

杂质对乙炔气体分解爆炸的影响研究

郭璐^{1,2*}, 徐徽³, 朱云峰^{1,2}, 金满平^{1,2}

(1. 应急管理部化学品登记中心, 山东 青岛 266071;

2. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071;

3. 中国石油大港石化公司, 天津 300270)

摘要:为研究杂质对乙炔气体发生分解爆炸的影响,在工况条件下对纯乙炔及加入部分常见杂质(如微量氧气、硫化氢、铁锈、氮气、空气等)后乙炔的放热、最小点火能、燃爆参数进行了实验研究。结果表明,氮气对乙炔爆炸分解具有减缓和抑制作用;氧气、硫化氢、铁锈对乙炔爆炸分解具有不同程度的促进作用;微量空气中氧气对乙炔爆炸分解的促进作用远高于氮气的抑制作用。

关键词:杂质;乙炔;燃爆;硫化氢

中图分类号:X937

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0153-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.034

Study on influence of impurities on decomposition and explosion of acetylene gas

GUO Lu^{1,2*}, XU Hui³, ZHU Yun-feng^{1,2}, JIN Man-ping^{1,2}

(1. National Registration Center for Chemicals, Ministry of Emergency Management, Qingdao 266071, China;

2. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China;

3. PetroChina Dagang Petrochemical Company, Tianjin 300270, China)

Abstract:In order to study the effect of impurities on the decomposition and explosion of acetylene gas, several common impurities, such as trace oxygen, hydrogen sulfide, rust, nitrogen and air are added into pure acetylene at working conditions. Then the exothermic, minimum ignition energy and flammability parameters of acetylene with those impurities are studied by means of VSP2 calorimeter, minimum ignition energy tester, high temperature and pressure explosion limit tester, and other instruments. The results show that nitrogen has a slowing and inhibiting effect on explosion and decomposition of acetylene; oxygen, hydrogen sulfide and rust have different degrees of promoting effect on explosion and decomposition of acetylene; the promotion effect of oxygen in trace air on explosion and decomposition of acetylene is much higher than that of nitrogen in trace air.

Key words:impurities; acetylene; deflagrating; hydrogen sulfide

乙炔是一种重要的基本有机化工原料,被广泛用于合成塑料、橡胶、纤维、医药、染料、树脂等,在国民经济建设中具有重要地位^[1]。

乙炔是碳碳三键结合的不饱和炔烃,分子结构不稳定,具有键能高、化学性质活泼、易发生氧化的特点,反应剧烈时会发生燃爆,在隔绝空气的条件下吸热后会导致分子内键的断裂,发生分解爆炸,在高压条件下能够聚合生成苯或乙烯基乙炔等化合物,反应放出的热量会进一步促使乙炔分解^[1-2]。

乙炔在早期的生产、使用及输送过程中曾多次发生爆炸事故^[3-7],研究发现,在无氧环境下乙炔也会发生爆炸。乙炔分解爆炸的产物主要是氢气和碳,如果在密闭容器内发生分解爆炸,其爆炸压力为初始压力的 9~10 倍^[4,8]。乙炔爆炸分解过程中温

度、压力随时间的变化情况见图 1。

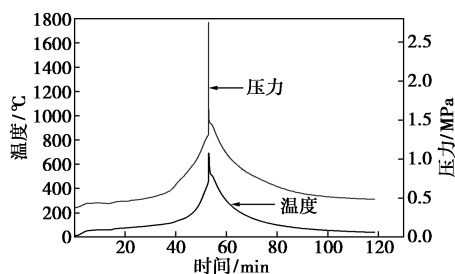


图 1 乙炔爆炸分解过程中温度、压力随时间的变化情况

近年来,我国原油产量增长速度低于需求增长速度,石油乙烯、乙炔原料供应仍处于紧张状态。而我国是世界上煤炭及电石产量最大的国家,由电石制乙炔进而生产下游化工产品,是提高乙炔产能、有

