

Г. Ф. ДЕНИСЕНКО
В. И. ФАЙНШТЕЙН

**ТЕХНИКА
БЕЗОПАСНОСТИ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
КИСЛОРОДА**

Г. Ф. ДЕНИСЕНКО В. И. ФАЙНШТЕЙН



Г. Ф. ДЕНИСЕНКО, В. И. ФАЙНШТЕЙН

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОРОДА

Издание 2-е,
переработанное и дополненное



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1975

УДК 661.937 : 614.83

УДК 661.937 : 614.83

Техника безопасности при производстве кислорода. Изд. 2-е, перераб. и доп. Денисенко Г. Ф., Файнштейн В. И. М., «Металлургия», 1975. 272 с.

Рассматриваются возможные аварии (взрывы, загорания и т. п.) при промышленном получении, хранении и транспортировке кислорода и других продуктов разделения воздуха. Излагаются основные вопросы защиты воздухоразделительных установок от взрывов, а также вопросы техники безопасности при эксплуатации оборудования воздухоразделительных установок, при работе с жидким и газообразным кислородом и другими сжиженными газами. Ил. 39. Табл. 41. Список лит.: 105 назв.

© Издательство «Металлургия», 1975

Д $\frac{13015-009}{040(01)-75}$ 155—75

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	6
Глава I. ВЗРЫВЫ В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ	10
Взрывы в конденсаторах-испарителях	13
Взрывы в отделителях жидкости	26
Взрывы в клапанных коробках кислородных ре- генераторов	27
Взрывы в адсорберах, устанавливаемых на по- токе кубовой жидкости	29
Взрывы, не связанные с накоплением в аппара- тах воздуходелительных установок взрыво- опасных примесей	31
Причины взрывов в воздуходелительных установках	32
Глава II. ВЕЩЕСТВА, ПОСТУПАЮЩИЕ В ВОЗДУХО- РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, И ИХ СВОЙСТВА	37
Опасные примеси воздуха	37
Растворимость примесей в жидком кислороде	48
Давление насыщенных паров некоторых угле- водородов при низких температурах	54
Плотность некоторых опасных примесей в жид- ком кислороде	59
Сравнительная оценка опасности различных примесей для воздуходелительных уста- новок	62
Глава III. СПОСОБЫ, ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЗРЫВОБЕЗО- ПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ВОЗДУХОРАЗ- ДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	66
Выбор места забора воздуха	66
Адсорбционные способы защиты воздухоразде- лительных установок от опасных примесей	68
Адсорбция ацетилен и других углеводородов из кубовой жидкости	69
Правила эксплуатации адсорберов	75
Адсорбционная очистка газообразного воздуха от взрывоопасных примесей при низких темпе- ратурах	80
Адсорбционная очистка газообразного воздуха от взрывоопасных примесей при положительной температуре	82
Адсорбционная очистка жидкого кислорода	89
Другие способы адсорбционной очистки возду- ха от взрывоопасных примесей	94
Адсорбционные способы защиты воздухоразде-	

	Стр.
лительных установок, используемые зарубеж- ными фирмами	95
Очистка воздуха от взрывоопасных примесей методом каталитического окисления	98
Очистка воздуха от взрывоопасных примесей в регенераторах	104
Предотвращение опасного накопления взрыво- опасных примесей в конденсаторах-испарителях	107
Защита воздухоразделительных установок от масла	122
Защита воздухоразделительных установок от накопления статического электричества	130
Контроль за содержанием в аппаратах взрыво- опасных примесей	131
Рекомендации по безопасной эксплуатации воздухоразделительных установок	140
Глава IV. ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ И ВЗРЫВАЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В СРЕДЕ КИСЛО- РОДА	149
Взрываемость углеводородов и некоторых дру- гих веществ в жидком кислороде	149
Концентрационные пределы воспламенения га- зов и паров в воздухе и кислороде	165
Воспламенение и взрываемость различных ве- ществ в газообразном кислороде	166
Взрывоопасность системы пленка масла — газо- образный и жидкий кислород	174
Горение металлов в среде газообразного кисло- рода	181
Глава V. НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИ- МЕНЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВ- ЛЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО ОБОРУДОВАНИЯ	185
Рекомендуемые смазочные материалы	186
Допустимая толщина слоя смазки на поверхно- сти оборудования, работающего в контакте с кислородом	187
Изоляционные материалы	189
Прокладочные и другие уплотнительные неме- таллические материалы	190
Металлы и сплавы кислородной арматуры	195
О допустимой скорости кислорода в стальных трубопроводах	105
Глава VI. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭКСПЛУ- АТАЦИИ МАШИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	199
Общие положения	201
Поршневые компрессоры	212
Поршневые детандеры	

	Стр.
Турбодетандеры	215
Центробежные компрессоры	215
Глава VII. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РЕМОНТЕ ОБОРУДОВАНИЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	220
Глава VIII. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ НАПОЛНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ БАЛЛОНОВ	229
Глава IX. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБРАЩЕНИИ СО СЖИЖЕННЫМИ ГАЗАМИ	238
Общие правила обращения со сжиженными га- зами	238
Меры первой помощи при криогенных обморо- живаниях	240
Особенности обращения с жидким кислородом	241
Особенности обращения с жидким азотом	244
Физиологическое действие на организм челове- ка атмосферы с пониженным содержанием кис- лорода	245
Глава X. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ, РА- БОТАЮЩЕГО В СРЕДЕ КИСЛОРОДА	246
Вещества, применяемые для обезжиривания оборудования	247
Органические растворители	249
Водные моющие растворы	253
Ингибиторы коррозии	253
Технология и правила проведения обезжирива- ния	255
Периодичность обезжиривания оборудования	260
Техника безопасности при обезжиривании	262
Список литературы :	268

ПРЕДИСЛОВИЕ

В решениях XXIV съезда КПСС определена главная задача девятого пятилетнего плана, состоящая в том, чтобы обеспечить значительный подъем материального и культурного уровня жизни народа на основе высоких темпов развития социалистического производства, повышения его эффективности, научно-технического прогресса и ускорения роста производительности труда.

Одним из путей решения этой задачи является интенсификация технологических процессов в таких ведущих отраслях промышленности, как металлургическая и химическая. Известно, что применение кислорода способствует интенсификации многих технологических процессов, а в ряде случаев позволяет осуществлять новые технологические процессы. Поэтому с каждым годом ускоряются темпы внедрения кислорода в основные отрасли промышленности, а также расширяются области его применения. Большое количество кислорода используется в настоящее время при космических исследованиях, он находит все более широкое применение в медицине.

В нашей стране ежегодно вводятся в эксплуатацию новые и расширяются действующие станции и цехи для получения кислорода. Промышленное получение кислорода в настоящее время осуществляется методом низкотемпературной ректификации сжиженного воздуха. Воздухоразделительные (кислородные) установки представляют собой комплекс машин и аппаратов, связанных определенной технологической схемой. Эксплуатация воздухораспределительных установок отличается тем, что в установках иногда происходят взрывы, приводящие к их разрушению или, в лучшем случае, к снижению качества продуктов производства. Несмотря на то, что относительное количество взрывов мало и из года в год

уменьшается, они снижают надежность работы воздухо-разделительных установок. Повышение же надежности работы оборудования является важнейшей проблемой дальнейшего улучшения технологического процесса разделения воздуха методом глубокого охлаждения.

Со времени первого издания настоящей книги был выполнен большой комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по защите воздухо-разделительных установок от взрывов; часть исследовательских разработок уже внедрена в промышленность. Рассмотрению причин взрывов воздухо-разделительных установок и изложению современных способов их предотвращения посвящены первые главы книги.

Кроме взрывов, в самих воздухо-разделительных установках иногда происходят взрывы и загорания в другом оборудовании, связанном с применением жидкого и газообразного кислорода. Эти аварии также приносят большой материальный ущерб и могут явиться причиной травмирования обслуживающего персонала. Особенностью загораний и взрывов, возникающих при контакте многих материалов с жидким и газообразным кислородом или азото-кислородными смесями, содержащими более 22% кислорода, является то, что в этих условиях происходит интенсивное горение не только материалов, горючих в воздухе, но и таких, которые в обычных условиях считается негорючими. При этом энергия, необходимая для поджигания, обычно весьма невелика. Результаты опубликованных в литературе исследований горения различных материалов в среде кислорода и некоторые рекомендации по выбору материалов приведены в гл. IV и V книги.

К факторам, которые могут приводить к созданию ситуаций, опасных для персонала, обслуживающего воздухо-разделительные установки или производящего какие-либо операции с газообразными или жидкими продуктами разделения воздуха, относятся и такие, как низкая температура сжиженных газов, а также возможность образования атмосферы с пониженным содержанием кислорода. Опасность отравления персонала может также возникнуть при обезжиривании деталей и оборудования, предназначенных для работы с кислородом.

Физические свойства кислорода и других продуктов разделения воздуха приведены в табл. 1.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОЗДУХА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Показатели	Кислород	Азот	Аргон	Криптон	Ксенон	Воздух
Химическая формула	O ₂	N ₂	Ar	Kr	Xe	—
Молекулярная масса	32	28	39,94	83,8	131	29
Цвет газа	Бесцветный					
Цвет сжиженного газа	Бесцветный					
Вкус	Нет					
Запах	Нет					
Температура кипения при атмосферном давлении, К (°C)	90,19 (—189,8)	77,36 (—195,6)	87,29 (—195,7)	119,75 (—153,25)	165 (—108)	81,8 (—192,2)
Температура тройной точки, К (°C)	54,4 (—218,6)	63,15 (—209,85)	83,8 (—189,2)	116,0 (—157,0)	161,4 (—111,6)	—
Критическая температура, К (°C)	154,8 (—118,2)	126,3 (—146,7)	150,7 (—122,3)	209,4 (—63,6)	289,8 (—16,8)	132,4 (—140,6)
Плотность газа при 20°С и атмосферном давлении, кг/м ³	1,33	1,17	1,66	3,49	5,45	1,2
Объем, занимаемый газом при испарении 1 дм ³ жидкости при 0°С и давлении 0,1 МН/м ² , дм ³	800	643	780	570	523	675

Продукты разделения воздуха в сжиженном и парообразном состоянии имеют температуру 80-90К и при непосредственном контакте с кожей человека могут быть причиной ее местных поражений, сходных с ожогами. Опасно даже непродолжительное вдыхание холодных газов, так как оно может привести к серьезным заболеваниям легких. Меры первой помощи при криогенных обмороживаниях приведены в гл. IX.

Изложенные в книге рекомендации охватывают лишь вопросы, специфичные для производства кислорода. Многообразные общие вопросы техники безопасности достаточно широко освещены в литературе и в книге не рассматриваются.

Глава I

ВЗРЫВЫ В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

Воздухоразделительные установки, предназначенные для получения кислорода, азота и других содержащихся в воздухе газов, представляют собой комплекс машин и аппаратов, служащих для очистки, сжатия, охлаждения, ожижения и разделения воздуха на его составные части.

Во время эксплуатации воздухоразделительных установок иногда происходят взрывы, которые можно подразделить на две группы: 1) взрывы, происходящие в различных аппаратах блоков разделения воздуха, в связи с накоплением в них взрывоопасных веществ; 2) взрывы, вызванные нарушениями правил эксплуатации или ремонта, неправильным применением материалов и т. п.

Взрывы, относящиеся к первой группе, происходили, как правило, во время нормальной работы аппаратов, однако известно несколько случаев, когда происходили взрывы во время остановки аппаратов в период слива жидкого кислорода или сразу же после него.

Сила взрыва и вызываемые им разрушения бывают различными. При сильных взрывах происходит разрушение не только аппарата, в котором произошел взрыв, но и соседних с ним аппаратов, а также кожуха блока разделения. Восстановление установки после взрыва требует больших материальных затрат. На рис. 1 показан внешний вид блока разделения КГ-300-2Д после сильного взрыва.

Слабые взрывы вызывают разрушение отдельных аппаратов или даже отдельных трубок, а в некоторых случаях не приводят к аварийной остановке блока разделения и сопровождаются только ухудшением технологических показателей его работы.

При обследовании поврежденных и разрушенных частей аппаратов почти всегда обнаруживают четко выраженный очаг взрыва. Взрывы, как правило, носят детонационный характер.

В настоящее время установлены следующие места

в воздухоразделительных установках, где происходили взрывы: нижняя колонна ниже ввода жидкого воздуха; сборник испарителя нижней колонны; дроссельный вентиль кубовой жидкости; ректификационная тарелка, куда подается кубовая жидкость из нижней колонны; основной конденсатор; вентиль и трубопровод слива жидкого кислорода из основного конденсатора; дополнительный конденсатор-испаритель (выносной конденсатор); дополнительный змеевик конденсатора-испарителя, расположенный в верхней части нижней колонны; адсорбер, установленный на потоке жидкости из нижней колонны в верхнюю; адсорберы, установленные на сливе жидкого кислорода; клапанные коробки кислородных регенераторов; отделители жидкости (абшайдеры), установленные после витых выносных конденсаторов; насосы жидкого кислорода; детандерные фильтры и некоторые другие места.

Взрывы происходили практически на установках всех типов независимо от того, какой холодильный цикл применен в установке. От типа установки в некоторой степени зависит место расположения очага взрыва. Например, на установках, вырабатывающих жидкий кислород, не было взрывов в основных конденсаторах, так как они являются проточными аппаратами, что препятствует накоплению в них взрывоопасных примесей. В то же время непроточный основной конденсатор является основным очагом взрыва на установках газообразного кислорода.

Рассмотрение очагов взрывов и анализ предшествовавшего взрыву периода работы установок позволяет сделать вывод, что взрывы могут возникать в тех местах аппаратов и трубопроводов, где происходит выпарива-

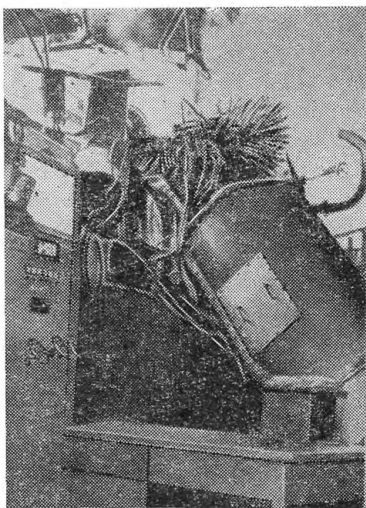


Рис. 1. Блок разделения КГ-300-2Д после сильного взрыва

ние жидкого кислорода и обогащенного кислородом воздуха и имеются условия для образования взрывоопасных систем.

Следует отметить, что взрывы в ректификационных колоннах высокого давления (нижних), в дроссельных вентилях кубовой жидкости, на ректификационных тарелках за последние 15 лет не происходили. Это можно объяснить возросшей культурой эксплуатации установок в отношении соблюдения норм содержания взрывоопасных примесей в кубовой жидкости.

Взрывы в детандерных фильтрах не являются типичными и связаны с грубым нарушением правил конструирования и эксплуатации установок, в результате чего происходило поступление и выпаривание жидкого воздуха в этих аппаратах.

Взрывы в адсорберах или, вернее, в коммуникациях и арматуре адсорберов, ранее устанавливающихся для очистки жидкого кислорода от масла и CO_2 перед выдачей его потребителю, были вызваны тем, что при систематическом отопреве и сильном загрязнении жидкого кислорода маслом на поверхностях адсорбера и в его коммуникациях могла откладываться тонкая пленка масла, которая является весьма взрывоопасной.

Четыре взрыва насосов жидкого кислорода, следовавшие один за другим, были обусловлены применением негодного растворителя (спирта) и неправильным обезжириванием чешуйчатого графита. Причиной другого взрыва насоса было парафинирование асбестового шнура и применение сальниковых колец, изготовленных из материалов, не рекомендуемых инструкцией. Например, на одном из предприятий для уплотнения была использована кожаная манжета, которая пропиталась жидким кислородом и взорвалась.

Взрывы в трубопроводах жидкого кислорода (их было несколько), как правило, связаны с дефектами их конструкции, приводящими к выпариванию жидкости в отдельных местах трубопроводов и накоплению опасных примесей.

Известен случай взрыва в сливном коллекторе диаметром 250 мм крупной воздухоразделительной установкой. До взрыва установка проработала около полутора лет без отопления. Во время кратковременной остановки аппаратчик, чтобы отремонтировать вентиль, решил

слить жидкий кислород из колонны технического кислорода, которая проработала без отогрева около двух недель. В момент открытия вентиля в сливном коллекторе произошел взрыв, разрушивший его на участке длиной около 1 м. Причиной взрыва явилось накопление в тупиковой части коллектора взрывоопасных примесей, поступавших туда в течение длительного времени вместе с жидким кислородом вследствие неплотностей в вентилях слива жидкости. Возникновению аварии способствовало и то, что тупиковая часть сливного коллектора наклонена в противоположную от испарителя сторону.

На установке БР-2 (до ее модернизации) произошел взрыв в кислородопроводе, подающем технический кислород из колонны в регенераторы. На трубопроводе имела нижняя «утка», а конструкция устройства для вывода технического кислорода из колонны не обеспечивала эффективного отделения капель жидкого кислорода.

Основным очагом взрывов в воздухоразделительных установках продолжают оставаться конденсаторы-испарители, поэтому ниже дается подробное описание этих аппаратов и взрывов в них. Приводится также более подробное описание других характерных для последнего времени очагов взрывов.

ВЗРЫВЫ В КОНДЕНСАТОРАХ-ИСПАРИТЕЛЯХ

По конструктивному выполнению конденсаторы-испарители бывают следующих типов: прямотрубные с межтрубным кипением жидкого кислорода, прямотрубные с кипением кислорода внутри трубок, прямотрубные оросительного типа, витые с кипением кислорода внутри трубок [1, 33]. В дальнейшем конденсаторы-испарители будем называть просто конденсаторами.

Конденсаторы с межтрубным кипением кислорода

В этих конденсаторах пары азота, поднимающиеся из нижней ректификационной колонны, конденсируются внутри трубок и стекают по их поверхности вниз, а поступающий из верхней колонны жидкий кислород кипит в межтрубном пространстве. Кислород можно отбирать из такого конденсатора в газообразном или жидком виде. Конденсаторы этого типа обычно конструктивно объединяются с ректификационными колоннами высокого

и низкого давления в один аппарат и устанавливаются между ними. В связи с этим по традиции принято называть колонну высокого давления — нижней, а колонну низкого давления — верхней.

Конденсатор представляет собой вертикальный прямотрубный аппарат (рис. 2), состоящий из верхней и нижней трубных решеток, трубок, крышки конденсатора и наружной обечайки. В некоторых конденсаторах

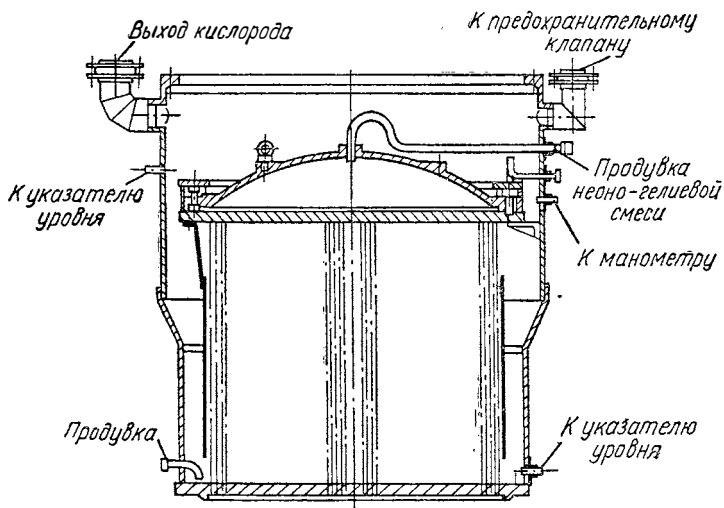


Рис. 2. Конденсатор с межтрубным кипением

этого типа на наружную поверхность средней части трубок надевается тонкая обечайка, которая предназначена для упорядочения движения жидкого и газообразного кислорода (жидкий кислород из верхней колонны стекает в пространство между наружной и внутренней обечайками и снизу поступает к трубкам). При достаточно больших уровнях жидкости возможна циркуляция ее из внутренней части конденсатора в наружную. По некоторым данным, при уровнях жидкости, больших 0,6 расстояния между трубными решетками, вследствие вспенивания и уноса капель в работе находится вся поверхность конденсатора. Можно ожидать, что при таких уровнях будет происходить и циркуляция. Пробы жидко-

го кислорода на анализ в конденсаторах этого типа отбирают из пространства между наружной и внутренней обечайками, поэтому при отсутствии достаточной циркуляции результаты анализа будут показывать содержание примесей в жидкости, поступающей в конденсатор. В то же время содержание примесей внутри трубного пучка может быть значительно большим. Поэтому в конденсаторах с внутренней обечайкой отбор жидкого кислорода на анализ и слив жидкости следует производить из внутреннего пространства конденсатора.

Число трубок в конденсаторах этого типа составляет от 450 до 8000; длина трубок от 350 до 1000 мм. Объем жидкого кислорода в конденсаторах при заполнении на $\frac{3}{4}$ высоты составляет 20—750 дм³, что соответствует около 0,07 м³ кислорода на 1 м³ перерабатываемого воздуха. Объем жидкости в пространстве, ограниченном внутренней обечайкой, составляет 10—350 дм³, или около 0,035 м³ кислорода на 1 м³ перерабатываемого воздуха.

В большинстве конденсаторов нижняя трубная решетка выполняется плоской. При такой форме решетки затруднено удаление отложившихся на ней твердых частиц масла и других примесей.

На установках типа КТ-3600 и КТ-3600Ар применяются конденсаторы с нижней решеткой, выполненной в виде конуса, из нижней точки которого осуществляется отвод жидкого кислорода в выносной конденсатор. Такая конструкция нижней трубной решетки способствует удалению из конденсатора различных твердых примесей. Однако изготовление конусной решетки достаточно сложно, и конденсаторы с такими решетками до последнего времени не нашли широкого применения в отечественных установках.

Очаг взрыва в конденсаторах с межтрубным кипением кислорода обычно расположен у нижней трубной решетки в одном или нескольких местах. Однако известны случаи, когда наряду со взрывом в нижней части конденсатора происходили взрывы в средней части трубок (на уровне кипения жидкости). Известны два взрыва в конденсаторах установок КТ-1000, очаги которых располагались как на нижних, так и на верхних трубных решетках. Конденсаторы в обоих случаях работали при уровне жидкого кислорода выше верхней трубной решетки.

При взрыве в конденсаторе его наружные стенки обычно бывают сильно выпучены или разорваны, трубки конденсатора сплющены, а при сильных взрывах среза- ны с трубной решетки, сплющены, скручены и изогнуты в виде лучей, расходящихся от места взрыва (рис. 3).

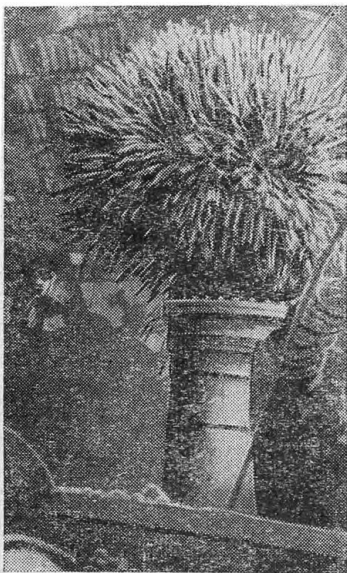


Рис. 3. Внешний вид конденсатора, поврежденного сильным взрывом

При изучении характера разрушений, вызванных взрывом конденсатора одной из установок, А. И. Морозом было найдено несколько групп концов трубок, вырванных из нижней трубной решетки. Концы трубок были спаяны с трубной решеткой только слоем припоя, находящимся на поверхности решетки. В зазорах между отверстиями в решетке и трубками припоя не было, и в кольцевые щели, очевидно, попадал жидкий кислород, который затем выпаривался. При этом в зазоре должно было происходить накопление примесей, содержащихся в жидком кислороде. На наружной поверхности трубок (в пределах толщины трубной решетки) были обнаружены характерные вмятины, свидетельствующие о том, что внутри кольцевого зазора происходили микровзрывы, которые могли вызвать взрыв других взрывоопасных смесей, находящихся в конденсаторе. Подобные же повреждения концов трубок были обнаружены авторами при расследовании ряда взрывов конденсаторов установок КГ-300, КТ-1000 и Г-6800.

Наличие щелей или зазоров было обусловлено принятой технологией изготовления конденсаторов этих установок. В настоящее время конденсаторы выпускаются по технологии, исключающей образование таких щелей.

Несколько взрывов конденсаторов с межтрубным кипением кислорода произошло во время остановки блока разделения или в период пуска после длительной так называемой «холодной стоянки», не сопровождавшейся полным сливом жидкости. Следует иметь в виду, что остановки блоков разделения, их пуск и другие процессы, сопровождающиеся упариванием жидкости в конденсаторе, очень опасны, так как при этом происходит значительное концентрирование примесей в остающейся жидкости.

Примером может служить взрыв в конденсаторе установки КГ-300М, который произошел на десятки суток работы установки после отогрева. За эти десять суток установку семь раз переводили на режим накопления жидкости. Незадолго до взрыва установку кратковременно останавливали для отогрева теплообменника. Взрыв произошел сразу же после пуска и привел к полному разрушению установки. Этот взрыв был четвертым на кислородной станции. Характерно, что станция расположена рядом с маневровыми путями тепловозов, постоянно загрязняющих воздух продуктами сгорания топлива. Несмотря на проведенное перед пуском установки обезжиривание, в жидком кислороде было обнаружено более 0,4 мг/л масла.

Неоднократно происходили взрывы в дополнительных конденсаторах установок Г-6800, расположенных последовательно с основным конденсатором и выполненных в виде аппарата с межтрубным кипением кислорода. Жидкий кислород из такого конденсатора не выводился и в нем накапливались опасные примеси. Практиковавшиеся периодически при эксплуатации установки полные сливы жидкости из дополнительного конденсатора приводили лишь к повышению концентрации примесей в оставшейся жидкости, так как нельзя было отключать подачу в конденсатор азота во время слива жидкости (ввиду отсутствия необходимой арматуры) и слив производили при бурном кипении кислорода. К тому же конструкция конденсатора не давала возможности полностью слить из него жидкость. В настоящее время установки Г-6800 реконструированы и в первую очередь вместо дополнительных конденсаторов установлены витые выносные конденсаторы с внутритрубным кипением кислорода.

Наибольшее количество взрывов произошло в основных конденсаторах установок КГ-300-2Д и КГ-300М. Особенностью этих установок, основанных на холодильном цикле двух давлений, является то, что воздух не только высокого, но и низкого давления подается поршневым компрессором, что способствует поступлению и накоплению в конденсаторах сравнительно больших количеств масла. Кроме того, эти установки имеют конструктивный недостаток — относительно малый объем конденсатора, что способствует более быстрому концентрированию примесей в нем по сравнению с конденсаторами других установок.

Модернизация установок КГ-300-2д и КГ-300М производится в направлении повышения эффективности очистки воздуха от масла и обеспечения проточности конденсаторов с помощью выносных витых конденсаторов. Установки Г-6800, КГ-300-2Д и КГ-300М в настоящее время промышленностью не выпускаются.

Конденсаторы с внутритрубным кипением кислорода

В этих конденсаторах газообразный азот конденсируется на наружной поверхности трубок, а жидкий кислород кипит во внутритрубном пространстве. Конденсаторы такого типа представляют собой, как правило, самостоятельный аппарат, и их устанавливают отдельно от ректификационных колонн. Они бывают прямотрубными и витыми. Прямотрубные конденсаторы выполняют как с естественной циркуляцией, обеспечиваемой благодаря парлифтному движению паро-жидкостной смеси вверх по трубкам, так и оросительного типа, в которых жидкий кислород кипит на внутренней поверхности трубок, стекая по ней тонкой пленкой.

Прямотрубные конденсаторы с естественной циркуляцией нашли широкое применение в крупных отечественных воздухоразделительных установках. Их выполняют в виде вертикального прямотрубного аппарата (рис. 4), состоящего из трубных решеток, наружной обечайки, крышек и трубок длиной около 3 м. Жидкий кислород подается в нижнюю часть конденсатора и поступает в трубки, где он кипит, частично испаряется и с паром поступает на верхнюю трубную решетку, откуда стекает вниз по имеющейся в конденсаторе центральной трубе. При нормальной работе конденсаторов этого типа количество

жидкости, циркулирующей в конденсаторе, значительно превышает количество пара, образующегося в нем. Отношение количества поступающей в трубку жидкости к количеству пара называется кратностью циркуляции. Работа конденсаторов этого типа в режиме кипения с циркуляцией обычно обеспечивается соответствующим

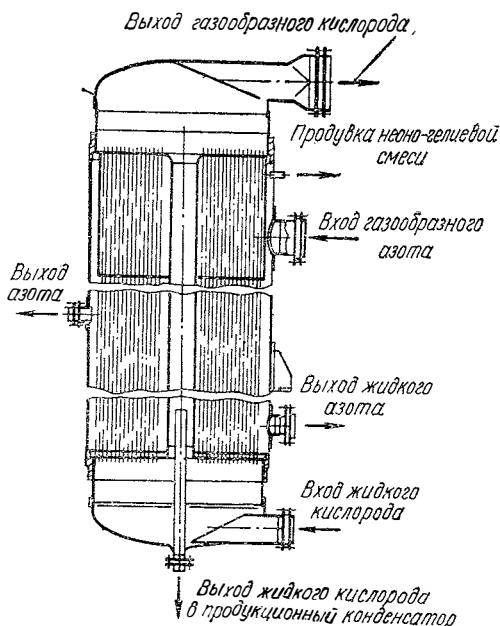


Рис. 4. Прямотрубный конденсатор с естественной циркуляцией

уровнем жидкого кислорода в опускной системе, минимальная величина которого зависит от условий работы конденсатора-испарителя.

Взрывы в прямотрубных конденсаторах с естественной циркуляцией жидкости носят локальный характер, происходят они чаще всего в одной трубке, и в этом случае приводят только к повышению содержания азота в производционном кислороде (рис. 5).

С внедрением на металлургических заводах кислородных конвертеров значительно повысились требования к

чистоте кислорода, выдаваемого воздуходелительной установкой, и появление в конденсаторах перетечек, ухудшающих чистоту продукционного кислорода, стало приводить к остановкам блоков разделения для ремонта конденсаторов. Например, на одном из металлургических комбинатов пришлось остановить кислородную установку БР-1Кч из-за перетечек в конденсаторе.

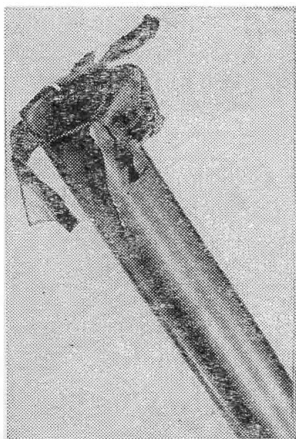


Рис. 5. Трубка конденсатора с естественной циркуляцией, поврежденная локальным взрывом

Осмотр конденсатора показал, что во всех трех случаях разрушение трубок носило взрывной характер. При этом две трубки были разрушены на высоте 1400—1800 мм от нижней трубной решетки и на одной трубке имелись два разрыва на высоте 60 и 250 мм от нижней трубной решетки. Разрушенные трубки имели равные, отогнутые наружу края (см. рис. 5), а трубки, расположенные вокруг разрушенной, были сплюснены и выгнуты наружу на участке длиной около 100—150 мм.

На трубке, извлеченной из основного конденсатора установки БР-1М другого металлургического комбината, помимо участка, который полностью разрушен взрывом, оказалось восемь вздутий, расположенных на участках длиной от 400 до 1500 мм от нижней трубной решетки. Такой же вид имели и некоторые другие трубки. Одна из разрушенных трубок оказалась запаянной со стороны нижней трубной решетки.

Основное количество микровзрывов в трубках произошло в конденсаторах, не имевших вывода жидкого кислорода: в основных конденсаторах установок БР-2, выносных конденсаторах установок БР-1Кч и некоторых других.

Эксплуатация большинства установок, в которых происходили микровзрывы в трубках конденсаторов, проводилась с нарушением инструкции и технологических ре-

комендаций. Например, отмечалась длительная работа с низким уровнем жидкого кислорода в конденсаторах и при пониженных тепловых нагрузках в них; неудовлетворительно проводилась регенерация адсорбента в защитных адсорберах; имели место продувки регенераторов сверху вниз и т. п.

Изучение обстоятельств возникновения микровзрывов в трубках конденсаторов показало, что при неудовлетворительной очистке воздуха от пыли происходит ее накопление в конденсаторах и забивка отдельных трубок, которые в этом случае начинают работать в режиме кипения без циркуляции.

Возникновению микровзрывов в трубках способствовало в ряде случаев неудовлетворительное качество их изготовления. Как было установлено, конденсаторы поступали на монтаж с большим числом трубок, полностью или частично залитых припоем (например, в конденсаторе одной из установок БР-2 таких трубок, забитых грязью, было 157). Нередко имело место смыкание соседних трубок и другие дефекты, приводившие к тому, что гидродинамический режим отдельных трубок сильно отличался от режима работы основной массы трубок; это способствовало накоплению в отдельных трубках взрывоопасных примесей. По этой же причине микровзрывы часто возникали в трубках, расположенных рядом с ранее взорвавшимися.

Накопление взрывоопасных примесей в трубках, приводящее к взрывам, происходит при их работе в режиме кипения без циркуляции или с малой кратностью циркуляции. Условия, при которых обеспечивается безопасная работа длиннотрубных конденсаторов-испарителей, рассмотрены в гл. III.

Кроме локальных взрывов отдельных трубок, в прямотрубных конденсаторах с естественной циркуляцией наблюдались случаи одновременного взрыва значительного числа трубок. Такие взрывы происходили в конденсаторах дополнительных блоков, предназначенных для получения криптонового концентрата. Характерно, что перед взрывом конденсатор обычно длительное время работал в режиме кипения без циркуляции с очень незначительным сливом жидкости. Это способствовало накоплению в жидком кислороде взрывоопасных примесей, которые отлагались на внутренней поверхности трубок.

В течение всего периода работы установки, предшествовавшего одному из таких взрывов, содержание ацетилена в конденсаторе установки было незначительным (следы), однако во время анализов несколько раз наблюдалось желтое окрашивание поглотительного раствора. Проведенное позднее обследование показало, что в перерабатываемом установкой воздухе содержалось большое количество различных углеводородов. Характер разрушений конденсатора свидетельствовал о том, что взрыв произошел как в трубном пространстве, так и над верхней трубной решеткой. Концы части трубок, выступающие над поверхностью трубной решетки, в четырех секторах из шести оказались смяты, а местами некоторые из них вырваны и срезаны. Верхняя трубная решетка была деформирована. Очаги разрушений внутри трубок располагались на участке длиной около 2 м от верхней трубной решетки и заканчивались в районе, соответствующем кажущемуся уровню жидкого кислорода. Характерно, что все разрушенные трубки находились в тех же секторах, что и деформированные концы трубок на верхней трубной решетке. В зоне разрушений имелось значительное число сплюснутых и одновременно разорванных трубок. Одни из этих трубок оказались разорванными «в лист», другие имели несколько локальных разрывов по длине со вздутием перед разрывом (рис. 6). Внутри части разорванных трубок была обнаружена копоть. В результате взрыва была разрушена опора конденсатора и лопнули стяжки опоры криптоновой колонны.

Взрыв, видимо, протекал в две стадии. Иницирование взрыва, очевидно, произошло в трубках средней части конденсатора, после чего в результате выхода детонационной волны в зону верхней трубной решетки произошла детонация на ее поверхности. Возможна и обратная картина взрыва.

Со взрывом в конденсаторе криптоновой колонны была связана и одна из наиболее крупных аварий на воздухоразделительной установке БР-1, которая произошла на одном из химических комбинатов. В результате аварии был полностью разрушен дополнительный блок, значительные повреждения получил основной блок разделения и серьезно пострадало здание цеха. Характер разрушений свидетельствовал о том, что в установке произошло два взрыва: в конденсаторе криптоновой колонны и в

нижней части дополнительного блока. Конденсатор криптоновой колонны был выброшен из блока на расстояние более 10 м, обе его крышки были сорваны, большое число трубок разорвано.

Ударная волна, образовавшаяся при взрыве в конденсаторе, очевидно, инициировала взрыв деревянного

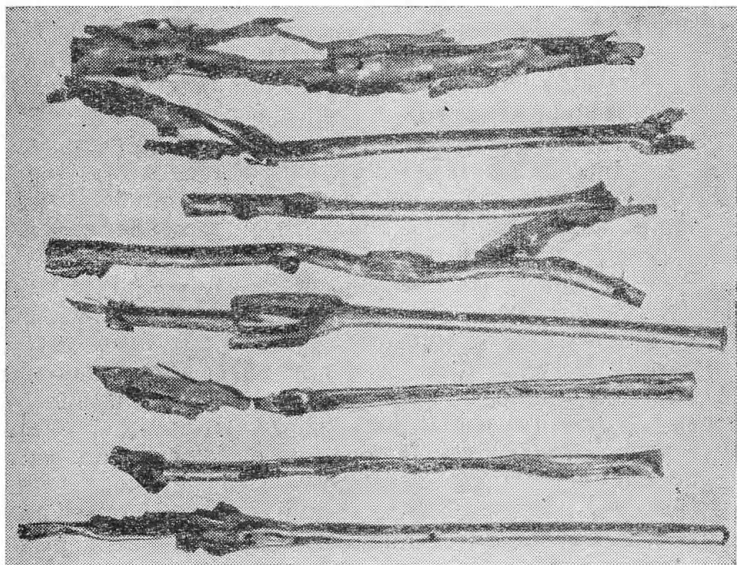


Рис. 6. Трубки, поврежденные взрывом в конденсаторе с внутритрубно́м кипением

настила, расположенного в нижней части дополнительного блока и пропитанного жидким кислородом вследствие его утечек. О наличии утечек свидетельствовало обмерзание нижней части дополнительного блока в районе вентилей слива и обогрева. Тротиловый эквивалент взрыва составил 3—4 кг тринитротолуола.

Конденсатор криптоновой колонны этой установки длительное время работал при недостаточном уровне жидкого кислорода, чему способствовали изменения технологической схемы и демонтаж отделителя жидкости, выполненные недостаточно квалифицированно. Кроме того, не проводился систематический контроль за содер-

жанием углеводородов в жидком кислороде, а дополнительный блок работал без подогрева более длительное время, чем полагалось по инструкции (105 дней вместо 90 дней).

На другом предприятии произошло подряд несколько взрывов в конденсаторах дополнительного блока установки БР-1М. Характерным для этой установки был значительный запас теплообменной поверхности в конденсаторах. При эксплуатации установки очень часто (1—2 раза в месяц) проводили продувку регенераторов сверху вниз в связи с быстрым повышением их сопротивления. Возникновению взрывов, очевидно, способствовало и то, что после первых взрывов, при которых было повреждено сначала 250, а затем 320 трубок, конденсаторы не заменили, а только заглушили разрушенные трубки и продолжали эксплуатацию с большим числом деформированных трубок.

Известно несколько взрывов в конденсаторах с внутритрубным кипением, при которых трубки повреждены не были, а были только вырваны одна или обе крышки конденсатора. В этом случае отложение взрывоопасных примесей происходило, по-видимому, на внутренней поверхности верхней части центральной трубы, по которой стекает пленка жидкости. В связи с достаточно большим количеством тепла, подводимого к этой поверхности, жидкость на ней при малой циркуляции может выкипать полностью, в результате чего происходит отложение взрывоопасных примесей.

Конденсаторы оросительного типа являются прямотрубными аппаратами (длина трубок достигает 7,5 м, диаметр — около 20 мм), в которые жидкий кислород подается сверху. Испарение кислорода происходит при его стекании тонким слоем по внутренней поверхности трубок. Конденсаторы этого типа не нашли применения на отечественных установках, однако их широко применяют за рубежом.

Известно несколько случаев взрывов в нижней части таких конденсаторов. В результате этих взрывов значительные повреждения получали и другие аппараты воздушоразделительных установок. Повреждения трубок конденсаторов имели характер внутренних взрывов, причем некоторые трубки были разорваны в нескольких местах. Причиной взрыва являлось, вероятно, накопление

взрывоопасных примесей на внутренней поверхности трубок вследствие работы конденсатора с почти полным испарением жидкости.

Кроме приведенных выше типов конденсаторов, достаточно широкое применение нашли витые конденсаторы (рис. 7), используемые в качестве дополнительных

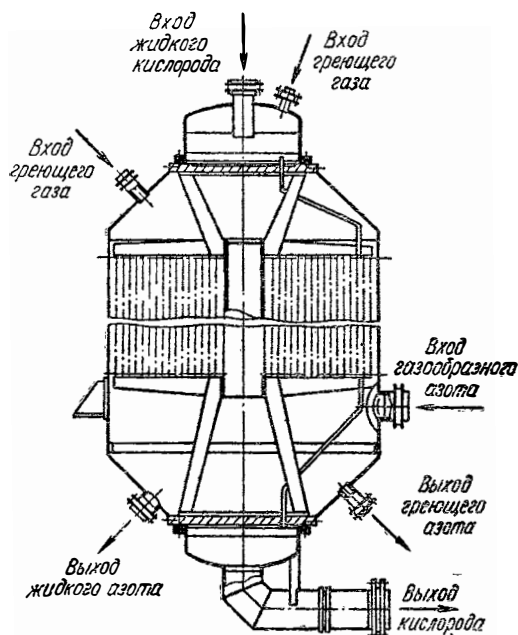


Рис. 7. Витой конденсатор с внутритрубным кипением

(выносных) и предназначенные для испарения продукционного кислорода, поступающего в виде жидкости из основного конденсатора. Использование выносных конденсаторов обеспечивает проточность жидкости в основных конденсаторах и исключает накопление в них взрывоопасных примесей.

Конструктивное выполнение витого конденсатора показано на рис. 7. Кипение кислорода происходит в трубках длиной около 14 м и диаметром 8—9 мм; число трубок составляет от 100 до 1000.

Нормальная работа этих конденсаторов может быть

обеспечена только при равномерной подаче жидкости ко всем трубкам. Это достигается установкой на входе в трубки специальных насадок, а также равномерным распределением поступающего жидкого кислорода по верхней трубной решетке. Несмотря на принимаемые меры жидкость по трубкам, видимо, распределяется неравномерно. Подтверждением этому является постоянное колебание уровня жидкости в отделителе, куда она стекает из конденсатора. Очевидно, то одни, то другие трубки работают в «сухом режиме», при котором не вся их поверхность омывается жидкостью.

В некоторых установках (например, в установках типа КТ-3600 с получением криптонового концентрата) конденсаторы этого типа постоянно работают в «сухом режиме». Однако известно очень мало случаев взрывов в трубках таких конденсаторов. Это можно объяснить тем, что в процессе работы витого конденсатора происходит периодическая промывка всех трубок жидкостью. При этом из трубок удаляются накопившиеся в них взрывоопасные примеси. Высокая скорость паро-жидкостной смеси в трубках (до 7 м/с) также препятствует накоплению примесей в трубках.

ВЗРЫВЫ В ОТДЕЛИТЕЛЯХ ЖИДКОСТИ

Отделитель жидкости (называемый иногда абшайдером) представляет собой инерционный сепаратор, предназначенный для отделения жидкости из паро-жидкостного потока, выходящего из витого конденсатора. Его выполняют в виде сосуда с конусным днищем (рис. 8), в верхней части которого обычно располагают насадку из колец Рашига. Характерной особенностью работы этих аппаратов является поступление в них жидкого кислорода, имеющего наибольшую в данном блоке концентрацию взрывоопасных примесей.

Известен случай, когда на одном предприятии вследствие крайней нерегулярности слива жидкости из отделителя и повышенной загрязненности перерабатываемого воздуха в слитом жидком кислороде были видны плавающие капли другой жидкости. Анализом было установлено, что эти капли состояли в основном из этилена и пропилена. В состав капель входили также ацетилен, бутилен и другие углеводороды. Опасность такой гетерогенной системы подтверждается тем, что на этом же пред-

приятии ранее произошел взрыв в ведре с жидким кислородом, слитым из отделителя.

Взрывы отделителей, происходившие неоднократно, обычно бывают связаны либо с нерегулярностью слива из них жидкости, либо с поддержанием в них повышенного уровня жидкости, что приводит к попаданию капель жидкости на сепарирующую насадку, выкипанию на ней жидкости и накоплению взрывоопасных примесей.

Имеются сведения о взрыве, происшедшем в ФРГ на установке, оснащенной многопоточными пластинчатыми теплообменниками (взамен регенераторов). Взрыв произошел в отделителе жидкости, расположенном между пластинчатыми теплообменниками и низкотемпературными адсорберами. Скапливающийся в отделителе жидкий обогащенный кислородом воздух периодически подавали в куб нижней колонны. Как следует из сообщения, работа установки характеризовалась повышенным количеством жидкости в воздухе после теплообменников и наличием в них масла, которое попадало из воздушных фильтров. Взрыв произошел в период пуска установки после кратковременной остановки, во время которой пластинчатые теплообменники переохладились, что способствовало конденсации воздуха. Причиной взрыва явилось накопление в обогащенном кислородом жидком воздухе масла и других взрывоопасных примесей.

