

团 体 标 准

T/CCSAS 017—2022

有机硅单体安全生产规范

Safety production specification for organosilicon monomers

2022-07-15 发布

2022-07-15 实施

中国化学品安全协会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 本质安全措施	3
5 过程安全措施	6
6 包装、检验、运输与装卸	9
附录 A（规范性） 有机硅单体生产企业火灾危险性分类和危险化学品举例	10
附录 B（规范性） 有机硅单体生产场所空气中有毒物质及粉尘容许浓度	12
附录 C（资料性） 有机硅单体生产过程中的危险因素和有害因素	13

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。

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。

本文件由中国化学品安全协会提出并归口。

本文件起草单位：中国氟硅有机材料工业协会、中国化学品安全协会、北京国化新材料技术研究院有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、江西蓝星星火有机硅有限公司、湖北兴瑞硅材料有限公司、山东东岳有机硅材料股份有限公司。

本文件主要起草人：程长进、白洪强、王路、孔建安、李书兵、张阳、于源、李波、李金明、张天海、邢松松、周计玲、孟令富、颜昌锐、朱永和、薛康、郑东昊、孙志岩、王英明、向磊、唐乃美、梁雅婷、石晓敏。

有机硅单体安全生产规范

1 范围

本文件规定了有机硅单体生产中硅粉加工、氯甲烷合成、单体合成、单体分离、二甲基二氯硅烷水解、水解物裂解、副产物转化等主要工艺环节的安全生产要求。

本文件适用于新建、扩建和改建有机硅单体装置的危险化学品企业。现有甲基氯硅烷单体,以及苯基氯硅烷等特种单体、功能性硅烷和有机硅下游企业可参照执行。

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 7231 工业管道的基本识别色、识别符号和安全标识
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB 15577 粉尘防爆安全规程
- GB 15603 常用化学危险品贮存通则
- GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
- GB 17914 易燃易爆性商品储存养护技术条件
- GB/T 20435 八甲基环四硅氧烷
- GB/T 20436 二甲基硅氧烷混合环体
- GB/T 23953 工业用二甲基二氯硅烷
- GB 30077 危险化学品单位应急救援物资配备要求
- GB/T 37243 危险化学品生产装置和储存设施外部安全防护距离确定方法
- GB 50016 建筑设计防火规范
- GB/T 50046 工业建筑防腐蚀设计标准
- GB 50052 供配电系统设计规范
- GB 50057 建筑物防雷设计规范
- GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范
- GB 50140 建筑灭火器配置设计规范
- GB 50160 石油化工企业设计防火标准
- GB 50316 工业金属管道设计规范
- GB 50489 化工企业总图运输设计规范
- GB/T 50493 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准
- GB 50650 石油化工装置防雷设计规范
- GB/T 50770 石油化工安全仪表系统设计规范
- GB 50974 消防给水及消火栓系统技术规范
- AQ/T 3034 化工企业工艺安全管理实施导则

- GA 1002 剧毒化学品、放射源存放场所治安防范要求
HG 20231 化学工业建设项目试车规范
HG/T 20679 化工设备、管道外防腐设计规范
SH/T 3097 石油化工静电接地设计规范
TSG 08 特种设备使用管理规则
TSG 21 固定式压力容器安全技术监察规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机硅单体 organosilicon monomer

以硅粉和氯甲烷为原料,在催化剂作用下生成的甲基氯硅烷,或由有机硅高(低)沸物转化制得的甲基氯硅烷。

3.2

高沸物 high boiling residue

有机硅单体合成所产生的沸点高于二甲基二氯硅烷的副产物及其混合物。

注:高沸物组分包括二硅烷、乙基氯硅烷、亚甲基氯硅烷和长链烷烃等,其沸点通常高于 70 °C。高沸物通常夹带有少量残余硅粉、催化剂及碳。

3.3

共沸物 azeotrope

在部分精馏工艺中,粗单体中的副产四氯化硅和三甲基氯硅烷因沸点接近(分别为 57.6 °C 和 57.3 °C)而难以分离所形成的共沸物。

3.4

低沸物 low boiling components

直接法生产甲基氯硅烷单体时,产生的沸点低于 40 °C 的副产物,主要包括四甲基硅、氯甲烷、三氯氢硅、二甲基氢氯硅烷及部分烃类物质。

3.5

硅氢 hydrosilicon

部分有机硅化合物中含有的,活泼氢与硅直接相连的结构。

注:该结构常见于甲基氢二氯硅烷及含氢硅油中。

3.6

渣浆 slag slurry

单体合成的气相产物经湿法除尘及闪蒸后产生的含尘残液。

注:渣浆中的固体成分主要为未反应完全,且包裹催化剂及碳的细小硅粉,其液体成分主要为高沸物。渣浆经进一步分离提取高沸物后的固体残渣也称为浆渣。其遇水会释放氯化氢及氢气。

