

表4 一车间原高纯氩分析与现综合仪分析对比表 (单位: ppm)

填充 批次	瓶 号	N ₂		H ₂ O		O ₂		H ₂	
		原	现	原	现	原	现	原	现
1	19109	3.2	3.0	1.5	0.55	0.72	0.85		0.10
1	1799	2.1	3.5	1.2	0.40	0.72	0.95		0.09
1	20929	3.2	4.0	1.5	0.50	0.90	0.95		0.19
1	11091	2.6	2.6	0.75	0.55	0.90	0.80		0.10
2	11091	2.6	3.5	1.0	0.56	0.72	0.80		0.10
2	15667	4.5	3.5	1.2	0.45	0.72	0.80		0.10
2	907817	1.6	3.0	0.92	0.50	0.90	0.95		0.10
2	18267	5.0	3.5	0.91	0.40	0.90	0.95		0.10
3	1975	3.5	3.0	1.5	0.50	0.72	0.80		0.10
3	9827	1.4	3.5	1.1	0.45	0.72	1.00		0.10
3	3595	3.3	3.5	1.7	0.45	0.72	0.91		0.10
4	19380	2.1	3.5	0.76	0.45	0.72	0.80		0.10
4	19694	3.2	3.0	1.1	0.55	0.50	0.85		0.10
4	41097	1.3	3.0	2.3	0.50	0.72	0.80		0.10

注：“原”指原一车间分析数据，“现”指现综合测试仪分析数据。

5.高纯度氩气综合测试仪，由于具有连续测试的本领，它可将气体净化装置的效率和周期自动记录下来，因此又是评价触媒（或吸附剂）效率和寿命特性最适宜的仪器。

本仪器的研制成功，不仅是对永久性气体中微量成分测试技术上的进步，重要的是对促进超纯气体的生产发展、新型触媒和高效率吸附剂的研制，将会起到积极的推动作用。

(执笔：刘芝联)

碳氢化合物在空分设备 正常生产中含量的测定

武钢氧气厂 关则洛

【内容摘要】 本文从空分防爆出发，对西德引进的“一万”全提取空分设备，采用气相色谱法测定了甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、异丁烷、正丁烷、丙烯的含量，并作了测定说明与数据分析。表1、参考文献8。

空分设备的爆炸是空分生产中最大的威胁。据了解，在冶金工厂的大型制氧机中，已发

生13次主冷器局部爆炸事故。每次事故要停产10~15天, 修复费用高达40~50万元, 影响了钢铁生产。

空分设备内碳氢化合物的富集, 就有爆炸的危险。为此, 我们对西德引进的10000标米³/时空分设备(A台, 即五种稀有气体全提取的一套), 采用气相色谱法测定了甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、异丁烷、正丁烷、丙烯的含量。测定含量结果如表所示。

一、几点说明:

1. 甲烷用直接法测定, 进样量为0.5毫升; 其余为浓缩法测定, 进样量为100毫升。

2. 测定采用意大利生产的FRACTOVAR Mod G₁型气相色谱仪和1毫伏电子电位差计作为记录仪。

3. 被测制氧车间的大气环境: 设置在冶金工厂东南侧, 冶炼区在西北侧约2.5公里, 焦化厂在北侧约4公里, 东侧和南侧均为稻田和塘、湖。因此, 该制氧车间位于冶金工厂的上风向。

二、测定数据分析:

