

·调查与研究·

异氰酸酯生产过程职业病危害及防护措施分析

宁勇,郑毅鸣,杨思佳,陈健*

上海市预防医学研究院环境职业场所卫生评价科,上海 200336

摘要:目的 研究异氰酸酯生产过程职业病危害并介绍相关防护措施。方法 通过异氰酸酯光气化法生产工艺介绍,结合现场职业卫生调查,分析异氰酸酯生产过程主要职业病危害及相关防护措施。结果 异氰酸酯生产过程存在光气、氯气、一氧化碳、异氰酸酯等职业病危害因素,职业健康危害风险较高。为避免职业病危害事故的发生,各企业从工程防护、个体防护、应急救援等方面采取了科学有效的防护措施。结论 异氰酸酯生产过程职业病危害及防护措施的分析可为该行业职业病危害防治提供技术依据。

关键词:异氰酸酯;光气;氯气;一氧化碳;职业病危害;防护措施

中图分类号: R135.14 文献标志码: A 文章编号: 1007-1326(2014)06-0345-03

Analysis of occupational hazards and protective measures in isocyanate production process

NING Yong,ZHENG Yi-ming,YANG Si-jia,CHENG Jian*

Environmental & Occupational Health Evaluation Department, Shanghai Institutes of Preventive Medicine, Shanghai 200336, China

Abstract: Objective To study occupational hazards in isocyanate production process and introduce the relevant protective measures. **Methods** The major occupational hazards and protective measures were analyzed through introduction of production technology of isocyanate phosgenation method, combined with the field survey. **Results** There were occupational hazards, such as phosgene, chlorine, carbon monoxide and isocyanate in isocyanate production process. In order to avoid occupational hazards accident, scientific and effective protective measures should be performed in the aspects of engineering protection, personal protection and emergency rescue. **Conclusion** The analysis of occupational hazards and protective measures in production of isocyanate provide technical base for protection against occupational hazards.

Key words: Isocyanate; Phosgene; Chlorine; Carbon monoxide; Occupational hazards; Protective measure

异氰酸酯作为重要的有机中间体,主要应用于聚氨酯、涂料、染料等工业生产中,甲苯二异氰酸酯(2,4-tolylene diisocyanate,TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4-diphenylmethane diisocyanate,MDI)是其中产量最大、应用最广泛的两种异氰酸酯。近年来,随着国民经济迅速发展,异氰酸酯的需求不断增长,国内外生产企业在我国新建、扩建了大规模的异氰酸酯生产装置,主要分布于上海、山东、浙江、甘肃等地。2015 年预计我国异氰酸酯总需求量可达到 250 万~300 万 t,总产能达到 398.5 万 t,其中 MDI 产能约 290 万 t,TDI 产能约 99 万 t。由于目前异氰酸酯工业化生产主要采用光气化法,生产工艺复杂,生产过程中存在多种有毒有害化学物质,设备泄漏、操作失误、管理疏忽等原因都可能造成严重的职业病危害事故^[1]。

本文拟通过对异氰酸酯光气化法生产工艺的简要

介绍,识别、分析异氰酸酯生产过程中可能产生的主要职业病危害,同时结合异氰酸酯生产企业现场职业卫生调查内容和国家相关标准、规范,分析异氰酸酯生产装置应采取的职业病危害防护措施,为该行业职业病防治工作提供技术依据。

1 资料与方法

1.1 研究资料

主要收集以下几方面资料:(1)异氰酸酯生产企业生产工艺、原辅材料、作业方式、防护措施等基本信息。(2)异氰酸酯生产使用的主要原辅材料的理化特性、侵入途径、毒性、健康损害等信息。(3)我国现有针对化工行业职业病危害防治的相关法律、法规、规范、标准的具体要求。

1.2 研究方法

对多家异氰酸酯生产企业进行现场职业卫生调查,并结合《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1-2010)^[2]、

作者简介:宁勇(1981-),男,硕士,主管医师,主要从事职业卫生工作。

* 通讯作者:陈健,E-mail:chenjian3@scde.sh.cn。

《光气及光气化产品生产安全规程》(GB 19041-2003)^[3]等国家相关标准、规范,综合异氰酸酯生产装置的生产工艺、原辅材料、防护措施等相关资料,分析异氰酸酯生产过程中主要的职业病危害及应采取的防护措施。

2 结果

2.1 异氰酸酯光气化法生产工艺简述

目前国内外工业化生产异氰酸酯主要采用技术成熟的光气化法工艺^[4-5],用光气与有机胺反应生成异氰酸酯,生产工序主要包括:有机胺合成、光气合成、异氰酸酯合成、异氰酸酯精制等,各工序生产过程简介如下。

2.1.1 有机胺合成 有机胺是异氰酸酯的生产原料之一,以 TDI 和 MDI 生产所需的有机胺为例,介绍有机胺的主要合成过程。

TDI 生产所需的有机胺为甲苯二胺(toluenediamine, TDA)。原料甲苯和硝酸在浓硫酸存在的条件下进行硝化反应生成二硝基甲苯,再通过气相催化加氢,还原二硝基甲苯生成 TDA。

