

# 重氮化工艺的风险控制

文 王璇

2007年11月27日,江苏联化科技有限公司(简称联化公司)5车间分散蓝79#滤饼重氮化工序B7厂房发生爆炸,造成8人死亡。

## 事故经过与原因

联化公司位于江苏省盐城市响水县陈家港化工集中区,成立于2003年10月,是民营股份制企业。联化公司的重氮化工艺过程是在重氮化釜中,先用硫酸和亚硝酸钠反应制得亚硝酰硫酸,再加入6-溴-2,4-二硝基苯胺制得重氮液,供下一工序使用。2007年11月27日6时30分,联化公司5车间当班4名操作人员接班,在上一班制得亚硝酰硫酸的基础上,将重氮化釜温度降至25。6时50分,开始向5000L重氮化釜加入6-溴-2,4-二硝基苯胺,先后分3批共加入反应物1350kg。9时20分加料结束后,操作人员开始打开夹套蒸汽,对重氮化釜内的物料加热至37,9时30分关闭蒸汽阀门保温。按照工艺要求,保温温度应控制在35±2,保温时间4~6h。10时许,当班操作人员发现重氮化釜冒出黄烟(氮氧化物)重氮化釜数字式温度仪显示温度已达70。在向车间报告的同时,将重氮化釜夹套切换为冷冻盐水。10时6分,重氮化釜温度达到100,车间负责人向联化公司报警并要求所有人员立即撤离。10时9分,联化公司内部消防车赶到现场,用消防水向重氮化釜喷水降温。10时20

分,重氮化釜发生爆炸,造成8名抢险人员死亡。

据初步分析,联化公司的操作人员没有将加热蒸汽阀门关到位,造成重氮化反应釜在保温过程中被继续加热,重氮化釜内重氮盐剧烈分解,发生化学爆炸。在重氮化反应保温时,操作人员未能及时发现重氮化釜内温度升高,及时调整控制。生产装置自动化水平低,重氮化反应系统没有安装自动化控制系统和自动紧急停车系统。重氮化釜岗位操作规程不完善,没有制定有针对性的应急措施,应急指挥和救援处置不当,造成抢险人员伤亡。

## 重氮化反应危险因素

重氮化反应过程是指芳香族伯胺在低温条件和无机酸存在下,与重氮化剂——亚硝酸钠作用,其中的胺基转变为重氮基,生成重氮化合物(通常以重氮盐的形式存在)。重氮盐的化学性质非常活泼,芳香族重氮基可以被其他基团取代,转化成许多类型的化合物,是十分重要的有机合成反应中间体。重氮化反应广泛应用于医药、农药、炸药、染料等工业生产过程,尤其在染料工业,有半数以上有机合成染料是通过重氮化工艺合成生产的。重氮化反应是危险性比较大的工艺,危险因素主要存在以下几个方面。

### 1. 原料

原料芳香族胺类属于可燃有机物质,有着火和爆炸危险,且具有毒性。

重氮化剂亚硝酸钠是无机氧化剂,175℃下分解,能引起有机物化合物着火或爆炸。亚硝酸钠还兼具还原性,遇氯酸钾、高锰酸钾、硝酸铵等强氧化剂,可能发生火灾爆炸事故。

### 2. 投料控制

重氮化反应时,必须严格控制亚硝酸钠的投料量。一般亚硝酸钠用量会比理论值略高,目的是使芳胺反应完全。但如果亚硝酸钠过量过多,重氮化反应速度就会加快,释放的热量增多,导致生成的重氮盐分解而发生事故。

重氮盐易分解,只有在过量酸液中才比较稳定,所以反应混合物的pH值应严格控制。若酸用量不足,生成的重氮盐容易和未反应的芳胺偶合,生成重氮氨基化合物。

对亚硝酸钠投料的速度也必须严格控制,如果投料过快,会造成局部性亚硝酸钠过量,引起火灾爆炸事故;投料过慢,来不及作用的芳胺会和重氮盐作用发生自我偶合反应。

### 3. 温度控制

大部分重氮盐在低温下较稳定,在较高温度下分解速度加快。亚硝酸在较高温度下也加速分解,产生大量的一氧化氮气体,进而与空气发生氧化反应生成二氧化氮,同时释放出大量热量。所以,重氮化反应对温度控制的要求比较高。

