

·调查与研究·

首批重点监管的 15 种危险化工工艺反应失控浅析

张帆,姜杰,黄飞,石宁,谢传欣

中石化青岛安全工程研究院化学品安全控制国家重点实验室,青岛 266071

摘要:针对化工过程的反应失控危险性,分析失控反应发生的原因,介绍反应失控的评估方法和常用的实验测试技术,说明各测试技术与实验目的的关系,解释了测试结果的含义与具体应用方法;根据国家安监总局发布的首批重点监管的 15 种危险工艺,介绍了其工艺特点与主要危险,并针对每种危险工艺,简析了其失控原因,为安全控制方案的制订提供了技术支持;以光气化反应为例,分析了具体工艺的失控模式。

关键词:危险工艺;反应危害;反应失控;热稳定性

中图分类号: X924

文献标志码: A

文章编号: 1007-1326(2013)04-0187-05

Analysis of reaction runaway for 15 hazardous chemical process issued by SAWS

ZHANG Fan, JIANG Jie, HUANG Fei, SHI Ning, XIE Chuan-xin

State Key Lab for Safety Control, Qingdao Academy of Safety Engineering of Sinopec, Qingdao 266071, China

Abstract: To eliminate the reaction runaway of chemical process, the reason for the reaction runaway was analyzed, the assessment methods of reaction runaway and common test technology were introduced. The objective of testing, the selection of test technology, and the meaning of the test results were explained. The process characteristics and main risk of 15 kinds of hazardous process, issued by SAWS, were introduced. The major causes of runaway of each kind of hazardous process were discussed and technical support for the safety control scheme was present. Finally, the specific process control model of phosgenation reaction, as an example, was analyzed.

Key words: Hazardous process; Reactivity hazard; Runaway reactions; Thermal stability

1 前言

化学物质在制造或储存、运输过程中,可能会由于一些非预期因素导致反应过程偏离正常操作范围,此时若伴随放热化学反应,且热量无法有效移除时,将造成系统温度升高,反应更加激烈,生成更多热量或气体,若产生的热量超过了工艺设备的散热能力,就会导致反应失控。最典型的失控情况是:对反应可能产生的热量估计不足,错误地用低散热能力来控制能量平衡,造成一些本身反应不是很剧烈却引发设备无法承受的非所需反应,并最终引起失控。

化学反应性危害是化学品生产制造过程中的主要危害,多由物质不稳定或不可控制的放热反应造成,常发生于储槽和反应性物质的处理、反应及反应产物纯化时^[1]。国内外研究机构针对化学反应安全和化工企业安全也开展过一系列研究^[2-12]。为提高国内化工装置的本质安全水平,2009 年国家安全生产监督管理总局发

布了《首批重点监管的危险化工工艺目录》和《首批重点监管的危险化工工艺安全控制要求、重点监控参数及推荐的控制方案》(安监总管三[2009]116 号),把光气及光气化工工艺、电解(氯碱)工艺、氯化工艺、硝化工艺等 15 种工艺过程列入国家首批重点监管的危险化工工艺,以此促进化工企业安全生产条件的进一步改善。

本文拟在介绍 15 种危险工艺反应特点的基础上,分析其发生失控反应的模式与控制方法,有助于了解其化学反应特征,考察工程设计的合理性,完善控制系统,开发针对性较强的安全防护技术措施。

2 失控原因及 15 种危险工艺反应失控形式

2.1 失控反应发生原因

按失控反应发生的原因种类划分,主要分为以下 4 类:

(1) 热化学因素:主反应或副反应大量放热;升温造成压力上升;生成物受热分解。

作者简介:张帆(1981-),男,硕士,工程师,主要从事化学品和石油化工安全技术研究工作。

(2) 反应速率因素:加料过量、过快、不纯物污染、搅拌因素等导致主副反应速率太快、放热太多、速率太快;达失控反应的最大反应速率时间(time to maximum rate, TMR)太短。

(3) 传热因素:反应物质的比热容小;热传效果不佳;系统的黏度升高;生成物的比热容变小。

(4) 设备操作因素:冷却方式不妥;冷却系统故障;紧急排放系统失效;紧急情况的操作与训练不足。

热累积是失控反应发生的关键,热累积的形成归因于反应物质本身的特性和系统冷却设计问题。失控反应发展过程见图 1。

国家重点监管的 15 种危险工艺都具有较高的危险性,需要分析研究其各自工艺特点与反应失控形式,制定合理的安全控制方案。

2.2 各危险工艺反应特点

虽然 15 种工艺都属于重点监管范畴,但有的装置类型单一,总数量较少,如合成氨工艺;有的装置类型复杂,涵盖广泛,如氧化工艺、聚合工艺。因此,需要分开来讨论每一类工艺的反应特点和典型危险。见表 1。

