

文章编号: 1673 - 193X(2005) - 04 - 0013 - 06

绝热加速量热仪在化工生产 热危险性评价中的应用*

钱新明, 刘丽, 张杰

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 本文介绍了一种新型热危险性分析仪器——绝热加速量热仪的设计原理和内部结构, 运行模式以及所能获得的温度、压力和最大温升速率时间等数据类型。并通过阐述其在化学动力学研究、自加速分解温度的计算、化学工艺安全性分析和化学工艺过程开发以及热爆炸事故原因调查等方面的应用, 指出了绝热加速量热仪在化工生产危险评价方面的特点和优势。

关键词: 加速量热仪; 热危险性; 化学生产

中图分类号: X913.4 **文献标识码:** A

Accelerating rate calorimeter and its application in the thermal hazard evaluation of chemical production

QIAN Xin-ming, LIU Li, ZHANG Jie

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: This paper introduced an new instrument which was used in thermal hazard analysis—accelerating rate calorimeter (ARC). Its design principle and inner structure, run modes and the data types including temperature, pressure and the time to maximum temperature rise rate were presented. The application of ARC in thermal kinetic study, self-accelerating decomposition temperature calculation, chemical technical safety and process development and accidents investigation were introduced. the characteristics and predominance of ARC were drawn in thermal hazard evaluation of chemical production.

Key words: accelerating rate calorimeter; thermal hazard; chemical production

1 前言

高分子、树脂及精细化工和制药工业中的典型化学反应通常都是放热的, 如果能量的释放不能控制就会引发火灾和爆炸等严重的工业事故^[1-3]。由于化学品反应性与生产过程密切相关, 因此化工生

产过程的安全问题日渐受到人们关注。许多实验方法被引入到化学品的反应危险性评价当中, 并不断发展。

Accelerating Rate Calorimeter (ARC) 技术是 1970 年首先由美国 DOW 化学公司开发, 后由 Columbia Scientific 成功的将其商业化, 并注册商标为 Accelerating Rate Calorimeter (ARC)。它能够模拟潜在失控反应和量化某些化学品和混合物的热、压力危险性。仪器使用简单, 灵敏度高, 可以测试任何物理状态和含能水平的样品, 结果易于处理和分析。自开发以来, 已成为全球最广泛使用的绝热安全量热技术。

收稿日期: 2005-07-07

作者简介: 钱新明, 教授, 博士生导师。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目资助(编号: 19802004)。

本文就绝热加速量热仪 (ARC) 及其在化工生产热危险性评价中的作用做简要介绍。

2 绝热加速量热仪 (ARC)

关于 ARC 的设计原理在其他文献中多有报道, 在此只作简要介绍^[4-6]。

2.1 ARC 的结构

图 1 给出了 ARC 系统的内部结构。

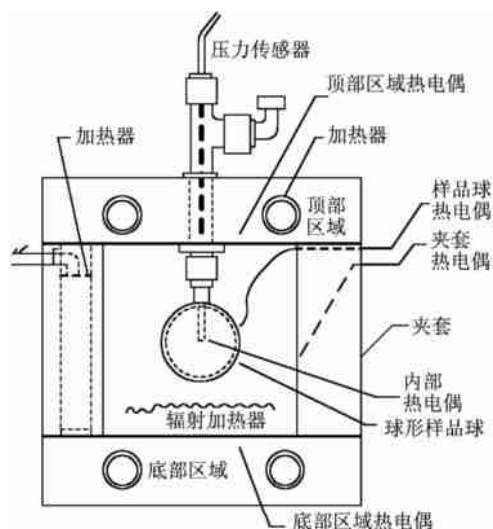


图 1 ARC 的内部结构

球形样品室悬在镀镍的铜绝热炉顶部中间位置。绝热炉分为上部、周边和底部 3 个主要区域, 顶部有两个水平放置的加热器, 周边沿炉体均匀分布有 4 个加热器, 3 个区域各嵌有一个 N 型 (镍硅) 热电偶用于控制各自区域的温度。另外一个热电偶与小球相连, 用于测试样品温度。控制系统通过保持小球与绝热炉体的温度相同来实现绝热环境, 从而研究样品在绝热环境下的自加热情况。绝热炉的底部有一个辐射加热器, 可以将样品加热到所设置的起始温度。样品球通过压力管与压力测试系统相连, 实时监测系统的压力变化。系统在进行测试运行前要先进行标定以消除温度漂移的影响。

