

过氧乙酸安全泄放面积计算

裴蓓¹, 蒋慧灵², 余明高¹, 刘 华³

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 中国人民武装警察部队学院 消防工程系, 河北 廊坊 065000;
3. 中原油气高新股份有限公司 天然气产销厂, 河南 濮阳 457061)

摘要: 采用绝热加速量热仪对 13% 过氧乙酸溶液进行了热危险性测试, 并采用伪逆矩阵法和热惰性因子对实验获得的热分解特性参数进行了绝热修正, 得出绝热条件下 13% 过氧乙酸溶液初始放热温度为 45.25℃, 最大压强为 1.31 MPa, 最高温升速率温度为 113.1℃. 在此基础上, 得到安全泄放的危险参数, 并根据过氧乙酸测试分解温升曲线判断出该泄放系统为非缓和混合系统, 采用 DIERS 方法和 Omega 方法对某工厂一储罐进行安全泄放面积计算, 得到安全泄放面积、热惰性因子及相关结论.

关键词: 过氧乙酸; 绝热分析; 缓和混合系统; 泄放面积

中图分类号: TQ 125.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9787 (2009) 01-0019-05

Safety relief system size calculation for Acetic hydroperoxide

PEI Bei¹, JIANG Hui - ling², YU Shui - jun¹, Liu Hua³

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy LangFang 065000, China; 3. Natural Gas Production and Marketing Company of Zhongyuan Oil and Gas Gaoxin Corporation, PuYang 457061 China))

Abstract: 13% acetic hydroperoxide is investigated by Accelerating Rate Calorimeter (ARC). Judged by ARC test, initial exothermic temperature is 45.25℃, the maximum pressure is 1.31 MPa, and the maximum self-heating rate temperature is 113.1℃. The experiment results indicate that the acetic hydroperoxide is of obvious hazard. Based on above, the dangerous parameters are calculated when need to release, and the relief system is non-tempered hybrid system, which judged by the curve of temperature is pressure. In the end, the relief system size of an acetic hydro peroxide tank can be calculated using the methods of DIERS and omegas.

Key words: Acetic hydroperoxide; adiabatic analysis; tempered hybrid system; relief system size

0 引 言

在全国各地抗击“非典”的斗争中, 过氧乙酸作为一种杀菌性能高、对环境几乎不产生危害的消毒剂, 被卫生部推荐为预防“非典”的首选产品. 然而, 由于缺乏对其性能的了解, 因使用不当、监管不力所发生的火灾、爆炸、容器破裂等事故时有发生, 造成许多人员灼伤及火灾事故. 过氧乙酸又名过乙酸、过氧酸、过氧化乙酸, 是一种典型的有机过氧化物, 具有强氧化性, 易分解, 过热和遇金属杂质分解更甚, 急剧分解时会发生爆炸. 2003 年 11 月, 云南某私人化工厂发生过氧乙酸储罐爆

收稿日期: 2008-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50476033); 河南理工大学 2007 年教育教学改革研究项目 (2007JG004)

作者简介: 裴蓓 (1982-), 女, 河南汤阴人, 主要研究方向火灾防护理论与技术.

E-mail: pb128@hpu.edu.cn

炸事故,造成5人死亡和4栋建筑被烧毁.因此,在生产、运输和使用过程中,过氧乙酸的安全储存是一个非常重要的环节.本文根据13%过氧乙酸过氧乙酸溶液的热稳定性测试,对过氧乙酸储罐的安全浓度面积计算进行了探讨,旨在为这种物质的安全生产储运提供指导.

1 13%过氧乙酸溶液热稳定性分析

1.1 实验条件

测试所使用的绝热加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)是由中国人民武装警察部队学院提供,见图1.该仪器的操作温度为0~500℃,压强为0~20 MPa,样品质量为0.01~10.00 g,试敏感度为0.02℃·min⁻¹.在ARC绝热测试的过程中,先将测试样品加热到某一设定温度,在该温度下仪器自动检测样品系统是否有放热反应发生.如果样品的自加热速率超过了设定的测试灵敏度,仪器就将样品系统保持在绝热条件下,自动记录其在绝热温升过程中温度、压强和自加热速率随时间的变化,直到放热结束^[1-2].