3.7

废触体 spent bed

单体合成过程中连续采出的及一个生产周期结束后从流化床排出的含有较多杂质和催化剂的细小硅粉,可用于提取铜并制备建筑材料。

4 本质安全措施

4.1 基本要求

- 4.1.1 新建、改建、扩建工程的安全设施应与主体工程同时设计、同时施工、同时投入生产和使用,安全设施投资应纳入建设项目概算。
- 4.1.2 建设项目在可行性研究阶段,应委托具备相应资质的安全评价机构进行安全评价;生产装置和储存设施的设计单位应具有化工、石化专业甲级及以上资质。
- 4.1.3 生产设备应具备基本安全功能。锅炉、压力容器、压力管道、电梯、起重机械、厂内车辆等特种设备应符合 TSG 08、TSG 21 的相关要求。
- 4.1.4 建构物防腐应满足 GB/T 50046 等的要求。
- 4.1.5 生产工艺过程涉及的管道材料、组成件的选用、布置应符合 GB 50316 的要求。
- 4.1.6 工业管道的识别色、识别符号、安全标识应符合 GB 7231 的要求。
- 4.1.7 各生产区域产品的规模、各工艺环节生产能力、配套副产物转化能力和罐区储存能力应合理匹配,以减少危险化学品的储存量、运输量以及副产物、固体废弃物的暂存量。
- 4.1.8 企业应建立便于员工掌握和执行的過程安全管理文件,并及时更新;采用境外语言文字编制的过程安全管理文件,应有对应的中文版本。

4.2 选址与总平面布置

- 4.2.1 企业应位于化工园区或化工集中区内;工厂总平面布置应满足 GB 50160、GB 50489 以及 GB 50016 的要求,并结合地形、风向等,按功能集中原则分区布置。
- 4.2.2 生产装置与防护目标的外部安全防护距离应满足 GB/T 37243 的要求。
- 4.2.3 生产区与办公区应分开布置,设置隔离设施和安全警示标志;具有甲、乙类火灾危险性、粉尘爆炸危险性、中毒危险性的厂房和仓库内不应设置办公室、休息室、外操室、巡检室,不得在生产区集中交接班。
- 4.2.4 甲醇、氯甲烷、氯硅烷单体等易燃物料储存单元(含堆场)宜位于企业边缘的安全地带、远离明火或散发火花的地点,靠近江、河、海岸边时,应采取防止液体流入江、河、海的措施。氯硅烷单体类库区及其装卸设施应布置在人员集中场所及明火地点或散发火花地点的全年最小频率风向的上风侧。
- 4.2.5 厂区道路宽度应符合道路两侧建筑物、构筑物及生产装置对防火间距的要求,满足工业运输线路布置、工程管线布置和生产装置施工、安装与检修的要求。

4.3 火灾危险性分类与防火防爆

- 4.3.1 生产装置火灾危险性类别和防火分区的设置应符合 GB 50016、GB 50160 的要求。有机硅单体生产企业火灾危险性分类和举例见附录 A。
- 4.3.2 硅粉车间等厂房及库房的泄爆应符合 GB 50016 的要求,单体合成、单体精馏和氯甲烷、氯硅烷罐区等露天装置的防爆应符合 GB 50160 的要求。
- 4.3.3 布置在装置内的控制室或机柜间面向具有火灾、爆炸危险性装置一侧应满足 GB 50160 的要求。

4.4 自动化控制

- 4.4.1 企业应努力提高自动化控制水平,减少现场人员数量。改建、扩建项目人员劳动生产率应优于原有装置。

4.4.2 生产装置应设计、装备自动化控制系统。构成重大危险源的,应配备温度、压力、液位、流量、重点组分等信息的不间断采集和监测系统,并具备信息远传、连续记录、事故预警、信息储存(不少于 30 d)等功能。厂区高点宜设置全厂性的视频、红外或其他风险监控系統,实现对重大危险源和主要安全风险区域的全覆盖监控,以缩短事故查证、处置的反馈时间。

4.4.3 对构成重大危险源的氯甲烷罐区、甲醇罐区、氯硅烷罐区等重点设施,应在进出口管道靠近储罐根部位置设置紧急切断装置,构成一级或者二级重大危险源的,应配备独立的安全仪表系统(SIS);其他生产装置和储存设施在风险分析的基础上,确定安全仪表功能(SIF)及其相应的功能安全要求或安全完整性等级(SIL),并按照 GB/T 50770 的要求设置安全仪表系统。

4.4.4 有毒、可燃气体泄漏检测报警系统的设置、使用应满足 GB/T 50493 的要求,可燃气体和有毒气体检测报警信号发送至有人值守的现场控制室、中心控制室等进行显示报警。氯硅烷类可燃气体宜选用红外气体探测器或 HCl 检测仪(电化学)或抗毒性催化燃烧型探测器。