2.2 ARC 的运行模式

ARC 的测试运行主要有加热 - 等待 - 搜寻 (H-W-S) 和等温 (ISO) 两种模式。

在 H-W-S 运行模式下 (见图 2), 样品首先被加

热到一个预定的起始温度后, 等待一段时间, 使试样和绝热炉体间达到一个热平衡。然后进入搜寻模式, 如果没有探测到放热, 仪器以设定的幅度升温, 开始另一轮的“加热 - 等待 - 搜寻”, 直到温升速率高于初始设置的测试灵敏度 (通常为 $0.02 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), 然后仪器自动进入“放热”方式, 保持绝热状态直至反应结束, 同时记录反应过程的温度和压力变化。

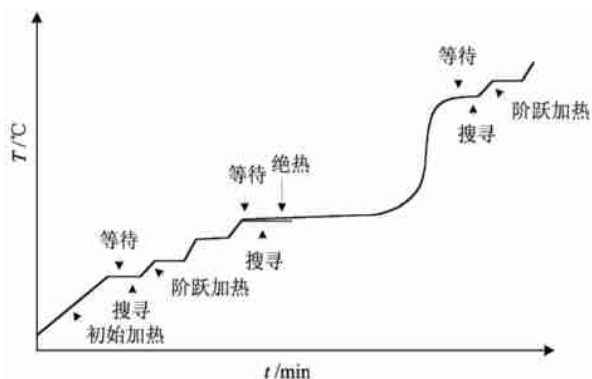


图 2 ARC 的 H-W-S 运行模式

当不稳定物质在升温情况下要储存很长一段时间时, 就要进行等温操作。ARC 的等温模式对于研究具有自催化特性及含微量杂质的化合物的反应具有独特的价值^[7]。

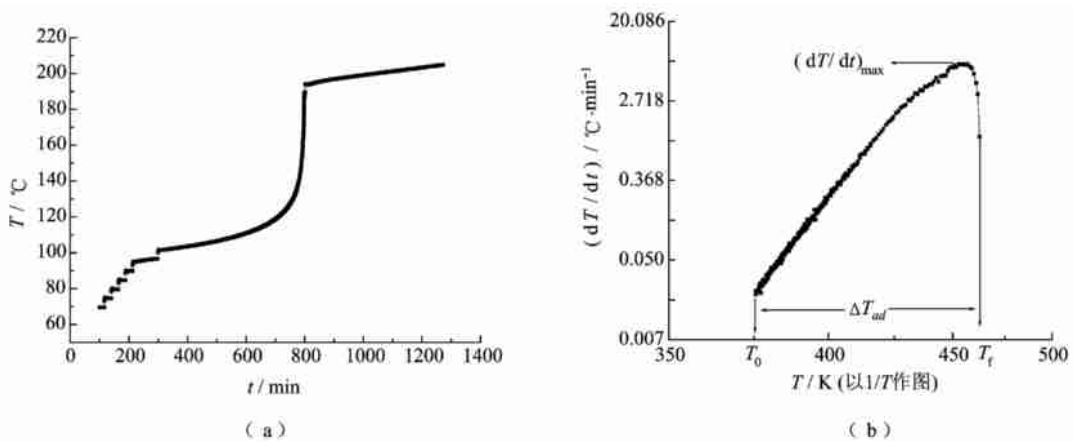
3 ARC 所获数据类型

化工生产过程中的热危险性主要来源于温度和压力的危险性, 而一次典型的 ARC 运行就能够得到如下数据: 时间 - 温度 - 压力、温升速率 - 时间、温升速率 - 温度、压力 - 温度、升压速率 - 温度和温升速率 - 升压速率曲线等。下面以过氧化二叔丁基热分解反应的 ARC 测试结果为例来进行说明。