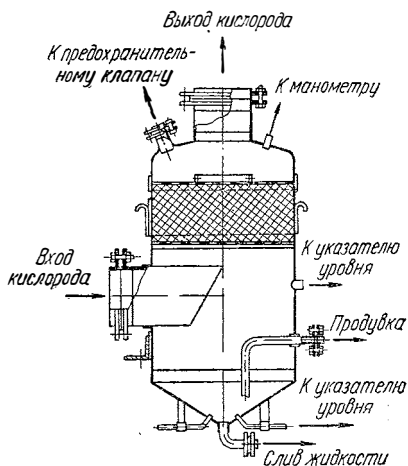


Рис. 8. Отделитель жидкости

ВЗРЫВЫ В КЛАПАННЫХ КОРОБКАХ КИСЛОРОДНЫХ РЕГЕНЕРАТОРОВ

Конструктивно клапанная коробка регенератора (рис. 9) представляет собой сосуд, в верхней части которого на клапанной доске расположены автоматические

клапаны регенераторов. По трубопроводу, проходящему в центральной части клапанной коробки, во время периода теплого дутья проходит воздух. Газообразный кислород в период холодного дутья из выносного конденсатора или верхней колонны подается в патрубок, расположенный в верхней части клапанной коробки. Капли жидко-

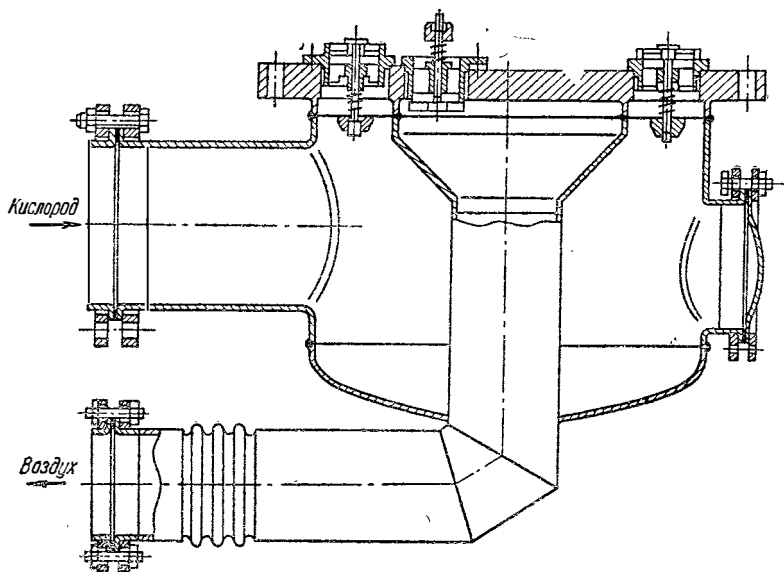


Рис. 9. Клапанная коробка регенератора

сти, содержащиеся в газообразном кислороде, при его прохождении через клапанную коробку отделяются и скапливаются в ее нижней части. Во время теплого дутья эта жидкость упаривается и обогащается взрывоопасными примесями. В результате длительной непрерывной работы установки в клапанной коробке может накопиться сравнительно большое количество взрывоопасной смеси, которая при возникновении достаточного импульса может взорваться.

Характер разрушений во время одного из взрывов в клапанной коробке был следующим: днище коробки разорвано, рваные края в виде лепестков направлены наружу, отдельные части днища скручены и оторваны (рис.

10). Осколками в двух местах пробило насквозь трубопровод, проходящий рядом с клапанной коробкой. Внутренняя труба клапанной коробки оказалась разорванной и имела сквозное боковое отверстие диаметром около 120 мм. Этот взрыв привел также к очень серьезным разрушениям кожуха блока разделения и опор аппаратов из-за мгновенного прорыва большого количества сжатого воздуха внутрь кожуха блока.

Проведенные позднее обследования показали значительную загрязненность перерабатываемого воздуха различными углеводородами.

Попадание капель жидкости в клапанные коробки является следствием неудовлетворительной конструкции сепарирующего устройства конденсатора. После изменения конструкции сепаратора поступление жидкости в клапанные коробки прекратилось. Кроме того, поступление жидкости в клапанные коробки может происходить при превышении уровня жидкости в конденсаторах и сборниках верхних колонн (при работе с отбором из них газообразного кислорода).

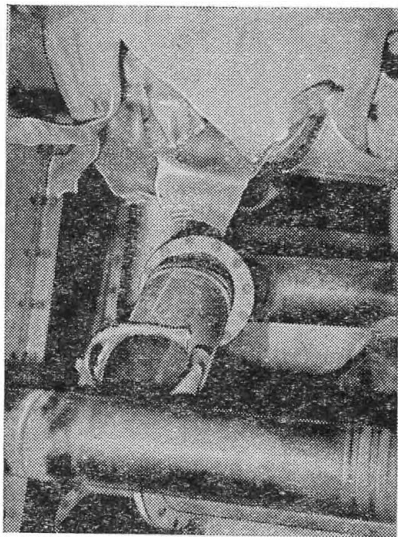


Рис. 10. Клапанная коробка кислородного регенератора, разрушенная взрывом

ВЗРЫВЫ В АДСОРБЕРАХ, УСТАНОВЛИВАЕМЫХ НА ПОТОКЕ КУБОВОЙ ЖИДКОСТИ

Перед внедрением адсорберов в воздухоразделительные установки зарубежными и советскими исследователями было установлено, что адсорбент, насыщенный ацетиленом, невзрывоопасен. Впоследствии этот вопрос повторно изучался, причем в этом случае исследовались отечественные адсорбенты, насыщенные не только ацети-

леном, но и продуктами разложения масла (подробно см. гл. IV). Результаты исследований в соответствии с теоретическими положениями подтвердили, что адсорбенты, насыщенные ацетиленом, а также продуктами разложения масла, являются невзрывоопасными.

В то же время в практике эксплуатации воздухоразделительных установок известно несколько случаев взрывов адсорберов. Два взрыва произошли при работе установок с большим содержанием ацетилена в кубовой жидкости. В этих случаях, очевидно, был превышен предел растворимости ацетилена в кубовой жидкости и имело место отфильтровывание и накопление твердого ацетилена на нижней сетке адсорбера.

На одной из кислородных станций на двух установках один за другим произошли четыре взрыва в нижних частях адсорберов. Окружающий кислородную станцию воздух был сильно загрязнен ацетиленом, о чем свидетельствовали анализы, а также несколько взрывов, происшедших ранее в конденсаторах установок ВАТ-100. Взрывы происходили в конце слива жидкости из адсорберов. Как было установлено, трубка слива жидкости была расположена таким образом, что в течение всего периода работы адсорбера в нее поступала и выпаривалась кубовая жидкость. После изменения расположения адсорберов и их коммуникаций взрывы прекратились.

Один из взрывов произошел при отключении адсорбера для отогрева и регенерации непосредственно после слива из него жидкости. Характер разрушений и данные аналитического контроля не давали оснований для заключения о том, что причиной взрыва было накопление твердого ацетилена на нижней сетке адсорбера. Последующее обследование показало, что причиной взрыва могло быть большое количество этилена, десорбировавшегося после слива жидкости из адсорбера.

По заключению комиссии причиной другого взрыва, происшедшего в нижней части адсорбера установки КГ-300-М, было накопление на фильтре и входной решетке адсорбера большой массы масла.

Известен также взрыв большой силы в адсорбере при его разборке без предварительного отогрева.

Взрыв в адсорбере на установке УКГС-100 произошел при следующих обстоятельствах: на воздушном компрессоре 2СГ-50, работавшем при температуре воздуха пос-

ле I ступени около 200°C , загорелся нагар в нагнетательном трубопроводе I ступени. Компрессор был отключен, а на установку подан воздух от другого компрессора; через 30 мин после этого произошел взрыв в адсорбере.

Известно, что при вспышках нагара в трубопроводах воздушных компрессоров образуется большое количество различных углеводородов, которые потоком воздуха вносятся в блок разделения, и поэтому продолжать эксплуатацию установки после вспышки в компрессоре нельзя. Причиной взрыва адсорбера явилось, очевидно, накопление твердых взрывоопасных примесей на входной решетке адсорбера.

ВЗРЫВЫ, НЕ СВЯЗАННЫЕ С НАКОПЛЕНИЕМ В АППАРАТАХ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

В практике эксплуатации воздухоразделительных установок известны взрывы, причиной которых являлись утечки жидкого кислорода из-за неплотностей в аппаратах и образование взрывоопасной смеси жидкий кислород — органическое вещество.

Один из таких взрывов, приведший к очень тяжелым последствиям, произошел в ФРГ [2]. Как было установлено, во время ремонта блока произошло загорание деревянного, покрытого оцинкованным железом изоляционного фундамента под блоком разделения. Дерево продолжало незаметно тлеть и после пуска блока разделения. Из-за неплотностей в аппаратуре жидкий кислород пропитал деревянный фундамент, а наличие тлеющего дерева послужило импульсом для взрыва. В последние годы произошло еще несколько взрывов, вызванных наличием деревянных деталей во внутриблочном пространстве.

Очень сильный взрыв произошел в изоляции блока КТ-1000 во время ремонта установки после промывки ректификационной колонны спиртом. При промывке значительное количество спирта через неплотности в конденсаторе попало в изоляцию. После пуска установки была обнаружена утечка кислорода из конденсатора, в результате чего внутри кожуха блока образовалась взрывоопасная система (изоляция, пропитанная спиртом и жидким кислородом). Взрыв произошел при внесении в изоляцию

онное пространство горелки для проведения автогенных работ по устранению утечек. Работу выполняли без отогрева установки.

Известно несколько взрывов, происшедших при работах с жидким кислородом. Например, на одном из кислородных заводов наполнение транспортных цистерн производилось на площадке с асфальтовым покрытием. При устранении утечки, в результате которой жидкий кислород попадал на асфальт, рабочий уронил инструмент, что привело к взрыву.

На другом предприятии из-за недосмотра персонала на железнодорожные пути было пролито большое количество жидкого кислорода. Через несколько часов произошел достаточно сильный взрыв, разрушивший участок железнодорожного пути длиной около 10 м.

В США взрыв в блоке разделения был вызван тем, что вытекающее из турбодетандера масло пропитало изоляцию, а утечка жидкого кислорода привела к образованию взрывоопасной системы.

Одна из серьезных аварий произошла вследствие попадания жидкости, обогащенной кислородом, в редуктор турбодетандера, а из него — в маслбак. Произошедший взрыв разрушил маслбак, редуктор и корпус детандера.

На одном из металлургических заводов с целью экономии воздух, поступающий из воздуходувки для регенерации блоков осушки кислорода, подавали в поршневые воздушные компрессоры. Такая система проработала более шести лет, пока компрессоры не взорвались из-за попадания в них кислорода вследствие неисправности вентилей на блоке осушки.

ПРИЧИНЫ ВЗРЫВОВ В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

Взрывы возникают в тех местах воздухоразделительной установки, где происходит выпаривание жидкого кислорода или обогащенного кислородом жидкого воздуха. Это связано с накоплением в этих местах горючих веществ, образующих с кислородом взрывоопасную систему. Источниками поступления в воздухоразделительную установку горючих веществ являются перерабатываемый атмосферный воздух, а также поршневые компрессоры и

детандеры. Несмотря на ничтожные количества опасных примесей, содержащихся в воздухе, они могут накопиться в некоторых аппаратах блоков разделения в количестве, достаточном для образования взрывоопасной системы.

Для возникновения взрыва, кроме горючей смеси, необходим и некоторый начальный импульс. Таким импульсом для взрыва в воздухоразделительных установках могут явиться следующие факторы: кавитационные явления в жидкости, разряд статического электричества, трение твердых частиц взрывоопасных примесей между собой и о стенки аппаратов, присутствие особо реакционноспособных веществ (озона, окислов азота, неустойчивых органических соединений типа перекисей) и т. п.

Предположение о том, что инициатором взрывов в конденсаторах воздухоразделительных установок является озон, было выдвинуто еще Ж. Клодом [3]. Последующими экспериментами (см. гл. IV) было показано, что озон при температуре жидкого кислорода вступает в реакцию с ненасыщенными углеводородами и повышает чувствительность к взрыву смесей жидкий кислород — горючие вещества.

Окись и закись азота, как показали опыты, не вступают в реакцию с ненасыщенными углеводородами при 90°K и не увеличивают чувствительность к воспламенению смесей жидкий кислород — углеводороды. Однако, если в смесь жидкого кислорода с углеводородами вводили озон (в количествах более 200 микродолей) и двуокись азота, то чувствительность системы к воспламенению возрастала более, чем при наличии одного озона. В настоящее время установлено, что озон в небольших количествах (примерно $0,1 \text{ см}^3/\text{м}^3$) постоянно присутствует в атмосфере, а в районах, где сконцентрированы нефтяные и нефтеперегонные предприятия, а также вблизи линий электропередач концентрация озона в атмосфере может кратковременно достигать $1 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и более. Экспериментально присутствие озона в разделительных аппаратах обнаруживали очень редко. Не исключена возможность образования озона в жидком кислороде в результате разряда статического электричества, но благодаря хорошей растворимости озона в жидком азоте и кислороде и относительно большой упругости пара ($0,1 \text{ мм рт. ст.}$) концентрирование его в разделительном аппарате маловероят-

но. Наиболее благоприятные условия для накопления озона существуют в колоннах для получения первичного криптонового концентрата. Имеются сведения о том, что на одном из металлургических комбинатов при определении содержания ацетилена в жидкости, сливаемой из конденсатора колонны для получения первичного криптонового концентрата, неоднократно обнаруживали озон в количестве до 3—4 см³/л жидкости. При этом часто наблюдалось растрескивание резиновых шлангов, которые используются при проведении анализов жидкого кислорода на ацетилен. Характер разрушений шлангов аналогичен растрескиванию резины в присутствии озона.

Еще в 1934 г. К. И. Иванов и др. [4] указали на окислы азота, как на один из возможных инициаторов взрыва. Являясь в качестве переносчика кислорода достаточно активным катализатором окисления углеводородов и, в частности, ацетилена, окислы азота, помимо того, способны непосредственно реагировать с ацетиленом, образуя ряд азотсодержащих органических соединений, часть которых способна взрываться. Возможность взаимодействия окислов азота, в частности NO, с кислородом и насыщенными углеводородами (C₂H₄, C₃H₈ и C₄H₁₀), за исключением ацетилена, при комнатной температуре была исследована Карватом [5]. В результате происходившей при этом реакции образовывались капли желтого маслянистого вещества, которое оказалось менее чувствительным к ударам в смеси с жидким кислородом, чем исходные углеводороды.

Этим же автором была изучена возможность образования таких веществ при температуре 90К в смеси с жидким кислородом. Опыт с использованием ацетилена и NO₂ показал, что химические соединения окислов азота и углеводородов не могут образоваться в среде жидкого кислорода. Образующиеся при комнатной температуре продукты реакции вряд ли могут проникнуть в основной конденсатор, так как они имеют температуру кипения около 353—363К (80—90°С), легко разлагаются и подвергаются осмолению при 393К (120°С). Закись и окись азота, будучи воспламеняемыми, не инициируют горение даже в случае образования суспензии каждой из этих окисей с жидким кислородом.

Совместные кристаллы окиси азота и ацетилена, содержащие более 25% (мол.) ацетилена, обладали в жид-

ком кислороде той же чувствительностью к воспламенению, что и ацетилен [6].

Таким образом, до настоящего времени не ясна роль окислов азота в возникновении взрывов в воздухоразделительных аппаратах.

К электрическим инициаторам может быть отнесен разряд статического электричества, возникновение и накопление зарядов которого в потоке жидкого кислорода обуславливается достаточно большим удельным электрическим сопротивлением жидкого кислорода (более 10^{14} Ом·см). Оно может существенно меняться в зависимости от состава примесей, содержащихся в жидком кислороде.

Рядом исследователей было показано, что поток чистого жидкого кислорода не возбуждает электрического заряда, однако даже при очень небольшом содержании частиц льда в потоке жидкого кислорода создается значительное напряжение. Так, если переливать жидкий кислород из одного ведра в другое на открытом воздухе и ведро, в которое переливается жидкий кислород, установить на резиновом коврике, то на металлической поверхности ведра образуется электростатический потенциал напряжением до 3000В.

Работами, проведенными фирмой «Эйр Продактс», было показано, что жидкий кислород, содержащий до 2—3 микродолей CO_2 , не возбуждал электростатических зарядов. При повышении содержания CO_2 до 200—300 микродолей создавался электростатический потенциал до 3000 В.

Исследования, выполненные Н. Г. Дроздовым и С. П. Носовым, показали, что возможность образования зарядов статического электричества в жидком кислороде обуславливается наличием в нем твердых частиц. Величина напряженности электростатического поля зависит от скорости движения частиц в жидком кислороде, количества примесей и их природы, а знак электрических зарядов — от природы примесей. Наличие в жидком кислороде частиц активного глинозема и двуокиси углерода приводит к электризации жидкого кислорода с отрицательным знаком заряда, тогда как наличие частиц силикагеля приводит к электризации с положительным знаком. Изучение процесса электризации потока жидкого кислорода при его дросселировании показало, что напряжен-

ность электрического поля имеет тенденцию к быстрому возрастанию при увеличении скорости жидкого кислорода.

Таким образом, жидкий кислород при движении и кипении в аппаратах блоков разделения воздуха может электризоваться, причем потенциал потока достигает сравнительно больших величин.

Некоторые исследователи [7] считают, что основным инициатором взрывов в воздухоразделительных аппаратах является импульс

давления, возникающий в результате удара газовой волны, гидравлического удара и явлений кавитации.

В газообразных системах причиной местного адиабатического сжатия газа может служить ударная волна, возникающая при резком открывании вентилей и протекании потока газа с большой скоростью в коленах трубопроводов.

На рис. 11 приведена зависимость температуры адиабатического

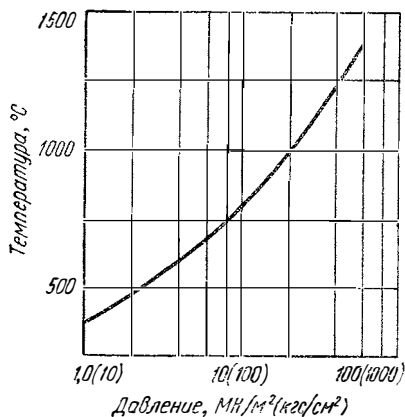


Рис. 11. Зависимость температуры адиабатического сжатия кислорода от давления

сжатия кислорода от давлений [8], показывающая, что при адиабатическом сжатии кислорода до 7 МН/м^2 (70 кгс/см^2) газ нагревается до 700°C , а при сжатии до 20 МН/м^2 (200 кгс/см^2) до 1000°C .

Очень высокие локальные температуры могут возникать при адиабатическом сжатии пузырьков газа, находящихся в жидкости при ее кипении. Гидравлические ударные волны могут вызывать мгновенное сжатие пузырьков с нагреванием заключенного в них газа до адиабатических температур сжатия. Как показали исследования [9], при бурном вскипании жидкого кислорода, когда скорость потока достигает 10 м/с и более, давление в прямой ударной волне может увеличиться до 10 МН/м^2 (100 кгс/см^2), а в отраженной волне — до 20 МН/м^2

(200 кгс/см²). При распространении ударной волны в жидкости пузырьки газообразного кислорода сжимаются и температура в них может достигать 620°С при давлении 5 МН/м² (50 кгс/см²) и 1300°С при давлении 10 МН/м² (100 кгс/см²) (при расчете начальную температуру кислорода принимали равной 100 К). В этой же работе указывается, что при расчете по формуле Рэлея давление при кавитационном захлопывании газовых полостей в жидкости может достигать тысяч атмосфер.

Точно выявить и изучить все импульсы, которые могут служить причинами взрывов воздухоразделительных аппаратов, очень трудно. А некоторые из них — накопление зарядов статического электричества, адиабатический разогрев газа в результате ударных волн и т. п. — невозможно полностью исключить. В связи с этим мероприятия, направленные на обеспечение безопасной эксплуатации воздухоразделительных установок и другого кислородного оборудования, должны способствовать устранению возможности образования взрывоопасных систем.

Глава II

ВЕЩЕСТВА, ПОСТУПАЮЩИЕ В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, И ИХ СВОЙСТВА

ОПАСНЫЕ ПРИМЕСИ ВОЗДУХА

В современных условиях атмосферный воздух промышленных районов и предприятий сильно загрязнен различными веществами, которые вместе с воздухом поступают в воздухоразделительную установку. Кроме того, источником загрязнения воздуха углеводородами в самой воздухоразделительной установке являются поршневые компрессоры и детандеры, для смазки цилиндров и движущихся частей которых применяют различные масла. Некоторое загрязнение перерабатываемого воздуха маслом происходит в фильтрах для очистки его от пыли перед поступлением в компрессор.

В крупных воздухоразделительных установках основным источником поступления опасных примесей в аппа-

раты является атмосферный воздух. Состав и количество этих примесей зависят от места расположения установки и типа предприятий, находящихся вблизи нее. Нефтехимические и металлургические предприятия выбрасывают в воздух предельные и непредельные углеводороды (в том числе ацетилен), окислы азота, сероуглерод и т. д.

Ацетилен является постоянной примесью воздуха промышленных районов и присутствует в количествах от 0,001 до 1 см³/м³. Содержание его в воздухе в зависимости от близости ацетиленовых станций, сварочных цехов, заводов по производству карбида кальция и т. д. может увеличиваться до 3 см³/м³, а иногда достигать 15—30 см³/м³.

Для металлургического производства характерны источники выделения ацетилена, связанные с утечкой коксового газа при его получении, транспортировке и сжигании, а также с наличием карбида кальция в составе белых и карбидных металлургических шлаков. Ацетилен образуется при коксовании углей и содержится в небольшом количестве в коксовом газе, поэтому коксовые батареи являются сильным источником загрязнения воздуха. Ацетилен выделяется также у мест потребления коксового газа, например в мартеновских цехах.

Большое количество ацетилена выделяется в электроплавильных цехах в связи с наличием карбида кальция в шлаках. Карбидные и белые шлаки при остывании на воздухе рассыпаются в порошок, что облегчает разложение содержащегося в них карбида кальция под действием влаги воздуха. Часть ацетилена выделяется непосредственно в цехах, а остальное количество — по мере разложения карбида кальция в шлаковых отвалах.

Ацетилен выделяется в воздух и при производстве газосварочных работ. В помещении, где расположены ацетиленовые генераторы, было обнаружено в летнее время около 1500 см³ ацетилена в 1 м³ воздуха. Источником выделения ацетилена является также карбидный ил. Например, на одном машиностроительном заводе содержание ацетилена в жидком кислороде, вырабатываемом небольшими установками газообразного кислорода, было постоянно высоким, достигая 3 см³/м³. Как оказалось, воздухозабор компрессора, питающего установки

воздухом, был расположен в 10 м от небольшого ящика, в который сбрасывали карбидный ил.

Много ацетилена выделяется и при самих газосварочных работах. Например, в воздухе цеха завода металлоконструкций содержание ацетилена составляет 0,15—0,25 см³/м³.

В связи с трудностями аналитического характера определение содержания в воздухе промышленных районов других углеводородов было начато как у нас, так и за рубежом сравнительно недавно.

По литературным данным [10], содержание вредных примесей в сухом атмосферном воздухе следующее, микродоли:

Примесь . . .	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	N ₂ O	O ₃	CO
Содержание .	~1	~0,1	0,001—1,0	0,5	0—0,05	До 35

Кроме этих примесей, в воздушном бассейне промышленных предприятий могут присутствовать другие углеводороды: пропан, этилен, пропилен и более тяжелые, а также сероуглерод, сероводород, серный ангидрид и некоторые другие.

Хроматографическим методом было определено следующее содержание углеводородных примесей в воздухе 16 заводов [11], микродоли:

Углеводороды .	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₂	C ₃ H ₄	C ₄ H ₈ +C ₅
Содержание * .	0,10	0,08	0,03	0,03	0,04	0,02	0,08
	(1,27)	(0,59)	(0,32)	(0,49)	(0,33)	(0,17)	(0,57)

* Среднее, а в скобках максимальное.

В СССР Е. В. Вагиным был разработан хроматографический метод отдельного определения в воздухе микропримесей предельных и непредельных углеводородов [12]. Этим методом было выполнено исследование состава и содержания углеводородных примесей в воздухе четырнадцати металлургических и химических предприятий (Вагин Е. В. [13, с. 18]; Вагин Е. В., Масумов Д. И., Разин В. М. [14, с. 25]). Обследование показало, что основными источниками загрязнения воздуха на металлургических предприятиях являются коксохимическое, мартеновское и доменное производства, хранилища нефти и мазута, теплоэлектроцентрали. На химических предприятиях почти все производства выбрасывают в воздух различные углеводороды.

Было установлено, что состав и содержание углеводов в воздухе — величины переменные, зависящие от многих факторов, и прежде всего от источников загрязнений и метеорологических условий. В то же время было обнаружено, что определенная группа углеводов содержалась в воздухе всех обследованных предприятий, независимо от характера производства. В эту группу входят легкие углеводороды (метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изо- и *n*-бутан); ацетилен и метилацетилен; бутены [бутен-1, изобутилен, бутен-2 (транс), бутен-2 (цис)]; тяжелые углеводороды $C_5—C_6$ [изо- и *n*-пентан; 3-метилбутен-1; 3,3-диметилбутен-1; 2-метилбутен-1; бутадиен-1, 2; пентен-2 (цис) и 2-метилбутен-2].

Специфическим отличием воздушного бассейна того или иного предприятия является то, что содержание некоторых углеводородов систематически отклоняется от среднего количества, а также наблюдается присутствие других, как правило, более тяжелых углеводородов. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что среднее содержание углеводов в воздушных бассейнах обследованных предприятий изменяется в пределах от 0,0002 до 0,1 мг/м³. Содержание легких углеводородов (этана, этилена, пропана и бутана) больше содержания тяжелых углеводородов группы $C_5—C_7$ примерно на 1,5—2 порядка.

Кроме предельных и непредельных углеводородов, в воздухе содержатся и другие углеводороды. Метод хроматографического определения содержания в воздухе микропримесей кислородсодержащих и ароматических углеводородов [15] позволит установить содержание этих веществ в воздушных бассейнах промышленных предприятий.

По литературным данным, большое количество углеводов выделяется автотранспортом и тепловозами, а также котельными и электростанциями, работающими на твердом и жидком топливе.

Кроме указанных примесей, в воздушном бассейне ряда химических предприятий (особенно вблизи предприятий по производству искусственного волокна и ТЭЦ, работающих на сернистых углях) содержится большое количество сероуглерода. Так, по литературным данным, в воздухе на территории предприятий по производству искусственного волокна содержится 0,25—0,4 мг/м³ се-

Таблица 2

СРЕДНЕЕ И МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ¹ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ВОЗДУХЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, мг С/м³

Заводы	Углеводороды				
	этан + этилен + + пропан	пропилен + изобу- тан + (<i>n</i> -бутан) + +бутен-1+изобутилен	ацетилен	ацетиленсодержащие углеводороды	тяжелые углеводо- роды от С ₅ и выше
Металлургический:					
№ 1	0,0171 (0,0413)	0,0215 (0,0822)	0,0251 (0,1400)	0,0015 (0,0455)	0,0310 (0,7341)
№ 2	0,0304 (0,6662)	0,0099 (0,0893)	0,0069 (0,0562)	0,0011 (0,0739)	0,0110 (0,6667)
№ 3	0,0300 (0,1837)	0,0198 (0,1391)	0,0150 (0,0890)	0,0015 (0,0829)	0,0185 (0,3272)
№ 4	0,0244 (0,1852)	0,0020 (0,0185)	0,0014 (0,0121)	0,0002 (0,0020)	0,0101 (0,2566)
№ 5	0,0252 (0,1419)	0,0173 (0,2328)	0,0014 (0,0210)	0,0093 (0,1091)	0,0113 (0,1658)
Химические:					
№ 1 (1964 г.)	0,0115 (1,4820)	0,0183 (0,8125)	0,0041 (0,0280)	0,0002 (0,0034)	0,0191 (0,1443)
№ 1 (1967 г.)	0,0232 (0,2750)	0,0173 (0,1437)	0,0113 (0,0926)	0,0028 (0,1087)	0,0231 (0,3885)
№ 2	0,0394 (0,4190)	0,3720 (1,0835)	0,0341 (0,2000)	0,0006 (0,0585)	0,0041 (0,1437)
№ 3	0,1028 (0,2372)	0,0084 (0,0531)	0,0037 (0,0250)	—	0,0009 (0,0515)
№ 4	0,0278 (0,1536)	0,0207 (0,2396)	0,0052 (0,1148)	0,0007 (0,0345)	0,0030 (0,0405)

¹ В скобках — максимальные значения.

роуглерода и даже в радиусе 1 км от предприятий обнаруживали до 0,05 мг сероуглерода на 1 м³ воздуха. По другим данным на расстоянии 2,5 км от такого же предприятия содержание сероуглерода в воздухе составляло 0,04 мг/м³. Выброс сероуглерода на последнем предприятии осуществлялся через трубу высотой около 100 м.

В засасываемом в воздухоразделительную установку воздухе может также содержаться пыль различного происхождения. В некоторых промышленных районах в состав атмосферной пыли входит значительное количество углеродистых продуктов сжигания отходов производства и неполного сгорания топлива, обладающих очень высокой дисперсностью. Такая пыль, несмотря на наличие фильтров, может попадать в аппараты воздухоразделительной установки и накапливаться в них.

Источниками пыли в самих воздухоразделительных установках могут являться регенераторы с каменной насадкой при неудовлетворительной их эксплуатации, адсорбционные блоки осушки и жидкостные адсорберы, заполненные твердыми адсорбентами. Воздух может загрязняться также продуктами коррозии металлических трубопроводов. Хотя эти виды пыли сами по себе опасности не представляют, однако они способствуют электризации жидкого кислорода и, кроме того, могут вызывать засорение трубок в аппаратах.

Большое количество углеводородов может поступать в блоки разделения воздуха из поршневых компрессоров и детандеров, смазываемых маслом. При высокой температуре сжатия и обильной смазке воздух уносит из компрессора большое количество масла в виде пара и капель. Установлено, что содержание масла в воздухе после IV и V ступеней одного из компрессоров составляло 0,03—0,6 мг/м³, причем температура воздуха при сжатии не превышала 120°С.

При работе компрессоров в цилиндрах может происходить термическое и окислительное разложение смазочных масел. Опыты по исследованию возможности разложения цилиндрического смазочного масла двух сортов в компрессоре, из которого сжатый воздух выходил с температурой 180°С, показали, что при применении авиационного масла с температурой вспышки 230—240°С в воздухе после компрессора был обнаружен ацетилен [16]. При смазке компрессора маслом с температурой

вспышки 280—285° С ацетилена в воздухе не обнаружено.

По данным других авторов [17], при разложении смазочного масла образуются как жидкие, так и газообразные углеводороды, проникающие затем в разделительный аппарат. При исследовании помещали образцы цилиндрического масла в автоклав, где выдерживали их при 200—350° С и давлении 18—20 МН/м² (180—200 кгс/см²) при пробуксовывании через масло воздуха. Выходящий из автоклава воздух содержал метан, этилен, пропилен, пропан и следы ацетилена.

Температура кипения легких фракций продуктов разложения и переработки масла, собранных в цистернах для жидкого кислорода, оказалась равной 60° С, а температура замерзания 153° С [18].

Содержание углеводородов в продуктах крекинга одного из наиболее стабильных смазочных масел (марки П-28), подвергавшегося нагреванию до 140° С при давлении около 18 МН/м² (180 кгс/см²), оказалось равным, % (объемн.): этана+этилена — до 0,0006, а пропана — до 0,00038. При нагревании этого масла при том же давлении до 180° С содержание углеводородов увеличивается и составляет, % (объемн.): метана до 3,2; этана+этилена до 1,9; пропана до 0,08; пропилена до 1,5 и бутана до 0,3 (Сагайдак В. Г. [13, с. 38]).

Всем аппаратчикам небольших и средних кислородных установок хорошо известен резкий и неприятный запах продуктов разложения масла, особенно заметный при отогревах аппаратов. Полагают, что этот запах вызван присутствием в масле нитросоединений, образующихся в компрессоре в результате взаимодействия масла и продуктов его окисления содержащимися в воздухе окислами азота [14].

Однако имеются данные [17], что такой же запах имели жидкие и газообразные углеводороды при искусственном получении продуктов разложения масел в автоклаве, где заведомо отсутствовали окислы азота.

Смазка цилиндров поршневых детандеров обычно производится веретенным маслом-2, а кривошипно-шатунного механизма — машинным маслом. При наличии сравнительно большого зазора между поршнем и цилиндром в цилиндр детандера, особенно горизонтально, засасывается машинное масло. Опыт эксплуатации

детандеров показал, что машинное масло является одним из основных источников загрязнения аппаратов разделения воздуха.

Источником загрязнения минеральным маслом воздуха, подаваемого в установки, могут быть самоочищающиеся воздушные фильтры, в которых в качестве замасливателя используется висциновое или другое минеральное масло.

Приведенные выше данные в основном исчерпывают имеющиеся в настоящее время сведения об опасных примесях, поступающих вместе с воздухом в воздухоразделительные установки. Большой интерес представляют также данные по содержанию опасных примесей в сжиженном воздухе и, тем более, в жидком кислороде.

В связи с тем, что ацетилен уже давно считали основной причиной взрывов в кислородных установках, накоплен большой фактический материал по его содержанию в кубовой жидкости и жидком кислороде ректификационных колонн. Данные систематических ежедневных анализов свидетельствуют, что ацетилен присутствует в кубовой жидкости почти всегда и почти во всех установках.

Ознакомление с большим количеством статистических данных позволяет сделать следующие выводы по содержанию ацетилена в кубовой жидкости колонн высокого давления:

1. В кубовой жидкости установок, работающих на химических предприятиях, концентрация ацетилена достигает иногда $1\text{--}2\text{ см}^3/\text{дм}^3$.

2. В кубовой жидкости установок, расположенных вдали от других промышленных предприятий, ацетилен обнаруживают сравнительно редко и в небольших количествах ($0,036\text{--}0,090\text{ см}^3/\text{дм}^3$) и чаще всего во время проведения сварочных работ на территории самой кислородной станции или вблизи ее.

3. На кислородных установках, расположенных на территории металлургических предприятий, в кубовой жидкости систематически обнаруживают ацетилен в количествах от следов до $0,20\text{ см}^3/\text{дм}^3$.

4. На машиностроительных предприятиях, где широко используются газопламенные работы и кислородный цех находится вблизи других цехов, в жидкости куба нижней колонны аппаратов газообразного кислорода по-

остоянно присутствует ацетилен, содержание которого в половине анализов определялось как следы, в 20% анализов $0,05 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ и в 20% $0,09—0,12 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Если же на таких заводах отсутствует должный контроль за ацетиленовым хозяйством, то содержание ацетилена в кубовой жидкости достигает $3 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Содержание ацетилена в жидком кислороде не может дать объективных сведений о его количествах, поступающих в установку, а только характеризует эффективность работы адсорберов ацетилена, устанавливаемых на потоке кубовой жидкости.

Анализ жидкого кислорода на содержание в нем других углеводородов, кроме ацетилена, начали проводить только в последние годы.

В одной воздухоразделительной установке с регенераторами из выносного конденсатора при отогреве были извлечены углеводороды и CO_2 в следующих количествах, г:

Вещество . .	CO_2	C_2H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_4	
Содержание .	1850	0,86	1,32	1,81	0,1	
	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_5H_{12}	C_5H_{10}
	18,8	9,0	1,35	0,64	0,7	0,02

Содержание углеводородов в основном конденсаторе, отделителе жидкости (абшайдере) и газообразном кислороде после абшайдера для трех заводов приведены в табл. 3 [11].

В результате обследования, проведенного на ряде предприятий, в жидком кислороде были обнаружены значительные количества различных углеводородов, причем число наименований достигало нескольких десятков (Вагин Е. В. [13, с. 18]). В табл. 4 приведены данные, составленные на основании результатов этих исследований.

Характерно, что почти во всех блоках разделения содержание ацетилена в жидком кислороде сравнительно мало и составляет обычно сотые доли. Это указывает на эффективность адсорберов, установленных на потоке кубовой жидкости.

На одном из металлургических комбинатов при определении защитного действия фильтров-адсорберов, установленных на потоке кубовой жидкости, был проведен раздельный отогрев фильтрующего элемента, располо-

Таблица 3

СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ
УСТАНОВКАХ, МИКРОДОЛИ

Завод	Этан C_2H_6	Эти- лен C_2H_4	Пропан C_3H_8	Бутан C_4H_{10}	Ацетилен C_2H_2	Про- пилен C_3H_6	Место отбора пробы
А	2	5	0,5	—	0,005	0,01	Основной кон- денсатор Абшайдер Газообразный O_2
	30 1	70 2,5	20 0	1 0	0,1 0,003	1,0 0	
Б	0,9	0,012	0,009	—	0,025	—	Основной кон- денсатор Абшайдер Газообразный O_2
	0,75 0,5	0,026 0,005	0,55 —	— —	0,025 —	— —	
В	0,16	0,013	$\leq 0,002$	—	$\leq 0,025$	—	Основной кон- денсатор Абшайдер
	1,9	0,16	0,09	—	$< 0,025$	—	

женного перед адсорбером [14, с. 42—46]. В отогревающем азоте были обнаружены следующие углеводороды: этан, этилен, пропан, пропилен, *n*-бутан, ацетилен, бутен-2 (транс), изопентан, бутен-2 (цис), *n*-пентан, 3-3-диметилбутен-1, 2-метилбутен-1, 2,3-диметилбутен, 2-метилпентен, 2-метилбутен-1, 4-метилпентен-1, циклопентан, 4-метилпентен-2 (цис), 3-метилбутадие-н-1,2, циклопентен, 2-этилбутен-1, метилциклопентан, бутин-2.

Озон в конденсаторах кислородных установок не находили, он был обнаружен только в аппаратах для получения криптонового концентрата.

На одной установке было обнаружено присутствие в жидком кислороде окислов азота в таких количествах, что они придавали кислороду зеленовато-синий оттенок и появлялись в десорбированном газе ацетиленовых адсорберов в виде облаков коричневого пара.

В настоящее время на многих кислородных станциях систематически определяют содержание масла и продуктов его разложения в жидком кислороде и жидкости испарителя конденсационно-нефелометрическим методом. В зависимости от характера эксплуатации установок содержание этих примесей в жидком кислороде основных

Таблица 4

СРЕДНЕЕ И МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, мгС в 1 м³
ГАЗООБРАЗНОГО КИСЛОРОДА

Предприя- тие	Место отбо- ра проб	число анализов	Суммарное содержание углеводоро- дов: пропи- лен, <i>n</i> -бутан, изобутилен, бутен-1	Ацетилен	Суммарное содержа- ние угле- водоро- дов тяже- лее С ₄
Химический комбинат № 1	Основной конденсатор	21	0,5 (1,60)*	0,014 (0,1)	0,047 (0,35)
	Дополни- тельный конденсатор	24	11,5 (85,2)	0,023 (0,4)	5,3 (54,1)
Химический комбинат № 2	Основной конденсатор	32	0,05 (6,20)	0,078 (0,75)	0,92 (6,19)
Металлур- гический завод № 1	Конденсатор	4	0,002 (0,013)	0,001 (0,003)	0,0026 (0,010)
Металлур- гический завод № 2	Конденса- тор вынос- ной	13	0,038 (0,104)	0,005 (0,028)	0,009 (0,038)

* В скобках — максимальное значение.

конденсаторов составляет при удовлетворительной экс-
плуатации от 0,1 до 0,0125 мг/дм³ и менее.

На некоторых жидкостных установках высокого дав-
ления, где осуществлены соответствующие мероприятия,
масло и продукты его разложения нефелометрическим
анализом не обнаруживают, хотя часто отмечают нали-
чие характерного запаха в конце испарения пробы жид-
кого кислорода.

При обезжиривании одной из установок КГ-300М оп-
ределили содержание масла в растворителе до и после
обезжиривания отдельных аппаратов. При этом из ос-
новного и выносного конденсаторов было извлечено око-
ло 20 г масла, а всего из установки — около 200 г. Необ-
ходимо отметить, что эксплуатация этой установки

велась хорошо и в течение всего предшествовавшего обезжириванию периода работы установки в жидком кислороде основного конденсатора содержание масла в большинстве случаев составляло 0—0,05 мг/дм³ (только в нескольких случаях достигало 0,1 мг/дм³).

На некоторых предприятиях при анализе жидкого кислорода на содержание в нем ацетиленов обнаруживаются желтое окрашивание поглотительного раствора (реактива Илосвая). Изучение этого вопроса (Подзолко Л. Г., Дыхно Н. М. [14, с. 116]) показало, что реактив Илосвая приобретает желтую и красную окраску в присутствии гомологов ацетиленов и серосодержащих соединений. Желтый цвет реактив приобретает при наличии однозамещенных производных ацетиленов: метил-, этил-, винилацетиленов; красный — при наличии дитриацетиленов. Двизамещенные производные ацетиленов — диметилацетилен, этилметилацетилен — не дают цветной реакции с реактивом Илосвая. В присутствии серосодержащих соединений (сероуглерода и сероводорода) реактив Илосвая окрашивается в коричнево-желтые цвета (от светло-коричневого до бурого, в зависимости от концентрации соединений в растворе). 10 мл реактива Илосвая приобретают заметную желто-бурю окраску при введении 0,001 см³ сероводорода, светло-желтую при введении 0,1 см³ сероуглерода, желтую при 0,2 см³ метилацетиленов, 0,2 см³ этилацетиленов или 0,04 см³ винилацетиленов, розовую при введении 0,01 см³ диацетиленов, фиолетово-розовую при 0,01 см³ ацетиленов. Микропримеси NO, NO₂, Cl₂ и HCl не изменяют окраски поглотительного раствора и не препятствуют определению ацетиленов.

Таким образом, было выяснено, что в жидком кислороде некоторых установок содержатся гомологи ацетиленов, сероуглерод и сероводород. Примеси, поступающие в аппараты воздухоразделительных установок, имеют самые различные физико-химические свойства, которые и определяют поведение этих веществ в аппаратах воздухоразделительных установок.

РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

Экспериментальное исследование растворимости ацетиленов в жидком кислороде было начато в 1937 г. И. П. Ишкиным и П. З. Бурбо [19]. Методика опытов

заклучалась в фильтрации суспензии твердого ацетилена в жидком кислороде, полученной диспергированием газообразного ацетилена в жидком кислороде. В результате многократных определений ацетилена в фильтрате были получены сходящиеся результаты. Установлено, что растворимость ацетилена в жидком кислороде при 90°С лежит в пределах 4,1—5,7 см³/дм³* и в среднем составляет 4,8 см³/дм³ (6,0 микродолей). Растворимость ацетилена в жидком азоте составляет примерно 2,78 см³/дм³.

И. П. Ишкиным были рассчитаны значения растворимости ацетилена в различных технологических потоках воздухоразделительных установок (табл. 5). Некоторые из этих данных получены экстраполяцией.

По данным М. Ф. Федоровой [20], растворимость ацетилена в жидком кислороде при 90К составляет 5,5 см³/дм³ (6,9 микродоли), а в жидком азоте при 77К 1,7 см³/дм³ (2,12 микродоли).

Т а б л и ц а 5

РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛЕНА ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ
В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ, АЗОТЕ, ВОЗДУХЕ И В КУБОВОЙ ЖИДКОСТИ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Растворитель	Растворимость ацетилена, см ³ /дм ³ (микродоли), при температуре, К			
	104	99,4	98,6	83
Жидкий кислород .	13 (22,8)	10,4 (13,5)	9,9 (12,9)	3 (3,6)
Жидкий азот . . .	14 (25)	14 (25)	14 (25)	4 (6,4)
Жидкий воздух . .	13,7 (24,0)	—	13,1 (21,6)	—
Жидкость кубовая:				
38% O ₂	—	—	12,5 (19,4)	3,6 (5,1)
45% O ₂	—	—	12,4 (19,3)	3,55 (4,9)

* Всюду далее размерность см³/дм³ соответствует 1 см³ газа при нормальных условиях в 1 дм³ жидкости.

Некоторые авторы высказывали сомнение в растворимости твердого ацетилена в жидком кислороде и жидком азоте. Однако зарубежные работы последних лет подтвердили полученные ранее советскими исследователями результаты [21, 22]. Данные такого же порядка были получены Г. Ф. Денисенко в 1957—1960 гг. при исследовании системы твердый ацетилен — жидкий кислород и азот.

Ввиду особого значения для обеспечения взрывобезопасности установок данных по растворимости ацетилена в жидком кислороде было проведено определение растворимости ацетилена в жидком кислороде с помощью спектроскопического метода исследования [13, с. 54]. Этот метод заключается в непосредственном определении содержания ацетилена в молекулярном растворе по интенсивности полос поглощения инфракрасного излучения. Одновременно с этим было проведено определение растворимости ацетилена еще тремя методами: фильтрацией с помощью фильтров, имеющих средний размер пор 0,1—40 мкм; отстаиванием; простой перегонкой, заключающейся в том, что растворимость определяют с помощью константы фазового равновесия и измерений в процессе испарения ненасыщенных растворов ацетилена в жидком кислороде известных концентраций, а затем анализируют паровую фазу. Анализ данных, полученных этими методами, показал, что растворимость ацетилена в жидком азоте при 77 К составляет $1,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, что хорошо согласуется с данными М. Ф. Федоровой.

