

# 空分装置爆炸的性质和原因\*

杭州制氧机研究所情报组

爆炸事故大多发生在高、中压冷冻循环的空分装置和高低压循环的空分装置，但大型低压空分装置亦发生过冷凝器爆炸的事故。爆炸照例具有爆震性质，发生在设备运转期间，但亦有在设备停车排放液氧时发生爆炸的情况。爆炸时设备被破坏的程度取决于爆炸力。微弱的爆炸甚至连操作人员亦不能察觉，因为这对设备的工作没有多大影响，猛烈的爆炸则可使设备完全毁坏以至造成人身事故。

根据对爆炸事故的分析研究，目前已判定空分装置通常发生爆炸的部位：

生产工业氧的高、中压空分装置：下塔（液氧进口以下）；下塔蒸发器的收集器；蒸发器液体节流阀；抽蒸发器液体往上塔的塔板；主冷凝器管外空间；主冷凝器排放液氧的阀和管道；辅助冷凝蒸发器；下塔上部的蛇管式辅助冷凝蒸发器；液氧泵；乙炔吸附器；液氧排出管线上的吸附器；膨胀空气过滤器。

生产工艺氧的高低压大型空分装置：主冷凝器；主冷凝器盖；乙炔分离器；氧蓄冷器；液氧管道和提取氩氙的氧精馏设备。

爆炸最通常是产生于生产气态氧的空分装置的主冷凝器，爆炸部位在下管板，通常是在管束与冷凝器壳体之间和靠近壳体的管束内，但亦有在上管板爆炸的情况。

爆炸部位视装置型式不同而异，如在液氧装置上，主冷凝器就不会发生爆炸，因为在其中液氧不蒸发而且是流动的；在液氧装置上，一般是在从主冷凝器排放液氧的管道和阀门中或液氧管线上切换工作的吸附器中发生爆炸。总的来说，爆炸大多是产生于液氧和液空蒸发的部位。另外，液氧漏出渗透空分器组下的木垫亦有很大的爆炸危险性，一与火花接触即会产生猛烈爆炸。

产生爆炸的条件是有爆炸性物质和某一脉冲，在一定条件下由可燃性物质和氧化剂组成的任何物质都可能引起爆炸，在空分装置中氧化剂（氧）总是存在的，可燃性物质则可能从空气中析出，也可能从油润滑的活塞式压缩机和膨胀机运转时产生。至于成为最初脉冲的因素，可列举如下：摩擦和冲击之类的机械作用；静电放电；乙炔固体微粒相互摩擦或与器壁摩擦；存在反应能力特别强的物质（臭氧、氧化氮、过氧化物类型的不稳定有机化合物）；压力等。要准确地研究清楚所有在空分装置工作中可能产生的脉冲是困难的，故大多数研究者认为，首先应研究具有危险性的杂质以及它们与氧的作用，制定出预防这些杂质进入空分装置的方法。

## 进入空分装置的有机物质和无机物质。

在化学、冶金、焦化和石油化学工厂，空气中含有乙炔，饱和与不饱和烃、氧化氮等杂质，在工业区，空气的乙炔浓度可能达到 $0.001 \sim 1$  厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>，如有乙炔站，焊接工场、电石工厂等，则可能达到 $3$  厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>，瞬时甚至可达 $15 \sim 30$  厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>。

工业区干燥大气空气中烃类含量的大概数据列于表 1：

表 1

烃类含量, PPM					
甲 烷 CH <sub>4</sub>	乙 烷 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	乙 炔 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	一氧化二氮 N <sub>2</sub> O	臭 氧 O <sub>3</sub>	一氧化碳 CO
~ 1	~ 0.1	0.001—1.0	~ 0.5	0—0.05	35 以下

\* 苏联63年出版了一本有关空分装置防爆问题的综述性小册子（Обеспечение взрывобезопасности воздухо-разделительных установок），现将其中一节摘译出来供大家参考——编者。

