析调整一次盐水浓度;

## 5.3.2.3.2 阴极液浓度

通过纯水的流量调节阴极液的浓度,每天检查在烧碱产品中 NaOH 浓度,保证 NaOH 浓度在控制点范围内。

#### 5.3.3 淡盐水脱氯系统

- 5. 3. 3. 1 调整酸、碱、亚硫酸钠溶液的加入量,保证脱氯后的淡盐水不含游离氯,同时检查脱氯塔真空度。
- 5. 3. 3. 2 定时从脱氯盐水泵出口取样器对脱氯淡盐水取样分析游离氯含量,并对照在线分析数据进行比对,保证在线分析数值准确,保证不含游离氯。
- 5.3.3.3 温度调节,用每个冷却器的冷却水阀调节测量点样品温度。

#### 5.3.4 氯酸盐分解系统

定期从淡盐水泵出口和氯酸盐泵出口分别取样,做淡盐水中NaClO3的含量分析。

#### 5.4 岗位巡检及注意事项

#### 5.4.1 岗位巡检

#### 5.4.1.1 内操巡检

重点检查工艺运行数据、工艺报警情况、可燃有毒气体报警情况、中控样品数据和监控画面等内容。

#### 5.4.1.2 外操巡检

重点检查但不限于以下内容:

- a) 现场液位、温度、压力、流量、振动、电流等参数是否处于正常值;
- b) 防冻、防凝情况; 节水、节汽情况及跑冒滴漏情况的检查;
- c) 重点部位的监控;
- d) 动、静设备本体及附件状态及设备保障状况是否良好,设备保温、防腐情况是否良好;
- e) 现场施工对设备、设施、仪表、电气的影响;
- f) 设备卫生、油漆、保温是否规整
- g) 照明设施、现场标识标牌是否齐全、清晰;
- h) 现场废水、废气(异味)、废渣、噪声等排放情况是否达标;
- i) 属地区域内外来人员进入装置及其行为、劳动保护是否符合安全规范等;
- i) 现场卫生情况是否良好;
- k) 安全附件、消防设施、环保设施是否正常。

## 5.4.1.3 巡检重点注意事项

- 5. 4. 1. 3. 1 检查盐水压力,定期检查进入树脂塔的盐水压力及树脂塔运行压差,如果压差过大,需增加反洗流量;如果压差过小,分析检查树脂塔是否有泄漏;
- 5. 4. 1. 3. 2 检查树脂层的高度,再生后,如果高度低于规定值,则在下次停塔时要有计划地填充树脂:
- 5.4.1.3.3 检查电解槽电流、电压、温度, 氯气压力、氢气压力、氯氢气压差是否在控制范围内;
- 5. 4. 1. 3. 4 检查脱氯塔淡盐水的 pH 值,真空度,是否含有游离氯等,在不含游离氯的情况下,尽可能降低酸、碱、亚硫酸钠的加入量;
- 5.4.1.3.5 检查氯酸盐分解器淡盐水的温度、盐酸加入量。

#### 5.4.2 岗位巡检记录示例

见附录 D

#### 5.5 停车操作

#### 5.5.1 正常停车操作

## 5.5.1.1 二次盐水系统

停一次盐水泵,停树脂塔运行,并记录好树脂塔的运行状态,树脂塔内盐水置换为纯水,定期 检查树脂塔内水的状态,树脂不能无水,冬季时注意防冻。

#### 5.5.1.2 电解系统

- a) 停车前准备:
  - 1)确认除害系统运转正常,且碱浓度在合理范围内;
  - 2) 确认停车置换需要的氮气正常供给;
  - 3)增加排气管(排空)氮气量(排空管带阻火器);
  - 4)确认一次盐水有足够空间接收淡盐水。
- b) 降低电解负荷, 直至为 0, 保持阴阳极液的供应;
- c) 电流全部降完后,确认阴极纯水、阳极盐酸及淡盐水已停供;
- d) 氢气系统内及时充入氮气,避免系统出现负压,避免吸入空气,同时保持氯氢压差稳定;
- e) 电流全部降完后,分别切断氯气、氢气去氯氢气处理的管路,氯气去除害、氢气去排空阀门确认打开,以保持氯氢压差稳定;
- f) 阳极联锁切换稀释的盐水保持供应, 阴极用碱液循环, 清除留在电解槽中的气体。
- g) 电解槽按计划进行排液、水洗操作;
- h) 电解槽全部排液完成后,可以停止阴、阳极系统循环,并进行化工处理;
- i) 阴极系统确认系统氮气置换合格后,方可减少氮气加入量;
- j) 如果存在多个系统,个别系统停车时,需做好有效隔离。

#### 5.5.1.3 淡盐水脱氯系统

当电解槽已停车,阳极液循环槽、阳极排液槽内淡盐水已化工处理完成后,才能停脱氯设备:

- a) 脱氯塔内已停供淡盐水,停止酸、碱、亚硫酸钠的加入;
- b) 停真空泵;
- c) 将脱氯塔内介质全部输送至一次盐水系统;
- d) 停泵并关闭好阀门。

#### 5.5.1.4 氯酸盐分解系统

在确认系统停车之前,关闭加酸阀,停止系统加酸后,停蒸汽加热:

- a) 氯酸盐内停加淡盐水:
- b) 氯酸盐分解槽气相切换至废氯气吸收系统;
- c) 将氯酸盐分解槽内淡盐水输送至脱氯系统后停泵,并关闭好阀门。

#### 5.5.2 紧急停车操作

紧急停车启动条件:电解槽出现严重泄漏,DCS系统故障,公用工程系统故障,电力系统异常, 上、下游工序异常紧急停车及紧急停车联锁条件触发等情况。

#### 5.5.2.1 电解系统

电解槽联锁停车后,首先确认氢气系统加氮气阀门已经打开(否则手动打开),确保阴阳极气相压差稳定,严禁出现较大波动的压差,氢气系统严禁负压;其次确认进电解槽盐酸阀门已经关闭、阴极加水阀门已关闭;确认电解槽循环正常,阴、阳极系统循环正常,如不能正常循环,电解槽需加入纯水进行循环,确保槽内滞留的氢气、氯气及时排出。

#### 5.5.2.2 其它系统

二次盐水精制系统、脱氯系统、氯酸盐分解系统与正常停车相同。

#### 5.5.3 停车注意事项

- 5. 5. 3. 1. 1 为了防止氯气和电解液的泄漏对软管螺母的腐蚀,当电解槽已经停止时,应该利用力矩 扳手对所有软管螺母重新拧紧,避免因温度变化造成螺母垫片泄漏;
- 5. 5. 3. 1. 2 电解槽停车后,电解槽排液之前,阳极室内的氯气和阴极室内的氢气必须用新鲜的盐水和新鲜的碱液置换:
- 5. 5. 3. 1. 3 为了防止电极极网变形, 需要在适当的范围内维持差压; 为了防止 Ni 从阴极基材中溶解并污染膜,需要将阴极室内 pH 设置为 13 以上;
- 5.5.3.1.4 长时间停车时,为了防止离子膜膜干燥,应该定期进行水洗操作;
- 5. 5. 3. 1. 5 在装置停车过程,因阳极液温度降低,真空脱氯效果较差,游离氯含量增大,应在保证化学脱氯 pH 值的基础上加大 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的加入量;
- 5.5.3.1.6 可提前停止氯酸盐分解器的运行;
- 5.5.3.1.7 阴极氢气系统氮气置换,,尤其注意不能留有盲端。