4.5 电气安全

4.5.1 爆炸性气体环境危险区域、爆炸性粉尘环境危险区域的划分及爆炸性环境电气设备的设计、选择和安装应按 GB 50058 的规定执行。

4.5.2 有机硅单体项目供电负荷等级应满足 GB 50052 的要求。

4.5.3 地区架空电力线路不应穿越生产区,生产区外架空电力线路应符合 GB 50160 的要求。

4.5.4 生产装置内防雷防静电系统的设计、安装和维护保养应按 GB 50057、GB 50650、SH/T 3097 的规定执行。

4.6 防腐蚀

4.6.1 应对硅粉加工、输送及合成流化床等易受硅粉磨蚀的关键设备,建立关键设备重点部位台账,运行期间每合成周期至少进行一次测厚以分析磨蚀速率,以设计规定的最小壁厚作为更换依据。

4.6.2 应对流化床反应器、精馏塔、水解反应器、裂解反应器及氯硅烷储罐等关键设备建立检修规程,明确设备检修周期、检修内容,做好腐蚀情况检查与记录。

4.6.3 非金属材质设备和容器应设置温度、压力联锁、低压报警、液压密封等安全措施,防止出现超压、超温、负压现象。

4.6.4 制定氯硅烷原料质量控制指标,进行在线(或连续)检验分析,采样应避免原料带入水分导致设备腐蚀。

4.6.5 建立高风险腐蚀点位台账,制定巡检计划,每班对关键件部位进行巡检,并做好记录。

4.6.6 与含有盐酸、氯硅烷等酸性物料换热的循环水、冷却水系统应设置 pH 值或电导率分析仪,并实时检测。

4.6.7 设备及管道外防腐,应满足 HG/T 20679 的要求。

4.7 储存设施

4.7.1 储罐应设置液位、压力、温度显示仪表,并根据需要设置报警联锁功能。新建、扩建、改建项目中 300 m³ 以上的甲基氯硅烷罐区,宜按照该罐区单个最大容积储罐配备备用储罐或应急收集设施;储存氯硅烷液体不应采用常压容器;300 m³ 以上甲基氯硅烷储罐宜设计为上出料或地理储罐,或采取其他措施降低泄漏及流淌火的风险。

4.7.2 甲、乙类液体的轻便容器(如桶、瓶)存放在室外时,应设置防液体流散设施,并配置防晒棚或水喷淋(雾)设施。氯硅烷储罐区应设防晒设施或其他降温设施,甲、乙类液体(应根据物料特性)储罐阀

门应根据所在地区气候条件考虑是否配置冬季防冻措施。

4.7.3 火灾危险性类别不同的储罐在同一罐组内布置时应设置隔堤；甲基氯硅烷储罐应采用氮气保护措施，氮封系统应完好投用；常压储罐与压力储罐不得布置在同一罐区。可燃、易燃液体罐区的专用泵应设在防火堤外，泵与储罐距离应符合 GB 50160 的要求。

4.7.4 危险化学品应储存在专用的仓库中，储存场所的建筑结构、电气、通风、调温、消防设置及储存量限制等应符合 GB 15603、GB 17914 的要求。剧毒品储存应满足 GA 1002 的要求。

4.7.5 甲类物品库房应单层独立设置。储存甲类物品的库房与民用建筑、明火地点的防火间距应符合 GB 50016 的规定。

4.7.6 根据高沸物、低沸物、浆渣等产物危险特性和风险辨识与评估结果，明确其安全储存要求，分类、分区储存，并设置泄漏检测报警、通风、应急处置等安全措施；渣浆、高沸物、含有硅氢结构的副产物、高沸裂解釜底物、低沸歧化釜底物等桶装副产物不得露天储存，应存放在专用库房或专用堆场，并配置防晒、防水、通风及消防设施，或用管道传输至密闭容器中储存。副产物临时中转（不超过 24 h）应采取降温、遮阳措施；副产物采出、包装和储存应保证氮气密封或隔绝空气。

4.8 消防

4.8.1 厂区消防系统设计应符合 GB 50160 和 GB 50974 的规定。

4.8.2 厂区的消防用水量应至少按同一时间内的火灾处数和相应处的一次灭火用水量确定；消防水泵的主泵应采用电动泵，备用泵应采用柴油机泵，且应按 100% 备用能力；应设独立的稳高压消防给水系统，其压力宜为 0.7 MPa~1.2 MPa。

4.8.3 生产作业场所应按 GB 50140 的规定配消防器材。硅粉加工、单体合成、单体精馏等车间和氯甲烷、甲基氯硅烷、硅氧烷、副产物的罐区、库房或堆场宜设置专用消防系统。

4.8.4 扑救氯硅烷类液体火灾或硅粉等可燃固体火灾应根据着火物质性质选用针对性的灭火剂或技术手段；必要时，应在确保安全的情况下进行特定着火物质的灭火实验以确定针对性的灭火措施。