Полученные значения растворимости ацетилена в жидком кислороде при 90 К в общем подтверждают данные других исследователей.

Данные различных исследователей по растворимости ацетилена в жидком кислороде представлены на рис. 12 в виде зависимости величины растворимости ацетилена (в молярных долях) от температуры. Из рисунка следует, что зависимость растворимости ацетилена (N_s) в жидком кислороде от температуры может быть выражена прямой линией в координатах $\lg N_s - \frac{1}{T}$ при температуре 77—115 К. Такой характер зависимости отличается от данных, полученных М. Ф. Федоровой.

Следует отметить, что в процессе исследования была

обнаружена склонность растворов ацетилена в жидком кислороде к пересыщению. Например, при температуре 90°K концентрация молекулярнодисперсного ацетилена в растворе изменялась от $5 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ мольной доли в зависимости от способа получения раствора.

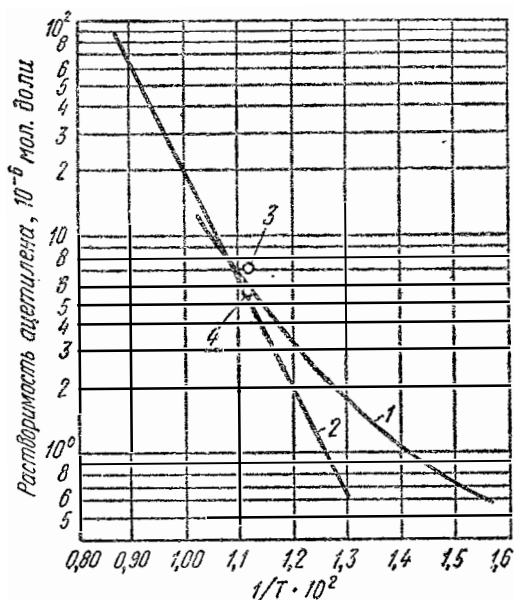


Рис. 12. Растворимость ацетилена в жидком кислороде по данным:

1 — М. Ф. Федоровой [20]; 2 — Р. Г. Амамчяна [23];
3 — И. П. Ишкина и П. З. Бурбо [19]; 4 — Маккин-
ли [22]

Таким образом, в настоящее время можно считать экспериментально доказанным, что твердый ацетилен практически растворяется в жидком кислороде и азоте, хотя и в относительно небольших количествах.

В последние годы были опубликованы многочисленные данные по растворимости углеводородов и некоторых других веществ в жидком кислороде. Ниже приведены полученные Е. Карватом [5] данные, которые являются средними значениями из восьми определений (точность $\pm 20\%$), микродоли:

Углеводороды .	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}
Растворимость	5,6	20 000	128 000	3600	9800	109	175

Наиболее полные данные по растворимости углеводородов и некоторых других веществ в жидком кислороде были получены Маккинли и Химмельбергером [21, 22]. Полученные ими данные представлены на рис. 13 и в табл. 6.

Таблица 6

РАСТВОРИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

Вещество	Температура, К	Растворимость, микродоли	Вещество	Температура, К	Растворимость, микродоли
Ацетон	77,6	1,5	Сернистый водород	77,6	50
Метанол	77,6	12	Закись азота	90,4	70
Этанол	77,6	15	Сернистый карбонил	90,4	28
Ацетальдегид	77,6	0,4	Четырехокись азота	90,4	15
Бензол	77,6	4			

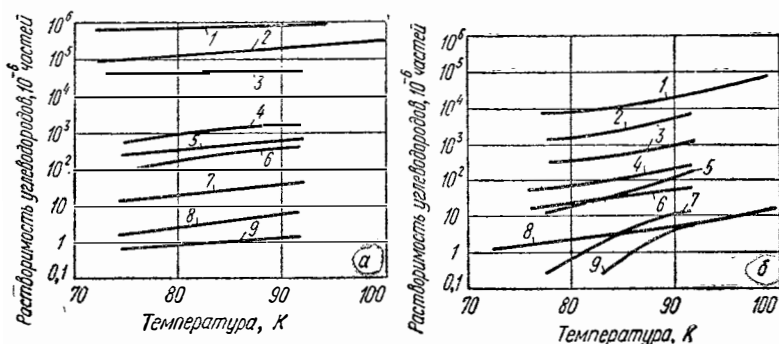


Рис. 13. Растворимость в жидком кислороде углеводородов:

а — насыщенных (1 — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — изобутан, 5 — бутан, 6 — неопентан, 7 — п-пентан, 8 — п-гексан, 9 — п-декан); *б* — ненасыщенных (1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — бутен-1, 4 — пентен-1, 5 — изобутилен, 6 — пентен-2, 7 — гексен-1, 8 — ацетилен, 9 — октен-1)

В связи с большой взрывоопасностью сероуглерода было выполнено исследование растворимости сероуглерода в жидком кислороде методом фильтрации суспензии [14, с. 120]. Микроконцентрация сероуглерода опре-

Таблица 7

ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ РЯДА
Веществ, полученные методом ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Вещество	Раствори- мость $N \cdot 10^{-6}$ мольной доли при T, K		Вещество	Раствори- мость $N \cdot 10^{-6}$ мольной доли при T, K	
	90	103		90	100
Двуокись углерода	4,5	25,0	Ацетилен	5,4	21,0
Закись азота . .	74,0	320,0	Метилацетилен . .	2,3	8,5
Сероуглерод . . .	0,32	—	Этилацетилен . . .	2,2	6,9
Сероокись углеро- да	~100,0	—	Винилацетилен . .	0,25	2,0
Двуокись серы . .	<0,01	—	Диацетилен	0,16	0,56
Шестифтористая .	—	—	Хлористый метил .	1,2	—
сера	2500,0	—	Дихлорметан . . .	0,045	—
Аммиак	<0,01	—	Хлороформ	0,012	—
Триметиламин . .	8,3	—	Дихлорэтан	0,05	—
<i>n</i> -Гексан	4,5	8,0	Диметиловый	—	—
Циклогексан . . .	2,5	4,4	эфир	2,5	—
Изооктан	4,4	8,5	Диэтиловый эфир	3,9	—
<i>n</i> -Декан	1,4	1,7	Дипропиловый	—	—
Циклопентен . . .	26,0	88,0	эфир	1,3	—
Метилциклопентен	3,3	8,7	Динизопропиловый	—	—
1,2-Диметилцикло- пентен	0,92	2,2	эфир	0,2	—
2-Метилпентен-1 .	8,8	18,6	Дибутиловый эфир	0,05	—
4-Метилпентен-2 .	16,4	54,0	Метилбутиловый	—	—
Гексен-1	8,0	26,0	эфир	0,4	—
Гексен-2	25,0	—	Формальдегид . .	0,27	—
Гептен-2	3,7	10,0	Ацетальдегид . . .	<0,001	—
Октен-1	2,3	3,8	Ацетон	0,01	—
Октен-2	0,34	0,84	Этилацетат	<0,001	—
			Этиловый спирт . .	<0,001	—
			<i>n</i> -Бутиловый спирт	<0,01	—
			Бензол	<0,01	—
			Этилбензол	<0,01	—

делялась адсорбционно-фотоколориметрическим методом, который был в процессе работы усовершенствован и позволял надежно определять в газовых смесях 0,2—0,3 мольные микродоли сероуглерода с точностью до $\pm 10\%$.

По данным этой работы, растворимость сероуглерода в жидком кислороде составляет при 77К $0,1 \cdot 10^{-6}$ мольной доли ($0,3 \text{ мг/дм}^3$), а при 90К $0,26 \cdot 10^{-6}$ мольной доли ($0,7 \text{ мг/дм}^3$).

За последние годы была изучена растворимость в жидком кислороде большого количества веществ методом инфракрасной спектроскопии [14, с. 127]. Для большинства взрывоопасных в жидком кислороде веществ растворимость определялась при 90К в жидком аргоне. Основанием для подобной замены служило сходство физических свойств этих жидкостей и, в особенности, установленная экспериментально близость параметров растворимости ацетилена в жидком аргоне и жидком кислороде. При подсчете величины растворимости (в основном гомологов ацетилена) делалось также допущение о незначительности взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества [14, с. 123].

Из-за совпадения частот полосы поглощения жидкого кислорода и наиболее подходящей по интенсивности полосы сероуглерода определение растворимости сероуглерода спектроскопическим методом было также проведено для системы сероуглерод — жидкий аргон при 90К.

В табл. 7 представлены систематизированные в работе [23] данные по растворимости ряда веществ в жидком кислороде, полученные методом инфракрасной спектроскопии.

Растворимость закиси азота N_2O в жидком кислороде исследовалась в работе [24] в интервале температур 78—90К. Метод исследования заключался в фильтрации пробы насыщенного раствора, испарении ее, улавливании закиси азота при температуре жидкого азота и откачке кислорода. Количество закиси азота определялось по давлению в сосуде известного объема.

Растворимость в исследованной области температур удовлетворительно описывается выражением

$$\lg x = 0,9954 - 435,8/T.$$

Растворимость оказалась значительно ниже, чем можно было бы ожидать для идеальных смесей, и изменяется от $25 \cdot 10^{-6}$ (при 78К) до $142 \cdot 10^{-6}$ (при 90К) мольных долей.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для того чтобы предсказать поведение опасных примесей в жидком кислороде, необходимо, кроме растворимости их в жидком кислороде, знать давление их насыщенных паров при низких температурах.

Таблица 8

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ МЕТАНОМ, ЭТАНОМ И ЭТИЛЕНОМ [25, 26]

Метан		Этан		Этилен	
Т, К	р, кН/м ² (мм рт. ст.)	Т, К	р, кН/м ² (мм рт. ст.)	Т, К	р, кН/м ² (мм рт. ст.)
77,65	1,33(10)	83,35	$1,33 \cdot 10^{-4}(1 \cdot 10^{-3})$	79,45	$1,33 \cdot 10^{-4}(1 \cdot 10^{-3})$
81,38	2,66(20)	85,45	$2,66 \cdot 10^{-4}(2 \cdot 10^{-3})$	81,65	$2,66 \cdot 10^{-4}(2 \cdot 10^{-3})$
83,75	3,99(30)	88,75	$6,67 \cdot 10^{-4}(5 \cdot 10^{-3})$	84,45	$6,67 \cdot 10^{-4}(5 \cdot 10^{-3})$
85,50	5,33(40)	91,35	$1,33 \cdot 10^{-3}(1 \cdot 10^{-2})$	86,75	$1,33 \cdot 10^{-3}(1 \cdot 10^{-2})$
86,90	6,67(50)	94,45	$2,66 \cdot 10^{-3}(2 \cdot 10^{-2})$	89,05	$2,66 \cdot 10^{-3}(2 \cdot 10^{-2})$
88,10	7,99(60)	98,55	$6,67 \cdot 10^{-3}(5 \cdot 10^{-2})$	92,35	$6,67 \cdot 10^{-3}(5 \cdot 10^{-2})$
90,03	10,66(80)	101,85	$1,33 \cdot 10^{-2}(1 \cdot 10^{-1})$	95,15	$1,33 \cdot 10^{-2}(1 \cdot 10^{-1})$
91,71	13,33(100)	105,35	$2,66 \cdot 10^{-2}(2 \cdot 10^{-1})$	97,25	$2,66 \cdot 10^{-2}(2 \cdot 10^{-1})$
95,07	19,99(150)	110,55	$6,67 \cdot 10^{-2}(5 \cdot 10^{-1})$	102,45	$6,67 \cdot 10^{-2}(5 \cdot 10^{-1})$
97,60	26,66(200)	114,65	0,13(1,0)	104,01*	$9,72 \cdot 10^{-2}(0,729)$
99,68	33,33(250)	119,05	0,26(2,0)	105,75	0,13(1,0)
101,46	39,99(300)	125,55	0,67(5,0)	109,85	0,26(2,0)
104,40	53,32(400)	130,65	1,33(10,0)	115,45	0,67(5,0)
106,80	66,66(500)			119,93	1,33(10)
108,86	79,99(600)			120,55	1,33(10)
110,67	93,32(700)				
111,66	101,32(760)				
112,30	106,56(800)				

* Тройная точка.

Таблица 9

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД ТВЕРДЫМ АЦЕТИЛЕНОМ

Т, К	p , кН/м ² (мм рт. ст.)	Т, К	p , кН/м ² (мм рт. ст.)
89	$0,13 \cdot 10^{-4} (1,0 \cdot 10^{-4})$	130	0,168 (1,26)
90	$0,19 \cdot 10^{-4} (1,4 \cdot 10^{-4})$	140	0,73 (5,5)
95	$0,87 \cdot 10^{-4} (6,5 \cdot 10^{-4})$	150	2,53 (19,0)
100	$0,36 \cdot 10^{-3} (2,7 \cdot 10^{-3})$	160	7,85 (58,9)
110	$0,4 \cdot 10^{-2} (3,0 \cdot 10^{-2})$	169	19,9 (149,6)
120	$0,305 \cdot 10^{-1} (2,29 \cdot 10^{-1})$		

Экспериментальные данные о давлении насыщенного пара при низких температурах для метана, этана, этилена представлены в табл. 8.

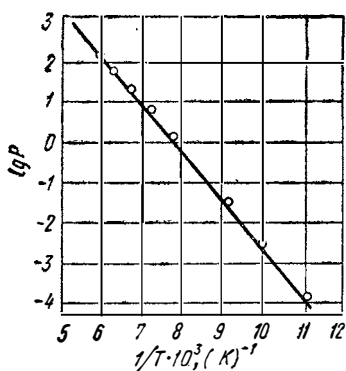


Рис. 14. Давление насыщенных паров ацетилена по данным П. З. Бурбо

Давление насыщенного пара над твердым ацетиленом изучали несколько исследователей [25—28]. Все эти данные удовлетворительно согласуются между собой. На рис. 14 и в табл. 9 приведены данные П. З. Бурбо [27].

Для многих углеводородов и других примесей имеются экспериментальные данные по давлению паров, полученные при более высоких температурах. В связи с этим было вычислено давление паров для углеводородов, обнаруженных за последнее время в воздухе

промышленных предприятий [13, с. 61]. Обработкой имеющихся в литературе экспериментальных данных определено давление насыщенных паров углеводородов при температуре до 80 К.

Давление насыщенного пара от критической температуры до тройной точки рассчитывали по уравнению Фроста — Калкварта [29]

$$\lg P = A + \frac{B}{T} + C \lg T + D \frac{P}{T^2},$$

где A , B , C и D — константы.

Т а б л и ц а 10

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ 90 И 100 К

Углеводород	Давление, кН/м ² (мм рт. ст.), при температуре, К	
	90	100
Метан	10,12(75,9)	31,9(240)
Этан	$0,92 \cdot 10^{-3} (6,9 \cdot 10^{-3})$	$0,95 \cdot 10^{-2} (7,1 \cdot 10^{-2})$
Пропан	$0,146 \cdot 10^{-5} (1,1 \cdot 10^{-5})$	$0,3 \cdot 10^{-4} (2,3 \cdot 10^{-4})$
Бутан	$0,33 \cdot 10^{-9} (2,5 \cdot 10^{-9})$	$0,27 \cdot 10^{-7} (2,0 \cdot 10^{-7})$
Пентан	$1,05 \cdot 10^{-13} (7,9 \cdot 10^{-13})$	$0,25 \cdot 10^{-10} (1,9 \cdot 10^{-10})$
Этилен	$3,47 \cdot 10^{-2} (2,6 \cdot 10^{-2})$	$0,41 \cdot 10^{-1} (3,1 \cdot 10^{-1})$
Пропилен	$0,29 \cdot 10^{-7} (2,2 \cdot 10^{-5})$	$0,56 \cdot 10^{-4} (4,2 \cdot 10^{-4})$
Бутилен	$0,36 \cdot 10^{-8} (2,7 \cdot 10^{-8})$	$0,15 \cdot 10^{-6} (1,1 \cdot 10^{-6})$
Пентен	$0,47 \cdot 10^{-11} (3,5 \cdot 10^{-11})$	$0,64 \cdot 10^{-9} (4,8 \cdot 10^{-9})$
Циклопропан	$0,29 \cdot 10^{-7} (2,2 \cdot 10^{-7})$	$0,13 \cdot 10^{-5} (1,0 \cdot 10^{-5})$
Циклобутан	$0,48 \cdot 10^{-9} (3,6 \cdot 10^{-9})$	$0,24 \cdot 10^{-7} (1,8 \cdot 10^{-7})$
Циклопентан	$0,16 \cdot 10^{-11} (1,2 \cdot 10^{-11})$	$0,13 \cdot 10^{-9} (1,0 \cdot 10^{-9})$
Циклопентен	$0,01 \cdot 10^{-12} (7,6 \cdot 10^{-12})$	$0,15 \cdot 10^{-9} (1,1 \cdot 10^{-9})$
Изобутан	$0,43 \cdot 10^{-8} (3,2 \cdot 10^{-8})$	$0,29 \cdot 10^{-6} (2,2 \cdot 10^{-6})$
Изобутилен	$0,24 \cdot 10^{-9} (1,8 \cdot 10^{-9})$	$0,23 \cdot 10^{-7} (1,6 \cdot 10^{-7})$
Изопентен	$0,65 \cdot 10^{-11} (4,9 \cdot 10^{-11})$	$0,96 \cdot 10^{-9} (7,2 \cdot 10^{-9})$
ПропADIен	$0,63 \cdot 10^{-7} (4,7 \cdot 10^{-7})$	$0,93 \cdot 10^{-5} (1,7 \cdot 10^{-5})$
1,2-Бутадиен	$1,23 \cdot 10^{-10} (9,1 \cdot 10^{-10})$	$0,16 \cdot 10^{-7} (1,2 \cdot 10^{-7})$
1,3-Бутадиен	$0,48 \cdot 10^{-10} (3,6 \cdot 10^{-10})$	$0,53 \cdot 10^{-8} (4 \cdot 10^{-8})$
1,4-Пентадиен	$0,2 \cdot 10^{-11} (1,5 \cdot 10^{-11})$	$0,33 \cdot 10^{-9} (2,5 \cdot 10^{-9})$
2-Метил-1,3-бутадиен	$1,28 \cdot 10^{-12} (9,6 \cdot 10^{-12})$	$0,19 \cdot 10^{-9} (1,4 \cdot 10^{-9})$
Бутен-2 (цис)	$0,15 \cdot 10^{-10} (1,1 \cdot 10^{-10})$	$0,24 \cdot 10^{-8} (1,8 \cdot 10^{-8})$
Бутен-2 (транс)	$0,13 \cdot 10^{-10} (1,0 \cdot 10^{-10})$	$0,19 \cdot 10^{-8} (1,4 \cdot 10^{-8})$
Пентен-2 (цис)	$0,17 \cdot 10^{-12} (1,3 \cdot 10^{-12})$	$0,45 \cdot 10^{-10} (3,4 \cdot 10^{-10})$
Пентен-2 (транс)	$1,24 \cdot 10^{-13} (9,3 \cdot 10^{-13})$	$0,33 \cdot 10^{-10} (2,5 \cdot 10^{-10})$
3-Метил-1-бутен	$4,13 \cdot 10^{-10} (3,1 \cdot 10^{-10})$	$0,48 \cdot 10^{-8} (3,6 \cdot 10^{-8})$
2-Метил-1-бутен	$0,43 \cdot 10^{-12} (3,2 \cdot 10^{-12})$	$0,93 \cdot 10^{-10} (7 \cdot 10^{-10})$
2-Метил-2-бутен	$1,24 \cdot 10^{-11} (9,3 \cdot 10^{-11})$	$0,27 \cdot 10^{-10} (2,0 \cdot 10^{-10})$
Ацетилен	$0,19 \cdot 10^{-4} (1,4 \cdot 10^{-4})$	$0,36 \cdot 10^{-3} (2,7 \cdot 10^{-3})$
Диацетилен	$0,3 \cdot 10^{-11} (2,3 \cdot 10^{-11})$	$3,3 \cdot 10^{-9} (2,5 \cdot 10^{-9})$
Бутин-1	$0,45 \cdot 10^{-11} (3,4 \cdot 10^{-11})$	$0,56 \cdot 10^{-9} (4,2 \cdot 10^{-9})$
Бутин-2	$0,67 \cdot 10^{-13} (5,0 \cdot 10^{-13})$	$1,13 \cdot 10^{-11} (8,5 \cdot 10^{-11})$
Серoуглерод	$0,52 \cdot 10^{-11} (3,9 \cdot 10^{-11})$	$0,48 \cdot 10^{-9} (3,6 \cdot 10^{-9})$
Серoводород	$1,13 \cdot 10^{-5} (8,5 \cdot 10^{-5})$	$0,17 \cdot 10^{-3} (1,3 \cdot 10^{-3})$

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ

Углеводороды	Темпера	
	90	100
Метанол	$1,7 \cdot 10^{-18} (1,3 \cdot 10^{-17})$	$1,3 \cdot 10^{-15} (1,0 \cdot 10^{-14})$
Этанол	$3,0 \cdot 10^{-20} (2,3 \cdot 10^{-19})$	$3,8 \cdot 10^{-17} (2,9 \cdot 10^{-16})$
<i>n</i> -Пропанол	$6,7 \cdot 10^{-23} (5,1 \cdot 10^{-22})$	$1,9 \cdot 10^{-19} (1,4 \cdot 10^{-18})$
Бензол	$3,3 \cdot 10^{-15} (2,4 \cdot 10^{-14})$	$6,7 \cdot 10^{-13} (5,2 \cdot 10^{-12})$
Толуол	$9,7 \cdot 10^{-20} (7,3 \cdot 10^{-19})$	$1,0 \cdot 10^{-16} (7,5 \cdot 10^{-16})$

Давление насыщенного пара ниже тройной точки рассчитывали по уравнению Клапейрона — Клаузиуса

$$\lg P = A - B/T,$$

где A и B — константы.

Рассчитанные по этим уравнениям значения давлений насыщенного пара для метана, этана, этилена, циклопропана, пропандиена и сероводорода сравнивали с экспериментальными данными. Результаты были весьма удовлетворительные.

В табл. 10 приведены расчетные данные по давлению насыщенных паров углеводородов при 90 и 100К.

Из данных табл. 10 можно сделать вывод, что при одной и той же температуре давление насыщенных паров углеводородов падает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Насыщенные углеводороды с одной двойной связью имеют давление насыщенного пара более высокое, чем ненасыщенные углеводороды с тем же числом атомов углерода в молекуле. Появление в молекулах углеводородов тройной связи значительно снижает давление их насыщенных паров.

Давление насыщенных паров нескольких насыщенных спиртов и ароматических углеводородов при низких температурах было рассчитано в работе [95]. Расчет проводился с использованием известных термодинамических характеристик рассматриваемых веществ при более высоких температурах и их экстраполированием по второму закону термодинамики в область низких температур с использованием соответствующих значений теплоемкостей газообразных и конденсированных фаз.

Полученные данные представлены в табл. 11.

УГЛЕВОДОРОДОВ, кН/м² (мм рт. ст.)

тура, К		
110	120	130
3,1·10 ⁻¹³ (2,4·10 ⁻¹²)	3,1·10 ⁻¹¹ (2,4·10 ⁻¹⁰)	1,5·10 ⁻⁹ (1,1·10 ⁻⁸)
1,3·10 ⁻¹⁴ (1,0·10 ⁻¹²)	1,7·10 ⁻¹² (1,3·10 ⁻¹¹)	1,1·10 ⁻¹⁰ (8,0·10 ⁻¹⁰)
1,3·10 ⁻¹⁶ (1,0·10 ⁻¹⁵)	2,9·10 ⁻¹⁴ (2,2·10 ⁻¹³)	2,6·10 ⁻¹² (1,9·10 ⁻¹¹)
4,4·10 ⁻¹¹ (3,3·10 ⁻¹⁰)	2,0·10 ⁻⁹ (1,5·10 ⁻⁸)	4,1·10 ⁻⁸ (3,1·10 ⁻⁷)
2,9·10 ⁻¹⁴ (2,2·10 ⁻¹³)	3,2·10 ⁻¹² (2,4·10 ⁻¹¹)	1,7·10 ⁻¹⁰ (1,3·10 ⁻⁹)

Авторы оценивают погрешность представленных в таблице значений следующим образом: для метилового спирта (метанола) — 0,05—0,10 порядка, для этилового спирта (этанолa) — 0,10—0,15 порядка, для *n*-пропилового спирта (*n*-пропанола) — 0,2—0,3 порядка, для бензола и метилбензола (толуола) — 0,2—0,25 порядка.

ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

В работе [13, с. 54] было установлено, что плотность твердого ацетилена при 90К составляет 0,79 г/см³, а при 77К — 0,81 г/см³. Плотность определяли двумя независимыми методами — волюмометрическим и методом повисания. Полученные данные по определению плотности твердого ацетилена хорошо согласуются между собой и с данными фирмы Линде (0,8 г/см³).

Ниже приведена плотность некоторых опасных примесей в жидком кислороде при 90К по данным [8], г/см³:

Ацетилен	0,625*
Этилен	0,727
<i>n</i> -Бутан	0,770
Пропилен	0,775
<i>n</i> -Гексан	0,795
Метиловый спирт	0,815
Толуол	0,960
Аммиак	1,01
Анилин	1,03
Кислород	1,15
Двуокись углерода	1,58
Сероокись углерода	1,65

* Плотность ацетилена по этим данным не согласуется с результатами исследований [13, с. 54].

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОЗМОЖ

Примеси	Формула	Температура кипения при нормальном давлении, К[102]	Температура плавления, К[102]	Тройная точка, К[102]	Плотность при 90К, г/см ³
Метан	CH ₄	111,5	89,0	90,66	—
Этан	C ₂ H ₆	184,5	101,0	90,00	—
Пропан	C ₃ H ₈	230,8	83,1	85,56	—
Изобутан	C ₄ H ₁₀	262,3	113,4	113,76	—
n-Бутан	C ₄ H ₁₀	272,6	134,8	134,87	0,770
n-Пентан	C ₅ H ₁₂	309,2	141,5	147,44	—
i-Гексан	C ₆ H ₁₄	341,9	177,8	—	0,795
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	353,7	279,5	—	—
Изооктан	C ₈ H ₁₈	398,8	216,2	—	—
n-Декан	C ₁₀ H ₂₂	447,0	243,0	—	—
Этилен	C ₂ H ₄	169,0	103,6	103,55	0,727
Пропилен	C ₃ H ₆	226,0	85,5	87,91	0,775
Бутен-1	C ₄ H ₈	266,9	87,9	87,81	—
Изобутилен	C ₄ H ₈	266,1	132,2	132,80	—
Бутен-2(цис)	C ₄ H ₈	276,7	134,1	134,24	—
Бутен-2(транс)	C ₄ H ₈	273,88	167,5	167,61	—
1,2-Бутадиен	C ₄ H ₆	283,8	136,8	136,90	—
Пентен-1	C ₅ H ₁₀	302,97	108	107,49	—
Пентен-2	C ₅ H ₁₀	310	121,8	121,79	—
Цеклопентен	C ₅ H ₈	317,2	138,0	—	—
2 Метил-1-бутен	C ₅ H ₁₀	304,2	135,4	135,6	—
2-Метил-2-бутен	C ₅ H ₁₀	293,0	139,2	139,38	—
Гексен-1	C ₆ H ₁₂	336,5	132,0	—	—
Гексен-2	C ₆ H ₁₂	341,9	140,0	—	—
2-Метил-пентен-1	C ₆ H ₁₂	335,1	134,2	—	—
4-Метил-пентен-2	C ₆ H ₁₂	329,4	138,6	—	—
Гептен-2	C ₇ H ₁₄	366,6	163,5	—	—
Октен-1	C ₈ H ₁₆	396,0	171,3	—	—
Октен-2	C ₈ H ₁₆	398,6	172,7	—	—
Ацетилен	C ₂ H ₂	189,4	193,1	192,4	0,79
Метилацетилен	C ₃ H ₄	249,7	168,5	170,45	—
Винилацетилен	C ₄ H ₆	278,0	135,0	—	—
Диацетилен	C ₄ H ₂	283,3	237,0	236,9	—
Диметиловый эфир	(CH ₃) ₂ O	149,3	134,2	—	—
Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	307,5	156,7	—	—
Дипропиловый эфир	(C ₃ H ₇) ₂ O	—	—	—	—
Дибутиловый эфир	(C ₄ H ₉) ₂ O	—	—	—	—
Формальдегид	HCHO	252,0	181,0	—	—
Ацетальдегид	CH ₃ CHO	294,0	149,5	—	—
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	328,5	177,8	—	—
Этиловый спирт	C ₂ H ₅ OH	351,4	155,7	—	—
n-Бутиловый спирт	C ₄ H ₉ OH	373,0	158,7	—	—
Бензол	C ₆ H ₆	353,0	278,5	—	—
Этилбензол	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	409,0	178,6	—	—
Озон	O ₃	181,25	22,0	80,65	—
Закись азота	N ₂ O	184,5	170,6	188,35	—
Двуокись азота	NO ₂	294,3	263,7	—	—
Окись азота	NO	121,2	109,4	109,45	—
Сероуглерод	CS ₂	319,1	164,0	162,0	—
Сероводород	H ₂ S	212,2	190,1	189,5	—
Сероокись углерода	COS	223	135	—	1,65
Триметиламин	(CH ₃) ₃ N	—	369	—	—
Двуокись углерода	CO ₂	194,7	—	216,6	1,58

Растворимость в жидком кислороде при 90 К, микродоли			Давление насыщенного пара кН/м ² (мм рт. ст.), при температуре, К			
[22]	[5]	[23]	90		100	
980000	—	—	10,12	(75,9)	31,9	(240)
215000	128000	—	$0,92 \cdot 10^{-3}$	$(6,9 \cdot 10^{-3})$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	$(7,1 \cdot 10^{-2})$
50000	9800	—	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \cdot 10^{-6})$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \cdot 10^{-4})$
2250	—	—	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$(3,2 \cdot 10^{-8})$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \cdot 10^{-6})$
860	175	—	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$(2,5 \cdot 10^{-9})$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \cdot 10^{-7})$
42	—	—	$1,05 \cdot 10^{-13}$	$(7,9 \cdot 10^{-13})$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$(1,9 \cdot 10^{-10})$
5,7	—	—	—	—	—	—
—	—	2,5	—	—	—	—
—	—	4,4	—	—	—	—
1,4	—	—	—	—	—	—
27500	20000	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$(2,6 \cdot 10^{-2})$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$(3,1 \cdot 10^{-1})$
6700	3600	—	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$(2,2 \cdot 10^{-5})$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \cdot 10^{-4})$
1000	—	—	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$(2,7 \cdot 10^{-8})$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \cdot 10^{-6})$
130	109	—	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$(1,8 \cdot 10^{-9})$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$(1,6 \cdot 10^{-7})$
—	—	500	—	—	—	—
—	—	500	—	—	—	—
—	—	50	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$(9,1 \cdot 10^{-10})$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$(1,2 \cdot 10^{-7})$
240	—	—	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$(3,5 \cdot 10^{-11})$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$(4,8 \cdot 10^{-9})$
52	—	—	—	—	—	—
—	—	26	$1 \cdot 10^{-12}$	$(7,6 \cdot 10^{-12})$	$1,46 \cdot 10^{-10}$	$(1,1 \cdot 10^{-9})$
—	—	30,0	$4,26 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-10}$
—	—	30,0	$1,24 \cdot 10^{-11}$	$9,3 \cdot 10^{-11}$	$2,66 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
11,0	—	8,0	—	—	—	—
—	—	25,0	—	—	—	—
—	—	8,8	—	—	—	—
—	—	16,4	—	—	—	—
—	—	3,7	—	—	—	—
3,8	—	2,3	—	—	—	—
—	—	0,34	—	—	—	—
5,2	5,6	5,4	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
—	—	2,3	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$
—	—	0,25	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$8,13 \cdot 10^{-8}$
—	—	0,16	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
—	—	2,5	—	—	—	—
—	—	3,9	—	—	—	—
—	—	1,3	—	—	—	—
—	—	0,05	—	—	—	—
—	—	0,27	—	—	—	—
—	—	<0,001	—	—	—	—
—	—	0,01	—	—	—	—
—	—	<0,001	—	—	—	—
—	—	<0,001	—	—	—	—
—	—	<0,01	—	—	—	—
—	—	<0,01	—	—	—	—
176000	—	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-1}$
70	—	74,0	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—
—	—	0,32	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$4,82 \cdot 10^{-10}$	$3,63 \cdot 10^{-9}$
50	—	—	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
—	100	—	—	—	—	—
—	—	8,3	—	—	—	—
—	—	4,5	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Из приведенных данных следует, что плотность большинства опасных примесей меньше плотности жидкого кислорода, и поэтому они должны в нем всплывать. Визуальное наблюдение за поведением твердых частиц ацетилена в жидком кислороде показало, что в некипящем жидком кислороде частицы твердого ацетилена всплывают, а в некипящем азоте — оседают; в кипящем азоте и кислороде мельчайшие частицы твердого ацетилена распределяются равномерно по всему объему.

Наблюдения за первоначально взвешенными в жидкости частиц твердого ацетилена показали, что частицы имеют тенденцию высаживаться на поверхностях. Отсюда следует, что при наличии в жидкости частиц твердого ацетилена анализы проб жидкого кислорода могут показывать несколько заниженное содержание ацетилена. Это может быть в тех случаях, когда общее содержание ацетилена в кислороде близко к величине растворимости.

В табл. 12 приведены некоторые свойства возможных примесей воздуха.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОПАСНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ДЛЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Из всех примесей воздуха наиболее опасным для воздухоразделительных установок считают ацетилен, так как он химически неустойчив и активен, что объясняется наличием тройной углеродной связи. Ацетилен в смеси с жидким кислородом является наиболее чувствительным из всех исследованных углеводородов к импульсу удара. Рядом исследователей было показано, что система жидкий кислород — твердый ацетилен становится наиболее чувствительной к взрыву в тех случаях, когда кристаллы ацетилена при испарении жидкого кислорода начинают контактировать с газообразным кислородом. Известно, что твердый ацетилен может взрываться и при отсутствии кислорода, но для этого необходим очень мощный импульс. Так, по литературным данным [30], энергия зажигания твердого ацетилена составляет при давлении $0,14 \text{ МН/м}^2$ ($1,4 \text{ кгс/см}^2$) более 11 Дж ($1,1 \text{ кгс}\cdot\text{м}$), а энергия зажигания чистого газообразного ацетилена при том же давлении составляет 10 Дж ($1,0 \text{ кгс}\cdot\text{м}$). В то же время энергия зажигания ацетиле-

но-кислородных смесей при давлении $0,1 \text{ МН/м}^2$ (1 кгс/см^2) составляет всего $0,019 \text{ мДж}$ ($0,019 \cdot 10^{-3} \text{ кгс} \times \text{м}$) или в $5 \cdot 10^8$ раз меньше, чем энергия, необходимая для зажигания твердого ацетилена.

Имеются такие предположения, что при реакции между ацетиленом и кислородом образуются особого рода перекиси, обладающие исключительной неустойчивостью [4]. Период существования их настолько мал при обычных условиях, что пока не удалось их выделить и подробно изучить. Чрезвычайно неустойчивые в обычных условиях, эти перекиси могут, однако, обладать определенной стабильностью при низких температурах. Как все перекиси, они могут разлагаться с выделением тепла под механическим воздействием и служить импульсом взрыва.

При изучении причин многих взрывов было обнаружено присутствие больших количеств ацетилена. Опасность ацетилена усугубляется очень малой его растворимостью в жидком кислороде и сравнительно небольшим давлением пара.

После оснащения воздухоразделительных установок адсорберами на потоке кубовой жидкости содержание ацетилена в жидком кислороде большинства установок значительно уменьшилось и составляет обычно менее $0,01$ от его растворимости в жидком кислороде. Однако в настоящее время высказываются предположения об опасности сильно разведенных растворов ацетилена в жидком кислороде, так как при кипении такого раствора кристаллы ацетилена могут постепенно откладываться на поверхностях трубок конденсатора, имеющих более высокую температуру, чем жидкий кислород, а также в тех местах, куда жидкий кислород поступает только периодически и где имеется возможность его полного испарения. Образовавшиеся кристаллы время от времени будут покрываться тонким слоем жидкого кислорода; наблюдениями установлено, что именно в этом состоянии ацетилен имеет наибольшую чувствительность к импульсу давления.

Эти предположения полностью согласуются с опытными данными, полученными Г. Ф. Денисенко. В опытах, моделирующих условия в конденсаторе, было показано, что при кипении насыщенного и разведенного раствора ацетилена в жидком кислороде ацетилен выпадает в

твердом виде, причем на трубке, подогреваемой на 5—7К, образуется тонкий слой твердого ацетилена. Основное количество твердого ацетилена образовывалось в щели, моделирующей каналы, получающиеся между трубкой конденсатора и трубной доской в результате плохой пайки. Так могут образоваться большие местные скопления твердого ацетилена при среднем небольшом содержании его в жидком кислороде. Обратное растворение этого слоя твердого ацетилена в чистом кипящем жидком кислороде происходит медленно и содержание ацетилена в кислороде практически не достигает величины, соответствующей растворимости. Отсюда следует, что твердый ацетилен может находиться в конденсаторе аппарата, в то время как содержание ацетилена в жидком кислороде далеко от насыщения.

Ацетилен не является единственной взрывоопасной примесью воздуха; взрывоопасными являются смеси жидкого кислорода с другими углеводородами и сероуглеродом.

Метан обычно содержится в воздухе в количестве до 20—50 мг/м³. Однако даже такое содержание его не может считаться опасным для обычных воздухоразделительных установок (кроме установок для получения криптонового концентрата), так как метан хорошо растворяется в жидком кислороде и имеет достаточно большое давление насыщенного пара.

Этан и этилен не представляют большой опасности по тем же причинам. Однако при одном из взрывов адсорбера ацетилена было выдвинуто предположение, что причиной явилась десорбция этилена после отключения адсорбера и слива из него жидкости.

Реальную опасность может представлять пропан, несмотря на достаточно большую его растворимость в жидком кислороде. Это объясняется малым давлением его паров и трудностью очистки от него технологических потоков воздухоразделительных установок.

Поступление с воздухом других углеводородов и сероуглерода также опасно в связи с тем, что эти вещества имеют малое давление насыщенного пара и в большинстве своем низкую растворимость в жидком кислороде. Это обуславливает возможность их накопления в конденсаторах до взрывоопасных концентраций.

Температура плавления некоторых углеводородов ле-

жит ниже температуры кипения жидкого кислорода (пропан 84К, пропилен 88К и т. д.). При превышении пределов растворимости такие вещества находятся в жидком кислороде в виде капель, которые имеют тенденцию коагулировать. Наблюдавшиеся в одном из блоков разделения капли желтоватой жидкости, плавающей на поверхности жидкого кислорода, слитого из отделителя жидкости, оказались смесью пропилена и этилена, в которых были растворены другие углеводороды — ацетилен, пропан и т. п.

Не меньшую опасность представляют смазочное масло и продукты его разложения. Эти вещества также взрывоопасны в жидком кислороде, несмотря на то что их чувствительность к различным импульсам значительно ниже чувствительности ацетилена. Это ни в коей мере не может оправдать ослабления внимания к ним, так как при неудовлетворительной очистке воздуха в блоке разделения может накопиться достаточно большое количество масла. Так, на одном из предприятий при промывке конденсатора было извлечено несколько сот граммов масла. Представление о силе взрыва такого количества масла может дать следующий подсчет. При взрывном разложении веществ максимально может выделяться количество энергии, равное теплоте сгорания вещества. Для масел эта величина составляет около 42 кДж/г (4,2 кг·м/г). Если считать, что из всего извлеченного масла в реакции примет участие только 10% и коэффициент использования энергии составит 30%, то при взрыве выделится на каждые 100 г масла 126 кДж (12,6 кг·м). Теплота сгорания такого взрывчатого вещества, как тринитротолуол, равна 4,2 Дж/г (0,42 кг·м/г), т. е. взрыв 100 г масла будет эквивалентен взрыву 30 г тринитротолуола.

Учитывая сравнительно малую взрывную чувствительность масла, можно представить, что взрыв смеси жидкого кислорода, содержащего масла и другие примеси, происходит в две стадии. Сначала происходит микровзрыв ацетилена или другого вещества, имеющего большую чувствительность к взрыву, а затем взрывается масло, находящееся в жидком кислороде.

Г л а в а III

СПОСОБЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Для предотвращения взрывов воздуходелительных установок необходимо исключить возможность образования взрывоопасных систем в любых аппаратах установок; с этой целью осуществляют следующие мероприятия:

1) обеспечение подачи на разделение воздуха максимально возможной чистоты;

2) очистка перерабатываемого воздуха и технологических потоков от взрывоопасных примесей;

3) максимальное уменьшение степени концентрирования взрывоопасных примесей в аппарате, что достигается рациональным построением технологических схем;

4) исключение опасного накопления взрывоопасных примесей на теплопередающих поверхностях.

ВЫБОР МЕСТА ЗАБОРА ВОЗДУХА

Место расположения воздуходелительной станции в конечном счете определяет уровень загрязненности перерабатываемого воздуха, т. е. условия, при которых будут работать воздуходелительные установки. Поэтому выбору места расположения станции должно уделяться при проектировании первостепенное внимание.

Воздуходелительные станции не следует располагать вблизи производств, вырабатывающих или применяющих коксовый газ, карбид кальция, ацетилен, органические вещества, а также вблизи шоссе и дорог и маневровых путей железнодорожного транспорта, котельных и электростанций, работающих на твердом и жидком топливе.

Концентрации взрывоопасных примесей в воздухе, подаваемом на разделение, не должны превышать норм (табл. 21). Загрязненность воздуха обычно определяют путем обследования продолжительностью около 12 месяцев.

В последние годы начали применять расчетные методы определения концентрации взрывоопасных примесей в предполагаемом месте воздухозабора.

Наиболее целесообразным является вынос воздухо-разделительных станций за пределы промышленных предприятий в места с минимальным содержанием в воздухе взрывоопасных примесей, а также подача продуктов разделения воздуха к потребителям по трубопроводам в газообразном виде или доставка их в жидком виде с газификацией на месте.

В ряде случаев, особенно при сооружении крупных воздухоразделительных станций с паротурбинным приводом компрессоров, располагать станции за пределами предприятий экономически невыгодно. В этих случаях, наряду с оснащением установок средствами очистки от опасных примесей, место забора воздуха относят на определенное расстояние от источников его загрязнения. Сооружение удаленных воздухозаборов требует значительных капитальных затрат. Практика показала, что для обеспечения эффективной работы необходимо сооружать два или несколько воздухозаборов, расположенных друг от друга на достаточно большом расстоянии.

Обследование содержания углеводородов в местах существующих и предполагаемых воздухозаборов ряда кислородных станций [14, с.47] показало, что само по себе удаление места забора воздуха без учета местных условий не дает желаемого эффекта. Например, на одном металлургическом заводе содержание суммы углеводородов (C_5 и выше) при использовании дальнего воздухозабора в пяти анализах из 13 оказалось больше, чем при работе установки с ближним воздухозабором.

Места расположения удаленного воздухозабора следует выбирать на основании результатов систематического и длительного аэрологического обследования местности с одновременным определением содержания в воздухе взрывоопасных примесей. Пробы воздуха для анализов следует отбирать на предполагаемой высоте забора воздуха.

Достаточно эффективным в ряде случаев, по-видимому, должен быть забор воздуха с большой высоты (70—150 м от поверхности земли). Однако и в этом случае необходимо провести обследование загрязненности воздуха на высоте предполагаемого забора воздуха и только после этого можно делать окончательные выводы.

При наличии удаленного воздухозабора следует тщательно следить за состоянием воздухопровода во избе-

жание подсосов загрязненного воздуха. Особенно часто подсосы наблюдаются в запорных шибах и в местах ввода трубопровода в камеру фильтров. В последнем случае воздух может загрязняться парами масла, содержащимися в воздухе машинных залов, поэтому предпочтительнее строить удаленные воздухозаборы с подачей в них воздуха вентиляторами.

В настоящее время считается нецелесообразным строительство дальних воздухозаборов в связи с большими капитальными затратами и недостаточной эффективностью. Последнее обстоятельство чаще всего бывает вызвано тем, что в современных промышленных районах чрезвычайно трудно выбрать место, где отсутствовал бы объект, загрязняющий воздух. Кроме того, довольно трудно учесть все изменения атмосферных условий и выбрать правильное расположение места забора воздуха.

Имели место случаи, когда в непосредственной близости к правильно выбранному месту забора воздуха сооружали цехи или предприятия, сильно загрязняющие воздух. Любое строительство в радиусе 1 км от точки забора воздуха должно начинаться только после согласования с проектировщиками воздухоразделительных станций.

Следует иметь в виду, что до настоящего времени в определенных условиях использование удаленных воздухозаборов может оказаться единственным возможным средством снижения количества опасных примесей, поступающих в воздухоразделительную установку.

АДСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК, ОТ ОПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Адсорбционные способы защиты воздухоразделительных установок от накопления в них опасных примесей нашли в настоящее время самое широкое распространение.

Адсорберы применяют как для очистки газообразного воздуха при различной температуре перед его поступлением в ректификационную колонну, так и для очистки кубовой жидкости и жидкого кислорода.

