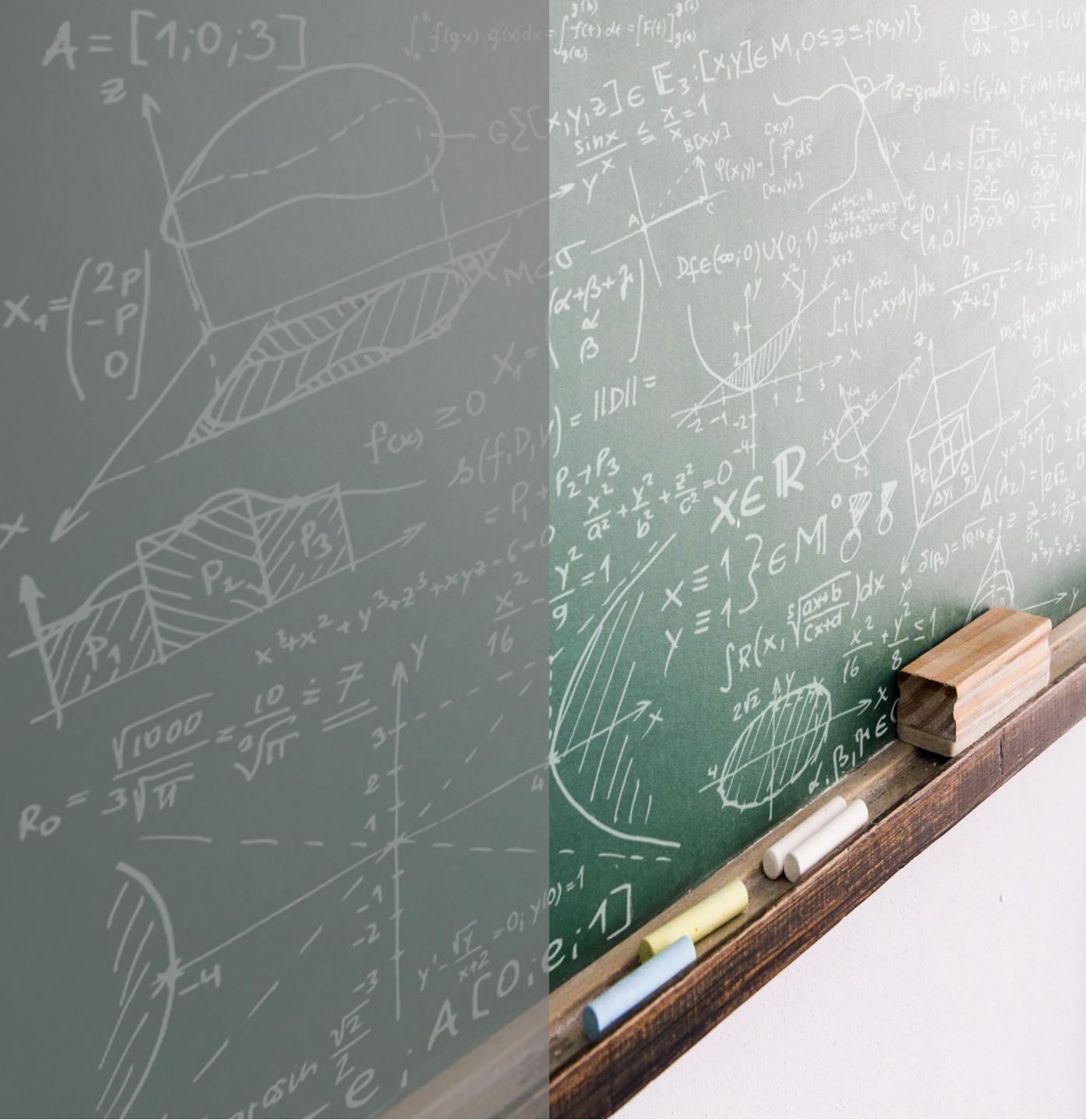




硝化反应安全技术

化工生产安全技术

授课老师：



案例

2003 年，江苏省某厂三硝基甲苯 (TNT) 生产线硝化车间发生特大爆炸事故。爆炸事故发生后，该车间及其内部 40 多台设备荡然无存，现场留下一个方圆约 40m²、深 7m 的锅底形大坑，坑底积水 2.7m 深，据估算这次事故爆炸的药量约为 40tTNT 当量。

爆炸不仅使工房被摧毁，而且精制、包装工房，空压站及分厂办公室遭到严重破坏，相邻分厂也受到严重影响。位于爆炸中心 600m 范围内的建筑物均遭严重破坏；1200m 范围内的建筑物局部破坏，门窗玻璃全被震碎，3000m 范围内的门窗玻璃部分震碎。

在爆炸中心四周的近千株树木被毁。爆炸飞散物大多抛落在 300m 半径范围内，远的飞落至 1685m 处；一个数十吨重的钢筋混凝土块被抛落在 487m 处，一个数十千克重的水泥墙残块飞至 310m，砸穿工房的屋顶，将室内 2 名女工砸成重伤。

后果：

事故中死亡 17 人、重伤 13 人、轻伤 94 人；报废建筑物约 $5 \times 10^4 \text{m}^2$ ，严重破坏的 $5.8 \times 10^4 \text{m}^2$ ，一般破坏的 $17.6 \times 10^4 \text{m}^2$ ；设备损坏 951 台（套），直接经济损失 2266.6 万元。此外由于停产和重建，间接损失更加巨大。