效促进相关化工产业发展的途径之一。

由于乙炔具有相当高的燃爆危险性,装置大型化也使得安全风险增加。王犇等^[1]利用 20 L 爆炸球对乙炔的燃爆特性进行了相关研究,但对工艺过程中杂质对乙炔燃爆特性的影响叙述较少。本文对国内目前主要的电石制乙炔工艺中影响乙炔燃爆特性的杂质进行了分析,并开展系统性实验,对其危险性进行评估,对于提升电石乙炔工艺装置的安全运行水平具有重要意义。

1 实验部分

1.1 量热仪及实验步骤

VSP2 量热仪是美国化学工程师协会紧急泄放系统研究所(DIERS)开发的新型绝热量热仪,可用于获取紧急泄放系统设计中所需要的实验数据。该仪器可以测试各种不同失控反应,例如两相流泄放中的温度、压力变化情况。

该仪器具有实验样品量大、热惰性因子小、带有搅拌及加料功能的优点,可以直接模拟工况条件下的多种失控反应情况。其主要技术指标如下:①温度范围为室温到 600℃;②压力范围为真空到 13 MPa;③样品量 0~120 mL;④热惰性因子 1.05~1.09。

将反应池放入高压釜中,密封;将 VSP2 量热罐抽真空,利用罐内与环境之间的压力差将物料加入量热罐内;向釜内充入氮气,调节釜内压力,确保高压釜和反应池内外压差在一定范围内;在实验测试过程中采用“加热-等待-搜索”模式,当温度达到最高值后停止加热,开启冷却系统,结束实验并处理数据。

1.2 最小点火能测试仪及实验步骤

该设备由中国石化青岛安全工程研究院捷克 ozm 公司制造。粉尘云最小点火能测试仪包括粉尘扩散装置、能量控制系统、高压放电系统、空气过滤器及相关控制系统,用于测试能够引起粉尘云爆炸的最小火花能量,评价粉尘云的潜在爆炸危险性。主要技术参数如下:火花能量范围为 1~3 000 mJ;火花能量步长 1 mJ;充电电压 0~15 kV,精度 ±0.001 kV;火花间隙 2~10 mm,可调;气流输出压力 0.1~1 MPa,可调。

粉尘云最小点火能测试仪运行时,首先将粉尘放入除湿系统,并设定点火能量,待湿度达到 20% 以下时,空气压缩机产生的压缩空气将粉尘送进哈特曼管,同时点火电极按照规定能量产生电火花。

1.3 高温高压爆炸极限测试装置

该装置由中国石化安全工程研究院根据 ASTM E918-93 标准自主开发,在高温(>80℃)、高压(>0.2 MPa)环境下,能够精确测试气体点燃后的温度压力变化情况,从而评估物质的燃爆危险性。整个装置由管体(长 1.5 m、内径 150 mm、壁厚 10 mm)、点火装置、温度控制模块、温度压力监测模块、反应釜、真空泵、配气模块、泄放模块等组成,同时具有完善的安全保护措施。装置结构示意图见图 2。

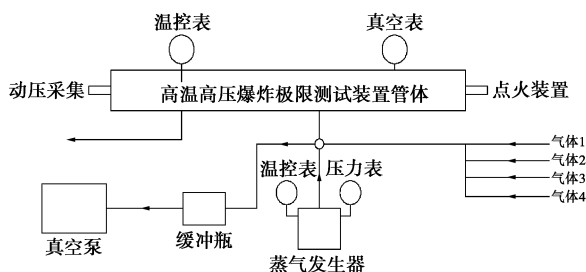


图 2 高温高压爆炸极限测试装置结构示意图

2 结果与讨论

2.1 微量氧气的影响

在乙炔生产、存储、输送过程中,操作失误或机械密封出现故障会导致空气混入乙炔装置,如:缓冲料仓进空气,随电石加料进入发生器;设备停车后,重新投用前未置换完全;乙炔在压缩增压过程中,压缩机操作负荷过高会使压缩机入口出现负压,导致空气进入;乙炔发生器下料过猛,导致负压,吸入空气;停车时没有及时充入氮气,可能导致负压,吸入空气。本文通过最小点火能、高温高压爆炸极限测试装置、VSP2 量热仪等手段定量评估了微量氧气/空气对乙炔体系发生失控的影响。