#### 6 检查、检修与维护

# 6.1 设备通用完好要求

#### 6.1.1 设备本体完好要求

- 6.1.1.1 设备本体各机械零部件完好齐全。
- 6.1.1.2 管道、管件、阀门、支架等安装合理、牢固、完整,涂色符合管理要求。
- 6.1.1.3 防腐、管道保温、防冻管线、避雷设施、防静电接线、照明设施等完整有效。
- 6.1.1.4 液位、压力、温度测量仪表和可燃有毒气体检测仪完好,显示准确,并定期校验。

# 6.1.2 运行性能要求

- 6.1.2.1 温度、压力、液位、流量等工艺运行指标在控制范围。
- 6.1.2.2 设备各静密封点无外部泄漏,无内漏,无其他异常声音、振动等异常情况。

- 6.1.2.3 设备活动部件要润滑良好。
- 6.1.2.4 关键设备运行是否正常。
- 6.2 核心设备完好要求
- 6.2.1 设备结构完好性
- 6.2.1.1 电解槽本体无变形、裂纹或腐蚀。
- 6.2.1.2 阴、阳极涂层无剥落、腐蚀。
- 6.2.1.3 离子膜无针孔、撕裂、起泡。
- 6.2.2 设备电气与电化学性能完好性
- 6.2.2.1 电极导电性能良好。
- 6.2.2.2 单槽电压与电流效率达标。
- 6.2.2.3 电解槽绝缘性能良好。
- 6.2.3 电解槽附件完好性
- 6.2.3.1 液压系统完好(如存在)、电气防腐蚀保护装置完好、铜导板及挠性电缆固定完好。
- 6.2.3.2 进出料总管、阴阳极液进出料软管紧固完好无泄漏。
- 6.2.3.3 电槽所连接管路、阀门安装合理、牢固、完整。设备、管路静电跨接完整有效。
- 6.3 技术资料要求
- 6.3.1 竣工资料

应完整保存以下竣工资料:

- a) 钢材配件和焊接材料的质量证明文件;
- b) 设计依据、设备计算数据及规格图纸;
- c) 设备制造标准;
- d) 投运前测试记录;
- e) 设备平面布置图及安装图;
- f) 其他相关技术资料。

#### 6.3.2 日常管理资料

应完整保存以下日常管理资料:

- a) 设备联锁逻辑图;
- b) 设备台账;
- c) 日常检查维护记录。

#### 6.3.3 检维修技术资料

应完整保存以下检维修技术资料:

- a) 设备检修维护规程;
- b) 检维修记录;

- c) 防腐记录;
- d) 技术变更资料;
- e) 事故分析报告;
- f) 其他相关技术资料。

## 6.4 定期检查、检修与维护

## 6.4.1 日常检修维护

- 6.4.1.1 制定巡回检查管理实施细则,根据细则进行日常巡检并做好检查记录。
- 6.4.1.2 根据巡检所发现的问题进行整改,如软管泄漏、法兰密封泄漏、单元槽泄漏等。
- 6.4.1.3 建立维护保养制度,针对不同设备明确维护保养内容,做好设备维护保养工作,填写好维护保养记录。

#### 6.4.2 定期检修维护

电解槽定期检查分为日常检查、年度检查和大修检查。结合电解槽运行情况,从工艺、设备、电气仪表专业指定检查表并定期检查,确保电解槽稳定高效运行,具体检查内容及要求详见下表 10。

| 检查方式 | 检查周期    | 检查内容                           |  |
|------|---------|--------------------------------|--|
|      |         | (1)检查槽体、进出口软管、阴阳极进出口管法兰、管道接口等密 |  |
|      |         | 封处有无泄漏,流量、压力是否正常;              |  |
| 日常检查 | 每小时1次   | (2) 观察油系统压力是否正常(如存在);          |  |
|      |         | (3) 检查设备接地是否良好;                |  |
|      |         | (4) 有毒可燃气体报警器是否正常投用。           |  |
|      |         | (1) 通入氮气,对离子膜进行膜泄漏检测;          |  |
|      | 一般为每年1次 | (2) 清理阴、阳极入口总管过滤器;             |  |
| 年度检查 |         | (3)检查进出口软管是否出现老化并更换软管垫片;       |  |
|      |         | (4) 电解槽联锁调试;                   |  |
|      |         | (5) 整流系统检查维护。                  |  |
|      |         | (1) 对电解槽进行解体检查;                |  |
|      |         | (2) 更换离子交换膜;                   |  |

表 10 电解槽定期检查表

# 7 异常工况处置

大修检查

一般为每3~4年一次,结合

电解槽电流效率

单元槽进行更换检修;

(4) 单元槽阴、阳极垫片更换;

(5) 阴阳极进出口软管检查、垫片更换。

(3)检查阴、阳极涂层脱落情况,极网是否有腐蚀现象,对损坏的

#### 7.1 报警分级、分类管理

# 7.1.1 工艺报警系统

#### 7.1.1.1 报警等级划分原则

- 7.1.1.1.1 紧急报警(A级):严重事件报警。包括但不限于:可能导致泄漏、着火、爆炸、人身伤亡的事件;可能造成公司范围非计划停车的事件;可能造成群体环境事件;其他可能造成严重经济损失的事件;
- 7.1.1.1.2 重要报警(B级): 重要事件报警。包括但不限于:除严重事件以外的工艺联锁参数、装置关键设备运行参数;可能造成装置非计划停车、影响上下游装置平稳运行和产品质量的运行参数等;
- 7.1.1.1.3 一般报警(C级):一般事件报警。包括但不限于:除紧急、重要报警外可能影响装置局部异常的参数。

**注**: A 级报警需要优先处理。涉及到国家重点监管危工艺的报警;涉及到重大危险源关键参数的报警;涉及到 专项检查项目的报警;应升级管理。

#### 7.1.1.2 报警等级划分实例

见附录 E

#### 7.1.2 可燃有毒气体报警

装置可燃气体为氢气,有毒气体为氯气。可燃有毒气体报警均采用两级报警。其中,氯气探测器量程  $0\sim10\times10^{-6}$ (体积分数),一级报警  $1\times10^{-6}$ (体积分数),二级报警  $3\times10^{-6}$ (体积分数);氢气一级报警 25%LEL,二级报警 50%LEL。其他要求符合 GB/T 50493 的规定。

#### 7.2 报警信息的处置

操作人员应及时相应、处置报警信息,重要报警要有报警原因分析及处置记录。

#### 7.3 报警的优化

建立报警管理系统,设定报警管理的关键指标,借助报警管理系统定期统计分析报警率,优化报警设置,减少报警数量。

#### 7.4 异常工况识别及处置

- 7.4.1 对异常工况进行授权,确保在异常工况时,有关岗位人员能够立即采取措施进行处置。
- 7.4.2 危及人身安全时,及时组织人员紧急撤离。
- 7.4.3 异常工况及操作、处置措施(见附录 F)。

#### 8 应急处置

## 8.1 编制预案,定期演练

编制生产安全事故应急预案(现场处置方案)应符合 GB/T 29639 的规定,并定期组织演练。

#### 8.2 应急救援队伍建设

建立、健全应急组织和专 (兼) 职应急救援队伍,按 GB30077 的规定配备相应的防护装备及应 急救援器材、设备、物资,并保证完好和方便使用。

#### 8.3 氯气应急处置要求

- 8.3.1 至少配备 4 套气密型化学防护服、4 套正压空气呼吸器,每套正压空气呼吸器至少配 1 个备用气瓶:
- 8.3.2 组织应急疏散时,集结点应设置在氯气泄漏源扩散区域以外的上风侧,并根据风向变化及时 调整 集结点位置;
- 8.3.3 进入氯气泄漏事故现场的处置人员应佩戴正压空气呼吸器、气密型化学防护服和呼救、通讯器材:
- 8.3.4 若人员吸入氯气,应迅速将其移至空气新鲜处,保持呼吸道通畅。呼吸困难时应吸氧,雾化吸入 2%~4%碳酸氢钠溶液,立即就医。