Целесообразность применения того или иного адсорб-

ционного способа зависит от технологической схемы установки и ряда других факторов.

Большая часть установок оснащена адсорберами для очистки кубовой жидкости. Эти аппараты явились первым средством защиты установок от взрывов; использование их в значительной мере способствовало уменьшению количества аварий, поэтому в дальнейшем прежде всего остановимся на адсорбционном способе защиты установок от опасных примесей.

АДСОРБЦИЯ АЦЕТИЛЕНА И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КУБОВОЙ ЖИДКОСТИ

Адсорбционный способ очистки кубовой жидкости от ацетилена был разработан советскими исследователями И. П. Ишкиным и П. З. Бурбо [32]. Авторы использовали способность силикагеля адсорбировать растворенные вещества из растворов. Предварительно они экспериментально установили растворимость твердого ацетилена в жидком кислороде, азоте и их смесях и определили статическую и динамическую активность крупнопористого кускового силикагеля. Адсорберы ацетилена были испытаны на небольших установках с холодильным циклом высокого давления.

В настоящее время адсорберы на потоке кубовой жидкости применяются в большинстве воздухоразделительных установок и являются эффективным средством защиты установок от наиболее взрывоопасного углеводорода — ацетилена.

Ацетиленоемкость выпускаемых в настоящее время адсорбентов приведена в табл. 13. Опыты проводились при содержании ацетилена в кубовой жидкости от следов до $1,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Было установлено, что присутствие в жидкости частиц твердой CO_2 , образующихся при содержании двуокиси углерода, превышающем ее растворимость, приводит к уменьшению ацетиленоемкости адсорбента и к сокращению времени его работы в несколько раз. Органические примеси сильно ухудшают ацетиленоемкость адсорбентов. Например, при практически одинаковом содержании двуокиси углерода, но при увеличении содержания органических примесей время работы силикагеля КСМ уменьшилось с 66,5 до 17,0 ч.

Таблица 13

АЦЕТИЛЕНЕМОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ АДсорбЕНТОВ
ПРИ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В ЖИДКОСТИ
ОКОЛО $0,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ [33]

Адсорбент	Насыпная масса, кг/дм ³	Концентрация СО ₂ в возду- хе, см ³ /м ³	Ацетилено- емкость ад- сорбента, С ₂ Н ₂ на 1 дм ³ ад- сорбента	Скорость фильтра- ция жидкости, см ³ /(мин·см ²)
Кусковой силика- гель КСК	0,47	Не более 5	2,2	45—50
	0,47	11—14	1,8	45—50
Кусковой силика- гель КСМ	0,78	Не более 5	2,2	45—50
	0,78	11—14	1,8	45—50
	0,70	Не более 5	2,9	45—50
	0,73*	—	0,5	25—30
Активный глино- зем	0,86	—	1,0	25—30
Гранулированный силикагель КСМ	0,47	—	1,8	25—30
Гранулированный силикагель КСМ	0,75	—	1,8	25—30

* Осушка воздуха производилась твердым каустиком.

Результаты работы показали, что в промышленных адсорберах может быть обеспечена наибольшая ацетиленоемкость адсорбента при условии, если с воздухом в нижнюю колонну поступает не более $3,5 \text{ см}^3/\text{м}^3$ двуокиси углерода, а также если осушка воздуха высокого давления производится твердыми адсорбентами в блоках осушки и при этом осуществляется тщательная очистка воздуха от смазочного масла и продуктов его разложения.

В настоящее время рекомендуется загружать в адсорберы ацетилена кусковой силикагель КСМ, имеющий большую прочность, чем кусковой силикагель КСК при одинаковой ацетиленоемкости на единицу емкости адсорбента. Допускается также применение гранулированного силикагеля марки КСМ.

Все современные воздухоразделительные установки для обеспечения непрерывности процесса очистки кубовой жидкости имеют два адсорбера. В этих установках отсутствует обводная линия, по которой кубовая жидкость могла бы, минуя адсорбер, поступать непосредст-

венно в верхнюю колонну. Конструкция адсорбера определяется производительностью воздухоразделительной установки и местом адсорбера в технологическом процессе.

Адсорберы для аппаратов небольшой производительности выполняют в виде цилиндрического сосуда со сферическими крышками и двумя решетками. Верхнюю решетку с сеткой монтируют во время сборки адсорбера

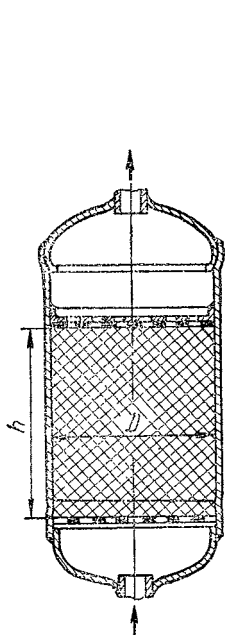


Рис. 15. Бесфланцевый адсорбер

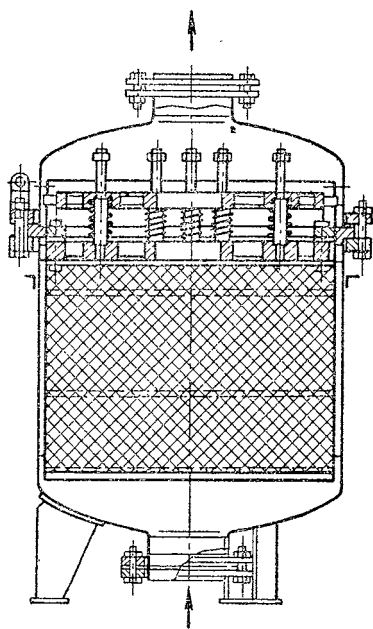


Рис. 16. Адсорбер для аппаратов большой и средней производительности

таким образом, чтобы она плотно прилегала к слою адсорбента. Конструкция этого адсорбера ацетилена представлена на рис. 15. Высота слоя адсорбента обычно принимается равной 800—900 мм; диаметр, рассчитываемый исходя из производительности установки, для адсорбентов бесфланцевого типа не превышает 200 мм. Адсорберы для установок средней и большой производительности имеют специальное нажимное приспособление для обеспечения плотного прилегания решетки с сеткой к слою

Таблица 14

ХАРАКТЕРИСТИКА АДСОРБЕРОВ КРУПНЫХ БЛОКОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
ВОЗДУХА

Тип установки	Число абсорберов	Размеры, мм		Масса адсорбента, кг
		диаметр внутренний	высота слоя адсорбента	
Адсорберы на потоке кубовой жидкости				
КТ-12-2, КТА-12-2, КТК-12-1	2	1200	980	850
АКТ-16-1, АКТ-16-2	2	1100	980	750
АКТ-17-1	2	1700	1500	3600
БР-14	2	400	800	80
КА-5	2	1200	1500	1350
КТК-35-2	2	1900	1660	3000
КА-13,5	2	1500	1000	1400
Адсорберы на потоке жидкого кислорода				
КТ-12-2, КТА-12-2, КТК-12-1	2	800	1500	830
КА-13,5	2	550	800	175
КА-5	2	600	1500	350
АКТ-16-1, КТК-35-2	1	600	100	350
АКТ-17-1, КТА-33, КАр-30	2	800	1500	830
Адсорберы газофазовые на потоке воздуха после регенераторов				
КТА-33	2	3000	2400	14000
КАр-30	2	3000	2400	14000

адсорбента и уменьшения его износа. Общий вид такого адсорбера дан на рис. 16.

Внутри цилиндрического сосуда со сферическим днищем и крышкой располагаются цилиндрическая вставка (корзина) с неподвижной решеткой в нижней части и подвижной решеткой в верхней части. Между решетками помещается адсорбент, уплотняемый пружинами, прижимающими подвижную решетку. Подобная конструкция позволяет также производить замену адсорбента без

демонтажа коммуникаций. Высоту слоя адсорбента h и в этом случае принимают равной 900 мм. Диаметр D зависит от производительности установки. Например, адсорбер крупной установки технологического кислорода БР-1 имеет $D=1130$ мм и $h=900$ мм.

Применяют также конструкции адсорбера, совмещающие в одном корпусе адсорбер с фильтром. Характеристика адсорберов крупных установок приведена в табл. 14 [61].

В последние годы на крупных установках стали использоваться цельносварные адсорберы из нержавеющей стали без нажимных устройств (рис. 17), в которых уплотнение адсорбента обеспечивается за счет столба адсорбента, расположенного в специальном вертикальном трубопроводе вне адсорбера. К достоинствам такой конструкции относится возможность досыпки адсорбента без существенной разборки аппарата.

Длительная промышленная проверка адсорбционного способа защиты установок от ацетилена подтвердила его высокую эффективность. Исследования [14, с. 33 и 42] также подтвердили, что средняя степень очистки кубовой жидкости от ацетилена для большинства обследованных установок составляет 90—95%. При правильной эксплуатации адсорберов она может быть еще выше.

Адсорберы рассчитаны на поглощение из кубовой жидкости только ацетилена. Защитное действие адсор-

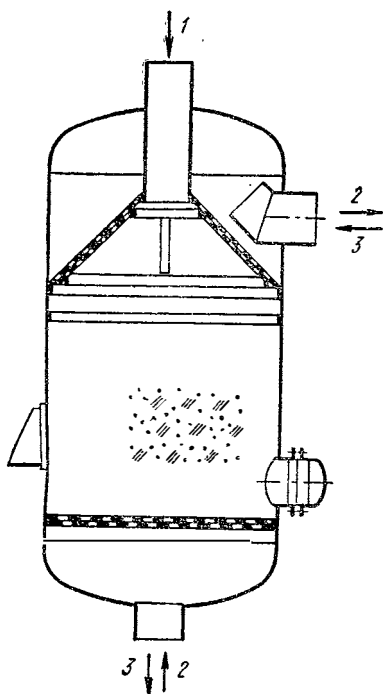


Рис. 17. Адсорберы без нажимных устройств для крупных установок:

1 — засыпка адсорбента; 2 — выход жидкости; 3 — вход регенерирующего газа

беров в отношении других углеводородов оказалось неудовлетворительным. Исследования, выполненные хроматографическим методом, показали, что углеводороды, адсорбирующиеся хуже ацетилена (этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, *n*-бутан), практически не задерживаются в адсорбере. Тяжелые углеводороды адсорбируются лишь частично. Степень очистки кубовой жидкости от этих углеводородов в среднем за 15 суток работы адсорбера составила 40—50%.

Изучение процесса регенерации адсорбента в адсорберах показало, что при регламентированной ранее инструкциями температуре происходит десорбция только ацетилена. При повышении температуры греющего азота происходит десорбция значительной части тяжелых углеводородов от C_4 до C_7 . В выходящем из адсорбера азоте при высокотемпературной регенерации было обнаружено до 70 различных углеводородов: предельных, непредельных (олефинов, ацетиленовых, диеновых), циклических и др.

При обычной регенерации тяжелые углеводороды остаются на адсорбенте, и при включении адсорбера в работу происходит процесс их хроматографического вымывания с адсорбента. На основании проведенного Е. В. Вагиным и Д. И. Масумовым [12] исследования по определению оптимальных условий регенерации силикагеля КСМ для удаления взрывоопасных углеводородов и влаги разработаны предварительные рекомендации по регенерации адсорберов, предусматривающие два этапа подготовки адсорбента к работе: сушку адсорбента и регенерацию от углеводородных примесей.

Защитное действие адсорберов повышается также при сокращении длительности непрерывной работы адсорберов с 15 до 10 суток и при противоточном направлении движения потока регенерирующего газа.

От правильной эксплуатации адсорберов в большой степени зависит взрывобезопасность воздухоразделительных установок. В то же время обследование работы адсорберов на действующих установках различных типов показало, что эксплуатация их на большинстве заводов производится с отступлениями от инструкций главным образом при подготовке адсорбента к работе, его регенерации, при включении и выключении адсорберов. В условиях обычной эксплуатации адсорберов с отме-

ценными отступлениями от инструкций и при наличии в жидкости испарителя сравнительно больших количеств двуокиси углерода и масла, ацетиленоемкость всех применяемых на практике адсорбентов оказывается в несколько раз ниже проектной.

ПРАВИЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ АДСОРБЕРОВ

Эффективность и надежность работы адсорберов, устанавливаемых на потоке кубовой жидкости, в значительной степени определяется качеством адсорбента, загружаемого в адсорберы. Адсорберы загружают кусковым или гранулированным силикагелем марки КСМ. Марка загружаемого силикагеля должна быть подтверждена сертификатом поставщика. До загрузки адсорбента необходимо проверить его влажность и насыпную массу. Кроме того, силикагель следует просеять через сито с размером отверстий 2,5—3 мм для удаления мелких частиц и после этого просушить. Для сушки силикагель насыпают на противни слоем толщиной 50—70 мм. Противни помещают в печь и выдерживают при 180—220°C до тех пор, пока насыпная масса адсорбента не будет постоянной.

Более совершенным является способ сушки силикагеля в специальных печах пропусканием через слой адсорбента азота, подогретого до 200—220°C.

Повышение температуры сушки силикагеля марки КСМ выше 250°C ухудшает его адсорбционные свойства и механическую прочность. Высушенный адсорбент следует сразу же загружать в адсорбер или в герметичную тару.

На установках, оснащенных системами высокотемпературной регенерации адсорберов, адсорбент перед загрузкой можно не высушивать. На этих установках после сборки адсорберов производится высокотемпературная регенерация адсорбента при температуре азота на входе в адсорбер 200—220°C. Высокотемпературная регенерация продолжается до тех пор, пока температура газа на выходе из адсорбера не установится.

Перед загрузкой адсорбента необходимо убедиться в исправности нижней решетки адсорбера. Для обеспечения хорошего уплотнения адсорбент следует засыпать небольшими порциями, постукивая при этом по стенке

адсорбера. После засыпки необходимого количества адсорбента следует тщательно собрать нажимное устройство, обеспечивающее уплотнение слоя адсорбента. При этом необходимо строго руководствоваться указаниями, имеющимися в технической документации. Правильность сборки нажимных устройств должна быть проверена руководителем работ и подтверждена соответствующей записью. При неправильной сборке нажимных устройств во время работы может наблюдаться истирание адсорбента и унос его из адсорбера.

Для предотвращения попадания влаги в просушенный адсорбент все вентили на адсорбере должны быть закрыты как во время засыпки адсорбента, так и после окончания сборки адсорбера.

Чтобы иметь возможность сравнить засыпаемый адсорбент с извлеченным из адсорбера при ревизиях, необходимо хранить образец загруженного адсорбента и его сертификат.

Проверку состояния адсорбента и его замену производят в следующие сроки:

1) на установках, работающих по циклам высокого, среднего и двух давлений, проверку состояния адсорбента и его пересевание производят не реже одного раза в год; адсорбент заменяют не реже чем через два года. На установках, оснащенных одним адсорбером, на установках КГ-300-2Д, КГ-300М, КТ-1000, ГЖА-2000 и Г-6800, а также на установках жидкого кислорода смену адсорбента производят не реже одного раза в год;

2) на установках, работающих по циклам низкого давления, а также на установках типа КТ-3600 не реже одного раза в год следует производить осмотр состояния нажимных устройств и досыпку адсорбента.

Кроме этого, целесообразно производить визуальную проверку состояния нижнего слоя адсорбента. Адсорбент из нижней части адсорбера извлекают с помощью специального приспособления, показанного на рис. 18. Приспособление с закрытой крышкой 2 погружают в слой адсорбента на необходимую глубину. Затем крышку открывают, пробоотборник 1 заполняется адсорбентом, после чего приспособление вынимают. Извлеченный адсорбент сравнивают по цвету с образцом засыпанного адсорбента. Если изменения цвета не наблюдается или оно незначительное, то состояние адсорбента считается

удовлетворительным. При значительном изменении цвета адсорбент должен быть заменен.

На установках указанных типов один раз в два года следует производить пересевивание адсорбента, а замену его — через шесть лет.

Приведенные сроки ревизии адсорберов и замены адсорбента предполагают нормальную работу адсорберов. Если при эксплуатации блока разделения наблюдается систематическое проникновение ацетилена в конденсаторы, сроки ревизии адсорберов и замены адсорбента следует сократить.

Необходимо отметить, что все операции, связанные с вскрытием адсорберов, отбором проб адсорбента, устранением утечек во фланцевых соединениях, следует производить только после отогрева адсорбера до $10-20^{\circ}\text{C}$ на выходе отогревающего газа из адсорбера и продувки адсорбера азотом перед проведением работ.

При эксплуатации адсорберов необходимо через определенное время проводить регенерацию адсорбента, т. е. его отогрев до определенной температуры. Для этого в адсорбер подают нагретый газ в направлении, обратном направлению движения очищаемой жидкости.

Регенерацию адсорбента в адсорбере производят регулярно после непрерывной работы адсорбера, продолжительность которой устанавливается заводом-изготовителем установки. Учитывая существующие размеры адсорберов, устанавливаемых на потоке кубовой жидкости, продолжительность непрерывной работы этих адсорберов не должна превышать 10 суток. Для адсорберов, установленных на потоке жидкого кислорода, длительность непрерывной работы должна составлять также не более 10 суток.

Эти сроки проведения регенерации предполагают нормальную работу адсорберов, т. е. отсутствие ацетилена

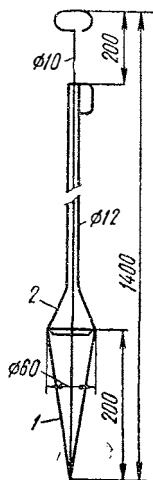


Рис. 18. Приспособление для извлечения адсорбента из нижней части адсорбера

в аппаратах, следующих за адсорбером. В противном случае регенерацию адсорбента следует производить независимо от длительности работы адсорбера. Кроме того, регенерацию проводят в том случае, если сопротивление адсорбера возрастет до $0,1 \text{ МН/м}^2$ (1 кгс/см^2) для адсорберов, установленных на потоке кубовой жидкости, и $0,02 \text{ МН/м}^2$ ($0,2 \text{ кгс/см}^2$) для адсорберов, установленных на потоке жидкого кислорода.

Для проведения регенерации адсорбер отключают. Предварительно в работу включают второй адсорбер. При отсутствии второго адсорбера следует остановить блок разделения или отключить выносной конденсатор и колонну получения криптонового концентрата (в случае регенерации адсорбера на потоке жидкого кислорода). Жидкость из адсорбера необходимо сливать сразу же после его отключения. На практике иногда жидкость из адсорбера не сливают, а с целью экономии пропускают ее через адсорбер в верхнюю колонну. Эта операция представляет определенную опасность, так как процесс протекает достаточно медленно и практически бесконтрольно. При этом возможно образование в газовых полостях адсорбера взрывоопасной смеси, что может привести к взрыву в адсорбере. Поэтому проводить эту операцию не рекомендуется.

Сразу после слива жидкости адсорбер начинают продувать сухим азотом (в исключительных случаях допускается применение сухого воздуха, не содержащего масла). Если подогрев газа при регенерации производится в подогревателях с горячей водой и паром, то необходимо перед проведением регенерации опрессовать подогреватель (во избежание увлажнения адсорбента через неплотности подогревателя) и продуть коммуникации. Неподогретый газ подают в адсорбер в течение 2 ч, после чего постепенно повышают температуру газа до $75\text{—}110^\circ\text{С}$. Регенерацию заканчивают, когда температура газа на выходе из адсорбера достигнет $80\text{—}90^\circ\text{С}$. Продолжительность выдержки адсорбента при таких условиях определяется из расчета десорбции тяжелых углеводородов и указана в инструкции завода-изготовителя. Затем подогреватель отключают, а продувку адсорбера продолжают до тех пор, пока температура газа на выходе не достигнет $20\text{—}25^\circ\text{С}$. После этого адсорбер отключают от всех коммуникаций.

Высокотемпературная регенерация, выполняемая для удаления из сорбента влаги, может быть проведена только на установках, в которых материал и конструкция адсорберов допускают повышение температуры до 220 °С. Высокотемпературной регенерации предшествует нормальная регенерация, после завершения которой включают электроподогреватель и температуру азота на входе в адсорбер постепенно доводят до 200—220 °С. Регенерацию ведут до тех пор, пока температура азота на выходе из адсорбера не установится постоянной (но не менее 120—150 °С) в течение 2 ч. После этого подогреватель отключают и продувку газом ведут, пока температура газа на выходе из адсорбера не снизится до 20—25 °С. Для успешного проведения высокотемпературной регенерации необходимо, чтобы адсорбер и все его коммуникации были тщательно покрыты тепловой изоляцией. В этом случае проведение высокотемпературной регенерации при работающей установке не вызывает затруднений.

Количество газа, подаваемого в адсорберы при регенерации, должно измеряться и соответствовать количеству, установленному инструкцией завода-изготовителя. Данные о режиме регенерации (время начала и конца, температура газа на выходе из адсорбера и входе в него, расход газа) следует записывать в специальный журнал.

При остановках, чтобы предотвратить образование в работавшем адсорбере взрывоопасной смеси десорбированных углеводородов с обогащенным кислородом воздухом, следует слить из адсорбера жидкость и по возможности сразу же начать непрерывную продувку его сухим азотом или регенерацию. Пуск блока разделения после остановки желательно осуществлять с включением адсорбера, прошедшего регенерацию.

При плановых кратковременных остановках длительно не более 2—3 ч жидкость из адсорбера можно не сливать: при этом вентиль входа жидкости в адсорбер следует закрыть, а вентиль выхода оставить открытым для предотвращения повышения давления в адсорбере.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО ВОЗДУХА ОТ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Одним из наиболее эффективных средств защиты от опасных примесей крупных воздухоразделительных установок низкого давления являются газовые адсорберы, устанавливаемые на потоке воздуха после регенераторов или на «петлевом» потоке.

Впервые способ очистки воздуха, охлажденного до 133—173 К, от ацетилена и других примесей в газовых адсорберах был предложен К. А. Лобашевым и Е. М. Спектор в 1936 г. Однако газовые адсорберы больших размеров, обладающие сравнительно большим гидравлическим сопротивлением и предназначенные только для очистки воздуха от ацетилена на небольших установках высокого и среднего давления, не могли конкурировать с жидкостными адсорберами, устанавливаемыми на потоке кубовой жидкости, и поэтому длительное время не находили применения в промышленности.

Во ВНИИкимаше адсорбция ацетилена из газовой фазы исследовалась в лабораторных и промышленных условиях [33]. На рис. 19 представлены результаты этих исследований.

В 1967—1971 гг. были проведены исследования процесса очистки воздуха в газовых адсорберах, работающих при температуре около 100 К и устанавливаемых на потоке воздуха после регенераторов крупных установок низкого давления [34, с. 23; 103]. Опыты показали, что в этих условиях 1 г адсорбента (силикагеля КСМ) способен очищать от ацетилена 40 м³ воздуха при нормальных условиях. Эту величину принято называть удерживаемым объемом и записывать как 40 м³/г. Гранулированный и кусковой силикагели марки КСМ показали примерно одинаковую емкость. Однако рекомендуется использовать гранулированный силикагель КСМ, так как он менее склонен к истиранию.

Газовые адсорберы обеспечивают весьма эффективную очистку воздуха от ацетилена (более 98%) и от углеводородов, содержащих три и более атома углерода (более 90%). Степень очистки воздуха от этана и этилена весьма незначительна и составляет менее 10%.

Следует отметить, что высокая эффективность газо-

вых адсорберов возможна только при отсутствии в потоке очищаемого воздуха кристаллов углеводородов. В противном случае степень очистки резко понижается.

Для адсорберов, устанавливаемых на так называемом петлевом потоке воздуха, определены оптимальный температурный уровень и скорость потока воздуха. Так-

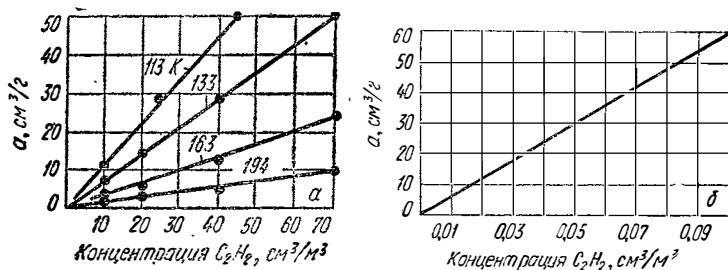


Рис. 19. Изотермы адсорбции ацетилена из смеси с азотом кусковым силикагелем КСМ; а — при низких температурах; б — при 90 К

же обнаружено, что наряду с очисткой воздуха от двуокиси углерода они обеспечивают очистку от углеводородов.

К недостаткам газовых адсорберов можно отнести значительные их размеры и сравнительно большое гидравлическое сопротивление (до 0,01—0,02 МН/м²), что приводит к некоторому повышению расхода электроэнергии. Кроме того, при эксплуатации таких адсорберов в трубопроводах перед ними может происходить накопление жидкости, образующейся в регенераторе в начале «теплого» дутья и содержащей большое количество взрывоопасных примесей. Накопление этой жидкости опасно, как показал взрыв, происшедший в ФРГ [35].

Низкотемпературные адсорберы для очистки воздуха от ацетилена и других углеводородов широко применяются и в зарубежных установках [36]. В работе [37] отмечается, что адсорбция примесей из газовой фазы происходит более интенсивно, чем из жидкости, и что при этом наблюдается большая адсорбционная емкость адсорбента. Описываются также [38] результаты исследования адсорбции микропримесей углеводородов из воздуха при низких температурах. На рис. 20 показано распределение углеводородов по слою адсорбента в адсорбере на 13-й день после начала его работы. Содержание

углеводородов приведено в процентах от первоначальной концентрации. При постоянных условиях на входе углеводороды проходят через адсорбент с различной, специфичной для данного углеводорода, скоростью. Не-

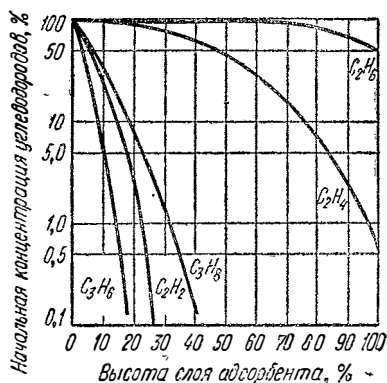


Рис. 20. Распределение углеводородов по высоте слоя адсорбента в адсорбере на 13-й день после включения

зависимо от вида углеводорода концентрационный фронт при малых концентрациях движется с большей скоростью, чем при больших концентрациях, однако эта скорость относительно постоянна. Наиболее медленно по слою адсорбента продвигаются ацетилен и пропилен. В указанной работе отмечается, что теоретически концентрация углеводорода за адсорбером никогда не бывает ну-

левой, в связи с чем для удаления остатков углеводородов необходима дополнительная очистка жидкого кислорода.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО ВОЗДУХА ОТ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Адсорбция углеводородов из газообразного воздуха может быть осуществлена и при положительной температуре. При этом процесс адсорбции протекает неэффективно, если адсорбентами являются силикагель или активный глинозем. После разработки и внедрения в промышленность новых адсорбентов — синтетических цеолитов, картина резко изменилась. Цеолиты, имеющие поры молекулярных размеров, оказались способными поглощать из воздуха при положительных температурах достаточно эффективно не только углеводороды, но и влагу и двуокись углерода.

По адсорбционным свойствам синтетические цеолиты

выгодно отличаются от силикагелей различных марок и активной окиси алюминия. Они обладают высокой емкостью при малой концентрации адсорбата и при положительных температурах, сохраняя ее в динамических условиях.

В настоящее время разработаны и успешно внедрены адсорбционные блоки комплексной очистки воздуха от примесей [13, с. 27; 14, с. 51 и 39].

Выбор марки цеолита обусловлен необходимостью удалить из воздуха наиболее трудно адсорбируемое вещество — двуокись углерода. Лабораторные и полупромышленные опыты показали, что для промышленных адсорберов наиболее целесообразно использовать цеолит NaX. Для этого цеолита был проведен весь комплекс исследований, позволивший установить оптимальные условия его эффективного использования в промышленных блоках воздухоразделительных установок высокого и среднего давления.

Способность слоя цеолита NaX высотой 1 м поглощать из сжатого воздуха, содержащего влагу и двуокись углерода, ацетилен была проверена при концентрации ацетилена $1 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и при давлении воздуха 5 и 20 МН/м² (50 и 200 кгс/см²). В таких условиях 1 г цеолита NaX адсорбирует около 0,25 см³ ацетилена.

На процесс адсорбции из воздуха рассматриваемых примесей большое влияние оказывает температура воздуха. Чем ниже температура, тем эффективнее идет процесс адсорбции. Практически нецелесообразно вести адсорбцию при температуре воздуха выше 10—13° С. При повышении давления воздуха емкость цеолитов увеличивается, однако это явление наблюдается только при повышении давления примерно до 4 МН/м² (40 кгс/см²). При дальнейшем повышении давления изотермы адсорбции проходят почти параллельно оси давлений.

Опыты по адсорбции углеводородов показали, что цеолит NaX при условиях его работы в комплексных блоках очистки способен одновременно поглощать из воздуха микропримеси углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ [39; 14, с. 51].

Величина адсорбции углеводородов уменьшается в такой последовательности: бутилен, ацетилен, пропилен и этилен. Предельные углеводороды поглощаются цеолитом NaX значительно хуже непредельных. Например, величина адсорбции бутана при одинаковых условиях

опыта примерно в 25 раз ниже величины адсорбции бутылена. В области давлений от атмосферного до 3—4 МН/м² (30—40 кгс/см²) наблюдалась независимая адсорбция углеводородов; при более высоких давлениях было замечено взаимное влияние углеводородов на адсорбируемость. В присутствии двуокиси углерода величина адсорбции углеводородов существенно снижается.

Опыты по динамике адсорбции углеводородов проводились при различных скоростях потока воздуха, температуре и давлении. Количество влаги в воздухе соответствовало насыщению при температуре и давлении опыта, содержание двуокиси углерода составляло 0,03% (объемн.), а углеводородов 0,1—1 см³/м³.

В результате одной серии опытов с воздухом, содержащим этилен, пропан, пропилен, бутан и бутилен, было установлено, что величина адсорбции углеводородов заметно падает при повышении давления воздуха более 5 МН/м² (50 кгс/см²). При всех исследованных давлениях воздуха время защитного действия слоя цеолита для этилена и пропана было меньше, чем для двуокиси углерода, а для пропилена и бутылена — больше. Бутан при давлении воздуха до 10 МН/м² (100 кгс/см²) удерживается лучше, чем двуокись углерода, а при более высоких давлениях — хуже.

В период работы слоя до проскока углеводородов цеолит NaX обеспечивает высокую степень очистки воздуха. Концентрация углеводородов в очищенном воздухе меньше, чем 0,005 см³/м³ при их исходном содержании от 0,1 до 1,2 см³/м³.

В другой серии опытов в воздух добавляли ацетилен, *n*-бутан и бутилены (α , β -цис и β -транс). Изучалось влияние давления, скорости и температуры воздуха. Увеличение давления сверх 5 МН/м² (50 кгс/см²) приводило к заметному уменьшению величины адсорбции, а изменение скоростей от 0,05 до 0,2 л/(мин·см²) (в рабочих условиях) лишь несколько уменьшало величину адсорбции. Как и следовало ожидать, температура воздуха оказывала более значительное влияние на величину адсорбции. При повышении температуры воздуха от 10 до 30°С время защитного действия и величина адсорбции заметно падали.

Опыты по десорбции углеводородов показали, что этилен и пропан десорбируются из цеолита NaX пример-

но при 20° С, бутан — при 40° С, основное количество пропилена удаляется в интервале температур 35—50° С, бутилена 45—80° С; ацетилена 40—70° С.

Результаты опытов позволили сделать важный вывод о том, что адсорберы комплексной очистки воздуха цеолитом NaX будут обеспечивать также очистку воздуха от ацетилена, пропилена, бутилена и других более тяжелых углеводородов при всех их практически содержащихся в воздухе концентрациях. Защитное действие адсорберов по этану, этилену, пропану и бутану ограничено. Эти углеводороды появляются в воздухе за адсорбером раньше, чем наступает время его переключения. Однако в период работы слоя цеолита NaX до проскока углеводородов C₂—C₄ адсорбер обеспечивает высокую степень очистки воздуха и от них. (Содержание углеводородов в воздухе после адсорбера не превышает 0,005 см³/м³ при исходном содержании их до 1 см³/м³).

Не менее важно и то, что обычные условия регенерации цеолита NaX в промышленных блоках очистки обеспечивают практически полную десорбцию углеводородов.

В связи с тем, что на некоторых заводах в жидком кислороде был обнаружен сероуглерод в количествах, достигающих десятых долей миллиграмма на 1 дм³ жидкого кислорода, была исследована возможность очистки воздуха от сероуглерода адсорбционным путем при положительных температурах [40]. Была проверена способность промышленных адсорбентов поглощать сероуглерод. Опыты проводились с азотом, содержащим 0,003—0,15 мг/дм³ сероуглерода, в условиях динамической адсорбции со слоем адсорбента высотой 25 и 180 см при температуре 20—22° С и скорости газа 0,2 дм³/(мин·см²).

Исследования показали, что в изученной области концентраций активная окись алюминия и силикагель КМК практически не адсорбируют пары сероуглерода. Силикагель КСМ способен в некоторой степени поглощать сероуглерод. Например, при содержании сероуглерода в азоте 0,15 и 0,064 мг/дм³ полная емкость составляет 20,8 и 17,0 мг на 10 г адсорбента. Из исследованных адсорбентов наибольшую емкость по сероуглероду имеет цеолит NaX: при содержании в азоте 0,064 мг/дм³ сероуглерода полная емкость составляла 596 мг на 100 г цеолита.

ЦЕОЛИТОВЫЕ БЛОКИ ОЧИСТКИ И ОСУШКИ ВОЗДУХА

База	Номинальная производительность при нормальных условиях, м³/ч	Базовая модель	Производительность при нормальных условиях, м³/ч	Рабочее давление, МН/м² (кгс/см²)		Необходимая температура на входе, °С	Количество баллонов	Мощность электроподогревателя, кВт
				наибольшее	наименьшее			
I	120	ЦБ-120/200	120	20 (200)	10 (100)	5—10	2	15
II	400	ЦБ-400/200	100	20 (200)	10 (100)	5—10	2	22,5
III	1000	ЦБ-1000/64	960	6,4 (64)	3,5 (35)	5—10	2	22,5
III	1000	ЦБ-1000/200	1080	20 (200)	10 (100)	5—10	2	37,5
IV	2400	ЦБ-2400/64	2400	6,4 (64)	3,5 (35)	5—10	2	37,5 × ×2
IV	2400	ЦБ-2400/200	2400	20 (200)	10 (100)	5—10	6	37,5 × ×2

* Количество регенерирующего газа при десорбции.

** Количество регенерирующего газа при охлаждении.

*** Количество регенерирующего газа при охлаждении уточняется по ре

Расчет возможности очистки воздуха от сероуглерода в цеолитовых блоках комплексной очистки воздуха показал, что при содержании сероуглерода в воздухе, близком к санитарной норме (0,03 мг/м³), цеолитовые блоки обеспечат удаление сероуглерода.

Цеолитовые блоки обеспечивают более высокую степень очистки воздуха от примесей, чем другие средства

Таблица 15

ДЛЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Габаритные размеры, мм		Масса блока, кг	Количество регенери- рующего газа, м ³ /ч	Завод-изготовитель
высота	в плане			
1690	1180× ×1123	1225	70*—90** азота, воздуха, обога- щенного O ₂ до 26%	Свердловский завод кислородно- го машинострое- ния
2280	1308× ×1190	1800	100*—130** азота, воздуха или воз- духа, обогащенно- го O ₂ до 26%	Омский завод кис- лородного маши- ностроения
3650	1820× ×1700	5600	140*—300** от- бросного газа, обо- гащенного O ₂ до 70%	Одесский завод «Автогенмаш»
5000	2000× ×1890	8300	250*—350** азота, воздуха или воз- духа, обогащенно- го O ₂ до 26%	То же
5800	2700× ×2640	16400	500*—700*** от- бросного газа, обогащенного O ₂ до 70%	»
5400	2570× ×1870	18000	500*—600*** азо- та, воздуха или воздуха, обога- щенного O ₂ до 26%	»

результатам испытания опытного образца.

осушки и очистки; при этом упрощается схема воздухо-разделительной установки и ее эксплуатации, уменьшаются потери холода по сравнению с низкотемпературными адсорберами двуокиси углерода, сокращаются экс-плуатационные расходы по сравнению со щелочной очи-сткой и, что особенно важно, существенно повышается взрывобезопасность установки.

Все вновь разрабатываемые воздухоразделительные установки малой и средней производительности оснащаются цеолитовыми блоками очистки. В настоящее время разработаны цеолитовые блоки комплексной очистки воздуха производительностью 120—2400 м³ воздуха в час [41]. Характеристика выпускаемых промышленностью цеолитовых блоков очистки и осушки воздуха приведена в табл. 15.

При регенерации цеолитовых блоков очистки температура газа на входе в адсорбер составляет 350° С; заканчивается регенерация, когда температура газа на выходе из адсорбера составляет 200—220° С.

Ресурс до капитального ремонта для стационарных установок составляет 1700 ч, для транспортируемых — 3000 ч ввиду их периодической работы. В качестве адсорбента в этих установках применяют цеолит марки NaXФ4.

Целесообразно внедрять цеолитовые блоки очистки и в эксплуатирующиеся воздухоразделительные установки. Однако при замене на существующих установках аппаратов осушки и очистки воздуха цеолитовыми блоками возникают трудности, связанные с необходимостью охлаждения воздуха до 8—10° С.

Охлаждение воздуха до необходимой температуры может быть достигнуто модернизацией теплообменника установки и оснащением установки ожижителем или при использовании какого-либо внешнего холодоносителя.

Кроме того, в начальный период работы блока очистки после регенерации цеолита происходит определенный подогрев воздуха, приводящий к нарушению работы установки. Было исследовано несколько способов доохлаждения цеолита после регенерации [14, с. 58]. Одним из этих способов является доохлаждение цеолита потоком технологического воздуха при параллельном включении адсорберов. В этом случае установка должна всегда работать с повышенной холодопроизводительностью.

Примерно равноценным по эффективности, но несколько более сложным оказался способ доохлаждения цеолита путем отбора части обратного потока до входа в ожижитель и подачи его непосредственно в адсорбер. Этот процесс можно осуществлять либо при испарении

жидкости в блоке разделения, либо при перестройке режима работы установки, что требует довольно тонкого регулирования расхода обратного потока.

Доохлаждение цеолита посторонним источником холода может быть осуществлено включением в комплексный блок очистки автоматической фреоновой холодильной установки, которая хотя и несколько усложняет схему воздухоразделительной установки, но позволяет осуществить более устойчивую эксплуатацию блока разделения.

Особые затруднения возникают при внедрении цеолитовых блоков комплексной очистки воздуха на установках, где отсутствуют ожижители.

Были решены также и другие технологические вопросы, связанные с внедрением цеолитовых блоков очистки [14, с. 58]. В частности, разработан так называемый режим самоочистки, позволяющий производить первоначальную регенерацию вновь загруженного в блок цеолита воздухом, не очищенным от влаги и двуокиси углерода. Возможность осуществления процесса самоочистки особенно большое значение имеет для тех кислородных станций, где нет сухого и очищенного от двуокиси углерода воздуха.

Не менее важное значение имеет разработка циркуляционного метода регенерации цеолитов, который позволяет на 70% сократить расход чистого азота на регенерацию.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

В связи с несовершенством средств очистки взрывоопасные примеси в небольших количествах обычно содержатся в жидком кислороде, поступающем в конденсаторы-испарители, и накапливаются в этих аппаратах; поэтому возникает необходимость очистки жидкого кислорода от таких примесей. До недавнего времени для этого устанавливали адсорберы на потоке жидкого кислорода, поступающего в выносные конденсаторы. Однако этот способ весьма неэффективен, так как степень очистки от углеводородов не превосходит 0,5, а адсорбционная емкость силикагеля в этих условиях невелика и полная отработка слоя сорбента происходит за 50—100 ч.

Более эффективно оснащение конденсаторов-испарителей адсорбционной очисткой жидкого кислорода в циркуляционном контуре. Сущность способа заключается в том, что жидкий кислород, отобраный из конденсатора-испарителя, направляется в адсорбер, а затем вновь возвращается в конденсатор. Циркуляция кислорода через адсорбер может быть обеспечена специальным насосом, парлифтом, а также использованием гидростатического столба жидкости, находящейся на верхней трубной решетке длиннотрубного конденсатора-испарителя.

Преимущества адсорбционной очистки жидкого кислорода в циркуляционном контуре по сравнению с адсорбционной очисткой жидкого кислорода на потоке перед конденсатором-испарителем следующие:

1) возможность ведения процесса очистки жидкого кислорода непрерывно, вне зависимости от колебаний содержания примеси в потоке на входе в конденсатор;

2) увеличение степени очистки, достигаемое во всей системе в результате многократного прохождения жидкого кислорода через адсорбер;

3) более полное использование адсорбционной емкости сорбента, достигаемое вследствие некоторого повышения концентрации примеси в жидком кислороде, находящемся в конденсаторе-испарителе.

Сравним два варианта установки адсорберов: на потоке перед последним по ходу жидкого кислорода конденсатором (рис. 21, а) и в циркуляционном контуре (рис. 21, б).

Составив уравнения материального баланса и приняв ряд допущений [14, с. 78], можно показать, что при работе до насыщения сорбента для адсорбера на потоке

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{K(1-f)}{K_{ж} + \Delta K_{Г}}; \quad (1)$$

для адсорбера в циркуляционном контуре

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{K}{K_{ж} + \Delta K_{Г} + K_{сф}}, \quad (2)$$

где K — количество жидкого кислорода, поступающего в конденсатор (или группу конденсаторов, работающих параллельно);

K_r и $K_{ж}$ — количество кислорода, выводимого из конденсатора в газообразном и жидком виде;
 Δ — доля жидкого кислорода в виде капель в газообразном кислороде, выводимом из конденсатора;
 K_c — количество кислорода, циркулирующего через адсорбер;
 f — степень очистки, обеспечиваемая адсорбером:

$$f = \frac{C_2 - C'_2}{C_2},$$

C'_2 — содержание примеси в потоке, выходящем из адсорбера;
 C_1 и C_2 — содержание примеси в жидком кислороде соответственно на входе в конденсатор (или в адсорбер при установке адсорбера на потоке) и на выходе из конденсатора.

Из (1) и (2) вытекает следующее:

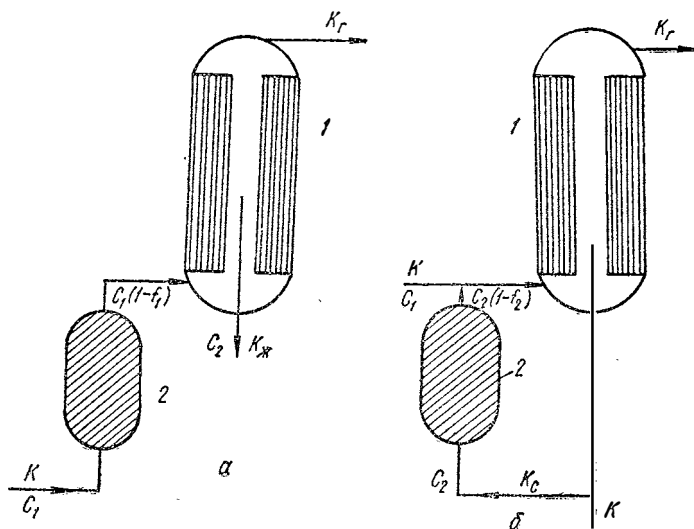


Рис. 21. Различные способы установки адсорбера:

a — адсорбер на потоке перед конденсатором-испарителем; $б$ — адсорбционная очистка жидкого кислорода в циркуляционном контуре;
 1 — конденсатор-испаритель; 2 — адсорбер

1) применение адсорбционной очистки жидкого кислорода в циркуляционном контуре целесообразно по отношению к примесям, степень очистки которых невелика;

2) на эффективность адсорбционной очистки жидкого кислорода в циркуляционном контуре существенным образом влияет количество жидкости, циркулирующей через адсорбер, которое следует выбирать в зависимости от количества жидкости, выводимой из конденсатора, и максимально допустимого отношения C_1/C_0 ;

3) преимущества адсорбционной очистки в циркуляционном контуре наиболее эффективно проявляются в системах с малым выводом жидкости.

Одним из преимуществ адсорбционной очистки в циркуляционном контуре является то, что очистка жидкого кислорода продолжается и после насыщения адсорбента при концентрации примеси в жидком кислороде, соответствующей установившемуся режиму.

Кампанию работы системы, оснащенной адсорбционной очисткой (т.е. время работы между двумя регенерациями сорбента), можно разбить на три периода: 1) от включения до момента, когда содержание примеси в кипящем кислороде достигает значений, соответствующих установившемуся режиму (концентрация уменьшается); 2) период работы до насыщения сорбента при содержании примеси, соответствующем установившемуся режиму; 3) период работы до достижения предельного содержания примеси в конденсаторе.

На основании анализа математического описания процесса накопления примеси в жидком кислороде конденсатора, оснащенного адсорбционной очисткой жидкого кислорода в циркуляционном контуре, и сравнения его с процессом накопления примеси в конденсаторе, перед которым установлен адсорбер, сделаны следующие выводы [14, с. 78]:

1. После насыщения сорбента в адсорбере, включенном в циркуляционный контур, происходит весьма медленное нарастание концентрации примеси в жидком кислороде, так как по мере повышения концентрации соответственно увеличивается и адсорбционная емкость. Поэтому отключение адсорбера для регенерации целесообразно производить лишь после того, как концентрация примеси в жидком кислороде достигнет заданной величины.

