

# 乙炔对空分生产安全性影响分析及防范措施

王 胜

(湖南省冶金规划设计院, 湖南 长沙 410007)

**摘 要:** 进行了空分生产爆炸危险性分析。指出乙炔是爆炸危险杂质中, 在空分条件下相对危险性最大的物质; 讨论了空分生产过程中对乙炔含量的控制标准及相应的净除措施。

**关键词:** 乙炔; 精馏塔; 爆炸极限; 溶解度

**中图分类号:** TB 113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005—6084 (2002) 03—0043—03

## STUDY ON SAFETY EFFECT AND PROTECTION MEASURES FROM ACETYLENE IN AIR SEPARATION MANUFACTURE

WANG Sheng

(Hunan Metallurgical Plan and Design Institute, Changsha 410007, Hunan)

**ABSTRACT:** This paper analyzes the explosion danger of air separation device. It is pointed out that the relation danger of acetylene is the most serious in all kinds of the explosion danger materials under air separation condition. The control standards of acetylene content and separating measures in the production of air separation are discussed from industrial view.

**KEY WORDS:** acetylene; rectify tower; explosion limit; solubility

### 1 前 言

实践证明精馏塔的爆炸是空分生产中的最大威胁, 因此, 其防爆是一个非常突出的问题。导致精馏塔内爆炸需具备下述三个条件<sup>[1]</sup>。

- (1) 爆炸危险杂质 (即可燃物质) 的聚集。
- (2) 液氧 (即助燃物质) 的存在。(某些爆炸危险杂质可在无氧情况下爆炸, 如固态乙炔的爆炸可发生在液氮中)。
- (3) 具有一定能量的引爆源。例如: 摩擦和机械的冲击作用, 静电聚累, 压力脉冲等。

为了防范事故, 本文深入地研究了可能引起

爆炸的各因素, 明确地指出乙炔是爆炸危险杂质中相对危险性最大的物质。很显然, 这一结论不仅具有理论意义, 尤其具有重要的实践意义。

### 2 空分装置中的各杂质爆炸危险性的比较

空分中的爆炸危险杂质可分为两大类, 即可燃杂质 (主要为碳氢化合物杂质) 和不可燃杂质 (主要为臭氧和氮氧化物)。在空分条件下可燃杂质中的碳氢化合物的危险性占主导地位, 因为不可燃杂质 (臭氧、氮氧化物) 的危险性次于碳氢化合物, 且在空分实际操作的情况下难于达到促

使其危险性增加的数量和范围。

碳氢化合物杂质包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯、乙炔等，其相对危险性可从下述两个方面进行估价：

- (1) 杂质在冷凝蒸发器内积聚的可能性。
- (2) 杂质本身在空分条件下的化学稳定性。

积聚的可能性取决于杂质本身的物理性能：如溶解度、蒸气压等；化学稳定性取决于杂质本身的化学性能：诸如爆炸下限、爆炸敏感性等。理论分析表明在空分条件下溶解度低、蒸气压低的杂质易于在冷凝蒸发器内积聚，其危险性较大。另外，爆炸下限低、敏感性高的杂质其危险性亦较大。

乙炔与上述其它碳氢化合物相比，溶解度低，爆炸下限低，爆炸敏感性高。而其它碳氢化合物杂质由于其在液氧中的溶解度高，一般情况下在大气内也不致含有能在液氧内高度浓缩至以固态析出的数量。因此这类碳氢化合物杂质相对于乙炔具有较小危险性，乙炔是所有危险杂质中相对危险性最大的物质。

### 3 乙炔在空分装置中的行为及其爆炸机理

乙炔在空气中的含量随地区的不同而不同，一般为  $(0.04 \sim 0.33) \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。乙炔混杂在空气中进入精馏设备，在低温状态下（186.86 K 时）乙炔转化为固态。乙炔能溶解在液氧、液氮、和液态的氧氮混合物中。乙炔在液相混合物中的溶解度见表 1<sup>[2]</sup>。

表 1 常压下乙炔在液相混合物中的溶解度 ( $10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

溶 液	104 K	99.4 K	98.6 K	83 K
液 氧	22.8	13.5	12.9	3.6
液 氮	25	25	25	6.4
液 空	24	—	21.6	—
38% O <sub>2</sub> 的液空	-	-	19.4	5.1
45% O <sub>2</sub> 的液空	-	-	19	4.9

