

# 蒽醌法生产过氧化氢工艺危险性分析

远亚群<sup>1\*</sup>, 郭红宇<sup>2</sup>

(1. 中国化学品安全协会, 北京 100026; 2. 天津大学, 天津 300072)

**摘要:**通过梳理蒽醌法过氧化氢的生产工艺,将生产过程按单元进行划分,逐步分析出过氧化氢生产过程中的可能危险性,并剖析风险产生的原因,在此基础上提出了蒽醌法过氧化氢生产工艺危险的可行性防控措施。

**关键词:**蒽醌法;过氧化氢;生产工艺;危险性;风险分析;管控措施

中图分类号:TQ123.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)06-0209-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.040

## Process risk analysis on hydrogen peroxide production by anthraquinone method

YUAN Ya-qun<sup>1\*</sup>, GUO Hong-yu<sup>2</sup>

(1. China Chemical Safety Association, Beijing 100026, China; 2. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**Through sorting out the anthraquinone-route production process of hydrogen peroxide and dividing the production process into units, the possible risks in the production process of hydrogen peroxide are gradually analyzed, and the causes of risks are also explored. On this basis, the feasible prevention and control measures for the risks possibly happened in anthraquinone-route hydrogen peroxide production process are proposed.

**Key words:**anthraquinone method; hydrogen peroxide; production process; risk; risk analysis; control measures

近年来,我国过氧化氢行业发展迅速,过氧化氢生产装置的数量逐步增多,单套装置产能也在扩大。尤其是在环保处理、电子产品、消杀产品需求的加持下,过氧化氢的消耗量也迎来高峰期。伴随而来的便是过氧化氢安全生产事故的攀升。2023年5月1日中午,山东省聊城市一化工厂过氧化氢生产区爆炸着火事故,事故共造成10人死亡;2021年10月14日,江苏省淮安市一过氧化氢生产装置净化塔内过氧化氢分解发生事故,造成2人死亡,1人受伤;2021年10月14日,富强新材料有限公司过氧化氢厂发生一起火灾,造成1人受伤,1人失联。随着国内过氧化氢生产装置事故接连发生,造成重大人员伤亡和不良社会影响,为我国过氧化氢生产储存敲响了警钟,必须采取系统化措施,预防此类事故发生。

过氧化氢生产装置涉及到的主要危险物质有重芳烃、氢气、过氧化氢等,导致的安全生产事故主要为火灾爆炸。防止过氧化氢的分解爆炸是保证装置安全运行的首要目标。

## 1 我国过氧化氢生产装置基本情况

### 1.1 过氧化氢产能分布

近些年,我国无论是过氧化氢的产能、产量及消耗量均呈现逐年递增的态势,且2018年以后增速明

显,2022年我国过氧化氢产能达到了1 698.5万t。从市场价格来看,我国过氧化氢行业产能分布不均,在某些地区过氧化氢供需失衡,价格差别较大。其中四川价格最高,2022年平均价格接近1 300元/t,山东价格却低于800元/t。从产能分布来看,我国过氧化氢的产能主要集中在沿海地区,东北、华北、华南、西北等区域生产能力保持相对稳定。

### 1.2 过氧化氢生产工艺

目前,国内外已知的过氧化氢的生产有蒽醌法、电解法、异丙醇法、氧阴极还原法、氢氧直接合成法。其中,蒽醌法因消耗低、成本低、工艺成熟、生产规模大、自动化程度高等多重优点,被广泛应用于国内外。据可靠统计,国内外使用蒽醌法生产过氧化氢的比例达到了99%和95%。

蒽醌法生产过氧化氢按照工艺技术可分为固定床和流化床2种。两者比较,流化床因安全性高、成本低、产量高的优点在大规模生产中具有明显优势,也是未来过氧化氢生产的趋势。蒽醌法生产过氧化氢按照工作液体系又可分为酸碱工作液体系和全酸性工作液体系。两者比较,酸性工作液体系本身大大降低了因碱性物质造成过氧化氢分解的风险,不仅在生产过程中或装置停车再开车时,避免了碱性物质进入氧化和萃取过程而导致过氧化氢的急剧分解;还在工作液循环过程中,避免了因再生工作液而

