

化工工艺过程安全

——聚合反应生产过程安全



1. 概述

定义

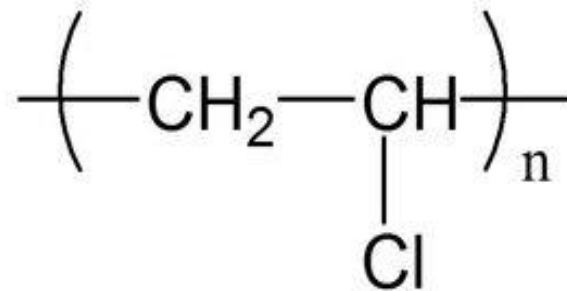
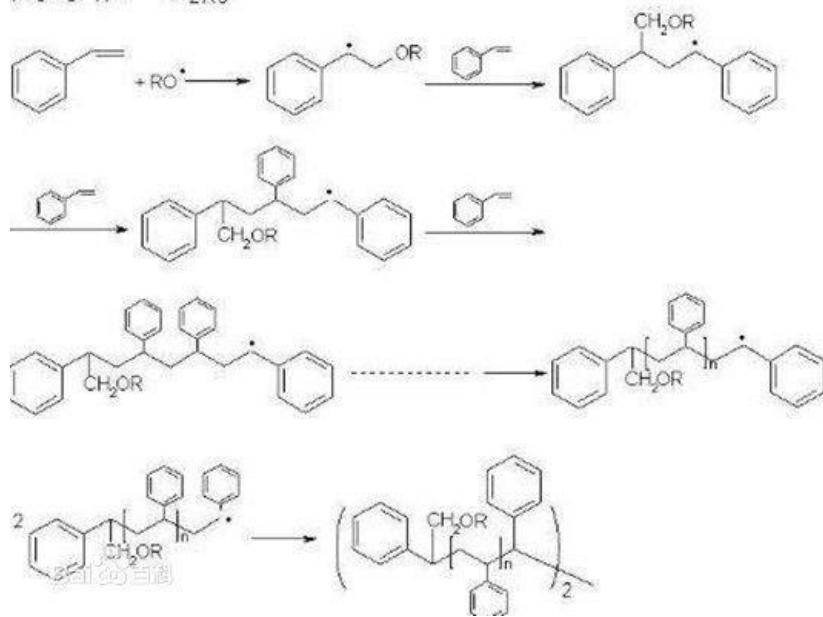


将若干个分子组合为一个较大的，组成相同而分子量较高的化合物的反应过程称为**聚合反应**。

- **聚合物**就是由单体聚合而成的，分子量较高的物质。分子量高达几千上万上百万的称为**高聚物**或**高分子化合物**。
- 聚合反应在现代化工中广泛用于合成各种高分子材料，如聚氯乙烯。



聚氯乙烯





2. 聚合反应危险性分析---本体聚合

根据聚合方法不同，不同的聚合方法有各自不同特点的危险性。

本体聚合

本体聚合是指在没有其它介质的情况下，用浸在冷却剂中的管式聚合釜进行聚合的一种方法。

本体聚合的方法可能由于聚合热不易传导转移而产生危险，如**甲醛**的聚合，**乙烯**的高压聚合。



聚甲醛 (pom) 是一种性能优良的工程塑料



2. 聚合反应危险性分析---本体聚合

本体聚合-案例分析

低密度高压聚乙烯的生产中，每聚合1Kg乙烯，释放出3.8MJ的热量，若这些热量不能及时移走，则每聚合1%的乙烯，釜内温度可升高12~13℃；温度升高又加快聚合反应，使不能带走的热量更多，釜温继续升高，形成恶性循环，最后乙烯在高温下分解或爆聚而造成事故。





2. 聚合反应危险性分析---悬浮聚合

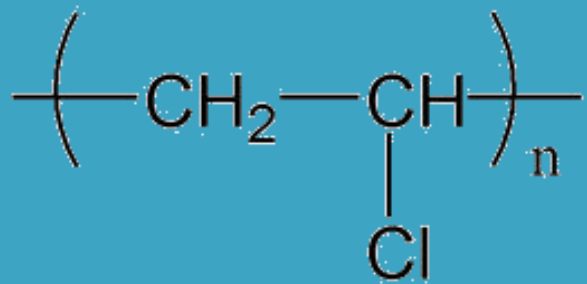
悬浮聚合

悬浮聚合是指用水做分散介质的一种聚合方法。它利用有机分散剂或无机分散剂，将不溶于水的液态单体，连同溶在单体中的引发剂经过激烈搅拌，打碎成小珠状，分散在水中成为悬浮液，在极细的单位小珠液滴中进行聚合，故又称为珠状聚合