1. 甲烷的含量是本测得数量最多的。吸风口空气平均为1.724ppm, 最大为2.25ppm, 且甲烷分布整个空分塔内。

2. 甲烷的含量以东南风为多。由于东南侧是湖泊、鱼塘和稻田, 可能是由于腐烂了的有机物(如稻草、杂草和莲藕杆)而产生。

碳氢化合物在空分设备正

测定位置	测定次数	甲烷 CH ₄ (ppm)			乙烷 C ₂ H ₆ (ppm)			乙烯 C ₂ H ₄ (ppm)		
		范围	平均	最大	范围	平均	最大	范围	平均	最大
空气透平压缩机吸风口 AE ₀	10	1.47~ 2.25	1.724	2.25	0~0.002	0.00122	0.002	0.0005~ 0.002	0.00101	0.002
可逆式板式换热器前 空气 AE ₁₂ AE ₁₃	10	1.42~ 2.20	1.74	2.20	0.0008~ 0.0021	0.00161	0.0021	0.0005 0.0013	0.00085	0.0013
可逆式板式换热器后 空气 AE ₁₆	10	1.47~ 2.33	1.751	2.33	0.0012~ 0.0022	0.0016	0.0022	0.0006 0.001	0.0009	0.001
下塔液空 AE ₄₇	10	3.18~ 5.82	4.47	5.82	0.0022~ 0.02	0.00633	0.02	0.001~ 0.0115	0.0044	0.0175
环流出可逆式板式换热器 空气 FIC-9	10	0.094~ 0.36	0.25	0.36	0-0.0005	<0.0005	0.0005	0-0.0005	<0.0005	0.0005
液空吸附器后液空 PI-15	10	0.288~ 1.0	0.647	1.0	无	无	无	无	无	无
板式冷凝蒸发器液氧 AE-49	10	36.36~ 99.49	57.28	99.49	0.0154~ 0.2133	0.081	0.2133	0.0005~ 0.0088	0.00268	0.0088
液氧吸附器后液氧 PI-16	10	8.03~ 45.61	27.68	45.67	0.0511~ 0.376	0.165	0.376	无	无	无
板式冷凝蒸发器气氧 AE-41	10	7.42~ 30.69	17.92	30.69	0.0007~ 0.0429	0.0084	0.0429	0.0002~ 0.001	0.0005	0.001
氩气馏份 AR-4	10	0.890~ 1.310	1.043	1.31	0~ <0.0005	<0.0005	0.0005	0~ <0.0005	<0.0005	0.0005
出可逆式板式换热器 污氮 AE ₁₂ AE ₁₃	10	无	无	无	0~ <0.0005	<0.0005	0.0005	0.0005~ 0.001	0.0006	0.001

3. 甲烷的含量与空气冷却塔采用冷却水有关。采用长江水，甲烷含量偏小；若采用地下水，甲烷含量剧增。

4. 液氧中甲烷的含量高达 99.49ppm，但还不能构成危险的程度。因为甲烷能溶于液氧，如90K时在液氧内的溶解度为 980000ppm，而且有足够的饱和蒸汽压，如90K时饱和蒸汽压为75.9毫米汞柱。

5. 我厂作为冶金工厂的组成部分，从测定数据看，空气中乙炔平均含量为 0.0025ppm，最大为 0.0045ppm。与西德提供技术资料0.0251~0.14ppm 比较，数值是较小的。以上海燎原化工厂的制氧机吸风口空气乙炔平均含量为 0.017ppm，最大为 0.021ppm比较，亦是较小的。从总碳氢化合物来看，平均含量为 1.7296ppm，最大为 2.259ppm。以大连化工厂空分设备空气总碳氢化合物在20~68ppm 比较，可以确认我厂制氧设备外界空气条件是很好的。

6. 本套空分设备，液空吸附器只有一个，再生时走旁通。吸附器充填重量比为97% SiO₂，3% Al₂O₃ 的硅胶1310公斤（球型2.8~6毫米），使用周期14天。

当我们延长到17天时，只有甲烷存在，且含量从0.38ppm 增加到 1ppm。因此，硅胶对吸附甲烷不够理想，但其余的碳氢化合物均未出现，说明吸附效果是好的。由于液空吸附器再生需20小时，为了空分设备安全生产，设置二只液空吸附器切换使用是必要的。

7. 下塔液空中乙炔含量平均为 0.016ppm，最大 0.0417ppm。西德提供技术资料一般为 0.005~0.028ppm。测定的最大含量比规定的最大含量大一些，但平均含量不超过。同时液空经常生产中测定数据汇总表