乙炔处于溶解状态时，没有爆炸危险，但乙

炔的含量超过溶解度后，过剩的乙炔就以白色固态微粒析出。固态的乙炔存在很大的化学活性，性质极不稳定，可在无氧的情况下发生分解反应，其反应式如下：



固态乙炔按以上反应式进行分解具有如下特征：

爆炸热量	8 370 kJ/kg
形成气体体积	0.86 m <sup>3</sup> /kg
爆炸温度	2 600
爆炸速度	2 500 m/s

若乙炔在空气或氧气中爆炸分解，还将发生碳和氢与氧的氧化反应，从而更加剧爆炸的威力。

烈性炸药(T·N·T)爆炸时的特性指标如下：

爆炸热量	3 350 kJ/kg
形成气体体积	0.728 m <sup>3</sup> /kg
爆炸温度	2 950
爆炸速度	6 800 m/s

这些数据表明乙炔分解爆炸比烈性炸药(T·N·T)爆炸更具威力。

从爆炸敏感性来分析，固态乙炔+液氧的爆炸敏感性较其它碳氢化合物高，它与气体碳黑+液氧（液氧炸药）的可爆系统相比要大 18 倍左右，较油分解的固态轻质馏份+液氧的可爆系统要大 2 倍左右。另外，在乙炔的爆炸作用下，还可使其它爆炸系统引爆。

表 2 列出了在气液平衡状态下液氧与气氧中乙炔的分配比例<sup>[2]</sup>。

表 2 平衡状态下液氧与气氧中乙炔分配比例

温度/	- 182	- 181	- 180	- 179	- 178
比例	1/31	1/27	1/24	1/20.8	1/18.5

一般液氧的平均温度为 - 179.5 ，故：  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气态/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 液态= 1/22.5，即氧气中能带走的乙炔量不到液氧中乙炔量的 5%，随着液氧的蒸发，液氧中的乙炔含量将会越来越多，当超过液氧中的溶解度后，乙炔就以固态析出。已经生成的固态乙炔再溶解于液氧和液空的量是很小的，它可以固态形式长期存在于设备中，直到爆炸的最初冲动为止。

精馏塔的爆炸及爆炸部位与空分装置的工艺流程组织有关,一般多在高、中压流程的空分装置中发生,但在低压流程的空分装置中也有爆炸的实例。爆炸的中心位置一般处于富氧或液氧的蒸发区,冷凝蒸发器为主要的爆炸中心部位。

#### 4 乙炔在空分装置中的控制标准

乙炔及其碳氢化合物在液氧中的许可含量是根据其在液氧中的溶解度极限或爆炸下限来控制的,一般按其溶解度的  $1/8 \sim 1/50$  控制,即控制在  $(0.1 \sim 2) \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  以下。表3列出了各国对液氧中乙炔含量的控制值<sup>[3]</sup>供参考。

表3 各国对液氧中乙炔含量的控制值 ( $10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

项目	英国	意大利	德国	法国	日本
正常	0.1	< 0.1	1	< 1	< 0.5
极限	0.2	0.1	0.01	2	2

其它各类杂质在液氧中的正常许可含量一般控制在极限许可含量的  $1/2 \sim 1/5$  范围内。吸入空气中乙炔的许可含量则根据它在液氧中不致积聚超越其许可含量的条件考虑。

#### 5 空分装置中乙炔的清除措施

从上述分析可知,为保证空分装置的安全生产,进入空分装置中的乙炔必须加以净除。工艺上可在精馏塔空气吸入口设置分子筛吸附器,分子筛吸附器在常温下能通过“共吸附”将乙炔随同二氧化碳、水一同净除。NaX (13X)型和CaA (5A)型分子筛对空气中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 杂质的吸附强弱顺序为  $\text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_2 > \text{CO}_2$ ,故设计吸附器时主要是考虑二氧化碳的吸附。经在空分装置中实际测定,分子筛对乙炔的动吸附值(与水、二氧化碳共吸附)约为每克分子筛吸附  $0.275 \sim 0.28 \text{ cm}^3$ <sup>[4]</sup>。乙炔的动吸附值与乙炔的浓度有关,浓度越高,动吸附值越大。分子筛吸附到近饱和状态时需再生。分子筛的再生可用干燥的加热空气和氮气。分子筛对乙炔的净除效能较高,经分子筛处理后进入分馏塔的空气乙炔含量极低。

经分子筛处理后的空气进入精馏塔中,残余

的乙炔依然存在着危险隐患,必须加以净除,净除的方法有两种<sup>[5]</sup>:

(1) 液空吸附净化;

(2) 液氧吸附净化。液空吸附净化就是在下塔至上塔的液空管路(节流阀前)上设置液空乙炔吸附器,吸附溶解于液空中的乙炔;液氧吸附净化,则是通过液氧泵或热虹吸蒸发器吸引液氧循环流经液氧乙炔吸附器,吸附溶解于液氧中的乙炔。吸附剂的选择可采用细孔块状硅胶,该吸附剂对乙炔的吸附效率能达到  $90\% \sim 95\%$ 。精馏塔工艺设计时,可同时采用上述两种净除方法,但如果空气中乙炔含量低,也可只采用液氧吸附净化的方法。

