

# 聚乙烯醇改性过程燃爆危险性分析及控制措施研究

金艳<sup>1</sup>, 朱红伟<sup>1</sup>, 姜杰<sup>1</sup>, 徐伟<sup>2</sup>, 孙冰<sup>2\*</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071;

2. 化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 聚乙烯醇是一种性能优良、绿色环保型高分子材料, 对其改性可以衍生出众多不同性能的产品, 具有广阔的应用市场。以某聚乙烯醇双螺杆挤出改性过程为例, 从气相燃爆风险及粉尘燃爆风险两方面入手, 对其生产运行过程中可能存在的燃爆危险进行分析, 并针对导致危险的原因在工艺设计中采取相应的措施, 以提高系统的本质安全性。

**关键词:** 聚乙烯醇; 改性; 燃爆; 危险性分析; 安全措施

中图分类号: TQ325.9; X937

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)S-0149-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.033

## Study on explosion hazard analysis of polyvinyl alcohol modification process and control measures

JIN Yan<sup>1</sup>, ZHU Hong-wei<sup>1</sup>, JIANG Jie<sup>1</sup>, XU Wei<sup>2</sup>, SUN Bing<sup>2\*</sup>

(1. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China;

2. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol is a kind of polymer material with excellent performance and environmentally friendliness. Many kinds of products with different properties can be derived through modifying polyvinyl alcohol, which have a broad application market. Taking a polyvinyl alcohol twin-screw extrusion modification process as an example, the possible explosion hazard during production and operation is analyzed from the gas phase explosion risk and dust explosion risk aspects. Corresponding measures to solve the problem causing risks are taken in the process design to improve the intrinsic safety of the system.

**Key words:** polyvinyl alcohol; modification; explosion; risk analysis; safety measures

聚乙烯醇 $[(C_2H_4O)_n, PVA]$ 外观表现为白色絮状或粉末状固体, 是由醋酸乙烯聚合为聚醋酸乙烯, 然后经醇解生成的一种水溶性高分子产品。具有无色无味、价格低廉、致密性好、结晶度高、生物相容性好等特点, 满足当今社会对环保产品的要求, 在纺织、食品、医药、农业、建筑、包装、粘合剂、涂料等行业有广泛应用<sup>[1-4]</sup>。随着我国经济的持续快速发展, 我国聚乙烯醇产业已经取得了长足进步, 但相较于国外, 国产聚乙烯醇产品的竞争力有所欠缺, 部分产品仍依赖进口。如何提升聚乙烯醇工业的技术水平, 研发高性能、高附加值类产品是目前需要解决的难题。

聚乙烯醇性能主要由聚合度和醇解度决定, 不同的工艺可以得到不同的聚乙烯醇产品<sup>[5]</sup>。为了

拓宽其应用范围, 对聚乙烯醇进行改性成了国内外学者研究的热点。利用聚乙烯醇分子中羟基的各种反应性能可以对其进行改性, 从而得到不同功能的合成材料<sup>[6]</sup>。下面以某公司聚乙烯醇双螺杆挤出改性过程为例, 从物质危险性、气相燃爆风险及粉尘燃爆风险等方面入手, 对改性过程的危险性进行分析, 并提出相应的安全措施。

### 1 生产工艺简介

图 1 为聚乙烯醇双螺杆挤出改性工艺流程图。将聚乙烯醇原料和改性剂分别加入到双螺杆挤出机中, 形成均匀的混合物料, 改性剂与聚乙烯醇原料发生化学反应, 物料经过加热呈熔融状态, 其中绝大部分的轻组分经过多次常压脱挥和真空脱挥被脱除;

收稿日期: 2019-03-22; 修回日期: 2019-06-24

作者简介: 金艳(1994-), 女, 助理工程师, 主要研究方向为化工过程安全; 孙冰(1985-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事化工过程安全相关研究, 通讯联系人, sunb.qday@sinopec.com。

然后物料进入塑化挤出阶段,挤出成条的物料经风冷设备冷却至室温,再被送至造粒机进行切割造粒;最后送进包装机进行产品包装。

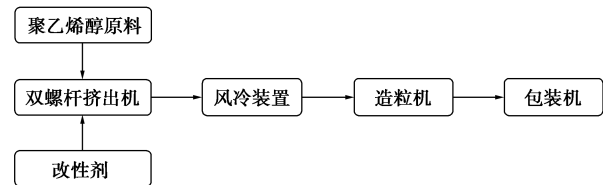


图 1 聚乙烯醇双螺杆挤出改性工艺的流程图

## 2 燃爆危险性分析

### 2.1 气相燃爆分析

气体发生爆炸需要具备 3 个条件:一是存在可燃性气体;二是在一定的空间内形成爆炸性混合物,其浓度在该气体的爆炸极限范围内;三是有点火源,其能量必须大于爆炸性混合物的最小点火能量<sup>[7]</sup>。本工艺存在气相燃爆风险的区域主要是在加热熔融段及脱挥段。多次常压脱挥和真空脱挥过程中,工艺温度高达 200℃,粉料及改性剂中沸点较低的物质会进入气相,如若脱挥过程不彻底,挥发分在一定的空间内浓度过高,存在气相燃爆的可能性。

