

混炼硅橡胶生产工艺安全性分析

陈康^{1,2}, 张洪波¹, 章文俊^{1*}

(1. 华东理工大学机械动力工程学院, 上海 200237;

2. 默克化工技术(上海)有限公司, 上海 201203)

摘要:为研究和分析混炼硅橡胶生产工艺安全性,利用改进的道化学法和蒙德法,对潜在的火灾、爆炸和毒性风险进行定性和定量地评价。研究表明,危险性最大的捏合工艺单元的火灾、爆炸危险指数和毒性指标分别为 178.82 和 6.97,工艺总体危险性等级为Ⅲ级。混炼硅橡胶生产工艺的火灾、爆炸风险远高于毒性物质职业接触风险。物料危险性主要在于含氢聚甲基硅氧烷的活性硅氢键易于产生氢气,以及硫化剂 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷潜在的火灾爆炸风险。今后的研究需要完善之处包括增加评价中人为因素系数的权重,考虑工艺所处的外部环境条件,以及制定关于含氢聚甲基硅氧烷的职业接触限值及检测标准等,从而得到更为精确的定量风险分析结果。

关键词:混炼硅橡胶;安全;爆炸;污染;可持续性;毒性指标;风险评估

中图分类号:X937

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0188-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.042

Process safety analysis for production of silicone rubber compounding

CHEN Kang^{1,2}, ZHANG Hong-bo¹, ZHANG Wen-jun^{1*}

(1.School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China; 2.Merck Chemicals (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: In order to analyze the risks associated with the manufacturing process of silicone rubber compounding, the improved rapid ranking method of risk classification is applied for qualitative and quantitative assessment of potential fire & explosion and toxication hazard. Through theoretical calculation, kneader mixing unit is determined to be the unit with the highest risk and classified as hazard category III. It is found that the fire & explosion index and toxicity index are calculated as 178.82 and 6.97 respectively for the kneading unit that has the largest risk in the whole process, which demonstrates that fire & explosion risk is much more significant than toxication risk in silicone rubber compounding. The major material hazards are mainly due to that hydrogen is easily generated by hydrogen-containing polysiloxanes containing an active silicon-hydrogen bond and fire & explosion risk is potentially associated with peroxides for vulcanization. To facilitate the risk assessment with improved accuracy, future improvements shall be addressed in the fields such as increasing the weight of human factor coefficient, considering external environment conditions and establishing occupational exposure standards for hydrogen-containing polysiloxanes, and then more accurate quantitative assessment result will be gained.

Key words: silicone rubber compounding; safety; explosions; pollution; sustainability; toxicity index; risk assessment

近年来我国有机硅行业发展迅速^[1-4],但是随着产能的扩张和新建装置的投产,安全和环保事故也时有发生,对有机硅行业可持续发展产生了严重的负面影响。国外关于有机硅橡胶生产工艺的环境健康和安全风险很早就有了比较详细的研究^[5-7]。Francesco 等^[6]首次定量地对硅烷-空气混合物的危险特性进行了实验分析,发现在 5 L 的反应器中体积分数 1.4%~4.1%硅烷的层流燃烧速率为 5 m/s,虽然在爆炸极限范围内但相对稳定;当体积分数上升至 4.5%~38%时达到亚稳定状态,在 15~120 s 后发生自燃。Visokey 等^[7]则定性地分析了硅烷在

受限空间内的爆炸风险,指出由于其混合性较差容易引起局部闪爆。同时通过问卷调查的方法统计得出涉及硅烷的事故主要包括火灾(59%)、爆炸(11%)和泄漏(11%)。相比之下国内在这方面的研究才刚刚起步^[8-10]。2004年,浙江大学的沃银花等^[11]首次定性地对硅烷的危险特性进行了综合分析,提出了在制备、使用和储存过程中的风险及应对措施;之后谈婕^[10]第一次定量地对有机硅树脂生产的风险进行了分析,通过道化学火灾爆炸风险指数法和 CFAST 软件模拟,确定了水解、缩合工艺单元和库区危险性最大,火灾爆炸风险指数分别为