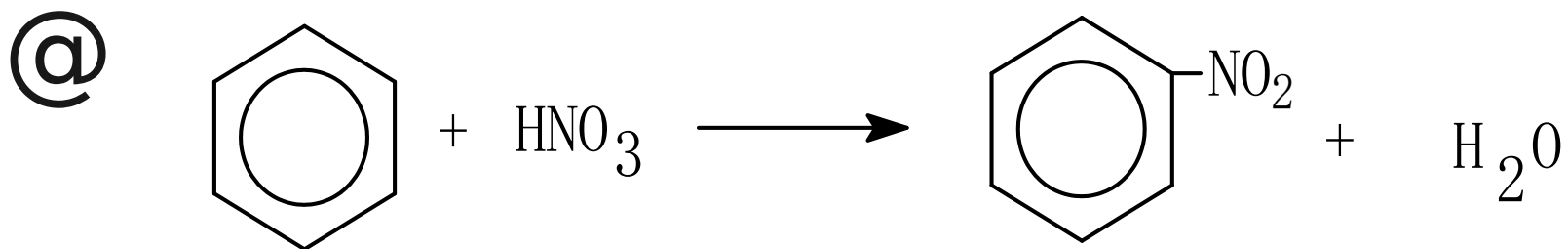
事故原因：

工艺设计有问题，硝化反应前移，管理混乱，违反操作规程等。

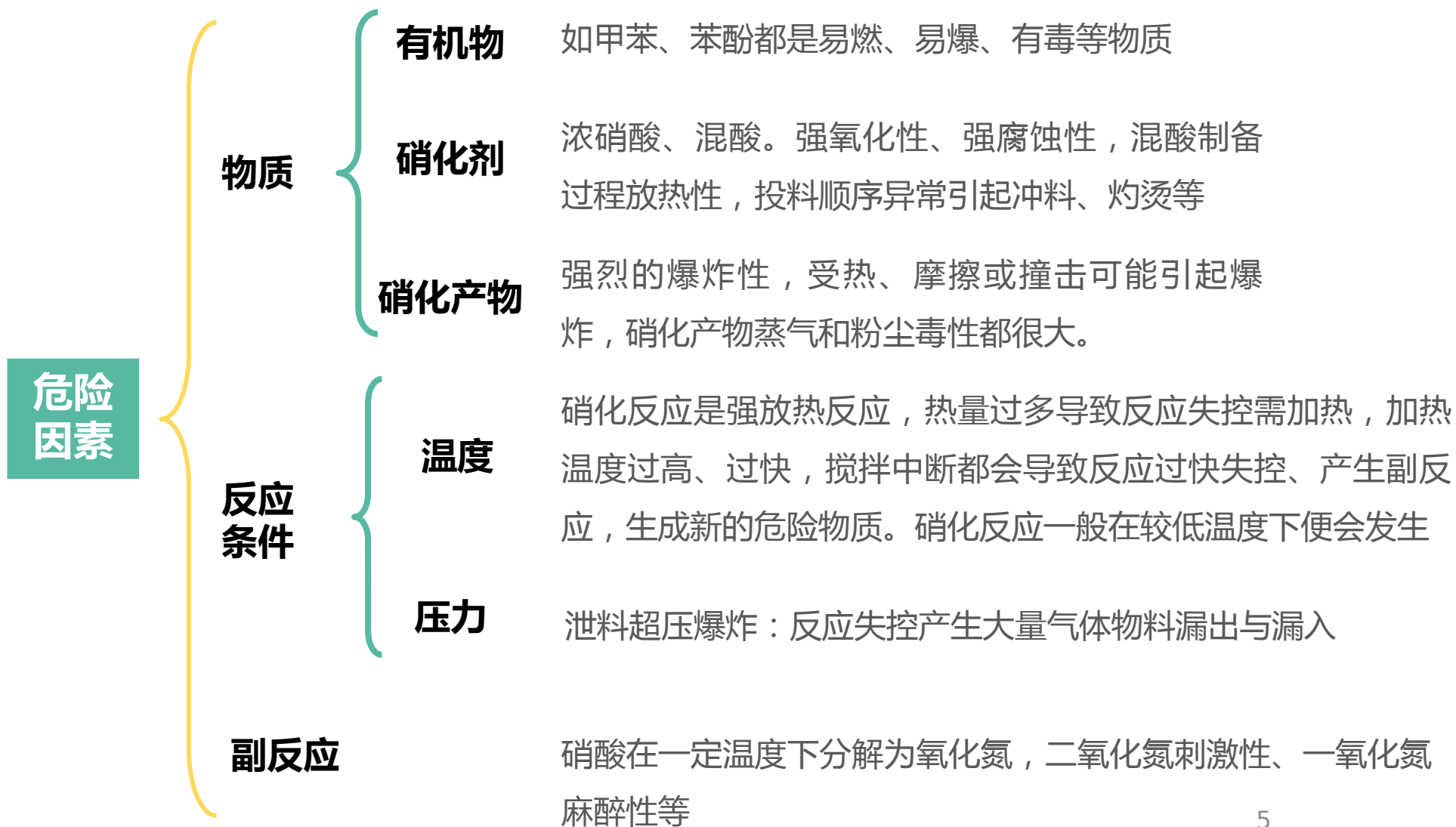
一、硝化反应简介

@ 定义：在有机化合物分子中引入硝基 (-NO₂) 取代氢原子而生成硝基化合物的反应，称为硝化。

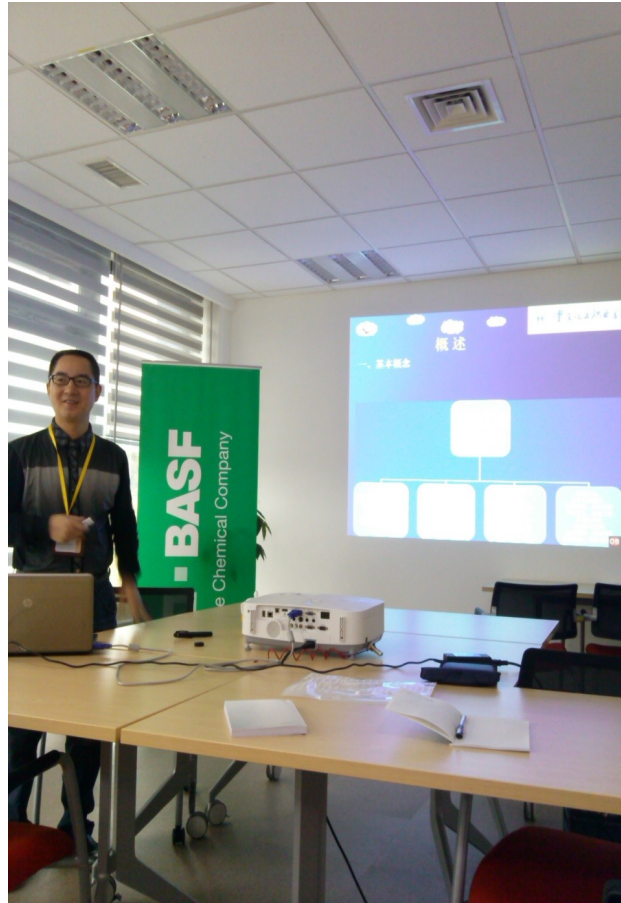
@ 反应方程式：