工业区的空气中亦可能有其他烃类，如丙烷，乙烯，丙烯以及  $H_2S$ ,  $SO_2$  等。

西德林德公司用色层气体分析器在两年内测定有16家工厂的一个工业区空气中烃类杂质的含量，其结果列于表2：

表 2

烃类含量, PPM						
乙 烷 $C_2H_6$	乙 烯 $C_2H_4$	丙 烷 $C_3H_8$	丁 烷 $C_4H_{10}$	乙 炔 $C_2H_2$	丙 烯 $C_3H_6$	丁 烯 $C_4H_8 + C_5$
$\frac{0.10^*}{1.27}$	$\frac{0.08}{0.59}$	$\frac{0.03}{0.32}$	$\frac{0.03}{0.49}$	$\frac{0.04}{0.33}$	$\frac{0.02}{1.17}$	$\frac{0.08}{0.57}$

\* 分子为85次分析的平均值，分母为最高值。

至于空气所含的微尘，吸附器中铝胶或硅胶的粉末以及金属管道和容器的铁屑，虽然它们本身不具有危险性，但在一定条件下可能促成发生爆炸的条件。

从以油润滑的活塞式压缩机和膨胀机有大量烃类杂质进入空分装置。在滑油过多和高温的条件下，有相当大量的油滴和油雾从活塞式压缩机被带出。据测定，某高压压缩机IV和V级后空气的含油量，在压缩空气温度不超过120°C的条件下，约为0.03~0.6毫克/米<sup>3</sup>，压缩机运转时气缸内产生油的热(氧化)分解。曾在压缩空气出口温度180°C下对气缸润滑油的分解进行研究，采用闪点230~240°C的润滑油时，发现空气中有乙炔，而采用闪点280~285°C的《布拉伊斯托》润滑油时，则未发现乙炔。

还会确定，当润滑油热裂时会形成液态和气态烃，它们以后会进入空分设备内。曾在压热器中(温度200~350°C和压力180~200计示大气压)放入《布拉伊斯托》气缸油试样通空气作试验，通出的空气含有甲烷、乙烯、丙烯、丙烷和乙炔痕迹。液氧槽中的油热解轻馏份的沸点比原来润滑油的沸点要低得多(沸点+60°C，凝固点-120°C)。

在制氧装置中会发现油热解物强烈的气味，特别是在设备加热时更易感觉到。据判断，出现这种气味是因为油中有硝基化合物，它们是在压缩机中当油及其氧化物与空气中所含氮的氧化物相互作用而形成的。必须指出，活塞式膨胀机亦是污染精馏塔的油的来源，膨胀机气缸一般是以2号锭子油润滑，曲柄连杆机构则以机器油润滑，当活塞与气缸的间隙较大时，膨胀机(特别是臥式的)气缸会吸入机器油，而空气则将其带入设备内。

液氧中烃类杂质含量分析，除乙炔之外，一般却极少进行。根据文献资料，辅助冷凝器中烃类杂质的数量大致如表3所示：

表 3

烃类杂质含量, 克										
$CO_2$	$C_2H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	$C_4H_8$	$C_5H_{12}$	$C_5H_{10}$
1850	0.86	1.32	1.81	0.1	18.8	9.0	1.35	0.64	0.7	0.02

曾有人在三家工厂(甲、乙、丙)测定过主冷凝器，乙炔分离器和乙炔分离器后气态氧中烃类杂质的含量，空分装置是西德林德公司的《林德-弗兰克尔》装置，所获结果列于表4：

表 4

取 样 部 位	工 厂	烃 类 杂 质 含 量 ， PPM					
		乙 烷 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	乙 烯 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	丙 烷 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	丁 烷 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	乙 炔 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	丙 烯 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
主 冷 凝 器	甲	2	5	0.5	—	0.005	0.01
乙 炔 分 离 器		30	70	20	1	0.1	1.0
气 态 氧		1	2.5	0	0	0.003	0
主 冷 凝 器	乙	0.9	0.012	0.009		<0.025	
乙 炔 分 离 器		0.75	0.026	0.55		<0.025	
气 态 氧		0.5	0.005	—			
主 冷 凝 器	丙	0.16	0.013	≤0.002		<0.025	
乙 炔 分 离 器		1.9	0.16	0.09		<0.025	