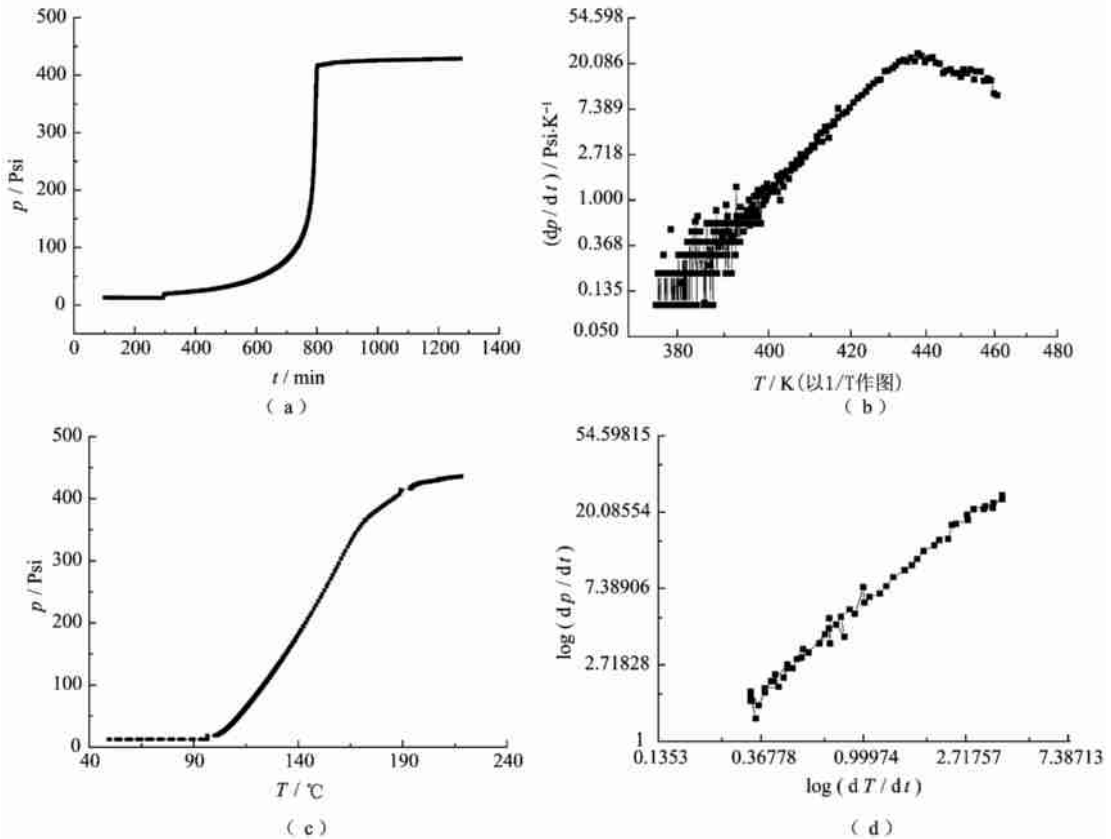
3.1 温度数据

从图 3 中原始的温度和温升速率曲线可以很容易地看到初始放热温度和每一时刻的温升速率及最大温升速率, 从而判断是否有热不稳定现象发生。

过氧化二叔丁基在 $102.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始放热分解即 T_0 , 并在 $189.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 即 T_f 放热结束, 期间的温度升高值即为绝热温升 T_{ad} 。反应在 $181.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到温升速率最高点, 这也是放热速率最大的点。