常生产中测定数据汇总表

丙烷 C ₃ H ₈ (ppm)			乙炔 C ₂ H ₂ (ppm)			异丁烷 C ₄ H ₁₀ (ppm)			正丁烷 C ₄ H ₁₀ (ppm)		
范围	平均	最大	范围	平均	最大	范围	平均	最大	范围	平均	最大
0.0005~ 0.0012	0.00093	0.0012	0~ 0.0045	0.0025	0.0045	无	无	无	无	无	无
0.0005~ 0.001	0.00076	0.001	0~ 0.0115	0.00445	0.0115	无	无	无	无	无	无
0.0005~ 0.0006	0.00051	0.0006	0.002~ 0.0102	0.004	0.0102	无	无	无	无	无	无
0.0006~ 0.002	0.00114	0.002	0.0009~ 0.0417	0.016	0.0417	0~ 0.0102	0.001	0.0102	无	无	无
0~0.0005	<0.0005	0.0005	无	无	无	无	无	无	无	无	无
无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
0.0019~ 0.0228	0.011	0.0228	<0.0005 ~0.0337	0.00833	0.0337	0.0006~ 0.0029	0.0016	0.0029	<0.0005- 0.0029	0.0018	0.0029
0.0005~ 0.0011	0.0007	0.0011	0~0.002	0.0002	0.002	无	无	无	无	无	无
0-<0.0005	<0.0005	0.0005	0-0.0031	0.0029	0.0031	无	无	无	无	无	无
无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
<0.0005~ 0.0037	0.00093	0.0037	无	无	无	无	无	无	无	无	无

碳氢化合物在空分设备正常生产中测定数据汇总表(续)

测定位置	测定次数	丙烯 C ₃ H ₆ (ppm)			总平均含量 (ppm)	总最大含量 (ppm)	备注
		范围	平均	最大			
空气透平压缩机吸风口 AE ₀	10	无	无	无	1.7296	2.2397	异丁烷,正丁烷,丙烯在测定的10次中均未发现存在。
可逆式板式换热器前空气 AE ₁₂ AE ₁₃	10	无	无	无	1.7476	2.2159	异丁烷,正丁烷,丙烯在测定的10次中均未发现存在。
可逆式板式换热器后空气 AE ₁₆	10	无	无	无	1.758	2.3434	异丁烷、正丁烷、丙烯在测定的10次中均未发现存在。
下塔液空 AE ₄₇	10	无	无	无	4.499	5.9114	正丁烷、丙烯在测定的10次中均未发现存在。异丁烷仅发现一次存在。
环流出可逆式板式换热器空气 FIC-9	10	无	无	无	0.2515	0.3615	环流空气仅存在甲烷。同时乙烷、乙炔、丙烷10次中仅发现一次存正。其余均未发现。
液空吸附器后液空 PI-15	10	无	无	无	0.647	1.000	液空吸附器后,液空仅存在甲烷。同时延长使用吸附器(三天),均未发现其余碳氢化合物含量。延长后甲烷含量增加。
板式冷凝蒸发器液氧 AE-49	10	0~ <0.0005	<0.0005	0.0005	57.387	99.775	丙烯在测定的10次中仅发现一次存在。液空吸附器延长使用后,液氧含甲烷量增加较多。
液氧吸附器后液氧 PI-16	10	无	无	无	27.846	46.049	甲烷、乙烷、丙烷含量较多。其余几乎没有(乙炔在测定的10次中,仅发现一次存在。)
板式冷凝蒸发器气氧 AE-41	10	无	无	无	17.932	30.738	丙烷和乙炔在测定10次中仅发现一、二次存在。
氩气馏份 AR-4	10	无	无	无	1.044	1.311	乙烷、乙烯在测定10次中仅发现一、二次存在。
出可逆式板式换热器污氮 AE ₁₂ AE ₁₃	10	无	无	无	0.00203	0.0052	丙烷在测定的10次中每次都存在,乙烷仅5次存在,乙炔仅2次存在。

液空吸附器后其乙炔含量几乎不存在。从总碳氢化合物测定结果表明,平均含量为 4.499ppm,最大含量为 5.9114ppm,且甲烷占97%。我们依然认为还是安全的。

