

# 浅议三光气危险因素辨识及使用规范指南

夏剑锋

浙江丽水有邦新材料有限公司 浙江 丽水 323000

【摘要】本文主要从三光气的性质以及和光气、双光气的优劣性比较出发,对三光气在生产使用过程中可能存在的风险进行了辨识和分析。并据此结果基础上提出了三光气的安全使用的规范指南和要求。此部分主要论述了三光气使用厂址环境条件、安全设计、设备和管道的安全要求等方面的内容。

【关键词】三光气;危险因素;安全;使用

## 1 三光气性质简介与比较

三光气又称为固体光气,其化学学名为二(三氯甲基)碳酸酯,简称BTC,英文全称为bis(trichloromethyl) carbonate。三光气外观性状是白色或类白色结晶体,有类似光气的气味,分子式为:CO(OCCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

三光气可以和多种化合物反应进行反应,如:醇类、醛类、胺类等。三光气工业应用广泛,可以制备异氰酸酯类、碳酸酯类、氯甲酸酯和酰氯类系列产品。从理论上说,所有使用光气和双光气反应的化工产品的生产,三光气几乎都可以替代。三光气与气体光气、双光气相比,具有以下优点:

- 气体光气、双光气属于剧毒化学品,双光气还具有强烈的催泪性,而三光气属于一般有毒物质,使用安全且与环境友好;
- 外观性状为固体结晶体,可以准确计量,使用方便;
- 三光气在生产中可以实现反滴加反应操作,这是气体光气所无法实现的;
- 三光气可以等当量反应,反应产物得率高;
- 可方便贮存和运输。

名称	外观状态	反应活性	危险性(运输、存储过程中)
三光气	类白色固体晶体	与光气类似	较安全
双光气	无色液体	与光气类似	较危险
光气	无色气体	非常好的羰基化试剂	极危险

三光气作为一种光气和双光气理想的替代品,既克服了光气、双光气的剧毒、不宜运输的缺点,又保持了光气所具有的反应活性。三光气已成为了医药、农药等行业一种重要的有机中间体,对国内外医药、农药、材料行业的发展产生了巨大的推动作用。综上所述,三光气必将成为是新世纪的绿色化工行业的代表产品。

## 2 三光气危害及危险因素的辨识分析

### 2.1 三光气的理化性质

标识	分子式: C <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	分子量: 296.75	UN 编号: 2928 6.1/PG 2
	危规号: 无资料	危险性类别: 第6.1 有毒品	CAS 号: 32315-10-9
理化性质	外观: 白色或类白色晶状固体		
	熔 点 / : 78.0 ~ 81.0	溶解性: 不溶于水,能溶于乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳等有机溶剂。	
	沸 点 / : 203.0 ~ 206.0	相对密度(水=1): 1.780g/cm <sup>3</sup>	
	燃 烧 热 (kJ·mol <sup>-1</sup> ): 无资料	相对熔融密度: 1.629g/cm <sup>3</sup>	

### 2.2 危险危害因素辨识分析

#### 2.2.1 主要健康危害

在正常生产处理过程中,吸入本品的蒸汽或气溶胶(雾、烟)可产生严重毒害作用,甚至致命。

- 眼接触: 会对眼睛造成刺激和灼伤。
- 食入: 误服造成消化道灼伤。
- 吸入: 吸入可导致化学性灼伤,也可引起喉和支气管痉挛、严重可能导致化学性肺炎和肺水肿。另可能引起灼伤感、咳嗽、气短、头痛、恶心和呕吐等症状。
- 皮肤接触: 皮肤接触可能引起灼伤。

#### 2.2.2 毒性危害性分析

经过试验表明,三光气化学性质稳定,在正常条件下不具有显著毒性。三光气只有在温度 > 130 的情况下,才会有轻微的分解现象;某些杂质(如亲核催化剂)对三光气的分解具有催化作用,会使三光气在较低的温度(室温)下迅速分解,特别是三光气的使用一般采用溶解在有机溶剂中,配置成三光气和有机溶剂的混合溶液作为反应原料使用,过高溶解温度和所使用溶剂中的杂质都将可能使三光气分解。因而在三光气化设备设计时,要有专业人员充分论证后方可建设及使用。

三光气产品在使用中涉及的有毒有害危险化学品物料较多,如三光气中残留的氯气( $Cl_2$ )、氯化氢(HCL)气体,三光气在使用过程中接触的醇类、胺类、农药产品等均属高毒或剧毒物质。如果在生产、贮存、使用、运输等环节发生有害物质泄漏,将引起人员接触急性中毒、伤亡以及重大的环境污染事件。

### 2.2.3 爆炸和火灾危险性分析

三光气及光气化产品使用过程中大多数物料属于易燃易爆介质:如甲苯、氯苯、乙醇、有机胺等,这些物质均具有易燃易爆和火灾危险性高等特点,火灾危险性区域生产装置属于甲类范畴。由于三光气及光气化产品使用过程中大多生产工艺较为复杂,在生产操作过程中易发生泄漏事故。在泄漏气体达到极限浓度情况下,易形成爆炸性混合气体,极有可能发生重大燃烧火灾和爆炸事故。