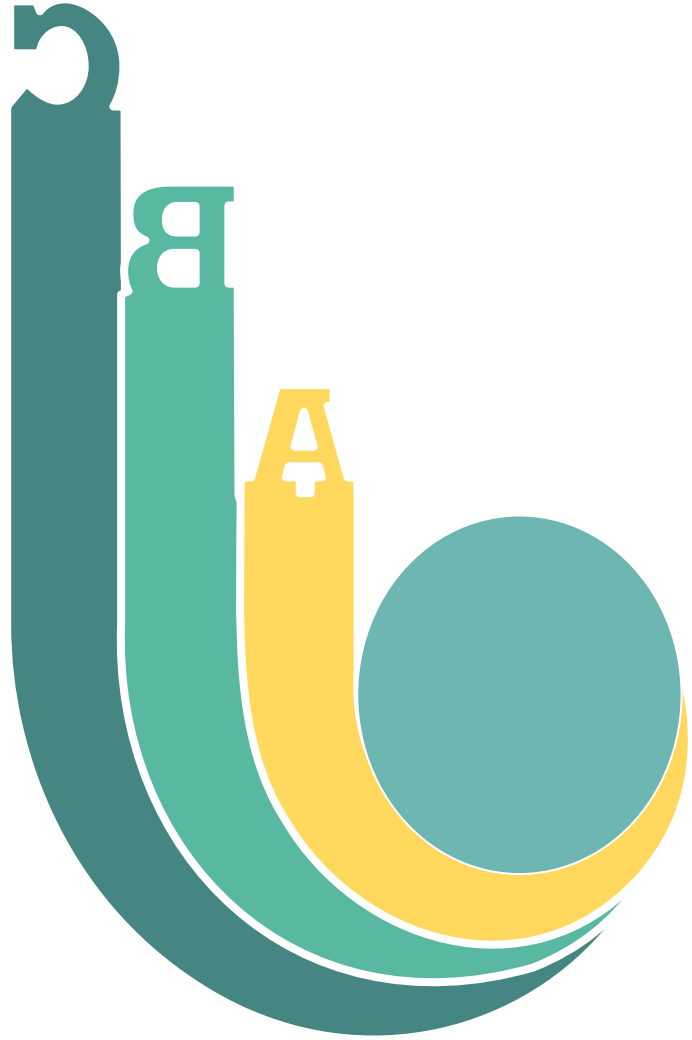


硝化反应危险因素



二、硝化反应的安全技术要点——以 MDI 生产工艺为例，流程如下：





MDI 是二苯基甲烷二异氰酸酯（纯 MDI），含有一定比例纯 MDI 与多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物（聚合 MDI）以及纯 MDI 与聚合 MDI 的改性物的总称，是生产聚氨酯最重要的原料。