2.1.1 微量氧对最小点火能的影响

测试条件:常压、20℃;空气含量分别为 0%、2.4%、4.8%、7.1%,对应的氧气含量分别为 0、0.5%、1%、1.5%。实验结果见图 3。

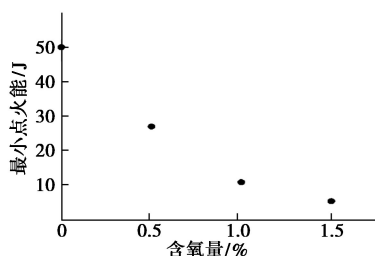


图 3 微量氧气对乙炔最小点火能的影响

由图3可知,乙炔气的最小点火能随氧含量增加而降低。当体系中氧气含量为1.5%时,最小点火能降低至5.5 J。实验结果表明,微量氧气存在时能显著降低乙炔气的最小点火能。

2.1.2 微量氧气对失控后果的影响

实验采用高温高压爆炸极限测试装置测试了系统压力0.1 MPa(表压)下乙炔气的分解爆轰特性。对比实验中测试了室温条件下,空气含量为8%(氧含量1.6%)的乙炔气燃爆参数^[9],实验结果见图4。

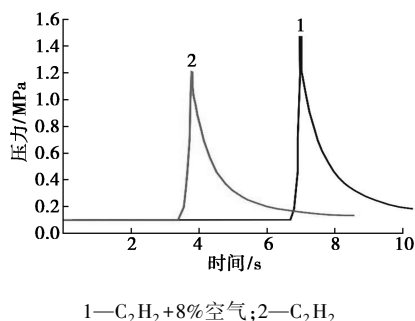


图4 乙炔气的爆炸压力

从图4可知,纯乙炔的最大爆炸压力为1.2 MPa;体系中含有8%空气时的最大爆炸压力为1.6 MPa,增加了25%。

2.1.3 微量氧气对绝热失控的影响

使用VSP2量热仪测试了乙炔在绝热条件下的热失控参数。由于乙炔爆炸危险性较高,会对设备造成严重损坏,当检测到自加速放热后,再升温约30℃后停止实验。

实验模式:加热-平衡-搜索。量热池内初始压力:绝压0.32 MPa。温度范围:25~300℃,每10℃作为一个温度阶梯,每个温度阶梯的搜索时间为10 min。实验结果如图5、图6所示。

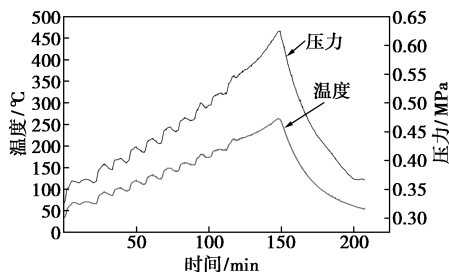


图5 乙炔的VSP2量热结果

从图5、图6中可知,纯乙炔气的自加速起始放热温度为222℃;当体系中含有25%的空气时(氧含量5%),自加速起始放热温度降低至173.4℃。

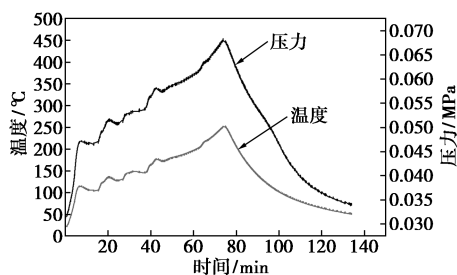


图6 25%空气+乙炔的VSP2量热结果

2.2 硫化氢气体的影响

采用VSP2量热仪测试了硫化氢对乙炔气热稳定性的影响。实验模式:加热-平衡-搜索。物料参数:绝压0.32 MPa,硫化氢含量20%。温度范围:25~300℃,每10℃作为一个温度阶梯,每个温度阶梯的搜索时间为10 min。实验结果如图7所示。

