

规整填料用于空分设备的安全性考虑

Dr. Anton Kirzinger, Dr. Eberhard Lassmann

摘要 论述了铝规整填料用于空分设备的安全性；通过在常规以及模拟上塔的操作条件下，对铝填料和铝筛板做引燃试验并进行比较，证明铝是一种安全的填料材料，并限定了填料金属表面的润滑油最大残余量 (50 mg/m^3)。结论是在空分设备的上塔完全可以用铝填料取代铝筛板而不存在其它风险。图 5 表 3。

关键词：规整填料 空气分离设备 引燃试验 应用 安全性 选择

已成功地在空分塔中用了 30 多年的铝筛板被铝填料取代后，我们对铝填料的安全性做了考查和试验。填料塔和筛板塔一样，其安全要点就是要排除引燃的隐患。1991 年在刊物^[4]提出的有关安全方面的新问题可以通过我们的试验总结来解答。无论从试验结果，还是根据对铝的安全性考虑以及多方面的技术经验，都可以得出这样的结论：铝填料和铝筛板是同样安全的。

一、规整填料

铝筛板用于空分设备中的氧精馏塔已有 30 多年的历史。近年来，铝规整填料已成为除了使用筛板以外的另一种选择。由于填料具有压降低、传质效果好的优点，已越来越多地用于空分行业，特别是用于接近大气压力下工作的塔。它可使空分设备节约能耗 8%，由于在较低的压力下气液平衡更好，氩产量也可以提高。还可以通过精馏使氩中氧浓度小于 1 vppm ，而不再需要加氢除氧过程。

规整填料由厚约 0.2 mm 的金属波纹板组成，一块块排列起来的金属波纹板，使下流的低温液体与上升的蒸汽有更多的接触。低温液体在每一片填料表面上，都形成一层液膜（其特性见表 1）。空分设备上塔提馏段的氧浓度变化很大，上部约 $40 \text{ mol}\%$ ，塔底

表 1 铝填料和铝筛板的特性

项 目	规整填料	筛 板
铝板厚度 mm	0.2	1.0
每立方米塔的金属表面积 m^2/m^3	350~750	12~25
液氧持留量 l/m^3	35~80	100~200
板间距 mm	4~9	70~150
板的排列	垂直	水平
与液氧的接触	两边	单边
液氧流量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	15	15
氧纯度 mol%	40~99.8	40~99.8
压力 kPa	约 125	约 150

通常为 $99.8 \text{ mol}\%$ 及以上。因此，从安全性方面来看一定要考虑填料塔底部的情况。

二、铝——一种安全的填料材料

林德公司在首次使用填料之前，首先考虑到了它的安全性问题。我们发现，铝是一种安全的填料材料。其主要原因如下：

——铝筛板优秀的安全记录是主要原因。几百套装置在 30 多年的使用中，从没有发生过上塔提馏段铝筛板有引燃或燃烧的事故。

——从这些优秀的安全记录可以得出结论：或者是在上塔的条件下铝是不可燃的，或者是没有引燃源。这两种情况同样适合于铝填料。

——尽管如此，我们还是对氧系统和铝填料在工作状况下，是否会引燃这一问题做

了考查。一些可能的引燃机理见表2。

表2 填料和筛板的引燃机理

引燃机理	评 论
直接引燃：绝热压缩	不可能
管子共振	没有关系
反射震波	没有关系
断裂	不可能
电弧	没有关系
粒子撞击	没有关系
机械撞击	不大可能*
摩擦	更不大可能
自动引燃	不可能达到1100℃
间接引燃：由助燃剂引燃	
一由碳氢化合物	已被考虑
一由铝热剂	没有关系**

* 可能性很小，对于填料来说其可能性比筛板更小。

** 点火温度要超过铝的熔点，即660℃。

——直接引燃的特征，是要有能力提供高于2000℃点火温度所需能量的物理机制，如摩擦、撞击、压缩等。已经查明，这些机制对填料来说是不可能发生的。Lassmann和Kirzinger在1993年已发表了详细的论述^[1]。

——间接引燃取决于二次材料如碳氢化合物燃烧引起的能量释放。这首先必须引燃助燃剂，然后由助燃剂的化学反应所释放的能量必须能够将铝点燃。这里的助燃剂就是氧中累积的乙炔和碳氢化合物以及填料生产过程中的润滑油。