2. 聚合反应危险性分析---悬浮聚合

悬浮聚合过程中必须严格控制工艺条件，若设备运转不正常，容易出现溢料，溢料后未聚合的单体和引发剂在水分蒸发以后遇火源极易引起燃烧或爆炸事故。



聚氯乙烯主要采用悬浮聚合的方法生产



2. 聚合反应危险性分析---溶液聚合

溶液聚合

溶液聚合是采用一种非水溶剂，使单体溶成均相体系，加入催化剂或引发剂后，产生聚合物的一种方法。



- 这种聚合方法在聚合和分离过程中，易燃的溶剂容易挥发和产生静电火花。



2. 聚合反应危险性分析---乳液聚合

乳液聚合

乳液聚合与悬浮聚合类似，在机械强烈搅拌或超声波振荡下，引发剂溶在水里，利用乳化剂使液态单体分散在水中，而进行聚合的一种方法。



- 这种聚合方法常用无机过氧化物作为引发剂，而过氧化物是不稳定的，在介质水中的配比不当或温度太高，反应速度过快，会引发冲料。



2. 聚合反应危险性分析---缩合聚合

缩合聚合

缩合聚合也称缩聚反应，是具有两个或两个以上功能团的单体互相缩合，并析出小分子副产物而形成聚合物的聚合反应。

缩聚反应是吸热的，但如果温度过高，也会导致系统的压力上升，甚至引起爆裂，泄漏出易燃易爆的单体。

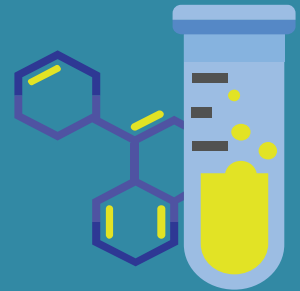
如聚己二酸乙二醇酯，分子式是 $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n$ ，
由己二酸和乙二醇缩聚而成。



3. 安全措施

聚合反应的单体大部分都是易燃易爆的物质，同时聚合反应多在高压下进行，而且一般聚合反应是放热的，因此如果反应条件控制不当，很容易引发事故。

聚合反应的各种危险因素有：单体、溶剂和引发剂、催化剂大多属于易燃、易爆的物质，在压缩或高压系统中泄漏时容易发生火灾及爆炸事故。





3. 安全措施

聚合反应的**引发剂**都是化学性质活泼的过氧化物，一旦配比控制不当，容易引起爆聚，使反应器压力飞速升高而爆炸。

聚合反应过程中如果搅拌发生故障或停电停水，由于反应釜内聚合物有粘壁作用，使反应热不能及时导出，容易使反应釜局部过热或飞温发生爆炸。



3. 安全措施

根据聚合反应的危险因素，保证聚合反应过程的安全措施主要有：

设置可燃气体检测报警器，一旦发现设备，管道有可燃气体泄漏，应立即自动停止反应。

高压的分离系统应该设置安全阀、爆破片、导燃管，并有良好的静电接地系统，一旦出现异常能及时泄压。

反应釜的搅拌和温度应该有检测和联锁系统，发现异常能及时自动停车或打入终止剂停止反应进行。

加强催化剂和引发剂的管理。



3. 安全措施

案例分析-氯乙烯聚合生产聚氯乙烯

- 氯乙烯聚合属于链聚合反应，反应过程分为三个阶段，即链的引发、链的增长和链的终止。
- 氯乙烯聚合的原料除了氯乙烯单体外，还有分散剂和引发剂。
- 氯乙烯聚合的第一阶段链的引发是吸热过程，因此需要加热；在链的增长阶段又放热，需要将所释放的热量及时移走，将反应温度控制在规定的范围内。这两个过程需要分别向夹套内通入加热蒸汽和冷却水。



3. 安全措施

案例分析-氯乙烯聚合生产聚氯乙烯

- 聚合釜的形状是一个长形圆柱体，夹套带有加热蒸汽和冷却水的进出管。
- 为了获得良好的搅拌效果，大型的聚合釜还配有双层三叶搅拌器，同时设置半管夹套以方便除去反应热，搅拌器有顶伸式和底伸式。
- 搅拌轴穿出釜外部分一般采用具有水封的填料或机械密封，可防止气体泄露。



3. 安全措施

案例分析-氯乙烯聚合生产聚氯乙烯

- 氯乙烯聚合过程是间隙操作的，隔几次反应后清洗釜壁。
- 聚合物粘壁是造成聚合岗位毒性危害的最大问题，同时影响反应热的移出。
- 目前国内外悬浮聚合采用加水相阻聚剂或单体水相溶解抑制方法减少聚合物的粘壁作用，并采用高效涂釜剂和自动清釜装置，减少清釜的次数。