MDI 生产所需的有机胺为二苯基甲烷二胺(MDA)。原料苯和硝酸在浓硫酸存在的条件下进行硝化反应生成硝基苯,再通过气相催化加氢还原硝基苯生成苯胺,苯胺再与甲醛在盐酸催化作用下,经缩合反应生成 MDA。

2.1.2 光气合成 一氧化碳和氯气混合后送入光气发生器,在催化剂活性炭的作用下生成光气。

2.1.3 异氰酸酯合成 TDA、MDA 等有机胺原料在氯苯、二氯苯等溶剂存在的条件下,在光气化反应器中与光气反应生成 TDI、MDI 等异氰酸酯,过量的光气和副产物氯化氢分别被光气吸收塔、盐酸吸收塔吸收,工艺尾气送入光气分解塔处理。

2.1.4 异氰酸酯精制 粗异氰酸酯中的氯苯、二氯苯等溶剂通过蒸馏被脱除循环利用,粗异氰酸酯送入精馏塔经过精馏提纯,得到成品异氰酸酯。

2.2 异氰酸酯生产过程中主要职业病危害因素分析

通过对异氰酸酯光气化法生产工艺、主要原辅料的分析,可知异氰酸酯生产装置在生产过程中存在多种职业病危害因素,见表 1。其中一氧化碳、氯气、光气、二硝基甲苯、甲醛、苯胺、TDI 等化学物质均为高毒物品^[6],容易引发急性中毒事故甚至死亡,尤其光气的危害更为严重,其毒性比氯气大 10 倍,少量的光气泄漏都可能导致灾难性的后果。硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠等酸碱物质对皮肤、黏膜具有强烈刺激和腐蚀作用,可引起呼吸系统损伤。苯、甲苯、硝基苯、氯苯等有机物对皮肤、黏膜具有刺激作用,对血液系统、神经系统、肝

肾器官等均可产生损伤^[7]。

表 1 异氰酸酯生产过程中可能存在的主要职业病危害因素

生产工序	可能存在的主要职业病危害因素	设备状况	作业方式
有机胺合成	甲苯、苯、硝酸、硫酸、二硝基甲苯、硝基苯、苯胺、甲醛、盐酸、氢氧化钠、TDA、MDA、噪声等	全密闭	现场巡检 手工采样
光气合成	一氧化碳、氯气、光气、噪声等	全密闭	现场巡检 在线分析
异氰酸酯合成	光气、有机胺(TDA、MDA 等)、溶剂(氯苯、二氯苯等)、异氰酸酯(TDI、MDI 等)、氯化氢、噪声等	全密闭	现场巡检 手工采样
异氰酸酯精制	异氰酸酯(TDI、MDI 等)、噪声等	全密闭	现场巡检

2.3 异氰酸酯生产过程中职业病危害特点

(1) 生产规模大,有害因素数量多。目前国内异氰酸酯生产装置规模较大,各生产装置年产异氰酸酯均可达几十万 t。生产规模的大型化造成系统中存在的化学物料增多。此外,异氰酸酯光气化法生产过程中原辅料、中间品、产品以及副产物大多是有毒化学物质,包括有毒气体、强酸碱溶液以及有机物,且其中多种物质为高毒化学品。因此,整套生产装置有害因素数量多、用量大、毒性高,一旦发生事故,大量有毒气体或液体可能瞬间释放,将造成严重的经济损失和人员伤亡。

(2) 生产工艺复杂,设备故障概率高。异氰酸酯光气化法生产工艺复杂,生产过程连续化,很多反应在高温高压下进行,特殊的生产条件和生产中使用的大量化学物质,容易造成设备腐蚀或密封件泄漏,出现“跑、冒、滴、漏”现象。泄漏的化学物质可通过呼吸道、皮肤等途径进入人体引发职业中毒等危害事故。在对某异氰酸酯生产装置职业病危害因素监测中,我们曾发现输送反应副产物氯化氢的管线出现泄漏,造成相关工作区域空气中氯化氢浓度超标。

(3) 特殊作业内容复杂,潜在职业危害大。异氰酸酯生产装置主要采取自动化、管道化、密闭化等作业方式,在正常生产状况下,生产现场有毒物质浓度较低,同时工作人员主要在控制室内监控操作,现场定时巡检,接触有毒物质的机会较少。但是异氰酸酯生产装置在运行过程中存在较多的特殊作业内容,如化学物质人工采样,催化剂更换,设备清洗、检修,异常事故处理等,这类作业的现场环境复杂、操作要求较高,工作人员若违章作业或防护不当,极容易发生职业中毒等健康危害事故。

2.4 异氰酸酯生产过程职业病危害防护措施

由于异氰酸酯生产过程中涉及较多的有毒有害物质,职业健康危害风险较高,各异氰酸酯生产企业均采取了严格的防护措施。

(1) 工程防护措施。为了防止化学物料“跑、冒、滴、漏”,异氰酸酯生产装置各生产工序主要根据生产条件和原辅料特性选用耐腐蚀、防泄漏的容器、管道、输送泵和法兰等设备,降低设备运转时泄漏的可能性。涉及光气的工艺设备,安装远程控制截止阀,一旦发生泄漏等事故,通过隔离减少泄漏量。