### 4. 重氮盐

多数重氮盐,如重氮盐酸盐、重氮硫酸盐,特别是含有硝基的重氮盐,如重氮二硝基苯酚等,在温度稍

高或光的作用下,容易分解,有的甚至在室温下就可以分解。一般温度每升高10℃,分解速度加快2倍。

在干燥状态下,有些重氮盐受热或摩擦、撞击,可能分解爆炸。含重氮盐的溶液若洒落在地上、蒸汽管道上,干燥后可能起火或爆炸。在酸性介质中,有些金属如铁、铜、锌等能促使重氮化合物激烈分解,甚至引起爆炸。

反应产物重氮盐需经过滤、干燥、研磨、混合等处理。摩擦、受热、撞击,粉尘粘着在热源上,或者流动输送中产生的静电,都可能引起重氮盐的火灾爆炸事故。

### 安全技术要点

重氮化反应放热量较大,造成反应失控的原因可能有:原料的质量、投料配比、次序、时间、数量不符合规定,操作失误等,引起剧烈反应使容器内压力突然增高;搅拌和冷却系统停止运转而引起聚热升温,有些粘度较大的物料,即使搅拌冷却系统正常运转,也得不到充分冷却,以致局部聚热升温,使反应器内压力升高;设备长期运行,换热面上积聚污垢形成热阻,使热交换量下降,危险性增加。

发生爆炸事故的厂房



#### 1. 原料、产品的安全运输和储存

芳胺和亚硝酸钠必须分车运输,隔离存放;产品重氮盐搬运时必须轻装轻卸,杜绝摩擦、撞击;储存时,重氮盐、亚硝酸钠应远离火源、电源或其它热源,避开日光照射。

#### 2. 严格控制投料量和速度

亚硝酸钠投料结束后,应用淀粉碘化钾试纸检测反应液,呈微蓝色则表示投料量合适。若发现亚硝酸钠过量较多,应及时采取补救措施,如用尿素等碱性物质中和过量的亚硝酸钠。

亚硝酸钠投料速度的控制应根据芳胺的碱性不同而有所区别,原料为碱性较强的芳胺,亚硝酸钠的投料速度一定要缓慢。

#### 3. 严格控制操作条件

生产过程中,重氮化反应和重氮盐产物干燥的操作条件,特别是温度必须严格控制。重氮化反应温度一般控制在0~5℃或更低,否则会发生燃烧、爆炸。

#### 4. 配备安全装置和设备

重氮化反应釜应配置单元安全监控系统装置,包括液位、流速、温度、压力等基本反应参数的自动监控、自动超限报警和自动应急控制装置。

重氮盐干燥设备应配置自动控

制调温系统,如温度探测、调节、搅拌、冷却联锁装置,干燥设备应配置温度测量、加热热源开关、惰性气体保护的联锁装置。

对硝基酸钠和芳族重氮盐极易自燃或分解爆炸,这类物料干燥时的出料宜采用悬浮或溶液出料法,且流速不宜过快,以免在机械或压力出料的摩擦作用下引发爆炸。

重氮化反应釜应安装伸向室外高空释放氧化氮气体的不燃材料制成的排放管,并在此管上安装阻火器,定期清洗管中的残积物。重氮盐用蒸汽干燥时,干燥室应安装温度计和防爆门,加热蒸汽管道应安装压力计。重氮化合物的粉碎、研磨车间应配有良好的通风设备。

#### 5. 处理工艺安全管理

应采用陶瓷、玻璃或木质设备进行重氮化反应或储存重氮化合物,不能用铁、铜、锌等金属设备。重氮化反应完毕后,应将场地和设备用水冲洗干净。停用的重氮化反应釜要储满清水,废水直接排入下水道。

重氮盐的后处理工序中,要经常清除粉碎车间设备上的粉尘,防止物料洒落在干燥车间的热源上,或凝结在输送设备的摩擦部位。保

编辑 王璇