造成工作液“带碱”,导致过氧化氢的分解爆炸。

## 2 过氧化氢生产环节的主要风险

### 2.1 蒽醌法生产工艺流程

蒽醌法生产过氧化氢工艺(见图 1)是在重芳烃及磷酸三辛酯等为溶剂中按比例添加 2-乙基蒽醌,配制成基础工作液,将工作液与氢气一起通入装有催化剂的氢化塔内,在合理的温度和压力调控下生

成氢蒽醌。再将含有氢蒽醌的氢化液通入氧化塔中,被空气中的氧气氧化,将其中的氢蒽醌还原成蒽醌,并生成过氧化氢。利用过氧化氢在水和工作液中溶解度的不同及两者的密度差,含有过氧化氢的氧化液经萃取塔与纯水逆流接触,萃取得到过氧化氢水溶液。再经洁净的重芳烃处理过氧化氢水溶液就可得到过氧化氢产品。再经过蒸发、精馏等工序将过氧化氢浓缩 50% 以上(质量分数)<sup>[1]</sup>。

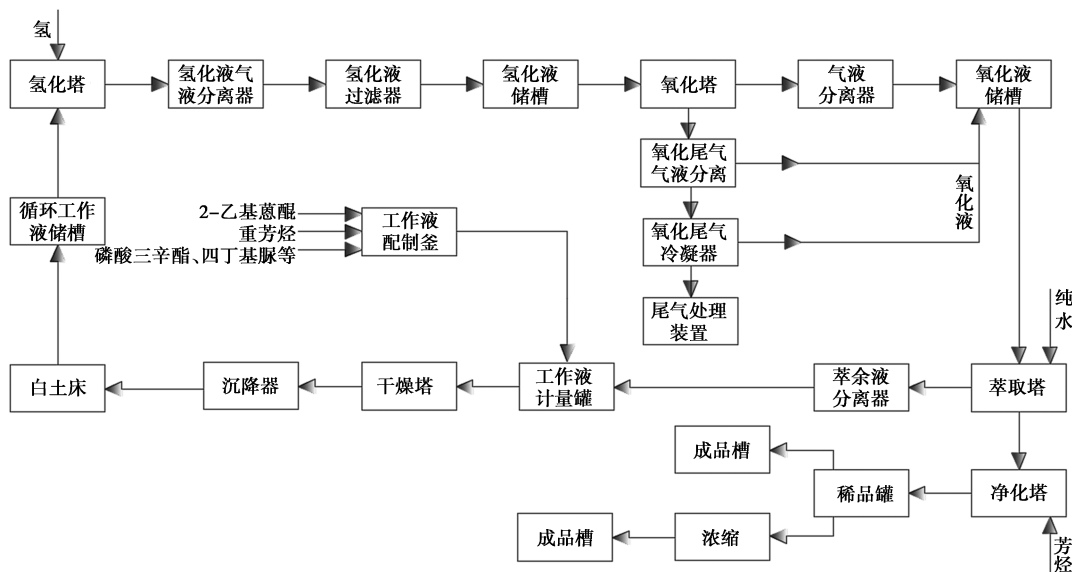


图 1 蒽醌法生产过氧化氢工艺流程

### 2.2 蒽醌法生产工艺风险分析

#### 2.2.1 工作液配制

大部分企业工作液配制釜不仅用于开车前初次工作液的配制及再生工作液中的降解物,也经常将工作液配制釜用于碱液配制、粗芳烃的蒸馏及废工作液的清洗、回收等。工作液配制釜在变换使用用途的过程中反复接触过氧化氢、碱液及重芳烃等危险物料,又反复变换操作温度和压力,因此存在风险。

(1)工作液配制釜用于循环工作液储槽时,因配制釜清洗不到位(部分企业在初次配制工作液时,用碱性物质将工作液调节为弱碱性)容易造成杂质、碱性物质的残留,后用于循环工作液再生或回收废工作液时,容易造成过氧化氢分解爆炸。