#### 2.1.1 粉料中的挥发分研究

粉料中主要成分是聚乙烯醇,其中含有约 0.77% 甲醇和 0.33% 醋酸甲酯、1.1% 水。甲醇是一种具有刺激性气味的无色透明液体,相对密度 1.11,闪点为 12℃,引燃温度为 385℃,爆炸极限为 5.5%~44%,最小点火能为 0.215 mJ<sup>[8]</sup>。甲醇具有易挥发、易燃的特性,其蒸气与空气可形成爆炸性混合物,若遇高温、明火、氧化剂等则有燃烧爆炸的危险。醋酸甲酯是一种无色透明有典型酯类芳香气味的液体,性能稳定,相对密度 0.92,沸点 57.8℃,闪点 -10℃,引燃温度 454℃<sup>[9]</sup>。醋酸甲酯具有易燃的特点,其蒸气与空气可形成爆炸性混合物,遇明火、高热能引起燃烧爆炸,与氧化剂接触会产生猛烈反应,极具危险性<sup>[10]</sup>。

表征体系可燃性的参数主要是爆炸极限和极限氧含量。爆炸极限是指,在一定温度、压力下,可燃性气体与空气混合物在空气中形成的均匀混合物点燃并能传播火焰发生爆炸的浓度范围<sup>[11]</sup>。极限氧含量是指,当给以足够的点燃能量使某一浓度的可燃气体或液体蒸汽刚好不发生燃烧爆炸的临界最高氧浓度<sup>[12]</sup>。利用 CHETAH 软件对装置中涉及到的

气相空间进行爆炸极限和极限氧含量的分析计算,结果如表 1 所示。

表 1 计算得到粉料中挥发分的燃爆参数

燃爆参数	温度/K	甲醇/%	醋酸甲酯/%	二者混合物/%
爆炸下限	298	5.93	2.82	4.46
	423	5.29	2.53	3.99
	453	5.14	2.46	3.87
	473	4.91	2.36	3.7
极限氧含量	298	8.89	9.88	9.17
	423	7.94	8.86	8.19
	453	7.71	8.61	7.96
	473	7.56	8.45	7.80

注:以上为物质的量百分比,下同。

由表 1 可知,温度对甲醇、醋酸甲酯的燃爆下限及极限氧含量影响较大,温度越高,燃爆下限越低,极限氧含量越低。在工艺温度 473 K 下,甲醇、醋酸甲酯混合物的爆炸下限较常温降低了 0.76%,极限氧含量较常温降低了 1.37%。按照目前系统进料量和脱挥系统风量,可燃气组分远低于爆炸下限,燃爆风险低。但实际操作过程中需要保持脱挥风量,对可燃气体进行实时监测。

#### 2.1.2 改性剂中的挥发分研究

改性剂是不同有机溶剂的混合物,高温下会有少量汽化进入脱挥系统,也可能发生热分解反应。为了探究油料是否具有燃爆风险,通过使用微量热仪 C80 对油料进行热稳定性实验。实验以 0.5℃/min 的扫描速率从室温升温至 300℃,在 130~207℃ 区间内观察到一个平缓的放热峰,积分得到放热量为 142 J/g,放热曲线如图 2 所示。

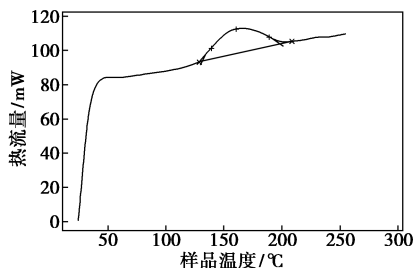


图 2 改性剂的放热曲线

实验说明,加热过程中发生了放热反应,对应改性剂组分的高温分解。按照表 2 中的反应危险等级评定标准,确定该工艺使用的改性剂危险等级为中。在操作中需要对改性剂的流量及环境温度进行控制,以防发生失控反应。

表2 失控反应危险等级简单评定标准

简单分类	详细分类	放热量/(J·g <sup>-1</sup> )
高	灾难性的	>800
	危急的	400~800
中	中等的	100~400
低	可忽略的	<100

为了分析改性剂中挥发分的燃爆风险,对改性剂采用顶空进样色谱法进行定性分析,确定可燃成分为乙二醇、醋酸酐。利用 CHETAH 软件对装置中涉及到的气相空间进行爆炸极限和极限氧含量的分析计算,结果如表3所示。