4.8.5 涉及氯硅烷、甲醇等甲、乙类介质的设备群应设置水炮保护。固定式水炮的布置应根据水炮的设计流量和有效射程确定其保护范围。消防水炮距被保护对象不宜小于 15 m，消防水炮的出水量宜为 30 L/s~50 L/s，水炮应具有直流和水雾两种喷射方式。

4.8.6 氯甲烷罐区应设置消防冷却水系统，并应配置移动式干粉等灭火设施，消防冷却水系统的用水量应符合 GB 50160 的要求。

4.8.7 应设置火灾报警系统，生产区、公用及辅助生产设施、全厂性重要设施和区域性重要设施的火灾危险场所应设置火灾自动报警系统、火灾电话报警系统和火灾手动报警按钮，其设计应满足 GB 50160 的要求。

4.8.8 工艺装置、罐组或其他设施及建筑物、构筑物、管沟等的排水出口应设水封，水封高度不得小于 250 mm。

4.9 工艺泄压释放

4.9.1 压力容器应设置安全泄放装置，放空管应采用金属材质；硅粉加工、单体合成、单体精馏、加压水解等工艺环节或设备宜在安全泄放装置基础上设置预防性配套安全设施。

4.9.2 紧急泄放系统应满足以下要求：设置爆破片和导爆管的，导爆管口应朝向无火源的安全方向，必要时应采取防止二次爆炸、火灾的措施；流化床、闪蒸罐等配有可能被粉体物料堵塞或腐蚀的安全阀，在安全阀前应设爆破片或在其出入口管道上采取吹扫等防堵措施；涉及氯甲烷或甲基氯硅烷单体的设备，事故紧急排放设施应排放至安全地点。当尾气中含有氯甲烷等难溶于水的易燃、有毒成分时，不应

排入水洗系统,确需排入水洗系统的,应采取安全措施。

4.9.3 两端阀门关闭且因外界影响可能造成介质压力升高的氯甲烷、甲、乙 A 类液体管道应采取泄压安全措施。

4.10 应急处置

4.10.1 生产场所应按照 GB 30077 的规定配备应急救援物资,并定期检查,保持有效状态。

4.10.2 应按照生产过程的异常工况,制定现场应急处置措施。

5 过程安全措施

5.1 通用工艺安全措施

5.1.1 涉及放热反应的生产装置和过程,应开展过程风险评估和物料的热稳定性分析;有机硅单体生产过程中涉及的原料、中间产品、产品、副产品以及其他危险特性不清的化学品,应按照有关规定进行物理危险性鉴定,确定化学品的危害信息及应急处置措施,在生产、使用、储存、装卸、废弃处置等环节完善风险防控措施。

5.1.2 有机硅单体新建、改建、扩建项目应在基础设计阶段开展设计阶段的危险与可操作性分析(HAZOP),在试生产后、安全设施竣工验收前组织正式运行前的 HAZOP 分析,在役运行期间每 3 年进行一次 HAZOP 分析。

5.1.3 应按岗位编制各工艺过程的安全操作规程,明确工艺控制指标;安全操作规程内容应满足 AQ/T 3034 的要求,每年要对操作规程的适应性和有效性进行确认,至少每 3 年对操作规程进行审核修订;工艺技术、设备发生重大变更时,应实施变更管理,及时审核修订安全操作规程。

5.1.4 应根据安全风险辨识分析结果及工艺、安全和环保等要求制定开停车方案,按照 HG 20231 的要求编制安全措施和开停车步骤确认表并严格执行;落实开停车安全管理责任,严格执行开停车方案,建立重要作业责任人签字确认制度。

5.1.5 设备管道吹扫置换应使用高纯氮气,高纯氮气规格应满足氮中氧含量小于 0.5%(V/V),露点温度小于-40℃或更严格要求,氮气吹扫置换操作应采取防窒息措施。

5.1.6 企业应根据反应机理对核心参数进行精心调控,持续总结经验并优化工艺控制,降低波动及风险概率,减少副产物的产生量。

5.1.7 所有相关仪表监控装置应采取周期性或不定期校验,确保正常投用,设置备用仪表和必要冗余等多种措施;易腐蚀、磨损、堵塞部位的仪表应设置备用仪表或预防性监控手段。

5.1.8 企业应根据工艺特点和事故规律,进一步强化对甲基氯硅烷、硅氧烷、副产物等的火灾事故预防及应急处置措施,以及对含氯物料泄漏事故及由此导致的氯化氢气体泄漏事故的预防和应急处置措施。

5.2 硅粉加工

5.2.1 应按照 GB 15577 的要求建立粉尘清扫制度并严格执行,应落实执行粉尘防爆措施。硅粉研磨不宜使用立式循环风辊磨。

5.2.2 硅粉除尘系统应采用惰化防爆的工艺,相关设备应进行氧浓度监测,氧含量宜低于 7%(V/V);布袋除尘器应采用氮气反吹,开在室内的泄爆口应采用无焰泄爆设计;硅粉气力输送应使用惰性气体作为动力源并设置可靠的静电接地;硅粉储存、输送设备及管道系统应采取耐磨损设计并周期性测厚。有机硅单体生产场所空气中有毒物质及粉尘容许浓度按附录 B 要求。