(2)处理含过氧化氢工作液时,蒸汽加热温度控制不当,造成过氧化氢分解爆炸。

#### 2.2.2 氢化工序

氢化工序涉及到的物料有氢气、工作液、氮气,经常因物料纯净度不够导致氢化塔风险加大或将风险带入下游工序。也存在空气或氧气进入氢化塔内,与氢气形成爆炸性混合气体。

(1)生产过程中,因循环工作液中过氧化氢未处理干净,进到氢化塔后遇到催化剂发生分解,与氢气形成爆炸性混合气体,在氢化塔塔顶或尾气处理装置处发生爆炸。

(2)进入氢化塔的工作液“带碱”,造成催化剂的失活,或者氢化液将碱液带到下游工序,造成过氧化氢分解爆炸。

(3)进入氢化塔的氢气、氮气氧含量高,造成催化剂失活或形成爆炸性混合气体。

#### 2.2.3 氧化工序

氧化塔中存在的物质有有机溶剂、生成的过氧化氢及空气,如果进入了碱性物质、催化剂粉末、金属杂质等,会使过氧化氢发生剧烈分解,引发燃烧、爆炸。氧化工序中过氧化氢会发生少量分解而产生水,这部分水又会萃取出一部分过氧化氢,随着时间累积形成氧化残液,这部分残液积聚了大量的杂质和高浓度的过氧化氢,稳定性很差<sup>[2]</sup>。因此,这部分残液需要定时排放,随后将含有工作液的氧化残液进行分层、再生处理,该工序经常因操作不当导致爆炸。

(1) 进入氧化塔前的过滤设备失效, 将催化剂粉末(重金属、杂质)带入氧化塔内造成过氧化氢的分解爆炸。

(2) 进入氧化塔前的工作液“带碱”, 需要在氧化塔前进行滴加磷酸使氢化液处于酸性, 避免过氧化氢的分解。若滴加磷酸系统堵塞、失效或减量滴加的话, 容易导致氧化塔内的过氧化氢发生分解爆炸。

(3) 氧化塔排放的尾气中含有重芳烃蒸汽、氧气及少量含有过氧化氢的工作液, 若此处遇到静电释放, 容易造成尾气燃烧或者爆炸。因此氧化塔尾气的气液分离器及冷凝器需要保证分离效果。

(4) 盛装氧化残液的储槽, 要有足够的泄压泄爆面积并且不能盛装过其他物质, 避免因为有杂质及泄爆面积不足导致氧化残液储槽爆炸。

#### 2.2.4 萃取工序

进入萃取塔的氧化液中存在大量的过氧化氢, 因此主要风险是纯水的碱性及金属离子含量, 还要避免进入下游的萃余液中带入大量的过氧化氢。

(1) 用于萃取过氧化氢的纯水, 需要在进塔前设置在线 pH 检测装置, 监测纯水的酸碱性。同时在纯水进塔管线上设置磷酸滴加装置, 调节紧急情况下的纯水酸碱度, 避免因纯水的碱性导致过氧化氢分解爆炸。

(2) 要严格监控萃余液和萃取液的界面, 合理操控工艺参数, 避免大量的过氧化氢随萃余液进入下游碱塔处理装置, 导致过氧化氢剧烈分解爆炸。

#### 2.2.5 净化工序

因净化塔是利用净芳烃对过氧化氢进行净化处理, 因此经常发生由重芳烃引起的事故, 如果净芳烃储罐、输送管线及物料泵为碳钢材质的话, 容易将铁锈或其他可能使过氧化氢分解的杂质带入, 而引发过氧化氢的分解爆炸。因此, 净化工序的芳烃需经过蒸馏处理再加入净化塔。

(1) 首先是盛装、输送重芳烃须避免碳钢材质的储罐和管道, 其次是设置重芳烃蒸馏设施避免将杂质带入到净化塔。

(2) 净化的压力升高容易将过氧化氢压至其他容器, 引发过氧化氢分解爆炸。

#### 2.2.6 后处理工序

后处理工序包含干燥塔、碱分离器、白土床、循环工作液储槽等设备设施。该工序主要是净化再生工作液, 利用碱液将萃余液中的过氧化氢和水分离去, 使工作液由酸性转为碱性。再利用白土再生葱

