

丁二烯储运工艺的安全性探讨与优化

胡佳宇（中化泉州石化有限公司，福建 泉州 362103）

摘 要：随着我国化学工业的快速发展，丁二烯作为一种重要的合成橡胶原料，越来越受到人们的关注。然而，丁二烯是一种极具活跃性的化合物，具有易燃、易爆和自聚等特性，使其在储存和运输过程中存在较大的困难。因此，近几年来，对丁二烯的储存和运输过程进行优化工作，成为国内丁二烯用户研究的焦点。基于此，本文重点探讨丁二烯储运工艺的安全性，以期能够为我国今后丁二烯的储存和运输提供一定的理论依据。

关键词：丁二烯；储运工艺；安全性

丁二烯的化学活性很强，在储存、运输和生产过程中极易发生聚合反应，两个丁二烯分子在高温下很容易发生聚合反应，形成环状化合物丁二烯二聚体，对环境和安全都有很大的影响，因此受到了众多化工企业的高度重视。根据丁二烯聚合物的形成机理，认为丁二烯球罐发生聚合事故的根源是丁二烯过氧化物。丁二烯过氧化物是丁二烯聚合反应的引发剂，能催化丁二烯聚合反应，释放大量的聚合热，使体系温度上升，从而加快丁二烯二聚物的形成速度，引发丁二烯体系的爆聚。结果表明，丁二烯二聚体及过氧化物的生成数量及生成速率与氧含量、温度及锈蚀程度等因素有关。

1 装置概况

中化泉州石化有限公司现有3台（3000m³）丁二烯球罐，用于接收储存上游装置丁二烯抽提产品。丁二烯抽提产品通过管输经3351单元换热器（E-01A/B）冷却降温后送至储运产品罐（T-02A/B/C）储存；用于汽运，船运出厂。

2 设计理念说明

丁二烯产品采用球罐低温密闭储存，罐外泡沫玻璃保冷隔热。储罐设置喷淋、注水设施。罐顶设置自动补氮、泄放火炬系统。储存压力0.3~0.5MPa，操作压力不高于0.5MPa，以减少聚合物生成，储存温度5~12℃。丁二烯储罐、管线安全阀加用爆破片，同时设氮气吹扫。储罐采样箱加设氮气吹扫，用于采样结束后吹扫置换，防止聚合。所有放空线、机泵排空设施加设氮气吹扫。罐顶气相线设置氧含量分析仪，用于监控罐内气相氧含量。每台丁二烯储罐设置单独且独立的冷却循环系统，用于平时储罐循环降温、维持储罐低温流动性。传统球罐采用下部进出料一根管线设计，丁二烯球罐采用循环系统上部进料系统。装车，装船管线设置返回线，管线末端设置温度监控仪表，

当温度过高或者管线内物料静止时间过长，二者满足其一，可启泵建立循环。管线配管尽量减少死角和死区的形成，管线尽量减少低点导淋，同时尽可能扩充低点导淋的管径，靠近主管系统以增加管线内物料的流动性，避免后期因其流动性不好聚合堵塞低点导淋。涉及丁二烯的现场压力仪表不应与远传压力表共用一个引压点，传统引压管设计较细，丁二烯引压管需扩充管径，靠近主管增加流动性以防聚合或者采用法兰式（设置膜片、硅油）等形式。管线配管采用“步步高”或者“步步低”的形式，尽量减少各种因配管而产生的凹兜和袋型的产生，避免后期产生积液积聚不流动而聚合。罐区的主要控制联锁采用安全控制联锁（SIS）和工艺操作联锁（DCS）。

3 储罐管线生产投用

水冲洗：去除储罐、管道内部灰尘，焊渣等固体颗粒物。化学清洗：储罐壁板，管道在其制造生产、运输、存放、安装过程中会产生轧制鳞片、铁锈、油污及其他沉积物，这些是水冲洗不能解决亦或解决不够彻底的，为后期的安全生产运行埋下隐患，所以化学清洗必不可少，化学清洗是利用化学药剂与设备内表面的铁锈、污垢等进行反应，溶解，从而达到清洁去污的过程。铁锈是丁二烯端基聚合的催化剂，铁锈的主要成分为Fe₂O₃，铁锈中的铁离子会削弱丁二烯双键键能，从而诱发丁二烯聚合。氮气置换：氮气置换可以去除、干燥储罐、管道内水汽、氧气。从而达到丁二烯的安全储存条件，氮气置换的合格标准为储罐，管道内气体露点小于-60℃、微氧小于10ppm为合格。

4 丁二烯储运工艺设计过程中的常见问题

丁二烯是一种化学活性较强的物质，在储存和运输过程中，温度和压力等因素的变化都可能导致丁二烯的性质发生变化，影响到储存和运输的顺利进行。

例如,丁二烯因其化学活性,无需外加诱导剂即可在体内聚合,并释放出热量,引发一系列爆炸性反应。同时,由于丁二烯有一定的易燃易爆性,因此,在日常储存和运输过程中,仍然要注意防止阀门渗漏和管口漏气等问题。