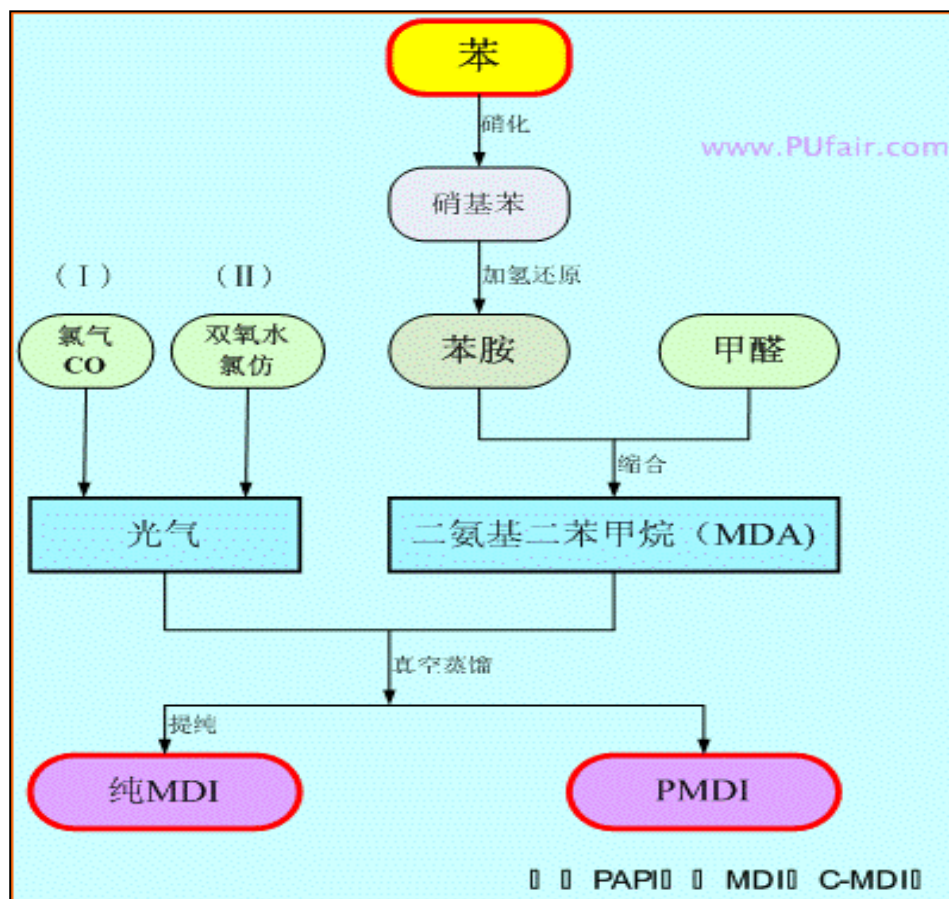
2 . 在催化剂作用下加氢的安全技术

聚氨酯既有橡胶的弹性，又有塑料的强度和优异的加工性能，尤其是在隔热、隔音、耐磨、耐油、弹性等方面有其它合成材料无法比拟的优点，是继聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和 ABS 后第六大塑料，已广泛应用于**国防、航天、轻工、化工、石油、纺织、交通、汽车、医疗等领域**，成为经济发展和人民生活不可缺少的新兴材料。

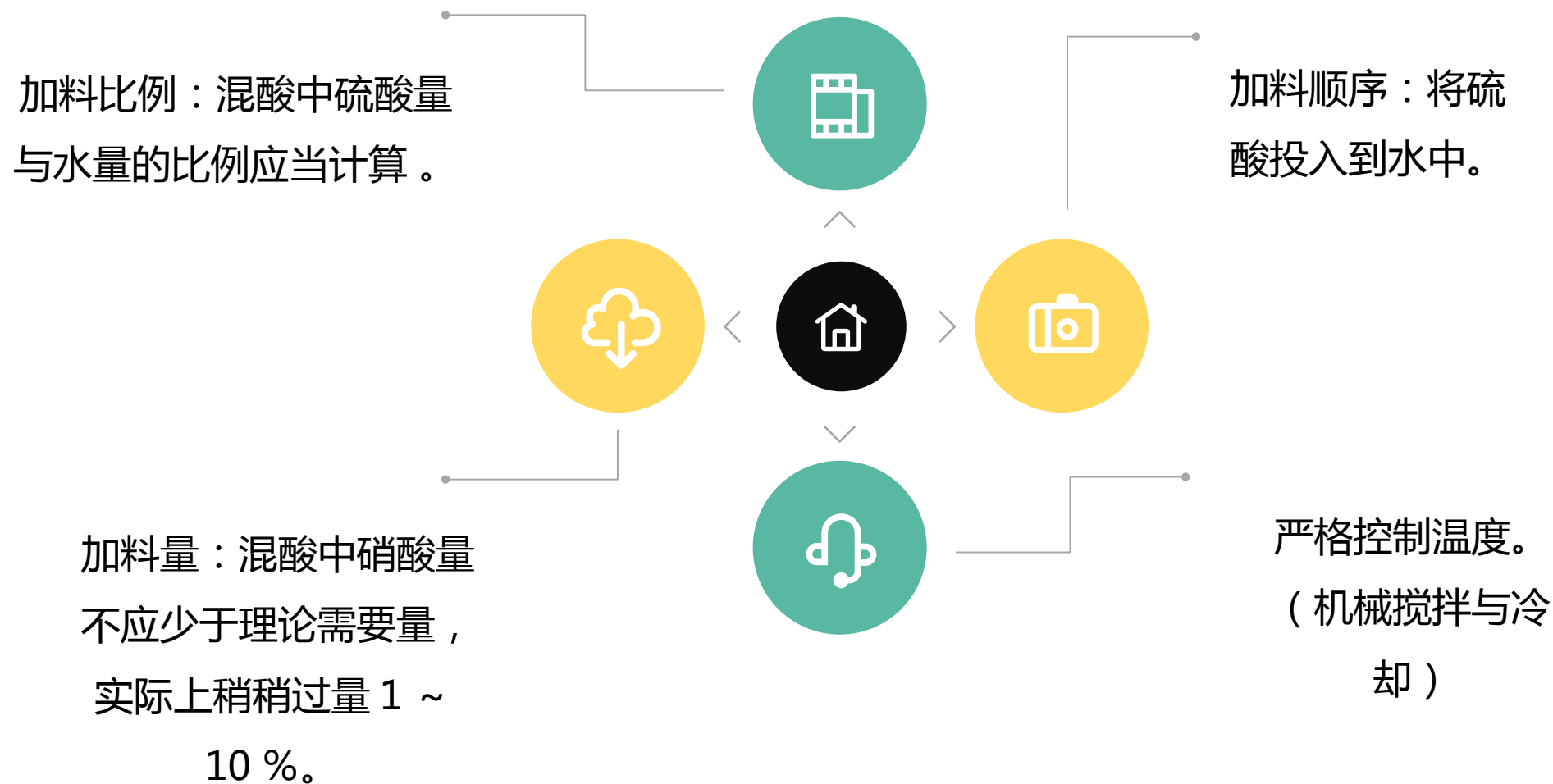
MDI 和 TDI（甲苯二异氰酸酯）互为替代品，都是生产聚氨酯的原料。

目前 MDI 的价格略贵一些，但毒性比 TDI 低，同时 **MDI 形成的聚氨酯产品的模塑性相对较好。**

MDI 生产工艺流程图



二、硝化反应的安全技术要点 (1. 混酸配制的安全技术)