2. Адсорбер, установленный на потоке перед конденсатором, следует отключать для регенерации немедленно после насыщения адсорбента.

3. Увеличение относительного количества жидкости, выводимой из конденсатора, от 0,01 до 0,03 не оказывает существенного влияния на длительность работы системы с адсорбером в циркуляционном контуре до достижения предельного содержания примеси.

4. Длительность работы системы до достижения предельного содержания примеси увеличивается с увеличением количества сорбента в адсорбере.

5. В системе с адсорбером в циркуляционном контуре изменение степени очистки в адсорбере от 0,25 до 0,9 не оказывает существенного влияния на продолжительность работы до достижения предельного содержания примеси.

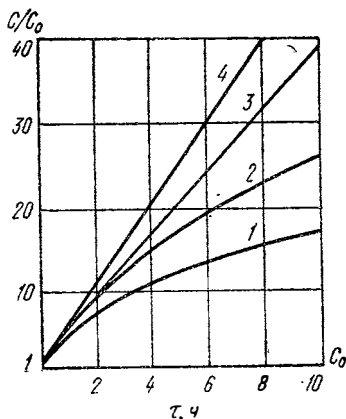


Рис. 22. Изменение содержания примеси в конденсаторе при отключении систем очистки (C — содержание примеси в жидком кислороде при включенном адсорбере):
 1 — $k_{жк}=0,06$; 2 — $k_{жк}=0,03$; 3 — $k_{жк}=0,01$; 4 — $k_{жк}=0,002$

Для решения вопроса о необходимости установки двух адсорберов в циркуляционном контуре проведены расчеты изменения содержания примеси в кипящем кислороде (по отношению к содержанию примеси в поступающем кислороде) при временном отключении системы очистки, результаты которых представлены на рис. 22.

Из рис. 22 следует, что если принять время, необходимое для проведения регенерации сорбента, равным 8 ч, то за это время содержание примеси в кипящем кислороде до отключения адсорбера 15,4 (при $k_{жк}=0,06$) и 39 (при $k_{жк}=0,01$). Такое повышение содержания примеси в жидком кислороде может оказаться опасным, поэтому необходимо либо установить два адсорбера, либо принимать специаль-

ные меры для предупреждения накопления взрывоопасных примесей в конденсаторе в период регенерации сорбента.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Большой практический интерес может представлять предложенный В. Ф. Густовым способ очистки воздуха от опасных примесей, заключающийся в следующем (рис. 23): воздух после регенераторов поступает в специальную колонну, где промывается кубовой жидкостью,

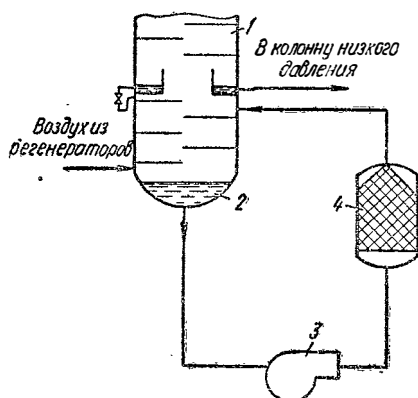


Рис. 23. Схема очистки воздуха промывкой его кубовой жидкостью с последующей очисткой ее в циркуляционном контуре:

1 — колонна высокого давления; 2 — отмывочная часть колонны; 3 — насос; 4 — адсорбер

ной колонне, может быть существенно больше, чем при использовании других способов очистки. Однако эта жидкость имеет более высокую температуру, чем жидкий кислород, испаряемый в конденсаторах-испарителях, в связи с чем растворимость примесей в ней существенно выше, чем в жидком кислороде. Учитывая также, что, в отличие от жидкого кислорода в конденсаторах, жидкость в отмывочной колонне практически не кипит, повышение концентрации взрывоопасных примесей в рассматриваемом случае не представляет опасности.

которая затем проходит очистку в адсорберах и вновь подается в колонну.

Предотвращение поступления примесей в последующие аппараты достигается в результате концентрирования примесей в жидкости, находящейся в отмывочной колонне. Это становится возможным благодаря тому, что константа фазового равновесия у большинства примесей весьма мала.

Концентрация примесей в жидкости, находящейся в отмывоч-

Использование жидкостного адсорбера в циркуляционном контуре значительно повысит его эффективность по сравнению с адсорбером на потоке кубовой жидкости при обычной схеме его включения. Это объясняется тем, что процесс адсорбции будет происходить при большей концентрации примесей и при меньших колебаниях концентрации примеси на входе в адсорбер.

Этот способ может быть использован для эффективной очистки воздуха от взрывоопасных примесей, находящихся в потоке воздуха в виде гомогенной смеси (насыщенного и пересыщенного раствора) и имеющих малые константы фазового равновесия. Примеси, поступающие с воздухом в виде кристаллов, отмываются и накапливаются в жидкости отмывочной колонны. Часть из них задерживается фильтром, фильтрующей сеткой адсорбера и частично слоем адсорбента, работающим как насыпной фильтр; частично кристаллы растворяются в жидкости. В настоящее время ведутся опытно-промышленные испытания этого способа очистки.

Имеются предложения о применении на установках технологического кислорода обратимой адсорбции и десорбции углеводородов слоем адсорбента, расположенным вблизи холодного конца регенераторов [37]. Во время длительных лабораторных испытаний этого способа было установлено, что вводимые в установку взрывоопасные углеводороды полностью удерживались адсорбентом во время теплого дутья, а затем все они (за исключением ацетилена) выносились азотом во время холодного дутья. Полупромышленные испытания регенераторов со слоем адсорбента показали, что потери кислорода составляют 0,5 до 0,75% от общего количества вырабатываемого кислорода. Использование рассмотренного способа очистки воздуха связано с рядом технологических трудностей, в связи с чем он не нашел практического применения до настоящего времени.

АДСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК, ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ ЗАРУБЕЖНЫМИ ФИРМАМИ

Фирма «Линде» (ФРГ) на блоках разделения воздуха производительностью 5000—15000 м³/ч кислорода использует в основном две технологические схемы. Прин-

ципиальное различие этих схем по обеспечению безопасности заключается в следующем. В первой из схем предусмотрен низкотемпературный газовый адсорбер, устанавливаемый на потоке воздуха после регенераторов, т. е. при температуре около 100 К. При этом адсорбер на потоке кубовой жидкости не устанавливается. Во второй схеме имеется адсорбер на потоке кубовой жидкости.

В обеих схемах предусмотрен циркуляционный адсорбер с насосом, предназначенный для очистки жидкого кислорода, отбираемого из основного конденсатора. Количество жидкого кислорода, подаваемого в этот адсорбер, составляет около 1100 м³/ч (в пересчете на газ).

Во второй схеме предусмотрен отбор жидкого кислорода из основного конденсатора в колонну получения криптонового концентрата. При этом жидкий кислород дополнительно очищается в двух переключающихся адсорберах.

Следует отметить, что фирма рекомендует использовать воздухоразделительные установки, оснащенные газовыми адсорберами, на предприятиях химической промышленности, где наблюдается повышенная загрязненность воздуха.

При этом гарантируется безопасная работа установок, оснащенных указанными системами защиты, при заборе воздуха непосредственно в месте сооружения станции.

Характеристика адсорберов некоторых зарубежных установок приведена в табл. 16.

Фирма «Эр-Лирид» (Франция) оснащает установки типа «Окситон» производительностью до 10000 м³/ч (по кислороду) двумя переключающимися адсорберами на потоке кубовой жидкости и адсорбером, установленным на потоке жидкого кислорода из сборника верхней колонны в оросительный конденсатор, расположенный над нижней колонной. Жидкий кислород, прошедший через оросительный конденсатор, отводится обратно в сборник верхней колонны. В этой установке предусмотрен отбор жидкого кислорода насосом из сборника верхней колонны и подача его в испарители, после которых газообразный кислород направляется потребителю под давлением до 4 МН/м² (40 кгс/см²).

Фирма «Кобе стил» (Япония) не предусматривает на

ХАРАКТЕРИСТИКА АДСОРБЕРОВ ЗАРУБЕЖНЫХ УСТАНОВОК

Показатели	Установка фирмы «Линде» (тип 1)			Установка фирмы «Линде» (тип 2)		Установка фирмы «Эр-Ликид»	
	адсорбер на потоке кубовой жидкости	циркуляционный адсорбер	адсорбер на потоке жидкого кислорода в криптоновую колонну	низкотемпературный газовый адсорбер	циркуляционный адсорбер	адсорбер на потоке кубовой жидкости	циркуляционный адсорбер
Количество перерабатываемого воздуха, м ³ /ч .		61 000		47 000		42 000	
Количество адсорберов .	1	1	2	1	1	2	1
Количество адсорбента в одном адсорбере, дм ³	3800	440	~440	3400	430	2750	2750
Время непрерывной работы адсорбера, сут. . .	28	10	8	60—90	14	8	15
Высота слоя адсорбента, м	2,7	2,0	2,0	~1,2	~1,1	~1,5	~1,5
Температура воздуха, подаваемого для регенерации, К	410	410	393	393	393	—	—
Температура воздуха на выходе при окончании регенерации, К	343	343*	323	До постоянной температуры		—	—

* Через 3 месяца 393 К.

своих установках другой защиты, кроме адсорберов на потоке кубовой жидкости и обеспечения проточности основных конденсаторов с использованием витого выносного конденсатора.

Следует также отметить, что в последние годы некоторые зарубежные фирмы начали применять цеолитовые блоки комплексной очистки воздуха на установках, работающих по циклу низкого давления.

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Очистка воздуха от углеводородов при положительных температурах может быть осуществлена методом каталитического окисления. Сущность метода заключается в том, что воздух, подогретый до необходимой температуры, пропускают через сосуд с катализатором, где углеводороды окисляются кислородом воздуха до двуокиси углерода. Температура, до которой должен быть подогрет воздух, зависит от свойств катализатора и окисляемого вещества.

Впервые каталитический метод был разработан советскими исследователями в ИФХ АН УССР применительно к очистке воздуха от ацетилена [42]. В качестве катализатора была предложена природная марганцевая (пиролюзитовая) руда с размерами зерен 1,5—3 мм, обработанная раствором азотнокислого серебра. Адсорбированное рудой серебро (0,5% от массы катализатора) является активирующей добавкой.

Очистка от ацетилена при всех возможных его содержаниях обеспечивается при объемной скорости воздуха 15000 ч^{-1} и температуре $170\text{—}180^\circ\text{C}$ [43, 44]. Катализатор обладает достаточной устойчивостью по отношению к парам воды, двуокиси углерода, окислам серы и азота. В то же время он быстро теряет свою активность, если в воздухе содержится относительно большое количество масла и продуктов его разложения. Поэтому в воздухоразделительных установках высокого и среднего давления аппараты каталитической очистки воздуха обычно устанавливаются после блоков осушки, в которых одновременно с влагой удаляется масло в виде капель и частично в виде паров.

Разработаны два типа аппаратов каталитической

очистки воздуха от ацетилена. Один из них рассчитан на очистку 960 м³/ч воздуха при максимальном давлении 7 МН/м² (~ 70 кгс/см²). Другой аппарат рассчитан на очистку 200 м³/ч воздуха при максимальном давлении 20 МН/м² (~ 200 кгс/см²).

Аппарат каталитической очистки (рис. 24) включает в себя рекуперативный теплообменник, электроподогреватель и камеру с катализатором. Эти узлы смонтированы в одном корпусе, рассчитанном на рабочее давление, и изолированы друг от друга.

Схема включения каталитического аппарата и холодильника в коммуникации воздухоразделительной установки показана на рис. 25.

В воздухоразделительных установках, оснащенных аппаратами каталитической очистки, рекомендуется оставлять и адсорберы ацетилена на потоке жидкости испарителя. Эти адсорберы включаются в работу только в случае вынужденного отключения каталитического аппарата.

Пуск воздухоразделительной установки и накопление жидкости в колонне следует проводить при включенном аппарате каталитической очистки. Необходимый уровень температуры в катализаторе поддерживается в зависимости от содержания ацетилена

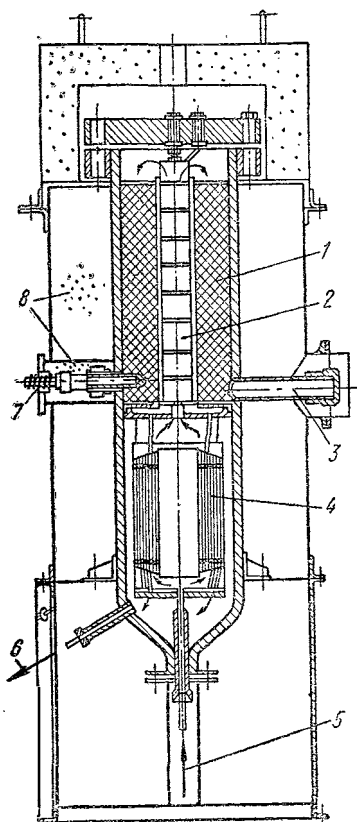


Рис. 24. Аппарат каталитической очистки:

1 — катализатор; 2 — электроподогреватель; 3 — штуцер для выгрузки катализатора; 4 — теплообменник; 5 — вход воздуха; 6 — выход воздуха; 7 — термометр сопротивления; 8 — теплоизоляция

в перерабатываемом воздухе. При содержании в воздухе до $1 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ацетилена достаточно иметь температуру катализатора $150\text{—}160^\circ\text{C}$. При больших содержаниях ацетилена в воздухе необходимо поддерживать температуру катализатора $170\text{—}180^\circ\text{C}$. В исключительных случаях можно увеличить температуру до $190\text{—}200^\circ\text{C}$. При снижении температуры катализатора ниже 150°C срок его службы уменьшается.

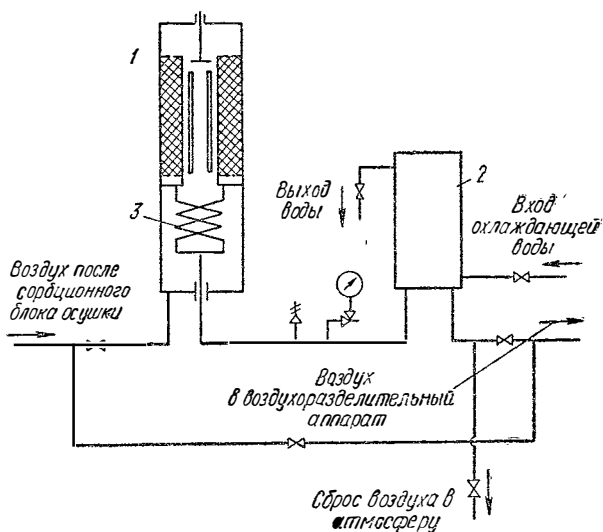


Рис. 25. Схема включения каталитического аппарата и холодильника в коммуникации воздухоразделительной установки:

1 — реактор; 2 — охладитель воздуха; 3 — теплообменник

При температуре $170\text{—}180^\circ\text{C}$ срок службы катализатора принимается равным 1 году. Катализатор рекомендуется заменять только после того, как он потерял активность и не очищает воздух от ацетилена.

Способ каталитического окисления можно использовать для очистки воздуха и от других углеводородов. Опыты по очистке воздуха на серебряно-марганцевом катализаторе [14, с. 64] от смеси углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ проводились при температуре от 120 до 250°C и при концентрации углеводородов от $0,005$ до $1,7 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Опы-

ты показали, что при температуре 250°C и объемной скорости 10000 ч^{-1} в области исследованных концентраций происходит практически полная очистка воздуха от непредельных углеводородов пропилена и бутилена. Степень окисления пропана и бутана несколько падает с увеличением их содержания в воздухе; при уменьшении объемной скорости воздуха до 5000 ч^{-1} происходит небольшое увеличение степени очистки воздуха (на $10\text{—}15\%$).

Зависимость степени окисления углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ от температуры показана на рис. 26. При повышении температуры от 180°C (рекомендуемой для окисления ацетилена) до 230°C степень очистки воздуха от непредельных углеводородов резко возрастает, а при дальнейшем повышении температуры до 250°C практически остается постоянной и равной 95% и более.

Для предельных углеводородов она продолжает расти и при температуре 250°C достигает $70\text{—}90\%$. Эти данные получены для концентраций пропана и бутана, значительно превышающих их обычное содержание в атмосферном воздухе. При уменьшении исходных концентраций пропана и бутана степень очистки от них воздуха повышается. На основании этих данных сделан

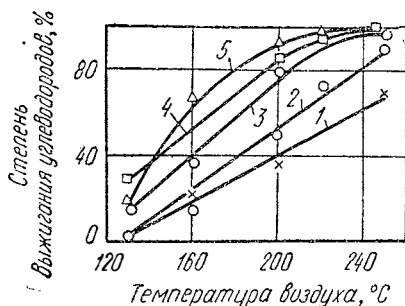


Рис. 26. Зависимость степени выжигания углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ от температуры (в скобках — концентрация в микродолях):

- 1 — C_3H_8 ($\sim 0,3$); 2 — C_4H_{10} ($\sim 0,6$);
3 — C_2H_4 ($\sim 1,0$); 4 — C_2H_6 ($\sim 1,5$);
5 — C_3H_8 ($\sim 0,6$)

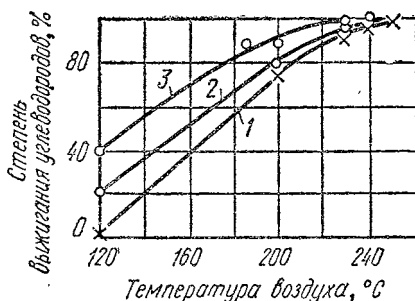


Рис. 27. Зависимость степени выжигания углеводородов $\text{C}_5\text{—C}_6$ от температуры (в скобках — концентрация в микродолях):
1 — $n\text{—C}_5\text{H}_{12}$ ($0,11$); 2 — $i\text{—C}_5\text{H}_{12}$ ($0,55$);
3 — C_6H_{14} ($0,26$)

вывод о том, что температура 250° С достаточна для окисления углеводородов C₂—C₄.

Опыты по окислению более тяжелых углеводородов C₅—C₆ [14, с. 64] подтвердили теоретическое положение о том, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле происходит более полное окисление углеводородов. Результаты опытов представлены на рис. 27 и свидетельствуют о том, что в интервале температур 230—250° С происходит практически полная очистка воздуха от углеводородов C₅—C₆. Изменение концентраций этих углеводородов в пределах 0,05—0,62 см³/м³ не влияет на степень их окисления.

Интересное исследование с серебряно-марганцевым катализатором было выполнено на одном нефтехимическом комбинате, отличающемся очень сильным загрязнением воздуха [14, с. 69]. На опытную установку подавался воздух, сжатый турбокомпрессором до 0,4—0,5 МН/м², без дополнительной дозировки углеводородов.

Содержание углеводородов в воздухе этого предприятия характеризовалось следующими данными, мг С/м³:

Углеводород . . .	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆ + +C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ + изо- бутан
Среднее содержание	0,0017	0,0019	0,0465	0,0228	0,0125
Максимальное содержание	0,024	0,005	0,510	0,498	0,088
Углеводород . . .	n-бутан	Сумма C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀
Среднее содержание	0,0227	0,0263	0,0045	0,0081	0,0176
Максимальное содержание	0,700	0,088	0,055	0,035	0,126
Углеводород . . .	C ₅ H ₈ + +C ₅ H ₆	Сумма C ₆	Сумма C ₇	x*	y**
Среднее содержание	0,0060	0,0234	0,0070	0,0393	0,2731
Максимальное содержание	0,048	0,112	0,048	0,210	0,415

* x — неизвестные вещества II группы.

** y — неизвестные вещества III группы.

Во время исследования проверяли зависимость степени очистки воздуха от объемной скорости, температуры,

линейной скорости воздуха и содержания в нём влаги. Температуру воздуха изменяли от 200 до 300° С, объемную скорость — от 5000 до 52000 ч⁻¹, линейную скорость — от 1,32 до 3,56 м/с. Результаты исследования показали, что при всех условиях происходила практически полная очистка воздуха от ацетилена, метилацетилена, суммы С₅, С₆ и С₇, а также неизвестных веществ II и III групп. Наибольшая степень очистки воздуха от углеводов достигалась при температуре 300° С и объемной скорости 5000 ч⁻¹, однако большинство углеводов окислялось уже при температуре 250° С и объемной скорости 10000 ч⁻¹. Изменение линейной скорости в пределах 1,32—3,56 м/с на степени очистки не сказывалось, так же как и изменение содержания влаги в воздухе от 3 до 7 г/м³.

Таким образом, результаты исследований показали, что на серебряно-марганцевом катализаторе при температуре около 250° С и объемной скорости воздуха 10000 ч⁻¹ может быть достигнута практически полная очистка воздуха от всей гаммы предельных и непредельных углеводов С₂—С₆ при исходных концентрациях, обычно наблюдаемых в атмосферном воздухе (не превышающих одной микродоли). Этот катализатор может быть использован и для очистки воздуха от микропримесей сероуглерода, практически полная очистка от которого происходит при температуре 90—100° С.

Применение палладиево-марганцевого катализатора, изготовленного ИФХ АН УССР, позволяет снизить температуру процесса каталитического окисления с 250 до 200° С [34, с. 24; 104]. Этот катализатор также представляет собой марганцевую руду с размерами зерен 2—3 мм, обработанную солью палладия. Содержание палладия (активирующей добавки) в катализаторе составляет 0,25% (по массе).

Катализатор был испытан в условиях, приближающихся к промышленным, для очистки воздуха низкого давления от органических соединений трех классов: предельных и непредельных углеводов С₂—С₄; кислородсодержащих соединений (этилового, пропилового, изопрпилового и бутилового спиртов), а также соединений ароматического класса (бензола, толуола, этилбензола и *о*-ксилола). Содержание углеводов в воздухе колебалось от 0,2 до 2 см³/м³.

Опыты показали, что на палладиево-марганцевом катализаторе при 200°C и при объемной скорости воздуха 10000 ч^{-1} достигается практически полная очистка воздуха низкого давления от названных углеводородов. Для окисления одних только кислородсодержащих органических соединений достаточно нагреть воздух до 100°C . В настоящее время палладиево-марганцевый катализатор рекомендован для использования в промышленных аппаратах для каталитической очистки воздуха низкого давления.

При каталитической очистке воздуха на установках низкого давления большой производительности возникают трудности, связанные с необходимостью подогрева больших количеств воздуха до 200°C . Наиболее целесообразно было бы создание катализатора, позволяющего очищать воздух от микропримесей углеводородов и других органических соединений при температуре 100°C , при которой он выходит из турбокомпрессора в концевой холодильник. В этом случае можно было бы устанавливать блоки каталитической очистки непосредственно после компрессоров и такая очистка явилась бы наиболее радикальным способом защиты от взрывов крупных воздухоразделительных установок.

При использовании для подогрева воздуха имеющих на предприятии энергоресурсов и создании конструкций теплообменников, имеющих небольшое сопротивление, внедрение этого способа может оказаться целесообразным для установок, работающих в сильно загрязненной атмосфере.

Каталитическая очистка воздуха низкого давления осуществлена на ряде крупных кислородных установок в США. Перед каталитическим блоком поддерживается температура $227\text{—}300^{\circ}\text{C}$; подогрев воздуха производится паром. При такой температуре происходит окисление почти всех углеводородов. В качестве катализатора применяется гопколит, содержащий двуокись марганца и окись меди. Этот катализатор непригоден для очистки воздуха с примесью масла [105].

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ В РЕГЕНЕРАТОРАХ

При охлаждении воздуха низкого давления в регенераторах наряду с вымораживанием влаги и двуокиси уг-

лерода происходит некоторая очистка воздуха от взрывоопасных примесей. Наличие обратимой адсорбции ацетилена на насадке регенераторов было установлено в 1961 г. [13, с.34]. Степень очистки воздуха от ацетилена зависит от материала насадки регенератора. Наибольшей эффективностью обладает каменная насадка из кускового базальта, на которой задерживается до 90% ацетилена, поступающего в регенераторы. При насадке из рифленой алюминиевой ленты степень очистки от ацетилена достигает 35—40%. Была определена также эффективность очистки воздуха от ацетилена в регенераторах, где только нижняя часть заполнена насадкой из кускового базальта. При работе в режиме кислородных регенераторов (с избытком обратного потока до 3,5%) степень очистки воздуха от ацетилена составила 80%, а при работе в режиме азотных регенераторов (с отбором до 12% воздушного потока) — 85%.

Степень очистки воздуха в регенераторах от других предельных и непредельных углеводородов значительно меньше и составляет около 20% на алюминиевой ленте и около 40% на базальтовой насадке [14, с.33]. В воздухе после регенераторов обнаруживали те же углеводороды, что и до регенераторов, но в меньшем количестве. Полагают, что очистка воздуха в регенераторах обусловлена процессом адсорбции углеводородов на поверхности насадки регенераторов и, возможно, на кристаллах двуокиси углерода и влаги, а также процессом конденсации углеводородов в холодной части регенераторов. На основании сопоставления данных по содержанию углеводородов в воздухе перед регенераторами с концентрациями, соответствующими давлению насыщенных паров, было сделано заключение, что в условиях работы регенераторов легкие углеводороды (этан, этилен, пропан, пропилен), а также ацетилен не могут конденсироваться (образовывать кристаллы). Уменьшение содержания их происходит, видимо, в результате процесса адсорбции на насадке регенераторов. Тяжелые углеводороды (от C_4 и выше) могут конденсироваться в регенераторах, так как равновесные концентрации их ниже, чем содержание углеводородов в поступающем воздухе. Однако следует отметить, что в регенераторах не происходит полной конденсации тяжелых углеводородов и в воздухе за регенераторами содержание углеводородов во много раз пре-

вышает равновесное. В отдельных случаях содержание углеводородов в воздухе за регенераторами оказывалось даже несколько большим, чем содержание их перед регенераторами.

Подобные явления имели место в следующих случаях:

1) при нарушении температурного режима работы регенераторов, когда вследствие переохлаждения насадки происходила частичная конденсация воздуха в регенераторах и опасные примеси могли смываться с насадки и выноситься воздухом с каплями жидкости;

2) при применении «тройного дутья» для обеспечения незамерзаемости регенераторов, при котором к началу подачи воздуха прямого потока насадка холодной части регенератора уже содержит углеводороды, адсорбированные и сконденсированные из воздуха петлевого потока.

С точки зрения взрывобезопасности работы воздухо-разделительных установок схема обеспечения незамерзаемости регенераторов отбором части воздуха при температуре 153—143К в адсорбер двуокиси углерода является наиболее благоприятной. С этой же точки зрения нежелательна продувка регенераторов сверху вниз, когда примеси с насадки выносятся потоком воздуха в блок разделения.

Обработка результатов анализов обратных потоков показала наличие процессов самоочистки насадки регенераторов от углеводородов. Однако при неблагоприятных условиях (значительное содержание углеводородов в воздухе в течение длительного времени) процессы самоочистки несколько отстают от процессов накопления углеводородов на насадке, что в конечном счете может привести к проскоку их в установку. Во многих случаях полная незабываемость регенераторов по углеводородам не обеспечивается, и углеводороды постепенно накапливаются на насадке до тех пор, пока не начинается срыв кристаллов. Особенно интенсивно такой процесс может происходить при высоких концентрациях углеводородов.

Исследования подтвердили большое влияние стабильности температурного режима регенераторов на степень очистки воздуха от углеводородов. При отоплении регенераторов, превышающем установленные нормы, происходит вынос из них в установку примесей, накопившихся

на насадке за предыдущий период работы, и в этом случае содержание примесей в воздухе за регенераторами может достигнуть опасных пределов.

Не менее опасно переохладение регенераторов, при котором на насадке происходит конденсация воздуха. Пленка жидкого воздуха может смывать с насадки опасные примеси и способствовать их накоплению в каких-либо застойных зонах или тупиках. Для исключения этих явлений необходимо оснащать установки автоматической системой стабилизации температурного режима регенераторов.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОПАСНОГО НАКОПЛЕНИЯ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОНДЕНСАТОРАХ-ИСПАРИТЕЛЯХ

Чтобы обеспечить взрывобезопасную работу конденсаторов-испарителей, необходимо предотвратить образование в них взрывоопасных систем.

Концентрация углеводородов в атмосферном воздухе весьма мала, поэтому взрывоопасные системы в воздухо-разделительных установках могут образовываться только при накоплении углеводородов. Этот вопрос был подробно рассмотрен В. И. Файнштейном¹.

Во-первых, примеси могут накапливаться в жидком кислороде в виде раствора до концентраций, при которых устанавливается баланс по количеству примеси, вводимому и выводимому из аппарата. Малая летучесть углеводородов при низких температурах обуславливает значительное их накопление в жидком кислороде при испарении. При концентрации примесей в жидком кислороде, превышающей растворимость, может происходить кристаллизация их из раствора. Эта форма накопления исключается, если соблюдаются существующие нормативы по концентрации углеводородов в жидком кислороде.

Во-вторых, примеси могут накапливаться в виде отложений на теплопередающих поверхностях при кипении жидкого кислорода. Кроме того, углеводороды могут адсорбироваться на поверхности аппаратов. Как показано

¹ Файнштейн В. И. Исследование процесса накопления углеводородов в конденсаторах-испарителях воздухо-разделительных установок. Автореф. канд. дис. М., 1972.

исследованиями, углеводороды в адсорбированном виде не взрывоопасны.

Процесс накопления углеводородов в аппаратах в виде раствора весьма близок к процессу накопления компонентов растворов в потоках многокорпусных выпарных аппаратов и систем концентрирования радиоактивных отходов. Однако принципиальная особенность воздухо-разделительных установок заключается в том, что в них стремятся максимально уменьшить концентрирование взрывоопасных примесей, тогда как указанные выше технологические процессы ведутся именно с целью получения концентрированных растворов.

Основы научного подхода к рассмотрению процесса накопления углеводородов в аппаратах в виде раствора были разработаны П. З. Бурбо и И. П. Ишкиным; ими рассчитаны условия, при которых происходит накопление ацетилена в конденсаторах [47].

В ряде работ [5, 48] предлагается определять предельно допустимое содержание ацетилена и некоторых других углеводородов на основе уравнений материального баланса с учетом степени очистки потоков в адсорберах. Во всех указанных работах рассматривается процесс гомогенного накопления ацетилена и некоторых других углеводородов применительно к наиболее простым воздухо-разделительным установкам, работающим по холодильным циклам высокого, среднего и двух давлений.

В. И. Файнштейном было исследовано [49] накопление углеводородов в аппаратах крупных воздухо-разделительных установок.

На основании рассмотрения физико-химических процессов, протекающих в отдельных аппаратах, было составлено математическое описание процесса гомогенного накопления углеводородов в воздухо-разделительной установке. Оно представляет собой систему линейных дифференциальных уравнений первой степени, каждое из которых получено исходя из материального баланса рассматриваемой примеси для отдельного аппарата.

При составлении математического описания были использованы следующие основные предпосылки и допущения:

- 1) все средства очистки обеспечивают определенную постоянную во времени степень очистки;
- 2) в потоке воздуха, поступающем на турбодетандер,

и в потоках газообразного и жидкого азота отсутствуют углеводороды;

3) в сборниках ректификационных колонн и конденсаторах-испарителях происходит полное смешение жидкости, и они рассматриваются как объекты с сосредоточенными параметрами; ,

4) динамические свойства всех звеньев стационарны.

Балансовое дифференциальное уравнение накопления примеси в отдельном аппарате, составленное с учетом указанных выше допущений, имеет вид

$$\sum_{i=1}^n A_i x_i(\tau) d\tau = \sum_{g=1}^m E_g y_g(\tau) d\tau + V dy_g,$$

где A_i — расход i -того потока, входящего в аппарат;
 x_i — содержание примеси в потоке A_i ;
 E_g — расход g -того потока, выходящего из аппарата;
 y_g — содержание примеси в потоке E_g ;
 V — количество жидкости в аппарате;
 τ — время.

Для проверки правомочности принятых допущений о полном смешении жидкости в аппаратах и стационарности их динамических свойств было проведено экспериментальное исследование динамики накопления криптона в первичном криптоновом концентрате при импульсном изменении концентрации криптона в перерабатываемом воздухе [49]. Криптон при исследовании использовался как вещество, моделирующее углеводороды. Исследование выполнено на воздухоразделительной установке типа БР-1 Кч, работающей на Ждановском металлургическом заводе им. Ильича.

Сопоставление результатов исследования с результатами расчета показало их достаточно близкую сходимость и подтвердило правомочность принятых допущений о полном смешении жидкости в конденсаторах-испарителях и сборниках колонн и о стационарности динамических свойств всех звеньев.

С использованием математического описания процесса гомогенного накопления углеводородов в аппаратах на электронно-вычислительной машине М-220 было выполнено расчетно-теоретическое исследование влияния

различных факторов на статику и динамику рассматриваемого процесса, в результате которого установлено:

1) при применении существующих средств очистки наиболее опасные условия возникают при накоплении в аппаратах углеводородов, имеющих малую растворимость в жидком кислороде. В связи с этим анализ накопления углеводородов применительно к конкретным технологическим схемам установок при проектировании следует производить именно по углеводородам, содержащим пять и более атомов углерода;

2) наибольшее концентрирование происходит в тех конденсаторах-испарителях, из которых выводится наименьшее количество кислорода в жидком виде;

3) при существующей концентрации углеводородов в воздухе и использовании известных средств очистки концентрация углеводородов в технологических потоках может достигать предельно допустимых величин. Поэтому максимально допустимая концентрация углеводородов в перерабатываемом воздухе должна определяться применительно к конкретным системам защиты блоков разделения. Было показано также, что анализ условий накопления углеводородов в растворенном виде дает возможность количественно сопоставить различные варианты технологических схем с целью выбора оптимальной системы обеспечения взрывобезопасности и наиболее эффективного использования средств очистки.

Наиболее эффективным средством уменьшения концентрирования взрывоопасных примесей в конденсаторах-испарителях является обеспечение максимальной их проточности, т. е. максимального вывода из них кислорода в жидком виде. Ранее практиковался периодический слив до 50% жидкого кислорода из конденсаторов-испарителей малых установок. В дальнейшем от частичного слива жидкого кислорода отказались, так как он приводил к уменьшению содержания опасных примесей в конденсаторе только в том случае, если их поступление в блок разделения было кратковременным. В противном случае такой слив только способствовал увеличению скорости накопления опасных примесей в конденсаторе. Кроме того, при этом нарушался процесс ректификации.

Наиболее надежным и проверенным при длительной эксплуатации способом обеспечения проточности основных конденсаторов установок средней производительности

является оснащение их выносными витыми конденсаторами-испарителями. Схема включения такого конденсатора приведена на рис. 28. В этих конденсаторах-испарителях испарение сливаемого из основного конденсатора жидкого кислорода происходит в трубках при достаточно большой скорости пара, что исключает возможность накапливания в них опасных примесей. Испарение

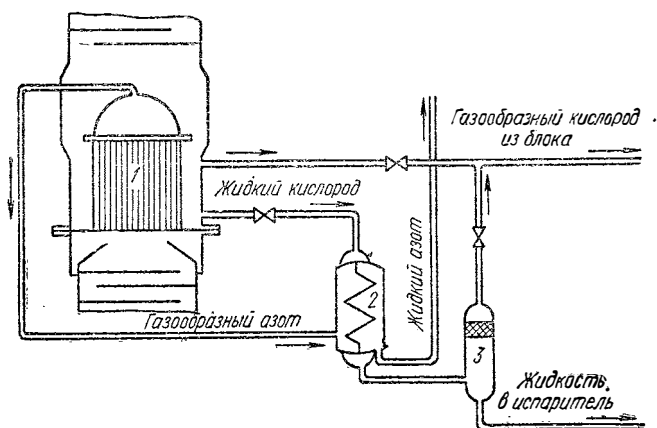


Рис. 28. Схема обеспечения проточности основных конденсаторов с использованием витого выносного конденсатора:

1 — основной конденсатор; 2 — выносной конденсатор; 3 — отделитель жидкости

рившийся в трубках выносного конденсатора кислород перед выходом из блока разделения проходит через отделитель жидкости (абшайдер). Небольшая неиспарившаяся часть жидкого кислорода, содержащая основное количество примесей, попадает в отделитель жидкости и периодически сливается.

В выносном конденсаторе следует испарять максимально возможное количество жидкого кислорода. В этом случае обеспечивается наибольшая проточность основного конденсатора и максимальная скорость парожидкостной смеси в трубках выносного конденсатора, что существенно уменьшает вероятность отложения в нем взрывоопасных примесей.

Применение конденсаторов-испарителей витого типа на установках большой производительности по ряду при-

чин неприемлемо. В связи с этим на таких установках проточность конденсаторов-испарителей обеспечивается выбором соответствующей технологической схемы, а вывод взрывоопасных примесей осуществляется оснащением конденсаторов-испарителей адсорбционной очисткой жидкого кислорода в циркуляционном контуре и выводом из блока небольшого количества кислорода в жидком виде.

*Гетерогенное накопление углеводородов на
поверхности парогенерирующих трубок кон-
денсаторов-испарителей и его пре-
дотвращение*

При испарении жидкого кислорода, содержащего взрывоопасные примеси, возможно их выделение из раствора и отложение на теплоотдающей поверхности. При толщине слоя углеводородов более 20—50 мкм, как показали Б. А. Иванов и Н. А. Щепотьев [75], создаются условия, при которых пленка углеводородов становится взрывоопасной.

Накопление примесей на поверхности трубок, как и теплообмен, в значительной степени зависит от гидродинамических условий течения двухфазного потока в трубе.

Визуальные наблюдения [50, 51] дали возможность установить характер протекающего процесса. В нижней части трубы в зоне подогрева движется светлая жидкость. Затем образуются отдельные центры парообразования. По мере продвижения паро-жидкостного потока вверх мелкие пузырьки пара объединяются в крупные и течение потока приобретает «поршневой» характер. При этом каждый «поршень» перемещает перед собой жидкостную пробку, тогда как часть жидкости движется в виде тонкой пленки между «поршнем» и стенкой трубы. С увеличением скорости потока жидкостные перегородки разрушаются и структура потока переходит в «стержневую». Пар в этом случае движется в средней части трубы, увлекая за собой жидкость, которая поднимается по стенке в виде пленки.

При отношении рабочей длины трубки к ее внутреннему диаметру около 300, удельном тепловом потоке 1,15—1,72 кВт/м² [1,0—1,5 Мкал/(м²·ч)] и относительном

уровне кислорода в опускной системе 0,4—0,5 участок трубы, занятый областью «стержневого» кипения, составляет 40—60%.

Экспериментальные данные о величине скорости движения пленки жидкого кислорода и ее толщине при испарении кислорода в трубах отсутствуют. Расчеты показывают, что в области удельных тепловых потоков $1,15—1,72 \text{ кВт/м}^2$ [$1,0—1,5 \text{ Мкал/(м}^2 \cdot \text{ч)}$] и при относительном уровне в опускной системе 0,45—0,5 истинная скорость пленки на выходе составляет 0,18—0,4 м/с, что соответствует толщине пленки 0,4—0,6 мм.

В области малых тепловых нагрузок и малых относительных уровней наблюдается значительная неравномерность процесса кипения [50]. Она выражается в периодическом вскипании, которое происходит со столь значительными интервалами, что верхняя часть трубки оказывается не смоченной жидким кислородом. Визуальные наблюдения показали, что при малых относительных уровнях кислорода верхняя часть трубки только периодически омывается кислородом, хотя жидкость продолжает выбрасываться из трубки вместе с паром. Полное прекращение циркуляции происходило при относительном уровне жидкого кислорода ниже 0,25.

В качестве показателя, характеризующего гидродинамический режим кипения кислорода в трубах, часто принимают величину кратности циркуляции κ , т. е. отношение количества жидкости на входе в трубу к количеству образующегося пара. Величина кратности циркуляции зависит от удельного теплового потока и относительного уровня в опускной системе.

В последние годы в лабораторных и промышленных условиях проведены экспериментальные исследования теплообмена и интенсивности циркуляции жидкого кислорода в конденсаторах-испарителях и установлены количественные соотношения между перепадом температур в аппарате, относительным уровнем жидкости в опускной системе и скоростью циркуляции кислорода [14, с. 87 и 93]. На основании полученных результатов разработан метод теплового и гидродинамического расчета конденсаторов-испарителей, позволяющий проектировать аппараты в соответствии с заданными гидродинамическими условиями кипения.

С точки зрения эффективности процессов теплообме-

на наиболее целесообразна работа парогенерирующих трубок с малой кратностью циркуляции [52, 53]. Однако в этом случае не исключена возможность накопления на поверхности трубок взрывоопасных примесей, содержащихся в жидком кислороде. Увеличение кратности циркуляции приводит к снижению эффективности работы конденсатора-испарителя как теплового аппарата и обусловливает при заданной паропроизводительности необходимость либо некоторого увеличения его размеров, либо увеличения разности температур между кипящим кислородом и конденсируемым азотом.

В связи с этим возникает вопрос об оптимальном гидродинамическом режиме работы конденсатора, при котором исключается опасное накопление примесей на поверхности трубок. Многочисленные работы посвящены исследованию процесса образования отложений на теплопередающих поверхностях при пузырьковом кипении водных растворов солей [54, 55, 56].

Образование отложений возможно лишь в случае, когда в пристенном слое жидкости образуется пересыщенный раствор накипеобразующего компонента.

Считают [54], что образование пересыщенного раствора при испарении растворов, содержащих примеси, растворимость которых возрастает с повышением температуры (к ним относятся растворы углеводов в жидком кислороде), происходит в результате упаривания жидкости под растущим пузырьком. Процесс образования накипи в этом случае представляют состоящим из двух стадий: отложения накипи в центре парообразования в период роста пузырька и растворения накипи в период ожидания, т. е. в период с момента отрыва пузырька и до начала роста следующего. Последняя стадия возможна только, когда поверхность омывается насыщенным раствором.

Экспериментально показано, что в широкой области концентраций выше концентраций начала солеотложения и ниже концентраций начала неограниченного роста солеотложений на теплопередающей поверхности существует так называемая стабилизированная накипь [54]. Количество этой накипи при прочих равных условиях тем больше, чем выше солесодержание раствора и чем больше тепловая нагрузка. Переход от стабилизированной накипи к неограниченному росту солеотложения может

происходить при увеличении солесодержания и тепловых нагрузок. В этих условиях зоны повышенных концентраций у соседних центров постепенно сближаются. Когда эти зоны смыкаются, во всем пристенном слое концентрация примеси достигает предела растворимости и динамическое равновесие между процессами выпадения кристаллов и растворения их смещается в сторону кристаллизации, так как в период ожидания (время с момента отрыва пузырька и до момента зарождения следующего пузырька) центр парообразования омывается насыщенным или пересыщенным раствором. Кольца кристаллизации при этом быстро зарастают от периферии к центру и постепенно смыкаются, образуя сплошной, непрерывно увеличивающийся слой накипи. Неограниченный рост теплоотложения может также происходить на участках теплопередающей поверхности, эпизодически омываемых жидкостью, так как в этом случае образующаяся накипь плохо смывается. Особенно благоприятные условия для образования накипи возникают в тех случаях, когда циркуляция жидкости в трубах прекращается и в них образуется так называемый свободный уровень.

Таким образом, процесс накипеобразования представляет собой совокупность двух процессов — кристаллизации накипеобразователя из жидкости и растворения кристаллов. Показано, что интенсивность накипеобразования в трубах в значительной степени определяется гидродинамическими и тепловыми условиями кипения, в частности циркуляцией теплоносителя между ядром потока и пристенным слоем.

И. П. Ишкиным и Г. Ф. Денисенко при изучении выделения ацетилена на наружной поверхности стеклянных и медных трубок из насыщенных растворов в жидком азоте было установлено, что при разности температур 5°C твердый ацетилен может выделяться на поверхности трубок. Наряду с этим было также установлено, что осадок твердого ацетилена может «размываться» и что скорость размывания и растворения ацетилена в значительной степени зависит от условий образования осадка и гидродинамических условий его смывания.

При работе с насыщенными растворами ацетилена в жидком кислороде и азоте наблюдали поясок «накипи» в области, разделяющей пар и жидкость, причем этот поясок легко удалялся при омывании поверхности жид-

костью. Установлено также, что взрывоопасные примеси могут накапливаться при кипении кислорода в щелях между трубкой и трубной доской.

При визуальных исследованиях процесса кипения жидкого кислорода [50] на поверхности трубки при работе с малыми удельными тепловыми потоками и малыми относительными уровнями жидкого кислорода наблюдали появление серовато-белого налета, состоящего из мельчайших кристаллов примесей кислорода.

Отмечается возможность отложения кристаллов ацетилена на теплопередающих поверхностях во время кипения ненасыщенных растворов ацетилена в жидком кислороде при периодическом соприкосновении жидкого кислорода с поверхностью, а также крайняя опасность периодического смачивания кристаллов ацетилена жидким кислородом [57].

Однако в этой и других работах процесс рассматривался только качественно, поэтому для определения гидродинамических условий взрывобезопасной работы длиннотрубных конденсаторов-испарителей был специально исследован процесс накопления углеводородов на поверхности парогенерирующей трубки [58].

