

双氧水装置生产安全分析与控制措施

姜爱华

黎明化工研究设计院有限责任公司 河南洛阳 471000

摘要: 随着社会和经济的发展, 环保化工技术也得到了广泛的应用。在医药、食品、化工等诸多行业中都有应用。由于工业用双氧水的需求量越来越大, 对其安全的要求也越来越高。近几年, 我国工业用双氧水装置得到了迅速的发展, 但其生产安全问题依然存在, 尤其是近几年双氧水装置的燃烧和爆炸, 使其安全问题更加突出。文章就双氧水装置的运行状况进行了分析, 并对其危害因素进行了研究并提出了防治措施。

关键词: 氧化设备; 安全设计; 过程体系的设计

Production safety analysis and control measures of hydrogen peroxide unit

Aihua Jiang

Liming Chemical Research and Design Institute Co. LTD, Henan province, Luoyang 471000 abstract,

Abstract: With the development of society and economy, environmental-friendly chemical technologies have been widely applied in various industries such as pharmaceuticals, food, and chemicals. Due to the increasing demand for industrial hydrogen peroxide, the safety requirements for its production have also become higher. In recent years, the industrial hydrogen peroxide production facilities in China have experienced rapid development, but safety issues still persist, particularly incidents of combustion and explosion in hydrogen peroxide facilities in recent years, which have highlighted safety concerns. This paper analyzes the operational status of hydrogen peroxide facilities and studies the contributing factors to hazards, and proposes preventive and control measures.

Keywords: Oxidation equipment; Safety design; Design of process system

引言

随着双氧水的大量使用, 双氧水的装置安全性受到了人们的关注。双氧水生产设备的设计和运行有问题, 会造成严重的安全隐患, 尤其是 2012 年, 中原大化 215 双氧水装置发生了一起严重的自燃和爆炸。国内现有的双氧水装置大多采用蒽醌法进行设计。本文从工艺过程和工艺设计两个方面讨论了有关的安全问题。

一、生产工艺

双氧水是一种重要的化工原料, 采用蒽醌法进行大规模生产, 其安全性风险很大。近年来, 国内使用蒽醌法生产双氧水时, 出现了许多安全事故。因此, 对双氧水装置要进行安全分析, 并制定相应的防治对策, 以防止此类事故再次发生。

二、影响因素浅析

该设备由氢气、压缩空气、2-乙基蒽醌、重芳烃、磷酸三辛酯、磷酸三辛酯、磷酸、碳酸钾、脱盐水、低压蒸汽、氮气、工业水。根据影响双氧水装置各介质的危险特性, 将其归类。工作液系统工作液是以重芳烃、磷酸三辛酯、2-乙基蒽醌等按一定比例调配而成, 是一

种易燃的有机物, 遇火或火星时, 会产生燃烧、爆炸。在使用过程中, 若发生一次燃烧或爆炸, 会引起相邻设备的燃烧、爆炸, 对整个系统造成严重的影响。

2.1 制作装置

(氢+工作液) 氢气系统分为两大类, 其中氢气和工作液是氢气+工作液, 而氢气+工作液主要是制氢系统(我们公司的制氢系统是变压吸附制氢), 而工作液则是加氢法。氢气的爆炸区域很大, 在火星、静电等环境中, 很容易引起爆炸。氢气系统发生燃烧和爆炸的原因有: ①在生产中, 装置或装置的某些设备在启动之前, 空气的置换不合格, 在生产中产生了静电(或其它能源), 导致了燃烧和爆炸; ②当某一装置或装置的某些设备在停机维修时, 因氢或工作液体置换不彻底, 遇明火或火花时, 会引起燃烧和爆炸; ③在加氢塔生产过程中, 由于塔内氧的积累超过了爆炸的限度, 或者由于在循环工作液中 H₂O₂ 的浓度过高, 使其分解后的氧含量达到了爆炸的临界值, 在遇到火花或静电的情况下, 会引起爆炸; ④装置发生氢(或加氢)泄漏, 氢泄漏时会产生静电, 或与其它火源发生碰撞, 造成燃烧和爆炸; ⑤当使用氮气或进行下水道系统时, 氢气通过管道进入氮气管道系