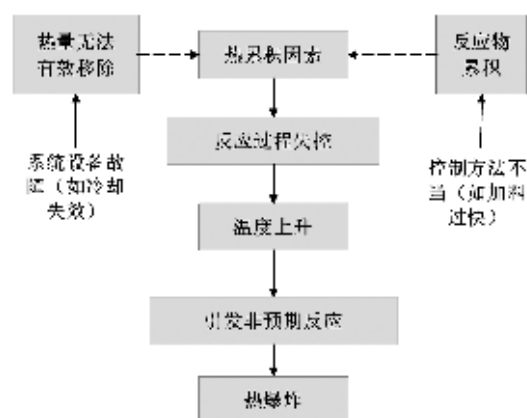


图 1 失控反应发展过程

2.3 15 种危险工艺潜在失控原因

上述 15 种危险工艺中,裂解裂化,加氢中的加氢裂化、油品加氢精制,聚合中的聚乙烯、聚丙烯等工艺类型,虽然危险较高,但工艺规模大、技术成熟,一般分布在大型国有企业中,安全控制水平较高,发生失控的风险相对较小;但重氮化、过氧化等工艺,在不同规模的化工企业中都有分布,安全控制措施提升空间较大。各危险工艺的主要失控原因见表 2。

表 1 15 种危险工艺的工艺特点与主要危险

工艺类型	工艺特点	主要危险
光气化	光气化学性质活泼,既有酰氯的通性,又能与伯胺类化合物生成异氰酸基化合物。光气合成和有光气参与的工艺都属于本类。	1)光气剧毒;2)反应介质具有燃爆危险性;3)副产物氯化氢具有腐蚀性。
电解(氯碱)	电解食盐水生产烧碱,副产品氯气或氯化氢,主要包括离子膜和隔膜两种技术。	1)氢气与氯气混合爆炸;2)生成三氯化氮。3)电解溶液腐蚀性强;4)液氯泄漏。
氯化	化合物的分子中引入氯原子的反应。包含氯化反应的工艺过程为氯化工艺,主要包括取代氯化、加成氯化、氧化氯化等。	1)反应放热;2)原料大多具有燃爆危险性;3)氯气剧毒,氧化性强;4)三氯化氮;5)氯化氢腐蚀性强;6)氯化尾气可能形成爆炸性混合物。
硝化	有机化合物分子中引入硝基的反应。最常见的是取代反应。典型的硝化工艺包括直接硝化法、间接硝化法和亚硝化法。	1)反应物料危险性大,大部分具有燃爆危险性;2)硝化剂具有强腐蚀性、强氧化性;3)硝化产物、副产物具有爆炸危险性;4)反应速度快,放热量大。
合成氨	氮和氢按一定比例,在高温高压下经催化反应生成氨,主要以煤、重油和天然气为原料。	1)系统高温、高压;2)可燃气体爆炸极限拓宽;3)气体压缩机附近管道内积炭;4)设备易疲劳腐蚀,机械强度减弱;5)液氨泄漏。
裂解(裂化)	由大分子烃在高温无氧条件下变成小分子烃的反应。重质油生产汽柴油为裂化,轻质油生产小分子烯烃和芳香烃为裂解。	1)系统高温、高压;2)炉管内壁结焦;3)工艺产生的单体自聚或爆炸;4)裂解炉烧嘴回火。
氟化	化合物分子引入氟原子的反应。氟化剂通常为氟气、卤族氟化物、惰性元素氟化物、高价金属氟化物、氟化氢等。	1)反应物料具有燃爆危险性;2)为强放热反应;3)多数氟化剂具有强腐蚀性、剧毒。
加氢	有机化合物分子加入氢原子的反应。主要包括不饱和键加氢、芳环化合物加氢、含氮、氧化合物加氢等。	1)反应物料具有燃爆危险性;2)强放热反应;3)催化剂再生和活化过程中易爆炸;4)反应尾气易爆炸。
重氮化	一级胺与亚硝酸在低温下作用生成重氮盐的反应。通常重氮化试剂由亚硝酸钠和盐酸作用临时制备的,也可以使用硫酸、高氯酸和氟硼酸等。	1)重氮盐极易分解;2)氧化剂亚硝酸钠性质活泼;3)反应原料具有燃爆危险性。
氧化	有电子转移的化学反应中失电子的过程,多数表现为反应原料得到氧或失去氢,重要的氧化工艺大部分是有机物的反应。	1)反应原料及产品具有燃爆危险性;2)反应气相组成容易达到爆炸极限;3)部分氧化剂具有燃爆危险性,如氯酸钾,高锰酸钾、铬酸酐等;4)产物中易生成过氧化物。
过氧化	向有机化合物分子中引入过氧基的反应。得到的产物为过氧化物的工艺过程为过氧化工艺。	1)过氧化物都含有过氧基,极易分解甚至爆炸;2)过氧化物与有机物、纤维接触时易发生剧烈氧化;3)反应气相组成容易达到爆炸极限,具有燃爆危险。