Метод исследования заключался в определении количества углеводородов, накопившихся на поверхности парогенерирующей трубки при испарении в ней кислорода в заданном тепловом и гидродинамическом режиме. Экспериментальный стенд представлял собой заполненный жидким кислородом криостат, в который была помещена опытная модель конденсатора-испарителя, состоящая из трубки промышленного аппарата, заключенной в обечайку (длина трубки около 3 м, диаметр 8—9 мм). Конденсация на наружной поверхности трубки паров азота, генерируемых в специальном испарителе, обеспечивала тепловой поток к жидкому кислороду, находящемуся в трубке.

Путем изменения уровня жидкого кислорода в криостате и давления конденсации азота (давление кипения во всех опытах поддерживалось постоянным) обеспечивалась работа трубки в заданных тепловых и гидродинамических условиях. В опытах использовался жидкий кислород, в состав которого постоянно входили следующие углеводороды: этан, пропан, пропилен, *n*-бутан, бутен-2 (транс), бутен-2 (цис), 2-метилбутен-1, бутадиен-1, 2,

2-метилбутен-2; в отдельных опытах обнаруживались также 4,4-диметилпентен-2 (транс), пентадиен-1, 2 и 3-метилпентен-2 (цис). Гамма этих углеводородов соответствует стандартной гамме, обнаруживаемой в жидком кислороде на большинстве воздухоразделительных станций. Концентрация указанных углеводородов в жидком кислороде составляла 0,06—0,09 мг/кг.

По окончании опыта трубка отогревалась, углеводороды, накопившиеся на ее поверхности, газифицировались в токе азота и определялось количество каждого углеводорода, накопившееся на поверхности трубки. Концентрация углеводорода в испаряемом жидком кислороде и в азоте при отогреве трубки определялась хроматографическим методом.

Удельный тепловой поток изменялся в опытах от 1,5 до 2,4 кВт/м² [от 1,3 до 2,1 Мкал/(м²·ч)], относительный уровень жидкого кислорода менялся от 0,22 до 0,64, длительность опыта — от 4 до 76 ч. Опыты в основном были проведены на экспериментальной модели с медной трубкой. Опыты с алюминиевой и нержавеющей трубками были контрольными.

По гидродинамическому режиму кипения опыты можно подразделить на три группы. В опытах первой группы кипение происходило в интенсивном гидродинамическом режиме при скорости циркуляции, большей 0,04 м/с. Гидродинамические характеристики такого режима можно определить расчетными методами. Опыты второй группы проводили при пониженных уровнях жидкого кислорода и скоростях циркуляции менее 0,03 м/с. Опыты третьей группы были комбинированными. Вначале поддерживали режим кипения со скоростью циркуляции, меньшей 0,03 м/с, а затем уровень жидкого кислорода повышали и экспериментальная модель переходила в режим кипения со скоростью циркуляции, большей 0,04 м/с.

При проведении исследования одновременно изменялись все указанные выше параметры, а также концентрация углеводородов в жидком кислороде.

В каждом опыте одновременно изучали процесс накопления в трубке девяти углеводородов, существенно отличающихся по физико-химическим свойствам и особенно по растворимости в жидком кислороде. Диапазон изменения степени насыщенности раствора, т. е. отношения концентрации примеси к ее растворимости в жидком кис-

лорде, составлял для различных углеводов более трех порядков.

В настоящее время отсутствует математическая модель процесса накопления на теплопередающей поверхности компонентов раствора при его испарении. Поэтому зависимость количества образующихся отложений и интенсивности накипеобразования от известных факторов была определена путем аппроксимации опытных данных эмпирическим выражением в виде степеней функции. Аппроксимация выполнена методом наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине М-220 по специально разработанной программе.

В результате аппроксимации получены следующие эмпирические зависимости количества углеводов, накапливающихся на поверхности трубки, от удельного теплового потока, относительного уровня жидкого кислорода, степени насыщенности раствора углеводородами и времени:

для медной трубки при скорости циркуляции $v_0 > 0,04$ м/с

$$G = 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot q^{0,3} h^{-1,88} \tau^{0,54} \bar{x}^{0,16};$$

для медной трубки при $v_0 < 0,03$ м/с

$$G = 6,1 \cdot 10^{-4} q^{7,0} h^{0,95} \tau^{2,4} \bar{x}^{0,3};$$

для нержавеющей трубки при $v_0 > 0,04$ м/с

$$G = 6,45 \cdot 10^{-3} \tau^{0,64} \bar{x}^{0,11}$$

$$(q = 1,55 \text{ кВт/м}^2 [1,34 \text{ Мкал/(м}^2 \cdot \text{ч})] h = 0,40),$$

где G — количество углеводов, накапливающееся на поверхности трубки, мг;

q — удельный тепловой поток, Мкал/(м² · ч);

h — относительный уровень жидкого кислорода в опускной системе;

τ — продолжительность опыта, ч;

$\bar{x}$ — степень насыщенности раствора $\bar{x} = x/R$;

x — концентрация примеси в жидком кислороде, мг/кг;

R — растворимость примеси в жидком кислороде, мг/кг.

Относительная погрешность аппроксимации составила для опытов первой группы 5,4 — 18%, для опытов второй группы 19%.

Углеводороды накапливались на поверхности трубки во всех опытах. Это могло происходить как вследствие адсорбции, так и вследствие кристаллизации углеводородов, растворенных в жидком кислороде.

Максимальное количество ацетиленов, которое может сорбироваться на поверхности медной фольги из насыщенного раствора ацетилена в жидком кислороде, по данным Р. Г. Амамчяна, составляет около $1 \cdot 10^{-7}$ см³ ацетилена на 1 см² поверхности, или $5 \cdot 10^{-4}$ мг ацетилена в расчете на поверхность трубки экспериментальной модели. Маловероятно, чтобы адсорбционная емкость по другим углеводородам превышала емкость по ацетилену. В то же время при холостых опытах, в которых жидкий кислород выдерживался в трубке без кипения около 24 ч, из трубки извлекалось примерно $1 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4}$ мг углеводородов, что составляет от 0,1 до 0,001 количества углеводородов, накапливающихся в трубке в режимах с кипением кислорода.

Таким образом, обнаруженное в опытах накопление углеводородов на поверхности трубки нельзя объяснить только адсорбцией и оно в основном происходит вследствие кристаллизации примесей из жидкого кислорода.

Результаты опытов показывают, что количество отложений при работе со скоростью циркуляции, меньшей 0,03 м/с, значительно больше, чем при $w_0 > 0,04$ м/с. Гидродинамические условия кипения при $w_0 < 0,03$ м/с в области удельных тепловых потоков (1508—2552 Вт/м²) [1300—2200 ккал/(м²·ч)] характеризуются малыми величинами кратности циркуляции и значительной неустойчивостью циркуляции. Поэтому при работе в таких режимах происходит существенное упаривание жидкости в трубке и повышение концентраций углеводородов. При испарении этой жидкости в период роста пузырька концентрация углеводородов в пристенном слое у корня пузырька достигает насыщения и вокруг центра парообразования образуются отложения. Интенсивность их растворения в период ожидания весьма мала вследствие высокой концентрации углеводородов в омываемом растворе, поэтому слой отложений постепенно растет.

Кроме того, вследствие неустойчивости гидродинами-

ческого режима при $w_0 < 0,03$ м/с происходит лишь периодическое омывание жидкостью верхней части трубки. Жидкость в этой области может полностью испариться, что также сопровождается образованием отложений.

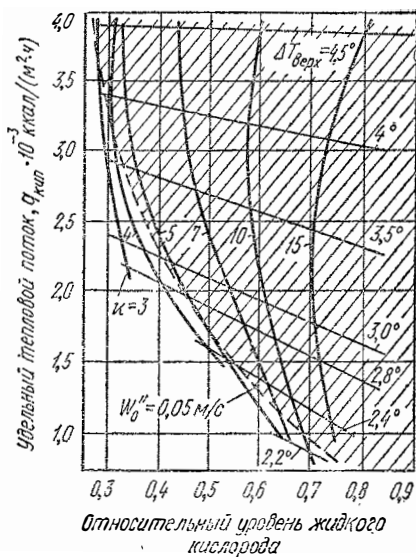


Рис. 29. Область безопасной работы конденсаторов-испарителей (заштрихована)

При скорости циркуляции, большей 0,04 м/с, кратность циркуляции в рассматриваемом диапазоне тепловых нагрузок более 4. Поэтому концентрация углеводородов в кислороде, находящемся в трубке, близка к начальной концентрации. Степень насыщенности исходной жидкости в опытах составляла $1 \times 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$. В таких условиях маловероятно, чтобы при росте пузырька происходило образование пересыщенных растворов, поэтому образование отложений в таких условиях возможно только при многократном

упаривании жидкости, что может происходить, например, в трещинах, имеющих на поверхности. По мере заполнения трещин этот процесс должен стабилизироваться. Об этом, в частности, свидетельствует уменьшение интенсивности накипеобразования со временем.

Количество углеводородов, накапливающихся на поверхности трубки, возрастает с увеличением степени насыщенности раствора.

Опытами третьей группы была установлена возможность удаления отложений с поверхности трубки интенсификацией гидродинамического режима. Эффективное удаление отложений с поверхности достигается при длительности режима со скоростью циркуляции больше 0,04 м/с, превышающей продолжительность режима со

скоростью циркуляции, меньшей 0,03 м/с, более чем в полтора раза.

Сопоставление результатов опытов, выполненных на экспериментальных моделях с трубками из различных материалов, показывает, что общие закономерности накипеобразования не зависят от материала трубки.

Однако относительное количество накипи на алюминиевой трубке обычно больше, чем на остальных. Это объясняется, по-видимому, большей шероховатостью поверхности алюминиевой трубки.

Из сопоставления данных об интенсивности накипеобразования с данными о взрывоопасной толщине слоя углеводородов в среде жидкого кислорода следует, что взрывобезопасная работа парогенерирующих трубок не может быть обеспечена при скоростях циркуляции, меньших 0,03 м/с. При этом взрывоопасные условия возникают примерно через 600—2000 ч в зависимости от условий работы аппарата.

Результаты исследования позволили определить область безопасной работы длиннотрубных конденсаторов-испарителей, которая находится правее линии приведенной скорости жидкости на выходе, равной 0,04 м/с (рис. 29).

Заданный в настоящее время технологическими инструкциями режим работы длиннотрубных конденсаторов-испарителей обеспечивает работу аппаратов в указанной безопасной области. Необходимо подчеркнуть, что этот режим должен поддерживаться неукоснительно. Вместе с этим следует учитывать, что в длиннотрубном конденсаторе-испарителе работает параллельно несколько тысяч трубок. Их идентичная работа возможна только при достаточно близком гидравлическом сопротивлении трубок и благоприятных условиях для отвода конденсирующегося азота.

В настоящее время при расчете конденсаторов-испарителей учитывают возможность определенной тепловой и гидравлической неравномерности в трубном пучке и принимают меры для ее уменьшения.

В то же время при вскрытии конденсаторов-испарителей для ремонта нередко обнаруживают полностью или частично залитые припоем или запаянные трубки. В связи с тем, что работа таких трубок в безопасном режиме практически исключена, они являются потенци-

альными очагами микровзрывов. Химический анализ вещества, извлеченного из забитых трубок, показал, что это или атмосферная пыль, попадание которой в установку вызвано неудовлетворительной эксплуатацией воздушных фильтров, или базальтовая пыль, образующаяся при неудовлетворительной работе регенераторов или при засыпке в них непромытого базальта.

Нередко трубки бывают забиты различным мусором, оставляемым в аппаратах и трубопроводах при неаккуратном монтаже.

Необходимо сказать, что если не будет исключена возможность поступления пыли и грязи в конденсаторы-испарители, то обеспечить взрывобезопасную работу этих аппаратов невозможно.

В связи с этим при ремонтах конденсаторов обязательна проверка проходимости каждой трубки, а также глушение всех трубок, расположенных вокруг разорвавшейся. Методические указания по ремонту конденсаторов-испарителей изложены в специальном руководящем материале (РТМ 26-04-19—69).

ЗАЩИТА ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ОТ МАСЛА

Источником поступления масла в воздухоразделительные аппараты являются воздушные поршневые компрессоры и поршневые детандеры, где применяется масляная смазка цилиндров. Некоторое замасливание воздуха происходит также в фильтрах для очистки воздуха от пыли, фильтрующие элементы которых смазываются маслом.

Для нормальной и безаварийной работы воздухоразделительной установки необходимо предотвращать поступление масла и продуктов его разложения в воздухоразделительный аппарат. Полностью исключить поступление масла в блок разделения установок, где используются поршневые компрессоры и детандеры, чрезвычайно трудно. Кардинальным решением было бы полное исключение попадания масла в перерабатываемый воздух. Последнее можно осуществить созданием установок, в которых для сжатия и расширения воздуха применяются только турбомашины, применением в поршневых машинах несмазываемых поршневых уплот-

Таблица 17

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТУРБОДЕТАНДЕРОВ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Показатели	Тип турбодетандера			
	РТ-1,3/40	РТ-1/40	РТ-0,6/40	РТ-0,3/40
Давление газа, МН/м ² (кгс/см ²):				
на входе	4,0(40)	4,0(40)	4,0(40)	4,0(40)
на выходе	0,6(6)	0,6(6)	0,6(6)	0,6(6)
Температура газа, К:				
на входе	170	170	170	170
на выходе	110	110	113	113
Расход газа, т/ч	1,3	1,0	0,6	0,3
Мощность, кВт	16	13	6,5	4,0
Число оборотов ротора, <об/мин	135 000	135 000	164 000	164 000

нений, сооружением установок с замкнутым циркуляционным холодильным циклом.

В настоящее время в СССР освоено серийное производство турбодетандеров среднего давления, предназначенных для расширения воздуха на воздухоразделительных установках малой и средней производительности взамен поршневых детандеров.

Турбодетандеры среднего давления — это одноступенчатые центростремительные турбины с полузакрытым рабочим колесом радиально-осевого типа. Развиваемая турбиной энергия поглощается в масляном тормозе.

Техническая характеристика выпускаемых турбодетандеров среднего давления приведена в табл. 17.

Разработаны и испытываются опытные образцы турбодетандеров высокого давления.

Применение известных методов очистки воздуха от масла в сочетании с высокой технической культурой эксплуатации оборудования позволило на ряде предприятий достигнуть высокой степени защиты воздухоразделительных установок от масла. Изучение опыта передовых предприятий и обобщение результатов исследований

послужило основой для разработки мероприятий по защите аппаратов воздухоразделительных установок от поступления масла [13, с. 43].

Защита аппаратов от масла должна начинаться с уменьшения загрязнения воздуха маслом в компрессорах. Основными положениями по защите от взрывов стационарных воздухоразделительных установок (РТМ 26-04-11—68) рекомендуется для смазки цилиндров компрессоров, подающих воздух в воздухоразделительные установки, применять масло для прокатных станков марки П-28 (ГОСТ 6480—53) и компрессорное масло марки К-28, обладающие высокой термической стабильностью.

Лабораторные исследования склонности к нагарообразованию и термоокислительной стабильности ряда других масел с последующим испытанием лучших марок масел на стендовом компрессоре позволили рекомендовать для опытно-промышленной проверки опытное масло ИСТ-28 и масло КС-19 (ГОСТ 9243—59) [14, с. 111].

Количество смазки, подаваемое в цилиндры и сальники компрессора, должно быть оптимальным и не отклоняться от рекомендованного. Следует систематически проверять выполнение этих требований.

Содержание масла и влаги в сжатом воздухе в значительной степени зависит от температуры воздуха, поэтому необходимо обеспечивать охлаждение воздуха после сжатия до температуры не выше 20° С. Это достигается улучшением работы имеющихся холодильников и установкой дополнительных холодильников, работающих на воде с температурой 4—12° С [59]. При отсутствии на предприятии естественного источника холодной воды следует использовать для ее получения водоиспарительный скруббер.

Следующий этап защиты установок от капельного масла заключается в обеспечении эффективной работы масловлагоотделителей. Исследования показали, что все применяющиеся в воздухоразделительных установках сепараторы обладают серьезным недостатком, который заключается во вторичном уносе жидкости. Наблюдениями за работой прозрачных моделей различных сепараторов было установлено, что в сепараторах образуются воздушные вихри, которые подхватывают отделившуюся жидкость и уносят ее из модели. Явления вторично-

го уноса были обнаружены в аппаратах с центральным и боковым вводом газа.

Достаточно эффективной в борьбе со вторичным уносом является непрерывная продувка масловлагоотделителей с использованием автоматических конденсатоотводчиков [13, с. 43]. Испытания показали, что наиболее целесообразным для грубой очистки воздуха от капельной влаги и масла является простейший вид сепаратора с тангенциальным вводом воздушного потока и со специальным устройством, предотвращающим вторичный унос жидкости [33]. Схема такого сепаратора приведена на рис. 30.

При проектировании подобных аппаратов скорость воздуха на входе следует принимать 10—15 м/с при следующих основных размерах аппарата [33]: $D/d_{тр} = 5 \div 5,5$; $H = 4$; $h = 1,5$; $l_1 = l_2 = (1 \div 1,5) D$.

Достижимая в таком сепараторе степень очистки воздуха от масла составляет 98—99% и существенно не изменяется при увеличении скорости потока в два раза. Последовательная установка двух сепараторов не улучшила степень очистки воздуха от масла. Охлаждение воздуха до 6—7°С перед входом его во влагомаслоотделитель позволяет получить наибольшую степень очистки.

Испытания подтвердили литературные данные о том, что одна сепарация не обеспечивает полной очистки воздуха от масла, так как в воздухе находится много мелких капель жидкости размером 5—10 мкм, которые не могут быть уловлены сепаратором.

Сепарацией, конечно, не могут быть удалены из воздуха пары масла, продукты его разложения и растворенное масло. Очистку воздуха от капельного масла можно осуществлять фильтрацией. Производительность

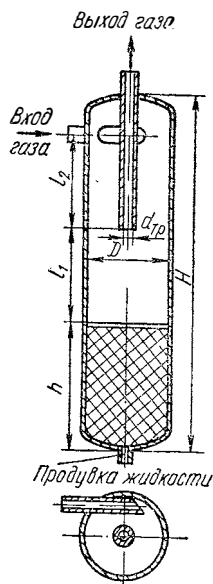


Рис. 30. Схема влагомаслоотделителя

фильтра зависит от скорости фильтрации (количества газа, проходящего через единицу поверхности фильтрующей перегородки в единицу времени), которая в свою очередь связана с давлением газа и сопротивлением фильтрующей перегородки.

Для очистки воздуха от масла применяют следующие фильтрующие материалы: асбест, войлок, различные ткани, стеклянную вату, пористую керамику, пористый металл и др.

Опыты по очистке сжатого до $0,8 \text{ МН/м}^2$ (8 кгс/см^2) воздуха от масла показали, что наилучшую очистку ($80\text{—}84\%$) обеспечивают два последовательно установленных фильтра из пористого металла (с размерами пор 40 мкм) со стеклянной ватой [33]. Сопротивление фильтров из пористого металла относительно невелико и меняется незначительно в течение опыта. Первоначальное сопротивление фильтра из стеклянной ваты зависит от плотности набивки и резко увеличивается в процессе работы. Это серьезный недостаток таких фильтров. Кроме того, стеклянную вату практически невозможно очистить от масла и она способна сильно измельчаться при вибрации, а также пульсации потока.

Фильтры из пористого металла можно регенерировать погружением их в растворитель с последующей продувкой чистым сухим воздухом. Эту операцию следует повторять несколько раз до полного исчезновения следов масла в стекающем растворителе. Фильтры из пористого металла и стеклянной ваты не обеспечивают полной очистки воздуха от капельного масла. Фланель, асбестовая ткань, войлок также пропускают масло в блок разделения.

Трудность улавливания капельных жидкостей (в частности, масла) состоит в том, что они содержатся в воздухе в виде мельчайших частиц, которые свободно проходят через поры фильтрующего материала. Уменьшение размеров пор фильтрующего материала увеличивает сопротивление фильтра. Скорость фильтрации для мелкопористых материалов очень небольшая, что обуславливает большие габариты фильтров. Опытные данные о допустимой скорости фильтрации для некоторых материалов приведены в табл. 18.

Хорошую степень очистки (больше 85%) при сравнительно небольшом гидравлическом сопротивлении по-

СКОРОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ ■ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Скорость фильтрации	Размер пор, мкм
Пористый металл	2,4	40—200
Стеклянная вата	1,8—2,1	18—25
Плотная фильтровальная бумага	0,8—1,3	≤5
Ультратонкое стеклянное волокно	0,6	1,0

казал фильтр, фильтрующий слой в котором располагается на трех вертикальных цилиндрических дырчатых стаканах и состоит из слоя стекловолокна, обмотанного снаружи одним слоем шинельного сукна. В нижней части фильтра имеется специальное сепарационное устройство, предназначенное для устранения вторичного уноса.

Хорошая фильтрующая способность шинельного сукна отмечена в работе [59]. На установке КГ-300-2Д асбестовое полотно с металлической сеткой было заменено десятью рядами шинельного сукна с металлической сеткой. Испытание этого фильтра показало, что коэффициент очистки составляет 62—90%. Содержание масла в воздухе до фильтра составляло 1,88—2,37, а после него 0,16—0,99 мг/м³. Лучшая степень очистки воздуха от капельного масла достигается при укладке между рядами шинельного сукна одного слоя ультратонкого стекловолокна толщиной до затяжки 8—10 мм. При вскрывании фильтра после 15 сут работы было обнаружено, что замаслены ряды шинельного сукна, предшествующие слою стекловолокна, и слой волокна; на последующих рядах сукна масла не было.

Оснащение воздухоразделительных установок адсорбционными блоками осушки обеспечивает достаточно эффективную очистку воздуха от масла и продуктов его разложения. Проверка показала, что если в воздухе до блока осушки находится 0,077—0,156 мг/м³ масла, то после блока осушки масло в воздухе конденсационно-нефелометрическим методом не обнаруживается.

С помощью адсорбентов можно в значительной мере очистить воздух от парообразного, растворенного масла

и продуктов его разложения. В то же время адсорберы являются и механическими фильтрами, в той или иной мере удерживающими и капельное масло. При этом следует иметь в виду, что унос значительного количества капельного масла в адсорбционные блоки осушки приводит к тому, что адсорбент очень быстро теряет работоспособность.

Периодическая регенерация адсорбента, производимая для удаления водяных паров, не обеспечивает сколько-нибудь существенной десорбции продуктов разложения масла. С течением времени масляные загрязнения накапливаются в адсорбенте и снижают его поглонительную способность, поэтому адсорбент приходится заменять новым.

Исследования по адсорбции углеводородных примесей из воздуха высокого давления на цеолите [39] дают основание предполагать, что очистка воздуха от продуктов разложения масла достаточно эффективно может быть осуществлена в цеолитовых блоках очистки.

Установлено, что загрязнение воздуха маслом в детандерах обуславливается главным образом попаданием в цилиндры машинного масла из картера. Особенно интенсивно происходит затягивание машинного масла в цилиндр в горизонтальных детандерах при больших зазорах между поршнем и цилиндром. В действующих детандерах, не имеющих маслозащитных устройств, рекомендуется устанавливать маслослизывающие кольца. Хорошо зарекомендовали себя чугунные маслослизывающие кольца, разработанные на Балашихинском кислородном заводе для детандеров типа ДВД-6. Кольцо и узел его крепления на детандере показаны на рис. 31.

В потоке воздуха, выходящего из детандеров, обязательно должны быть установлены переключающиеся фильтры для очистки воздуха от масла. В качестве фильтрующей перегородки обычно применяют фланель, шинельное сукно или войлок. По истечении определенного времени фильтр разбирают и ткань очищают от масла промывкой ее в четыреххлористом углероде. При сборке патрона фильтра необходимо следить за тем, чтобы ткань не была порвана или изношена, а чехлы, надетые на патрон, не имели складок и чтобы воздух не мог проходить мимо чехлов.

Промывку фильтров от масла целесообразно осуще-

ствлять циркуляционным способом в специальном приспособлении, которое состоит из ванны и насоса. В ванну заливают соответствующий растворитель, который заменяют через три промывки или чаще в зависимости от загрязненности ткани. Патрон с фильтром помещают в ванну, куда насосом подают циркулирующий растворитель. Промытый фильтр сушится неподогретым азотом в течение 9—10 ч. При такой промывке нет необхо-

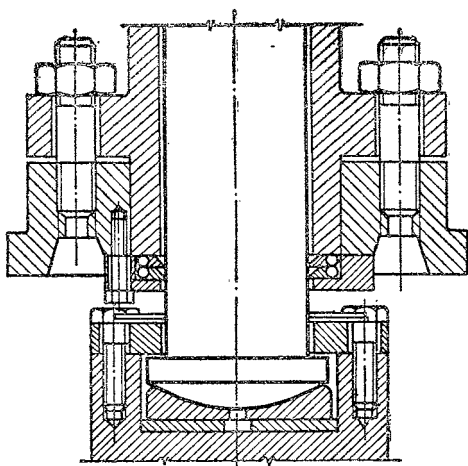


Рис. 31. Неподвижные маслослизывающие кольца для детандера

димости в снятии фильтрующей ткани с сеток. Состояние фильтрующей ткани необходимо проверять после каждой промывки, а также в случае, если возникнут сомнения в ее целостности, например при появлении в кубовой жидкости следов масла, отсутствии перепада давления в основном детандерном фильтре и при перепаде давления более $0,05\text{--}0,07\text{ МН/м}^2$ ($0,5\text{--}0,7\text{ кгс/см}^2$) в дополнительном (контрольном) детандерном фильтре.

В схемах почти всех блоков разделения с детандерами в настоящее время применяются контрольные фильтры. Состояние контрольного фильтра следует проверять при полном отоплении установки. Чистый патрон контрольного фильтра указывает на правильную эксплуатацию детандера и основных фильтров.

При больших перепадах давления может произойти продавливание частиц масла через ткань фильтра. Опытами установлено, что не следует допускать перепад давления на основных фильтрах более $0,05—0,1 \text{ МН/м}^2$ ($0,5—1,0 \text{ кгс/см}^2$).

Следует учитывать возможность загрязнения воздуха маслом и в турбодетандере. Масло, используемое для смазки переднего подшипника, может пройти по валу и поступить в поток воздуха.

Как уже отмечалось выше, в крупных воздухоразделительных установках низкого давления, где используются только турбомашины, некоторое загрязнение воздуха маслом происходит при его прохождении через самоочищающиеся воздушные фильтры. Фильтрующие элементы этих фильтров смазываются висциновым или другим минеральным маслом. Этот источник поступления масла в установку может быть исключен при применении в фильтрах вместо масла водно-глицериновой смеси. При этом обеспечивается необходимая степень очистки воздуха от пыли при удовлетворительных эксплуатационных показателях.

Необходимо отметить, что эффект от всех мероприятий, проводимых для очистки воздуха от масла, может быть сведен на нет при неудачной схеме продувочных коммуникаций масловлагодетелителей, работающих при различных давлениях, и сосудов, расположенных на коммуникациях очищенного воздуха. При этом возможно поступление значительных количеств масла через продувочные коммуникации «обратным ходом» в очищенный воздух. Поэтому нельзя соединять продувочные коммуникации сосудов, по которым проходит очищенный воздух, с какими-либо другими.

ЗАЩИТА ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ОТ НАКОПЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Накопление статического электричества в оборудовании приводит к разрядам, которые могут послужить импульсом взрыва.

Возникновение и накопление зарядов статического электричества в потоке жидкого кислорода обуславливается его значительным удельным электрическим сопротивлением (более $1 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Исследованиями

было показано, что электризация жидкого кислорода в значительной степени зависит от содержания в нем двуокиси углерода, влаги и других твердых частиц. При благоприятных условиях величина потенциала на незаземленных трубопроводах, по которым течет жидкий кислород, может достигать нескольких тысяч вольт.

Уменьшению накопления статического электричества в оборудовании воздухоразделительных установок способствуют следующие меры:

1. Заземление машин, трубопроводов и аппаратов. Заземление машин должно осуществляться в соответствии с требованиями Правил защиты от статического электричества в производствах химической промышленности [60].

Заземление трубопроводов и аппаратов воздухоразделительных установок выполняется в соответствии с указаниями РТМ 26-04-8—67. Блок разделения должен быть заземлен в двух местах, максимально удаленных друг от друга. Самостоятельно подсоединяются к заземляющему контуру следующие аппараты: ректификационные колонны основных и дополнительных блоков, конденсаторы-испарители, отделители жидкости, жидкостные адсорберы, а также трубопроводы слива и отбора на анализ жидкого кислорода и кубовой жидкости. В случае, если указанные выше аппараты и трубопроводы соединены между собой сваркой или пайкой, или на фланцах имеются токопроводящие перемычки, то автономное заземление аппаратов и трубопроводов можно не проводить, а ограничиться только указанным выше заземлением блока разделения.

2. Поддержание максимальной чистоты жидкого кислорода и других жидкостных потоков в блоке разделения. Для выполнения этого требования следует не допускать истирания сорбента в адсорберах, обеспечивать правильную эксплуатацию воздушных фильтров, не допускать истирания базальтовой насадки регенераторов.

3. Обеспечение минимальных скоростей транспортировки жидкого кислорода по трубопроводам.

КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ В АППАРАТАХ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Защита воздухоразделительных установок от взрывов немислима без осуществления тщательного контро-

ля за содержанием в аппаратах опасных примесей. Проведение такого контроля позволяет не только установить эффективность работы системы очистки воздуха, но и, что более важно, указать на невозможность возникновения опасности взрыва при эксплуатации аппаратов.

Наиболее разработан вопрос о контроле за содержанием ацетилена, который проводится на воздухоразделительных установках уже в течение десятков лет. Методика анализа кубовой жидкости и жидкого кислорода на содержание ацетилена химическим методом с помощью реактива Илосвая хорошо освоена на практике. Однако большим недостатком этой методики является длительность проведения анализа (около 2 ч) и невозможность осуществить на ее основе непрерывный контроль.

В настоящее время как у нас в стране, так и за рубежом используются хроматографические методы определения содержания индивидуальных углеводородов в воздухе, поступающем на разделение, в кислороде и других технологических потоках воздухоразделительных установок.

Методика хроматографического определения микропримесей углеводородов [12] предусматривает предварительное накопление углеводородов в специальном концентраторе при низкой температуре с последующим определением содержания углеводородов. При этом используется метод газо-жидкостной хроматографии в сочетании с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором. Чувствительность метода по пропану составляет $2 \cdot 10^{-11}$ мольных долей при пробе газа 10 дм³. Методика позволяет определить содержание в газах предельных и непредельных углеводородов (от C₂ до C₇).

Для определений пригоден любой хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Могут быть, например, использованы хроматографы Цвет-1, Цвет-2, Цвет-4, Микро-1, Микро-2, а также хроматограф ЛХМ-8М.

Качественное и количественное определение примесей непосредственно в жидком кислороде может быть осуществлено методом инфракрасной спектроскопии [14, с. 127]. Этот метод обладает большими преимущест-

Таблица 19

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКОМ
КИСЛОРОДЕ

Анализируемое вещество	Методика анализа	Номер инструкции	Рекомендуемые типы приборов
Ацетилен	Конденсационно-калориметрический	РТМ 26-04-37—73	СВ-7628
	Хроматографический	РТМ 26-04-33—72	Цвет-1—65 Цвет-2—65 Цвет-4—67 Микро-2 ЛХМ-8М
Предельные и непредельные углеводороды (индивидуально)	Хроматографический	РТМ 26-04-33—72	Цвет-1—65 Цвет-2—65 Цвет-4—67 Микро-2 ЛХМ-8М
Масло	Нефелометрический	РТМ 26-04-35—73	—
	Флуоресцентный		ЛК-1
Сумма углеводородов	Титриметрический	СВ-7633ИО	СВ-7633
	Электрокондуктометрический	ИО-576	ЭКУ-1М
	Хроматографический (непрерывный)	—	Гамма
Сероуглерод	Конденсационно-калориметрический	БО-299	СВ-7628

вами, хотя и сложен в аппаратурном оформлении. В настоящее время ведется разработка приемлемого для практики прибора.

Примеси, которые в настоящее время контролируются в технологических потоках воздухоразделительных установок, и рекомендуемые методики их определения приведены в табл. 19.

Основой безопасной эксплуатации воздухоразделительных установок является недопущение превышения

предельно допустимых содержаний опасных примесей в технологических потоках.

Под предельно допустимым содержанием примеси (п. д. с.) понимается такое ее содержание, при превышении которого эксплуатация воздухоразделительного аппарата запрещается. Наряду с п. д. с. должно устанавливаться оперативное предельное содержание примесей, при достижении которого эксплуатационным персоналом должны предприниматься меры для предотвращения дальнейшего повышения содержания рассматриваемых примесей в аппаратах. Очевидно, что оперативное предельное содержание примесей зависит от применяемых систем очистки и должно быть некоторой долей от п. д. с.

Требования, предъявляемые к п. д. с., заключаются в том, что при их выполнении должна быть гарантирована взрывобезопасная работа блока разделения воздуха. Если эти требования будут необоснованно жесткими, то это приведет к частым остановкам оборудования и к значительным потерям продукции. Кроме того, п. д. с. и оперативное предельное содержание следует устанавливать, исходя из возможности определенных аналитических методик.

Зарубежные фирмы применяют различные п. д. с. взрывоопасных примесей в жидком кислороде. Так, п. д. с. ацетилена, по зарубежным данным, колеблется от 0,1 (фирма «Линде», ФРГ) до 1 микродоли (фирма «Кобе стил», Япония). Фирма «Эйр-Продактс» установила п. д. с. суммы метан+этан 300 микродолей и п. д. с. других углеводородов — 15 микродолей.

В СССР п. д. с. взрывоопасных примесей регламентированы Основными положениями по защите от взрывов стационарных воздухоразделительных установок [62]. Эти нормы приведены в табл. 20.

При разработке этих норм имели в виду, что взрывоопасные условия в конденсаторах воздухоразделительных установок возникают в тех случаях, когда превышен нижний концентрационный предел воспламенения веществ, хорошо растворимых в жидком кислороде, или предел растворимости веществ, плохо растворимых в жидком кислороде.

Указанные пределы в каждом случае делили на коэффициент безопасности, выбираемый с учетом перио-

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЗРЫВООПАСНЫХ
ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ АППАРАТОВ БЛОКОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

Примесь	П. д. с. на 1 дм ³ жидкости	
	см ³	мг С
Ацетилен	0,2	0,22
Высшие ацетиленовые углеводороды (в сумме не более)* ¹	0,1 (в пересчете на метилацетилен)	0.15
Предельные и непредельные углеводороды с малой растворимостью в жидком кислороде (C ₅ —C ₆) (в сумме не более)* ²	0,3 (в пересчете на <i>n</i> -гексан)	1,0
Предельные и непредельные углеводороды со средней растворимостью в жидком кислороде (пропилен, изобутан, бутан-1, <i>n</i> -бутан, изобутилен) (в сумме не более)	5,0 (в пересчете на изобутилен)	11,0
Предельные и непредельные углеводороды с хорошей растворимостью в жидком кислороде (метан, этан, этилен и пропан) (в сумме не более)	800 (в пересчете на метан)	430
Сероуглерод	0,04	0,12* ³
Масло	—	0,4* ³

*¹ При отсутствии разделения данных углеводородов с другими суммарное содержание углеводородов в пике условно следует принимать за содержание углеводородов ацетиленового ряда.

*² При отсутствии разделения данных углеводородов с другими суммарное содержание углеводородов в пике условно следует принимать за содержание углеводородов этой группы.

*³ Количество мг вещества на 1 дм³ жидкости.

дичности определения содержания опасных примесей и возможности местного концентрирования раствора и выпадания из него примеси.

При расчете норм коэффициент безопасности был принят равным 50 для примесей, п. д. с. которых рассчитывали из условий образования взрывоопасной гомогенной смеси, и равным 20 для остальных примесей. При разработке п. д. с. примесей индивидуальные нормы установлены только для ацетилена и сероуглерода (наиболее опасные примеси). Другие примеси распределены по

группам с достаточно близкими значениями растворимости. Кроме того, учитывали местоположение пика, соответствующего рассматриваемой на хроматограмме примеси. Высшие ацетиленовые углеводороды выделены в отдельную группу ввиду их особой опасности. П. д. с. установлено на их суммарное содержание.

В отдельную группу выделены предельные и непредельные углеводороды, растворимость которых менее 100 микродолей. К этой группе относят пропADIены, бутADIены и углеводороды, содержащие пять и более атомов углерода. К этой группе отнесены также неопентан и пентен-1, хотя их растворимость более 100 микродолей. Последнее связано с тем, что отнесение этих веществ к другой группе создало бы серьезные трудности при обработке хроматограмм, так как указанные вещества находятся в одном пике с другими более тяжелыми углеводородами. П. д. с. для углеводородов, входящих в данную группу, установлено на их суммарное содержание; при этом расчет был произведен по *n*-гексану, растворимость которого составляет 5,7 микродоли.

В группу веществ, имеющих растворимость 100—10 000 микродолей, входят пропилен, *n*-бутан, изобутан, бутен-1 и изобутилен. П. д. с. этих примесей рассчитывали, исходя из растворимости изобутилена (130 микродолей), наименее растворимого в данной группе.

В отдельную группу включены метан, этан, этилен и пропан, растворимость которых более 10 000 микродолей. Учитывая, что растворимость этих углеводородов в жидком кислороде имеет тот же порядок, что и нижний концентрационный предел (н. к. п.) воспламенения гомогенной смеси жидкого кислорода с указанными углеводородами, п. д. с. рассчитали, исходя из н. к. п.

Известно, что н. к. п. воспламенения систем жидкий кислород — углеводороды приблизительно совпадают с пределами воспламенения газовых смесей.

Учитывая, что н. к. п. в пересчете на метан для указанных углеводородов близки по величине, при расчете н. к. п. приняли равным 5% (мол.), или 50 000 микродолей.

Оперативное предельное содержание всех примесей (кроме ацетилена) принято равным 0,5 п. д. с. и установлен следующий регламент работы блоков разделения: 0—0,5 п. д. с. — нормальная работа с отбором проб че-

рез 4 ч из конденсатора, последнего на ходу жидкого кислорода; 0,5—1,0 п. д. с. — учащение анализов (через 2 ч), увеличение проточности, переключение воздухозабора и т. п.; $\geq 1,0$ п. д. с. — остановка, слив жидкости, отогрев.

Для ацетилена, учитывая, что практически все блоки разделения воздуха оснащены адсорберами, оперативное предельное содержание приняли равным $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, т. е. близким к чувствительности используемого метода анализа, и установили следующий регламент работы: $0—0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ — нормальная работа с отбором проб на анализ через 8 ч; $0,04—0,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ — учащение анализов, переключение адсорберов; $\geq 0,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ — остановка блока, слив жидкости.

Введение в практику эксплуатации воздухоразделительных установок систематического определения содержания индивидуальных углеводородов в жидком кислороде позволило существенно повысить безопасность эксплуатации установок.

Предельное содержание масла в жидком кислороде принято равным $0,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ [62]. При этом, учитывая, что масло находится в жидком кислороде в виде мелкой взвеси и, по-видимому, распределено в нем неравномерно, для оценки содержания масла в жидком кислороде следует руководствоваться данными не менее чем 5—7 определений.

Наибольшее накопление углеводородов и других опасных примесей в воздухоразделительной установке происходит в оборудовании для извлечения криптонового концентрата. Так как в этом случае в жидкости остаются практически почти все углеводороды, необходимо наряду с определением содержания индивидуальных углеводородов определять и их суммарное содержание.

Предельно допустимое содержание углеводородов в различных потоках установок при извлечении криптона принято следующим, $\text{мг}/\text{дм}^3$:

В криптоновом концентрате из колонны первичного концентрирования	440
В первичном криптоновом концентрате после печей первого выжигания	20
В криптоновом концентрате после печей второго выжигания	6
В сыром криптоне после блока концентрирования	100
В криптоне после печей третьего выжигания	10

ПРЕДЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОМ ВОЗДУХЕ, мгС/м³

Тип установки	Ацетилен	Углеводороды: метан, этан, этилен, пропан (в сумме)	Предельные и непредельные углеводороды C ₃ —C ₄	Предельные и непредельные углеводороды C ₅ —C ₆	Высшие ацетиленовые углеводороды	Сероводород	Оксиды азота
Установки, работающие по циклам низкого давления:							
КАр-30	0,5	10	1,0	0,5	0,1	0,03	1,25
КАТ-33	0,5	10	1,0	0,5	0,1	0,03	1,25
КА-5	0,5	10	0,6	0,075	0,025	0,03	1,25
АКТ-17-1	0,5	10	0,6	0,075	0,025	0,03	1,25
АКТ-16-2	0,5	10	0,5	0,05	0,02	0,03	1,25
КА-13,5-1	0,5	10	0,5	0,05	0,02	0,03	1,25
К-11-1; КТ-12-2; КТК-12-1; КАТ-12-2	0,27	10	0,3	0,05	0,01	0,03	1,25

Кт-5-2	0,27	10	0,3	0,05	0,01	0,03	1,25
Кт-35-3	0,5	10	0,5	0,075	0,02	0,03	1,25
К-11-2; КтК-12-2; КтА-13-3 без газового адсорбера . .	0,27	10	0,6	0,075	0,025	0,03	1,25
К-11-2; КтК-12-2; КтА-13-3 с газовым адсорбером . .	0,5	10	1,0	0,5	0,1	0,03	1,25
Установки, работающие по циклам высокого, среднего и двух давлений:							
с адсорбционными блока- ми сушки	0,27	10	0,3	0,05	0,01	0,03	1,25
с цеолитовыми блоками очистки	1,1	10	В сумме не более 2,0		0,5	0,03	1,25
с аппаратами каталитиче- ской очистки воздуха от ацетилена	4,65	10	0,3	0,05	0,01	0,03	1,25

В настоящее время установлены п. д. с. опасных примесей в воздухе, поступающем в воздухоразделительные установки [62]. Эти нормы (табл. 21) в значительной степени зависят от защитных устройств, которыми оснащена установка, и ее технологической схемы.

Предельно допустимые содержания примесей в воздухе используются при выборе места забора воздуха. При эксплуатации воздухоразделительных установок определяющим является содержание примесей в жидком кислороде. Периодичность анализов жидкого кислорода и принимаемые меры при тех или иных результатах анализов приводятся в следующей главе настоящей книги.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Основным требованием, обеспечивающим взрывобезопасную эксплуатацию воздухоразделительных установок, является исключение возможности образования взрывоопасной смеси в любом аппарате блока разделения воздуха. В связи с этим особое внимание должно уделяться пуску блока разделения из теплого состояния. Во время этого процесса возможно полное испарение образующейся жидкости на сравнительно теплых стенках аппаратов и выделение из раствора взрывоопасных примесей.

При пуске блока из теплого состояния обязательным является слив из аппаратов (куба нижней колонны, конденсаторов, сборников верхних колонн и т. п.) первых порций жидкости в количестве, установленном инструкцией, но не менее 5 см вод. ст. по указателю уровня жидкости.

После вторичного накопления жидкости в кубе нижней колонны до $\frac{1}{4}$ уровня, поддерживаемого при нормальной работе, следует отобрать пробу для анализа на ацетилен. Если содержание ацетилена в этой пробе превышает $0,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, блок должен быть остановлен на полный отогрев.

Охлаждение блока разделения должно производиться таким образом, чтобы образующаяся жидкость поступала в сборник (куб) нижней колонны. В другие аппараты эта жидкость может быть подана только через

адсорбер. Выполнение этих требований не обязательно для установок, оснащенных цеолитовыми блоками очистки перерабатываемого воздуха или низкотемпературными газовыми адсорберами, очищающими весь перерабатываемый воздух.

Включение в работу адсорберов, установленных на потоке кубовой жидкости, может проводиться только после накопления в кубе нормального уровня жидкости. При этом может быть допущено включение адсорбера до получения результатов анализа жидкости.

Адсорбер охлаждается, как правило, жидкостью. Однако на крупных установках, согласно инструкции завода-изготовителя, разрешается производить охлаждение адсорбера газом. В этом случае следует строго выполнять требования инструкции о количестве газа, подаваемого на охлаждение, так как иначе повышенные скорости газа приведут к истиранию адсорбера.

После достижения в конденсаторе 0,5 нормального уровня, но не позднее чем через 3 ч после появления в нем жидкости, должна быть взята проба для анализа на ацетилен. По результатам анализа судят о том, в каком состоянии находятся адсорберы после отогрева. Если в отобранной пробе обнаружен ацетилен в количестве более $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, то жидкость следует слить. Если содержание ацетилена во вновь накопленной жидкости также более $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, следует переключить адсорбер.

В течение времени, необходимого для подготовки адсорбера к включению, анализ жидкости из конденсатора на содержание ацетилена должен производиться через каждые 2 ч. Если через 2 ч после включения второго адсорбера, содержание ацетилена в жидкости из конденсатора превышает $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, или, если в любом из указанных выше анализов жидкости из конденсатора содержание ацетилена превышает $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, блок разделения должен быть остановлен на полный отогрев. При этом следует выяснить причины неработоспособности адсорберов.

Необходимость ужесточения предельного содержания ацетилена в жидкости конденсатора при пуске блока объясняется тем, что в этот период работы в конденсаторе находится значительно меньше жидкости, чем при нормальной работе, и процесс накопления ацетилена идет очень быстро.