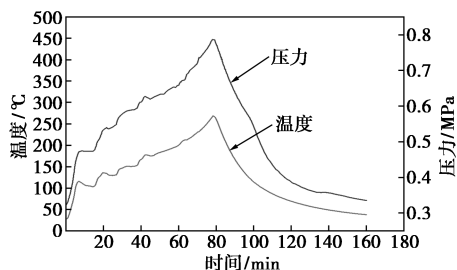


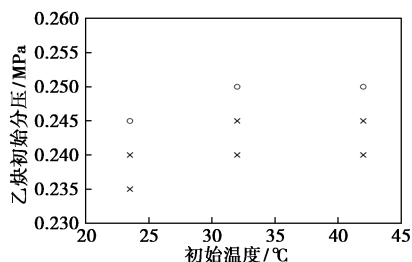
图7 20%硫化氢的VSP2量热结果

从图7中可知,体系中含有20%的硫化氢时,体系的自加速起始放热温度从222℃降低至186℃。由此可知,硫化氢在高温条件下能促进乙炔气发生分解失控。

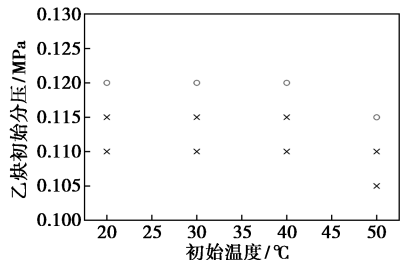
2.3 水蒸气的影响

在生产过程中,乙炔需要通过洗涤冷却塔、正逆水封、安全水封、冷却塔等系统^[10-11],导致乙炔中混入部分水蒸气。本文测试了使用振荡电弧、高温电阻丝为点火源时,在15~40 kV点火能量条件下,水蒸气对乙炔发生分解爆炸临界压力的影响。实验结果见图8。

乙炔初始温度由23℃提高到42℃,乙炔中水蒸气饱和分压由3 kPa提高到8 kPa。从图8(a)中可知,乙炔临界分压始终维持在0.24~0.25 MPa的范围内。这说明水蒸气对乙炔发生分解爆炸临界压力没有显著影响。因此,在23~42℃的操作范围内,含饱和水蒸气乙炔的分解爆炸临界分压基本保持不变。从图8(b)中也可以得出相同结论。



(a) 振荡电弧为点火源



(b) 高温电阻丝为点火源

×—未爆炸;○—爆炸

图 8 饱和水蒸气对乙炔临界分压的影响

2.4 其他杂质气体对点火温度的影响

Clifford^[11-12]考察了 CO₂、SO₂ 等杂质气体对乙炔气热稳定性的影响^[9], 研究结果见表 1^[3,12]。从表 1 中可知, CO₂ 在一定程度上会抑制乙炔气发生分解爆炸。

表 1 杂质气体对乙炔点火温度的影响

系统压力/ MPa	杂质气体		点火温度/ K	温度偏差/ K
	类型	体积分数/%		
0.67	CO ₂	0.84	1250	+12
0.68		0.64	1222	+9
0.75		4.50	1224	+9
0.44	SO ₂	5.00	1271	-30
0.78		5.40	1147	-65
0.79		5.00	1159	-58
1.47		5.30	1098	-50

2.5 铁锈的影响

装置检修过程中如果清理不够彻底, 装置内可能会残留一定量的铁锈及同类物质。采用 VSP2 量热仪测试了铁锈对乙炔气热稳定性的影响。详见图 9。

实验模式: 加热-平衡-搜索。体系参数: 乙炔气 0.32 MPa, 绝压。装填量: 铁锈 25 g, 装填系数 40%。温度范围: 30~230℃, 每 10℃ 作为一个温度阶梯, 每个温度阶梯的搜索时间为 10 min。