2. 硝化器的安全技术

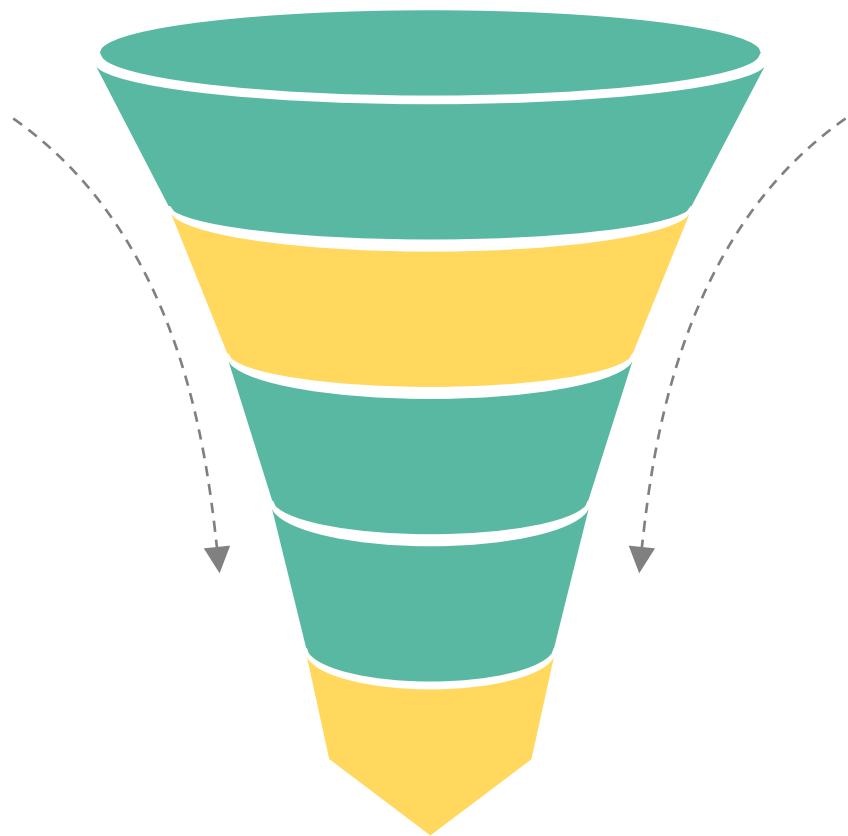
搅拌条件：在搅拌条件下进行硝化反应。

连续硝化：采用多段式硝化器可使硝化过程达到连续化。

硝化器夹套中冷却水压力微呈负压，在水引入管上，必须安装压力计，在进水管及排水管上都需要安装温度计。应严防冷却水因夹套焊缝腐蚀而漏入硝化物中，因硝化物遇到水后温度急剧上升，反应进行很快，可分解产生气体物质而发生爆炸。

为便于检查，在废水排出管中，应安装电导自动报警器，当管中进入极少的酸时，水的导电率即会发生变化，此时，发出报警信号。另外对流入及流出水的温度和流量也要注意。

3. 硝化过程的安全技术



① 为了严格控制消化反应温度，应控制好加料速度，硝化剂加料应采用双重阀门控制。设置必要的冷却水源备用系统。反应中应持续搅拌，保持物料混合良好，并备有保护性气体（惰性气体氮等）搅拌和人工搅拌的辅助设施。搅拌机应当有自动启动的备用电源，以防止机械搅拌在突然断电时停止而引起事故。搅拌轴采用硫酸做润滑剂，温度套管用硫酸作导热剂，不可使用普通机械油或甘油，防止机油或甘油被硝化而形成爆炸性物质。

3. 硝化过程的安全技术



- ② 硝化器应附设相当容积的紧急放料槽，准备在万一发生事故时，立即将料放出。放料阀可采用自动控制的气动阀和手动阀并用。
- 硝化器上的加料口关闭时，为了排出设备中的气体，应安装可移动的排气罩。设备应当采用抽气法或利用带有铝制透平的防爆型通风机进行通风。



3. 硝化过程的安全技术

- ③ 温度控制是硝化反应安全的基础，应当安装温度自动调节装置，防止超温发生爆炸。
- ④ 取样时可能发生烧伤事故。为了使取样操作机械化，应安装特制的真空仪器，此外最好还要安装自动酸度记录仪。取样时应当防止未完全硝化的产物突然着火。例，当搅拌器下面的硝化物被放出时，未起反应的硝酸可能与被硝化产物发生反应等。

3. 硝化过程的安全技术

- ⑤ 往硝化器中加入固体物质，必须采用漏斗或翻斗车使加料工作机械化。自加料器上部的平台上将物料沿专用的管子加入硝化器中。
- ⑥ 对于特别危险的硝化物（如硝化甘油），则需将其放入装有大量水的事故处理槽中。为了防止外界杂质进入硝化器中，应仔细检查硝化器中半成品。

3. 硝化过程的安全技术

⑦ 由填料落入硝化器中的油能引起爆炸事故，因此，在硝化器盖上不得放置用油浸过的填料。在搅拌器的轴上，应备有小槽，以防止齿轮上的油落入硝化器中。



⑧ 硝化过程中最危险的是有机物质的氧化，其特点是放出大量氧化氮气体的褐色蒸气以及使混合物的温度迅速升高，引起硝化混合物从设备中喷出而引起爆炸事故。仔细地配制反应混合物并除去其中易氧化的组分、调节温度及连续混合是防止硝化过程中发生氧化作用的主要措施。

3. 硝化过程的安全技术

⑨ 在进行硝化过程时，不需要压力，但在卸出物料时，须采用一定压力，

因此，硝化器应符合加压操作容器的要求。加压卸料时可能造成有害蒸气泄入操作厂房空气中，造成事故。为了防止此类事件的发生，可用真空卸料。

装料口经常打开或者用手进行装料，特别是在压出物料时，都可能散发出大量蒸气，应当采用密闭化措施。

由于设备易腐蚀，必须经常检修更换零部件，这也可能引起人身事故。

3. 硝化过程的安全技术

⑩ 由于硝基化合物具有爆炸性，因此必须特别注意处理此类物质过程中的危险性。

例如，二硝基苯酚甚至在高温下也无多大的危险，但当形成二硝基苯酚盐时，则变为非常危险的物质。三硝基苯酚盐（特别是铅盐）的爆炸力是很大的。在蒸馏硝基化合物（如硝基甲苯）时，必须特别小心，因蒸馏在真空下进行，硝基甲苯蒸馏后余下的热残渣能发生爆炸，这是由于热残渣与空气中氧相互作用的结果。