# 8.4 氢气应急处置要求

- 8.4.1 氢气发生大量泄漏或积聚时,应采取以下措施:
  - a) 应及时切断气源,并迅速撤离泄漏污染区人员至上风处;
  - b) 对泄漏污染区进行通风,对已泄漏的氢气进行稀释,若不能及时切断时,应采用蒸汽进行稀释,防止氢气积聚形成爆炸性气体混合物;
  - c) 若泄漏发生在室内, 宜使用吸风系统或将泄漏的气瓶移至室外, 以避免泄漏的氢气四处扩散。
- 8.4.2 氢气发生泄漏并着火时应采取以下措施:
  - a) 应及时切断气源;若不能立即切断气源,不得熄灭正在燃烧的气体,并用水强制冷却着火设备,此外,氢气系统应保持正压状态,防止氢气系统回火发生;
  - b) 采取措施,防止火灾扩大,如采用大量消防水雾喷射其他引燃物质和相邻设备;如有可能,可将燃烧设备从火场移至空旷处;
  - c) 氢火焰肉眼不易察觉,消防人员应佩戴自给式呼吸器,穿防静电服进入现场,注意防止外露皮肤烧伤。

# 附录 A (资料性) 物料特性

#### A. 1 液体氢氧化钠特性

## A. 1. 1 基本信息

名称:液体氢氧化钠

分子式: NaOH 分子量: 39.997

## A. 1. 2 理化性质

#### A. 1. 2. 1 物理性质

外观与性状: 无色无味透明的液体。

pH 值: 12.7 (1%溶液) 临界温度 (℃): 无资料

熔点 (°C): 318.4 临界压力 (MPa): 25

沸点 (℃): 1390 辛醇/水分配系数: -3.88

闪点(℃): 无意义 分解温度(℃): 无资料

爆炸上限[%(V/V)]: 无意义 燃烧热(kJ/mol): 无资料

爆炸下限[%(V/V)]: 无意义 易燃性: 不燃

相对密度(水=1): 2.13 相对蒸气密度(空气=1): 无资料

溶解性: 易溶于水、乙醇、甘油,不溶于丙酮、乙醚。

密度: 密度随溶液浓度及温度变化。

# 表 A. 1 32%离子膜液碱在不同温度下的密度

| 温度/℃     | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 密度/g/cm³ | 1.3614 | 1.3552 | 1.3490 | 1.3427 | 1.3362 |
| 温度/℃     | 50     | 60     | 70     | 80     | 90     |
| 密度/g/cm³ | 1.3298 | 1.3232 | 1.3165 | 1.3097 | 1.3029 |

# 表 A. 2 50%离子膜浓碱在不同温度下的密度

| 温度/℃     | 0      | 10     | 15     | 20     | 30     |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 密度/g/cm³ | 1.5400 | 1.5326 | 1.5290 | 1.5253 | 1.5181 |

| 温度/℃     | 40     | 50     | 60     | 70     | 80     |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 密度/g/cm³ | 1.5109 | 1.5038 | 1.4967 | 1.4897 | 1.4827 |

# A. 1. 2. 2 化学性质

(1) 对指示剂的显色反应:

电解液呈强碱性,它能使兰紫色的石蕊变成蓝色,使无色的酚酞呈红色。

与酸的中和反应生成盐和水:

 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ 

 $NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$ 

(2) 与 CO<sub>2</sub>, CO 的作用:

固体氢氧化钠能很快的从空气中吸收水份和 CO2 而变得潮湿,滑腻;加热时能吸收 CO。

 $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$ 

NaOH + CO <u>高温高压</u> HCOONa

(3)与金属作用:

氢氧化钠溶液能溶解锡、锌、铝使之生成锡酸钠,锌酸钠,铝酸钠,同时放出大量的氢气。

 $Sn + 4NaOH = Na_2SnO_3 + 2H_2 \uparrow$ 

 $Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$ 

 $2A1 + 6NaOH = 2Na_3AlO_3 + 3H_2\uparrow$ 

在常温下,氢氧化钠溶液对铜,铁的腐蚀较小,对生铁的腐蚀更小,紫铜则能被浓碱腐蚀,对镍、金、铂、银等金属无腐蚀作用。

(4) 与硅化物的作用:

氢氧化钠溶液对玻璃, 陶瓷等均有腐蚀作用, 并生成硅酸钠。

 $2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$ 

(5) 与硫的作用:

氢氧化钠的热溶液能与硫作用,生成一复杂的混合物(含硫化物、过硫化物、硫代硫酸钠和硫酸钠)。

#### A. 1. 3 危险性

#### A. 1. 3. 1 危险性概述

紧急情况概述:液体。腐蚀性。会引起皮肤烧伤,有严重损害眼睛的危险。有严重损害眼睛的 危险。

GHS 危险性类别:金属腐蚀物:类别1;皮肤腐蚀/刺激:类别1A;严重眼损伤/眼刺激:类别1。

危险性说明:可能腐蚀金属(H290),造成严重皮肤灼伤和眼损伤(H314),造成严重眼损伤(H318)。

#### A. 1. 3. 2 健康危害

吸入:咳嗽、咽喉痛、灼烧感、呼吸短促。

食入:腹部疼痛、口腔和咽喉烧伤、咽喉和胸腔有灼烧感、恶心、呕吐、休克或虚脱。

皮肤接触:发红、疼痛、严重的皮肤烧伤、水疱。眼睛:发红、疼痛、视力模糊、严重烧伤。

#### A. 1. 4 急救措施

急救措施描述:一般性建议:急救措施通常是需要的,请将本 SDS 出示给到达现场的医生。眼睛接触:先用大量水冲洗几分钟(如可能易行,摘除隐形眼镜),然后就医。皮肤接触:脱去污染的衣服。用大量水冲洗皮肤或淋浴至少 15 分钟。立即给予医疗护理。食入:漱口。不要催吐。在食入后几分钟内,可饮用 1 小杯水。立即给予医疗护理。吸入:新鲜空气,休息。立即给予医疗护理。急救人员的防护:确保医护人员了解产品的危害特性,并采取自身防护措施,以保护自己和防止污染传播。

最重要的症状和健康影响:有限的证据表明反复或长期职业接触可能会产生涉及器官或生化系统累积性的健康影响。

对保护施救者的忠告:存储和使用区域应当有贮留池以便在排放和处理前调整 pH 值,并稀释泄漏液;清除所有火源,增强通风;避免接触皮肤和眼睛;避免吸入蒸气;使用防护装备,包括呼吸面具。

对医生的特别提示:根据出现的症状进行针对性处理;注意症状可能会出现延迟。

#### A. 1. 5 消防措施要求

灭火剂:适用灭火剂:雾状水、砂土。不适用灭火剂:高压水。

源于此物质或混合物的特别危险性: 遇火会产生刺激性、毒性或腐蚀性的气体; 火灾时可能产生有害的可燃气体或蒸气; 受热或接触火焰可能会产生膨胀或爆炸性分解。

灭火注意事项及防护措施:灭火时,应佩戴呼吸面具(符合 MSHA/NIOSH 要求的或相当的)并穿上全身防护服。在安全距离处、有充足防护的情况下灭火。防止消防水污染地表和地下水系统。

