

空分装置爆炸危险性分析与安全技术措施

郑之敬

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油空分厂, 宁夏 银川 750411

[摘要]空分设备正朝着大型化、集群化发展,“安全、节能”是行业发展不变的主题。空气分离的方法有吸附法、膜分离法、低温精馏法。文章主要介绍低温精馏法空分装置危险性分析、相关事故案例及安全技术措施。空分装置中的主要风险来自主冷(冷凝再沸器),其主要危害因素是烃类物质,特别是乙炔,作为极为活泼的不饱和烃类,是空分装置的主要爆炸根源。空分设备的爆炸主要分为物理爆炸和化学爆炸两种,主冷液氧中碳氢化合物含量超标,会引起剧烈爆炸;氧气管道设计和操作不当,会引起氧气管线燃烧、爆炸;氧压机带油运行,会引起氧压机燃烧、爆炸;冷箱保温材料珠光砂排放不当,会引起冷箱“砂爆”。采用先进的工艺流程、合理的装置布局设计、符合标准的设备材质、规范的操作等安全技术措施可以减少和避免事故的发生。

[关键词]空分; 爆炸; 冷箱; 主冷; 危险性分析; 安全技术措施

DOI: 10.33142/aem.v1i5.1176

中图分类号: TQ116.11:TQ086

文献标识码: A

Analysis of Explosion Risk and Safety Technical Measures of Air Separation Unit

ZHENG Zhijing

Coal Oil and Air Branch of Ningxia Coal Industry Co., Ltd., China Energy Group, Yinchuan, Ningxia, 750411, China

Abstract: Air separation equipment is moving towards large-scale and cluster development and "safety and energy saving" is constant theme of industry development. Methods of air separation include adsorption, membrane separation and low temperature distillation. This paper mainly introduces risk analysis, relevant accident cases and safety technical measures of air separation unit with low temperature rectification method. The main risk in air separation unit comes from main cooling (condensing reboiler). The main hazard factor is hydrocarbon, especially acetylene, which is an extremely active unsaturated hydrocarbon and main explosion source of air separation unit. The explosion of air separation equipment is mainly divided into physical explosion and chemical explosion. If content of hydrocarbon exceeds the standard in main cooling liquid oxygen, it will cause severe explosion; if design and operation of oxygen pipeline are improper, it will cause combustion and explosion of oxygen pipeline; if oxygen compressor is operated with oil, it will cause combustion and explosion of oxygen compressor; if pearlescent sand of insulation material of cold box is improperly discharged, it will cause "sand explosion". It can reduce and avoid accidents by safety technical measures such as advanced technological process, reasonable device layout design, standard equipment material and standard operation.

Keywords: air separation; explosion; cold box; main cooling; hazard analysis; safety technical measures

1 空分装置发展概况

空分装置应用于冶金、机械、石化、新型煤化工、建材、航天、医疗等国民经济各个领域,自1903年德国林德公司林德教授发明 $10\text{m}^3/\text{h}$ 制氧机开车出氧,诞生世界上第一台工业制氧机,至今已有百年历史。1958年,我国试制成功第一套 $3350\text{m}^3/\text{h}$ 空分设备,2017年,杭氧制造的 $101500\text{m}^3/\text{h}$ 特大型空分装置投产试车成功。大中型空分流程经历了铝带蓄冷器冻结高低压空分流程、石头蓄冷器冻结全低压空分流程、切换式换热器冻结全低压空分流程、常温分子筛净化全低压空分流程、常温分子筛净化增压膨胀空分流程、常温分子筛净化填料型上塔全精馏制氮流程、常温分子筛净化大型内压缩空分流程^[1]。

2 国内外典型事故案例

空分设备爆炸事故主要有主冷爆炸、冷箱“砂爆”、管道爆炸等类型,表1中列出了5起具有典型代表意义的国内外空分装置爆炸事故。其中3起由于冷箱液氧泄漏,造成砂爆、燃爆事故;2起由于主冷液氧中碳氢化合物含量超标,造成主冷爆炸。

表1 国内外空分装置爆炸事故

时间	地点	装置规模	事故概况	伤亡情况
2019年7月19日	河南义马	$30000\text{m}^3/\text{h}$	冷箱泄漏,带病运行,砂爆后发生火灾爆炸(具体分析原因分析中)。	15人死亡、16人重伤

时间	地点	装置规模	事故概况	伤亡情况
2000年8月21日	江西萍乡	1500m ³ /h	制氧机检修,液氧排放引起火灾爆炸。	22人死亡、7人重伤
1997年12月25日	马来西亚	80000m ³ /h	印度尼西亚森林大火,引起主冷氧化亚氮积聚,造成爆炸。	12人轻伤
1997年5月16日	辽宁抚顺	6000m ³ /h	乙烯装置排放大量有害气体,主冷碳氢化合物超标,造成爆炸。	4人死亡、4人重伤
1961年1月4日	联邦德国	4000m ³ /h	液氧泄漏,冷箱木质垫板爆炸。	15人死亡