在美国的一台空分装置上，用气体色谱分析器测得冷凝器中烃类杂质的含量为：n-丁烷—0.22ppm，异丁烷—0.65ppm，丙烷—21ppm，乙烷—20ppm。

主冷凝器液氧中烃类杂质总量为180，500以至2000ppm，氮的氧化物总量为0.01ppm。工业用制氧装置的冷凝器中未发现臭氧；仅在制氮的设备中曾发现臭氧，其含量超过0.1ppm。乙炔则几乎任何时刻在任何设备上都是存在的。根据对一系列制氧装置运转情况的分析研究，全苏制氧机械科学研究院确定了以下几点：

在Г—540和КЖ—1600等液氧装置的蒸发器液体中，乙炔较少发现，而且数量很少（0.036—0.090厘米<sup>3</sup>/升），通常是在氧气站周围或车间内进行焊接工作时发现乙炔。

在设置于冶金企业的气态氧装置上，蒸发器液体中经常发现乙炔含量达0.20厘米<sup>3</sup>/升。

在机器制造企业，经常进行大量气焊作业，若氧气站与其它车间距离不远，气态氧装置蒸发器液体中是经常含有乙炔的，50%的分析测出其含量为“痕迹”，20%—0.05厘米<sup>3</sup>/升，20%—0.09~0.12厘米<sup>3</sup>/升。在这些工厂若对乙炔作业不加必需的监督检查，则蒸发器液体的乙炔含量还要大（达3厘米<sup>3</sup>/升）。

目前苏联大型氧气站均用冷凝浊度法测定液氧和蒸发器液体中油及油馏份含量，根据装置使用特点不同，在正常运转的条件下这些杂质的含量为0.1~0.0125毫克/升。

在某些生产液态产品的高压装置上，虽然在1升液氧蒸发快完时有特殊气味，但用浊度法分析未发现油及其馏份。两台КТ—3600AP装置一个半月内油及油馏份的平均含量列于表5：

表 5

名 称	主 冷 凝 器	粗氩塔下冷凝器	第一氩塔氮浓缩物	乙 炔 分 离 器
装 置 № 1	0.22	0.10	2.62	1.58
装 置 № 2	0.09	0.10	2.64	4.00

空气中可能含有的杂质的性能列于表6：

表 6

名 称	在 压 力 760 毫 米 汞 柱 下 的 沸 点 °C	熔 点 °C	在 -183°C 下的溶解度 PPM
甲 烷	-161.5	-184.0	980000
乙 烷	-88.3	-172.0	215000
丙 烷	-42.17	-189.9(凝固点-187.1)	50000
異 丁 烷	-10.2	-145.0	2250
H-丁 烷	-0.6(-0.3)	-135.0	860
新 戊 烷	9.5	-20.0	450
H-戊 烷	36.2	-131.5	42
H-己 烷	69.0	-94.3	5.7
H-癸 烷	174.0	-30(-32)	1.4
乙 烯	-103.9	-169.4(凝固点-181)	27500
丙 烯	-47.0	-185.2	6700
丁 烯-1	-5.0	-130.0	1000
戊 烯-1	29.97	-138	240
異 丁 烯	-6.9	-140.8	130
戊 烯-2	36.4	-139	52
己 烷-1	63.48	-98.5	13
辛 烯-1	123	-104	4
乙 炔	-83.6(昇华)	-81.8	5.2
臭 氧	-112	-251.4	176000
一 氧 化 碳	-190(-192)	-207	不大
二 氧 化 碳	-78.5(昇华)	-56.6(在5.2大气压下)	5
一 氧 化 氮	-151.8	-163.6	6
一 氧 化 二 氮	-88.49	-102.4	70
二 氧 化 氮	21.3(分解)	-9.3	15
硫 氧 化 碳	-48	-138	28
硫 化 氢	-61.8	-82.9	50
甲 醛	-21	-92	
乙 醛	21	-123.5	0.4*
丙 酮	56.5	-9.5	1.5*
甲 醇	64.65	-97.8	12*
乙 醇	78.5	-117.3	15*
苯	80.1	5.5	4*