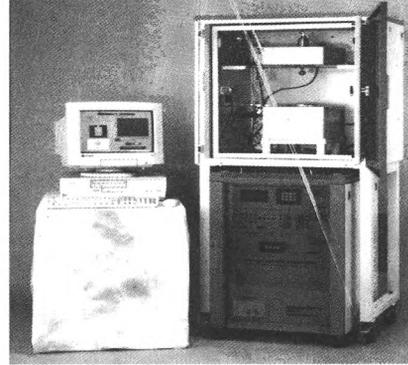


图1 ARC仪器示意

Fig.1 Sketch map of Accelerating Rate Calorimeter

1.2 样品

所用样品为13%过氧乙酸溶液,质量 m_e 为3.1745 g,平均比热容 C_v^- 为2.5 kJ·kg⁻¹·K⁻¹,样品球为钛合金小球,样品球质量 m_b 为8.8133 g,比热容 $C_{v,b}^-$ 为0.523 kJ·kg⁻¹·K⁻¹.热惰性因子 ϕ 由下式计算^[1]

$$\phi = \frac{m_e C_v^- + m_b C_{v,b}^-}{m_e C_v^-} \quad (1)$$

1.3 结果与讨论

1.3.1 测试结果与分析

ARC测试过氧乙酸溶液的结果分别如图2-5所示,表1给出了它的热分解特征参数.从测试结果看,在实验条件下,过氧乙酸样品在49.85℃开始发生放热反应,温度达到88.17℃反应最剧烈,最大压强为1.31 MPa,最高升温速率为0.22℃·min⁻¹.在放热过程中,随着时间的增加,压力自然对数与放热温度成线性关系.在75℃~80℃和85℃~90℃温度内,温度增加缓慢,且有一个向下的尖峰,表明在该温度范围附近有一个吸热过程(图2).

表1 13%过氧乙酸溶液样品热分解特性参数

Tab.1 Measured thermal decomposition characteristic data of 13% actectic hydroperoxide

热特性参数	测试结果	热特性参数	测试结果
初始放热温度 $T_0/^\circ\text{C}$	49.85	最大温升速率时间 θ_m/min	121.78
初始放热温升速率 $m_{0,s}/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	0.0028	最大压强速率/ $(\text{MPa}\cdot\text{min}^{-1})$	0.05091
最高放热温度 $T_t/^\circ\text{C}$	98.26	最大压强/MPa	1.31
绝热温升 $\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	48.41	单位质量压强 $P_{m,s}/(\text{MPa}\cdot\text{g}^{-1})$	0.327
最高温升速率 $/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	0.22	总放热量/J	607.33
最高温升速率温度 $m_{m,s}/^\circ\text{C}$	88.17	反应热 $/(J\cdot\text{g}^{-1})$	191.316

1.3.2 测试数据的分析与修正

由于过氧乙酸分解放出的热量除用来加热自身以外,还有一部分热量用来加热盛装样品的样品室,所以测试结果是样品和样品室所组成的整个反应系统的温度变化.为了准确地分析过氧乙酸在最

不利条件下发生热爆炸的原因，需将上述数据用热惰性因子 ϕ 进行校正，得出反应热全部用来加热样品自身即绝热条件下的热解参数，从而可以更准确地评价过氧乙酸的热稳定性。