河南义马“7.19”空分爆炸事故。2019年7月19日17时45分左右,河南省三门峡市河南煤气集团义马气化厂(以下简称义马气化厂)C套空气分离装置发生爆炸事故,造成15人死亡、16人重伤。经初步调查分析,事故直接原因是空气分离装置冷箱泄漏未及时处理,发生“砂爆”,进而引发冷箱倒塌,导致附近500m³液氧贮槽破裂,大量液氧迅速外泄,周围可燃物在液氧或富氧条件下发生爆炸、燃烧,造成周边人员大量伤亡。

江西萍乡“8.21”制氧机燃爆事故。2000年8月21日0时10分,江西萍乡钢铁公司制氧厂制氧机发生燃爆事故,造成死亡22人,重伤7人,厂房、设备受损。检修现场存在操作工排放液氧时速度过快,膨胀机、空压机油箱的油雾及油泄漏等隐患。空压机电机油浸纸动力电缆端头爬电,在富氧环境中产生火花,发生爆炸。

马来西亚“12.25”空分爆炸事故。1997年12月25日,马来西亚空分装置发生爆炸事故,造成精馏塔损毁,周围石脑油和煤油储罐大火,12人受轻伤。事发前,印度尼西亚森林大火产生的烟气污染,由空压气入口吸入,造成主冷碳氢化合物超标。

辽宁抚顺“5.16”空分爆炸事故。1997年5月16日9时5分,辽宁抚顺乙烯化工有限公司空分装置发生爆炸,冲击波使500m内的门窗玻璃粉碎,事故造成4人死亡、4人重伤、27人轻伤。事故当日凌晨同车间的环氧乙烷乙烯氧化装置停车,排放大量气体,正好吸入空分装置,主冷碳氢化合物超标。

联邦德国“1.4”空分塔爆炸事故。1961年1月4日前联邦德国一台蓄冷器式空分主冷发生爆炸,设备与建筑物遭受严重损坏。该装置使用包铁皮的木质垫板,爆炸前检修作业使冷箱木质垫板烧焦,支撑强度下降,液氧管线泄漏后,被烧焦的木板大量吸收,遇火发生燃爆。因为检修现场聚集人多,所以死亡人数达15人^[2]。

3 空分装置火灾爆炸危险性分析

空分设备爆炸有化学性和物理性两种,多数是化学性爆炸,化学性爆炸的要素有三个:一是可燃物,二是助燃物,三是点火源。爆炸主要的危害因素是液氧、烃类物质,包括空压机吸入口空气中的碳氢化合物及设备润滑油脂。精馏塔中液氧是助燃物,始终存在的,烃类物质是可燃物。乙炔是危害主冷安全的最主要成分,其分子结构很不稳定,在精馏塔中乙炔溶解在液态空气中,但溶解度是一定的,当超过溶解度时,乙炔就会变成固体微颗粒物,并析出。而在主冷中,通常低压精馏工艺中液氧的平均温度为84K(-179.5℃)左右,根据实验数据,乙炔是可以随着抽取的气态氧离开主冷的,但是数量有限,随着气体产品产量的增加,液氧内聚集的乙炔越来越多。当超过其溶解度对就会析出固体乙炔,一旦有来自物理、机械、化学方面的任何诱因,例如微粒冲击,即刻就会引发爆炸。空分装置精馏塔爆炸事故树见图1^[3]。

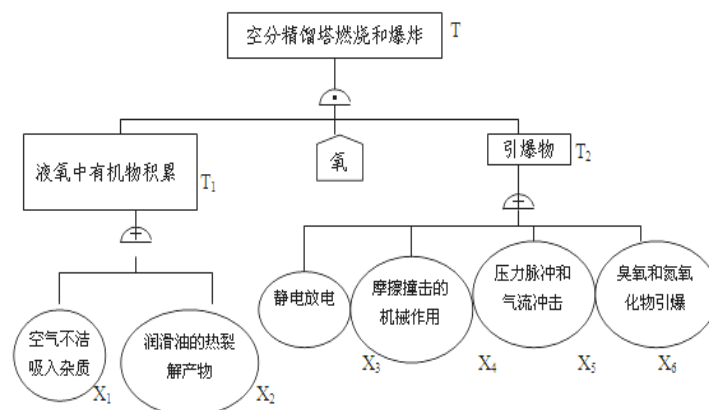


图1 空分精馏塔火灾、爆炸事故树

根据事故树最小割集:

$$T=T_1T_2=(X_1+X_2)(X_3+X_4+X_5+X_6)=X_1X_3+X_1X_4+X_1X_5+X_1X_6+X_2X_3+X_2X_4+X_2X_5+X_2X_6$$

最小割集为: $\{X_1X_3\}$, $\{X_1X_4\}$, $\{X_1X_5\}$, $\{X_1X_6\}$, $\{X_2X_3\}$, $\{X_2X_4\}$, $\{X_2X_5\}$, $\{X_2X_6\}$