——原料空气中的碳氢化合物累积可通过液氧的蒸发来控制。这个机制只发生在上塔的底部，而决不可能发生在其它地方。

——以前报道过的不带分子筛吸附器的空分设备中主冷凝蒸发器的燃烧事故很可能是乙炔的自燃引起的。现在用分子筛吸附器来去除空气中的水分和二氧化碳后，也能完全将乙炔除去。所以，这点燃（火）机制也已不复存在。

——有几起事故是由于小凹穴内累积的碳氢化合物在加温解冻时被引燃，这多半是

由于液态碳氢化合物在引燃之前先被蒸发和压缩。对于填料来说，这个机制可以排除掉，因为既不存在氧蒸发所需的热流，也没有可以被压缩的绝热空间。

——假定表面上的含油量相同，则由填料带入塔内的润滑油量可比筛板多15~30倍，因为填料的金属表面积大。因此，规定金属表面残留的润滑油不得超过50 mg/m²，必须通过严格的质量管理来保证这个规定的实现。文献[2]中的数据指出：如此薄的油膜既不会引燃，也不会储存在储存、运输、安装和操作时使油累积，因此可排除由于油的燃烧而引起的危险。

——空分设备中上塔铝的可燃性这一问题，根据技术经验和参考文献可总结如下：

一尽管早期的商用装置发生过在板翅式主冷凝蒸发器中碳氢化合物的累积和着火，但0.2 mm的铝翅片也没有被引燃，只是变了形。由此可以得出结论：即使在上塔底部氧浓度很高的地方，0.2 mm厚的规整填料也不会被引燃。

——根据Benning等人著的文献^[3]，铝条在压力140 kPa、氧浓度为99.8 mol%的环境下是不可燃的，这个压力正是上塔的典型压力。

1991年Dunbobbin等人^[4]发表了有关规整填料安全性的文章。文中指出，规整填料的几何形状，即填料很薄的金属、较大的比表面积和“相对的绝热性”，可能会在氧精馏塔内导致燃烧的危险。作者采用各种金属材料样品做了试验，结果是铝填料样品在以下条件下是可燃的，并与液氧（纯度>98.5 mol%）发生剧烈反应：

——样品必须部分浸入液氧；

——点火必须发生在样品没有浸到液氧的部位；

——助燃剂：1 g铝热剂加0.24 g镁。

这些反应条件在设备操作时是完全不现

实的，因为上塔的填料不可能浸入液氧之中，也不可能在上塔有助燃的铝热剂。因此，这些试验结果对填料的工作没有直接的利害关系。

尽管如此，由于空分设备的结构和安全性关系重大，我们还是对接触到液氧的铝填料的燃烧，是否真的只与填料外形有关这一问题做了试验。虽然筛板已经用了几十年了，但是其试验结果与填料的试验结果一样，都没有正式发表过。

三、空分设备中填料安全性的试验研究

试验方案：所看到的铝填料样品的可靠性，是否表示与筛板相比铝填料更具有燃烧的危险性，这一问题至关重要。此试验方案的基本观点就是：采用 Dunbobbin 等人完全相同的试验条件，对筛板和填料样品的反应进行比较。

此外，填料和筛板样品的燃烧试验，采用了碳氢化合物的燃烧来助燃，因为只有碳氢化合物才是唯一现实的点火源。另一方面，碳氢化合物燃烧时铝可能被熔化，而液氧与熔化的铝接触也可能引起燃烧。最后，我们对填料生产时残留的润滑油可能成为铝燃烧时的助燃剂这一情况进行了重新评估。

四、填料与筛板的可燃性比较

第一类试验中，采用了铝热剂引燃填料并观察其在氧中的燃烧方式。参考文献 [4、5、6] 的作者在采用了有很强助燃能力的铝热剂后才使铝填料燃烧。铜容器中填料样品（单片圆柱形填料）的一半浸入液氧中（见图 1），将铝热剂球放在没有湿的表面上，然后电子点燃铝热剂，铝热剂开始反应。

在采用单片填料或一些相互错开的填料做试验时，8 次中有 6 次由于铝热剂燃烧的热量使铝片烧穿了孔，只有两次看到剧烈的能量释放，即铝片被扭曲并烧穿。在用圆柱形填料（铝重 100 g）做试验时将样品的一半浸入液氧，这时可看到铝突然燃烧。但是，如