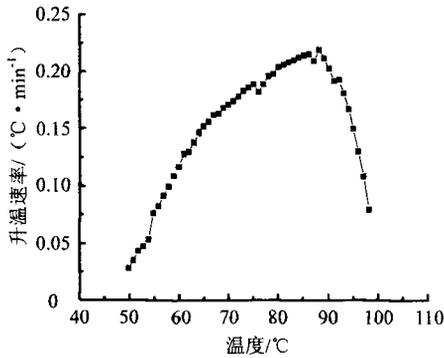


图 2 放热温度 - 温升速率曲线

Fig.2 Curve of temperature rise rate vs. time

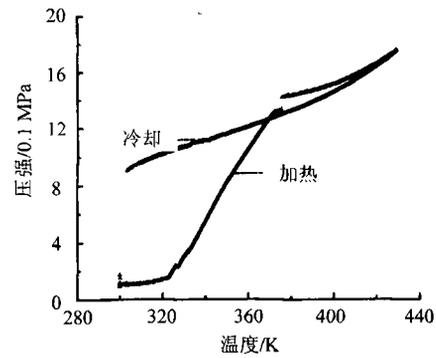


图 3 绝对温度 - 压强曲线

Fig.3 Curve of temperature vs. pressure

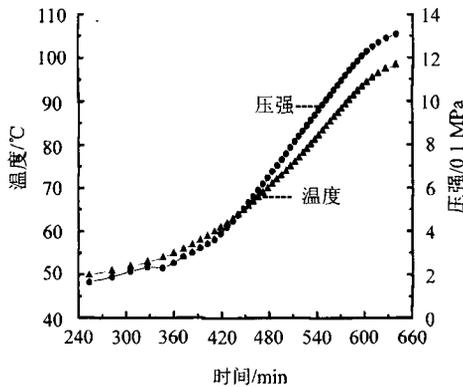


图 4 放热温度 - 时间 - 压力曲线

Fig.4 Curves of temperature and pressure vs. time

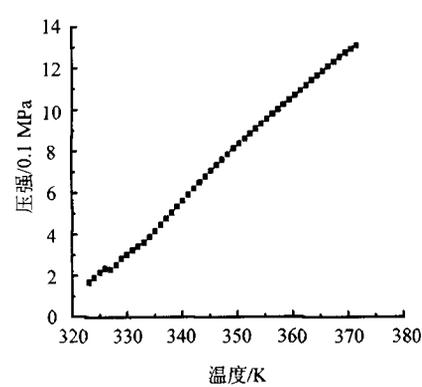


图 5 放热绝对温度 - 压力自然对数

Fig.5 Curve of temperature vs. pressure of exotherm

动力学参数例如活化能 E_a 和热分解反应的指前因子 A 利用伪逆矩阵法^[3]求解，结果为 $n = 1$, $E_a = 82.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 4.52 \times 10^{11}$ 。

对于绝热条件下的绝热温升 ΔT_{ad} ，初始温度 T_0 ，最高放热温度 T_f 和最大温升速率时间 θ_m 等参数，可使用热惰性因子进行修正，修正公式见^[(1-2)] (2) ~ (6)，修正结果见表 2。

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T_{ad,s}, \tag{2}$$

$$T_0 = \left[\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \phi \right]^{-1}, \tag{3}$$

$$T = \phi (T_s - T_{0,s}) + \left[\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \phi \right]^{-1}, \tag{4}$$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\phi=1} = \phi \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right) \right] \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\phi>1}, \tag{5}$$

$$\theta_m = \frac{T_0^2}{T_{0,s}^2} \theta_{m,s}, \tag{6}$$

式中， R 为气体常数； 0 表初始放热状态。

从修正结果获知，在绝热条件下，过氧乙酸在 45.25°C 开始发生放热反应，经过 118.34 min 后，反应最剧烈，最高升温速率为 $2.152^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，最高反应温度为 121.78°C 。绝热温升、最高反应温度、最高反应温升速率等都比在测试条件下增加了，但初始温度降低了，这表明热惰性因子 ϕ 越低，反应越容易发生。如果反应过度，这时应启动紧急泄放系统，否则就会发生火灾或爆炸事故。为了减少此类事故，应选择合适的泄放面积，所以泄放面积计算是必要的。

表 2 过氧乙酸测试数据的修正结果

Tab. 2 Thermal decomposition characteristic data modified by thermal inertia factor of 13% Actetic hydroperoxide

测试参数	结果	测试参数	结果
绝热温升 $\Delta T_{ad}/^{\circ}\text{C}$	76.5265	最高温升速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	2.152
初始放热温度 $T_0/^{\circ}\text{C}$	45.25	最高温升速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	113.1
最高放热温度 $T_f/^{\circ}\text{C}$	121.78	最大温升速率时间 θ_m/min	118.34
初始放热温升速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	0.028		

2 过氧乙酸安全泄放面积设计

选取某工厂一容积为 15 m^3 的储罐, 装有质量分数为 13% 的过氧乙酸溶液, 质量为 104 kg, 储罐的设计压强为 2.03 MPa, 泄放压强为 1.33 MPa.