#### A. 1. 6 泄漏应急处理要求

人员防护措施、防护设备和应急处理程序:无火灾状况下的溢漏和泄漏应穿着蒸气防护服,且 完全密封。不要触摸或穿越泄漏物,不要触摸破损的容器或泄漏物质除非穿着合适的防护服。使用 个人防护装备,不要吸入气体/烟雾/蒸气/喷雾。保证充分的通风,清除所有点火源。迅速将人员撤 离到安全区域,远离泄漏区域并处于上风方向。

环境保护措施:在确保安全的情况下,采取措施防止进一步的泄漏或溢出。避免排放到周围环境中。

泄漏化学品的收容、清除方法及所使用的处置材料:禁止接触或跨越泄漏物。建议应急处理人员戴正压自给式呼吸器,穿防护服。用耐腐蚀泵转移至槽车或专用收集器内。穿上适当的防护服前严禁接触破裂的容器和泄漏物。尽可能切断泄漏源。泄漏场所保持通风。少量泄漏时,可采用干砂或惰性吸附材料吸收泄漏物,大量泄漏时需筑堤控制。附着物或收集物应存放在合适的密闭容器中,

并根据当地相关法律法规废弃处置。围堵溢出,用防电真空清洁器或湿刷子将溢出物收集起来,并 放置到容器中。

## A. 1.7 操作处置与储存要求

操作处置:在通风良好处进行操作。穿戴合适的个人防护用具。避免接触皮肤和进入眼睛。远离热源、火花、明火和热表面。

储存:保持容器密闭。储存在干燥、阴凉和通风处。远离热源、火花、明火和热表面。存储于远离不相容材料和食品容器的地方。氢氧化钠溶液能腐蚀石英玻璃、陶瓷、瓷器等材料制成的容器,因此根据浓度和温度,盛放 NaOH 溶液的容器应使用铸铁、钢、不锈钢、镍等材料。

## A.1.8 接触控制/个体防护要求

职业接触限值: MAC: 2mg/m³, 临界不良健康效应: 上呼吸道、眼和皮肤刺激。

生物限值:无相关规定。

监测方法: 1.EN 14042 工作场所空气 用于评估暴露于化学或生物试剂的程序指南。2.GBZ/T 300 系列标准 工作场所空气有毒物质测定。

工程控制:保持充分的通风,特别在封闭区内。确保在工作场所附近有洗眼和淋浴设施。使用通风、照明等设备。设置应急撤离通道和必要的泄险区。

个人防护装备:眼睛防护:必须佩戴合适的防腐蚀护目镜。手部防护:必须戴耐酸碱的化学防护手套。呼吸系统防护:必须佩戴合适的个人呼吸防护用品。皮肤和身体防护:必须穿抗酸碱化学防护服。

#### A. 2 氯气特性

# A. 2.1 基本信息

名称: 氯气

分子式: Cl<sub>2</sub>

分子量: 70.906

#### A. 2. 2 理化性质

#### A. 2. 2. 1 物理性质

外观与性状: 黄绿色、有刺激性气味的气体。

熔点 (°C): -101 临界压力 (MPa): 7.71

沸点 (℃): -34.0 自燃温度 (℃): 无资料

闪点(℃): 无意义 分解温度(℃): 无资料

爆炸上限[%(V/V)]: 无意义 蒸发速率: 无资料

饱和蒸气压(kPa): 673 (20℃) 易燃性: 助燃

相对密度(水=1): 1.41(20℃)

黏度 (mPa.s): 无资料

相对蒸气密度(空气=1):2.5

辛醇/水分配系数: 0.85

溶解性: 微溶于冷水,溶于碱、氯化物和醇类。

氯气在常压下的密度如下表所示

表 A. 3 氯气在常压下的密度

| 温度/℃ | 密度/kg/m³ | 温度/°C | 密度/kg/m³ |
|------|----------|-------|----------|
| 0    | 3.214    | 60    | 2.616    |
| 10   | 3.095    | 70    | 2.538    |
| 20   | 2.985    | 80    | 2.464    |
| 30   | 2.884    | 90    | 2.394    |
| 40   | 2.789    | 100   | 2.328    |
| 50   | 2.700    | 110   | 2.266    |

#### A. 2. 2. 2 化学性质

氯气的化学性质是非常活泼的,在不同的温度下与各种不同的金属作用化合生成氯化物,但干燥氯气的化学性质就不太活泼,不易与金属作用(金属钛除外)。

(1) 氯气溶于水中生成氯酸和盐酸

 $Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$ 

HClO=HCl+[O]

放出的新生态氧是强氧化剂,对金属的腐蚀性极大。

(2) 氯与氢作用, 氢在氯中燃烧而生成氯化氢。

Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 燃烧 2HCl + 184.45kJ

氯和氢的混合物曝于日光中剧烈化合而致爆炸, 氯和氢的爆炸范围为氯中含氢 5-87.5%。

(3) 氯和金属的反应:

完全干燥的氯气或液氯在常温下,几乎不与铁作用,但温度高于 65℃时氯气与铁的反应速度增大。氯气和铁屑在 500~600℃的高温下反应生成汽态 FeCl<sub>3</sub>,经冷凝成紫色带绿色光头的粉状结晶,主要用作水处理的凝聚剂,有机合成的催化剂,染料的媒染剂等。但在有水存在时,金属氯化物如 FeCl<sub>3</sub>会水解产生盐酸,所以氯气在未干燥之前不能使用铁质材料制造的容器或管道、阀门等。

 $FeCl_3 + 3H_2O = Fe (OH) _3 + 3HCl$ 

方

(4) 氯气与氨的反应:

氯气和氨即使在低温下亦起剧烈反应,生成氯化氨和氮气。当氯气过量时则生成油状的三氯化氮,而三氯化氮分解时,发生激烈的爆炸。且有破坏作用。因而在氨冷冻法生产液氯时必须用氯化钙水溶液作冷媒。

 $8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$  (氨过量)

4NH<sub>3</sub> +3Cl<sub>2</sub> =3NH<sub>4</sub>Cl + NCl<sub>3</sub> (氯过量)

(5) 氯气与无机化合物的反应:

与氢氧化钠反应生成次氯酸钠:

 $2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$ 

(6) 氯气与有机化合物的反应:

氯气能与许多有机化合物进行反应。如氯气和苯在光照条件下发生加成反应,生成六氯环已烷。

#### A. 2. 3 危险性

### A. 2. 3. 1 危险性概述

紧急情况概述: 吸入致命。

GHS 危险性类别:皮肤腐蚀/刺激-2,特异性靶器官系统毒性一次接触-3,对水环境的危害-急性 1, 严重眼睛损伤/眼睛刺激性-2,急性毒性-吸入-2。

危险性说明:吸入致命,引起皮肤刺激,可能引起呼吸道刺激,对水生生物毒性非常大,造成严重眼睛刺激。

### A. 2. 3. 2 健康危害

氯是一种强烈的刺激性气体。急性中毒:轻度者有流泪、咳嗽、咳少量痰、胸闷,出现气管-支气管炎或支气管周围炎的表现;中度中毒发生支气管肺炎、局限性肺泡性肺水肿、间质性肺水肿,或哮喘样发作,病人除有上述症状的加重外,出现呼吸困难、轻度紫绀等;重者发生肺泡性水肿、急性呼吸窘迫综合征、严重窒息、昏迷和休克,可出现气胸、纵隔气肿等并发症。吸入极高浓度的氯气,可引起迷走神经反射性心跳骤停或头痉家而发生"电击样"死亡。眼接触可引起急性结膜炎,高浓度造成角膜损伤。皮肤接触液氯或高浓度氯,在暴露部位可有灼伤或急性皮炎。慢性影响:长期低浓度接触,可引起慢性牙龈炎,慢性咽炎、慢性支气管、肺气肿、支气管哮喘等。可引起牙齿酸蚀症。

