

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

丁二烯系统爆炸原理及防止方法

吴鑫干 李陵岚 王文忠 林光荣 刘惠琴
(湖南大学化学化工学院,长沙 410082)

摘要:用实验分析验证了丁二烯系统自动爆炸的原因,即氧气进入系统形成了丁二烯聚过氧化物。分析了丁二烯聚过氧化物的组成,用键能法计算了爆炸反应能量,结果与实例相符。在此基础上提出了预防爆炸发生的方法,即采取绝氧、氮封措施,定期进行气密性试验,加入一定量阻聚剂以及对设备进行优化设计。

关键词:丁二烯;聚过氧化物;爆炸

中图分类号:TQ086.3

文献标识码:A

Explosion principles and prevention methods in butadiene systems

WU Xin-gan, LI Ling-lan, WANG Wen-zhong, LIN Guang-rong, LIU Hui-qin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The cause for automatic explosion in butadiene systems, that is the formation of butadiene polyperoxide due to the entry of oxygen into the system, is verified through experiments. The composition of butadiene polyperoxide is analyzed. The energy of explosion reactions is calculated by bond energy method. Results of experiments correspond to facts. Prevention methods including oxygen isolation, nitrogen pressurization, regular gas-tight test, polymerization inhibitor addition and optimal equipment design are put forward.

Key words: butadiene; polyperoxide; explosion

丁二烯是石油化工的重要产品,多种合成橡胶的单体。它是一种非常活泼的化合物,与空气易形成爆炸混合物,在空气中的爆炸极限为 2.0% ~ 11.5% (体积分数),自燃温度为 450℃,易挥发,易燃。在丁二烯生产过程中曾发生多起严重事故。1944 年 Robey 等人就首先指出了丁二烯与氧生成危险的聚过氧化物^[1]。北川辙三^[2]指出了丁二烯易吸收微量的 NO_x 生成敏感的极具危险的硝基化合物。

1 案例介绍

2000 年 9 月 21 日辽宁锦州某石化公司储油罐区一个装有 40 t 丁二烯的球罐爆炸起火,1 h 后大火被扑灭,燃烧时产生的浓烟升起三四十米才慢慢散去,附近油罐启动自救设备进行降温,当场死亡 3 人,轻伤 1 人^[3]。

1978 年 8 月 2 日辽宁某石化公司一丁二烯贮罐突然发生爆炸,罐体一分为二,200 m 内玻璃窗震

碎,一重 30.5 kg 的阀门被抛到距爆炸中心 500 m 以外的 10 层高楼顶上。爆炸后伴随大火。该贮罐两年前曾清理过一次,长期贮存纯度为 99.5% 的丁二烯,并用工业氮气(含 O₂ 质量分数约 0.4%)保压。爆炸前贮存丁二烯约 1.0 m³ (贮罐体积 16 m³)。罐内丁二烯与外界成隔绝状态,无输入输出。罐体设计压力为 0.6 MPa,最大允许压力为 1.2 MPa。罐体用 10 mm 厚硅酸铝棉保温。

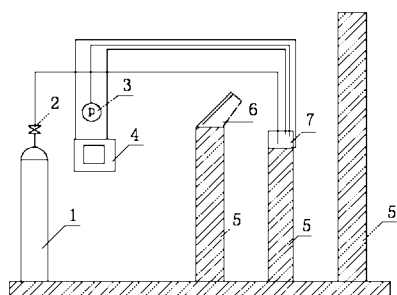
1951 年 5 月 6 日,加拿大聚合物公司丁二烯萃取工段发生爆炸,无人员死亡,伤 2 人^[4]。世界各地过氧化物所引起的爆炸也时有发生^[5,6]。

2 模拟实验与结果讨论

2.1 模拟实验

对丁二烯系统初步实验后确定,爆炸的根源可能是丁二烯聚过氧化物引起的。因此,笔者对丁二烯聚过氧化物的生成和体系热稳定情况进行了实

验,实验装置布置如图 1 所示。在实验室钢筋水泥墙的一边,筑起一座小型钢筋水泥墙挡板,中上部设一厚约 10 mm 有机玻璃板观察镜。有机玻璃板前有钢丝网护板,以防爆炸物冲击有机玻璃视镜。供氧气钢瓶和测控温仪表都远离玻璃爆炸实验装置 3 m 以上。仪表自动测温并记时,爆炸发生时能准确自动记温记时。以上措施都是为了人员操作和观察安全。