⑪ 硝化设备应确保严密不漏，防止硝化物料溅到蒸气管道等高温表面上而引起爆炸或燃烧。

如管道堵塞时，可用蒸气加温疏通，千万不能用金属棒敲打或明火加热。

3. 硝化过程的安全技术



- ⑫ 车间内禁止带入火种，电气设备要防爆。当设备需动火检修时，应拆卸设备和管道，并移至车间外安全地点，用水蒸汽反复冲刷残留物质，经分析合格后，方可施焊。需要报废的管道，应专门处理后堆放起来，不可随便拿用，避免意外事故发生。



硝化车间爆炸案例



2007 年 5 月 11 日 13 时 28 分，河北沧州市中国化工沧州大化集团 TDI 分公司硝化车间发生爆炸。

造成 5 人死亡，80 人受伤。

厂区内供电系统和 DCS 控制系统严重损坏，附近村庄几千名群众疏散转移



硝化车间爆炸案例

事故经过：

5月10日16时许，由于蒸汽系统压力不足，氢化和光气化装置相继停车；20时许，硝化装置由于DNT储罐液位过高而停车，但甲苯供料现场手阀没有关闭，调节阀内漏，导致甲苯漏入系统；22时许，氢化和光气化装置正常后，硝化装置准备开车时发现物料变黑，有络合物生成，遂根据操作规程采取顶酸操作，并一直持续到5月11日上午，历时约12小时，期间出现多次系统温度偏高、跳车等异常工况。5月11日10时54分，硝化装置在系统温度正常后开车；13时02分，厂区消防队接到输送泵出口发生着火的报警；分厂区消防车立即到达现场并迅速将火扑灭；13时23分现场开始准备排料；13时27分，硝化装置部分设备和废酸罐发生起火爆炸，并引发附近一个甲苯缓冲罐爆炸。

硝化车间爆炸案例

事故直接原因：

硝化装置在处理黑色物料中的络合物异常时，顶酸操作使系统硝酸过量，混酸的硝化能力过强，使泄漏进入系统的甲苯深度硝化在甲苯投料后，导致系统继续发生过硝化反应，反应放出的大量的热，致使静态分离器紊乱，失去正常分离作用，有机相和无机相发生混料。混料流入 MNT 槽和废酸储罐，并分别在 MNT 槽和废酸储罐中继续反应，温度快速上升。虽然采取停车操作并准备排料，但为时已晚，最终硝化物在高温下着火、爆炸。

事故间接原因：

事故单位在执行工艺操作规程不严格，操作不精心，生产、技术管理有漏洞。在生产装置较长时间处于非正常状态下，未能及时采取果断而有效的措施。

案例——吉林双苯厂爆炸事故

2005 年 11 月 13 日 13 时 40 分左右，地处吉林省吉林市的中石油吉林石化公司 101 厂（双苯厂）一化工车间（硝基苯精馏塔）连续（5 次）发生爆炸（5 人死亡、1 人失踪）。



从远处眺望爆炸现场



【事故经过与原因】

错误关了进料，没关蒸汽阀，导致 T101 温度升高。

11 月 13 日，因苯胺二车间硝基苯精馏塔塔釜蒸发量不足、循环不畅，班长组织停硝基苯初馏塔和硝基苯精馏塔进料，排放硝基苯精馏塔塔釜残液，降低塔釜液位。

10 时 10 分，徐某组织人员进行排残液操作。在进行该项操作前，错误地停止了硝基苯初馏塔 T101 进料，没有按照规程要求关闭硝基苯进料预热器 E102 加热蒸汽阀，导致进料温度升高，在 15 分钟时间内温度超过 150℃ 量程上限。

11 时 35 分左右，徐某回到控制室发现超温，关闭了硝基苯进料预热器蒸汽阀，硝基苯初馏塔进料温度开始下降至正常值。

【事故经过与原因】

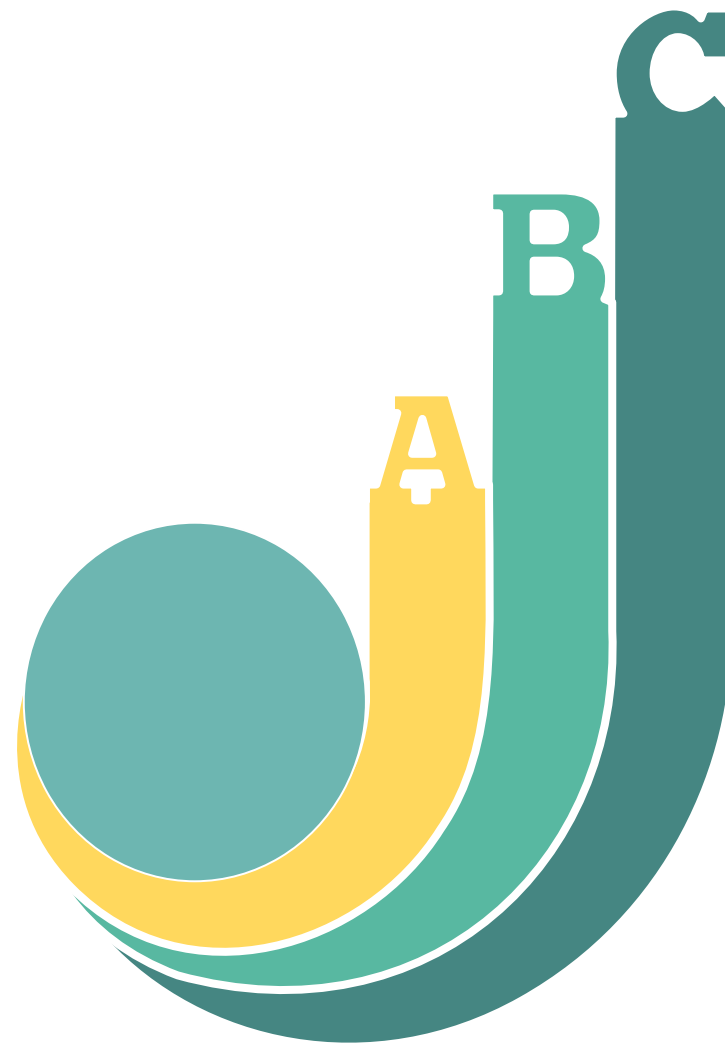
再次组织进料时，没有按照“先冷后热”的原则进行操作，导致冷料进入超温容器，物料急剧气化。