(续表)

工艺类型	工艺特点	主要危险
氨基化	在分子中引入氨基的反应。包括烃类化合物在催化剂存在下,与氨和空气的混合物进行高温氧化反应,生成腈类等化合物。	1)反应介质具有燃爆危险性;2)氨气的爆炸极限宽;3)氨的氧化反应放出大量热;3)氨具有强腐蚀性;4)氨易与氧化银或氧化汞反应生成爆炸性化合物(雷酸盐)。
磺化	向有机化合物分子引入磺酰基和磺酰氨基的反应。磺化是放热反应,低温磺化时需要冷却,高温磺化则需要加热保温。	1)反应原料具有燃爆危险性;2)磺化剂具有氧化性、强腐蚀性;3)操作控制要求高;4)氧化硫易冷凝堵管。
聚合	由单体合成聚合物的反应。又分为缩聚反应和加聚反应。	1)反应原料大多是易燃、易爆物质;2)反应放热量大;3)高压系统中易泄漏;4)引发剂都是化学活性很强的过氧化物;5)聚合物分子量高,反应热不易导出。
烷基化	有机化合物分子中连在碳、氧和氮上的氢原子被烷基所取代的反应。在炼油过程中是非常重要的环节。	1)反应介质具有燃爆危险性;2)催化剂具有自燃危险性,遇水剧烈反应;3)操作控制要求高。

表 2 15 种危险工艺的工艺种类与主要失控原因

工艺类型	典型工艺	主要失控原因
光气化	一氧化碳与氯气的反应得到光气;光气合成双光气、三光气;甲苯二异氰酸酯的制备;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯制备等。	反应物配比错误;绝热温升高,TMR 值低。
电解(氯碱)	隔膜烧碱;离子交换膜法。	副产物分解;反应产物不相容;生成物与空气接触爆炸。
氯化	取代氯化生产甲基氯;氯化氢与乙炔生产氯乙烯;甲烷氧氯化生产甲烷氯化物等。	中间产物不稳定,如氯胺、三氯化氮、氯亚硝酰类化合物;气液氯化反应中发生气相燃爆。
硝化	氯苯硝化制备邻硝基氯苯;甲苯硝化生产硝基甲苯;硝基苯合成。	反应速度快,放热量大,传热要求高;中间产品或生成物不稳定。
合成氨	煤基合成氨;重油合成氨;天然气合成氨。	生产条件高温高压;气体泄漏。
裂解(裂化)	烃类热裂解;催化裂化;热裂化。	乙烯裂解后续加氢工艺飞温;延迟焦化的渣油热稳定性差。
氟化	五氟化磷合成;氟化铝合成等。	反应强放热;反应物配比错误。
加氢	加氢裂化;油品加氢精制;苯加氢;硝基苯加氢生成苯胺等。	加氢裂化反应放热量大;部分工艺生成不稳定中间物,如苯胺等。
重氮化	顺法重氮化;逆法重氮化。	重氮盐易分解;亚硝酸钠氧化性强,易分解。
氧化	环氧乙烷工艺;对苯二甲酸工艺;环己烷氧化制环己酮工艺;丙烯酸工艺;氨肟化工艺等。	多种氧化剂稳定性差;产物中易生成过氧化物。
过氧化	过氧化氢工艺;苯酚生产工艺;过氧化苯甲酰工艺;过氧乙酸工艺等。	含过氧基,对热、振动、冲击等都极为敏感;反应气相组成易达到爆炸极限。
氨基化	丙烯腈合成;苯甲腈合成;甲胺合成等。	反应强放热;物料配比错误;取热要求高;气相空间易达到爆炸极限。
磺化	三氧化硫磺化;氯磺酸磺化法;共沸去水磺化法;烘焙磺化法等。	反应强放热;投料操作错误;三氧化硫遇水大量放热。
聚合	聚乙烯;聚丙烯;丁苯橡胶;顺丁橡胶;腈纶工艺;聚酯工艺;聚醚工艺;聚乙烯醇工艺等。	原料自聚爆燃;反应放热量大;部分助剂活性极高。
烷基化	丁烯直接烷基化;丁烯间接烷基化;乙烯和苯反应生成乙基苯等。	部分催化剂具有自燃危险性;反应放热量大;加料控制错误。