1—氧气钢瓶;2—氧气减压控制阀;3—压力指标表;
4—温度记录控制仪;5—钢筋水泥保护隔离墙;
6—钢丝网有机玻璃观察视镜;7—丁二烯氧化爆炸装置

图 1 丁二烯氧化爆炸实验装置布置图

反应爆炸装置详见图 2(图 1 中 7-丁二烯氧化爆炸装置)所示。以玻璃筒型视镜作反应器。以不锈钢板和 4 个螺丝牢固固定,玻璃视镜与不锈钢板间以石棉垫片密封。反应器内加插底管。反应器和管线全部为不锈钢材质(除视镜为玻璃外),先加入丁二烯(纯度为 99.5% 以上的聚合级),后通入氧气,外用水浴控温恒温加热,整个反应装置可视。

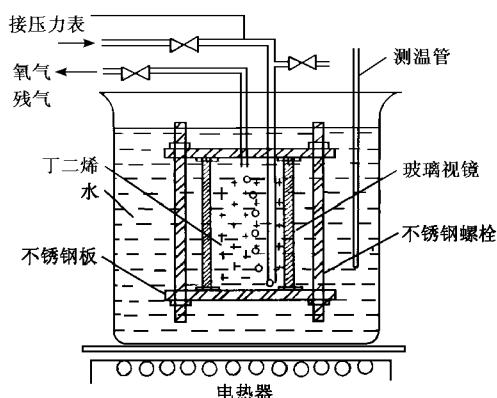


图 2 丁二烯氧化爆炸实验装置示意图
(图 1 中 7-丁二烯氧化爆炸装置)

2.2 结果与讨论

2.2.1 丁二烯贮存稳定性

向丁二烯中加入质量分数为 3% ~ 4% 的氧气,

立刻加热,未观察到任何爆炸迹象。这表明丁二烯与低浓度氧气简单混合不能产生爆炸。在不同温度下测定丁二烯稳定贮存时间,见表 1。

表 1 不同温度下丁二烯的稳定贮存时间

温度/°C	85	65.6	60	46.1
时间/h	1	7	10 ~ 12	70 ~ 100

2.2.2 丁二烯聚过氧化物的生成及稳定性

丁二烯(聚合级,纯度 $\geq 99.5\%$)在足够氧(钢瓶氧气,纯度 $\geq 99.6\%$)饱和的情况下,维持反应压力,于 60 ~ 70°C 经过数小时后,液相颜色即由无色变为淡黄色。时间越长,颜色越深;同时生成淡黄色黏稠液体,沉积于底部形成第二相。第二相出现后,氧的吸收加快;温度升高,反应也加快。结果见表 2。

表 2 丁二烯聚过氧化物的生成及体系稳定性

编号	起始温度/°C	升温时间/min	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/min	反应升温速度/°C·min ⁻¹	引爆升温速度/°C·min ⁻¹	爆炸情况
1	15	45	70	1.43	915	3.2	升温 5 min 到 86°C,爆炸	
2	13	32	70	1.28	1645	6.0	升温 5 min 到 100°C,爆炸	
3	20	30	70	1.37	1635	2.7	升温 11 min 到 100°C 未爆炸,取样分析	
4	16	55	70	1.43	1431	2.0	升温 15 min 到 91°C,爆炸	

由表 2 可知,将反应器以 2°C/min 以上速度升温,一般在 80 ~ 100°C 之间爆炸。将 3# 点反应物降温、冷冻后用碘量法^[7]测定有丁二烯聚过氧化物生成。

Hendry 等人^[1]曾做过聚过氧化物的热稳定和撞击实验,使用标准落重法测定丁二烯聚过氧化物的敏感性,结果表明低能撞击产生快速燃烧(爆燃),高能撞击产生爆炸。链节中丁二烯与氧之摩尔比等于 1.0 时易爆炸,氧含量较低时爆炸所需撞击能量大;丁二烯与氧之摩尔比为 1.0 的过氧化物,如果加惰性溶剂稀释,也能显著地降低对撞击的敏感性。