果填料样品全部浸入液氧中的话，燃烧就不能持续下去。

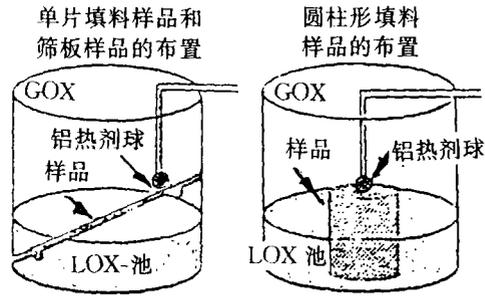


图 1 试验容器中样品的布置

筛板在相同条件下采用同样的方式引燃。将 1 mm 厚的筛板成一定角度放进铜容器中并一半浸入液氧，引燃在液氧中筛板上的铝热剂，有一半次数的试验可看到剧烈反应，听到很响的噼啪声后铝停止燃烧，小的碎铝片飞出容器并严重变形。在所有试验中铝片样品面积的 20% 被烧穿。（图 2 “用铝热剂引燃后的筛板样品”为照片，不清楚，本刊略——编者）。

由此得出结论，填料和筛板在相同条件下均可引燃，铝填料或铝筛板样品的部分燃烧会引起剧烈的能量释放。但是，空分设备中实际上不存在象铝热剂这样的引燃源。填料和在空气的低温精馏中已有 35 年以上历史的筛板一样，在氧环境中的燃烧行为完全相同。因此，在空分设备中用填料取代筛板不存在另外的风险。

五、累积在填料和筛板上的油作为引燃源

在上塔中，填料或筛板上累积的油被认为是仅有的实际引燃源。我们用图 3 所示的实验设备来模拟在上塔条件的实际气液对流情况下填料和筛板的打火和燃烧行为。

首先，测试在环境温度的气态氧环境中填料和筛板上油的燃烧影响。样品（填料或 3 块距离为 100 mm 的筛板）放入油槽上面

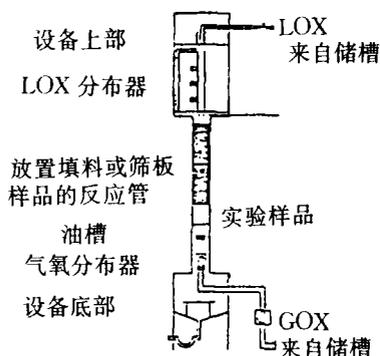


图3 填料和筛板样品上累积的油的引燃试验设备的

铜管内，然后用灼热的钢丝点燃油，在整个试验过程中，都有气态氧从底部供入反应管。

气氧中的油燃烧产生的热量会使填料和筛板熔化。铝的部分燃烧是可能的，但是燃烧既不会蔓延，也不会发生用铝热剂做试验时所看到的那种剧烈能量释放。

在另一类试验中，从填料样品顶部喷淋液氧，底部再通入气氧。在这种典型的精馏塔条件下，样品上的油燃烧后填料仅有小面积的熔化。在用筛板做试验时，油在液氧喷淋下燃烧时仅在筛板上留下少量烟垢的痕迹。(图4“喷淋液氧引燃油后的填料样品”为照片，不清楚，本刊略——编者)。

所有这些试验结果都表明，油燃烧产生的热量可以引燃填料及筛板，也能使金属燃烧。在喷淋液氧即模拟精馏塔工作状况时，填料和筛板是不会燃烧的。筛板在空分设备的精馏塔中已用了35年以上，从没有发生过筛板引燃或燃烧的事故。可燃性的比较显示出筛板和填料在可燃性方面没有什么区别。因此，使用填料和使用筛板相比，不会有额外的风险。

六、将液态铝倒入液氧

油燃烧释放的热量有可能会使铝填料熔化。然后，液化的铝会流入液体接受器或塔釜的液氧中去。所做的试验是为了要弄清将

灼热的液态铝倒入液氧是否会引起的铝燃烧，继而引起压力的升高并导致其它的损坏。将铝加热到1100℃，然后使热的液态铝穿过气氧流入液氧槽。当100g铝流入液氧后，没有看到铝和氧的反应，也没有燃烧的迹象。