13 时 21 分，在组织 T101 进料时，再一次错误操作，没有按照“先冷后热”的原则进行操作，而是先开启进料预热器的加热蒸汽阀，7 分钟后，进料预热器温度再次超过 150℃ 量程上限。

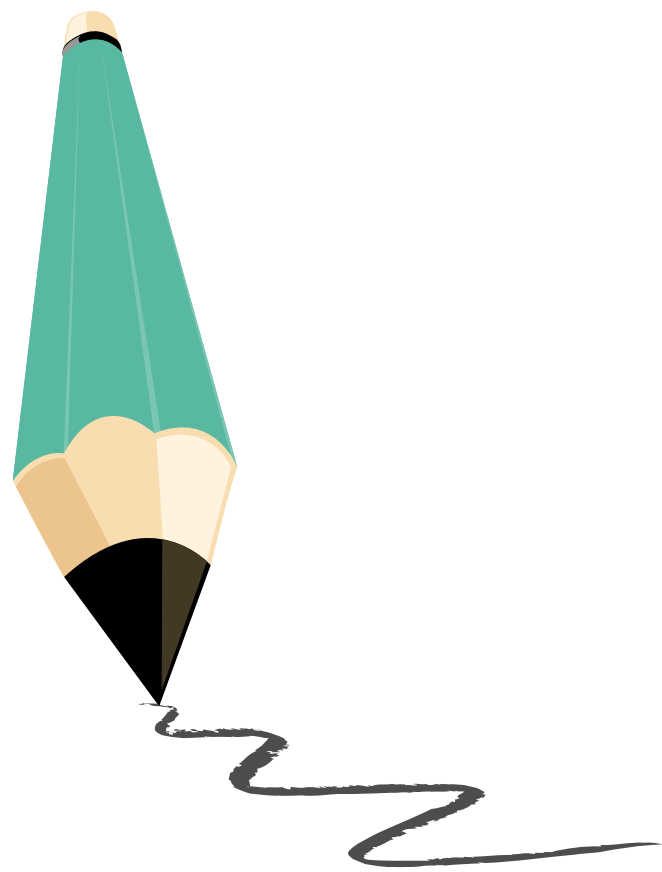
13 时 34 分启动了硝基苯初馏塔进料泵向进料预热器输送粗硝基苯，当温度 26℃ 粗硝基苯进入超温的进料预热器后



由于温差较大，加之物料急剧气化，造成预热器及进料管线法兰松动，导致系统密封不严，空气被吸入到系统内（ T101 塔为负压操作 ），与 T101 塔内可燃气体形成爆炸性气体混合物，引发硝基苯初馏塔和硝基苯精馏塔相继发生爆炸。