2.2.3 聚合反应

丁二烯由过氧化物催化聚合生成高分子化合物。实验结果见表 3 所示。

由表 3 可知,有机过氧化物(包括丁二烯聚过氧化物)可以催化丁二烯聚合,且活性氧越多,聚合产

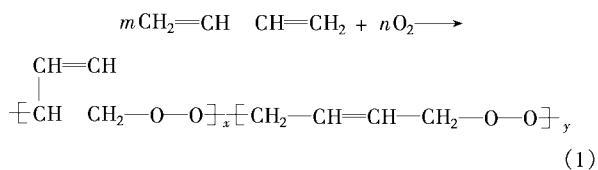
率越高;温度越高,反应越快。高分子聚合物生成速度随活性氧含量的平方根变化。

表3 过氧化物引发的丁二烯自由基聚合

聚合温度/°C	所加过氧化物 催化剂	活性氧含量/ 10 ⁻⁶	聚合时间/ h	聚合产率/ %·h ⁻¹
30	无	0	41.2	0.0007
30	过氧化苯甲酰	13	19.5	0.0008
30	过氧化苯甲酰	330	19.5	0.0056
30	过氧化苯甲酰	1275	20.5	0.0049
45	无	0	790.0	0.0022
45	过氧化苯甲酰	3	24.0	0.0049
45	过氧化苯甲酰	500	24.0	0.0180
45	过氧化苯甲酰	1275	24.0	0.0340
60	无	0	162.5	0.0300
60	过氧化苯甲酰	13	162.5	0.016
60	过氧化苯甲酰	1155	162.5	0.2120
45	过氧化苯甲酰	2000	788.0	0.0381
45	丁二烯聚过氧化物	49	720.0	0.0038
45	丁二烯聚过氧化物	193	720.0	0.0078
60	丁二烯聚过氧化物	60	264.0	0.0240
60	丁二烯聚过氧化物	171	264.0	0.0310

综合上述,笔者认为丁二烯系统爆炸可分为下列几步交错进行。

(1)丁二烯与保压工业氮气中少量氧气(质量分数为0.4%)化合生成黄色的丁二烯过氧化物,其中主要是1,4-链结构,而1,2-链结构数量较少^[8]。



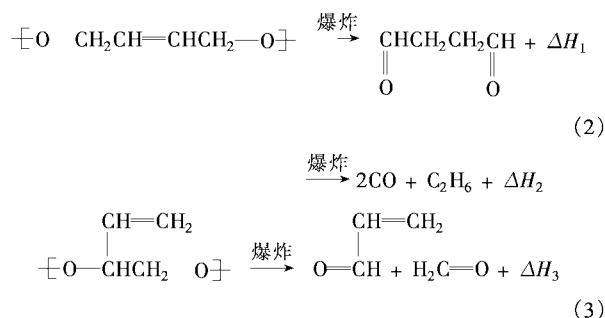
式中: $x + y = n$, $y > x$, $n = 7 \sim 30$, $m \geq n$ 。

它为一种易于爆炸的危险化合物,特别是浓度较高时对冲击很敏感,而且一旦形成就很难消除。工业氮气中微量氧气往往被人忽视,但长期吸收积累是丁二烯系统爆炸的根源。

(2)丁二烯聚过氧化物在热裂解过程中分解,产生自由基。在该过程中,在过氧化物的引发下,丁二烯可生成一种玉米花状聚合物,其结构为含56%的1,4-1,4结构,21.4%的1,4-1,2-1,4结构,6.1%的1,4-[1,2]₂-1,4结构,含C 88.77%、H 11.23%。此过程反应速度快,可导致容器胀破及管道的破裂,从而引发恶性事故。

