

N₂O 引起空分设备爆炸原因的初探^{*}

张鹏程

(四川空分集团 简阳 641400)

摘要 从 N₂O 引起空分设备爆炸的化学反应机理出发阐述引发爆炸的几种原因, 强调硝化反应、爆炸极限、爆炸混合物等给空分设备带来的危害。为防止事故的发生, 必须进行工艺流程上的改进及强化检测工作。

关键词 空分设备 爆炸 化学机理 探讨

1 引言

通常, 空分设备发生爆炸事故大都是由烃类物质(饱和烃及非饱和烃)引发的化学爆炸造成的。从大量事故分析中, 都倾向于低温下呈固体颗粒状态的 CO₂、分子筛粉末或其它杂质固体颗粒, 造成的堵塞或在烃类物质特别是不饱和烃聚集的情况下, 由于物理摩擦、冲击、波动、静电等因素引起的化学变化, 导致了空分设备的恶性爆炸事故。烃类物质引起的化学爆炸机理以及空分设备中会时常引发爆炸的部位, 在过去已有大量的报道和理论分析, 在此不再赘述。据有关资料报道某国大空分发生恶性爆炸事故, 爆炸现场取样分析, 认为 N₂O 所致, N₂O 引起的爆炸事故报道甚少, 因此在这方面的探讨和研究也就较少。笔者对 N₂O 造成的空分爆炸, 进行一些理论上的初探。

氮氧化物是氮氧化合物的总称, 它包括有许多化合物, N₂O 是其中一种化合物, 也是大气中含量最多的一种, 此外还有 NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 等。而氮氧化物中, NO 在深冷设备中是引起爆炸最主要化合物, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 等在大气中是很难存在的化合物, 即使存在, 也很快被分解。NO, N₂O 在氮氧化物中为活泼的化学物质, 当不存在不饱和烃(烯烃、炔烃)时, 危害性很少反映出来。一旦与上述物质共存时, NO 与 O₂ 化合可生成 N₂O, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ 等不稳定氮氧化物, 这些化合物在一定的条件下, 又会生成一系列敏感性、易分解、能爆炸的物质, 如硝基化合物与过剩的 N₂O₄, N₂O₅ 等混合在一起时, 会呈固体状态沉积下来, 一般以气体混合状态存在大气中, 氮氧化物与有关的可爆物质:

亚硝基化合物(含特有的—NO基)

重氮化合物和叠氮化合物(含特有的 $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$), $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N}$ —基或原子团 N=N, 下面以具有爆炸性极强的硝基和亚硝基与苯的化学反应为例作一简述:

^{*} 本文于2001年1月29日收到。张鹏程, 男, 62岁, 高级工程师。

原料气中如存在苯不饱和烃时,可能存在下列的化学变化:

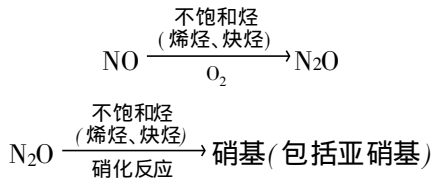


苯分子中的氢原子被 $-\text{NO}_2$ 所取代呈硝化反应,由此可知,当空分原料气中含有大量氮氧化物 NO , N_2O 并存在化学反应性极强的不饱和烃时,在一定的条件下可能生成硝基及亚硝基化合物,并向极具爆炸物质发展,这就是造成空分爆炸的主要原因之一。

笔者认为,在原料气中单存在氮氧化物,不足以引起爆炸,即引起化学爆炸的机会较低,一旦原料气中含有不饱和烃烯烃或炔烃时,就会存在较高的化学爆炸的反应机理。

在空分设备爆炸现场,取样分析中见到氮氧化物 N_2O , NO , NO_2 等。这是在化学反应过程中平衡常数决定的。 N_2O 必然会伴随其它氮氧化物的产生而出现,由于现场取样的方式、方法、器具、部位、条件、环境的局限性,不能捕获参加反应的全部物质,因此不能说,就不存在除 N_2O 以外的其它物质也参与了化学反应。