表3 计算得到改性剂中挥发分的燃爆参数

燃爆参数	温度/K	乙二醇/%	醋酸酐/%	二者混合物/%
爆炸下限	298	3.58	2.43	2.9
	423	3.20	2.18	2.59
	453	3.10	2.12	2.52
	473	3.04	2.08	2.47
极限氧含量	298	8.95	9.73	9.32
	423	7.99	8.71	8.34
	453	7.76	8.47	8.10
	473	7.61	8.31	7.94

由表3可知,温度对乙二醇、醋酸酐的燃爆下限及极限氧含量影响较大,在工艺温度473 K下,乙二醇、醋酸酐混合物的爆炸下限较常温降低了0.43%,极限氧含量较常温降低了1.38%。按照目前该工艺所需的改性剂总量和脱挥系统风量,可燃气组分远低于爆炸下限,燃爆风险低。

## 2.2 粉尘燃爆分析

粉尘是一种微小的固体颗粒,国际标准化组织规定,粒径小于75 μm的固体悬浮物定义为粉尘<sup>[13]</sup>。它能够积聚在工作场所内形成粉尘层,经振动后散布到空间内形成粉尘云,遇到点火源将形成爆炸,且火焰蔓延速度极快,同时放出大量的热,导致较高的温度和压力,极具破坏力<sup>[14]</sup>。现代化的工业生产过程中,粉尘爆炸时有发生,造成巨大的财产损失和人员伤亡,已严重影响到人身和财产安全。

聚乙烯醇粉尘属于可燃性非导电粉尘,根据《空气中粉尘爆炸极限表》可知,聚乙烯醇在空气中爆炸下限浓度为35 g/m<sup>3</sup>,起火点为520℃,引燃温度为410℃。聚乙烯醇粉尘粘接强度高,遇空气中

的水可形成一种黏性物质,附着在设备或零件表面形成较难清除的结块,影响设备的使用寿命。当出现料仓内搭桥或者搭拱,操作人员用铁棒、钢管等金属工具敲击料仓进行疏通时,容易发生聚乙烯醇粉尘仓外闪爆事故<sup>[15]</sup>。本节从粉尘的粒度影响和点火温度两方面对该工艺过程中的粉尘进行燃爆危险性分析。

### 2.2.1 粒度影响

针对不同粒径范围的粉料进行可爆性研究。实验用粉碎机将粉料粉碎成粉尘,使用振动筛将聚乙烯醇粉尘筛分为0~75、75~1 700、1 700~4 000、>4 000 μm 4种不同粒径的粉尘样品。实验过程中,将粉料均匀分散在哈特曼管底部的伞形扩散器周围,然后通过进气装置将压缩空气充入储气罐,再开启电磁阀。压缩空气将粉尘分散到哈特曼管中,形成粉尘云,最后通过电极点火来测试粉料的最小点火能,实验结果如表4所示。

表4 粉料样品可爆性测试结果

样品序号	1	2	3	4
粒度范围/μm	>4 000	1 700~4 000	75~1 700	0~75
测试结果	不可爆	不可爆	不可爆	可爆

实验过程中,样品1~3在测试过程中均未检测到燃爆现象,属于不可爆粉尘。而样品4检测到燃爆现象,属于可爆粉尘。样品1~3由于粒径过大,在哈特曼管内无法形成粉尘云,故没有燃爆现象。

针对具有可爆性的样品4进行最小着火能量测试,按照 GB/T 16428—1996 标准<sup>[16]</sup>进行实验。实验过程中粉料在300 mJ、0.3 g的实验条件下有着火现象,测试结果如表5所示。

表5 样品4的最小点火能测试结果

点火能量/mJ	样品用量/g	现象描述	点火能量/mJ	样品用量/g	现象描述
1000	0.4	燃爆	300	0.3	着火
800	0.4	燃爆	300	0.4	未着火
500	0.4	轻微燃爆	300	0.2	未着火
500	0.3	燃爆	200	0.3	未着火
500	0.2	未着火	180	0.3	未着火

当聚乙烯醇粉尘质量较小时,哈特曼管内部粉尘颗粒数目较少,颗粒之间距离较大,传热速度较慢,点燃粉尘所需的点火能较大;当聚乙烯醇粉尘质

量较大时,粉尘颗粒数目较多,颗粒之间距离较小,传热速度较快,所需点火能较小。当聚乙烯醇粉尘质量继续增加时,此时单位体积内的粉尘颗粒密集,与氧气的接触不畅,所以点燃聚乙烯醇粉尘所需的最小点火能又开始增大。当粉尘的质量达到 0.3 g 时,单位体积内的粉尘颗粒分散程度最均匀,此时点燃粉尘所需要的点火能量最小为 300 mJ。