收稿日期:2018-03-22;修回日期:2018-06-30

作者简介:陈康(1981-),男,工程师;章文俊(1959-),男,博士,教授,主要从事复杂系统设计、制造、控制的研究,通讯联系人, wjz485@mail.usask.ca。

84.00、96.00和96.32。

1 混炼硅橡胶生产工艺简介

混炼硅橡胶生产主要包括捏合、开炼、过滤和包装等几个主要工艺流程。由于开炼、过滤和包装涉及危险化学品非常少且没有化学反应,本文中的研究重点是捏合工艺。具体工艺流程及物料平衡如图1所示。

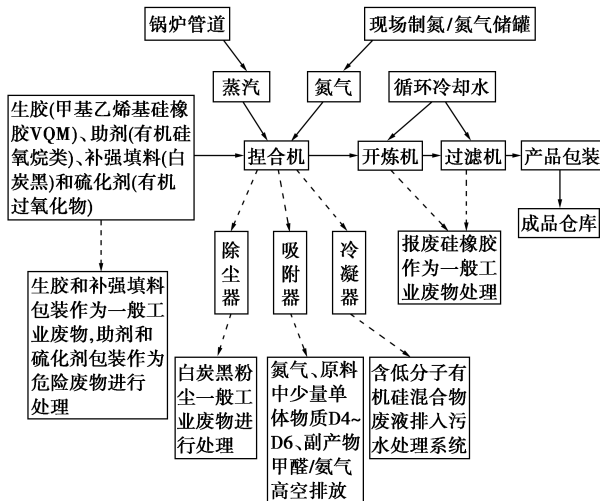
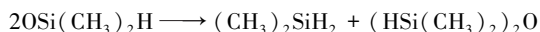


图1 混炼硅橡胶生产工艺流程及物料平衡

2 物料危险性分析

混炼硅橡胶生产过程中使用的含氢聚甲基硅氧烷,在催化剂作用下会引起以下副反应^[12-13]:



反应方程式中的R为烷基、芳基等,催化剂包括碱、酸、重金属盐、极性离子化合物等。反应产生的氢气、甲基硅烷和二甲基硅烷(Me_2SiH_2 沸点 -20°C)都是极易挥发的易燃气体,即使在低氧环境中也只需低能量点燃源(如静电火花)即可引燃。应特别注意水和低分子质量的醇类,由于密度较低,相对较小的量就会生成大量的氢气^[12]。另外,还需要注意pH控制,以减少氢气的产生。实验室结果表明,pH在5.5~6.0最为稳定;如果偏离这一范围,特别是偏碱性时,会导致氢气迅速产生。生胶中可能还含有少量未聚合的单体甲基环硅氧烷,它们都具有非常强的易燃易爆性,其中八甲基环四硅氧烷D4的爆炸上下限分别为0.40%和11.70%,十甲基环五硅氧烷D5爆炸上下限分别为0.52%和7.00%,十二甲基环六硅氧烷D6的爆炸上下限分别

为0.43%和17.20%。

3 工艺过程总体危险性评价

3.1 基于改进的道化学法和蒙德法的装置单元风险评价流程

基于改进的道化学法和蒙德法的装置单元风险快速评价主要包括以下流程。

(1)选取重点工艺过程和单元划分,即选择计算对象。

(2)确定物质系数 MF 和毒性系数 T_h 。

(3)计算一般工艺总危险性系数(total general process hazards, TGPH),包括放热反应、吸热反应、物料储存输送、室内工艺单元等分项系数。

(4)计算特殊工艺总危险性系数(total special process hazards, TSPH),包括工艺温度、负压作业、燃爆极限范围内或界限附近作业、操作压力、低温作业、可燃物质总量、腐蚀和磨损、接头和密封处泄漏等分项系数。

(5)计算火灾、爆炸危险指数 F 和毒性指标 T 。

(6)根据火灾、爆炸危险指数 F 和毒性指标 T 确定单元总体危险性等级 R 。

3.2 基于装置单元风险快速评价方法的总体危险性计算

(1)选取的计算对象是捏合工艺单元。

(2)评价单元危险物质是含氢聚甲基硅氧烷和2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷。根据甲基硅氧烷的燃烧性(66.1°C ,闭杯闪点)和反应活性(与水剧烈反应或与水形成潜在爆炸性混合物),确定其物质系数为24;根据2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷的燃烧性(68°C ,闭杯闪点)和反应活性(对撞击或加热敏感并可能导致爆炸),确定其物质系数为29。