5.2.3 运行期间发生硅粉泄漏时应立即停车,停止进出料,打开尾气阀门泄压,防止因泄漏出现着火爆

炸等次生事故；应在安全可靠前提下采取措施隔离系统周边可燃物料，缩小事故范围。

5.2.4 停车时，应在所有进出料停止后与其他系统断开；如物料暂未导出，应持续监控机内参数并确保在正常范围内；如需检修，则应将机内所有物料导出，并经高纯氮气置换合格后再处理。

5.3 氯甲烷合成

5.3.1 应通过优化工艺控制提高反应稳定性，延长开车周期，降低设备开停车及清理维修频次。

5.3.2 涉及氯化氢、硫酸、甲醇、氯甲烷等危险化学品的中间罐或设备应设置温度、压力连锁或在线监控装置，腐蚀性介质输送管道及设备应定期检测壁厚并配备泄漏检测报警设施，避免发生腐蚀泄漏；装置区应按照 GB/T 50493 的要求设置可燃及有毒气体检测设备。

5.3.3 发生物料泄漏时应立即将泄漏部位与其他部分切断，并利用尾气管道泄压，当系统压力低于氮气系统压力时，可向系统内通入氮气以降低泄漏物中可燃物质含量，避免发生着火爆炸等次生事故；涉及氯甲烷的设备，事故紧急排放应泄放至安全地点；涉及氯化氢主管道泄漏的，事故紧急排放应泄放至氯化氢安全吸收装置。

5.3.4 氯甲烷合成运行中应定时对各重要部位气体及物料成分进行检测，通过检测结果对控制参数进行适当调整，以优化运行效果。

5.3.5 氯甲烷合成系统停车过程中，要注意各参数是否异常，特别是系统压力及液位，随时做好泄压及隔离的准备。

5.4 单体合成

5.4.1 对反应关键参数进行在线监控和精细化控制。应从本质安全角度提高硅的元素利用率，降低副产物和活性固体粒子的采出量，并根据工艺危害分析结果设置相应安全措施。

5.4.2 硅粉与触媒的进料应准确计量、科学配比，严格控制加料速度，保证两者在反应前混合均匀；硅粉进料系统、旋风、回床系统及湿法除尘系统应重点监控壁厚以防止泄漏。发生泄漏时应立即依据实际情况将泄漏部分切断，并通过尾气泄压、通入惰性气体或粉体、将物料压至事故收集罐等方式降低事故危害，同时根据物料特性进行处置。

5.4.3 氯甲烷预热及气化、外置旋风及回床、细粉采出、湿法除尘等部位应设置可燃、有毒气体检测报警器及区域声光报警装置。对物料泄漏起火风险较高的环节应重点管控。

5.4.4 合成尾气水洗塔应设有防止水解物堵塞的措施和灭火措施（氮气或蒸汽）并正常运行。涉及甲基氯硅烷单体的设备，事故紧急排放应泄放至水洗塔后再排至安全位置。

5.4.5 导热油系统应设置安全泄放装置；导热油炉及附属导热油储罐、导热油炉输送泵等设备周围应设置防止导热油外溢的措施。直接式火焰加热的导热油加热炉系统应配备灭火系统，灭火气体宜采用蒸汽或氮气，当能够提供稳定的蒸汽供应时，应选用蒸汽。灭火氮气和灭火蒸汽管线上的电磁阀和其他阀门均应装设在明显、安全和操作方便的位置。

5.4.6 从单体合成系统采出的废触体、浆渣应在密闭条件下采出、水解或钝化。水解或钝化处置后的固渣存放于装置区外的通风处，待失活后送转化系统或委外处理；单体合成系统在停车阶段应使用氮气将剩余废触体导出并置换合格，使用盲板或截断阀与其他系统断开。

5.5 单体分离

5.5.1 精馏塔应根据工艺要求保证平稳开车，并连续或在线对关键参数进行监测，发生参数偏离时应根据操作规程进行微调，防止因参数剧烈波动引发事故。精馏塔应设置超压排放设施，并设置压力、温度报警连锁及切断塔釜热媒等应急措施。

5.5.2 开车过程中冷热源的投入应遵循“先冷后热”原则,先通冷却介质,再通加热介质,在通入热源之前应先进料,避免加热设备干烧。停车时应遵循“先热后冷”原则,当所有进出料停止并与其他系统断开后,先停止热源,待塔内温度、压力降低至设定目标值后方可关闭冷却介质。精馏塔开车和停车过程中应持续监视塔内压力、温度。