(a) 温度-时间;(b) 温度-温升速率
图 3 过氧化二叔丁基 ARC 测试的温度曲线



(a) 压力 - 时间;(b) 压力速率 - 温度;(c) 压力 - 温度;(d) 压力速率 - 温升速率
图 4 过氧化二叔丁基绝热分解的压力相关曲线

3.2 压力数据

反应器中压力的快速升高会导致爆炸的严重后果。因此在 Gassy 体系中存在潜在的压力危险性。

ARC 对系统压力的实时监测能力反映了反应中的压力变化情况。图 4 是过氧化二叔丁基热分解

的相关压力的图谱。

从图 4(a) 和 (c) 中可以很容易地看到某一时刻系统压力的大小及任何温度下的压力情况。在 440K 左右升压速率达到最高(见图 4(b))。过氧化二叔丁基的热分解是简单的一级分解反应,因此压

力速率—温度速率是一条直线。此外,对于均相混合反应体系,通过对图谱的分析也可以得到很多关于反应机理的信息。

3.3 最大温升速率时间

最大温升速率时间(TMR)是从任何温度到最大放热速率所需要的时间,它是热危险性评价中的一个重要参量。利用 TMR 可以设定最优报警时间,以利于采取相应的补救措施或强制疏散,从而避免爆炸等灾难性事故的发生。

在动力学参数已知的情况下,最大温升速率时间可由公式(1)计算得到:

$$(t_{mr})_T = \frac{RT_{mr}^2}{Ae^{-E/RT}C^n E} \quad (1)$$

但从式(1)中可以看到, E 值的很小偏差,就会给计算结果带来很大误差,因此计算值并不精确,在使用时要特别小心^[8]。而 ARC 测试给出的温升速率—温度曲线,在最大温升速率确定后,每一个温度到最大温升速率温度都有一个特定的时间,因此可以做出温度—最大温升速率时间曲线。最大安全温度可以从曲线上直接读到(见图 5)。

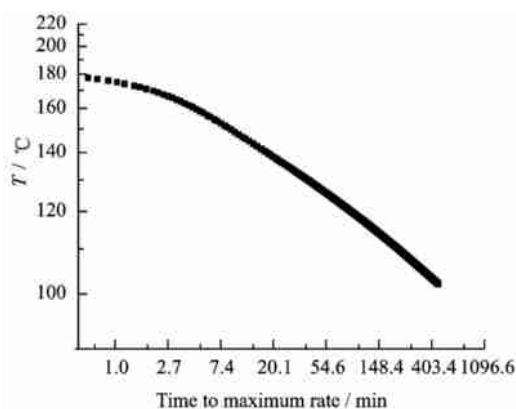


图 5 ARC 测试的最大温升速率时间图

3.4 测试数据的合理放大

仪器测定中相当一部分的放热会被仪器吸收,而这种情况在工业生产中却很少。因此 ARC 实验结果的应用需要考虑热惰性因子()的影响。文献^[6]中定义热惰性因子为:

$$= 1 + m_b / C_b / m_s C_s \quad (2)$$

其中, m_s , m_b 分别表示样品和样品室的质量; C 表示平均热容。 $1/$ 表示了体系的绝热程度。

在量热仪(1)和反应器(2 ,通常 $2 = 1$)间

建立直接的数值关系,就可将实验结果放大,用于指导实际生产过程。

Townsend 和 Tou^[6]在最早关于 ARC 的文章中介绍了绝热量热的基本方程,奠定了 ARC 理论和应用研究的基础。它在很长一段时间内被广泛用于各种放热反应系统的热危险性评价。Yin Fangdong 从基础理论出发建立了理想绝热量热仪的一般动力学和反应热方程,重点说明了与方程相关的假设,从而保证了正确的热力学和动力学信息的获得^[9]。文中给出了绝热温升、温升速率及初始放热温度的(值校正模型如下:

绝热温升:

$$1 T_{ad,1} = 2 T_{ad,2} \quad (3)$$

初始放热温度:

$$\frac{1}{T_{02}} - \frac{1}{T_{01}} = \frac{R}{Ea} \ln \left[\frac{-1 (dT/dt)_{01}}{2 (dT/dt)_{02}} \right] \quad (4)$$

温升速率:

$$\frac{(dT/dt)_1}{(dT/dt)_2} = \frac{-2}{1} \exp \left[- \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (5)$$

HbrngJang Liaw 等^[10]还就不同初始浓度条件下,绝热系统中的温度和压力行为发展了新的数值模型,形成了完整的热危险性预测评价程序。

4 ARC 在化工生产危险评价中的应用

4.1 热动力学参数的确定

许多辨识危险情况的危险评价方法,如 HAZOP, FMEA, 事故树分析等都是基于对物质的热化学特性的深入了解。对 ARC 测试结果进行热动力学分析就可以得到多种放热反应的热动力学参数。

从温升速率—温度曲线可以得到放热反应的初始温度和绝热温升等信息。

放热反应的反应热可由式(6)得到:

$$H_r = MC_v T_{ad} \quad (6)$$

对于简单的 n 级反应,绝热温升速率方程为:

$$\frac{dT}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{T_f - T}{T_{ad}} \right)^n T_{ad} C_{A_0}^{n-1} \quad (7)$$

利用上式可以由多种方法求得反应的活化能 E 和指前因子 A ^[11]。

对于多组分的复杂反应体系,借助于专业软件进行模拟处理就可以求得反应的动力学参数。如

Kohlbrand^[12]用 SimuSolv 非线性优化程序来拟合简单反应的放热速率数据,求得了反应的动力学参数。Townsend 和 Kohlbrand^[13]引入了模式识别的概念,定性地解释一些更为复杂的图谱并提出分解反应的可能机理。Melhem, Fisher 和 Shaw^[14]指出交互的非线性回归分析也可以用于确定活化能、指前因子和反应级数。Ahmed 等^[15]还介绍了使用 KP (kinetic parameterization) 技术求解反应级数、化学计量数、反应热、活化能和指前因子等反应参数的方法。

4.2 自加速分解温度

反应性化学品在生产制造、运输、储存等过程中会由于反应而放热,如果热量不能及时疏散,就会导致系统自热而发生爆炸。目前国际上普遍采用物质的自加热分解温度 (T_{SADT}) 来评定其热危险性^[16]。 T_{SADT} 的定义是:实际包装品中的自反应性化学物质在 7 日内发生自加速分解的最低环境温度。

图 6 为放热反应系统 Semenov 热平衡示意图。热量产生速率遵循 Arrhenius 公式,随温度呈指数变化,而热量的散失随温度呈线性变化。在特定的冷却情况下,当放热曲线和散热曲线相切时,散热曲线与温度轴的交点所对应的环境温度即为 T_{SADT} ,切点所对应的温度为反应不可控的最低温度,称为不可逆温度 T_{NR} 。 T_{NR} 的确定对于安全操作设计和预设紧急措施也是非常重要的。

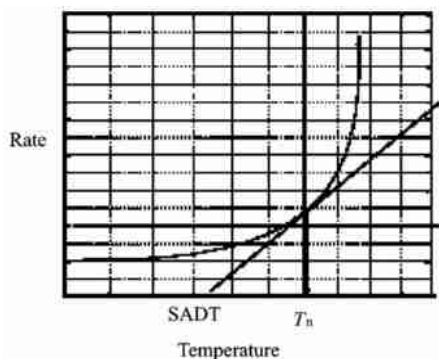


图 6 放热反应系统的 Semenov 热平衡示意图

T_{SADT} 与 T_{NR} 之间存在如下关系:

$$T_{SADT} = T_{NR} - \frac{R(T_{NR} + 273.15)^2}{E} \quad (8)$$

Wilberforce^[17]根据绝热反应系统的温升速率、最大温升速率时间和不可逆温度方程,从最大温升速率时间-温度曲线上直接求出了 T_{NR} ,从而得到

T_{SADT} 值。这种用 ARC 测试数据确定 T_{SADT} 的方法,克服了联合国推荐的确定 T_{SADT} 值的大型实验方法中危险性大、反应时间过长等缺点。复杂反应系统的 T_{SADT} 值可以根据相应的 Frank - Kamenetskii 和 Thomas 模型来确定^[18]。