3 反应失控评估与测试

3.1 反应失控评估方法

反应失控的评估方法中,一方面需要使用定性或半定量的分析方法,如危险与可操作分析(HAZOP)、故障树分析(FTA)、事件树分析(ETA)等;另一方面,对于具体工艺过程,需通过实验测试,得到定量的评估参数,研究失控反应可能发生的情境。常见的反应失控评估参数包括绝热温升(ΔT_{ad})、TMR 等^[13-18]。 ΔT_{ad} 表示冷却失效的情况下,相当于反应处于类似绝热的环

境中,反应热造成的温度升高; TMR_{ad} 为处于绝热反应状态时,反应体系从所需反应到达到最大反应速率的感应期。评估过程中,可将两个参数进行联用,从反应失控的严重性和可能性两方面综合判定化工工艺风险度。见表 3。表中“高”、“中”、“低”,指综合了严重性和可能性的风险度。

作为初步判断工具,该判定方法简单、方便,可快速判断出化工过程中发生失控反应危险性的程度。

表 3 TMR_{ad} 和 ΔT_{ad} 联用判定反应失控风险度

ΔT_{ad} 范围	危 险 性		
	$TMR_{ad} < 8\text{ h}$	$8\text{ h} < TMR_{ad} < 24\text{ h}$	$TMR_{ad} > 24\text{ h}$
$\Delta T_{ad} > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	高	中	低
$50\text{ }^{\circ}\text{C} < \Delta T_{ad} \leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	中	中	低
$\Delta T_{ad} \leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	低	中	低

3.2 反应失控测试方法

合理的实验技术选择与应用对评估结果至关重要。目前,有多种与反应失控相关的实验测试方法,具体方法的选用应根据实验目的和反应物的特点综合分析后确定。

3.2.1 常用测试技术 常用的测试技术包括热分析、反应量热、绝热量热等。测试目的涵盖爆炸危险性、正常反应危险性、放热反应强度与起始温度以及失控反应后果等多个方面。

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)、差热分析(differential thermal analysis, DTA)为最常用的热分析技术,可以得到测试物的放热起始温度、放热量、放热强度等重要参数;加速量热仪(ARC)和紧急泄放测试仪(VSP2)可以得到反应体系在绝热状态下的温升、压升、温升速率、压升速率及最终温度等特征参数^[19-20];反应量热仪(RC1)可以得到反应过程中热量与温度的变化情况。反应危险性评估流程与相关实验测试技术的选取见图 2。

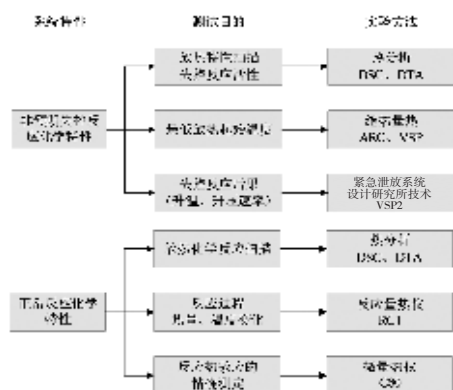


图 2 测试目的与相应实验方法

3.2.2 测试数据解释与应用 使用 DSC、DTA 进行反应物、中间产物、生产物及反应混合物等的初步热稳定性测试,主要在于对反应特性的初步了解并找出潜在热危害,可得到以下信息:(1) 放热起始温度:由放热起始温度可得到化学品热分解的难易度;(2) 分解热:由分解热可知其分解时的热危害严重性;(3) 放热速率:可由 DSC 测得的最大放热功率来得到,表示其危害的剧烈程度。放热速率快的化学品一旦分解,热量会迅速释放,系统温度就难以控制,会导致失控甚至形成热爆炸。