При пуске блоков разделения, работающих по циклу двух давлений (КГ-300-2Д, КГ-300М, КТ-1000, ГЖА-2000 и т. д.), прием воздуха низкого давления в блок можно производить только в том случае, если содержание ацетилена в жидкости из конденсатора составляет не более $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, так как на этих установках прием воздуха низкого давления сопровождается значительным упариванием жидкости в конденсаторе. Анализ на ацетилен в этот период должен производиться через 2 ч.

На установках, работающих по циклам двух давлений, запрещается многократный (более двух раз) перевод блока разделения в режим накопления жидкости. Если при приеме воздуха низкого давления уровень жидкости в конденсаторе упал ниже допустимого и после вторичного накопления жидкости это повторилось, установка должна быть остановлена для ремонта.

При нормальной работе блока разделения анализы на содержание опасных примесей проводятся по графику. Периодичность анализов и места отбора проб указаны в работе [62].

Время отбора проб в различных аппаратах блока должно быть смещено для того, чтобы пробы отбирались возможно чаще. Установленный график отбора проб должен соблюдаться вне зависимости от отбора внеочередных проб. При работе блока разделения с уровнем жидкости в конденсаторе меньше 0,75 от уровня рекомендованного инструкцией завода-изготовителя анализы на ацетилен должны быть учащены.

При содержаниях ацетилена в жидкости из куба нижней колонны менее $0,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ эксплуатация блока ведется нормально. При содержании ацетилена в кубовой жидкости более $0,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ эксплуатация блока разделения запрещается и он должен быть остановлен на полный отогрев. Следует отметить, что при появлении ацетилена в кубовой жидкости совершенно недопустимо производить слив кубовой жидкости, так как указанная операция не уменьшает концентрацию ацетилена в кубовой жидкости, а только приводит к снижению уровня жидкости в конденсаторе, что крайне нежелательно.

При нормальной эксплуатации блоков разделения воздуха ацетилен в жидком кислороде из основных конденсаторов и других аппаратов должен отсутствовать.

Работа блока разделения при наличии ацетилена в жидком кислороде должна считаться работой в режиме повышенной опасности.

Предельно допустимые содержания опасных примесей в технологических потоках блоков разделения и меры, которые следует принимать обслуживающему персоналу в тех или иных случаях, указаны в РТМ 26-04-11—68 [62].

Особенно опасна работа блока разделения при пониженных уровнях жидкого кислорода в конденсаторах, если в кислороде имеется ацетилен. Это объясняется тем, что скорость накопления ацетилена в конденсаторе в значительной степени зависит от количества жидкости, находящейся в аппарате, причем при уменьшении количества жидкости в конденсаторе на 25% скорость накопления ацетилена увеличивается в 1,34 раза. В связи с этим работа блока разделения при пониженных уровнях жидкого кислорода в конденсаторах должна считаться работой в условиях повышенной опасности даже при отсутствии ацетилена в жидком кислороде. При содержании ацетилена в жидком кислороде установок низкого давления в количестве, равном или большем $0,04 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, если работа велась при уровне жидкого кислорода, меньшем предусмотренного инструкцией для нормального режима, установку нужно остановить.

Запрещается также эксплуатация воздухоразделительных установок в следующих случаях:

1) если содержание ацетилена в кубовой жидкости равно или превышает $0,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ для установок высокого и среднего давления, и $0,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ для установок низкого давления;

2) если содержание ацетилена в жидком кислороде из основных конденсаторов, коммуникаций конденсаторов установок низкого давления или выносных конденсаторов превысит $0,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$;

3) если содержание ацетилена в криптоновом концентрате равно или превышает $0,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$;

4) если содержание сероуглерода в жидком кислороде или криптоновом концентрате превышает $0,12 \text{ см}^3/\text{дм}^3$;

5) если содержание углеводов в жидком кислороде последнего по ходу кислорода конденсатора или в криптоновом концентрате превышает значения, приведенные в табл. 20.

Эксплуатация конденсаторов

Степень концентрирования примесей в конденсаторах практически определяется относительным количеством выводимого из конденсатора жидкого кислорода. Если весь кислород выводится из конденсатора в жидком виде, то степень концентрирования (т. е. отношение содержания примеси в жидком кислороде к содержанию примеси в перерабатываемом воздухе) составляет около 4,6—5,5 в зависимости от чистоты продуктов разделения, при отсутствии систем очистки воздуха или других потоков. При выводе из конденсатора только газообразного кислорода степень концентрирования может составлять 100 и более. Степень концентрирования определяется свойствами рассматриваемой примеси (в первую очередь давлением насыщенного пара) и конструкцией конденсатора, которая определяет величину капельного уноса жидкости вместе с паром.

Так как большинство взрывоопасных примесей имеет весьма малое давление насыщенного пара, то унос этих примесей с газообразным кислородом очень мал. Поэтому одним из решающих условий безопасной эксплуатации установок является обеспечение проточности конденсаторов и другого оборудования, где возможно концентрирование примесей.

Проточность конденсаторов обеспечивается последовательным расположением по ходу кислорода ряда конденсаторов (основные конденсаторы, выносной конденсатор) и выводом из блока разделения части жидкости, наиболее обогащенной примесями.

Для обеспечения проточности основных конденсаторов находящиеся в эксплуатации установки КГ-300-2Д, КГ-300М, КТ-1000, ГЖА-2000, Г-6800 должны быть оснащены витыми выносными конденсаторами. Работа указанных установок без выносных конденсаторов недопустима.

Наиболее безопасным режимом работы витых выносных конденсаторов является так называемый мокрый режим, при котором в отделитель постоянно поступает некоторое количество жидкости (до 1% от нагрузки конденсатора). Испарять жидкость, сливаемую из отделителей, следует в специальных испарителях типа испарителей криптонового конденсатора. Указанные ис-

парители должны работать при температуре воды в ванне не менее 80° С.

При работе витых выносных конденсаторов в «сухом» режиме на установках, не производящих криптон, желательно не реже одного раза в смену производить промывку конденсатора жидким кислородом, подавая на него увеличенное количество жидкости. Жидкость, поступившая при этом в отделитель, должна быть немедленно из него удалена.

При эксплуатации витых выносных конденсаторов с отделителями следует обращать особое внимание на исправность указателей уровня, установленных на отделителе. В противном случае при работе отделителя с повышенным уровнем жидкости в нем может происходить заброс значительных количеств жидкости на сепарирующую насадку, что приводит к отложению на ней взрывоопасных примесей, к взрыву отделителя.

Отогрев выносных конденсаторов-испарителей следует проводить, если их паропроизводительность снижается до 25% от нормальной, а увеличение количества жидкого кислорода, подаваемого на конденсатор, не приводит к увеличению производительности. Такое явление может иметь место при засорении трубок конденсатора или выходе из строя распределителей жидкости.

Отключение выносных конденсаторов для отогрева допускается только при отсутствии ацетиленов в основных конденсаторах в течение 3 суток перед отогревом. При отключении выносного конденсатора определение содержания ацетилена в жидком кислороде основного конденсатора должно производиться через 4 ч. Кроме того, необходимо сливать из основного конденсатора жидкий кислород в количествах, оговоренных в технологических инструкциях.

При эксплуатации блоков разделения воздуха особое внимание должно быть уделено строгому соблюдению требований инструкции завода-изготовителя по уровням жидкого кислорода в конденсаторах. Об опасностях, связанных с работой с пониженным уровнем, говорилось выше. Не меньшую опасность представляет работа с повышенными уровнями жидкого кислорода в конденсаторах. При этом увеличивается количество капель в отходящем газообразном кислороде, так как уменьшается величина сепарирующего объема, в котором про-

исходит отделение капель из газообразного кислорода. Эти капли могут сепарироваться по тракту газообразного кислорода и накапливаться, например, в клапанных коробках кислородных регенераторов.

При нормальной работе конденсаторов с межтрубным кипением кислорода уровень жидкости в конденсаторе должен быть не менее 0,25 расстояния между трубными решетками, а для установок КГ-300М и КГ-300-2Д — не менее 0,5 расстояния между решетками. При меньших уровнях блок разделения должен быть переведен на режим накопления жидкости.

Для длиннотрубных конденсаторов с внутритрубным кипением жидкого кислорода минимально допустимые уровни жидкого кислорода устанавливаются институтом-разработчиком из условий обеспечения их работы в гидродинамических условиях, исключающих накопление взрывоопасных примесей в трубках аппарата.

Эксплуатация регенераторов

При попадании жидкого кислорода или жидкого воздуха в газовые полости клапанных коробок кислородных регенераторов происходит значительное концентрирование опасных примесей и образование взрывоопасной системы. Поэтому следует ежесменно следить за отсутствием жидкости в газовых полостях клапанных коробок и устранять ее путем продувки через соответствующие вентили.

Для предупреждения уноса жидкого кислорода с паром при отборе пара из сборников верхних колонн или из выносных конденсаторов не следует превышать указываемые в инструкциях предельно допустимые уровни жидкости в аппаратах. При пуске установки после монтажа эти уровни должны быть уточнены. В случае, если накопление жидкого кислорода в клапанных коробках наблюдается при нормальных уровнях, следует выяснить причины неработоспособности сепарирующего устройства и по указаниям завода-изготовителя модернизировать сепаратор.

Температуру регенераторов следует поддерживать строго в пределах температур, указанных в инструкциях. Отопление регенераторов приводит к выносу из них в блок разделения взрывоопасных примесей, накопивших-

ся на насадке. Переохлаждение регенераторов ведет к конденсации на холодном конце регенератора воздуха, который, смывая с насадки опасные примеси, накапливается в нижней части регенератора и клапанной коробке, где может происходить концентрирование этих примесей.

Продувка регенераторов сверху — вниз для уменьшения их сопротивления может быть допущена только во время остановки блока разделения с обязательным сбросом в атмосферу всего воздуха, выходящего из продуваемого регенератора.

Разные рекомендации

На период до полной замены деревянных деталей во внутриблочном пространстве должна быть исключена возможность работы установок с утечками жидкого кислорода.

С этой целью рекомендуются следующие мероприятия, повышающие безопасность работы:

1. Организовать систематический (не реже одного раза в 8 ч) контроль за содержанием кислорода в атмосфере нижней части всех отсеков внутриблочного пространства основных и дополнительных блоков, в том числе отсеков всех регенераторов, отсеков воздушных коллекторов, отсеков адсорберов и т. п. На установках с одностенным кожухом отбор проб должен производиться в нижней части блоков разделения под ректификационными колоннами, конденсаторами — испарителями и отделителями жидкости. Для отбора проб и указанные места следует проложить пробоотборные трубки, закрытые на концах сеткой.

2. При повышении концентрации кислорода в газовой среде отсеков азотных регенераторов более чем на 2% против содержания кислорода, установившегося в них после пуска блока разделения, и более 23% в остальных отсеках агрегат должен быть остановлен на полный отогрев и ремонт.

3. В случае появления обмерзания кожуха необходимо определить содержание кислорода в районе обмерзания. Если при этом концентрация кислорода превышает концентрацию кислорода в воздухе, агрегат должен быть остановлен на отогрев и ремонт.

При выборе длительности периода непрерывной рабо-

ты установок следует руководствоваться технологическими факторами и принимать во внимание возможность накопления опасных примесей. С точки зрения накопления опасных примесей желательно производить полные отогревы аппаратов как можно чаще.

Принято считать, что длительность непрерывной работы крупной воздухоразделительной установки типа БР-1, БР-6 и т. п. не должна превышать одного года.

Для безопасной работы установок большое значение имеет продолжительность холодного простоя аппаратов без слива жидкого кислорода из конденсатора. Практически приходится руководствоваться данными анализов за предыдущий период работы установки. Если по условию работы имеется основание ожидать, что во время остановки будет происходить концентрирование в жидком кислороде опасных примесей, то следует произвести немедленно полный слив жидкости из конденсатора. Естественно, полный слив жидкого кислорода также должен быть произведен, если анализ показал концентрирование опасных примесей.

Загрязненный жидкий кислород из аппаратов нельзя сливать в сосуды (танки), снабженные хорошей изоляцией или, например, закопанные в землю. При частом сливе в этих сосудах может происходить концентрирование опасных примесей. Не следует допускать утечки жидкого кислорода в изоляцию или на пол. Подобные утечки могут привести к взрывам в изоляции и в кожухе установок.

При монтаже сливных и внутриблочных коммуникаций следует всегда помнить о возможности накопления опасных примесей во всех изгибах, «утках» и стояках. После каждого слива в этих местах остается часть жидкого кислорода, которая постепенно выпаривается. В практике эксплуатации установок жидкого кислорода было несколько взрывов в самой нижней части трубопровода около сливного вентиля.

Недопустима работа блоков разделения с пропусками в жидкостных сливных и продувных вентилях, так как может происходить накопление опасных примесей в дренажном коллекторе. Дренажные коллекторы, по которым жидкий кислород при сливе поступает в испаритель, следует не реже одного раза в семь суток отогревать до положительных температур.

Глава IV

ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ И ВЗРЫВАЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Жидкий или газообразный кислород не представляет никакой опасности, так как он не горит, не разлагается и самопроизвольно не взрывается. Опасность возникает при взаимодействии кислорода с различными веществами. Такое взаимодействие всегда может произойти как в самой воздухоразделительной установке, так и при процессах хранения и применения кислорода для различных целей. Наличием такого взаимодействия обуславливаются взрывы и загорания в воздухоразделительных установках и другом оборудовании. Кислород обладает большой химической активностью. Известны его соединения почти со всеми химическими элементами. Исключение составляют только инертные газы [63].

ВЗРЫВАЕМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

Взрывы в аппаратах воздухоразделительных установок послужили толчком к изучению взрываемости в среде жидкого кислорода и жидкого воздуха тех горючих веществ, которые потенциально могли поступать и накапливаться в аппаратах. Первой работой в этом направлении явилось изучение Поллитцером [64] взрываемости в жидком кислороде ацетилена, смазочного масла и петролейного эфира. Автор пришел к выводу, что присутствие твердого ацетилена в жидком кислороде в условиях, всегда существующих в сосудах для выпаривания кислорода, может привести к взрыву. Кроме того, опытами было показано, что взрывоопасная смесь при известных условиях может сохраняться длительное время прежде чем произойдет взрыв. Взрыв твердого ацетилена, смоченного жидким кислородом, содержащим следы озона, наблюдал Клод [3].

Опыты Поллитцера были повторены в 1937—1938 гг. в стеклянных сосудах, при этом ни разу не удалось взорвать смесь жидкого кислорода с твердым ацетиленом. Смесь взрывалась только при добавлении 1 г озона на

1 дм³ кислорода [65]. Другие авторы проводили качественные испытания смесей жидкий кислород — твердый ацетилен на взрываемость и отметили высокую бризантность их. Поисковые опыты по взрываемости некоторых веществ в жидком кислороде были проведены С. Н. Никитиным в 1936 г. [66].

После двадцатилетнего перерыва начался новый этап в изучении взрываемости различных веществ в среде жидкого кислорода. В одной из первых работ этого этапа была исследована жидкая система метан — кислород [45]. Авторы доказали, что нижние пределы взрываемости (воспламенения) газообразных смесей углеводородов с кислородом могут быть приняты и для жидких смесей растворимых углеводородов. Нижние пределы взрываемости газообразных углеводородов могут быть выражены в величинах, эквивалентных нижнему пределу взрываемости для метана. Эти эквивалентные величины получают приближенно умножением нижнего предела взрываемости углеводорода на число атомов углерода в молекуле данного углеводорода (табл. 22).

На основании исследований был также сделан вывод о том, что смесь растворенных углеводородов в жидком кислороде не может взорваться до тех пор, пока ее концентрация по углероду не превысит 5%. Кроме того, взрывы легко инициировались в смесях жидкого кислорода с этиленом, ацетиленом и другими углеводородами при содержании их, меньшем нижних пределов воспламенения в газовой фазе, но при условии, если был превышен предел их растворимости в жидком кислороде [45].

Предполагая возможность наличия в воздухоразделительных аппаратах различных углеводородов, окислов азота и озона, Карват [5] прежде всего исследовал вопрос, вступают ли эти вещества в реакцию с кислородом при обычной температуре, и обнаружил, что происходит реакция с образованием желтого маслянистого вещества. Капли этого вещества оказались менее чувствительными к удару в смеси с жидким кислородом, чем исходные углеводороды. Дальнейшие опыты показали, что при 90 К в смеси с жидким кислородом химические соединения окислов азота и углеводородов совсем не могут образовываться.

Известно, что ненасыщенные углеводороды и озон

НИЖНИЕ ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В СМЕСИ С ВОЗДУХОМ

Углеводороды	Нижний предел воспламенения		Теплота сгорания, кДж/моль (ккал/моль)	Энергия, реализуемая на нижнем пределе, кДж/моль (ккал/моль) смеси
	% (мол.)	как эквивалент метана, % (мол.)		
Метан	5,00	5,00	900 (213)	42,6 (10,2)
Этан	3,00	6,00	1570 (373)	46,8 (11,2)
Пропан	2,12	6,36	2240 (531)	47,4 (11,3)
Бутан	1,86	7,44	2900 (688)	53,6 (12,8)
Пентан	1,40	7,0	3550 (845)	49,5 (11,8)
Гексан	1,18	7,08	4300 (1002)	49,5 (11,8)
Нонан	0,83	7,47	6200 (1472)	51,1 (12,2)
Декан	0,77	7,7	6800 (1630)	52,9 (12,6)
Этилен	2,75	5,5	1420 (337)	38,5 (9,2)
Пропилен	2,0	6,0	2060 (492)	41,0 (9,8)
Бутен-1	1,65	6,6	2720 (650)	43,6 (10,4)
Ацетилен	2,50	5,0	1300 (311)	31,8 (7,6)
Толуол	1,27	8,9	3950 (944)	50,3 (12,0)
Бензол	1,4	6,4	3300 (789)	46,1 (11,0)

вступают в реакцию при комнатной температуре с образованием взрывчатых соединений. Опыты Карвата показали, что озон вступает в реакцию с твердыми и жидкими ненасыщенными углеводородами также и при 90 К. Увеличение содержания озона в жидком кислороде приводило к самовоспламенению углеводородов при этой температуре. Минимальная концентрация озона, способная стимулировать взрыв, для различных углеводородов различна, но в условиях опытов, проведенных автором, она была выше 800 микродолей, а для ацетилена — даже превышала 5%.

Карват изучал взрываемость от удара в среде жидкого кислорода отдельных углеводородов и различных их смесей. Результаты опытов для отдельных углеводородов представлены на рис. 32 в виде графиков, где по оси ординат отложена высота падения ударного штифта, а по оси абсцисс — вероятность взрыва, определяемая как отношение числа взрывов к числу произведенных ударов. Число ударов в большинстве опытов было равно десяти.

Опыты показали, что все исследованные двухфазные системы, состоящие из жидких или твердых углеводоро-

дов и жидкого кислорода, могут быть взорваны от ударного импульса. Ненасыщенные углеводороды более чув-

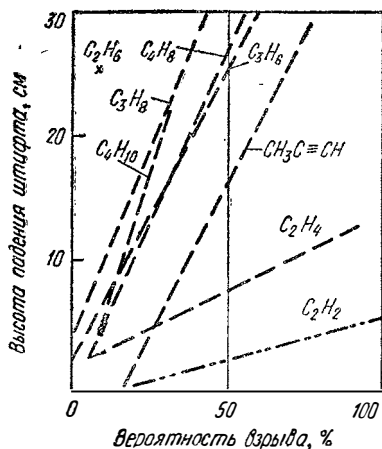


Рис. 32. Вероятность взрыва отдельных углеводородов в жидком кислороде

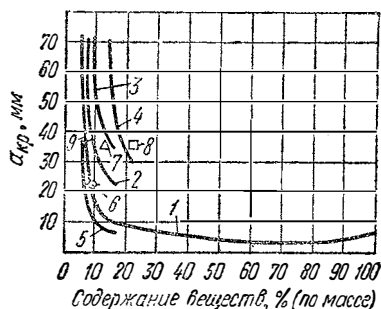


Рис. 33. Зависимость критического диаметра $d_{кр}$ от состава смеси жидкого кислорода с разными веществами:

- 1 — ацетилен; 2 — веретенное масло; 3 — масло П-28; 4 — машинное масло; 5 — метан; 6 — этилен; 7 и 8 — отработанное масло; 9 — пропан

ствительны к удару, а из них самым чувствительным является ацетилен. Добавление ацетилена к более тяжелым углеводородам повышает их чувствительность к удару. Влияния NO или NO_2 обнаружено не было. Что касается гомогенных систем, то ненасыщенные кислородные растворы, содержащие менее 1% (мол.) метана, этилена или пропилена, не удалось взорвать даже с помощью капсюля-детонатора. Ненасыщенные растворы ацетилена, C_3 , C_4 и более тяжелых углеводородов не взрываются до тех пор, пока не будет превышен их предел растворимости. Карват подчеркнул опасность местного накопления углеводородов, так как наиболее чувствительными к взрыву являются твердые отложения, обволакиваемые тонкой пленкой жидкого кислорода.

Большая работа по изучению чувствительности взрывчатых смесей с жидким кислородом к начальному импульсу

была проделана в Советском Союзе [7, 46]. Для исследования чувствительности к взрыву взрывчатых смесей с жидким кислородом был использован метод возбуждения взрыва импульсом давления. Методика ис-

Таблица 23

КРИТИЧЕСКИЕ ДИАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Взрывчатые смеси и вещества	Плотность заряда, г/см ³	Размер зерен, мм	Критический диаметр, мм
Нитроглицерин	1,6	—	2,0
70% ацетилена + 30% жидкого кислорода . . .	~0,85	Суспензия	3,5
Гексоген	1,0	0,45	5,5
Твердый ацетилен	~0,6	—	6,2
15% метана + 85% жид- кого кислорода	1,03	Раствор	7,0
Пикриновая кислота . . .	1,0	0,72	17,0
Газовая сажа с объем- ной массой 0,33 г/см ³ + + жидкий кислород . . .	1,3	—	19,0
8% этилена + 92% жид- кого кислорода	1,1	Суспензия	22,0
15% веретенного масла 12+85% жидкого кисло- рода	1,1	»	24,0
Тротил	1,0	0,5	28,0
7% пропилена + 93% жидкого кислорода . . .	1,1	—	38,0
Ламповая сажа с объ- емной массой 0,2 г/см ³ + + жидкий кислород . . .	1,3	—	39,0
Аммиачная селитра . . .	0,8	—	80—100

питаний заключалось в разрыве над исследуемой смесью при определенном давлении тарированной диафрагмы. В табл. 23 приведены полученные величины критических диаметров¹ устойчивой детонации для исследованных смесей и некоторых известных взрывчатых веществ с приблизительно подобными плотностями и размерами частиц, испытанных в тонкостенных стеклянных оболочках.

Из данных табл. 23 следует, что все исследованные смеси обладают высокой детонационной способностью и сравнимы с известными взрывчатыми веществами.

Результаты опытов по исследованию зависимости критического диаметра от состава смесей масел и ацети-

¹ Под критическим диаметром понимается минимальный диаметр цилиндрического заряда взрывчатого вещества, при котором по ряду распространяется устойчивая детонация.

лена с жидким кислородом представлены на рис 33. Как видно из приведенных данных, смесь ацетилена с жидким кислородом обладает наиболее высокой детонационной способностью. При этом следует иметь в виду, что минимальный критический диаметр 3,5 мм, полученный для смеси, содержащей 75% ацетилена, в действительности не является минимальным для смеси ацетилена с жидким

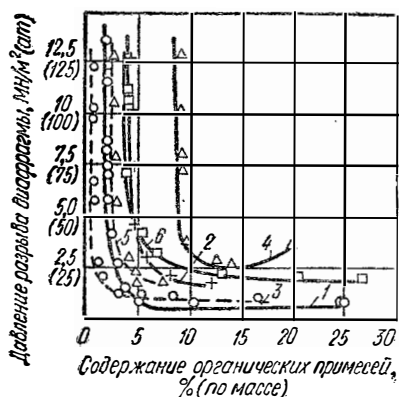


Рис. 34. Зависимость давления разрыва диафрагмы от состава смеси жидкий кислород — углеводороды:

1 — ацетилен; 2 — этилен; 3 — пропилен;
4 — метан; 5 — пропан; 6 — бутан

кислородом, так как в трубках малого диаметра невозможно было получить желательные смеси. Известно, что детонационная способность зависит от размера частиц в смеси: чем меньше размеры частиц, тем выше детонационная способность, так как тем меньше критический диаметр. В опытах трудно было получить высокодисперсные смеси, в то время как смеси углеводородов с жидким кислородом, образующиеся

в воздухоразделительных аппаратах, безусловно, очень мелкодисперсны, следовательно, и детонационная способность их значительно выше.

Результаты серии опытов по исследованию чувствительности к импульсу давления смесей органических веществ с жидким кислородом приведены на рис. 34. В опытах определяли величину импульса давления, необходимого для возбуждения взрыва в смесях, в зависимости от их состава. Такие углеводороды, как пропан и пропилен, в жидком кислороде образуют расслаивающиеся смеси, в связи с чем невозможно получить однородную смесь их с жидким кислородом. Поэтому кривые, изображающие результаты опытов с этими смесями, приведены на рис. 34 условно (штриховой линией).

Была исследована также чувствительность к импульсу давления некоторых других органических веществ в

Таблица 24

ВЕЛИЧИНЫ МИНИМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ РАЗРЫВА ДИАФРАГМЫ P_p
И ОТРАЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ $P_{отр}$, НЕОБХОДИМЫХ
ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ С ЖИДКИМ
КИСЛОРОДОМ

Взрывчатая система	Состояние системы	Давление, МН/м ² (кгс/см ²)		Примечание
		P_p	$P_{отр}$	
Ацетилен+кислород	Суспензия	0,606 (6,2)	1,06 (10,8)	—
Пропилен+кислород	Смесь расслаивается	0,814 (8,3)	1,27 (13,0)	—
Этилен+кислород	Суспензия	1,64 (16,7)	2,1 (21,5)	—
Бутан+кислород	»	1,76 (18,0)	2,2 (22,5)	—
Пропан+кислород	Смесь расслаивается	1,86 (19,0)	2,30 (22,5)	—
Ацетальдегид+кислород	Смесь неоднородна	2,06 (21,0)	2,50 (25,0)	—
Метан+кислород	Раствор	2,48 (25,3)	2,8 (28,5)	—
Дихлорэтан+кислород	Дихлорэтан на дне сосуда	5,5 (56,0)	4,9 (50,0)	—
Легкие фракции отработанного масла+кислород	Смесь неоднородна	5,75 (58,5)	5,05 (51,5)	$t_{кип}=60 \div 100^\circ\text{C}$
Легкие фракции отработанного масла+кислород	То же	6,55 (67,0)	5,6 (57,0)	$t_{кип}=170 \div 200^\circ\text{C}$
Ацетон+кислород	»	8,90 (91,0)	6,85 (70,0)	—
Масло П-28+кислород	Суспензия 6,2% масла по массе	9,3 (95,0)	7,15 (73,0)	—
Веретенное масло-12+кислород	Масло заморожено на стенках сосуда	10,5 (107,0)	7,85 (80,0)	Без перемешивания
Газовая сажа+кислород	Объемная масса сажи 0,33 г/см ³	11,0 (112,0)	8,05 (82,0)	То же
Асфальт+кислород	Объемная масса асфальта 0,9 г/см ³	12,3 (125,0)	8,60 (88,0)	—
Нитроглицерин	Жидкий при 20° С	13,5 (138,5)	9,4 (96,0)	—
Сероуглерод+кислород	Твердый, замороженный на дно и стенки сосуда	—	1,86 (19,0)	—

смеси с жидким кислородом, а для возможности сравнения с известными взрывчатыми веществами была исследована взрываемость нитроглицерина.

Величины минимальных давлений разрыва диафрагмы, необходимых для возбуждения взрыва в различных испытанных взрывчатых системах, приведены в табл. 24.

Кроме опытов, результаты которых приведены в табл. 24 и на рис. 34, был проведен ряд других опытов, позволивших в совокупности сделать следующие выводы.

Все исследованные смеси обладают более высокой чувствительностью к импульсу давления, чем самый чувствительный из оксиликвитов на углеродистом поглотителе (кислород+газовая сажа), а также нитроглицерин. Следует учитывать, что во всех испытанных системах в кипящем кислороде образовывалось большое количество пузырьков, которых не было при испытании нитроглицерина. Как известно, наличие пузырьков значительно увеличивает чувствительность системы к взрыву.

Наибольшей чувствительностью к импульсу давления обладает смесь твердого ацетилена с жидким кислородом. По чувствительности к ней приближаются смеси жидкого кислорода с пропаном и пропиленом, образующие расслаивающиеся системы, а также смеси жидкого кислорода с сероуглеродом.

Увеличение толщины слоя твердого ацетилена, наможенного на внутренних стенках взрывного сосуда, в который залит жидкий кислород, ведет к значительному уменьшению величины импульса, необходимого для возбуждения взрыва.

Увеличение содержания азота и двуокиси углерода во взрывчатой смеси ведет к снижению чувствительности к импульсу давления и сужению концентрационных границ взрываемости. Вообще же влияние инертных добавок проявляется незначительно.

Смесь твердого ацетилена с жидким кислородом можно взорвать толчками газа (как это делал Поллитцер), так как она имеет высокую чувствительность к начальному импульсу давления.

Твердый ацетилен, имеющий первоначальную плотность $0,5\text{--}0,6\text{ г/см}^3$, при разрывах диафрагмы от $0,7$ до $11,5\text{ МН/м}^2$ (от 7 до 115 кгс/см) не взрывается, а только прессуется.

Чувствительность смесей жидкого кислорода с ацети-

лением к импульсу давления от создания во взрывном сосуда небольших избыточных давлений $[0,07—0,09 \text{ МН/м}^2 \text{ (} 0,7—0,9 \text{ ат)}]$ не изменяется.

Инициирование взрыва озоном в смесях органических веществ с жидким кислородом может происходить только по достижении нижних концентрационных границ взрываемости. Причем для инициирования требуется определенное количество озона — 1—2% (по массе). Наименьшее количество его требуется для инициирования взрыва смеси ацетилена с жидким кислородом. Присутствие непредельных углеводородов в смеси предельных углеводородов с жидким кислородом способствует уменьшению количества озона, необходимого для инициирования. Смеси предельных углеводородов (жидкий метан), а также масла веретенного-12 с жидким кислородом не всегда иницируются даже концентрированным озоном.

Выше было указано, что причиной взрыва одной крупной кислородной установки в ФРГ явилось пропитанное жидким кислородом дерево [2]. Этот взрыв послужил поводом для проведения ряда опытов [67], в результате которых было установлено, что мягкая древесина впитывает в себя жидкий кислород в количестве, необходимом для сгорания, твердая древесина — приблизительно половину этого. При падении груза массой 1085 г с высоты 23 см частично обугленные кусочки мягкой и твердой древесины не удалось взорвать в жидком кислороде в присутствии стеклопорошка. При иницировании взрыва электродетонатором бруски из мягкой и твердой древесины взрывались в жидком кислороде, причем дерево разрывалось на мелкие куски. Более мощными взрывами характеризовались предварительно обугленные образцы независимо от того, были они до обугливания пропитаны огнезащитными веществами или нет.

Данные по взрываемости от удара различных органических материалов в среде жидкого кислорода опубликованы в работе [68]. В этом исследовании было испытано около 100 различных материалов, из которых 63% оказались чувствительными к удару. Нечувствительными к удару авторы считали материалы, дающие одну детонацию из 40 опытов и не дающие ни одной детонации из 20 опытов.

В результате исследований авторами [68] были сделаны следующие выводы:

1. Материалы, чувствительные к удару, по степени возрастания их чувствительности можно разделить на следующие группы:

- а) синтетические эластики и тиоколы (тиокаучуки);
- б) бумаги, основанные на целлюлозе;
- в) масла и смазки, основанные на силиконе и силикате;
- г) термопластики (нейлон и фенольные смолы, за исключением чистого, незагрязненного тефлона);
- д) термореактивные (отвержденные) смолы (фенольные смолы, силиконы, эпоксиды);
- е) масла и смазки, основанные на нефти.

2. При воздействии на любой из испытанных материалов жидкого кислорода самопроизвольные реакции не происходят.

3. Во многих случаях детонация материалов в присутствии паров кислорода становится более сильной, чем при контакте с жидким кислородом.

4. Чувствительность к удару зависит от толщины образца. Тонкие образцы детонировали, а толстые из того же материала — нет.

5. Интенсивность детонации во всех случаях очень сильная. Наибольшую интенсивность показали нефтяные продукты.

Все испытанные материалы авторы разделили на три категории:

1. Материалы, пригодные для использования в контакте с жидким кислородом и в местах возможных его утечек. К ним относятся в основном фтороуглеродистые масла и смазки, чистый непористый политетрафторэтилен (фторопласт-4) для прокладок и электроизоляции, порошок дисульфида молибдена, белый асбестовый прокладочный материал и некоторые другие материалы, основанные на политетрафторэтилене.

2. Материалы, пригодные для ограниченного применения в местах возможных утечек жидкого кислорода. К ним относятся асбестовые прокладки, электроизоляционная черная поливиниловая лента, маркировочные черные чернила, изоляционная хлопчатобумажная ткань (алюминизированная погружением), пористый политетрафторэтилен и др.

3. Материалы, использование которых в контакте с жидким кислородом и в местах возможных его утечек

запрещается. К таким материалам относится большинство из испытанных: силиконовые жидкости и смазки; нейлоновые проставки; консервирующие и защищающие от коррозии вещества и бумаги; жидкость для маркировки болтов; щиты из поливинилхлорида; каучук; резиновая пленка; стеклоткань, пропитанная различными веществами, и многие другие.

Результаты этой работы показали, что к выбору материалов, которые потенциально могут оказаться в контакте с жидким кислородом, следует подходить очень осторожно. Следует предварительно провести соответствующие испытания, а не руководствоваться соображениями о кажущейся невзрывоопасности материала. Иногда бывает достаточно минимальной добавки какого-нибудь связующего вещества, чтобы невзрывоопасный материал стал опасным. В ряде случаев, например для фторопласта, опасность появляется из-за наличия в материале пор.

Л. Н. Марченко и В. А. Асонов изучали воспламеняемость и взрываемость в среде жидкого кислорода мипоры, которая, как известно, является изоляционным материалом, получаемым из мочевино-формальдегидной смолы и обладающим малой плотностью ($10\text{--}30\text{ кг/м}^3$). Испытание мипоры на взрываемость проводили по видоизмененной пробе Гесса, принятой для испытания окисликвитов. На основании опытов были сделаны выводы, что мипора с жидким кислородом является взрывоопасной. Максимальное бризантное действие проявляется (как обычно в окисликвитах) при большой плотности поглотителя в момент, соответствующий точке CO_2 . Мощным инициатором взрыва мипоры, пропитанной жидким кислородом, является быстрое повышение давления, что весьма вероятно при воспламенении мипоры в замкнутом пространстве.

Были проведены опыты по исследованию воспламенения мипоры, показавшие способность мипоры при определенных условиях легко воспламеняться. В качестве воспламеняющего агента был использован бикфордов шнур. Авторами была сделана также попытка осуществить огнезащитную обработку мипоры для устранения опасности ее воспламенения в смеси с жидким кислородом. Практически оказалось, что при введении в процесс изготовления мипоры огнезащитных солей не происходит равномерного их распределения. В то же время осуществ-

вление указанной обработки уменьшает вероятность воспламенения мипоры.

Одновременно проверяли на взрываемость и воспламенение немецкий изоляционный материал «ипорка». Испытания показали, что он также взрывается и воспламеняется в среде жидкого кислорода.

Зарубежные исследователи [67] также проводили опыты по изучению взрываемости изоляционных материалов ипорки и стиропорма в жидком кислороде с помощью электродетонатора. Опыты подтвердили взрываемость этих материалов.

Исследование взрываемости и воспламенения ряда теплоизоляционных материалов в среде жидкого и газообразного кислорода проводили в 1961 г. В. Г. Михедов и В. Я. Яблоновская. Взрыв системы осуществляли капсулем-детонатором ТАТ-8А.

При определении воспламенения изоляционных материалов в среде жидкого и газообразного кислорода в качестве теплового импульса использовали зажигание бикфордова шнура или пережигание нихромовой проволоки. Результаты были сформулированы авторами следующим образом:

1. Перлит (вспученный перлитовый песок), содержащий до 3% углерода в виде сажи, в смеси с жидким или газообразным кислородом является инертным, взрыво- и пожаробезопасным.

2. Минеральная (шлаковая) вата, содержащая 1,5% и более органических примесей, в смеси с жидким кислородом взрывоопасна. При содержании 2% органических веществ смесь детонирует в сосудах диаметром 45 мм, при меньшем содержании (0,8—1%) вата горит в газообразном кислороде. Так как возможно неравномерное распределение органических примесей в минеральной вате, выпускаемой промышленностью, для теплоизоляции кислородных аппаратов и сосудов может быть рекомендована только чистая минеральная вата.

3. Бронзовые пудры БПФ и БПК в смеси с жидким или газообразным кислородом интенсивно горят, но не взрываются.

4. Аэрогель прокаленный негидрофобный, выпускаемый по ВТУ 168-60 с содержанием органических примесей до 0,5%, в среде жидкого и газообразного кислорода

является инертным, взрыво- и пожаробезопасным материалом.

5. Аэрогель гидрофобный при свободной засыпке в смеси с жидким кислородом, по-видимому, не образует взрывчатой системы, однако он интенсивно горит как в жидком, так и в газообразном кислороде.

6. Смеси бронзовых пудр БПФ и БПК с прокаленным и гидрофобным аэрогелем в среде жидкого кислорода не взрываются при любом содержании в них пудры. Смесь пудры с гидрофобным аэрогелем интенсивно горит в газообразном кислороде при любых содержаниях в них пудры. Смеси с прокаленным аэрогелем горят только при содержании в них пудры от 15% и выше.

7. Мипора в смеси с жидким кислородом образует взрывоопасную систему оксиликвитного типа. В газообразном кислороде мипора интенсивно горит.

8. Смеси бронзовых пудр БПФ и БПК с перлитом в кислороде ведут себя аналогично смесям пудры с прокаленным аэрогелем: в газообразном кислороде горение смеси начинается при содержании в ней пудры свыше 15%, для горения смеси в жидком кислороде содержание пудры должно быть выше 45—50%.

При внедрении адсорберов ацетилен в промышленные установки в СССР и за границей были проведены опыты по изучению взрываемости силикагеля, насыщенного ацетиленом в динамических условиях, в среде кубовой жидкости, а также силикагеля, насыщенного ацетиленом в статических условиях, в среде жидкого воздуха. Результаты опытов показали, что ацетилен, адсорбированный на силикагеле, в обогащенном жидком воздухе и в жидком кислороде не взрывается. Однако при эксплуатации воздухоразделительных установок имело место несколько взрывов в адсорберах. В связи с этим И. П. Ишкиным и Г. Ф. Денисенко была еще раз проверена взрываемость системы адсорбированный ацетилен — жидкий кислород, а также системы адсорбированные продукты разложения масла — адсорбент — жидкий кислород, данные по взрываемости которых отсутствовали.

Изучение взрываемости образцов проводили стандартными методами, применяемыми при исследовании свойств взрывчатых веществ, с определением чувствительности образцов к удару, искре и детонации.

Были испытаны следующие адсорбенты: кусковой силикагель марки КСК и КСМ, активный глинозем. Адсорбенты насыщали ацетиленом.

Количество ацетилена в различных образцах составляло 0,3—1,2% (по массе).

Результаты проведенных опытов показали, что активный глинозем, содержащий 0,5% адсорбированного ацетилена, и силикагели марок КСК и КСМ с адсорбированным ацетиленом в количестве до 1,2% (по массе), в среде жидкого кислорода при данных условиях испытаний не взрываются ни от удара, ни от искры, ни от электродетонатора.

Насытить образцы продуктами распада масла в лабораторных условиях нельзя, поэтому для опытов использовали адсорбенты, взятые из блоков осушки и адсорберов ацетилена действующих промышленных установок. Все отобранные для опытов адсорбенты имели сильный запах масла и цвет от светло-желтого до коричневого. Поверхность зерен адсорбентов была сухая, без пленки масла. Количество продуктов распада масла, поглощенных адсорбентами, определяли экстракцией в аппарате Сосскета; оно составляло для разных образцов 0,14—3,2% (по массе).

Сравнение полученных результатов по испытанию образцов на взрываемость с данными холостых испытаний показало, что испытанные образцы адсорбентов с адсорбированными продуктами распада масла в условиях проведенных испытаний в среде жидкого кислорода от удара, искры и электродетонатора не взрываются.

Испытания показали также, что активный глинозем и силикагель испытанных марок с адсорбированными совместно продуктами разложения масла и ацетилена в среде жидкого кислорода не взрываются от удара, искры и детонатора.

По описанной выше методике были также проведены испытания на взрываемость машинного масла марки СУ, масла П-28 типа брайтсток (ГОСТ 6480—53), продуктов разложения масла.

Продукты разложения масла были собраны со стенок цистерны для перевозки жидкого кислорода. Их фильтровали и обезвоживали взмучиванием с эфиром и отстаиванием. Продукты разложения масла имели тем-

но-коричневый цвет и обладали резким неприятным запахом.

При обращении с жидким кислородом чаще всего приходится иметь дело не с твердыми кусками масла, а с тонкой пленкой масла, распределенной на большой металлической поверхности, для получения которой использовали латунные стружки размером 2—3 мм, стальные стружки таких же размеров и обрезки медных трубок диаметром и высотой до 5 мм. Для нанесения масла тонким слоем на эту поверхность приготавливали эфиромасляный раствор, в который погружали стружку и обрезки трубок, тщательно их перемешивали, в результате чего эфир испарялся. На насадках образовывалась тонкая пленка масла. На латунные стружки и обрезки медных трубок была нанесена пленка продуктов разложения масла, на стальные стружки — пленка цилиндрического масла.

Методика опытов по определению взрываемости образцов масла отличалась только тем, что перед наливанием жидкого кислорода в стаканчик его вместе с маслом охлаждали снаружи жидким кислородом, в результате чего масло примораживалось к дну стаканчика. Опыты по определению взрываемости насадок с пленкой масла не отличались от описанных выше. Испытания показали, что системы твердое масло или масло в виде тонкой пленки — жидкий кислород обладают некоторой чувствительностью к удару, значительно возрастающей с увеличением количества масла в смеси.

В 1954 г. были проведены опыты по определению взрываемости в среде жидкого кислорода стеклянной ваты, пропитанной продуктами разложения масла. Образцы ваты были получены из фильтров установки жидкого кислорода, один из образцов содержал 20% (по массе) масла, а второй 2%. Определяли чувствительность образцов к удару на копре, к искре и детонации. В результате опытов было установлено, что стеклянная вата массой 5 г, содержащая 20% продуктов разложения масла, в среде жидкого кислорода взрывается от падения груза. Проба этой ваты массой 20 г не загоралась от искры, оплавлялась только вата вокруг электрической спирали. Воздействие электродетонатора на такой же образец ваты массой 20 г привело к взрыву.

Испытанная таким же образом стеклянная вата, со-

Таблица 25

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ
В ВОЗДУХЕ И КИСЛОРОДЕ [69, 70]

Газ или пар	Концентрационные пределы воспламенения, % (объемн.)			
	в воздухе		в кислороде	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Водород	4,0	75	4,0	94
Аммиак	15	28	13,5	79
Сероводород	4,3	46	—	—
Сероуглерод	1,0	50	—	—
Сероокись углерода	11,9	28,5	—	—
Окись углерода	12,5	74	12,5	94
Метан	5,0	15	5,1	61
Этан	2,9	15	3,0	66
Пропан	2,1	9,5	2,3	55
<i>n</i> -Бутан	1,8	9,1	1,8	49
Изобутан (2-метилпропан)	1,8	8,4	1,8	48
<i>n</i> -Пентан	1,4	7,8	—	—
<i>n</i> -Гексан	1,2	7,5	—	—
Этилен (этан)	3,0	32	3,0	80
Пропилен (пропен)	2,2	10,3	2,1	53
Бутилен (бутен-1)	1,6	9,4	—	—
Изобутилен (2-метилпропен-1)	1,8	9,6	—	—
Дивинил (бутадиен-1,3)	2,0	11,5	—	—
Ацетилен (этин)	2,5	81*(100)*	2,5*	100*
Бензол	1,4	7,1	—	—
Толуол (метилбензол)	1,3	6,7	—	—
Этилбензол	0,9	3,9	—	—
Циклопропан (триметилен)	2,4	10,5	2,5	60
Метиловый спирт (метанол)	6,0	34,7	—	—
Этиловый спирт (этанол)	3,6	19	—	—
Уксуснометиловый эфир (метилацетат)	3,6	12,8	3,9	61
Диэтиловый эфир (этиловый эфир)	1,7	49	2,0	82
Окись этилена (1-2-эпоксизан)	3,0	80	—	—
Окись пропилена (1,2-эпоксипропан)	2,1—2,8	21,5—37	—	—
Ацетальдегид (уксусный альдегид)	4,1	55	4	93
Ацетон (диметилкетон)	2,2	13	—	—
Хлористый метил (хлорметан)	7,6	19	8	66

Газ или пар	Концентрационные пределы воспламенения, % (объемн.)			
	в воздухе		в кислороде	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Бромистый метил (бром-метан)	13,5	14,5	14	19
Хлористый метилен (дихлорметан)	—	—	15,5	66
Хлористый этил	3,8	15,4	4,0	67
1,2-Дихлорэтилен (ацетилендихлорид)	9,8	14,3	10	26
Трихлорэтилен	12,0**	40,7**	10	65
Хлорбензол (моноклорбензол)	1,3	7,1	—	—
1,2-Дихлорэтан (хлористый этилен)	6,2	16,0	—	—
Бензины	0,8—1,4	5,0—8,1	—	—

Примечание. Все данные относятся к комнатной температуре и атмосферному давлению.