\* 在温度-195.56°C下。

但西德林德公司介紹的主要烃类杂质溶解度的数据与上表所示有些出入,下表列出該公司获得的烃类杂质溶解度和蒸汽压力的数据(誤差±20%)。

在研究某种物质在空分设备内积累的可能性时,在低温下其溶解度和蒸汽压力有很大意义。

表 7

指 标	烃 类 杂 质						
	乙 烷 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	乙 烯 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	丙 烷 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	丁 烷 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	乙 炔 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	丙 烯 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	丁 烯 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
在-183°下在液氧中的溶解度, PPM	128000	20000	9800	175	5.6	3600	109
在-183°下的蒸汽压力, 10 <sup>-6</sup> 绝对大气压	12	55	~0.1	~0.001	0.2	~0.3	~0.003

从表 1 数据及实际观察可知,空气中含量最大的是甲烷,但由于甲烷在液氧中溶解度大和在低温下蒸汽压力较高,它对空分装置来说实际上是沒有危险性的,这已为空分装置的运转经验所证明。

在烃类杂质中最危险的是乙炔,在液氧温度下其溶解度很小,蒸汽压力较低(见表 7),它的化学活性很大,比大多数其他烃类容易氧化,甚至在沒有氧的情况下亦可能发生爆炸。许多爆炸事故的分析研究都表明爆炸是大量乙炔积累的结果。表 8 列出在不同温度下在各种液体中乙炔溶解度的数据。

表 8

液体名称	在 760 毫米汞柱和下列温度下乙炔的溶解度			
	-167°C	-173.6°C	-174.4°C	-190°C
液氧: 厘米 <sup>3</sup> /升	13	10.4	9.9	3
PPM	22.8	13.5	12.9	3.6
液氮: 厘米 <sup>3</sup> /升	14	14	14	4
PPM	25	25	25	6.4
液空: 厘米 <sup>3</sup> /升	13.7	—	13.1	—
PPM	24.0	—	21.6	—
蒸发器液体(45%O <sub>2</sub> ): 厘米 <sup>3</sup> /升	—	12.4	—	3.55
PPM	—	19.0	—	4.90
蒸发器液体(38%O <sub>2</sub> ): 厘米 <sup>3</sup> /升	—	—	12.5	3.60
PPM	—	—	19.4	5.10

有人认为,当乙炔与氧反应时形成特殊的不稳定过氧化物,它们的存在时间很短,以至无法将其析出并加以研究。它们在一般条件下是不稳定的,但在低温下可能变得稳定,象所有过氧化物一样,它们分解时将放热,可能成为起爆剂。

从高压装置下塔及节流阀安全工作的观点出发,在上表所述溶解度下空气中乙炔最大允许浓度如表 9 所列:

表 9

液体名称	空气中乙炔最大浓度, PPM
蒸发器蛇管中液空	24
节流后液空	21.6
蒸发器液体	8.1
节流后蒸发器液体	2.1

在空分装置不设置吸附器的情况下,加工空气所含乙炔随蒸发器液体通入上塔。在精馏过程中氮实际上已完全与乙炔分离,而流下液空的乙炔含量则逐渐增加。根据乙炔在液氧上的分压,小部分乙炔应随气态氧从冷凝器导出,而大部分乙炔则留在冷凝器管间的液氧中。

据计算,当空气中乙炔含量超过 0.086ppm 时,冷凝器液氧中即有固态乙炔积聚。当空气中乙炔浓度超过理论允许值时,固体乙炔即在冷凝器中迅速积聚。

据苏联 И. И. 伊修金的计算,在 1000 工作小时内高压空分装置冷凝器中积聚的乙炔量如下:

空气中乙炔含量为 0.12 厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>时,经 10.1 小时为 0.46 升

空气中乙炔含量为 0.24 厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>时,经 3.6 小时为 2.00 升

空气中乙炔含量为 0.36 厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>时,经 1.8 小时为 3.60 升

空气中乙炔含量为0.48厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>时, 經1.6小时为5.20升