2.1 压强及压强数据的计算

由于实际工业的生产条件及储存条件与实验条件不同, 如容器的体积, 装料多少等. 因此需要对实际储罐的各种压强作压强修正, 换算到实验条件下的压强, 同时, 实际工业中的储罐压强条件下测得的温度等一系列数据, 应该相当于实验压强条件下的数据. 根据公式 (7) ~ (9) 修正后, 对应于工业生产中 1.33 MPa 和 2.03 MPa 的压强条件分别相当于实验中 0.25 MPa 和 0.39 MPa 的压强条件. 泄放压强下和设计压强下过氧乙酸的相关物性参数和其他数据见表 3^[4-5]. 如果 ϕ 改变的话, 温度、温升速率等数据也应用公式 (4) ~ (5) 进行修正, 物性参数也随之改变.

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_A = \left(\frac{dP}{dt}\right)_e \times \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_A / \left(\frac{dT}{dt}\right)_x\right], \quad (7)$$

$$P_c = P_R \cdot \frac{m_e}{m_R} \cdot \frac{\alpha V}{V_e}, \quad (8)$$

$$\alpha = 1 - \frac{m}{\rho_f \cdot V}, \quad (9)$$

式中, P 为压强, Pa; m 为质量, kg; V 为体积 m^3 ; α 为空气体积比; 下标 R 表示实际条件; e 表示实际条件, 下标 A 表示绝热条件下的值, x 表示某时刻的值^[4].

2.2 泄放系统的分类

泄放系统分为蒸气系统、气体系统及混合系统^[1]. ARC 测试记录了从绝热状态到冷却后的所有数据, 并绘出 $\log P - 1/T$ 图, 分析压强的变化. 蒸气系统中, 压强等于液体的蒸气压强, 冷却条件下, 当温度降至初始温度时, 压强也随之降至初始压强. 气体系统中, 压强等于永久性气体压强, 冷却过程中, 当温度降至初始温度时, 压强随温度降低很小的一部分. 而在混合系统中, 压强等于蒸气压和气体压强之和, 在冷却过程中, 压力的降低介于气体系统和蒸气系统. 因此我们根据不同系统的压强温度特点, 可利用 ARC 实验方法对泄放系统类型进行确定^[6]. 根据图 2, 可以判断过氧乙酸紧急泄放系统为混合系统. 当蒸气压强低于总压的 10% 时, 为非缓和混合系统, 否则就是缓和混合系统^[6].

由于蒸气压和反应中产生的蒸气 Q_v 的体积速率成正比, 而气体压强和反应过程中产生气体 Q_g 的体积速率成正比. 在密闭的 ARC 测试中, Q_v 和 Q_g 可根据公式 (10) 和 (11) 计算得到^[7]

$$Q_v = \frac{m_R}{\rho_v} \cdot \frac{C_f}{h_{fg}} \cdot \frac{dT}{dt} \approx \frac{m_R C_f}{T} \frac{dT}{dt} \cdot \left(\frac{dP_v}{dT}\right)_R^{-1}, \quad (10)$$

$$Q_g = \left[\left(\frac{V}{P} \cdot \frac{dP}{dt}\right) - \frac{V}{T} \cdot \frac{dT}{dt}\right]_e \cdot \frac{m_R}{m_e} \cdot \frac{P_e}{P_m}. \quad (11)$$

经计算, $Q_v = 0.00844 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_g = 0.033 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 而 $P_v/P = Q_v / (Q_v + Q_g) \leq 10\%$, 所以系

表 3 物性参数和其他数据

Tab. 3 Physical Properties and other Data

物性参数	P/MPa	
	0.25	0.39
温度/K	326.34	334.05
温升速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	0.076	0.13
压升速率/ $(\text{MPa} \cdot \text{min}^{-1})$	0.018	0.034
蒸发热 $H_{fg}/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	44.55	45.38
液体比热容 $C_f/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K})$	2.5	2.6
蒸气密度 $\rho_v/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.6	2.7
液体密度 $\rho_l/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1130	1125

统是非缓和混合系统.