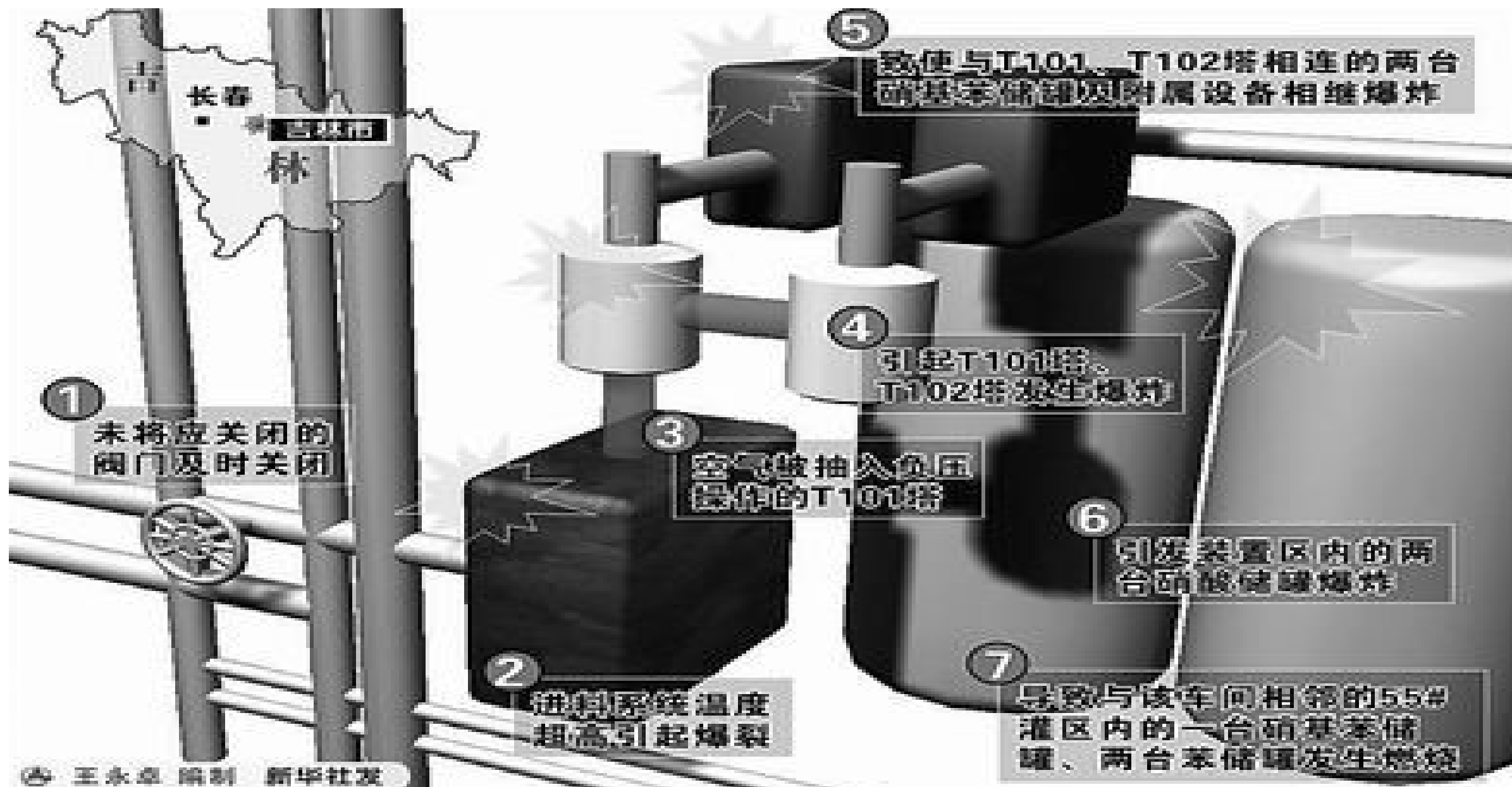


【事故经过与原因】



引起 T101 塔、T102 塔发生爆炸，随后致使与 T101、T102 塔相连的两台硝基苯储罐及附属设备相继爆炸，
随着爆炸现场火势增强，引发装置区内的两台硝酸储罐爆炸，并导致与该车间相邻的 55# 灌区内的一台硝基苯储罐、两台苯储罐发生燃烧。

吉林石化公司双苯厂爆炸事故直接元示意图

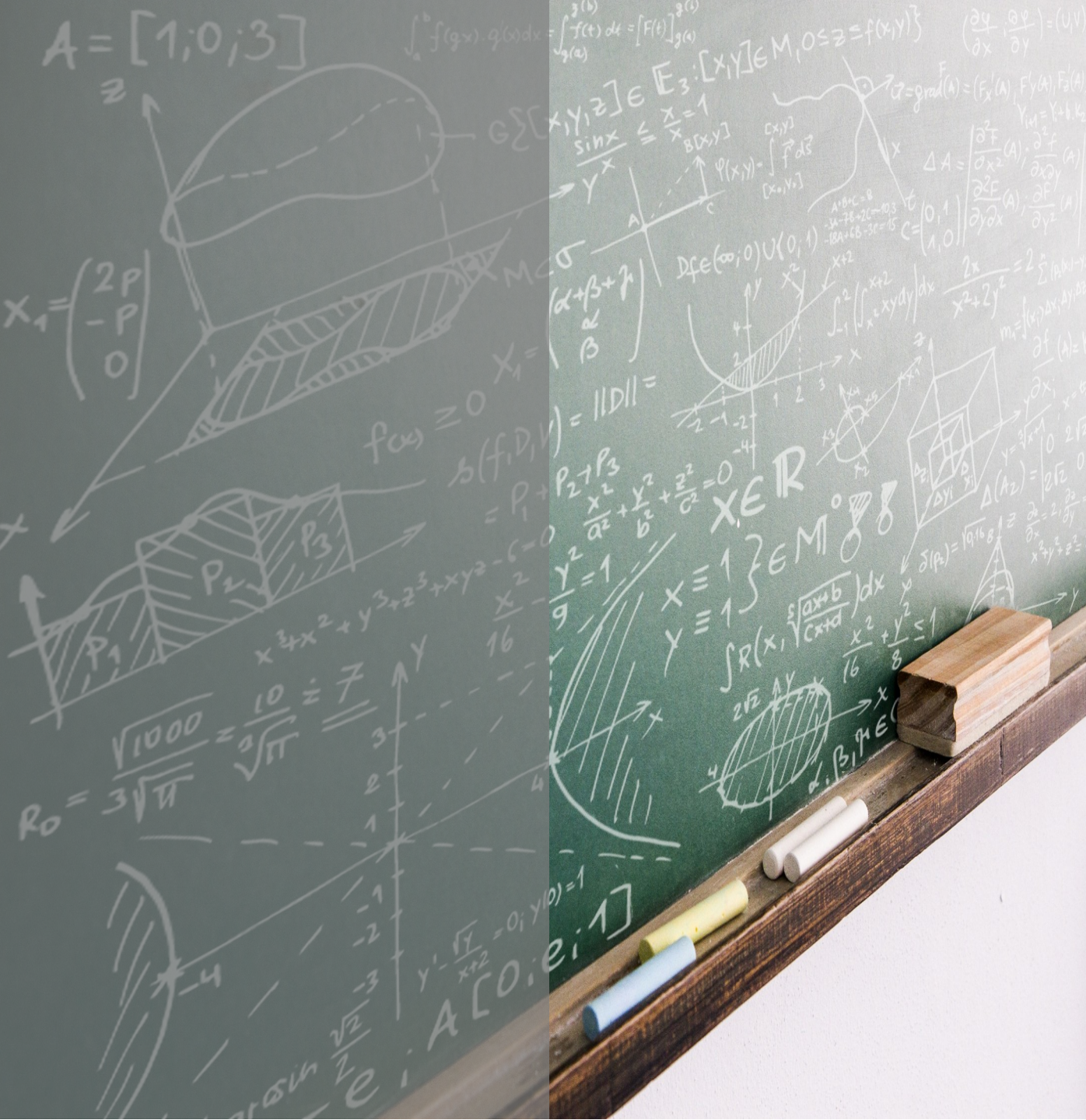






对松花江造成污染





谢谢观看

化工生产安全技术

授课老师：