#### A. 2. 4 急救措施

皮肤接触: 立即脱去污染的衣着,用流动清水彻底冲洗、就医。

眼睛接触: 立即分开眼睑, 用流动清水或生理盐水冲洗。就医。

吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸停止,立即进行心肺复苏。就医。

保护施救者的忠告:根据需要使用个人防护设备。

医生的特别提示:对症处理。

### A. 2.5 消防措施要求

灭火剂: 本品不燃。根据着火原因选择适当灭火剂灭火。

特别危险性:一般可燃物大都能在氯气中燃烧,一般易燃气体或蒸气也都能与氯气形成爆炸性 混合物。氯气能与许多化学品如乙炔、松节油、乙醚、氨、燃料气、烃类、氢气、金属粉末等猛烈 反应发生爆炸或生成爆炸性物质。它几乎对金属和非金属都有腐蚀作用。

灭火注意事项及防护措施:消防人员必须佩戴空气呼吸器、穿全身防火防毒服,在上风向灭火。 切断气源。尽可能将容器从火场移至空旷处。喷水保持火场容器冷却,直至灭火结束。

### A. 2. 6 泄漏应急处理

作业人员防护措施、防护装备和应急处置程序:根据气体的影响区域划定警戒区,无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。建议应急处理人员穿内置正压自给式呼吸器的全封闭防化服,戴橡胶手套。如果是液化气体泄漏,还应注意防冻伤。禁止接触或跨越泄漏物。勿使泄漏物与可燃物质(如木材、纸、油等)接触。尽可能切断泄漏源。喷雾状水抑制蒸气或改变蒸气云流向,避免水流接触泄漏物。禁止用水直接冲击泄漏物或泄漏源。若可能翻转容器,使之逸出气体而非液体。

环境保护措施: 防止气体通过下水道、通风系统和有限空间扩散。

泄漏化学品的收容、清除方法及使用的处置材料:构筑围堤或挖坑收容液体泄漏物。喷稀碱液中和、稀释。也可将泄漏的储罐或钢瓶侵入石灰乳池中。隔离泄漏区直至气体散尽。泄漏场所保持通风。

### A. 2. 7 操作处置与储存要求

操作注意事项:严加密闭,提供充分的局部排风和全面通风。操作人员必须经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴空气呼吸器,穿带面罩式防毒衣,戴橡胶手套。远离火种、热源,工作场所严禁吸烟。远离易燃、可燃物。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与醇类接触。搬运时轻装轻卸,防止钢瓶及附件破损。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。

储存注意事项:储存于阴凉、通风的有毒气体专用库房。实行"双人收发、双人保管"制度。远离火种、热源。库温不宜超过30℃。应与易(可)燃物、醇类、食用化学品分开存放,切忌混储。储区应备有泄漏应急处理设备。

# A. 2. 8 接触控制和个体防护要求

职业接触限值:中国 MAC (mg/m³):1; 美国 (ACGIH) TLV-TWA: 0.5ppm; TLV-STEL:1ppm。

生物接触限值:未制定标准

监测方法:空气中有毒物质测定方法:甲基橙分光光度法。生物检测检验方法:未制定标准。

工程控制:严加密闭,提供充分的局部排风和全面通风。提供安全淋浴和洗眼设备。

个体防护装备: 呼吸系统防护: 空气中浓度超标时,建议佩戴过滤式防毒面具(全面罩)。紧急事态抢救或撤离时,必须佩戴空气呼吸器。眼睛防护: 呼吸系统防护中已作防护。皮肤和身体防护: 穿隔绝式防毒服。手防护: 戴橡胶手套。

#### A. 3 氢气

#### A. 3.1 基本信息

名称: 氢气 分子式: H<sub>2</sub> 分子量: 2.016

### A. 3. 2 理化性质

### A. 3. 2. 1 物理性质

外观与性状: 无色无味气体。

pH 值: 无意义

熔点 (℃): -259.2

沸点 (℃): -252.8

闪点(℃): 无意义

爆炸上限[%(V/V)]: 75

爆炸下限[%(V/V)]: 4.1

饱和蒸气压(kPa): 13.33(-257.9℃)

相对密度(水=1): 0.07(-252℃)

相对蒸气密度(空气=1): 0.07

辛醇/水分配系数: -0.45

溶解性:不溶于水、微溶于乙醇、乙醚。

临界温度 (℃): -240

临界压力(MPa): 1.30

自燃温度 (℃): 500~571

分解温度(℃):无资料

燃烧热(kJ/mol): -241.0

蒸发速率: 无资料

易燃性: 易燃

黏度 (mPa.s): 无资料

### A. 3. 2. 2 化学性质

氢气极易自燃,在常温下,氢气与氧化合极为缓和,但在 800℃以上或点火时则放出青兰色火焰,并发生猛烈爆炸而生成水,同时产生大量的热。

### A. 3. 3 危险性

### A. 3. 3. 1 危险性概述

紧急情况概述: 极易燃气体,内装加压气体;遇热可能爆炸。

GHS 危险性类别: 易燃气体-1, 加压气体。

危险性说明:极易燃气体; 含压力下气体,如受热可爆炸。

### A. 3. 3. 2 健康危害

本品在生理上是惰性气体,仅在高度浓度时,由于空气中氧分压降低才引起窒息。在很高的分压下,氢气可呈现出麻醉作用。缺氧性窒息发生后,轻者表现为心悸、气促、头晕、头痛、无力、眩晕、恶心、呕吐、耳鸣、视力模糊、思维判断能力下降等缺氧表现。重者表现为上述症状外,很快发生精神错乱、意识障碍,甚至呼吸、循环衰竭。液氢可引起冻伤。

### A. 3. 4 急救措施

皮肤接触:如发生冻伤,用温水(38℃~42℃)复温,忌用热水或辐射热,不要揉搓,立即就 医。

吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸停止立即进行人工呼吸。就医。

保护施救者的忠告:根据需要使用个人防护设备。

医生的特别提示:对症处理。

### A. 3. 5 消防措施要求

灭火剂:雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉灭火。

特别危险性: 气体比空气轻, 在室内使用和储存时,漏气上升滞留屋顶不易排出,遇火星会引起爆炸。氢气与氟、氯、溴等卤素会剧烈反应。

灭火注意事项及防护措施:切断气源。若不能切断气源,则不允许熄灭泄漏处的火焰。消防人员须佩戴空气呼吸器、穿全身防火防毒服,在上风向灭火。尽可能将容器从火场移至空旷处。喷水保持火场容器冷却,直至灭火结束。

### A. 3. 6 泄漏应急处理

作业人员防护措施、防护装备和应急处置程序:消除所有点火源。根据气体扩散的影响区域划定警戒区,无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。建议应急处理人员戴正压自给式呼吸器,穿防静电服。作业时使用的所有设备应接地。尽可能切断泄漏源。喷雾状水抑制蒸汽或改变蒸汽云流向。

环境保护措施: 防止气体通过下水道、通风系统和限制性空间扩散。

泄漏化学品的收容、清除方法及使用的处置材料:隔离泄漏区直至气体散尽。

### A. 3. 7 操作处置与储存要求

操作注意事项:密闭操作,加强通风。操作人员必须经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员穿防静电工作服。远离火种、热源,工作场所严禁吸烟。采用防爆型照明、通风设施。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与氧化剂、卤素接触。在传送过程中,钢瓶和容器必须接地和跨接,防止产生静电。搬运时轻装轻卸,防止钢瓶及附件破损。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。