从图 9 中可知, 在测试温度为 30~230℃ 的范围内未检测到放热。由此可知, 铁锈在 30~230℃ 范

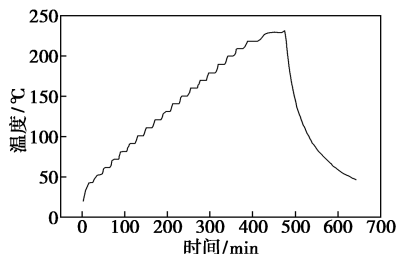


图 9 含铁锈体系的 VSP2 量热结果

围内不会促进乙炔发生分解爆炸。

2.6 炔铜化合物的影响

根据文献报道, 乙炔长时间与 Cu、Ag 等重金属作用会生成乙炔铜、乙炔银等物质。

在国内外大部分 BDO 装置中, 需要用到炔铜催化剂, 由碱式碳酸铜添加助剂铋经乙炔活化后制得, 该类物质易发生分解爆炸。

采用 C600 量热仪测试了经乙炔活化后的炔铜化合物的热失控参数, 实验结果见图 10, 热扫描数据见表 2。从图 10 中可知, 炔铜化合物有两段明显的放热峰, 第一段对应的起始放热温度为 122.7℃, 第二段对应的起始放热温度为 201℃, 炔铜化合物的总放热量为 528 J/g。

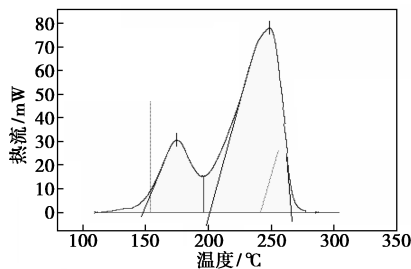


图 10 炔铜化合物的 C600 热扫描曲线

表 2 炔铜化合物的 C600 热扫描数据

序号	项目	第一段放热 过程数据	第二段放热 过程数据
1	分解热/(J·g ⁻¹)	122.764	405.071
2	放热区间/°C	111.21~196.07	196.07~286.64
3	最大放热速率温度/°C	174.905	248.741
4	热流峰值/mW	30.481	78.089
5	外推起始放热温度/°C	148.459	201.302
6	外推终止放热温度/°C	—	266.048

因此, 在工业生产中应严格控制设备、管道、阀门、仪表及其他设施材料中铜的含量不得超过 70%。

2.7 氮气的的影响

2.7.1 氮气对乙炔绝热失控的影响

采用 VSP2 量热仪测试了氮气体积分数为 40%

的乙炔混合气在绝热条件下的热失控参数。

实验模式:加热-平衡-搜索。量热池内总压力为:绝压 0.32 MPa。温度范围:25~250℃,每 20℃ 作为一个温度阶梯,每个温度阶梯的搜索时间为 10 min。实验结果见图 11。

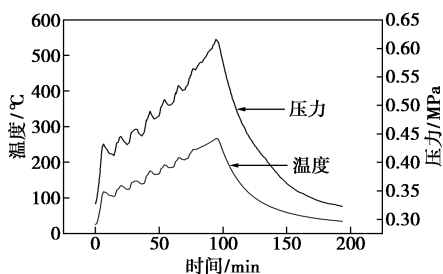


图 11 氮气+乙炔混合体系的 VSP 量热结果

从图 11 中可知,混合气的自加速起始放热温度已由纯乙炔的 222℃ 升高至 240.9℃,说明经氮气稀释能够提高乙炔的热稳定性。

2.7.2 氮气对临界分解爆炸压力的影响

采用温度为 1 600℃ 的高温电阻丝作为点火源,实验初始温度 20℃,测试结果见图 12。随着充入氮气量的增大,乙炔临界分压由纯乙炔时的 0.1 MPa 升高到乙炔体积分数为 70% 时的 0.16 MPa。