七、填料表面最大允许的含油量为多少？

填料表面上的油膜燃烧

填料表面上的油膜被认为是另一种引燃源。由于填料与普通筛板相比具有更大的比表面积，如等量的油粘附在填料表面上的话，上塔就会多15~30倍的有机物质。

在直径100mm、高度100~200mm的圆柱形填料表面上涂一层5~8g/m²的油膜，这样薄的油膜在重力的作用下是不会流动的。在进一步的试验中，圆柱形填料的表面上涂一层200mg/m²的油，用灼热的钢丝点燃气氧中或喷淋液氧的样品上的油。每平方米200mg的油没有燃烧，而5~8g/m²在氧的环境下是可以燃烧的，但油燃烧后也只看到填料上少量的烟垢和局部被熔化的区域。在液氧喷淋下的样品试验中，粘附在填料表面上的油不会燃烧。

粘附在填料上的油，燃烧后既不能引燃铝填料也不能使铝填料燃烧！因此，在上塔的工作条件下，油的燃烧是不可能的。

上塔中油的累积机理

油膜可被高流速的气体、升温蒸发或其它机械作用力从表面上剥落下来。油也有可能由于重力的作用引起的粘滞流动或者由于液氧中油化合物的溶解而流动积累起来。林德公司所用的油的流动特性和迁移方式在试验时得到了确认。

八、油在200℃以下的流动特性和蒸发方式

粘附在填料表面上的油在重力作用下的粘滞流动，可采用间隔称重的方法来测试。

试验表明，当油膜大于5g/m²时在重力的作用下会发生粘滞流动。但是对于已安装

进塔的填料来说，决不会有这么厚的油膜。

油膜的蒸发行为是在 25℃、100℃和 200℃ 的温度下进行测试的。在试验室里，用加热器将单片填料加热到预定温度，隔一段时间测一次填料表面的含碳量。当加热到 200℃ 时，含碳量会在几分钟内减少。而在 100℃ 时，几天后含碳量也没有减少。林德公司所采用的油在上塔的工作条件下决不会累积，因为试验结果已经证明，油膜不会由于重力或蒸发的影响而产生粘滞流动。

九、油膜在低温条件下的行为

所做的试验是为了弄清楚在 50~200 mg/m² 的油膜厚度范围内，油膜在低温液体中是否会固化剥落而引起油量减少。

结果指出：当油膜少于等于 250 mg/m² 时，在低温液体中填料表面上的油没有减少。也就是说，在低温条件下油膜不会剥落，也不会流动。

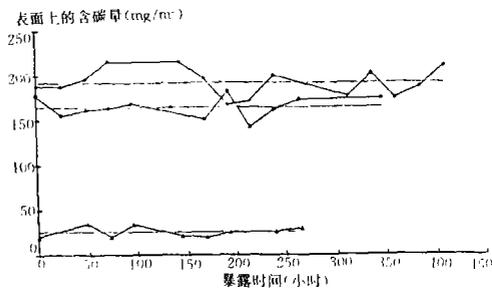


图 5 低温条件下油膜的特性

十、国际合作

由于 Dunbobbin 等人发表了关于填料安全性问题的文章^[4]，压缩气体协会 (CGA) 在 1991 年成立了“任务小组” (见表 3)。“任务小组”的任务是提出在低压氧精馏塔中安全使用规整填料的意见。这些意见都是以空分设备的主要生产商和使用者的试验、操作经验和设计规范为依据的。

林德公司所做的试验以及以上总结，对任务小组的工作有很大的参考价值，并作出了决定性的贡献。Barthelemy^[5] 和 Zaw-

表 3 规整填料任务小组成员

法国液空公司/液空工程公司
美国 APCI 公司
英国 BOC 集团
德国林德公司/Lotepro 公司
液体碳化物公司
日本酸素公司/Ansutech 公司
美国普莱克斯公司

ierucha 等人发表的文章^[6]也作出了重要贡献。他们主要是在接近设备的操作条件下，对填料样品的可燃性做了试验。他们用铝热剂引燃喷淋液氧的填料样品。试验最重要的结果是，在喷淋液氧的情况下没有发生剧烈反应。这与我们在做试验时观察到的浸在液氧中的样品发生剧烈反应形成了鲜明的对照。他们也确认了我们的结论：在装置的操作条件下，填料不存在剧烈反应的风险。