4.3 工艺安全和工艺过程开发

根据物质的不稳定特性,对炉体设计进行改进;改变合成路线或工艺过程;对反应的关键步骤实施全监督;保证安全系统可靠性,是 ARC 设计开发的核心内容^[19,20]。

例如取代苯乙烯的蒸馏纯化。在工厂通常的真空条件下,蒸馏需要在 160 进行。ARC 实验探测到放热从 150 开始,反应快速放热并产生气体。即使充分考虑炉体尺寸、保留时间及可能的真空系统改进,正常的蒸馏也是不可能的。于是通过仔细研究最大温升速率时间和温升速率曲线,在低压条件下 (0.05 Torr) 用分子蒸馏设备在 140 以上实现了对这种物质的纯化。

4.4 事故原因调查

化学工业生产中常见的聚合、硝化、磺化和水解等放热反应都是多发事故反应类型。ARC 测试在事故原因调查中有着独特的作用。

Snee 在一起橡胶工业事故调查中,同时用 DSC 和 ARC 对表氯醇进行了研究。DSC 测试表明物质在 240 以上开始放热,而 ARC 测试结果表明放热在 85~110 已经开始^[21]。ARC 高的测试灵敏度使其能够更好的反映事故发生的实际状况。

Cardillo 用 ARC 研究发现,由于杂质的存在使 3-氨基-5-甲基异唑的分解温度大大降低,热稳定性减弱,强烈的分解放热反应导致 100Kg 储罐爆炸^[22]。Steve 等用 ARC 对鼓形储罐中亚硫酰氯和乙酸乙酯的相容性进行研究的结果显示,金属离子或活性剂的催化作用是引起热失控反应发生的主要原因^[23]。日本一家工厂的聚合车间由于供电系统瘫痪,冷却和搅拌系统停止近 42 小时后,发生了爆炸。丙烯腈/苯乙烯系统的放热速率数据显示,从环境温度到最大速率的时间是 40 小时。

此外,随着 ARC 技术的不断改进和 DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems) 技术的建立,ARC 数据可以计算安全排放尺寸,在排放系统设计领域也有很好的发展^[24,25]。

5 结论

化工过程的危险性评价包括物质反应的热力学、动力学和系统物理特性等多种相关因素。寻找能够精确表征化工过程热失控反应特征的方法,并力求评价方法与实际情况间较好的相关性是保证安全生产的重要前提。绝热加速量热技术作为一种高灵敏度的绝热量热测试方法,具有许多其他实验手段不可比拟的特点,逐渐成为化工生产过程安全评价必不可少的手段。同时对新型化学品的开发和应用也具有重要意义。ASTM 在 1998 年发布的“利用 ARC 方法评估物料热稳定性标准指南”中指出“ARC 实验所获数据可用于预测与生产、储存和运输化学物质及混合物有关的热量和压力危险性,以采取适当的预防措施”^[26]。