(3)一般工艺总危险性系数 $TGPH$ 由如下各分项系数确定:工艺过程不存在放热反应,系数 g_1 为0;工艺过程需要蒸汽或热油加热,系数 g_2 为0.2;工艺过程不涉及槽罐车或储罐的危险物料转移,系数 g_3 为0.3;由于工艺过程在非敞开式厂房内完成,且混炼加热温度超过危险物质的闪点但在其常压沸点之下,系数 g_4 为0.3;在其他杂项中,工艺过程涉及桶装危险物料,系数 g_5 为0.5。一般工艺总危险性系数 $TGPH$ 为分项系数 g_1 至 g_5 之和,即1.3。

(4)特殊工艺总危险性系数 $TSPH$ 由如下各分项系数确定:工艺温度超过危险物料(含氢聚甲基硅氧烷、有机过氧化物)的闪点,系数 s_1 为0.25;工

艺过程需要保持捏合机内微正压,避免空气进入,系数 s_2 为 0.5;工艺过程需要进行惰性气体(氮气)保护,保持捏合机内氧含量低于 2%,系数 s_3 为 0.75;由于工艺过程为微正压,系数 s_4 为 0;由于工艺过程不涉及零摄氏度以下低温,系数 s_5 也为 0;可燃物质总量对应系数 s_6 需要通过物质燃烧热和质量来计算确定,计算公式如下:

$$\log s_6 = 0.305 \log |H \times Q| - 2.965 \quad (1)$$

式中, H 为危险物料燃烧热(焓) $\Delta_c H_m^\theta$, kJ/kg; Q 为危险物料的质量, kg。

由于缺少关于含氢聚甲基硅氧烷和 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷燃烧热的直接数据,需要通过估算得到它们的燃烧热。目前国内外关于有机物燃烧热数据来源主要由基于物质结构和化学键理论估算结合标准实验得出^[14-16]。根据 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷的结构式可知其含有 2 个过氧键(—O—O—), 34 个碳氢键(C—H)和 13 个碳碳键(C—C),故燃烧热约为 $2 \times -180 \text{ kJ/mol} + 34 \times -222.5 \text{ kJ/mol} + 13 \times -225 \text{ kJ/mol} = -10\,935 \text{ kJ/mol} = -37\,654.96 \text{ kJ/kg}$,用量为 35 kg。另外,虽然国内外有一些关于硅烷的燃烧特性的研究,但对于含氢聚甲基硅氧烷来说还缺少燃烧热的相关数据^[6,11]。由于含氢聚甲基硅氧烷结构比较复杂且燃烧产物包括二氧化碳、二氧化硅、甲醛等,无法直接用上述方法计算。但是含氢聚甲基硅氧烷最大风险在于其易于产生氢气(燃烧热 -285.8 kJ/mol),可以通过计算释放氢气的燃烧热来估算。根据联合国关于危险货物运输的建议书—规章范本和产品安全技术说明书可以确定含氢聚甲基硅氧烷的包装等级为 III 类,对应每小时最大氢气产生量为 20 L/kg ^[17]。工艺过程中投加含氢聚甲基硅氧烷约 20 kg,则其在 1 h 的生产过程中产生氢气最多约 400 L,约 16.36 mol。最终可以得到含氢聚甲基硅氧烷产生的总热量约为 $16.36 \text{ mol} \times -285.8 \text{ kJ/mol} = -4\,675.66 \text{ kJ}$ 。综合以上计算得到含氢聚甲基硅氧烷燃烧热和质量乘积的绝对值为 $4\,675.66 \text{ kJ}$, 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷燃烧热和质量乘积的绝对值为 $1\,317\,923.6 \text{ kJ}$,代入公式(1)即可计算出它们的分项系数 s_6 分别为 0.014、0.081。