主要是根据试验情况，CGA (压缩气体协会) 任务小组一致通过了在空分设备的上塔中采用铝填料的具有指导性和推荐性的文献 (CGA-G-4. 8. 1993)^[9]。现将其中的主要结论引述如下：

“本报告中汇编的信息为空分设备上塔的每一段采用规整填料不比铝筛板更具风险这一结论提供了充分的理由。总而言之，本报告中汇编的信息确认了在氧分馏装置中使用铝规整填料是安全的。”

关于填料生产时残余润滑油的最大量问题，该报告的陈述是：

“实际及合理的油膜量应限定在 50~100 mg/m² 的范围内。建议填料任何局部区域的最大值为 100 mg/m²，填料整个面积上的平均值为 50 mg/m²。以上值可排除任何情况下在油蒸汽/氧混合物中引起填料燃烧的可能，也可以排除残余油累积的可能…”

这些论点与我们结论第三段是完全一致的。

十一、结 论

我们的以上试验以及压缩气体协会任务小组的结论证实了我们的安全观点,因此,填料的安全性是以上塔不存在引燃机制为基础的。

我们所做的试验表明,铝填料用于氧的精馏与具有三十多年成功经验的筛板一样,都能符合安全性方面的高标准要求。我们作出的关于填料表面润滑油最大残余量为 50 mg/m² 的规定也得到了压缩气体协会任务小组的确认。根据我们的文献综述和试验,如此薄的油膜既不会引燃,也不会局部累积。生

产填料时应严格控制油膜量,安装时也应特别注意保持清洁。

由我们以及其它公司所提供的文献综述和试验结果确认:铝填料与铝筛板是同样安全的。因此,铝填料完全可以用于空分设备中上塔的每一段以及其它的塔。

参考文献(共9篇)略。

中国空分设备公司 周佩华 编译
江楚标 校对
(1997年9月)

江苏省制冷学会第六届制氧技术交流会议召开

江苏省制冷学会第二专业委员会于1997年10月28日至26日在南京市江宁县主持召开了全省第六届制氧技术交流会。全省各地和外省市的制氧厂、气体设备制造厂和配件厂、研究所、高等院校等44个单位71名代表参加了会议。

江苏省制冷学会副理事长兼第二专业委员会主任、东南大学杨思文教授致开幕词;东道主南京特种气体厂陈军厂长致欢迎词;机械部气体分离设备科技信息网常务理事长、杭氧所《深冷技术》主编顾福民高工,上海制冷学会常务理事兼第一专业委员会主任、上海交通大学顾安忠教授,机械部气体设备科技信息网小空分分网理事长、镇江氧气厂李春堂厂长应邀出席会议并致贺词。江苏省制冷学会理事兼第二专业委员会副主任、南京上海梅山集团公司庄胜强高工主持了开幕式。

交流大会分别由省制冷学会理事兼第二专业委员会委员镇江氧气厂曹卫平高工、东南大学张小松副教授主持。大会共收到应征论文30余篇,经专家评审筛选,有30篇论文被正式录用,并汇编大会《论文集》。其内容涉及空分气体

行业的新技术、新工艺、新产品和设备改造、节能降耗、安全技术、事故教训等方面的技术和经验总结。大会《论文集》为光电照排,印刷清晰、内容丰富,于大会前发给与会代表,大家感到满意。大会还组织了三篇专题报告:顾安忠教授的“关于台湾省气体行业考察和液化气储运技术”;庄胜强高工的“空分装置及气瓶防爆技术”;顾福民高工的“制氧机的发展现状与展望”,受到大会代表欢迎。南京市劳动局锅炉压力容器监察处领导通报了南京市气瓶使用和管理情况。另有十家生产企业在大会上发布了产品信息。

全体代表在会议期间进行了较为广泛的交流和讨论,达到了增进友谊、广交朋友、相互学习、传播信息、开拓思路的目的。代表们一致认为:江苏省制冷学会召开的二年一次的制氧技术交流会很有成效,希望坚持下去,越办越好。

会议期间,全体代表参观了会议东道主南京特种气体厂,该厂为低温液体储运灌充,其开拓进取,搞活经营的经验给代表留下深刻的印象。

(212003 镇江市氧气厂 曹卫平)

1995年全国第五次“安全生产周”主题——治理隐患,保障安全

坚决树立安全第一的思想。任何企业都要努力提高经济效益,但必须服从安全第一的原则。