统或下水道系统,发生燃烧和爆炸;⑥因设备压力过大而引起的爆炸。

2.2 双氧水体系的研究

主要包括:双氧水和双氧水+工作液两大类,其中,双氧水主要用于成品储罐区域,氧化和萃取工序。 H_2O_2 在碱性或含有杂质的情况下,容易发生自解,并产生大量的氧和热,若遇到易燃物质或能源不能及时排出,就会导致燃烧和爆炸。在双氧水体系中,会出现燃烧和爆炸的情况:①在生产中,由于氧化加酸(抽提)不足,后处理工艺中存在严重的带碱、氧化空气中含有碱(氨)、提取纯水(碱性)等因素,使双氧水体系变成了碱性,造成 H_2O_2 的分解,从而引发了爆炸;②在生产中,氢化液滤芯损坏,氧化空气滤芯损坏,提取纯水含有大量的重金属,使双氧水中的杂质进入双氧水,造成 H_2O_2 的分解,从而发生爆炸;③氧化、萃取工序的污水与后处理和氢化工艺的碱性污水混在一起,使酸性废水中的 H_2O_2 发生分解,从而引起爆炸;④在配制过程中,由于使用不当,导致废液中的 H_2O_2 发生裂解,导致发生爆炸;⑤萃取液中 H_2O_2 浓度过高,在干燥器中发生分解,造成干燥器的放空管漏料,严重时发生燃烧和爆炸;⑥在密封的容器(例如,双氧水管道两端的阀门关死),双氧水会慢慢地分解,容器内部的压力会越来越大,最后会导致装置的超压而发生爆炸。

三、双氧水设备中有害物质的影响

双氧水设备含有双氧水、氢气、工作液等多种混合物。氢气主要分布在设备的过滤器、氢化塔、氢气缓冲罐中,如果氢气泄漏,会造成爆炸、火灾、中毒等危险。在阀门和集装箱的连接处容易出现氢气泄漏。双氧水是一种无色、无味、不可燃的强氧化剂,在一定的温度下,会引发其它物质的燃烧,在高温下会迅速分解,导致中毒、爆炸等危险。因为双氧水本身就是一种不可燃的材料,所以爆炸的可能性很小,但因为它分散在不同的设备中,所以很容易被破坏,所以爆炸的面积很大。三甲苯是双氧水设备中的工作液,它是一种非常危险的液体,如果工作液中的氧气浓度太高,很容易引起爆炸。另外,在双氧水设备中,也有可能因其它物质的危险而导致事故的发生。

四、蒽醌法生产过程中的安全性问题

虽然已经总结了工业废水处理工艺中存在的危害,但由于爆破系数大,在设计时应尽量避免这种危险的事。

当稀氧化氢的原料浓度增加时,其总的有机碳安全限值将降低,从而导致产品的品质降低。因为稀有金属中的杂质会滞留在设备的蒸发器底部,在杂质的作用下,容易发生爆炸,也可能导致残留的杂质氧化。所以,在蒸发器的底部,要设置一条设计好的排出管,并设置一个温度报警器,安装一个开关阀,可以将注水的温度降下来,从而有效地控制氧化氢气的分解。

将压力容器顶端的监测警报信号设置为加氢塔工作液的进料和加氢过程中的泄漏警报。对设备的各个部分进行实时监测。在氢气系统、氮气系统和工作液体系统中均采用了绝缘设计。对酸性和碱性的工作液体进行彻底的隔离,以避免其对氧化反应的影响。在氢气系统和关键设备的入口安装有相应的灭火装置。

选择高品质的不锈钢原料,用于生产双氧水的设备,与原料及工作液体进行接触。其次,选择奥氏体不锈钢材质为低碳材质,并与过氧化氢发生反应。球阀是一种用于双氧水的接触阀,可以迅速地进行断开。由于工作液体的腐蚀性很大,因此需要使用聚乙烯等密封材料。同时,在加氢过程中,若工作液体温度过高,则不能采用聚乙烯,以防止因加热而产生变形、漏料等。

五、双氧水装置的安全操作

蒽醌法双氧水的生产,需要大量的可燃性材料,一旦出现泄漏,将会导致严重的事故。所以,这个工厂必须是半开放式的。由于这种情况下泄漏的气体可以及时地被吹走,防止积聚,从而提高了设计车间的工作环境,增强了员工的人身安全。其次,要加强员工的操作和安全教育,提高员工的安全意识,提升他们的操作技巧。可以防止操作中的错误,从各个角度防止意外。据调查,由于近几年来,许多工人都因为工作失误而发生了爆炸,所以为了减少事故的发生,必须在大型设备上设计炸药。在户外的大型建筑里面,都有防雷的设计,可以将各种因素都考虑进去,将意外降到最低。