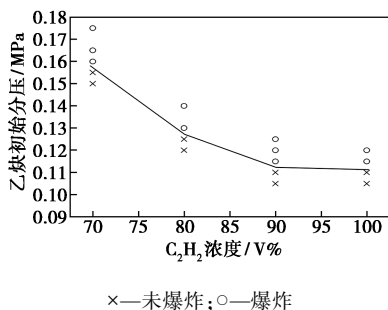


图 12 氮气浓度对乙炔分解爆炸初始分压的影响

因此,为保证乙炔的安全排放,氮气体积分数应不低于 30%,并且在乙炔排放的出口管设置阻火装置。

3 结论

通过最小点火能、高温高压爆炸极限测试装置、VSP2 量热仪等装置考察了气体类杂质、金属类杂质对乙炔气发生分解爆炸的影响,主要结论如下:

(1) 微量氧气能够显著降低乙炔的最小点火能,氧气含量从 0 增加至 1.5% 时,最小点火能从 50 J 降低至 5.5 J。体系中含有 1.6% 的氧气(8% 的空气)时,最大爆炸压力从 1.2 MPa 提高至 1.6 MPa。

(2) 硫化氢能促进乙炔发生分解爆炸,当体系

中含有 20% 的硫化氢时,乙炔气的自加速起始放热温度从 222℃ 降低至 186℃。

(3) 铁锈在 230℃ 以内不会促进乙炔气发生分解爆炸。

(4) 饱和水蒸气对乙炔发生分解爆炸的临界压力没有明显影响。以振荡电弧为点火源时,在相同温度下含饱和蒸汽的乙炔分解爆炸临界分压比纯乙炔提高约 0.02 MPa;以高温电阻丝为点火源时,提高约 0.01 MPa。

(5) 乙炔长时间与铜接触会生成炔铜化合物,炔铜化合物易发生分解爆炸,经乙炔活化的碱式碳酸铜起始放热温度为 122.7℃,总放热量为 528 J/g,建议生产中所使用的设备材质中的铜含量低于 70%。

(6) 氮气稀释保护可有效提高乙炔气的稳定性及发生分解爆炸的临界压力。应充入氮气至体积分数 $\geq 30\%$ 后再放空,避免直接放空,还应在排放出口加装阻火器。

参考文献

- [1] 王犇,曹居正,马翔,等.乙炔燃爆特性的研究[J].安全与环境学报,2012,12(3):168-171.
- [2] Hans P S. Safe handling of acetylene in process plants [Z]. BASF, 2005.
- [3] 张英华.燃烧与爆炸学[M].北京:冶金工业出版社,2015:111-120.
- [4] Mizutania T, Miyakeb A, Matsui H. Decomposing deflagration properties of acetylene under low temperatures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2007, 20: 688-690.
- [5] 杨金荣.电石水解法制乙炔火灾爆炸危险性分析与对策[J].化学工程与装备,2012,(9):177-179.
- [6] 其乐木格,韩漠,胡长峰,等.乙炔火灾爆炸危险性分析及预防事故对策[J].化工进展,2010,29(s2):340-345.
- [7] 侯万兵.乙炔爆炸危险性及其安全措施浅析[J].科技创新导报,2012,(36):101-103.
- [8] Grobe-Wortmann H, Kalkert N, Schecker H G. Einflub der zundenergie auf den explosiblen zerfall von acetylen [J]. Chem Ing Tech, 1981, 53(6):461-463.
- [9] 糜仲春. C₂H₂ 分解爆轰的实验研究[J].实验力学,1987,2(4):53-58.
- [10] 高建业.微量水分对高压乙炔生产系统的安全影响及改进措施[J].山西化工,2004,24(4):71-73.
- [11] Clifford M. Effect of additives on the threshold ignition temperature of acetylene [J]. Combustion and Flame, 1979, 34: 187-193.
- [12] Clifford M. Threshold conditions for the ignition of acetylene gas by a heated wire [J]. Combustion and Flame, 1976, 26: 45-55.
- [13] 王洪德,郑玉钱.基于 AHP 的乙炔生产单元火灾爆炸危险性分析及定量评价[J].安全与环境学报,2007,7(4):139-143. ■