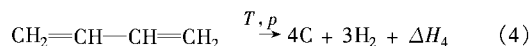
(3)丁二烯聚合放出的热量使绝热状态下的体系温度迅速上升,并因罐内固体蜂窝状聚合物的存在,使过氧化物分布不均,造成局部过浓、过热现象。例如,只要有10.8%的丁二烯聚合,体系将由25℃升高到84℃,这就足以引起局部过浓的丁二烯聚过氧化物产生爆炸性分解,并放出大量的热,而热量又进一步促进了过氧化物的爆炸性分解,如此循环反复,将造成连锁性爆炸反应,并迅速传递。

爆炸以瞬间绝热连锁反应传递进行,反应方程式可如下:



以文献[1,9]中键能数据进行计算, $\Delta H_1 = -308.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_2 = -95.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_3 = -245.4 \text{ kJ/mol}$ 。此能量足以引起激烈爆炸,生成气分析与以上方程式大致相符,爆炸气有醛味。

在高温高压下,丁二烯还可以发生如下分解:



上式中 $\Delta H_4 = -113.0 \text{ kJ/mol}$ 。这将使爆炸更加激烈,所产生的氢气与爆炸产物分析相符^[4]。

3 爆炸实例计算

为了验证以上爆炸反应方程式和原理推导的准确性和可行性,特以爆炸实例2进行能量和压力计算。已知贮罐存有丁二烯约1.0 m³,从爆炸残渣和罐底凹处容积得知,罐内存有丁二烯聚过氧化物约150 kg,由于过氧化物以1,4-结构为主,所以爆炸能量以(2)式作计算基础,则爆炸瞬间释放能量为:

$$E_1 = W_1(\Delta H_1 + \Delta H_2)/M_0 =$$

$$[150 \times 1000/(54 + 32)] \times (308.1 + 95.9) = 704651.2(\text{kJ})$$

式中 W_1 为丁二烯聚过氧化物质量,kg; M_0 为丁二烯聚过氧化物相对分子质量,g/mol。

由于丁二烯气化热随温度升高而变化,150℃以上即为0 kJ/kg,此处取500℃时丁二烯蒸气平均比热2.51 J/(g·℃)计算,则体系温度将升到:

$$T_1 = E_1/(W_0 + W_1)S_h + T_0 =$$

$$704651.2 \times 10^3 / (620 + 150) \times 2.51 \times 10^3 + 84 = 448.6(\text{℃})$$

式中 W_0 为1 m³丁二烯的质量,kg; S_h 为丁二烯蒸

气平均比热, $J/(g \cdot ^\circ C)$; W_1 为丁二烯聚过氧化物质量, kg; T_0 为体系约 10% 丁二烯聚合后的体系温度, $^\circ C$ 。

由上得此体系温度突然从 $84^\circ C$ 升到 $448.6^\circ C$, 因此爆炸无疑发生。

约 10% 丁二烯聚合后, 丁二烯剩有 558 kg, 再加上丁二醛 150 kg, 第(2)步爆炸反应后液体丁二烯和丁二醛变成标准状态气体的体积分别为:

$$V_{bg} = W_b / M_b V_b =$$

$$558 / (54 \times 10^{-3}) \times 21.8 \times 10^{-3} = 225.266 (m^3)$$

$$V_{og} = W_o / M_o V_o =$$

$$150 / (86 \times 10^{-3}) \times 22.4 \times 10^{-3} = 39.070 (m^3)$$

式中 V_b 为丁二烯蒸气的摩尔体积, L/mol ; V_o 为丁二醛蒸气的摩尔体积, L/mol 。

同时丁二醛还要进一步分解为 CO 和 C_2H_6 , 体积将增大到原来的 3 倍, 即标准状态总体积应为: $V = 225.266 + 39.070 \times 3 = 342.476 (m^3)$ 。根据气体状态方程, $448.6^\circ C$ 时罐内压力应为:

$$P_1 = T_1 P_0 V_0 / T_0 V_1 =$$

$$(448.6 + 273) \times 3 \times 342.5 / (273 + 25) \times 16 =$$

$$155.5 (\text{atm}) \approx 15.55 (\text{MPa})$$

式中 P_0 是原罐压力, atm; V_1 是原罐体积, m^3 。

此压力和温度必使一个常温下最大允许压力为 1.2 MPa 的罐瞬间爆炸无疑。以上计算表示笔者提出的爆炸原理和反应式与现场爆炸事实相符。

4 预防爆炸方法

由上述实验和计算, 我们可知丁二烯爆炸是由丁二烯聚过氧化物引起的。一般可采用提高氮气纯度或提高丁二烯罐位能而不加氮气等方法来解决。因此笔者推荐利用升压器将丁二烯自身升压, 不需要氮气保护。升压器示意图见图 3。