5.5.3 发生泄漏时应立即停塔,停止加热和进出料,打开尾气阀门泄压,通入高纯氮气,防止出现着火爆炸等次生事故。如条件允许,可使用带压堵漏工具对泄漏部位进行封堵,否则应在设备停车、塔内物料导出并使用高纯氮气置换合格后,再对泄漏部位进行检修处理。若塔内物料未导出,则应继续监测塔内参数并确保正常;停塔后应通入高纯氮气并确保塔内微正压。

5.6 二甲基二氯硅烷水解

5.6.1 二甲基二氯硅烷水解系统应通过工艺优化实现系统长周期平稳运行,减少设备开停车及检修频次,降低副产酸量;运行中要定时或在线对关键参数进行监测,并根据结果对操作参数进行适当调整,以优化运行效果。

5.6.2 二甲基二氯硅烷水解应配置氯化氢安全吸收系统。事故状态时,应考虑紧急降低或切断进料,吸收装置设计能力应满足事故状态下吸收产生最大量氯化氢的能力;当物料大量泄漏时,应尽快切断系统,并在泄漏部位适当距离外采取固定或临时喷雾等措施制造水幕以吸收氯化氢,不应直接用水冲洗泄漏部位和泄漏的物料。

5.6.3 从设计、材质、原料质量、应急设施等角度切实加强水解设备、设施和建(构)筑物的防腐蚀、防泄漏管理;应确保副产氯化氢气体充分干燥后进入氯甲烷系统;配置的防酸应急池或罐容积应不低于装置2 h以上单体物料进料量对应体积。

5.6.4 使用高温蒸馏方式进行水解产物净化处理和环线分离的,应配置温度、压力联锁和安全泄压装置,避免硅氧烷蒸汽超压或泄漏。使用负压操作的,应避免在真空系统中使用水作为真空泵的工作液。

5.7 水解物裂解

5.7.1 应严格控制水解物进料质量、水解物与催化剂配比,确保裂解反应稳定可控,分离塔等设备运行平稳;运行过程中应对温度、压力等关键参数实行在线检测,严格控制,发生参数偏离时,应根据操作规程对相关参数进行微调,若参数偏离较大时,宜将反应物直接排放至备用储罐,以优化运行效果。

5.7.2 发生物料泄漏时,应立即切断系统热媒,隔离泄漏部位,并向系统内或装置区域通入高纯氮气,降低泄漏物中可燃组分含量,避免发生火灾、爆炸等次生事故。必要时可以向系统引入大量冷料以实现快速降温。裂解系统尾气应收集至吸收塔后送尾气处理装置。

5.7.3 宜使用干法真空系统,避免使用水作为真空系统工作液,并采取防止水进入真空系统的措施。

5.8 副产物转化

5.8.1 应通过工艺优化,促进副产物源头减量,提高副产物转化效率和自动化水平;应配套与合成能力相匹配的副产物转化装置及能力;转化装置包括且不限于裂解、歧化、水解、钝化、触媒回收及焚烧。

5.8.2 应对裂解高沸原料进行固液分离和蒸馏分离,以提高反应稳定性并减少釜底物,降低设备频繁开停和排渣带来的风险;高沸物蒸馏分离和裂解系统均应设置温度、压力联锁,并配置紧急切断和泄放设施;高沸原料分离出的固渣、釜底物应参照单体浆渣的处置方式实行密闭处置。

5.8.3 应对低沸歧化原料有明确的质量要求,以提高反应效率、稳定性并减少釜底物,降低设备频繁开停和排渣带来的风险;低沸歧化产物应进行精馏分离,歧化及分离系统均应设置温度、压力联锁,并配置紧急切断和泄放设施;精馏釜底物应参照高沸物处置方式实行密闭处置。

5.8.4 渣浆和废触体应在密闭条件下处置；渣浆应经过分层、过滤或闪蒸后，在密闭环境下进行水解或钝化，也可通过管道输送至焚烧系统焚烧处理；废触体应在密闭环境下储存、钝化或水解；废触体仓应设置氧含量检测仪，氧含量应控制在2%(V/V)以下；经钝化或水解后的浆渣和废触体仍带有反应活性的，应于通风良好的场所内失活后再进一步处理。

5.8.5 不同的工艺尾气或物料排入同一尾气收集或处理系统，应进行工艺安全风险分析。使用多个化学品储罐尾气联通回收系统的，需经安全论证合格；严禁将混合后可能发生化学反应并形成爆炸性混合气体的几种气体混合排放；不同固、液废物进入同一焚烧系统应进行工艺安全风险分析，焚烧系统应设置温度、压力联锁，并设置切断措施及应急吸收、消防等设施。