采取上述乙炔净化措施后,为进一步确保空分装置的安全运行,还必须定期分析、测定乙炔在液氧中的含量,如果乙炔的含量超过标准并不能控制,则只能将液氧排放,以重新制取清洁的液氧,但这将使空分装置消耗大量的能量。

对于只生产氧气而不生产液氧的大、中型空分装置,必须连续排放氧气总产量  $0.5\% \sim 1\%$ <sup>[1]</sup>左右的液氧,以保证液氧总是处于流动状态,避免乙炔在冷凝蒸发器中局部浓缩析出和积聚。另外,若空分装置停机时间较长,则应把装置中的液氧、液空排放干净,不能让其自然蒸发,以防乙炔在内浓缩析出,形成爆炸隐患。

#### 6 氧气站工程设计中应注意的问题

空分生产吸入的空气原料气中,乙炔的含量直接影响到空分装置的安全性。空分设备的吸风口,应位于乙炔站及电石渣堆或散发其它碳氢化合物车间的全年最小频率风向的下风侧;吸风口离地面的高度应不小于  $10 \text{ m}$ 。根据《氧气站设计规范》(GB 5031-91)的规定:吸风口处空气中乙炔的含量应满足下述要求:

(1) 空分塔内具有液空吸附净化装置的乙炔极限允许含量:  $0.5 \text{ mg/m}^3$ ;

(2) 空分塔前具有分子筛吸附净化装置的乙炔极限允许含量:  $5 \text{ mg/m}^3$ 。

另外规范中还对空分设备吸风口与乙炔站、电石渣堆之间的最小水平距离作了明确的规定,见“空分设备吸风口与乙炔站(厂)、电石渣堆等

(下转第48页)

## 《湖南冶金》征稿、征订启事

《湖南冶金》是湖南省冶金企业集团公司和湖南省金属学会主办,由湖南省冶金材料研究所承办的面向全国的综合性的冶金科技期刊。主要报道黑色和有色金属地质、采、选、冶、加工、粉冶、焦化、环保等方面新的科研成果,学术论文和用高新技术改造传统产业的新发展。特别是金属新材料和冶金新工艺等领域的新成果,是本刊近年报道中的重点。本刊是湖南省一级科技期刊,内容丰富,紧贴前沿,资料性好,可读性强,为《中国金属文献数据库》《中国冶金文摘》《中国无机分析化学文摘》《全国报刊索引》等著名数据库和检索刊物的收录与文摘对象,被国家大型图书馆和冶金、材料类院校,科研机构和厂矿企业收用。

本刊热忱欢迎广大冶金、材料领域的专家、学者、工程师、研究生投稿,欢迎单位和个人订阅。

《湖南冶金》为双月刊,公开发行。国内统一刊号 CN 43—1044/TF,国际标准刊号 ISSN 1005—6084,大 16 开本,定价为 6.00 元,全年 36.00 元。

本刊承接广告业务,承办彩色及黑白画页广告、文字广告,欢迎来函、来电、来人联系。

《湖南冶金》发行方式为:自办发行兼非邮发联合征订。

编辑部地址:湖南省长沙市树木岭 湖南省冶金材料研究所内。

银行转帐:长沙市工商行树木岭办事处 1901006009008904934 (请注明单位名称及订《湖南冶金》字样)。

邮 汇:请直接寄编辑部。

邮政编码:410014 电 话:(0731) 5587119—636

E-mail: hnyi@chinajournal.net.cn; hunanyejin@sohu.com; hnyj@periodicals.net.cn

http://hnyi.chinajournal.net.cn; http://hnyj.periodicals.net.cn

非邮发联合征订地址:天津市大寺泉集北里别墅 17 号联合征订服务部

邮 编:300385 电 话:(022) 23973378, 23962479

(上接第 45 页)

之间的最小水平距离”表(GB 5031- 91)。设计中,在选择氧气站位置时,若发现当地大气条件及周围环境比较恶劣,不能满足规范中站址距离条件及空气中乙炔含量的要求时,可考虑设置远方吸气设施。

### 参考文献:

[1] 张祉裕. 低温技术原理与装置 [M]. 北京: 机械工

业出版社, 1987.

[2] 化工部第四设计院部. 深冷手册 [S]. 北京: 化学工业出版社, 1979.

[3] 罗 让. 低温安全手册 [S]. 英国低温委员会安全小组编, 北京: 劳动出版社, 1982.

[4] 孔祥芝. 气体吸附分离与再生[J]. 低温工程, 1999, (4): 383- 387.

[5] 张鹏程. 浅谈纯化器在空分设备上的防爆作用及其安全措施 [J]. 低温工程, 1999, (1): 59- 61.

工业部稀土镁球墨铸铁标样。

统计结果说明,相对标准偏差在 3% 以内,其精度达到分析要求,从表 6 中可看出其结果的准确度达到要求。

## 3 结 论

本法试样处理简单快速,分析速度快,结果准确度可靠,完全满足日常生产检验需要。