空气中乙炔含量为0.60厘米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>时, 經1.3小时为6.80升

空气中乙炔大量积聚在实际上是少见的, 但目前有人认为是溶于液氧中的乙炔亦是危险的, 因为当这种溶液沸騰时乙炔晶体逐渐沉积在冷凝器管子表面上, 生成的晶体慢慢就被一薄层液氧复盖, 在这种条件下最易发生爆炸反应。

全苏制氧机械科学研究院模拟冷凝器中条件而进行的試驗确定, 当飽和的或稀释的乙炔氧溶液沸騰时, 在預热 5—7 °C 的管子上形成一薄层固体乙炔, 主要是在由于焊接不良而产生在冷凝器管子与管板之間的間隙內。由此可见, 在液氧中乙炔含量不大的情况下, 固态乙炔可能局部积聚。必須指出, 在純沸騰氧中固态乙炔的再溶解是很緩慢的, 它的乙炔含量在試驗期間內达不到相当于溶解度的值。因此, 固态乙炔可能留在冷凝器內, 而液氧分析却表示乙炔含量远未达到飽和。

不仅乙炔, 在空分装置中其它一些烴类及可燃性物质, 如丙烷, 丙烯, 潤滑油以及其分解物, 亦是危险的。近年已多次发生与乙炔无关的設備爆炸事故。在研究某种烴对空分装置的危险性时, 必須綜合地考虑其物理和化学性能: 在液氧中的溶解度、蒸汽压力、吸附性能, 在液氧介质中的爆炸性。还必须考虑这种烴在空气和液氧中的含量。

对其它烴(除前已提到的甲烷和乙烷之外)的研究表明, 乙烷和乙烯对空分装置是没有危险性的; 至于丙烷, 虽然它在液氧中的溶解度相当大, 但却是危险的, 因为一般的安全装置对它是不起作用的。这些混合物对最初脉冲的敏感性按卡尔华特的数据是根据如下順序而降低:

乙炔——乙烯——丙烯——丁烷——丙烷——丁烷

而按巴塞罗夫的数据则为:

乙炔——丙烯——乙烯——丁烷——丙烷——甲烷

按巴塞罗夫的数据, 在不同物系中激发爆炸所需的膜片最低爆破压力之值列于表10:

表10

爆 炸 性 物 系	物 系 状 态	膜 片 爆 破 压 力 計 示 大 气 压	附 注
液氧+固体乙炔	悬浮体	6.2	不搅拌
液氧+固体乙烯	"	16.7	"
液氧+液体丙烯	混合物分层	8.3	"
液氧+液体甲烷	溶液	25.3	"
液氧+液体丙烷	混合物分层	19.0	"
液氧+固态丁烷	悬浮体	18.0	"
液氧+6.2% II-28固态油(按重量)	"	95.0	"
液氧+12号固态鈦子油	油冻结在容器壁上	107.0	"
液氧+固态輕餾份	混合物是非均质的	58.5	沸点60—100°C的油的輕餾份
液氧+固态輕餾份	"	67.0	沸点170—200°C的油的輕餾份
液氧+固态乙醚	"	21.0	—
液氧+固态二氯乙烷	二氯乙烷在容器底部	56.0	—
液氧+固态丙酮	混合物是非均质的	91.0	—
液氧+烟黑	烟黑密度0.33克/厘米 <sup>3</sup>	112.0	不搅拌
液氧+地瀝清	地瀝清密度0.9克/厘米 <sup>3</sup>	125.0	"
硝化甘油	液态, 温度20°C	138.5	"

由上表可知, 对压力脉冲敏感性最大的是固态乙炔与液氧的混合物, 与它接近的是液氧与丙烷、液氧与丙烯形成的分层的混合物。

所有上述混合物对压力脉冲的敏感性, 都超过以炭素吸收剂形成的液氧炸药中最敏感的一种以及硝化甘油。关于硝化甘油, 應該指出, 在它的試驗中未发现大量由沸騰氧形成的气泡, 而大家知道, 有气泡将大大提高物系对爆炸的敏感性。