醌降解物为有效葱醌<sup>[3]</sup>。

(1) 萃余液因萃取或气液分离效果不好, 导致夹带过氧化氢或空气, 进入干燥塔后破坏了塔内的流动状态, 带走大量的碱液, 增大了碱液分离器负担致使分离不完全, 将碱带入下游工序。

(2) 萃余液气液分离器、干燥塔、白土床等设备设施保温效果不好, 低温天气时设备温度低, 导致工作液黏度增大, 萃余液经过干燥塔时夹带了大量的碱液。

(3) 碱结晶致使白土床底部排污阀处堵塞, 造成碱排不出去, 将碱带入到下游工序中。

#### 2.2.7 浓缩工序

浓缩工序是为了将过氧化氢的浓度提到更高, 伴随着过氧化氢浓度的提高, 分解爆炸的危险性也在增大, 尤其是在接触杂质或有机物时。由于过氧化氢浓缩过程也是杂质富集的过程, 当这些杂质(无机盐类和有机物等)积累到一定程度后, 就能引发过氧化氢的分解。

(1) 浓缩工序要添加适量的稳定剂, 控制好蒸发、精馏过程中的温度和压力, 定期排出蒸发残液。

(2) 防止过氧化氢快速分解的有效办法之一是加入大量纯水进行稀释, 在降低过氧化氢和杂质浓度的同时又起到降低系统温度的作用<sup>[4]</sup>。

### 3 过氧化氢生产环节风险的管控措施

#### 3.1 工作液配制

首先, 在生产条件允许的情况下, 尽量避免将工作液配制釜用于循环工作液再生或回收废工作液等。其次, 工作液配制釜变换处理物料前需严格清洗流程, 确保杂质不被带入系统, 同时检测配制釜的酸碱性, 如果呈碱性, 要继续清洗配制釜直至呈酸性为止。

#### 3.2 氢化工序

(1) 为防止气相原料将氧带入氢化塔, 在进入氢化塔的氢气和氮气管线上设置除氧器和在线氧含量监测。

(2) 为防止氢化尾气发生燃烧爆炸, 氢化塔塔顶放空处和尾气排放处需设置阻火器。

(3) 为防止因过氧化氢分解产生氧气, 需严格控制进入氢化塔工作液中的过氧化氢含量。

(4) 控制氢化液回流比, 以此来消耗掉氢化塔内积存的氧。

#### 3.3 氧化工序

(1) 氢化液进入氧化塔前的过滤器需定期检

修,及时更换滤芯或滤布。

(2)进入氢化塔前的氢化液输送管道或氢化液储槽需设置酸滴加系统,并确保酸滴加系统可靠运行。

(3)为防止氧化塔超压爆炸,氧化塔需设置物料紧急泄放装置及压力安全泄放装置。

(4)氧化残液储槽应控制为常压操作,并设置足够的泄压泄爆设施。

### 3.4 萃取工序

(1)为保证纯水处于酸性条件,纯水加入管线上应设置 pH 在线监测及应急磷酸滴加装置。

(2)为防止过氧化氢随萃余液进入下游碱塔处理装置,生产过程中要严格监控萃余液和萃取液的界面。

### 3.5 净化工序

重芳烃储罐和管道应采用不锈钢材质,并设置重芳烃蒸馏设施。

### 3.6 后处理工序

为防止萃余液将空气带入下游工序,需在进入干燥塔前设置萃余液气液分离器。对于平均气温较低或处于室外的后处理工序,设备设施及管道应加强保温措施。

### 3.7 浓缩工序

为降低高浓度过氧化氢分解可能性,在过氧化氢浓缩时应加入适量的稳定剂。浓缩装置应设置纯水紧急加入系统。浓缩系统应定期排放浓缩残液,避免杂质累积。

### 3.8 其他管控措施方面

(1)本质安全设计方面。通过增加安全设施(安全阀、爆破片、物料紧急泄放装置)来降低危险部位的风险。合理地设计工艺流程、选型设备设施,避免禁忌物料的相互接触,降低因设备材质导致的风险。要提高自动化控制水平,结合工艺生产合理