### 2.2.2 点火温度

粉尘云遇到点火源会发生燃爆事故,从源头上把控点火源,确定最低粉尘着火温度十分必要。实验根据 GB/T 16430—1996 标准<sup>[17]</sup>对粉尘层进行最低着火温度测试。粉料在加热过程中发生缓慢碳化的现象,在加热至 400℃ 时未发生燃烧或者自燃,测试结果如表 6 所示。

表 6 粉料最低着火温度测试结果

粉尘层厚度/mm	热表面温度/℃	测试时间/min	实验结果
5	250	40	未着火
5	350	35	未着火
5	400	42	未着火

在该工艺条件下,200℃ 的高温表面不能引燃粉料,整个系统粉尘燃爆风险较低。

## 3 安全措施

由聚乙烯醇双螺杆挤出改性生产中的工艺特性可知,风险主要存在于以下几个方面:物料发生泄漏,会导致燃烧爆炸;可燃气体挥发后,若局部浓度过高会存在爆炸可能;高温环境中改性剂会发生热分解,有失控风险;聚乙烯醇带有静电可以吸附粉尘,如遇点火源会发生粉尘燃爆事故。为了避免危险的发生,建议采取以下安全措施:

(1) 脱挥系统严格控制风量并连接水洗装置,将挥发分及时脱除以保证可燃气体浓度始终处于允许范围内。

(2) 脱挥口安装可燃气体报警仪和有毒气体报警仪,对气体浓度进行实时检测和监测。

(3) 严格控制工艺操作温度,设置温度报警器。

(4) 料仓安装离子风静电消除器,对料仓内物料的带电情况进行实时监测。

(5) 及时清理、更换风机入口过滤器滤网,防止粉尘堵塞网口,确保充足的风量,保持仓内通风

良好。

(6) 操作人员穿戴防静电服、防静电鞋、手套、防尘口罩等劳动保护用品。

(7) 安装安全联锁报警系统,提高整体安全性。

通过对聚乙烯醇双螺杆挤出改性过程的燃爆危险性进行分析,识别出油料及粉尘有燃爆风险。为了避免事故的发生,从源头上解决气相燃爆、粉尘燃爆造成的一系列危害,以保证生产安全运行。

## 参考文献

- [1] 董林利,邓靖,汤建新.PVA 活性包装膜对圣女果保鲜性能研究[J].包装工程,2014,35(9):27-31,51.
- [2] 韩颖,徐玉茵,田林奇,等.聚乙烯醇基水凝胶敷料的研究进展[J].中国医疗器械杂志,2018,42(6):437-439,443.
- [3] 杜嘉英,尚会建,许保云,等.聚乙烯醇在医疗中的应用进展[J].河北工业科技,2005,(1):52-54.
- [4] 邓均,霍冀川,宋言红,等.聚乙烯醇纤维泡沫混凝土的性能试验[J].混凝土与水泥制品,2012,(2):41-44.
- [5] 崔小明.聚乙烯醇生产技术进展及国内外市场分析[J].精细与专用化学品,2011,19(9):1-8.
- [6] 李少香,雷芸娜,王佳平.聚乙烯醇膜的研究进展[J].涂层与防护,2018,39(8):44-48.
- [7] 刘琪,谭迎新.粉尘爆炸基本特性及防爆措施[J].工业安全与环保,2008,(3):17-18.
- [8] 杨媚.甲醇储罐环境风险事故类型及预测评价方法[J].绿色科技,2015,(1):219-221.
- [9] 高树藩,吴长美,徐滨.醋酸甲酯生产、应用与开发前景[J].精细与专用化学品,1998,6(2):1-2.
- [10] 兰荣金,朱瑞琴,廖海武,等.冰醋酸储存于不锈钢储罐系统的安全研究[J].石油化工安全环保技术,2018,34(6):16-19,6.
- [11] 张立志,李学文,张琪.煤油气共生矿井油型气爆炸极限的测定[J].煤矿安全,2018,49(5):198-200,205.
- [12] 张增亮,李革梅.可燃气体的爆炸极限和最大允许氧含量的测定及影响因素研究[J].湘潭师范学院学报(自然科学版),2006,28(3):67-70.
- [13] 赵显东.可燃粉尘爆炸的危险性分析及预防[J].开发应用,2011,(8):33-35.
- [14] 李慧.粉尘爆炸为何危害巨大[J].吉林劳动保护,2014,(8):43.
- [15] 王森林.聚乙烯醇粉碎装置粉尘危害及治理[J].安全、健康和环境,2016,16(5):30-33.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 16429—1996 粉尘云最低着火温度测定方法[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [17] 国家技术监督局.GB/T 16430—1996 粉尘层最低着火温度测定方法[S].北京:中国标准出版社,1996.■