涉及光气的主要工艺设备集中布置在封闭生产厂房内,与其他生产设施隔离。封闭生产厂房设有机械通风系统,使厂房保持微负压状态。生产厂房内一旦探测到光气泄漏,机械通风系统立即与光气分解系统相连,排气送入光气分解系统处理。生产装置设置可移动式弹性软管负压排气系统,软管可直接接到光气泄漏点位置,将光气抽至光气分解系统处理。

为了防止事故时光气逸散到生产装置以外的区域,部分生产企业在光气装置边界安装蒸汽氨幕系统,当光气泄漏时,氨幕可阻止光气扩散并对光气进行分解处理。

含大量光气的设备、管线、阀门等采取双壁夹套技术,夹套里设置光气检测仪。同时在生产设备附近设置有毒气体检测报警器,如光气、一氧化碳、氯气检测报警器,并与机械通风系统连锁。各生产工序均设置多个洗眼冲淋设备,便于事故时应急处理。

对于异氰酸酯生产装置光气、氯气等高危原料的质量控制和检验,采取在线分析,其他主要原辅料或产品设置人工采样点,人工采样点设置密闭采样箱,并配备局部吸风管道。密闭采样过程可降低工作人员采样时接触有毒化学物质的风险。

(2) 个体防护措施。异氰酸酯生产过程中存在较多的有毒有害物质,除了工程技术防护措施,生产企业按照《个体防护装备选用规范》(GB/T 11651-2008)、《呼吸防护用品的选择、使用与维护》(GB/T 18664-2002)等相关规范、标准的要求,为现场工作人员配备个人防护用品,主要包括光气暴露剂量指示牌、防护服、防护手套、防护靴、防护眼镜、防毒面罩、自给式呼吸器、便携式有毒气体检测报警仪、耳塞等。

进入生产装置的工作人员必须穿戴安全帽,工作服、防护眼镜、防护鞋、耳塞、光气暴露剂量指示牌等防护用品,并携带逃生包、逃生气瓶等呼吸保护设备。

在进行人工采样、催化剂更换、设备维修或紧急状况时,工作人员还将穿戴其他特殊防护用品如防化服、防化手套、自给式空气呼吸器、便携式检测报警仪等。

(3) 应急救援措施。由于异氰酸酯生产装置运行过程中存在较高的职业健康风险,各生产企业均制定突发事件应急救援措施,针对光气等化学品泄漏意外事故规定应急救援组织机构、职责、应急救援程序等内容,对应急救援预案定期组织演练,确保事故时各项措施有效实施。各生产厂区内均设置紧急救援站,配备必要的医务人员、急救设备和药品,确保事故时工作人员可得到有效救治。

3 讨论

异氰酸酯生产装置工艺复杂,潜在的职业健康危害风险较高,一旦发生化学品泄漏等意外事故,容易造成严重的经济损失和人员伤亡。

异氰酸酯生产装置自动化程度较高,工作人员主要在控制室内监控操作,工作人员接触职业病危害程度较低,但是在化学物人工采样、催化剂更换、设备清洗、检修、异常事故处理等特殊作业过程中,工作人员操作失误、防护不当时均可能造成严重的职业危害,这些作业内容是异氰酸酯生产装置职业病危害的关键控制点。

异氰酸酯生产过程中可能产生的职业健康危害风险已引起各生产企业的关注,针对可能产生职业病危害的关键环节,不少企业已采取各种职业卫生防护措施,如选用先进的屏蔽泵、波纹密封阀等工艺设备,设置微负压光气隔离房,使用蒸汽氨幕系统等,以防止发生光气等化学品泄漏。在工程防护措施基础上,各生产企业均应为工作人员提供个人防护用品。

异氰酸酯生产过程存在较高的职业健康危害风险,防护范围大、难度高,各生产企业应按照国家职业病防治相关法律、法规、标准的要求,并参考国外先进经验,不断完善各项职业卫生防护措施,加强管理,避免职业病危害事故的发生。

参考文献

- [1] 沈郁. 异氰酸酯生产过程中危险有害因素及安全防护措施 [J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(2): 143-149.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ 1-2010 工业企业设计卫生标准 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2010.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 19041-2003 光气及光气化产品生产安全规程 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 赵保力, 张英锋, 赵琳, 等. 甲苯二异氰酸酯的合成及应用 [J]. 化学教学, 2010(12): 42-44.
- [5] 刘骥, 魏利军, 于立见, 等. 甲苯二苯基二异氰酸酯(MDI)生产过程中危险有害因素及对策措施 [J]. 中国安全科学学报, 2002, 12(5): 51-54.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 卫法监发[2003]142号 高毒物品目录[S]. 2003.
- [7] 卢伟. 工作场所有害因素危害特性实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.