参考文献

- [1] A. Benuzzi, J. M. Zaldivar, Safety of Chemical Batch Reactors and Storage Tanks, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1991
- [2] T. Grever, Thermal Hazards of Chemical Reactions, Elsevier, New York, 1994
- [3] D. Frurip, A. Chakrabarti, et al., in: Proceedings of the International Symposium on Runaway Reactions and Pressure Relief Design, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1995
- [4] Townsend, D. I.; Tou, J. C. Thermochim. Acta, 1980, 37: 1
- [5] Coates, C. F. Chemistry and Industry, 1984, 3
- [6] 傅智敏, 黄金印, 钱新明, 冯长根. 火灾科学, 2001, 10(3): 149
- [7] Townsend D., Ferguson H., and Kohlbrand H. Application of ARC Thermokinetic Data to the Design of Safety Schemes for Industrial Reactors. Process Safety Progress, 1995, 14(1), 71 - 76
- [8] Wilberforce J. K. Comparison of Methods of Determination of Adiabatic Times to Maximum Rate of Exothermic Reactions. Journal of Thermal Analysis, 1982, 25: 593 - 596
- [9] Yin Fangdong. Adiabatic calorimeter: Adiabatic calorimeter: Fundamentals and application in thermal hazard evaluation. In: Proceeding of the International Symposium on runaway Reaction and pressure relief design, 1995, 58 - 94
- [10] Horng-Jang Liaw Ching-Chir Yur Yung-Fen Lin. A mathematical model for predicting thermal hazard data. Journal of loss prevention in the process industries. 2000, 13(6): 499 - 507
- [11] 朱华桥. 利用绝热加速量热仪研究含能材料热分解反应动力学 [硕士学位论文]. 北京理工大学机电工程学院, 2003
- [12] Kohlbrand, H. T., The use of SimuSolv in the Modeling of ARC Data, Proceedings of the international symposium on runaway reactions, 86 ~ 111, CCPS (AIChE)/I. Chem. E., Cambridge, MA, 1989
- [13] D. I. Townsend, H. T. Kohlbrand, Cont. Rev. Chemical Runaway Reactions, IBC Amsterdam 86
- [14] Melhem, G. A., Fisher, H. G., and Shaw, D. A., An Advanced Method for the Estimation of Reaction Kinetics Scale-up, and Pressure Relief Design, Process Safety Progress, 1995, 14(1), 1 - 21
- [15] Ahmed, M., Goetz, D. D., Fisher, H. G., and Janeshek, A. M. Reaction Model from Adiabatic Calorimeter Data In: Proceeding of the International Symposium on runaway Reaction and pressure relief design, 1995, 283 - 310
- [16] United Nations. Recommendation on the transport of dangerous goods, manual of tests and criteria 3rd revised edn., 1999
- [17] Wilberforce J. K. The Use of Accelerating Rate Calorimeter to Determine the SADT of Organic Peroxides. Columbia Scientific Industries, Milton Keynes, 1981
- [18] Mores S. Nolan P. F. O'Brien G. Determination of the Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT) from Thermal Stability Data Generated Using Accelerating Rate Calorimetry. I ChemE Symposium, Manchester, April, 1994
- [19] Coates C. F. The A. R. C. in Chemical Hazard Evaluation. Chemistry & Industry March 1984, 212
- [20] Kohlbrand H. T. Reactive Chemical Screening for Pilot Plant Safety. Chemical Engineering Progress April 1985
- [21] T. J. Sneec. Incident Investigation and Hazard Evaluation Using Differential Scanning Calorimetry and Accelerating Rate Calorimetry. J. Occupational Accidents 1987, 8, 261 - 271
- [22] Cardillo P. Thermal Decomposition of 3-Amino-5-methyl Isoxazole. J. Loss Prevention 1988, 1(1): 46 - 47
- [23] Steve S. Y. Wang, San Kiang, William Merkl. Investigation of a Thermal Runaway Hazard - Drum Storage of Thionyl Chloride/ Ethyl Acetate Mixture. Prepared for presentation at 1994 AIChE Spring National Meeting 28th Annual Loss Prevention Symposium
- [24] De Haven E. S. Approximate Hazard Ratings and Venting Requirements from CSI - A. R. C. Data. Plant/ Operations Progress 1983, 2, 21
- [25] "Emergency Relief System Design Using DIERS Technology The Design Institute for Emergency Relief System (DIERS) Project Manual". American Institute of Chemical Engineers, New York. 1992
- [26] ASTM. Standard Guide for Assessing the Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry. E1981 - 98, 1998