5 丁二烯储运工艺设计过程中的注意事项

首先,考虑到丁二烯过于活跃,容易发生自聚和爆炸等连锁反应,因此需要将丁二烯的储存温度控制在 26°C – 50°C 之间,并使用冷冻水进行循环换热。同时,由于丁二烯在空气中很容易与氧气发生反应而形成过氧化物,所以对丁二烯与空气的接触应给予重视。因此,在实际的储存和运输工作中,可采用氮气(N_2)封顶的方法,以确保其与空气中的氧气完全隔离。同时,在进行上述操作时,还需要做好防护工作,防止外部温度变化对球罐内部产生化学反应,特别是夏季高温时,应定期在球罐外部添加阻聚剂,并对球罐外部进行“喷淋冷却”,以防止在储存和运输过程中发生安全事故。

其次,按照国家有关部门的要求,丁二烯在储存过程中要安装注水设施,以减少由于不可抗拒因素而导致的球罐口阀等部件损坏,如此一来,注水就能在球罐的底部形成一道“阻隔层”,防止丁二烯泄露。在此过程中,在注水前,对注水管道内的气体进行排除,以防止残留的气体进入球罐,造成安全隐患。

6 丁二烯储运工艺管理

6.1 储罐管理

丁二烯介质储存时,为了避免球罐内温度过高或管道长期不动,造成球罐内二聚物含量过高,给产品质量与安全生产埋下隐患,应定期安排管道与球罐再循环。同时,由于丁二烯阻聚剂的比重比丁二烯略重,所以在储存过程中,阻聚剂和丁二烯可能会发生分层现象,所以要定期循环,这样才能将阻聚剂重新混合均匀,降低丁二烯受热时的自聚现象。丁二烯在球罐中的储存温度工艺指标设定在 5°C – 12°C 之间,在罐中温度接近 12°C 时,将球罐中的物料冷却循环到 7°C 左右;在夏天,丁二烯球罐开始经历罐内自循环(在此被称为小循环)。每一次油罐收完后,再进行小循环;在冬季,当丁二烯球罐中的物料静止储存时间大于7天或者接近 12°C (满足其中一项条件)时,将球罐中的物料进行一次小循环;如果条件允许,在付油罐的温度接近 12°C 的情况下,为了降低球罐中的介质温度,可以直接进行收油作业。

6.2 管线管理

进罐线:丁二烯进料前要安装换热器,保证新出的丁二烯进料温度在 5°C 左右;厂际管线:向邻近工厂运送丁二烯的厂际管线,若停运时间超过7天,则需安排外运,但每一次外运必须达到至少1.2倍的管线体积。如果由于本公司或另一方装置停工检修等原因,致使管线停运超过7天,则需要用氮气对管线进行顶线处理;装车管线:从丁二烯到公路装车管线停运7天以上时,管线需要冷却循环,循环量为管道容积1.5倍;装运管线:丁二烯在装运管线上循环12h后才能装运(同时循环量必须达到2倍以上的管道体积)。丁二烯装船管线停运一段时间后,需要冷却管线12h才能完成。在夏季,可以考虑将装船管线的冷却循环作业安排在夜间进行,在进行冷却循环的时候,要尽量选择高液位球罐,如果球罐的冷量不够多,可以提前对球罐进行冷却循环,使其降至 7°C 左右,当管线进行冷却循环作业的时候,可以考虑适当降低循环瞬时量,提高热交换效率。在循环之前,球罐必须有超过装船线管道体积的储存空间,储存空间应超过管道体积的1.5倍。

6.3 汽车罐车管理

用自动罐车运输丁二烯产品时,因氮气纯度和天气状况等原因,丁二烯容器可能会产生过多的“丁二烯过氧化物”,必须定期处理。处理方法:以5%质量分数硫酸亚铁溶液于 80°C 浸泡24h,观察其浸泡效果;丁二烯的液体充填系数不得超过 0.51kg/L ,储存温度不宜高于 27°C ,长期储存应低于 10°C ,标示丁二烯的名称,有防火防爆标志。

6.4 其他管理细节

火炬气线吹扫:每星期对每个罐体顶部,机泵,阀组端部火炬排气管路等用氮气清洗一次;换热器检验:每星期检验一次丁二烯换热器的冷冻水,以防止管束泄漏引起的自聚;无盲区排查:半年一次的更换丁二烯体系仪表的引线和低点等系统盲区的检查。

7 丁二烯储运工艺的生产运行措施

7.1 低温储存控制

丁二烯属于自聚的物质,其生成端基过氧化自聚物的倾向十分明显。丁二烯端基聚合物坚硬且不溶于已知溶剂,即使加热也不能熔融,很容易沉积在浓缩层中,黏附在罐壁、管道内壁上,易造成管道内壁,阀门堵塞等。生产运行要严格控制温度不大于 27°C 。丁二烯发生聚合的同时形成二聚物,其反应速率与温