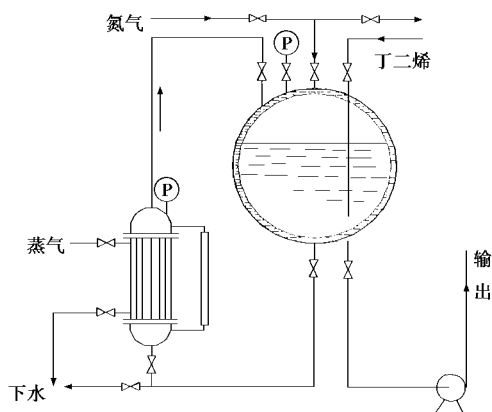


图 3 升压器示意图

升压器为一个很小的换热器。其升压原理为: 将很小一部分丁二烯在换热器中加热气化, 其热蒸气在贮罐液面上将有一部分冷凝返回。当升压器的热蒸气发生速度大于该压力下液面上的冷凝速度时贮罐空间的压力升高。此时不用氮气保护也可维持液体正常运输。但若已含溶解氧时就必须先消除氧或使用其他方法。

丁二烯系统爆炸的预防也可从以下几点考虑^[10,11]:

(1) 在运输、贮存和使用丁二烯时必须采取严格的安全措施, 绝氧、氮封。

(2) 装贮丁二烯的压力容器需定期进行气密性试验。试压之前要进行水蒸气清洗, 氮气置换, 充装时必须隔绝空气。

(3) 在蒸馏、加热、室温下长期贮存丁二烯时需加入一定量的阻聚剂。气相中含氧质量分数应小于 0.3%。并定期检查氧含量及液相的阻聚剂和过氧化物浓度。对已含有聚过氧化物的设备要停止使用并及时清理。可以采用质量分数为 5% ~ 10% 的 $NaNO_2$ 溶液在 $60^\circ C$ 下进行浸泡, 也可以用含质量分数 1% 二乙羟胺的 C_4 馏分在设备内循环清洗。

(4) 对设备进行优化设计。贮罐、槽车、管道的结构应尽量避免存在死角。安装卸压系统及自救系统, 并对法兰等易泄漏位置进行改造。

参考文献

- [1] Hendry D G, Mayo F R, Jones D. Stability of butadiene polyperoxide [J]. Ind Eng Chem Pro Res Dev, 1968, 7(2): 145
- [2] 北川辙三. 爆炸事故的分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984
- [3] 锦州一石化公司罐区爆炸起火[J]. 化工劳动保护, 2000, 21(10): 365
- [4] Alexander D S. Explosion in butadiene systems[J]. Ind Eng Chem, 1959, 51(6): 733
- [5] Klais Odo. Hydrogen peroxide decomposition in the presence of organic material. A case study[J]. Thermochemica Acta, 1993, 225: 213
- [6] Scott J N. Succeeding at emergency response[J]. Chem Eng Pro, 1992, 12: 62
- [7] Braithwait B, Penketh G E. Iodometric determination of butadiene polyperoxide[J]. Anal Chem, 1967, 39: 1471
- [8] Handy T C, Rothrock H S. Polymeric peroxide of 1,3-butadiene[J]. J Amer Soc, 1958, 80: 5306
- [9] Piter k. Repulsive in relation to bond energies, distance and other properties[J]. J Amer Chem Soc, 1948, 70: 2140
- [10] 罗小兰, 张作伟, 李平瑾, 等. 丁二烯球罐群的安全改造[J]. 压力容器, 2000, 17(1): 80
- [11] 《化工百科全书》编辑部. 化工百科全书(第三卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 58