### 2.2.4 腐蚀性危害分析

在生产或使用三光气过程中产生的副产物或接触到的化学品一般具有强腐蚀性,如氢氧化钠、氯气、氯化氢、次氯酸钠等,易对人员造成灼伤、皮肤和呼吸道损伤,且易对设备、电器仪表及构筑物腐蚀损坏;也易发生环境污染事故等。

## 3 三光气使用规范指南

### 3.1 三光气使用厂址环境条件安全控制原则

地质条件、周边居民、安全防护距离、生产装置布局上应符合《危险化学品安全管理条例》规定,以及建议符合《光气及光气化产品生产安全规程》(GB 19041-2003)规定。

### 3.2 三光气安全设计安全控制原则

#### 3.2.1 工艺的安全要求

a. 所有的反应釜、塔器、罐、管道和其他设备均应优化,最大程度地降低系统内气体滞留量;

b. 将系统温度降至工艺要求最低要求区间范围。工艺设计上,严禁采用超过三光气分解温度以下 30 以内的工艺;

c. 将系统压力降至最低要求范围,并尽可能降低系统内的蒸汽压,优先保持微负压状态;

d. 将系统设备台数降至最低,容器之间尽可能地采用重力流动,减少使用泵送装置;

e. 溶剂的选择合理,严格控制反应溶剂的纯度,禁止使用会导致三光气分解的溶剂或含有易导致三光气分解的杂质存在的溶剂;

f. 三光气合成及光气化的设备、管道系统须保持干燥,应避免水分混入。所有设计三光气反应物料建议进行水分残留检测后,再投入使用。

g. 三光气使用设计时,存储要有独立、干燥、通风库房,严禁接触碱类、胺类等可能导致三光气发生分解反应的物质。

h. 三光气工艺设计时,应充分考虑相应的紧急情况自动切断装置和应急破坏设施。

i. 尾气处理系统或破坏系统应经过充分的设计验算,其处理能力应与反应装置设施相适应,并留有充分的裕量。

j. 三光气使用时存在较大分解风险需要有针对性的防护措施及应急预案,并充分考虑人员防护问题。

#### 3.2.2 设备的安全要求

由于三光气、氯气等物料的毒性性能和任何泄漏潜在的严重后果,故保证三光气反应器、管道、泵、塔等设备的完整性和密闭性,是防止有害物质泄漏的关键。具体包括:

a. 较高的容器设计裕量;

b. 较高的管道设计等级;

c. 将法兰和仪表数目降至最低;

d. 较高的腐蚀裕量,减少碳钢或低碳合金钢的使用,且腐蚀裕度不宜少于 3mm;

e. 尽可能地采用非干扰型的液位测量;

f. 物料的转动设备的密封装置应使用性能可靠的装置设施;

g. 主要设备所使用的材料均应有存档保存,并有记录可查;

h. 现场建议配有光气和有毒有害气体的自动检测和隔离系统;

i. 装有事故紧急切断阀,万一发生泄漏,可分离工艺区域,从而将损失量降至最低;

j. 装有负压软管系统,在检修时可保护操作人员或用于消除少量的泄漏;

k. 所有参与三光气反应的容器中的物料,必须能泄压到事故碱洗塔系统。在泄漏时有能力迅速将容器内的工艺物料泄压到事故槽,而气相物料排放到事故碱洗塔,从而将危害损失降至最低;

l. 危险性较大的设备均按规定设计安装安全阀、防爆膜,其尾气进入处理或破坏系统;

m. 所有排放设施含尾气,均应排到尾气碱洗塔处理;

n. 容器外部采用涂料或金属耐腐蚀板材,防止外部腐蚀;

o. 在生产或使用三光气的场所和尾气处理装置的排空管口,安装针对光气的有毒气体检测报警装置。

#### 3.2.3 管道的安全要求

a. 输送含三光气的物料应采用耐腐蚀管道,如搪玻璃管、内衬 F4 钢管等。

b. 含三光气物料连接管道,应尽量减少法兰连接,严禁采用丝扣连接;

c. 三光气物料的管道系统,应设置可靠的事事故紧急切断装置。

d. 建议输送含三光气物料管道的安装敷设,应符合下列要求:

- e. 应有防撞击的措施。
- f. 管道穿墙或楼板时, 应将管道装设在套管内。
- g. 输送管道装有放净阀, 其排出口必须接至尾气破坏处理系统。



图示 车间现场光气报警器照片

### 【参考文献】

- [1] 2019 国际光气安全研讨会会议资料
- [2] 赵美法. 固体光气的生产、应用及发展前景 [J]. 中国氯碱, 2004 (02), 14-17.
- [3] 倪建明, 徐荣, 朱建华. 三光气生产和使用过程中的安全对策和建议 [J]. 安徽化工, 2008 (10), 5-6.
- [4] 张少锋. 三光气使用过程中的危险性分析及其安全措施 [A]. 安全生产标准化与诚信管理的实践研究——2014 浙江省安全科学与工程研讨会论文集 [C] 杭州: 杭州大学出版社, 2014: 69-72.

本文是“浅议三光气危险因素辨识及使用规范指南(1)”, “浅议三光气危险因素辨识及使用规范指南(2)”将刊登在本刊 2020 年 2 卷 3 期。