8. 主冷器内液氧中乙炔含量平均为 0.00833ppm,最大为 0.0337ppm。西德提供技术资料一般为 0.005~0.028ppm。因此,我们认为乙炔在液氧中的含量仍在安全范围内。液氧经液氧吸附器后,乙炔平均含量 0.0002 ppm,最大 0.002 ppm,说明液氧吸附器吸附效果是很高的(吸附器充填重量比为 97%SiO₂、3%Al₂O₃的φ2.8~6毫米的球形硅胶 530公斤)。

9. 众所周知,乙炔是最危险的。因乙炔化学性质不稳定,而且活泼。丙烷和丙烯具有与乙炔相似的性质,但敏感性要差些。同时乙烯的解析也是爆炸的原因。尽管丙烷在液氧中溶解度很高(90K时在液氧的溶解度 50000ppm),但由于蒸汽压力小(90K饱和蒸汽压 1.1×10⁻⁵毫米汞柱),同时很难从空分设备的工艺气流中将其清除掉。我们测定的含量虽然不大,但始终是存在的。乙烷、乙烯、丙烷三者之和,在下塔液空中:平均含量为0.0119ppm最大含量为 0.0575ppm。在主冷器液氧中:平均含量为 0.1657ppm,最大含量为 0.3771ppm。西德提供的技术资料,乙烷、乙烯、丙烷三者之和为 0.0171~0.413ppm。在液氧中的含量已超过规定范围。因此乙烷、乙烯、丙烷依然是空分设备爆炸的不可忽略的危险因素。

关于碳氢化合物在空分设备正常生产中含量的测定虽作了一些工作,但其气象条件和操作手段变化较小,尚不能完全说明问题,供参考。

参考资料:

- [1] “空分生产中碳氢化合物含量的分析报告”。 武钢氧气厂
- [2] “空分生产中的安全技术” 《深冷技术》1975年第3期
- [3] “空气中危险的杂质”(俄) 《深冷技术》1977年第4期
- [4] “各种杂质对空分设备危险性的比较评定”(俄) 《深冷技术》1977年第4期
- [5] “大气中痕量乙炔的测定” 《深冷技术》1977年第3期
- [6] “论空分设备冷凝蒸发器的局部爆炸” 《深冷技术》1978年第5期
- [7] “吸附法清除碳氢化合物” 《深冷技术》1977年第2期
- [8] “主冷防爆攻关考查报告” 冶金部 主冷防爆攻关组

(一九七九年四月)

可逆式热交换器自清除效果的测定

武钢氧气厂 汪承舜

【内容摘要】 本文从空分设备长期安全运行出发,对西德引进的“一万”制氧机可逆式热交换器水份和二氧化碳自清除情况作了测定。并对如何保证自清除条件进行了分析。表明只要严格控制运行参数,满足自清除条件,可逆式热交换器不冻结性是完全可以保证的。表4。

可逆式热交换器自清除的好坏,是空分设备能否长期安全运行的重要标志。为了摸清可逆式热交换器 H_2O 和 CO_2 自清除的情况,我们对从西德引进的10000标米³/时制氧机可逆式热交换器自清除的情况进行了测定,并结合实际运转情况,对如何保证可逆式热交换器有一个良好的自清除条件进行了分析。现整理如下。

一、自清除效果的测定

本装置按设计规定运转周期为一年,此次对可逆式热交换器中 H_2O 和 CO_2 自清除效果的测定,是在运行为一年零三个月的情况下进行的。

1. 空气进可逆式热交换器 H_2O 和 CO_2 含量的测定

空气进可逆式热交换器 H_2O 和 CO_2 含量的测定,采用热导色谱法,其工作条件:3米高分子微球分离柱,柱温50℃,工作桥流220毫安,截气为氮气50毫升/分。为了使水份的色谱峰形好,在测定中可根据具体情况适当提高柱温, $H_2O > 1000ppm$ 都能准确地做出。其测定结果见表1。

2. 污氮从可逆式热交换器中带出 H_2O 和 CO_2 含量的测定

污氮从可逆式热交换器中带走 H_2O 和 CO_2 含量的测定,其方法和工作条件与上相同。测定结果详见表2。

3. 纯氧、纯氮中 H_2O 和 CO_2 含量的测定

产品氧、氮中 H_2O 含量的测定,采用EL-Hy-4湿度测定仪,其测定原理与国产 P_2O_5 法