绝热测试是模拟反应器在绝热环境下因自加速放

热导致失控反应发生时,整个升温过程所呈现的反应特性与温度、压力变化情况。在实际使用中,对各测试方法的选择取决于反应危害的评估目的,常见的测试方法应用流程如图 3 所示。

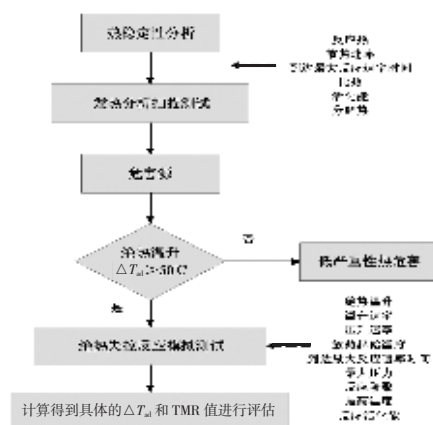


图 3 失控反应危险性评定参数的测试流程

3.3 典型工艺失控型式

15 种危险工艺的失控原因是根据反应基本特点进行的共性分析,然而每一种具体的工艺都有其各自的特点。本文以光气与胺类化合物反应为例,开展详细的实验研究。图 4 与图 5 分别为 C80 微量热仪和 VSP2 测试结果。

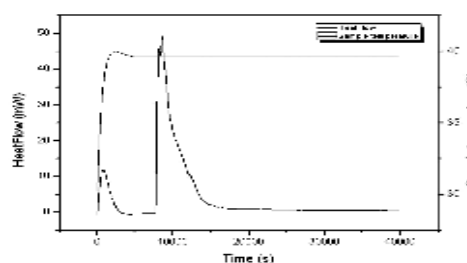


图 4 C80 量热实验结果

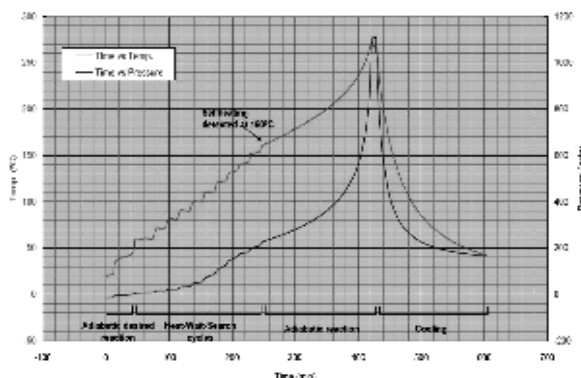


图 5 VSP2 实验温度、压力与时间的关系

从两种实验方法的结果可以发现,使用 C80 微量热仪时,实验在 40 ℃条件下恒温一定时间就可以发生反应,反应的门槛较低。当使用 VSP2 实验时,反应物料高温下能发生失控反应,测试条件下失控反应的起始放热温度约在 200 ℃~220 ℃之间,在一定条件下(很可能是杂质的存在),失控反应的起始温度能降低到 160 ℃。根据反应实验,模拟计算反应的 TMR(如图 6 所示),体系在低温下就可以发生反应,因此模拟得到的 TMR 值也比较低,反应在 50 ℃的 TMR 只有 55 min,体系极易发生失控。

