

酸碱交替固定床过氧化氢生产工艺 改造项目安全风险防控要点(试行)

为吸取中化集团聊城鲁西双氧水新材料科技有限公司“5·1”重大爆炸着火、天津滨海新区渤化化工发展有限公司“6·25”一般火灾等典型事故教训,落实《淘汰落后危险化学品安全生产工艺技术设备目录(第二批)》要求,指导地方应急管理部门做好蒽醌法酸碱交替固定床过氧化氢生产工艺淘汰改造工作安全风险管控,提升过氧化氢生产企业本质安全水平和安全保障能力,依据《中华人民共和国安全生产法》《危险化学品安全管理条例》《危险化学品建设项目安全监督管理办法》等有关法律法规和标准规范,制定本要点。

一、总体要求

(一)现有酸碱交替固定床工艺改造、新(扩)建项目(以下统称改造项目)应同时满足本要点、《过氧化氢生产企业安全风险隐患排查指南》和《化工企业生产过程异常工况安全处置准则(试行)》相关要求。

(二)改造项目应由省级应急管理部门按照《危险化学品建设项目安全监督管理办法》和《危险化学品生产建设项目安全风险防控指南(试行)》(应急〔2022〕52号)要求,组织总图、工艺、设备、电气仪表、安全等方面不少于5人的专家组进行安全审查,不得委托

下级应急管理部门实施。

(三)现有项目改造应优先选用流化床生产工艺;新(扩)建项目及改造后设计产能超过原安全生产许可产能 20%的,应选用流化床生产工艺。

(四)改造工作应坚持本质安全、系统思维、整体观念、协调配套,非必要不设置碱洗工作液再生系统,有效防范碱性物料等导致过氧化氢分解安全风险,改造后应实现配制、氢化、氧化、萃取、净化、后处理、纯化、浓缩、储存等操作单元全流程自动化控制。

(五)改造项目应由工艺技术提供方提供安全可靠论证报告,符合《危险化学品生产建设项目安全风险防控指南(试行)》(应急[2022]52号)要求,确保工艺技术安全、成熟、可靠。

二、改造项目安全条件审查要点

(一)在改造项目可行性研究阶段,建设单位应对拟采用的工艺包和专利技术的安全性进行分析;工艺技术提供方应提供设计基础、工艺说明、主要工艺设备、工艺控制方式等设计文件以及工艺危险性分析报告。

(二)改造项目应按照《危险化学品生产装置和储存设施外部安全防护距离确定方法》(GB/T 37243)要求进行定量风险评价,开展外部安全防护距离计算,满足《危险化学品生产装置和储存设施风险基准》(GB 36894)规定的个人与社会可容许风险标准,避免多米诺效应。

(三)改造项目的装置或设施与厂区内外部设施(单元)之间的

防火间距应满足《建筑设计防火规范(2018年版)》(GB 50016)、《石油化工企业设计防火标准(2018年版)》(GB 50160)、《建筑防火通用规范》(GB 55037)等相关标准要求。

(四)改造项目应由工艺技术提供方按要求进行全流程反应安全风险评估。

(五)改造项目应编制安全评价报告,设置有效的安全风险控制措施。

(六)拟利旧设备或改造设备应按要求进行核算和检验,合格后方可使用;利旧建(构)筑物改造后应满足现行标准规范要求。

三、改造项目安全设施设计审查要点

(一)改造项目应由具有工程设计综合甲级或相应工程设计化工石化医药行业、专业甲级资质的单位进行设计,并编制安全设施设计专篇。

(二)改造项目应进行 HAZOP 分析、LOPA 分析及 SIL 定级,确保科学、安全、全面、合理。

(三)改造项目安全仪表系统(SIS)的设置应符合《石油化工安全仪表系统设计规范》(GB/T 50770)要求,检测仪表应满足 SIL 等级要求,用于多重表决的检测仪表信号应接线至 SIS 系统的不同 IO 卡件。包括但不限于以下 SIS 连锁的检测仪表应采用三取二逻辑结构的冗余方式:

1. 氢化塔塔顶压力高高连锁。
2. 氢化塔气液分离器液位低低连锁。

3. 氧化塔塔顶压力高高联锁。

4. 并流氧化塔下塔气液分离器(或分离机构)液位低低联锁或逆流氧化塔塔底液位低低联锁。

5. 氧化塔温度(每节)高高联锁。

6. 萃取塔温度高高联锁。

7. 净化塔温度高高联锁。

(四)改造项目应改进后处理工序、取消碱塔(干燥塔),并综合分析论证,从提高催化剂选择性,优化氢化塔、氧化塔结构及塔内件,减少降解物生成,提升过滤系统效能,提高萃取塔的操作弹性及萃取效率等方面,制定改造方案。

装置正常运行状态下应符合以下要求:

1. 固定床反应器每段催化剂床层同一轴向高度均匀设置不少于3个温度检测点,不同温度检测点不应共用保护套管,同一轴向高度相邻两个温度检测点温差不应超过 $\pm 3^{\circ}\text{C}$;

流化床反应器选取不少于3个不同轴向高度设置温度检测点,同一轴向高度均匀设置不少于3个温度检测点,不同温度检测点不应共用保护套管,同一轴向高度相邻两个温度检测点温差不应超过 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 。