由于主要原料均无腐蚀性,系数 s_7 为 0;由于此工艺运行 5 年以上并没有泵和法兰等部件连接处多次泄漏的问题,系数 s_8 为 0.1。特殊工艺总危险性系数 $TSPH$ 为分项系数 s_1 至 s_8 之和为 1.681。

计算火灾、爆炸危险指数 F 和毒性指标 T 分别

由公式(2)和(3)确定:

$$F = MF \times (1 + TGPB) \times (1 + TSPH) \quad (2)$$

$$T = (T_h + T_s) \times (1 + TGPB + TSPH) / 100 \quad (3)$$

式中, MF 、 $TGPB$ 、 $TSPH$ 前文都已有定义和计算; T_h 为毒性物质的毒性因素值; T_s 为毒性物质职业危害接触限值所对应的影响系数。

由于现有文献资料缺少关于含氢聚甲基硅氧烷和 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷职业危害接触限值的直接数据,需要通过更为普遍的毒理学数据 LD_{50} 进行估算^[18-19]。具体计算公式如下:

$$TLV_{95} = T_{adj} \times 4.5 \times 10^{-4} \times LD_{50} \quad (4)$$

式中, T_{adj} 为工作时间的调整系数,即 $(5 \text{ d} \times 8 \text{ h}) / (7 \text{ d} \times 24 \text{ h}) = 0.24$; LD_{50} 为小鼠经口给毒的半数致死剂量, mg/kg; TLV_{95} 为 95% 置信水平下日均最高容许接触浓度, 10^{-6} 。

将含氢聚甲基硅氧烷的 LD_{50} 数据(30 000 mg/kg)和 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷的 LD_{50} 数据(2 000 mg/kg)代入公式(4)即可得到 TLV_{95} ,再根据表 1 和表 2 确定 T_s 为 125, T_h 为 50。最终根据公式(2)和(3)确定工艺流程的火灾、爆炸危险指数 F 和毒性指标 T 分别为 178.82、6.97,在表 3 中分别对应 III 级和 II 级危险性,取最大值得到工艺单元总体危险性等级 R 为 III 级。

表 1 职业危害接触限值影响系数和 TLV 对应关系

职业危害接触限值影响系数	50	75	125
职业危害接触限值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	>50	5~50	≤5

表 2 物质的毒性因素值和美国防火协会关于化学品健康风险分级对应关系

毒性因素值	0	50	125	250	325
化学品健康风险分级	0	1	2	3	4

表 3 工艺单元总体危险性分级

总体危险性分级	I 级	II 级	III 级
火灾、爆炸危险指数 F	<65	65~95	≥95
毒性指标 T	<6	6~10	≥10

4 讨论

本文中主要创新点包括:第一,研究内容上更有针对性,选择风险较大的涉及含氢聚硅氧烷和有机过氧化物等具有特殊风险的操作工艺,体现了风险分级管控的意识。第二,研究方法上更为简化和全

面,综合了道化学火灾爆炸危险指数法和 ICI 蒙德法各自优势,应用改进的装置单元风险快速评价法进行火灾爆炸和职业中毒危险性分析。同时,在分析过程中细化危险物料燃烧热和职业危害接触限值的计算,从而提供更精确的定量分析结果。

进一步研究的方向及有待改进之处包括:第一,无论是道化学风险指数法、ICI 蒙德法还是本文中采用的装置单元风险快速评价法,都是以客观的硬件设施评价为主,考虑人为因素较少,在之后的研究中应考虑增加人为因素系数的权重。第二,相关部门应着手制定关于有机硅物质,特别是含氢聚硅氧烷的职业接触限值及检测标准。目前是通过 LD_{50} 进行估算,在毒性指标评估过程中可能存在一定的误差。第三,本文中的研究并未考虑设备所处的外部环境情况,如气象条件、周边设施等。一旦发生危险物料泄漏或引起火灾、爆炸,由于周围环境的不同,在不同时间段所产生的后果和影响也不尽相同。可以考虑应用计算流体力学的方法进行建模计算,得到更接近实际工况的定量风险分析结果。