地制定自动化控制措施,降低现场人员的数量。

(2)吸取事故经验。针对性地改进现有生产装置存在的风险。近年来,过氧化氢生产事故层出不穷,需要企业认真总结事故经验,不断改进和完善装置的不足之处。

(3)加强专业技术教育和安全培训。专业技术和安全培训是提高装置安全的最有效的措施,企业应选取生产知识和安全知识兼具的技术人员定期对操作员工进行全面系统的培训,确保从业人员能够熟练掌握安全生产技能、安全操作规程及相关法律法规等。同时,未取得过氧化氢生产装置的特种作业操作证的员工坚决不允许上岗。

## 4 小结

蒽醌法作为国内外生产过氧化氢的主要工艺,虽然技术较为成熟,但仍频繁出现安全生产事故。对比国内外过氧化氢装置事故案例,不难发现过氧化氢的分解才是事故发生最主要的原因。防范过氧化氢生产事故应该从深入了解过氧化氢的分解机理、原辅料及中间产物特性、各类工艺生产特点、设备设施设计、生产过程中的安全操作等方面入手,切实制定好安全防控措施。同时在“自动化减人”方面多做文章,减少现场操作人员、取样分析人员数量,从本质安全角度提升过氧化氢生产装置安全水平。

### 参考文献

- [1] 张文兵,李晓莉,董武杰.蒽醌法制过氧化氢生产典型事故分析及防范[J].化学推进剂与高分子材料,2002,(2):40-41.
- [2] 姚冬龄.蒽醌法生产过氧化氢安全技术[J].无机盐工业,2007,(5):47.
- [3] 毛义天.蒽醌法生产过氧化氢的安全事故分析及防范措施[J].中国氯碱,2007,(7):36-37.
- [4] 迟志奎,赵晨悦.蒽醌法生产双氧水的安全设施设计[J].山东化工,2018,(17):143.■
- [5] 蒽醌法生产过氧化氢的安全事故分析及防范措施[J].中国氯碱,2007,(7):36-37.
- [6] 迟志奎,赵晨悦.蒽醌法生产双氧水的安全设施设计[J].山东化工,2018,(17):143.■
- [7] 蒽醌法生产过氧化氢的安全事故分析及防范措施[J].中国氯碱,2007,(7):36-37.
- [8] Ajanovic A.Prospect and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 10049-10058.
- [9] Liu Z, Kendall K, Yan X.China progress on renewable energy vehicles: Fuel cells, hydrogen and battery hybrid vehicles[J].Energies, 2019, 12(1): 54.
- [10] Hess K S, Miller A R, Erickson T L, et al.Demonstration of a hydrogen fuel-cell locomotive[C]//Rail Conference, 2010.
- [11] Su J Q.Coradia iLint-EMU using hydrogen fuel cell[J].Modern Urban Transit, 2019, 4: 84-86.
- [12] Du Z, Li A.The world's first hydrogen fuel cell tram is operating in Tangshan[J].Urban Mass Transit, 2017, 20(11): 4.
- [13] Chen J B.Discussion on daily maintenance in hydrogen energy tram for Foshan Gaoming Line[J].Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2021, 50(8): 243-247.
- [14] Wang W, Wang R G.Brief introduction of related hydrogen fulling standards of SAE for FCVs[J].China Standardization, 2023, 632(11): 165-172.
- [15] Gu L L, Wu Y M, Yin L K, et al.Status and prospect of process and configuration technology for hydrogen refueling station [J]. Advances in New and Renewable Energy, 2021, 9(5): 418-425.
- [16] Li F D, Cheng G X, Jia T H, et al.Development status and new mode seeking of hydrogen fueling station[J].Modern Chemical Industry, 2023, 43(4): 1-8.
- [17] Xu Z, Dong W, Yang K, et al.Development of efficient hydrogen refueling station by process optimization and control[J].International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(56): 23721-23730.■

(上接第 208 页)