度有关。据文献报道二聚物以每小时为单位计量,在 10℃ 以下,二聚物反应速率小于 1mg/kg; 在 20℃ 时,增加至 3~4mg/kg; 在 40℃ 时,可以增加至 14~20mg/kg, 丁二烯安全储存低温控制是关键。丁二烯抽提装置外送产品丁二烯出装置界区温度 40℃ 左右,经 3351 单元换热器 (E-01A/B) 冷却降温 (5℃ 左右) 进入 3351-T-02A/B/C 储存。当储罐温度大于等于 12℃ 时,可启泵建立储罐单独冷却循环降温,储罐内物料要时刻保持低温运行。夏季环境温度超过 30℃ 应根据储罐内物料温度采取喷淋冷却降温。

7.2 物料出厂、流动性控制

丁二烯的储存系数不应大于 0.8。在收油过程中,必须坚持先收先送; 储存时间长的先送; 二聚物含量高的先送。缩短物料在储罐内时间。当储罐内物料静止时间大于等于 24h 时,可启泵建立储罐自循环,保持储罐内物料的低温流动性。当装车、装船管线温度大于等于 20℃ 时或者管线内物料静止时间大于等于 24h 时,二者满足其一,可改通循环返回线流程,启泵建立循环,降低管线内物料温度,防止管线内物料因长期超温,静止导致聚合,循环时间不小于 2h。

7.3 氧含量监控

丁二烯在气相氧含量大于 1.2% 时会反应生成爆炸性过氧化自聚物,十分危险。丁二烯与溶解的氧反应可形成易爆的极为危险的丁二烯过氧化物,它们对热或者机械冲击敏感,并能引发快速的聚合反应。故储罐气相设置氧含量分析仪,每周固定分析氧含量数据,进行监控。氧含量控制指标为不大于 0.2%,当气相氧含量不合格时,可采取储罐气相放空、氮气置换储罐气相等操作。

7.4 阻聚剂控制

阻聚剂是丁二烯储存防止聚合的关键。因丁二烯产品用于出厂,故储罐内阻聚剂因下游装置供需双方确定加入 (50~150ppm)。阻聚剂只对丁二烯液体起保护作用,对丁二烯蒸汽与氧的接触是没有作用的; 阻聚剂密度略大于丁二烯产品密度,故可能存在分布不均情况,所以要丁二烯储罐循环,已达到降温、增加流动性、使储罐内液相丁二烯阻聚剂分布均匀。同时,以低温液相液体对储罐上部气相降温,防止储罐上部气相空间因丁二烯浓度含量高无阻聚剂而聚合。丁二烯阻聚剂属于消耗型,随着时间的增长,阻聚剂含量会逐渐降低,会增加聚合风险,尤其是增加过氧化物、二聚物的形成,所以要定期分析系统阻聚

剂的含量,当阻聚剂含量降低,需对系统重新注入阻聚剂,已防止聚合。

7.5 气相置换

每周固定对丁二烯储罐系统气相进行氮气置换。因阻聚剂只对丁二烯液体起保护作用,对丁二烯蒸汽与氧的接触是没有作用的。储罐上部气相理论不存在阻聚剂,故生产运行时,要根据气相氧含量分析结果和本地气温情况制定具体氮气置换方案,防止储罐上部气相空间因丁二烯浓度含量高而聚合,置换前可采取泄放储罐内部分气相在充氮置换的方法。

7.6 氧化物监控

过氧化物是一种黏稠油状液体,比液体丁二烯重、略溶于丁二烯液体,能在液体的丁二烯底部析出并形成第二液相,并能从丁二烯液体中分离出来,且比丁二烯重,几乎不溶于丁二烯液体,因此它容易积聚在设备低点处。对生产运行带来巨大危险,因此需对储罐,管线内较长时间不移动物料定期分析氧化物含量,建立台账,进行监控,已达到安全运行,控制指标为 $\leq 5\text{mg/kg}$ 。

7.7 二聚物监控

二聚物在丁二烯单体中普遍存在。丁二烯二聚物是一种干净的、透明的、颜色从无色至淡黄色的液体,形成与温度有关,温度越高二聚物的形成越快。平时可以通过丁二烯的输送和储存时间可减少二聚物的生成,或者降低丁二烯的储存温度已减少二聚物的生成量。为安全生产,监控储罐、管线内物料二聚物的含量非常重要,控制指标为 $\leq 1000\text{mg/kg}$ 。

8 结论

综上所述,在实际的储存和运输工作中,要注意对丁二烯的各个环节进行优化和配比,尽量避免丁二烯与氧等物质的反应,减少因其物理化学反应而引起的事故,同时,科学合理的使用也能降低其使用者在使用过程中的伤害事件,提高其在生产和生活中的使用安全性。

参考文献:

- [1] 王海波,董文,赵保林,等. 丁二烯储运罐区的安全设计探讨 [J]. 化肥设计, 2021, 59(1): 14-17.
- [2] 董力,余春青,杨光福. 丁二烯生产和储运过程中的自聚风险防控 [J]. 电气防爆, 2021(6): 38-40, 44.
- [3] 和成刚,徐志刚,张文明,等. 大型化半冷冻式丁二烯储运系统设计及运行情况 [J]. 石油化工设计, 2020, 37(4): 16-19.