从化学反应的机理可知: N_2O 的存在(现场分析结果),这是化学反应过程中剩余的氮氧化物 NO_2 , NO 在 O_2 的富集条件下,转化而来的, N_2O 及原料气中原有的 N_2O 氮氧化物形成化学爆炸的程序:



当上述物质在物理因素的激发下,在 O_2 中与其它可爆物质(烃类物质、油脂等)接触发生作用后,能在瞬间产生剧烈反应,产生大量热量和气体,并能使气体的体积迅速膨胀增加而引起爆炸。众所周知,爆炸则是当物质极迅速地发生突然变化时,其分子、原子或原子核内的能量转变为物质运动能的结果,在爆炸的瞬间释放大量的能量。

造成 N_2O 爆炸的另一个主要原因是爆炸极限,即空分流程气中的 O_2 与 N_2O 以及烃类物质的混合比例在爆炸极限范围内, N_2O 及烃类物质在 O_2 中的浓度低于爆炸极限下限,即使遇到明火也不会形成爆炸,高于爆炸上限,遇到明火虽不会形成爆炸,但由于 O_2 的存在却能燃烧,这是因为低于爆炸下限时, O_2 所占的比例很大,而 N_2O 本身就是助燃剂,可燃烃类物质浓度不够。而高于爆炸上限时,虽含有大量可燃物质,而 O_2 却不足, N_2O 虽是助燃剂,但尚达不到助燃条件,因此发生爆炸的机率相对减少。不饱和烃烯烃、炔烃与 N_2O 在 O_2 中爆炸极限幅度大于饱和烷烃与 N_2O 在 O_2 中爆炸极限幅度。如在空气中乙炔爆炸下限是 2.5% (V/V), 上限是 81% (V/V), 而乙烷爆炸下限是 3.22% (V/V), 上限是 12.45% (V/V), 乙炔发生爆炸的几率为乙烷的 8.4 倍。因此当敏感性强、易分解的燃爆物质和助爆物质混合,如 N_2O 与炔烃类不需要很大数量,进入空分设备内,在大量氧的存在情况下,很易进入爆炸极限范围内。上面已经谈到过的氮氧化物在一定的条件下和一些物质能形成爆炸化合物,如下列化合物:

硝酸盐与酯类;

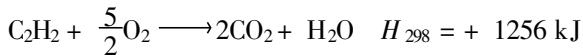
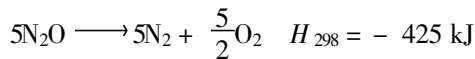
硝酸盐与氯化亚锡;

硝酸与 Al , Mg , Zn 等活泼轻金属;

硝酸—亚硝酸盐与有机物及 Al;

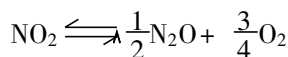
过氧化物与 Mg, Zn, Al。

此外,造成爆炸危害的另一原因是:不饱和烃、饱和烃等低烃与 N_2O 和 O_2 的混合物,是特别危险的“爆炸混合物”,它在一定的混合比例下,在物化条件激发下能够急剧改变气体的反应速度,即 N_2O 与低烃物质产生急剧的化学反应,在化学反应区域内,压力急剧改变,激发强烈的爆炸。在此必须指出,空分设备的爆炸,大都是杂质参与而引发,根据化学反应的机理,许多反应如果没有水分的干扰,干燥的氮氧化物没有氧化的性能,不会产生 NO_3^- 离子,上面我们已列举的硝酸盐及亚硝酸盐的生成都与此有关。空分气体中的水分会急剧加速化学反应,特别是氮氧化物的分解,降低 N_2O 和 O_2 与可燃物质混合物的燃点,促使加速爆炸。从化学爆炸的机理上可知,在化学体系内的爆炸不外乎以链锁(或链式)反应或热反应的状态进行,链锁的分叉是爆炸性链式反应极重要的因素,热反应中要发生爆炸,必须使反应过程中获得的热量多于损失的热量,则可加速反应。 O_2 是强烈的助燃气体,而 N_2O 也是极好的助燃气,是加速化学反应的催化剂。以 N_2O 为例作分解和燃烧分析: N_2O 在一定的条件下可分解为含 O_2 和含 N_2 的混合物,可燃物质(炔烃、烯烃、烷烃等)可借助 N_2O 的分解气 O_2 而燃烧,其反应如下:



乙炔(C_2H_2)为吸热化合物,分解时将放出它在生成时所吸收的全部热量, N_2O 本身无燃烧能力,而是很好的助燃剂,促使 C_2H_2 剧烈燃烧并释放大热量,造成气体膨胀,给空分设备带来极大的破坏。因此,不可低估 N_2O 的理化特性给空分设备直接或间接造成的危害。

大气中存在的氮氧化物的来源,在所有利用空气的燃烧过程中都会产生氮氧化物,也是产生光化学烟雾一系列反应中的第一步,光化学烟雾的强度以一种复杂的方式随大气中氮氧化物浓度增加而增加,大体上来源于焚烧炉、燃煤发电厂、锅炉的排放烟、硝酸厂、冶炼厂、化工厂弛放气、天然气、燃料油加热器等。燃烧产物中 NO 在气体冷却时,与过量 O_2 反应生成 NO_2 ,然后 NO_2 在低温下可能聚合成 N_2O_4 ,此外燃烧气体中存在 N_2O , NO 与 NO_2 能生成 N_2O_3 。 N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 等是不稳定化合物,在一定的条件下可以转化为 N_2O , NO_2 。 N_2O 除燃烧产物中存在外,也可由其它氮氧化物转变而来。 NO_2 当作为氧化物被吸收时形成亚硝酸,氮氧化物与含水量高的湿空气反应能产生 HNO_3 , HNO_2 (类似于发生的酸雨)。正如前面所述,可形成其爆炸性的硝基及亚硝基化合物。



从反应热力学来看, NO , NO_2 , N_2O 都属活泼氧化物,它们在一定的条件下可以转化,转化生成的 N_2O 及大气中存在的 N_2O 都会对空分设备构成隐患。上面已从几个方面探讨了氮氧化物形成爆炸的化学反应机理,也可说明目前有关氮氧化物在空分设备引起化学爆炸的主要看法,为了避免这种恶性事故的发生,必须对原料空气中的氮氧化物进行监测,特别是对出纯化器的原料气进行监测。对流程进行在线分析,随着对空分流程气带来新的检测项

目, 因此要配置新的检测仪表, 探讨新的检测方法及新的标准物质(标样)的配制。

在空分设备设计时, 必须了解设备安装现场的大气环境状况、大气的组分, 特别是掌握原料空气中杂质组分含量, 除对碳氢化合物、CO₂、硫化物等外要掌握氮氧化物含量及其变化, 在工艺流程中配置加 H₂ 系统脱除 N₂O 的工艺设备, 即:
$$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{触媒}]{\text{高温}} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

随着工业的高度发展, 在大气中所含有的有害杂质组分也随之增加, 因此要认真考虑这些有害杂质组分的危害性及潜在化学反应突发性, 在空分设备的工艺流程中, 必须要脱除这类有害的杂质组分, 以保证空分设备的安全运行。

(上接第 47 页)

RESEARCH ON DESIGN OF NEWLY LOW TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE VESSEL WOUND BY STEEL STRIP

Jiang Jialin Huang Haijun Luoxiaolin

(Chemical Machinery Institute of Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT The article is on the subject of the design theory and method about low temperature and high pressure vessel wound by steel strips used to hold liquid hydrogen, with the example of 10m³ storage. This kind of low temperature and high pressure vessel is of reasonable structure, reliable security and simple fabrication.

KEYWORDS low temperature and high pressure vessel; pressure vessel wound by steel strips