2. 氧化尾气氧含量不应超过9%(vol%)。

3. 进氢化塔的工作液过氧化氢含量应进行在线检测,且不应超过0.15g/L,超出后应立即再次进行复核分析,确认后氢化塔应停止工作液进料。

4. 应逐步将工作液闪点(闭杯)提高至 60℃ 以上。

5. 萃取塔选取不少于 3 个不同轴向高度设置温度检测点,且至少应在靠近氧化液进口的上方和下方适当位置设置温度检测点,同一轴向高度均匀设置不少于 3 个温度检测点,不同温度检测点不应共用保护套管,温度检测点联锁值应不高于 60℃。

(五)经工艺技术提供方及设计单位论证后确有必要的,可在工作液主循环系统外设置独立的碱洗工作液再生系统。碱洗工作液再生系统应至少符合以下要求,并在安全设施设计中予以明确:

1. 应由进料罐、再生设备、再生工作液接受罐组成。

2. 进料罐中工作液储存量至少达到工作液主循环系统持液量的 15%,方可启动再生设备,再生设备每小时最大处理量应不超过工作液主循环系统循环工作液流量的 5%,尽可能降低碱液浓度、减少再生设备碱液持有量,避免再生后工作液碱度过高。

3. 应与工作液主循环系统完全有效隔离:

(1)除进料罐工作液进口管线和再生工作液接受罐工作液出口管线外,其他管线(公用工程除外)不应与工作液主循环系统有任何管线连接;

(2)进料罐工作液进口管线、再生设备工作液进口管线、再生工作液接受罐工作液出口管线、与再生系统接触的公用工程管线应串联设置不少于两个止回阀;相邻两个止回阀的选型应采用不同的工作机理。

4. 工作液再生过程应采用全自动操作运行方式,满足以下

要求：

(1)启动前应进行开车前安全审查(PSSR),对工艺流程、设备、仪表、安全设施、资源等各项内容进行安全条件确认,确保具备开车运行条件;

(2)进入再生系统的工作液过氧化氢含量不应超过 0.15g/L;

(3)再生工作液接受罐工作液进、出口管线及罐底部应设置在线 pH 值分析仪;

(4)进料罐进料或再生工作液接受罐出料时,工作液再生设备应联锁停用;再生设备开启,再生系统与工作液主循环系统相连的泵、切断阀应联锁关闭,并通过盲板实施物理隔离;

(5)再生工作液接受罐内的工作液检测合格后,方可一次性泵入工作液主循环系统或工作液贮槽;

(6)在确保生产安全平稳的前提下,进料罐工作液进料流量、再生工作液接受罐出料流量由企业和工艺技术提供方根据工艺方案和实际工况确定;

(7)再生系统停用时,进料罐工作液进口管线、再生工作液接受罐工作液出口管线应通过盲板与工作液主循环系统物理隔离。

5. 应具备紧急切断与联锁停车功能:

(1)进料罐工作液进口管线、再生工作液接受罐工作液进口及出口管线均应设置 DCS 联锁切断阀和 SIS 联锁切断阀;

(2)工作液 pH 值、工作液与碱液(或洗涤水)界面以及再生设备的温度、压力、氧含量等工艺过程检测值高报警时,再生系统应

联锁停车；

(3)再生设备的温度、压力、氧含量等工艺过程检测值高高报警时,再生系统应触发 SIS 联锁撤料并紧急撤料至独立的撤料池中,撤料管道应独立设置。

与上述要求不一致的碱洗工作液再生系统,应按照国家首次使用的化工工艺通过省级人民政府有关部门组织的安全可靠性论证。

(六)改造项目应逐一分析进出系统各物料走向,采取有效措施避免管线连通导致的物料高压窜低压、物料污染、过氧化氢异常分解等安全风险。

(七)严禁将氧化液通入碱洗工作液再生系统;严禁在配制釜中采用双氧水洗或碱洗工作液;严禁向氢化塔、氢化液白土床、后处理白土床内加入碱性物料(三氧化二铝除外)。

(八)以下监测监控数据应接入危险化学品安全生产风险监测预警系统:

1. 固定床氢化塔上部气相氧含量。

2. 碱洗工作液再生系统监控:

(1)进料罐和再生工作液接受罐液位;

(2)进料罐工作液进口管线、再生工作液接受罐工作液出口管线盲板状态,进料泵、出料泵运行状态;

(3)再生工作液接受罐底部在线 pH 值。

3. 萃取塔视镜监控视频(纯水进料管下部不少于三处视镜)。

4. 配制釜现场监控视频。

5. 白土床全貌监控视频。

四、改造项目安全设施竣工验收检查要点

(一)改造项目设计单位应出具竣工图。

(二)建设单位应按要求进行安全验收评价,组织专家和有关人员开展安全设施竣工验收,编制安全验收评价报告。

(三)应核验现场与安全设施设计审查的图纸一致性及仪表连锁测试情况。

(四)应核验改造项目监测监控数据接入危险化学品安全生产风险监测预警系统情况。

(五)投用前,建设单位应及时更新完善安全生产信息及操作规程,并组织开展员工安全培训,增强全员安全生产意识和技能。