储存注意事项:储存于阴凉、通风的易燃气体专用库房。远离火种、热源。库房温度不宜超过 30°C。应与氧化剂、卤素分开存放,切忌混储。采用防爆型照明、通风设施。禁止使用易产生火花 的机械设备和工具。储区应备有泄露应急处理设备。

### A. 3. 8 接触控制和个体防护要求

职业接触限值:中国 未制定标准;美国 (ACGIH) 未制定标准

生物接触限值:未制定标准

监测方法: 空气中有毒物质测定方法: 未制定标准。

生物监测检验方法: 未制定标准。

工程控制: 生产过程密闭,全面通风。

个体防护装备:

呼吸系统防护:一般不需特殊防护,高浓度接触时可佩戴空气呼吸器。

眼睛防护:一般不需特殊防护。

皮肤和身体防护: 穿防静电工作服。

手部防护: 戴一般作业防护手套。

### 附录 B

#### (资料性)

### 工艺技术原理

### B. 1 二次盐水精制系统工艺技术原理

树脂塔中的树脂是一种螯合树脂,其分子式为 R- $CH_2N$ ( $CH_2COONa$ ) $_2$ 。它的组分为具有活性离子交换基团的有机聚合物,并带有固定的负电荷。这些固定的负电荷和具有正电荷的离子有相对亲和力,当螯合树脂同含有  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 的盐水接触时,其中的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 离子取代树脂中不稳定的钠离子,从而起到了精制盐水的目的。

反应方程式:

 $2RCH_2N \ (CH_2COONa) \ _2 + Ca^{2+} \rightarrow \ (RCH_2N \ (CH_2COO) \ _2) \ _2CaNa_2 + 2Na^+$ 

螯合树脂吸附钙、镁离子后,失去交换能力,为恢复其能力,必须进行再生。再生时,首先用 盐酸将树脂吸附的钙、镁等金属阳离子解吸下来,然后再用 NaOH 溶液进行转型,使其转变成具有 交换能力的钠型。

酸洗时反应方程:

(RCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CaNa<sub>2</sub>+4HCl→2RCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub>+2NaCl 碱洗时反应方程式:

 $RCH_2N$ ( $CH_2COOH$ )<sub>2</sub>+2NaOH $\rightarrow$ RCH<sub>2</sub>N( $CH_2COONa$ )<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O 再生后的树脂可重新使用,这样就达到了除掉杂质离子,提高盐水质量的目的。

#### B. 2 电解系统工艺技术原理

离子膜法制碱就是利用离子交换膜在直流电的作用下能让  $Na^+$ 和  $H_2O$  通过,而阻止  $Cl^-$ 和  $OH^-$ 等阴离子通过的特性,将电解槽的阴极室和阳极室隔开来制取高纯度的烧碱、氯气和氢气。

总反应方程式

 $2NaCl+2H_2O\rightarrow 2NaOH+H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$ 

### B. 3 脱氯系统工艺技术原理

电解后的淡盐水中含有游离氯,会对设备、管道、螯合树脂等产生危害及污染环境,因此要脱 除淡盐水中的游离氯。

采用真空脱氯与化学脱氯相结合的方法,首先向淡盐水中加入盐酸,破坏氯在水中的溶解平衡并保持一定的温度送至脱氯塔。在脱氯塔内真空度的作用下,淡盐水剧烈沸腾。水蒸汽与氯气一起出塔,经过冷却器冷却,将氯气和水蒸汽分开。然后向淡盐水中加入 NaOH 中和,在碱性条件下再加入亚硫酸钠进一步将残余的游离氯除去。

反应方程式:

 $HCl+HClO \rightarrow Cl_2+H_2O$ 

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+NaClO→NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

# B. 4 氯酸盐分解系统工艺技术原理

由于离子膜法电解使用的盐水闭路循环,氯酸盐在盐水系统中积累并逐渐积累到相当高的浓度。随着氯酸盐含量的增加,盐水中的氯化钠含量减少,电流效率下降。由于氯酸盐具有较强的氧化性,尤其是在 pH 值小于 9 时,对一次盐水过滤膜、螯合树脂等的危害巨大,因此必须除去系统中积累的氯酸盐。

从循环罐来的淡盐水首先经过换热器加热,达到一定温度后加入盐酸,与加热的淡盐水在管道 混合器混合后,一起进入氯酸盐分解槽进行反应。

NaClO<sub>3</sub>在分解槽内反应方程式如下:

 $NaClO_3+6HCl=NaCl+3Cl_2\uparrow+3H_2O$ 

 $NaClO_3+2HCl=NaCl+1/2Cl_2\uparrow+H_2O+ClO_2\uparrow$ 

# 附录 C

#### (资料性)

### 职业健康防护要求

### C. 1 职业接触限值与监测

化学有害因素职业接触限值:

氯(Cl<sub>2</sub>)的 MAC(最高允许浓度)为 1mg/m³,对氯气作业场所每月至少进行一次浓度监测, 超标时需采取工程控制措施:

NaOH 的 MAC(最高允许浓度)为 2mg/m³,对 NaOH 作业场所每年至少进行一次浓度监测,超标时需采取工程控制措施:

氯化氢及盐酸的 MAC (最高允许浓度) 为 7.5mg/m³, 对氯化氢及盐酸作业场所每年至少进行一次浓度监测, 超标时需采取工程控制措施;

噪声职业接触限值[dB(A)]每周工作5d,每天工作8h,稳态噪声限值为85dB(A),非稳态噪声等效声级的限值为85dB(A),对噪声作业场所每季度至少进行一次浓度监测,超标时需采取工程控制措施。

# C. 2 职业病危害警示标识

在离子膜电解槽、框架等场所设置"当心中毒"、"当心坠落"、"注意安全"、"当心落物""禁止烟火"、"注意高温"、"禁止打手机"、"禁止攀登"、"禁止依靠"、"禁止跨越"、"必须带安全帽"、"必须穿防砸鞋"、"必须穿防护服"、"必须带防护眼镜"、"当心触电"、"进入受限空间许可"等警示标识。

明确标识图形样式(如黄色背景、黑色边框、黑色图形)。

### C. 3 职业健康监护

接触氯气作业人员岗前、在岗期间(每年1次)必检项目包括肺功能、血常规、胸部 X 线检查。明确氯气作业职业病禁忌症(如慢性阻塞性肺病、支气管哮喘)。

# C. 4 应急与密闭空间作业

氯泄漏应急处置需包括人员疏散范围(下风向 100m)、喷淋吸收装置启动程序。 进入液氯储罐前需检测氧含量(19.5%~23.5%)和氯气浓度(≤1mg/m³)。

### C.5 个体防护装备

- (1)接触氯气作业必须配备符合 GB 2890标准的 A型(褐色)滤毒罐全面罩防毒面具;
- (2) 强制要求穿戴防化服(GB 24539)、耐酸碱手套(GB 28881)和防护靴;
- (3) 作业人员上岗时应穿符合 GB 12014 规定的阻燃、防静电工作服和符合 GB 21148 规定的防静电鞋。工作服宜上、下身分开,容易脱卸;
- (4) 严禁在爆炸危险区域穿脱衣服、帽子或类似物。严禁携带火种、非防爆电子设备进入爆炸 危险区域:

- (5) 作业时应使用不产生火花的工具;
- (6) 严禁在禁火区域内吸烟、使用明火;
- (7) 在从事和接触酸、碱溶液的作业中要戴好胶皮手套、化学防护眼镜、安全帽和耐酸碱工作服、鞋:
  - (8) 生产区域内严禁存放易燃物、氯、酸类物品。

### C. 6 作业场所卫生设计

- (1)必须设置事故应急喷淋洗眼器(服务半径≤15m);
- (2) 配置氯气泄漏报警装置(符合 GB 50493);
- (3) 二次盐水厂房、电解厂房采取采光方式,达到国家标准采光系数(1.0%,室内天然光照度150lx) 劳动环境的特殊规定:
  - (4) 配电室内严禁堆放杂物及易燃品,非电气专业作业人员严禁入内;
  - (5) 生产区域内严禁有易燃物和禁忌物;
  - (6) 生产岗位要有方便的用水设施,水冲洗设施服务半径不得超过15米。

# C. 7 其它职业卫生要求

- (1) 生产线的主要进料均通过输送泵由密闭管线输送,进料量定量控制;
- (2) 采用 DCS 系统进行集中监测和控制,安全联锁停车使用 SIS 系统,现场以巡检为主,减少工人接触毒物的时间;
  - (3) 生产装置区大部分装置采用露天化布置,保证自然通风,防止有毒气体聚集;
- (4)生产过程中需要采样分析的采样点布置在易于操作的高度和位置,装置中有害物料的采样 点大部分采用密闭取样器进行取样分析,采样工进行采样时严格按照操作规程进行并配备有效的个 体防护用品,应符合职业病防护要求,发生泄漏的可能性较小;
- (5) 辅料需提前制定填装方案,严格按照操作规程,配发防毒口罩/防毒面具、防护手套等个人防护用品;
  - (6) 生产装置设置机械排风系统,用于平时通风,防止有毒气体聚集;
- (7)输送有毒物质的管道系统、设备、阀门、安全设施、泵及其他固定设备均贴上标签或注明记号以识别所输送的有毒物质;
  - (8) 对于高温热源和外表面温度高于50℃的管道和设备,均作保温和隔热防护;
  - (9) 在对高温设备进行检修时,必须先进行通风降温后作业;
- (10) 在维修工作场所保证良好通风,对于电焊烟尘,由于电焊作业一般持续时间短,同时设备露天或敞开式布置,要求电焊作业时需佩戴防尘口罩进行作业。
- (11)夏季高温季节对高温作业人员供应含盐清凉饮料(含盐量 0.1%- 0.2%),饮料水温不宜高于 15%;
  - (12) 在寒冷的冬季及炎热的夏季需配备好个人防护用品。

# 附录 D

# (资料性)

# 岗位巡检记录示例

| 序号   | 名称        | 位号 | 控制范围 | 单位                | 8:30 | 9:30 | 10:30 | 11:30 | 12:30 | 13:30 | 14:30 | 15:30 | 16:30 | 17:30 | 18:30 | 19:30 |
|------|-----------|----|------|-------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1    | 电解槽电流     |    |      | kA                |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 2    | 电解槽阳极流量   |    |      | m <sup>3</sup> /h |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 3    | 电解槽阴极流量   |    |      | m <sup>3</sup> /h |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 4    | 电解槽进口盐酸流量 |    |      | L/h               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 5    | 阴极液出口温度   |    |      | °C                |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 6    | 电位差       |    |      | V                 |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 7    | 电解槽电压     |    |      | V                 |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 8    | 阳极液循环罐液位  |    |      | %                 |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 9    | 阴极液高位槽液位  |    |      | %                 |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 10   | 氯气总管压力    |    |      | kPa               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 11   | 氢气总管氢气压力  |    |      | kPa               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 12   | 氯氢压差      |    |      | kPa               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 记录人: |           |    |      |                   | ·    |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 班长   |           |    |      |                   |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 工程师  |           |    |      |                   |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

# 附录 E

# (资料性)

# 工艺报警分级

# E.1 A级报警:

氯气总管压力、氢气总管压力、氯氢压差、阴极循环罐液位、阳极循环罐液位、脱氯塔液位、 阴极液高位槽液位、阳极液高位槽液位、仪表空气压力等。

# E. 2 B级报警:

电解槽电流、电解槽电压、电解槽 EDI 电位差、电解槽阴极流量、电解槽阳极流量、电解槽对地电压、盐水储罐液位等。

# E.3 C级报警:

氯酸盐分解槽液位、仪表冷却器出口盐水 pH 值、氯酸盐分解槽温度 、氯酸盐分解槽进口盐酸 流量、淡盐水加热器进口盐水流量、阴极液出口烧碱温度、氯酸盐分解槽进口盐水温度、电解槽进口盐酸流量、电解槽单槽槽电压差等。

# 附录 F (资料性) 异产工况识别与处置

# 表 F. 1 二次盐水系统异常工况及操作、处置措施

| 序号 | 异常工况   | 异常原因   | 异常后果   | 处置措施   |
|----|--|--|--|--|
| 1  | 二塔出口 Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 超控制点 | 1、一次盐水超控制点;<br>2、再生质量差;<br>3、树脂量不足;<br>4、树脂失效。 | 电解槽电流效率下降,电解电压上升,碱中含盐上升,氯气纯度下降、含氧上升,严重者需全部更换离子膜。                     | 1、立即降电流或急停电解槽,尽可能保护离子膜; 2、检查分析一次盐水质量是否超控,如超控,立即检查; 3、检查树脂塔树脂层高度是否合格; 4、检查树脂塔再生流量是否正确、再生是否合格; 5、确认分析二次盐水质量合格后方可开车。    |
| 2  | 二塔出口盐水的 pH 值低                                | 1、一次盐水 pH 值低;<br>2、盐酸从再生管线泄漏。                  | 树脂塔内树脂失去吸附杂质的能力,二<br>次盐水质量不合格。                                       | 1、立即检查二次盐水质量是否合格,如不合格,立即降电流或急停电解槽,尽可能保护离子膜;<br>2、检查分析一次盐水质量是否超控,如超控,立即检查;<br>3、关闭再生用盐酸线上的阀门;<br>4、确认分析二次盐水质量合格后方可开车。 |
| 3  | 通过一塔的压差大                                     | 1、树脂结块;<br>2、压差表不准;<br>3、碎树脂或杂质太多;<br>4、压力表故障。 | 1、盐水流量达不到设定值,供应不足,<br>发现不及时会造成系统停车;<br>2、过高的压差会造成树脂塔及其管路超<br>压,垫片泄漏。 | 1、降低生产负荷,降低盐水流量,使压差控制在正常范围内;<br>2、树脂塔提前下线进行再生,同时有计划地进行大流量返洗,将<br>碎树脂洗出;<br>3、如压力表故障,更换压力表。                           |
| 4  | 再生时,流量显示异常                                   | 1、管路堵塞<br>2、提供再生化学品的机泵<br>故障                   | 再生质量不合格,树脂吸附杂质离子的<br>能力弱,二次盐水质量不合格。                                  | 逐步排查、维修,如不能及时查出原因,影响再生,降低生产负荷或停车,直至再生合格,具备精制盐水的能力。   |