6 包装、检验、运输与装卸

6.1 有机硅单体、硅氧烷的灌装、储存和运输，应采用不易产生或积累静电的材料包装，并采取满足标准规范的静电导消措施。

6.2 有机硅单体、硅氧烷的灌装应在通风良好或设有局部排气系统的区域进行，并符合以下要求：有机硅单体、单体副产品在灌装前应认真检查，确保容器内清洁和干燥，无残存酸、碱或清洗剂；甲B、乙、丙A类液体的装车应采用液下装车鹤管，设置可靠接地措施，并在充装前使用氮气等惰性气体充分置换；灌装过程应将灌装口延伸到容器底部附近，控制灌装速度并采取静电导消措施。

6.3 有机硅单体、硅氧烷产品的包装及包装标示应执行GB/T 23953、GB/T 20435、GB/T 20436或对应的国家、行业标准。其对应的化学品安全技术说明书和安全标签应符合GB/T 16483、GB 15258的要求，充分提示该产品静电、火灾、爆炸事故风险和安全注意事项。

6.4 应按照国家、行业及企业标准的规定进行检验，保证进厂的原料和出厂的产品符合相关标准的技术要求。

附录 A

(规范性)

有机硅单体生产企业火灾危险性分类和危险化学品举例

A.1 火灾危险性分类及防爆等级

有机硅单体生产的火灾危险性按照 GB 50160、GB 50016 的有关规定确定。相关危险化学品的理化性质及火灾危险性分类见表 A.1。

表 A.1 有机硅单体相关危险化学品的理化性质和火灾危险性分类

序号	危险化学品名称	危险性类别	闪点/℃	自燃点/℃	爆炸极限(V/V)		火灾危险性类别
					下限	上限	
1	硅粉	易燃固体-1,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-2B	—	—	—	—	乙类
2	氯化氢[无水]	加压气体-溶解气体,皮肤腐蚀/刺激-1A,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-1,对水环境的危害-急性1,急性毒性-吸入-3	—	—	—	—	戊类
3	氢气	易燃气体-1,加压气体-压缩气体	—	560	4	75	甲类
4	氯甲烷	易燃气体-1,加压气体-液化气体,特异性靶器官系统毒性反复接触-2	-46	632	8.1	17.4	甲类
5	甲醇	易燃液体-2,急性毒性-经口-3,特异性靶器官系统毒性一次接触-1,急性毒性-经皮-3,急性毒性-吸入-3	开口 16 闭口 12	455	5.5	44	甲类
6	甲基二氯硅烷	易燃液体-2,遇水放出易燃气体的物质-1,急性毒性-经口-3,皮肤腐蚀/刺激-1A,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-1,急性毒性-吸入-3	-32	316	6.0	55.0	甲类
7	甲基三氯硅烷	易燃液体-2,皮肤腐蚀/刺激-2,特异性靶器官系统毒性一次接触-3,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-2	-9	>404	7.6	20.0	甲类

表 A.1 有机硅单体相关危险化学品的理化性质和火灾危险性分类（续）

序号	危险化学品名称	危险性类别	闪点/℃	自燃点/℃	爆炸极限(V/V)		火灾危险性类别
					下限	上限	
8	三甲基氯硅烷	易燃液体-2,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-1,皮肤腐蚀/刺激-1,急性毒性-经皮-4,急性毒性-吸入-3,急性毒性-经口-5	-28	—	1.8	—	甲类
9	二甲基二氯硅烷	易燃液体-2,皮肤腐蚀/刺激-2,特异性靶器官系统毒性一次接触-3,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-2	-16	—	3.4	9.5	甲类
10	硫酸	金属腐蚀物-1,皮肤腐蚀/刺激-1A,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-1,急性毒性-吸入-2,急性毒性-经口-5,急性毒性-经皮-5,对水环境的危害-急性3	—	—	—	—	戊类
11	盐酸	金属腐蚀物-1,皮肤腐蚀/刺激-1B,严重眼睛损伤/眼睛刺激性-1,特异性靶器官系统毒性一次接触-3,对水环境的危害-急性2,急性毒性-经口-4,急性毒性-经皮-3,急性毒性-吸入-3	—	—	—	—	戊类
.....							

A.2 有机硅单体生产车间火灾危险性分类

A.2.1 氯甲烷合成车间、单体合成车间、精馏分离与单体罐区的火灾危险性类别为甲类。

A.2.2 硅粉加工生产车间火灾类别为乙类,属爆炸性粉尘环境;硅块仓库火灾类别为丁类。

附 录 B

(规范性)

有机硅单体生产场所空气中有毒物质及粉尘容许浓度

有机硅单体生产场所空气中有毒物质及粉尘容许浓度见表 B.1。

表 B.1 有机硅单体生产场所空气中有毒物质及粉尘容许浓度

序号	危险化学品名称	健康危害特性	毒性危害级别	工作场接触限值/(mg/m ³)		
				MAC	TWA	STEL
1	硅粉	矽肺	—	—	10	—
2	氢氧化钾	灼伤	Ⅳ	2	2	—
3	氢氧化钠	灼伤	Ⅳ	2	2	—
4	氟利昂 22	中毒	Ⅳ	—	3 500	—
5	甲醇	窒息	—	—	25	50
6	氯甲烷	中毒、灼伤	Ⅱ	—	60	120
7	二甲基二氯硅烷	中毒、灼伤	Ⅱ	2	—	—
8	三甲基一氯硅烷	中毒、灼伤	Ⅱ	—	—	—
9	氯化氢	中毒、灼伤	Ⅱ	7.5	—	—
10	盐酸	中毒、灼伤	Ⅱ	7.5	—	—
……						