5.1 工作液的处理主要包括:工作液的配制、芳烃的预处理、废芳烃的回收、废碱液和废水的回收。

5.1.1、芳烃的预处理是一种非常危险的工作,因为它的沸程为 $150\sim 200^\circ\text{C}$,我们采取了减压蒸馏的方式,但它的蒸馏温度也达到了 120°C ,因此必须时刻关注反应釜的温度和真空度,避免在蒸馏过程中,双氧水会流入反应炉中而引起爆炸。

5.1.2、在正常生产中,系统的各个部位都要进行污水排放,氧化塔的废水是酸性的,含有高浓度的双氧水,所以,干燥塔、碱池、石灰床,都是碱性的,每一次排放,都会有少量的工作液体被带走,这些液体会被送到一个反应釜中进行处理,然后被重新利用,这就涉及到反应釜的安全问题。正确的方法是选择PH试纸来测试配制釜的酸碱度,若为碱性,则要继续清洗,若不能除去碱性,则添加少量的磷酸,直到反应釜变成中性或酸性。

5.2 加氢过程中的安全管理

这种反应是在固定床中进行的,其原理是在钯触媒的作用下,蒽醌加氢,产生氢蒽醌,在 $0.25\sim 0.3\text{ MPa}$ 之间,氢气和氧的爆发限为 $4\sim 75\%$,所以,在充氢的固定床中,严格地禁止了空气和氧的进入,在生产过程中,需要先用氮取代,而且氮的含氧量要低于 0.4% 。在生产过程中,要随时监测氢化气的含氧量,并在固定床上放置钯催化剂,禁止将双氧水带入工作液体,以免氧化反应产生氧

气,引起爆炸。

5.3 后加工过程

萃取塔顶部排出的萃余液进入后处理工艺,该工艺中含有少量的双氧水,为避免过氧化水流入固定床,在后处理工艺中设置了一个干燥塔,该塔中装有填料和碳酸钾,它的主要功能是去除水中的水分,中和分解后溶剂中的过氧化氢,从而避免过氧化氢进入固定床,使氧与氢混合而产生爆炸。

总之,在安全环保的前提下,需要加强企业的安全环保意识,强化企业的经营和管理水平,加强对流程的控制,持续的技术更新,以保证双氧水装置在安全、环保的前提下稳定、长周期的运行。

六、双氧水生产中的安全管理

6.1、选材。由于双氧水的特殊性质,它具有一定的自降解能力,同时具有一定的腐蚀性,因此在运输和贮存过程中必须采用奥氏体不锈钢。通常选用 304 L,304 L,316 L。由于原料的制造困难,必须选用适当的原料。而且要注意保证高品质的焊接。在焊接过程中,必须使用惰性气体,防止金属的纯度不足。在完成,应对焊点进行适当的处理,特别是在制造前要进行钝化。

6.2、贮存过氧化氢。双氧水的火灾危害等级为 B 类。所以,要合理安排好双氧水储罐间的消防间隔。在执行双氧水贮存槽时,要注意将其置于与其他有机贮罐不同的罐群中。另外,防火堤内部的有效容积也要设定好,并对其进行防腐处理。

在双氧水贮槽装置中,还应安装液面报警器,当液面高度低于一定或超过一定数值时,就会发出警报。此外,合适的温度计可按容量大小设定,其主要作用是探测和报警。双氧水贮槽也必须配备一个水喷射系统,当油箱的温度升高时,这个系统可以冷却双氧水。

七、结束语

蒽醌法是一种较为成熟的制取双氧水的技术。尽管目前已经广泛应用于世界范围内的双氧水,但在设计时仍需按照国家和行业有关的规范要求来理解设备的工艺过程。在安全问题的设计上要不断地注意,尽可能地降低运行中的错误,防止意外和损失。本文对双氧水装置的安全性设计进行了详细的分析和探讨,并在此基础上对蒽醌法的生产工艺进行了强化,提高了操作人员的人身安全,从各个方面降低了事故的发生率。

参考文献:

- [1] 方刚. 双氧水装置氧化尾气处理系统的技术改造 [J]. 合成纤维工业, 2020,43(04):72-76.
- [2] 李镇东. 双氧水装置的安全设计 [J]. 化工设计, 2018,28(06):20-22+1.
- [3] 李云, 钱志均. 双氧水装置生产安全分析与控制 [J]. 中氮肥, 2013(05):28-30.
- [4] 罗乐. 蒽醌法双氧水生产装置的危险性和预防措施 [J]. 化工技术与开发, 2007(03):39-41.