5 结论

通过系统地应用装置单元风险快速评价法对混炼硅橡胶生产工艺的物料危险性进行了定性分析,并对工艺过程总体危险性进行了定量的评价研究,主要结论如下。

(1) 生产原料含氢聚甲基硅氧烷含有活性硅氢键(Si—H),在催化剂(如锌、锡、镍、铬、钴及它们的金属卤化物)作用下与多种化学品(如水、醇类、石蜡、酸、碱等)之间有剧烈的化学反应性。虽然硫化剂 2,5-二甲基-2,5-双(过氧叔丁基)己烷中已经加入了稀释剂和退敏剂,且生产工艺中用量较小,但它的自动加速分解温度较低(80℃)且活性大,与杂质特别是重金属和酸接触或摩擦碰撞都会降低分解温度,从而带来火灾甚至爆炸的风险。

(2) 工艺流程的一般工艺总危险性系数为 1.3,特殊工艺总危险性系数为 1.681。火灾、爆炸危险指数 F 和毒性指标 T 分别为 178.82 和 6.97,对应为Ⅲ级和Ⅱ级危险性;根据最大值原则,工艺单元总体危险性等级为Ⅲ级。混炼硅橡胶生产工艺的火灾、爆炸风险远高于毒性物质职业接触风险,应特别加以重视。

特别感谢 ILO 北京办公室、AkzoNobel 聚合物化学事业部、略开仪器公司专家的支持。

参考文献

- [1] 李汉堂.有机硅材料的发展及其应用[J].有机硅材料,2006,20(4):212-217.
- [2] Palm J,Kimerling L C.Defects and future silicon technology[J].Materials Research Society Symposium-Proceedings,1995,378:703-711.
- [3] Bacher Andreas.Silicone rubber used for fire safety and fire retardant cables[C].Proceedings of 45th International Universities' Power Engineering Conference,UPEC,2010.
- [4] Jia Z,Fang S,Cao H,et al.Development of RTV silicone coatings in China: Overview and bibliography [J].Electrical Insulation Magazine,IEEE,2008,24(2):28-41.
- [5] Jing Wang,Christof Asbach,Heinz Fissan,et al.Emission measurement and safety assessment for the production process of silicon nanoparticles in a pilot-scale facility [J].Journal of Nanoparticle Research,2012,14:759-767.
- [6] Francesco Tamanini,Jeffrey L Chaffee,Richard L Jambor.Reactivity and ignition characteristics of silane/air mixtures[J].Process Safety Progress,1998,17(4):243-258.
- [7] Visokey M,Mosovsky N,Lichtenwalner C.Engineering practices improve safety in the use of silane[J].Solid State Technology,1995,38(10):99-106.
- [8] 环境保护部.有机硅行业清洁生产评价指标体系[S].
- [9] 工业和信息化部.HGT 4683—2014.三氯氢硅泄漏的处理处置方法[S].
- [10] 谈姝.有机硅工厂火灾安全评价研究[J].中国安全科学学报,2007,17(4):125-130.
- [11] 沃银花,王勇,姚奎鸿.硅烷的危险特性及安全操作[J].中国安全科学学报,2004,14(12):57-61.
- [12] Dow Corning Corporation.Safe handling of silicon hydride containing polysiloxanes[M].Midland:Dow Corning Corporation,2008.
- [13] CES Operating Safety Committee.Safe handling of SiH products [M].Brussels:Centre Européen des Silicones (CES),2003.
- [14] 梁万成.一种估算有机物燃烧热的简便方法[J].消防科学与技术,1988,(4):6-7,30.
- [15] 郭绍俊.有机化合物的燃烧热和其分子结构的关系[C].北京:中国兵工学会火炸药年会,1986.
- [16] Buch R R.Rates of heat release and related fire parameters for silicones[J].Fire Safety Journal,1991,17(1):1-12.
- [17] 冯肇瑞,杨有启.化工安全技术手册[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [18] Cleland J G,Kingsbury G L.Multimedia environmental goals for environmental assessment-volume I [M].Springfield:National Technical Information Service,1977.
- [19] Christensen H E,Fairchild E J.The Registry of toxic effects of chemical substances [M].Ohio:DHEW (NIOSH),1976:76-191.■