2.3 安全泄放面积计算

不同的泄放类型, 其泄放面积设计模型也不同. 对于非缓和混合系统, 可根据 DIRES 设计模型^[7]来进行安全泄放设计. 最后安全泄放面积由 $A = W/G$ 计算, 其中 W 表示安全泄放量, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$, G 表示单位面积质量流量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. DIRES 设计模型的安全泄放量 W 见公式 (12), 对于单位面积质量流量 G , 用 Omega (ω)^[5]方法计算, 它进行了一系列的简化假设, 使用起来方便快捷. 首先, 如果系统是由非可燃液体和惰性气体组成的, 可以得到 G_g 值; 其次, 如果系统只是由可燃液体构成的话 (忽略惰性气体), 此时 G 由公式 (13) 可以得到

$$W = m_R \cdot \bar{q} / \left[\left(\frac{V}{m_R} \cdot \frac{h_{fg}}{v_{fg}} \cdot \frac{P_v}{P} \right)^{0.5} + (C_f \cdot \Delta T_H)^{0.5} \right]^2, \quad (12)$$

$$G_H = \sqrt{y_{g0} G_g^2 + (1 - y_{g0}) G_v^2}, \quad (13)$$

式中, \bar{q} 为单位质量反应物的平均热释放速率, $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$; ΔT_H 为温度变化, K; y_{g0} 为气体/蒸气系统中, 滞留状态下进入泄放管线入口处气体的摩尔分率, $y_{g0} = (1 - P_v/P)$. \bar{q} , ΔT_H , G_g 和 G_v 可使用文献 [8] 中的方法计算得到.

最后, 根据公式 $A = W/G_H$, 绝热修正后 ($\phi = 1$) 和实验条件 ($\phi = 1.5808$) 的泄放面积见表 4. 从表 4 可知, 惰性因子直接影响安全泄放面积的大小, 惰性因子越大, 泄放面积越小. $\phi = 1$ 条件下的泄放面积是 $\phi = 1.5$ 条件时的几倍. 如果冷却系统正常工作, 泄放面积会小一点, 因此, 在工业生产中, 应保证冷却系统的正常运转.

表 4 泄放面积 A
Tab. 4 Relief system size A

ϕ	A/m^2
$\phi = 1$	3.06×10^{-4}
$\phi = 1.58$	2.00×10^{-4}

3 结 论

(1) 过氧乙酸溶液热稳定性差. 根据 13% 过氧乙酸溶液 ARC 测试, 初始放热温度为 45.25℃, 在炎热的夏季, 很容易发生爆炸.

(2) 应合理计算泄放面积. 测试结果表明, 13% 过氧乙酸溶液最大压强可达 1.31 MPa, 因此应提前泄压, 关于泄放面积的计算应聚合, 以便降低成本.

(3) 增加惰性因子. 加强反应过程中的冷却, 储存应放置在通风良好、荫凉的地方, 运输时应防止日光照射或受热.

参考文献:

- [1] TOWNSEND D I, TOU J C. Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter [J]. *Thermochemica Acta*, 1980 (37): 1-30.
- [2] 傅智敏. 绝热加速量热仪在反应性物质热稳定性评价中的应用 [D]. 北京: 北京理工大学, 2002.
- [3] 朱华桥, 钱新明, 傅智敏. 伪逆矩阵法处理绝热测试数据 [J]. *火炸药学报*, 2003, 26 (1): 78-80.
- [4] 蒋慧灵. 绝热加速量热法研究反应性物质安全泄放 [D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
- [5] JANET ETCHELLS, JILL WILDAY. Workbook for Chemical Reactor Relief System Sizing [R]. Her Majesty's stationery office. 1998: 67-75.
- [6] LEUNG J C, FAUSKEE H K. Runaway System Characterization and Vent Sizing Based on DIERS Technology [J]. *Plant/Operations, Prog.*, 1987, 6 (2): 77-83.
- [7] FISHER H G. Emergency Relief System Design Using DIERS Technology [S]. Appendix VI-17 (Leung Analytical method II), DIERS/AICHE, 1992.
- [8] LENUG J C. the Omega Method for Discharge Rate Evaluation [C]//International Symposium on Runaway Reactions and Pressure Relief Design. New York: AICHE, 1995: 367-393.