|--|

|  | 3、自动阀故障;  |  |
|--|-----------|--|
|  | 4、指示仪表故障。 |  |

# 表 F. 2 电解系统异常工况及操作、处置措施

| 序号 | 异常工况             | 异常原因  | 异常后果  | 处置措施   |
|----|------------------|---|---|--|
| 1  | 出电解槽淡盐水 pH 值低于 2 | 1、盐酸加入量过多;<br>2、仪表检测故障。   | 加酸过多会导致离子膜损伤、槽电压升高  | 1、降低盐酸加入量;<br>2、分析各电槽进、出口酸度,判断加酸流量是否失<br>真、在线监测是否故障。   |
| 2  | 出电解槽淡盐水 pH 值高于 4 | 1、盐酸加入量不足;<br>2、离子膜膜漏;<br>3、盐酸管路泄漏;<br>4、仪表检测故障。                          | 1、盐酸加入量过少,会造成电解效率下降,氯中含氧上升;<br>2、离子膜泄漏会造成产品质量不合格,严重者甚至会造成爆炸;<br>3、盐酸泄漏会造成环境污染,甚至伤人。 | 1、检查盐酸加入量,如果加酸量过低,应增加加酸量;<br>2、分析各单槽进出口酸度,判断加酸流量是否失真、在线监测是否故障;<br>3、 现场检查电解槽阳极出口软管是否变色,单元槽电压是否异常,如有应停电解槽检查;<br>4、现场检查盐酸管路是否出现泄漏。 |
| 3  | 电槽压差波动           | 1、电解液在槽内流通不畅;<br>2、电解液流量波动;<br>3、电解槽上的氯气管或氢气管的手动阀门被错误关闭或者故障失效;<br>4、仪表故障。 | 1、过高的正压差会导致阳极凹陷、离子膜撕裂;<br>2、过高的反向压差会导致阴极弹性体<br>塌陷和离子膜的撕裂。                           | 1、检查读数偏差,校正设定值,检查设定值和指示器间偏差;<br>2、检查阴、阳极液泵压力是否有波动,如有波动,切换检查;<br>3、检查流量计是否卡堵,单元槽出口软管是否有堵塞现象,如有异常,停车处理;<br>4、检查现场阀门状态。             |
| 4  | EDI 电位差波动        | 1、电槽有短路现象;<br>2、监测仪表故障;<br>3、单元槽有泄漏。                                      | 电解槽泄漏易着火、爆炸。  | 1、检查电槽是否有导电杂物发生短路或其它短路现象,并清除;<br>2、检查现场是否有泄漏,如有,立即停槽处理;  |

|   |            |  |                       | 1/CCASC XXXX—2025   |
|---|------------|--|-----------------------|---|
|   |            |  |                       | 3、校验仪表;<br>4、检查出口软管,如有变色,则停车检查;5、检查出口软管中气体、液体流动状态,如有堵塞现象,<br>停车处理。  |
| 5 | 电槽某一单元电压过低 | 1、离子膜泄漏;<br>2、测量仪表问题。  | 离子膜泄漏易造成氯氢气混合爆炸。      | 1、如有电解槽 pH 过高或出口软管变色,则停电槽<br>检查;<br>2、对仪表测量系统进行校验。  |
| 6 | 槽压急剧上升     | 1、电解液温度快速降低;<br>2、阳极液中浓度降低;<br>3、整流器故障造成过电流;<br>4、阴极液浓度增加;<br>5、膜被金属沉淀物污染。 | 易造成局部离子膜破裂、氯氢气混合爆炸。   | 1、检查电槽出口温度,如果出口温度过低,调节升温;<br>2、检查直流电流表,联系停电解槽检修;<br>3、取样分析盐水浓度,确保在合格范围内;<br>4、取样分析碱液浓度,调整纯水加入量,使 NaOH<br>浓度控制在 32~33%;<br>5、分析二次盐水中杂质离子的含量情况,日常操作<br>中注意避免不合格的二次盐水进入电槽系统。 |
| 7 | 软管有泄漏      | 1、螺母松动;<br>2、衬垫变质;<br>3、小孔或有裂纹。  | 阳极泄漏易造成氯气泄漏; 阴极泄漏易着火。 | 用专用扳手拧紧,如果仍然泄漏,则停电解槽,排液、水洗后更换部件。  |
| 8 | 电槽垫片泄漏     | 1、油压不足;<br>2、垫片粘贴不好;<br>3、垫片粘贴的位置不合适。                                      | 阳极泄漏易造成氯气泄漏; 阴极泄漏易着火。 | 1、检查电槽油压,如果压力低,增加到指定值;<br>2、停电解槽,排液、水洗后调换或调整垫片,如阴<br>阳极有损坏,则修复或更换。  |

表 F. 3 淡盐水脱氯系统异常工况及操作、处置措施

| 序号 | 异常工况           | 异常原因   | 异常后果   | 处置措施   |
|----|----------------|--|--|--|
| 1  | 脱氯后的淡盐水中显示有游离氯 | 1、真空泵真空低; 2、加入的亚硫酸钠量少; 3、进口淡盐水 pH 值或出口淡盐水 pH 值没有在规定的控制范围内; 4、仪表监测问题。 | 1、含氯淡盐水进入一次盐水系统,造成管路设备、腐蚀;<br>2、影响一次盐水系统运行,含氯的一次盐水进入二次盐水,树脂失效,二次盐水质量不合格。 | 1、检查真空泵及管路; 2、加大亚硫酸钠加入量,确保合格; 3、及时调整酸、碱的加入量; 4、分析、检验在线仪表是否正常; 5、及时跟踪一次盐水、二次盐水质量,如出现不合格情况,应立即降低生产负荷或停电解槽。 |
| 2  | 脱氯塔真空低         | 1、真空泵能力低或故障;<br>2、脱氯系统有漏点;<br>3、仪表监测故障;<br>4、脱氯塔氯气出口温度低造成氯气结晶堵塞管路。   | 脱氯后淡盐水含氯,影响一次盐水<br>稳定运行。   | 1、泵切换检查;<br>2、查找系统是否存在漏点;<br>3、校验仪表是否正常;<br>4、减少冷却水流量使温度恢复到<br>规定值。                                      |

# 表 F. 4 氯酸盐分解系统异常工况及操作、处置措施

| 序号 | 异常工况               | 异常原因                                    | 异常后果                       | 处置措施  |
|----|--------------------|---|----------------------------|---|
| 1  | 分解槽出口氯酸盐含量过高,分解效率低 | 1、淡盐水的温度过低;<br>2、盐酸加入量过低。               | 易产生 ClO <sub>2</sub> ,发生爆炸 | 1、及时调整,在允许范围内上调控制温度;<br>2、及时调整,在允许范围内增加酸加入量控制;<br>3、如不能立即处理,停车检修。           |
| 2  | 淡水温度过高             | 1、蒸汽加入量过多;<br>2、淡盐水流量低;<br>3 仪表故障。      | 设备过热损坏                     | 1、及时调整,控制温度在合理范围内;<br>2、及时将流量控制在合理范围;<br>3、检查、校验仪表,确保准确;<br>4、如不能立即处理,停车检修。 |
| 3  | 分解槽液位过高            | 1、氯酸盐泵出现故障;<br>2、液位计故障;<br>3、管路、阀门出现故障。 | 系统超压,设备损坏                  | 1、及时倒开备用泵;<br>2、检查、校验仪表,确保准确;<br>3、检查管路、阀门是否有问题,如不能立即处理,停车检修。               |

# 参考文献

- [1] GBZ 1 工业企业设计卫生标准
- [2] GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素
- [3] GBZ 158 工作场所职业病危害警示标识
- [4] GBZ 188 职业健康监护技术规范
- [5] GBZ/T 205 密闭空间作业职业危害防护规范
- [6] GB 2894 安全标志及其使用导则
- [7] GB 4962 氢气使用安全技术规程
- [8] GB 11984 化工企业氯气安全技术规范
- [9] GB 39800.1 个体防护装备配备规范 第1部分: 总则
- [10] AQ/T 3034 化工过程安全管理导则