附 录 C

(资料性)

有机硅单体生产过程中的危险因素和有害因素

C.1 危险因素

C.1.1 火灾

火灾发生应具备空气(氧气)、可燃物质、着火源三个条件。当甲基氯硅烷、硅氧烷或废触体等副产物的容器或管道破裂泄漏时,容易引起火灾。以下因素可引起火灾事故的发生。

- a) 可燃物质:
 - 1) 甲基氯硅烷、高沸物、硅氢;
 - 2) 硅粉、废触体、渣浆;
 - 3) 甲醇、氯甲烷、轻烃等;
 - 4) 硅氧烷。
- b) 着火源:
 - 1) 明火:电加热器、作业场所内部或外部带入的烟火、照明灯具灼热表面,设备、管道、电器表面的过高温度、气焊割明火、机动车排气管喷火、烟囱飞火花等;
 - 2) 摩擦冲击:机械轴承发热,钢铁工具、铁桶和容器与地面相互碰撞或与地坪撞击,带钉鞋与地坪撞击等;
 - 3) 电器火花:电路开启与切断、短路、过载,线路电位差引起的熔融金属,保险丝熔断、外露的灼热丝等,击穿产生的拉弧等;
 - 4) 静电放电:甲基氯硅烷设备、容器、管道静电积累或容器、管道破裂等;
 - 5) 雷电;
 - 6) 化学能:自燃(硅氢、硅粉、废触体),物质混合剧烈放热反应(强酸碱中和)等;
 - 7) 日光聚焦。
- c) 增加燃烧的危险因素:
 - 1) 密闭空间富氧状态;
 - 2) 火灾时继续通风;
 - 3) 盛装易燃易爆液体的压力容器、管道破裂与容器倾复后的流淌和扩散;
 - 4) 比空气重的可燃蒸气积聚的地方(如地沟等);
 - 5) 室内气温高。

C.1.2 爆炸

可引起爆炸的危险因素:

- a) 密闭空间及通风不良处所,易燃气体及粉尘积聚达到爆炸极限,遇到火源瞬间燃烧爆炸;
- b) 甲基氯硅烷、硅氧烷、甲醇、氯甲烷、烷烃气相混合气泄漏并达到爆炸极限,遇到火源瞬间燃烧爆炸;
- c) 合成或精馏联锁失效,导致高温反应物或单体与空气接触形成爆炸;
- d) 容器或管道因超压或超温发生的爆炸。

C.1.3 中毒

作业人员过量或大量接触化学毒物,引发组织结构和功能损害、代谢障碍而发生疾病或死亡者,称为中毒。中毒的严重程度与剂量有关,多呈剂量-效应关系;中毒按其发生发展过程,可分为急性中毒、亚急性和慢性中毒。一次接触大量毒物所致的中毒,为急性中毒;多次或长期接触少量毒物,经一定潜伏期而发生的中毒,称慢性中毒;介于两者之间的,为亚急性中毒。

生产性物质:氯气、氯化氢、氯硅烷等生产性有毒物质,通过呼吸道、消化道及皮肤侵入人体或眼睛。有的可刺激黏膜(上呼吸道)或视网膜,有的可引起过敏反应或皮炎,有的造成急、慢性中毒。

C.1.4 灼伤

有机硅单体生产过程中涉及氯硅烷、盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾等腐蚀介质,作业人员在生产活动中因物料迸溅、泄漏、意外接触等原因,有被这些腐蚀性介质灼伤的可能。

C.1.5 触电

有机硅单体涉及动力设备和电加热、电伴热等设备设施,可能发生电路短路、漏电或线路接地不良,造成人员触电的危险。

C.2 有害因素

有机硅单体生产过程中可产生的有害因素:

- a) 细硅粉和无定型硅粉通过呼吸道进入人体可造成尘肺等呼吸道疾病;
- b) 吸入氯硅烷气体会造成呼吸道、眼、皮肤的腐蚀和刺激;
- c) 噪声、振动:生产作业中所使用的某些设备,如空压机、电动机、磨机和真空泵等设备转动;
- d) 高温:单体合成反应等高温作业。

C.3 其他危险有害因素

除上述火灾、爆炸、中毒、灼伤等危险有害因素外,建设项目还存在电气伤害、机械伤害、高处坠落、物体打击、起重伤害等可能造成作业人员伤亡的危险、有害因素。