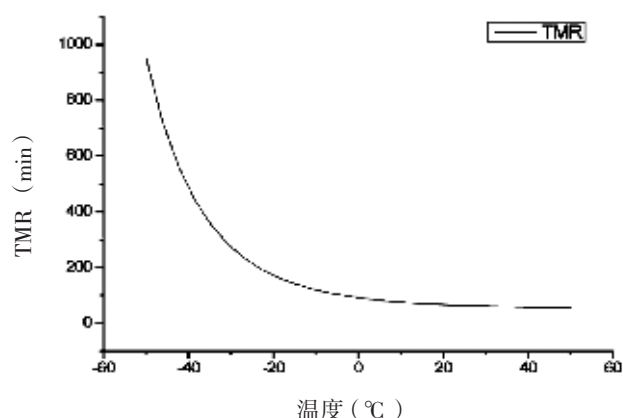


图 6 反应体系的 TMR 与温度变化的关系

4 讨论

反应失控的发生原因较多,但其本质原因是对化学工艺的了解认识不足,对潜在危险考虑不足,未能采取足够的措施将风险降低至合理水平。

反应失控的测试技术与评估方法种类也较多,在进行具体的应用时,需根据评估目的,选取合适的测试技术,结合相关理论对实验结果进行解读,选择合理的评估准则得到最终结果。

15 种危险工艺的危险性都比较高,但其失控反应特点不同。相对而言,如裂解、裂化等石油化工过程的失控反应危险性较低,但硝化、重氮化、过氧化等精细化工过程的失控反应危险性则需要重点考察。

15 种危险工艺的划分基于各工艺基本的反应特点,事实上,每种工艺种类往往包括多种具体工艺类型,这些具体工艺虽然同属一个大类别,但危险性,尤其是反应失控特点往往差别较大。因此,针对具体工艺装置,只有通过实验,得到定量的实验数据,才能全面分析其反应失控特点。

参考文献

- [1] 于树伟. 制程反应失控预防技术手册[S]. 中国台湾:台湾“经济部”工业局,2004:1-5.
- [2] Buske G R. Simple calculations, principles, and techniques to prevent reactive chemicals events in the laboratory [J]. J Chem Health Saf, 2010, 17(2):9-12.
- [3] Saraf S R. Classifying Reactive Chemicals [J]. Chem Eng Prog, 2004: 34-37.
- [4] 彭湘淮, 谢传欣, 张帆. 化学品活性反应危险性表征方法研究[J]. 中国安全科学学报, 2009, 19(7):78-84.
- [5] 姜春明, 李奇. 过程安全管理与技术的发展与应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2007, 27(5):45-49.
- [6] 白永忠. 化工过程安全中的工艺危害分析方法综述[J]. 安全、健康和环境, 2009, 9(9):2-5.
- [7] 张帆, 谢传欣, 张宏哲, 等. 化学品反应危险性分级方法研究与应用[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(8):123-128.
- [8] 白永忠, 于安峰, 党文义, 等. 工艺安全管理系统的发展现状及建议[J]. 安全、健康和环境, 2009, 9(1):2-5.
- [9] OSHA. 29CFR1910.119: Process safety management of highly hazardous chemicals[S]. USA: OSHA, 1992.
- [10] EPA. General guidance on Risk Management Programs for Chemical Accident Prevention[M]. USA: EPA, 2004: 12-18.
- [11] EU. Directive 96/82/EC(Seveso II)[S]. Paris: EU, 1996.
- [12] 张宏哲, 张帆, 张金梅, 等. 化学品危险性鉴别分类技术研究[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(4):124-129.
- [13] Pastré J, Wörsdörfer U, Keller A, et al. Comparison of different methods for estimating TMR_{ad} from dynamic DSC measurements with ADT 24 values obtained from adiabatic Dewar experiments [J]. J Loss Prev Process Ind, 2000, 13(1):7-17.
- [14] 孙峰, 谢传欣, 黄飞, 等. Fe^{3+} 掺杂对双氧水热稳定性的影响[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(4):176-180.
- [15] 陈利平, 陈网桦, 彭金华, 等. 间歇与半间歇反应热失控危险性评估方法[J]. 化工学报, 2008, 59(12):2963-2970.
- [16] Lin Y F, Tseng J M, Wu T C, et al. Effects of acetone on methyl ethyl ketone peroxide runaway reaction [J]. J Hazard Mater, 2008, 153(3): 1071-1077.
- [17] Kossoy A A, Akhmetshin Y G. Identification of kinetic models for the assessment of reaction hazards [J]. Process Saf Prog, 2007, 26(3): 209-220.
- [18] Chen K Y, Wu S H, Wang Y W, et al. Runaway reaction and thermal hazards simulation of cumene hydroperoxide by DSC [J]. J Loss Prev Process Ind, 2008, 21(1):101-109.
- [19] Kossoy A A, Hofelich T. Methodology and software for assessing reactivity ratings of chemical systems [J]. Process Saf Prog, 2004, 22(4):235-240.
- [20] Kossoy A, Benin A, Akhmetshin Y G. An advanced approach to reactivity rating assessment of reaction hazards [J]. J Hazard Mater, 2005, 118(1-3):9-17.

收稿日期:2013-03-21

修回日期:2013-05-17