根据事故发生原理, 8 组基本事件中只要 1 组发生, 爆炸事故就会发生, 要从这 8 个途径进入检查, 采取措施。

4 空分爆炸原因分析

4.1 主冷爆炸原因

大气中存在使主冷发生火灾爆炸的可燃组分和堵塞组分, 碳氢化合物积累到一定程度, 遇到静电等因素时就会发生爆炸。可燃组分主要是乙炔等碳氢化合物, 乙炔最为危险, 在液氧中的溶解度很低 ($5.6 \times 10^{-6} \text{mg/L}$)^[3], 饱和后, 乙炔将以固态析出, 悬浮在液氧中; 堵塞组分主要有二氧化碳、水分和氧化亚氮, 尤其是氧化亚氮, 结晶析出后堵塞主冷通道, 会引起主冷“干蒸发”和“死端沸腾”, 造成碳氢化合物在液氧中浓缩、积聚、析出。由于液氧是强氧化剂, 在其中积聚的碳氢化合物极易被液氧中含有的微量冰粒、固态 CO_2 产生的静电或者是化学敏感性特强的物质(如臭氧和单的氧化物等)引爆。

4.2 其他爆炸

氧气管道的氧气输送, 也是安全问题的一个重要环节。氧气管道内如果存在铁锈、油脂等杂质极易引起燃烧、火灾, 这种燃烧由内向外, 沿着流体的方向向前燃烧。

液氧在低温下贮存, 如遇高温, 迅速发生蒸发、膨胀, 压力升高, 也有可能发生物理爆炸。泄漏出来的氧气会在作业环境中形成富氧状态, 如遇可燃物质还可引起火灾、爆炸, 造成重大损失。

5 爆炸防范措施

5.1 主冷爆炸的防范措施

(1) 采用安全先进的工艺流程。低温深冷制氧主要有内压缩和外压缩两种工艺流程。内压缩流程采用低温液氧泵、换热器替代了氧压机, 火险危险性大大降低。

(2) 空压机空气吸入口应处于常年主风向的上风口, 并远离与有毒有害气体(碳氢化合物及二氧化碳等)排放口, 同时应在吸入口监测大气中有害物质的含量 (C_2H_2 、 NO_2 、 CO 、 H_2S 、 H_2)。

(3) 定期监测主冷液氧中碳氢化合物(乙炔、甲烷等)含量, 应采用在线分析仪并设置报警和联锁值。当碳氢化合物含量过高时, 应采取措施:

- ①增加液氧中碳氢化合物分析频次。
- ②加大液氧循环量, 必要时进行排放。
- ③检查分子筛吸附器出口二氧化碳是否超标, 空压机是否吸入有毒有害气体。
- ④尽快查明碳氢化合物升高原因。如持续上涨, 达到联锁值要立即进行停车处理, 排液加温进行吹除。

(4) 检查分子筛吸附器的工作情况, 考虑到空分吸风口会受到周围装置水汽、油气的影响, 通过在线监测大气中有害物质的含量, 实时调整分子筛吸附器的吸附及再生时间, 以确保装置安全运行。

(5) 主副冷箱夹层密封气必须使用干燥的氮气, 在开停车或冷箱保冷期间应采用保安氮气供应, 监测冷箱内保护气体的氧含量。

5.2 其他爆炸的防范措施

- (1) 氧气管线按照《深度冷冻法生产氧气及相关气体安全技术规程》进行选材及设计;
- (2) 冷箱内低温部分用铝材;
- (3) 冷箱外低温的设备用不锈钢;
- (4) 阀门的填料函及垫片选用非金属材料(石棉除外);
- (5) 严格按照规范控制氧气在管道中的流速;
- (6) 氧气管道、阀门、垫片、螺栓等严禁油脂, 检修后的设备进行脱脂, 经过严格验收方可投用。
- (7) 排放液氧、液氮、液空、液氩等低温液体必须进行气化排放, 并排放至安全处; 安全阀排放口严禁对准设备、人员可能经过的地方, 低温液体安全阀须引至排液总管; 氧气放散时放散口严禁烟火。

[参考文献]

- [1]何玉君,王承阳,刘杰.空分设备自动变负荷调节的研究[D].辽宁:东北大学,2009.
- [2]顾福民.国内外空分设备重大爆炸事故与教训及思考[D].杭州:杭州制氧机研究所,《空分设备安全及运行维修技术研讨会》,2004.
- [3]王胜.乙炔对空分生产安全性影响分析及防范措施[J].湖南冶金学报,2002,2(03):4.

作者简介:郑之敬(1986-),男,河南濮阳人,中级工程师,浙江大学在读研究生,从事煤制油化工空分装置安全生产管理。