* Данные Б. А. Иванова [72].

** В этой области концентрации накалившая спираль вызывает распространение пламени в закрытых аппаратах при температуре 36—58° С.

державшая 2% (по массе) продуктов разложения масла, не взрывалась и не загоралась от удара, искры и детонации в среде жидкого кислорода.

В сосудах для хранения сжиженных газов использовался активированный уголь, а в кислородных компрессорах и насосах — графит.

Опыты показали, что все испытанные образцы активированного угля и графита в среде жидкого кислорода взрываются на копре от воздействия электродетонатора и не загораются от искры. Наиболее чувствительным из всех образцов является активированный уголь из косточек кокосовых орехов. Этот уголь и все образцы графита взрываются от удара.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ В ВОЗДУХЕ И КИСЛОРОДЕ

Воспламенение гомогенных систем горючее — окислитель может происходить только в определенном интервале их концентраций. Минимальное содержание горю-

чего вещества в смеси, при котором, уже возможно ее воспламенение, называют нижним концентрационным пределом (н. к. п.) воспламенения. Соответственно максимальное содержание горючего вещества в смеси, при котором еще возможно ее воспламенение, называют верхним концентрационным пределом (в. к. п.) воспламенения. При содержании горючего в смеси меньше н. к. п. и больше в. к. п. воспламенение смеси невозможно и она не является взрывоопасной. При использовании концентрационных пределов воспламенения (взрываемости) следует учитывать, что, по данным различных исследователей, они часто имеют различные значения, что может быть объяснено различием применяемых методик.

В справочниках концентрационные пределы, как правило, приводятся для гомогенных смесей, находящихся при атмосферном давлении и комнатной температуре. При оценке взрывоопасности систем, находящихся при других условиях, следует учитывать, что с повышением температуры и с повышением давления концентрационные пределы расширяются.

В табл. 25 приведены концентрационные пределы воспламенения газов и паров с воздухом и кислородом [70]. Хотя данные по концентрационным пределам воспламенения в кислороде известны только для некоторых газов и паров, для остальных веществ н. к. п. могут с достаточной степенью точности быть приняты равными концентрационным пределам для рассматриваемых смесей с воздухом. Подробные данные по пределам воспламенения газов и паров содержатся в работе [70].

Рядом исследователей было показано, что для многих веществ данные по концентрационным пределам воспламенения гомогенных газовых систем могут быть распространены на такие гомогенные жидкие системы, как, например, углеводороды, растворенные в жидком кислороде [45].

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВЗРЫВАЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ КИСЛОРОДЕ

Как уже отмечалось, кислород взаимодействует с большинством элементов периодической системы. Однако, для того чтобы это взаимодействие происходило в виде горения или взрыва, необходим ряд условий.. Для того

чтобы в каком-либо месте кислородного оборудования возникло горение, необходимо, чтобы где-то появился «горючий участок», который должен быть из горючего материала (металла или неметалла), и чтобы этот участок нагрелся до температуры его самовоспламенения в кислородной атмосфере. Это самовоспламенение может начаться тем легче, чем ниже температура самовоспламенения и чем меньше теплопроводность горючего материала.

Факторами, способствующими распространению возникшего горения, являются: большая теплотворная способность материала, присутствие его в достаточных количествах, низкая теплопроводность материала, а также наличие условий для легкого устранения продуктов горения.

В связи с предположением о самовоспламеняемости прокладочных и других органических материалов как об одной из причин пожаров и взрывов кислородного оборудования рядом авторов были проведены опыты по определению температуры воспламенения наиболее употребительных материалов. Некоторые данные этих исследований приведены в табл. 26. Ниже приведена температура воспламенения различных уплотнительных материалов в сжатом кислороде, по данным фирмы «Эр-Ликид» (Франция), при давлении 13,5 МН/м² (135 кгс/см²), °С:

Смесь асбеста и эластомера с углеводородными цепочками	160
Эластомеры с углеводородными цепочками	180
Эластомеры с углеводородными цепочками, содержащими и молекулы хлора	180
Эластомеры и жидкости, которые в своей основе являются цепочками с содержанием водородных и кремниевых атомов	300
Эластомеры, являющиеся смесью полимеров фторированного винилидена и гексафторпропилена	330
Полиамиды	200
Пластмасса типа монохлортрифторэтилена	370
Полимеризованный тетрафторэтилен в форме пластмасс и жидкостей	360

Опыты показали [71], что температура самовоспламенения материала, в состав которого входит несколько веществ, близка к температуре самовоспламенения наиболее легко воспламеняющегося компонента, если он содержится в достаточном количестве. Наличие в мате-

Таблица 26

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРОКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В СЖАТОМ КИСЛОРОДЕ [71]

Материал	Температура самовоспламенения, °С, при давлении, МН/м ² (кгс/см ²)		
	3,6 (36)	1,5 (15)	0,3 (3)
Паронит (асбест+натуральный каучук+наполнитель)	170	195	215
Резина	176	—	—
Клингерит (асбест+резина)	178	180	190
Фибра ФПК (целлюлоза, обработанная хлористым цинком)	230	255	300
АСТ (асбест, пропитанный суспензией ФТ-4 с тальком+хлопок до 20%)	240	260	280
Фторопласт (политетрафторэтилен)	475	493	517

риале негорючих добавок (асбест, стекловолокно) практически не влияет на температуру самовоспламенения, но уменьшает скорость горения. Это уменьшение тем значительнее, чем больше добавки. Увеличение начального давления кислорода приводит в той или иной степени к понижению температуры самовоспламенения.

В этой же работе [71] была сделана попытка имитировать действительные условия работы прокладочных материалов путем помещения их перед поджиганием в специальное зажимное устройство. Опыты показали, что для горения прокладок в зажимном устройстве требуется более высокое давление кислорода. Например, для горения фибры в зажимном устройстве требуется давление $\sim 1,9$ МН/м² (19 кгс/см²), в то время как в свободном состоянии фибра горит при атмосферном давлении. Сравнительно устойчивые к воздействию кислорода прокладочные материалы, например паронит, сохраняют форму и эластичность в зажимном устройстве даже в случае прогорания при давлении $\sim 3,5$ МН/м² (35 кгс/см²), оказываясь способными только к передаче горения

за счет частичного выгорания легко сгорающего компонента (резины).

Наиболее устойчивыми материалами к воздействию открытого пламени и к прогоранию в зажимном устройстве являются прокладочные материалы АСТ и ФТ-4. Эти материалы не горят на воздухе при поджигании открытым пламенем. Распространяющееся горение их происходит только в среде сжатого до высоких давлений кислорода. В зажимном устройстве АСТ не горит при давлении кислорода $\sim 5,0$ МН/м² (50 кгс/см²) и температуре 20° С, а также при давлении $\sim 3,5$ МН/м² (25 кгс/см²) и температуре 150° С.

Экспериментальное исследование условий воспламенения около 150 неметаллических материалов было выполнено А. С. Мелиховым и Б. А. Ивановым [71]. В работе изучались: механизм зажигания твердых неметаллических материалов в газообразном кислороде при различных давлениях и интенсивности теплового воздействия; влияние на процесс зажигания условий применения материалов в реальных конструкциях (скорость газового потока, качество поверхности материала, его размер, способы создания заданной величины теплового потока); условия самовоспламенения материалов в газообразном кислороде; предельное давление кислорода, при котором происходит поджигание и горение материалов.

Результаты работы легли в основу ряда рекомендаций по применению различных материалов в кислородном оборудовании (см. гл. V).

Большое количество опытов было проделано по определению стойкости к внезапному воздействию сжатого кислорода различных смазочных и антифрикционных материалов. В первой работе, проведенной еще в 1932 г. [73], изучено воспламенение и взрываемость большого количества смазочных материалов, распределенных на стеклянной вате, при внезапном воздействии сжатого до 13,0—15,0 МН/м² (130—150 кгс/см²) кислорода. Все испытанные смазочные материалы оказались нестойкими к внезапному воздействию сжатого кислорода.

В том же 1932 г. подобные исследования смазочных материалов, но с помощью другой опытной установки были проведены другими авторами [74]. Они испытывали применяемые для смазки жиры и масла животного, растительного и минерального происхождения, а также

Таблица 27

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЖАТЫМ КИСЛОРОДОМ

Материал	Давление, МН/м ² (ат), при котором материал	
	реагирует с кислородом	не реагирует с кислородом
Фторопласт-4 (Ф4)	15,2—7,85 (155—80)	6,8(70)
Ф4Н10	15,2—8,35 (155—85)	7,3(75)
Ф4МС6	15,2—7,35 (155—75)	6,35(65)
Ф4Н3	14,2—7,35 (145—75)	6,8(70)
Ф4Н40	13,7—4,9 (140—50)	4,9(50)
Ф4МС10	13,7—5,9 (140—60)	5,4(55)
Ф4Н25	13,2—7,85 (135—80)	7,35(75)
Ф42Б	13,7—7,35 (140—75)	6,35(65)
Фторопласт-3 (Ф3)	14,5—5,9 (145—95)	5,4(55)
Ф3М	14,2—9,3 (145—95)	7,3(75)
Ф42Б (литой)	14,2—6,85 (145—70)	6,35(65)
Фторопласт-3 (Ф3 литой)	14,2—5,9 (145—60)	5,4(55)
Ф3М (литой)	14,2—6,38 (145—65)	5,9(60)
Капрон	14,7—3,92 (150—40)	3,42(35)
Полиамид П-54	14,7—4,9 (150—50)	3,92(40)
Полиамид ПК-ПМТ-3	13,7—3,44 (140—35)	2,94(30)
Капролон С (43)	14,2—4,9 (145—50)	4,4(45)
Графит-2П-1000	—	12,3(125)

глицерин, графит и т. п. Почти все испытанные материалы взрывались от контакта с кислородом при сравнительно низкой температуре и небольшом давлении. Глицерин взрывался лишь при подогревании его до 160—180° С. Одновременно испытали пеньку, фибру и мягкую резину, применявшиеся тогда для уплотнения баллонных вентилей. Опыты показали, что эти материалы нельзя применять в контакте со сжатым кислородом.

Опыты по определению чувствительности различных антифрикционных материалов и смазочных жидкостей к воздействию ударной волны сжатого кислорода проводил В. М. Грушевский [13, с. 97]. Для каждого образца находили предельное давление, при котором не обнаруживалось взаимодействие материала со сжатым кислородом. Результаты испытания материалов на кислородостойкость приведены в табл. 27 и 28.

Данные табл. 27 позволяют сделать вывод о том, что все испытанные антифрикционные материалы взаимодей-

Таблица 28

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ СМАЗОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ СО СЖАТЫМ КИСЛОРОДОМ

Материал	Давление, МН/м ² (ат)	Примечание
Калийное мыло (ВТУ 282—57)	24,5—28,4 (250—290)	Сгорания или разложе- ния не обнаружено
То же	26,0—29,4 (265—300)	То же
Глицерин динамитный	21,6—22,5 (220—230)	»
Алюмогель, пропитан- ный эмульсией (калий- ное мыло)	24,5—28,4 (250—290)	
Графитовая пыль с гли- церинном	13,7 (140)	Сгорания не наблюда- лось
То же, с калийным мы- лом	13,5—13,2 (138—135)	То же
Смазка 4Ф (облегчен- ная)	11,75 (120)	Сгорание, разложение
Жидкость 12/702	13,0 (133)	То же
Жидкость 12/702	10,8 (110)	Сгорание, разложение
Полиоксипропиленгликоль	11,6 (118)	Сгорание
Смазка фторированная алкиленафталевая без присадки	11,6 (118)	»
То же, без присадки	11,3 (115)	»
Полиоксипропилен с при- садкой (ОП-423)	11,3 (115)	»
УПИ 120—170 без при- садки	11,3 (115)	»

ствуют со сжатым кислородом. Наибольшей стойкостью к внезапному воздействию сжатого кислорода обладает фторопласт-4 и другие фторопластсодержащие материа-
лы. Фторопласт-3 литой и прессованный имеет несколько
более низкую стойкость к кислороду, чем фторопласт-4.
Наиболее низкой кислородостойкостью обладают полиа-
миды (капрон, капролон и др.).

Из данных табл. 28 следует, что калийное мыло не
реагирует на внезапное воздействие газообразного кис-
лорода, имеющего первоначальное давление ~24,5—

29,4 МН/м² (250—300 кгс/см²). Высокая кислородостойкость в условиях проведения опытов обнаружилась у глицерина. Фторированные смазочные жидкости имеют значительно более низкую стойкость. При первоначальном давлении кислорода 11,0—13,0 МН/м² (110—130 кгс/см²) они сгорают и разлагаются.

Б. А. Ивановым и Н. А. Шепотьевым [75] проведено изучение взрываемости в кислороде консистентной смазки ЦИАТИМ-221. Необходимость постановки этой работы была вызвана тем, что в связи с аварией, произошедшей при работе с кислородом при давлении $\sim 20,0$ МН/м² (200 кгс/см²), было обнаружено, что арматура, работающая в таких условиях, была покрыта слоем смазки ЦИАТИМ-221. Проведенные исследования показали, что смазка ЦИАТИМ-221 горит в среде кислорода при давлении $\sim 0,1$ МН/м² (1 кгс/см²) при толщине слоя более 100 мкм, причем при зажигании смазки в одном месте горение распространяется по всему слою. При давлении кислорода $\sim 1,0$ МН/м² (10 кгс/см²) происходило загорание слоев смазки толщиной около 10 мкм.

Этими же авторами [75] была доказана возможность зажигания металлических предметов при воспламенении на их поверхности смазки ЦИАТИМ-221. На основании этих исследований было сделано заключение о недопустимости использования этой смазки в среде кислорода. Кроме того, была проверена стойкость в кислороде других смазочных материалов: ЦИАТИМ-205, ВНИИ НП-214, ВНИИ НП-293, ВНИИ НП-293, ВНИИ НП-274, ВНИИ НП-260, В-6, МП-601 и ОКБ-122-7, а также следующие масла: индустриального-12 (веретенное-2), П-28 (бraitсток); кислородостойкой смазки на основе глицерина и фталевого ангидрида, глицерина, водо-глицериновой смеси; смазок N-10, ФК9, № 8, ВНИИ НП-264 и ДАФ (кристаллический), образцов смазок № 263, № 264 и № 324; смазок ВАП-2, ВНИИ НП-229, ВНИИ НП-282 и дисульфида молибдена (порошок) [85].

Наиболее устойчивыми к кислороду оказались смазки на основе дисульфида молибдена MoS₂ (ВНИИ НП-229, ВАП-2) и хлорфторорганических соединений (ВНИИ НП-282, ВНИИ НП-269, № 8 и др.). Они имеют более высокие температуры воспламенения и менее чувствительны к воздействию повышенных температур и давлений.

В ходе опытов было установлено, что при толщине пленки смазки на поверхности металла больше определенной величины горение смазки может повлечь загорание самого металла. Из исследованных смазок наибольшей поджигающей способностью обладают минеральные масла и смазка ЦИАТИМ-205.

Для оценки возможности использования водо-глицериновых смесей в масляных воздушных фильтрах воздуходелительных установок были исследованы взрывоопасные свойства глицерина в среде газообразного и жидкого кислорода [14, с. 137].

Сравнительные испытания показали, что температура самовоспламенения глицерина в газообразном кислороде при давлении около $0,1 \text{ МН/м}^2$ (1 кгс/см^2) составляет 330°С , в то время как для масла индустриального-12 она равна 270°С . При испытании на чувствительность к воздействию повышенных давлений и температуры в ударной трубке не удалось вызвать воспламенение глицерина при отношении давлений на диафрагме 100/1. Масло индустриальное-12 воспламенилось в тех же случаях при отношении давлений на диафрагме 40,5/1.

Предельное значение давления кислорода, при котором происходит распространение горения, оказалось для глицерина в 5—7 раз выше, чем для минерального масла. Что же касается водо-глицериновой смеси (50% глицерина по объему), то при толщине пленки 500 мкм не наблюдалось распространения горения до давления кислорода 5 МН/м^2 (50 кгс/см^2).

Фольга из нержавеющей стали (X18H9T) толщиной 0,1 мм не поджигалась при горении пленки глицерина толщиной 500 мкм, в то время как горящая пленка масла толщиной 100 мкм ее прожигала. В среде жидкого кислорода по слою глицерина толщиной до 1500 мкм горение не распространялось; горение распространялось по слою при толщине слоя масла 75 мкм, а при толщине слоя масла более 400 мкм горение переходило в детонацию. Глицерин также оказался значительно более стойким к воздействию механического удара в среде жидкого кислорода, чем минеральное масло.

Эти испытания показали, что глицерин менее взрывоопасен в среде кислорода, чем минеральное масло, поэтому водо-глицериновые смеси были рекомендованы для

использования в воздушных фильтрах воздухоразделительных установок.

ВЗРЫВООПАСНОСТЬ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА МАСЛА — ГАЗООБРАЗНЫЙ И ЖИДКИЙ КИСЛОРОД

Отложение масляных пленок на рабочих поверхностях кислородных аппаратов, кислородопроводов и кислородной аппаратуры в ряде случаев явилось причиной пожаров и взрывов. В связи с этим в нашей стране и за рубежом за последние годы было проведено несколько работ, посвященных изучению поведения системы кислород — углеводородная пленка. Конечной целью этих исследований является установление необходимой степени чистоты поверхностей в системах, содержащих жидкий и газообразный кислород. В США была установлена произвольная величина необходимой чистоты поверхности кислородного оборудования, равная 43 мг/м^2 .

Возможность распространения горения с детонационной скоростью в трубе со сжатым воздухом, на стенках которой имеется слой масла, была подтверждена в 1952 г. [77].

В одной из работ для опытов по изучению взаимодействия углеводородной пленки с кислородом использовали пленку *n*-гексадекана [78], который был выбран из-за возможности создания равномерной углеводородной пленки на внутренней поверхности трубы и, кроме того, из-за сравнительной простоты его аналитического определения. Поверхность трубы покрывали раствором гексадекана в четыреххлористом углероде. Для испарения растворителя трубу помещали в горячую ванну, вращением трубы в которой удавалось получить равномерные пленки.

При исследовании не было обнаружено заметного влияния источника инициирования на результаты опытов (было использовано два способа зажигания: искрой, энергия которой может быть сравнима с энергией динамического воздействия или трения, и электрическим запалом, обладающим мощностью и скоростью приложения энергии зажигания, на несколько порядков величин большими, чем для искрового зажигания), так же как и повышение давления газообразного кислорода в трубе с $0,14 (1,4)$ до $14 \text{ МН/м}^2 (140 \text{ кгс/см}^2)$.

При поверхностных концентрациях выше 10750 мг/м^2 в опытах наблюдали некоторое перемещение пленки углеводорода по поверхности трубы и стекание ее по направлению к самым низким частям системы.

В опытах с жидким кислородом наблюдали замерзание и отслаивание пленки углеводорода. Замерзшая пленка всплывала на поверхность жидкого кислорода, увеличивая опасность.

Безопасный предел загрязнения кислородных труб углеводородами, вязкость и давление паров которых равны вязкости и давлению пара гексадекана, с учетом явлений отслаивания и стекания пленок авторы рекомендуют принимать равным приблизительно 1000 мг/м^2 .

В работе [79] исследовали процесс детонации в трубах гетерогенных систем, образованных пленками жидкого или твердого горючего на стенках трубы и газообразным окислителем в объеме трубы. Было установлено, что для возбуждения детонации в таких системах необходимы мощные инициаторы. В отличие от газовых систем, где детонационная волна возникает мгновенно у самой поверхности мощного заряда инициатора, в гетерогенных системах при тех же инициаторах всегда имеется участок, равный 20—30-кратному диаметру трубы, по которому распространяется ускоряющееся горение, переходящее затем в детонацию.

В работе [13, с. 74] определяли пределы интенсивного горения и детонации масляных пленок в трубах, заполненных газообразным кислородом при давлениях $0,1—4,0 \text{ МН/м}^2$ ($1,0—40 \text{ кгс/см}^2$).

Были проведены две серии испытаний. Вначале определяли, при каких условиях в исследуемых системах возникает детонационная волна. Иницирование системы производили пиропатроном или электровоспламенителем; в отдельных опытах пробовали подрывать навески азида свинца массой 1 г или навески пироксилинового пороха массой 5 г, а также использовали некоторые другие инициаторы. Испытывали следующие смазочные масла: индустриальное-12 (веретенное-2), ГОСТ 1707—51; П-28 (типа брайтсток), ГОСТ 6480—53; КС-19; КС-28 и КВ-28.

В результате первой серии опытов было обнаружено, что от перечисленных выше источников иницирования

детонационная волна возникает только в пленках масла промышленного-12. Минимальная толщина пленки, при которой возможно возникновение детонации, изменяется в пределах 30—10 мкм в зависимости от начального давления кислорода и мощности источника зажигания. При толщине пленки 8—7 мкм и давлении 1,6 МН/м² (16 кгс/см²) происходит интенсивное горение без перехода в детонацию. При уменьшении толщины пленки этого масла интенсивного горения не наблюдается и мембрана остается целой.

В опытах с другими маслами детонация от перечисленных инициаторов не возникает даже при толщине слоя масла 200—300 мкм. Однако интенсивное горение с разрывом мембраны происходит при толщине пленки около 15 мкм.

Во второй серии опытов для всех образцов масел определяли минимальную толщину пленки масла, при которой еще возможно распространение заранее сформированной детонационной волны. Детонационная волна образовывалась от зажигания горючей смеси во вспомогательной секции трубы.

В этих опытах распространение детонации наблюдали для всех испытываемых образцов масел и при значительно более тонких пленках.

Из полученных данных следует, что пленки всех испытанных масел являются взрывоопасными в системе с кислородом и при определенных условиях способны детонировать. Наименее стойким является промышленное масло, пленки которого толщиной 1,8 мкм уже способствуют распространению детонации. Пленке такой толщины соответствует поверхностная концентрация масла 1,6 г/м². Для масел П-28, КС-19 и КВ-28 минимальная толщина детонирующих пленок составит 2,5—3 мкм. Наиболее стойким из испытанных оказалось масло КС-28, минимальная толщина пленки для которого составляет 6 мкм.

Изменение начального давления кислорода от 0,1 до 1,6 МН/м² (от 1 до 16 кгс/см²) и диаметра трубы от 30 до 6,3 мм практически не влияет на изменение минимальной толщины детонирующей пленки. При повышении давления до 4,0 МН/м² (40 кгс/см²) величина минимальной толщины детонирующей пленки увеличивается. Наибольшая скорость детонации также у промышленного масла

и наименьшая у масла КС-28. Для всех масел при толщине пленки, близкой к предельной (4 мкм), наблюдается уменьшение скорости детонации при возрастании давления кислорода, что авторы [13, с. 74] объяснили флегматизирующим действием избытка кислорода. Интенсивное горение, вызванное мощным источником инициирования, происходит только при определенных толщинах слоя масла, равных 7—8 мкм для индустриального масла и 15 мкм для других масел.

К сожалению, авторы рассмотренной выше работы не изучали пленки отработанного масла (продукты разложения масла), которое практически содержится в кислородных системах и, по некоторым данным, является наиболее взрывоопасным.

Маслом веретенным-2 обычно смазывают цилиндры поршневых детандеров воздухоразделительных установок. Поэтому при рассмотрении безопасного предела чистоты поверхности следует исходить из данных по этому маслу. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что не детонируют и не способствуют распространению горения пленки индустриального масла толщиной менее 1,8 мкм (поверхностная концентрация 1,6 г/м²).

Б. А. Иванов и другие работали над выявлением закономерностей при горении пленок различных масел в среде газообразного кислорода, в азото-кислородных смесях и в жидком кислороде [80]. Прежде всего были исследованы пределы распространения пламени в системах, содержащих пленки масел и газообразный окислитель (кислород и обогащенный кислородом воздух) при давлении до 5,0 МН/м² (50 кгс/см²) и температуре 293°С. Большое внимание было уделено получению равномерной пленки масла, для чего ее наносили не на внутреннюю поверхность трубы, а на горизонтальную полированную поверхность специального сосуда (латунной кюветы). Методика нанесения пленки допускала погрешность в определении толщины пленки всего на $\pm 3\%$ от расчетной.

Результаты первой серии опытов представлены на рис. 35 в виде кривых, отражающих зависимость толщины слоя масла, при котором нет горения, от давления кислорода. Область давлений и толщин пленок, лежащая под кривой, не является взрывоопасной. В этой об-

ласти не происходит распространения пламени по всей замасленной поверхности при инициировании нагреванием и пережиганием стальной спирали, а наблюдается лишь затухающее горение около источника инициирования. В области давления и толщины пленок, лежащей над кривой, наблюдается распространение пламени по всей

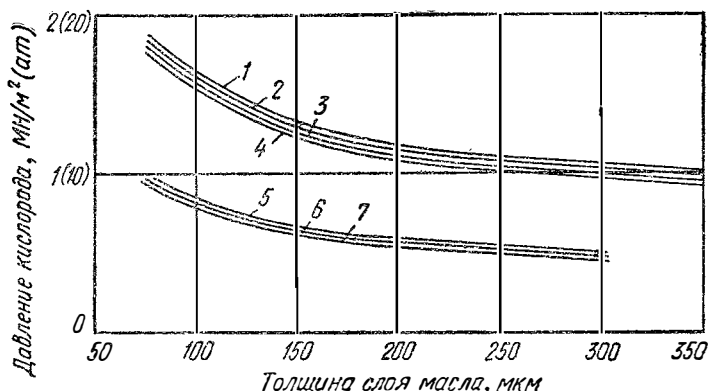


Рис. 35. Кривые, ограничивающие область горения пленок различных масел на поверхности металла в среде газообразного кислорода:

1 — масло П-28; 2 — КС-19; 3 — МАС-35; 4 — Т-гидрированное; 5 — ВМ-4; 6 — индустриальное-12; 7 — теллур

замасленной поверхности и ускоряющееся горение с полным выгоранием масла и выделением значительного количества энергии.

На рис. 35 видно, что для пленок толщиной 350—75 мкм возможность распространения пламени по слою масла, нанесенного на плоскую поверхность, значительно зависит от давления кислорода и меньше — от толщины слоя.

В результате полученных данных все испытанные масла можно разделить на две группы: более инертные (П-28; КС-19; МАС-35; Т-гидрированное), которые горят при давлении на 0,5—0,7 МН/м² (5—7 кгс/см²) выше, чем масла другой группы, и менее инертные (ВМ-4, индустриальное-12, теллур, КС-20). Наиболее инертным оказалось масло П-28 (брайтсток).

К сожалению, авторы не испытывали масло КС-28,

которое оказалось наиболее стойким к воздействию детонационной волны, по данным работы [13, с. 74].

Во второй серии рассматриваемой работы проводили более подробное изучение горения пленок масла П-28, рекомендуемого для применения в компрессорах воздухо-разделительных установок. На рис. 36 приведены три кривые зависимости толщины слоя масла П-28, при которых горение отсутствует, от давления газообразного

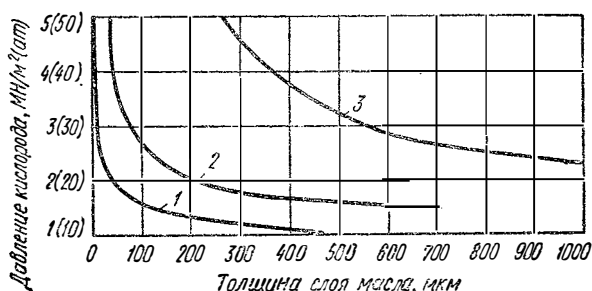


Рис. 36. Кривые, ограничивающие область горения масла П-28 на поверхности металла в среде газообразного окислителя:

1 — чистый кислород; 2 — обогащенный воздух 80% O_2 +20% N_2 (% объемн.); 3 — обогащенный воздух 50% O_2 +50% N_2 (% объемн.)

окислителя и содержания кислорода в азото-кислородных смесях. Кривая 1 отражает результаты опытов по горению масла в техническом кислороде; кривая 2 — в смеси, содержащей 80% кислорода; кривая 3 — в смеси, содержащей 50% кислорода.

Из данных графика на рис. 36 следует, что присутствие в смеси азота флегматизирует систему и тем сильнее, чем больше азота в смеси, хотя для большинства опытов отношение горючее:окислитель было меньше единицы, т. е. кислород всегда был в избытке.

Полученные во второй серии опытов концентрационные пределы горения масляных пленок П-28 на плоской металлической поверхности уже концентрированных пределов детонации, определенных для этого масла в работе [13, с. 74]. По данным этой работы, предел горения масла П-28 при толщине пленки 15 мкм равен 1,6 МН/м² (16 кгс/см²). По данным работы [80], он составляет

2,1 МН/м² (21 кгс/см²). Авторы объясняют это различием методик проведения опытов.

В третьей серии опытов исследовалось влияние температуры, диаметра трубы, скорости потока окислителя, материала трубки, времени контакта с кислородом на минимальную величину давления кислорода ($P_{пр}$), при которой еще возможно распространение пламени по всему слою пленки масла заданной толщины [76].

Было установлено, что повышение температуры способствует уменьшению $P_{пр}$. Например, при повышении температуры с 20 до 150°С при неизменной толщине пленки масла значение $P_{пр}$ уменьшается примерно в два раза. Изменение диаметра трубки от 70 до 17 мкм не влияло на величину $P_{пр}$. Дальнейшее уменьшение диаметра трубки приводило к увеличению $P_{пр}$, т. е. уменьшало опасность. Влияния на $P_{пр}$ материала трубки обнаружено не было.

Скорость потока кислорода значительно влияет на изменение величины $P_{пр}$. Так, при скорости потока 1—10 м/с значение $P_{пр}$ уменьшается в 5—10 раз по сравнению с величиной $P_{пр}$ при отсутствии потока. Предварительный контакт масла с кислородом продолжительностью до 64 ч при 20°С не влиял на величину $P_{пр}$.

В работе была определена минимальная толщина пленки масла, способная при сгорании поджечь металл. Например, фольга из стали X18H9T толщиной 0,1 мм прожигается в среде сжатого до 2,5 МН/м² (25 кгс/см²) кислорода при сгорании на ее поверхности пленки масла толщиной 40 мкм. Температура самовоспламенения масел в кислороде оказалась ниже, чем в воздухе.

В ходе работы впервые экспериментальным путем была доказана возможность детонации системы пленка масла — газообразный кислород при инициировании слабым безударным источником зажигания. Далее была исследована взрывоопасность пленки масла, замороженной на поверхности стеклянных и медных трубок, в жидком кислороде [14, с. 134]. Полученные предельные толщины пленок масла, при поджигании которых горение не распространяется по всему слою масла, составляют для масла П-28—100 мкм, для масла ВМ-4—100 мкм и для масла индустриального-12—75 мкм. В вертикально расположенной стеклянной трубке диаметром 32 мм и длиной 150 мм при толщинах слоев 1500 мкм для масла

П-28 и 400 мкм для масла индустриального-12 был обнаружен переход горения в детонацию. Иницирование производилось пережогом стальной спирали у верхнего конца трубок. В аналогичных экспериментах при поджигании снизу происходило вскипание кислорода с выбросом масла на поверхность и его спокойное догорание.

В нескольких опытах на внутреннюю поверхность медной трубки наносился слой масла индустриального-12. При толщине слоя 400 мкм горение сопровождалось раздутием верхнего конца трубки. При этом масло сгорало не полностью, на нижней части трубки слой масла оставался нетронутым. При толщине слоя масла 500 мкм (массой 4,5 г) наблюдался переход горения в детонацию. Происшедшее при этом разрушение установки соответствовало усилию, которое авторы оценили в 50 000 кг.

Результаты этих опытов нашли отражение в рекомендациях по допустимому содержанию масла на поверхности металлов (см. гл. V).

ГОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ ГАЗООБРАЗНОГО КИСЛОРОДА

В практике эксплуатации кислородных аппаратов, машин, трубопроводов и арматуры наблюдают случаи горения металлов. Процесс горения металлов можно разделить на две фазы: воспламенение и сгорание. Сопротивление металла воспламенению зависит от нескольких факторов, например от энергии активации, необходимой для достижения температуры воспламенения; теплопроводности металла; характеристики окисла, который образуется на поверхности металла перед тем, как достигается температура воспламенения; от массы и формы куска металла. У одних металлов температура воспламенения ниже температуры плавления. Другие металлы плавятся раньше, чем воспламеняются, или воспламеняются при температуре, приблизительно равной температуре плавления. В этом случае очень трудно проводить эксперименты.

В табл. 29 приведены температуры воспламенения металла в кислороде [81].

Скорость горения металла также зависит от теплопроводности металла, энергии активации, теплоты горения (сгорания), геометрической формы образца металла,

ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (СПЛАВОВ)
В КИСЛОРОДЕ

Металл (сплав)	Температура воспламенения, °С, при давлении кислорода, МН/м ² (кгс/см ²)				Степень сопротив- ления воспламе- нению	Характери- стика ско- рости горе- ния
	0,1 (10)	3,5 (35)	7,0 (70)	12,6 (126)		
Медь	1084,5*	901	835	779,5	1 (наибольшее сопротивление)	4 (горение распространяется)
Нержавеющая сталь	1365,6	—	—	—	2	2
Мягкая сталь	1276,7	1104	1018	944	3	3
Железо	919,5	825	740	630	—	—
Алюминий	660	—	—	—	4 (наименьшее сопротивление)	1 (горит наиболее быстро)

* Температура плавления.

а также от интенсивности подачи кислорода. Углеродистая и нержавеющая стали продолжают гореть после рассеивания энергии воспламенения до тех пор, пока подача кислорода не окажется недостаточной для поддержания горения, или в результате рассеяния тепла температура реакции не станет ниже температуры воспламенения. Нержавеющая сталь горит несколько быстрее и сильнее, чем углеродистая сталь. Алюминий горит быстро и сильно. Медь, медные сплавы, монель и инконель прекращают горение, как только рассеивается энергия активации.

В результате опытов, проведенных по изучению горения металлов в кислороде, было установлено, что проволоки, изготовленные из технических сплавов — углеродистой стали (0,13% С), оцинкованного железа, стали ЭЯ1Т и нихрома НХ20, при нагревании их электрическим током в среде неподвижного кислорода горят с пиротехническим эффектом. Наибольший эффект наблюдали при горении сплава нихром и хромоникелевой аустенит-

ной стали ЭЯ1Т. Горение проволоки из этих сплавов в воздухе идет спокойно.

Совершенно не горели в кислороде, а расплавились в одной точке, так же как и в воздухе, проволоки из меди и медноникелевого сплава (константан). Не загорались монолитные образцы углеродистых сталей в среде кислорода, сжимаемого адиабатически $1\text{--}12,0\text{ МН/м}^2$ ($10\text{--}120\text{ кгс/см}^2$). Интенсификация процесса введением в испытательную камеру искры также не привела к загоранию.

В США проводили работы [82] по изучению воспламенения металлических конусов, нагретых до высоких температур и затем введенных в поток газа, истекающего из отверстия со скоростью, превышающей скорость звука. В результате этих опытов было установлено, что в указанных условиях железо и углеродистая сталь самопроизвольно воспламенялись при температуре ниже точки плавления. Автору не удалось на его установке [при давлении до $5,5\text{ МН/м}^2$ (56 кгс/см^2)] добиться самовозгорания инконеля, меди и нержавеющей стали при температуре ниже их точки плавления.

Исследовали также возможность загорания баллона из нержавеющей стали при внезапном введении в него кислорода под давлением $69\text{--}110\text{ МН/м}^2$ ($703\text{--}1125\text{ кгс/см}^2$) [82]. Давление кислорода в баллоне при этом поднималось до $34,5\text{--}57,2\text{ МН/м}^2$ ($352\text{--}584\text{ кгс/см}^2$), однако воспламенения не происходило. Температура стенки баллона при этом опыте возрастала от 267 до 279К.

При изучении возможности воспламенения некоторых металлов при воздействии на них высокоскоростного потока газообразного кислорода высокого давления [$83,6\text{ МН/м}^2$ (844 кгс/см^2)] газообразный кислород пропускали через отверстие диаметром $0,13\text{--}0,33\text{ мм}$ в пластинке испытываемого материала. При испытаниях нержавеющей стали, монель-металла, латуни, меди и тefлона загорания не возникало.

Для изучения возможности загорания стальных трубопроводов при движении по ним с большой скоростью различных загрязнений в ФРГ была проведена следующая исследовательская работа. В поток кислорода чистотой 99,6%, движущийся с разной скоростью, вводили различные твердые частицы диаметром до 5 мм (прокатную окалину, сварочный грат, ржавчину, песок, кокс, ка-

менный уголь и смеси порошка железа и песка). Опыты показали, что загорания трубопроводов не происходило при введении в поток кислорода песка и ржавчины при скорости потока до 44 м/с. При скорости кислорода около 82 м/с и давлении $2,85 \text{ МН/м}^2$ (29 кгс/см^2) и при условии введения в поток частиц прокатной окалины, кокса, каменного угля и смеси из 20% порошка железа и 80% песка происходило загорание колен трубопровода.

Б. А. Ивановым с соавторами [76] было проведено исследование возможности загорания металлов от горящих прокладочных материалов. В результате опытов была установлена возможность поджигания металлических образцов из медистого чугуна и стали 3Х13 от горящих прокладок из фибры и резины. Горящие кольцевые прокладки из паронита, фторопласта, АСТ, клингерита толщиной до 2 мм при температуре 15 и 150°C и давлении кислорода до $4,0 \text{ МН/м}^2$ (40 кгс/см^2) не вызывали загорания металлического образца.

Исследования показали [14, с.139], что для распространения горения по металлическим деталям в среде кислорода от локального источника поджигания необходимо определенное минимальное давление кислорода ($P_{\text{мин}}$), разное для различных металлов. Например, для цилиндрических образцов диаметром 3 мм оно составляет: для чугуна $\sim 1,5 \text{ МН/м}^2$ (15 кгс/см^2), стали Х18Н9Т — $\sim 3,8 \text{ МН/м}^2$ (38 кгс/см^2); стали 3 — $< 0,5 \text{ МН/м}^2$ (5 кгс/см^2); медных сплавов — $> 40 \text{ МН/м}^2$ (400 кгс/см^2).

На величину этого давления влияют также форма и размеры образца металла. Например, величина минимального давления кислорода для конусных образцов возрастает с увеличением угла раствора конуса следующим образом:

Угол раствора конуса, град	0	10	15	20	30
$P_{\text{мин}}$ для образца, МН/м^2 (кгс/см^2):					
из стали Х18Н9Т . . .	3.8 (38)	4.4 (44)	6.6 (66)	—	—
из медистого чугуна . .	1.4 (14)	2.0 (20)	2.6 (26)	4.0 (40)	9.2 (92)

Необходимое минимальное давление кислорода, при котором происходит горение образца, возрастает при увеличении толщины образца. Например, для горения

стали X18H9T толщиной 0,1 мм требуется давление 0,1 МН/м² (1 кгс/см²), а для образца толщиной 3 мм необходимо давление 3,8 МН/м² (38 кгс/см²).

На пожароопасность конструкции большое влияние оказывают условия работы отдельных деталей. Наиболее подвержены загоранию запорные органы арматуры (клапан, седло). Безопасная конструкция арматуры должна предотвращать прогорание и разрушение корпуса арматуры, т. е. очаг горения, если он возникнет внутри корпуса, не должен распространяться на корпус. Предварительные опыты показали, что при соответствующем подборе материала корпуса и соблюдении некоторых требований к конструкции можно ограничить распространение горения по штоку.

На основе этой работы [14, с.139] разработаны рекомендации по применению металлов при изготовлении кислородной арматуры (см. гл V).

Глава V

НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Безопасная работа кислородного оборудования может быть обеспечена только при отсутствии контакта кислорода с горючими веществами, а если это невозможно — при полной локализации возможного загорания в месте его возникновения.

подавляющее большинство материалов, используемых для изготовления при эксплуатации кислородного оборудования, взрыво- и пожароопасно в среде кислорода. Однако степень этой опасности существенно меняется в каждом конкретном случае работы оборудования.

Полностью исключить контакт кислорода с горючими материалами при эксплуатации кислородного оборудования в настоящее время не представляется возможным, поэтому пути решения задачи обеспечения взрыво- и пожаробезопасности лежат в направлении всестороннего изучения условий работы того или иного материала в

конкретной конструкции и наложения определенных ограничений на конструкцию или параметры процесса.

В работе [14, с.130] предлагается оценить опасность использования материалов по следующим трем характеристикам:

1) способности материалов и веществ к распространению горения, определяемой следующими параметрами: предельными значениями давления кислорода, ниже (выше) которого горение не распространяется; концентрационными пределами горения; предельными значениями количества вещества или его распределения; критическими размерами или формой, при которых невозможно распространение горения; температурами вспышки, воспламенения и температурными границами горения;

2) специальным условием, связанным с применением вещества или материала в конкретных условиях эксплуатации: общей степени надежности, долговечности и оснащению конструкции вспомогательным оборудованием; требованиям к другим элементам конструкции, в которой применяется данный материал (вид материала, конструктивное оформление, прочность); возможности ограничения отдельных технологических параметров, обнаружения загорания и его ликвидации; последствиям загорания (возможности травматизма, материальным убыткам);

3) способности материалов и веществ к самовоспламенению и зажиганию от внешних источников, определяемой следующими параметрами: температурой самовоспламенения; энергией зажигания; чувствительностью к удару и трению.

Попытка ввести такую оценку степени опасности материала заслуживает самого серьезного внимания. Однако для возможности практического ее использования необходимо внести четкость во вторую характеристику.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рекомендации по смазочным материалам зависят от конструкции смазываемых деталей, температуры и давления кислорода [84]. Если доступ кислорода к смазке ограничен полным перекрытием смазанных деталей (неподвижные резьбовые соединения, шарниры и т. п., в которых размер щели не превышает 0,3 мм), то при тем-

пературе до 60°C и давлении кислорода до 40 МН/м^2 (400 кгс/см^2) могут применяться: порошок дисульфида молибдена, смазки ВНИИ НП-229, -230, -282, смазка ВАП-2, водо-глицериновая смесь состава 1:1. Эти же смазки, за исключением смазок ВАП-2 и ВНИИ НП-230, могут применяться и при температуре до 150°C . Для смазок ВАП-2 и ВНИИ НП-230 при температурах от 60 до 150°C допустимое давление снижается до 25 МН/м^2 (250 кгс/см^2). В этих же условиях смазка № 8, глицерин, глицерин с фталиевым ангидридом, смазка ФК-9 и ЦИАТИМ-221 могут использоваться при давлениях до 25 МН/м^2 (250 кгс/см^2) и температурах до 60°C , а при температуре от 60 до 150°C допустимое давление для первых трех смазок понижается до 16 МН/м^2 (160 кгс/см^2), а для двух последних — до $6,4\text{ МН/м}^2$ (64 кгс/см^2).

Смазки ВНИИ НП-260, -274, -293, масло НП-6, масло ВНИИ НП-601 могут применяться только при небольших давлениях, не превышающих $1,6\text{ МН/м}^2$ (16 кгс/см^2) при температуре до 60°C и $0,64\text{ МН/м}^2$ ($6,4\text{ кгс/см}^2$) при температурах от 60 до 150°C .

Если деталь работает в среде, состоящей по объему из 40% кислорода и 60% азота, то минимально допустимое давление среды повышается примерно в $1,5\text{—}2$ раза [84].

ДОПУСТИМАЯ ТОЛЩИНА СЛОЯ СМАЗКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В КОНТАКТЕ С КИСЛОРОДОМ

Толщина слоя порошка дисульфида молибдена, нанесенного на поверхность методом протирки безворсным материалом с удалением излишков порошка обдувом чистым газом, не ограничивается вплоть до давлений 64 МН/м^2 (640 кгс/см^2) [84].

Достаточно устойчивыми являются смазки ВНИИ НП-229, -230, -282 и ВАП-2, толщина слоя которых до давления $1,6\text{ МН/м}^2$ (16 кгс/см^2) не ограничивается, а при давлении 25 МН/м^2 (250 кгс/см^2) не должна превышать 40 мкм . Выше этого давления указанные смазки не применяются.

Глицерин рекомендуется применять до давления $6,4\text{ МН/м}^2$ (64 кгс/см^2), причем толщина его слоя ограничивается 40 мкм . При более низких давлениях [до

Таблица 30

МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МКМ, В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТОГО КОНТАКТА ЧАСТИ ИЛИ ВСЕЙ СМАЗАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ И СМЕСЬЮ КИСЛОРОДА (40%) С АЗОТОМ (60%) ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 60°С

Смазочный материал			Толщина слоя при давлении газовой среды, МН/м² (кгс/см²), и любой скорости потока								
наименование	ГОСТ, ТУ	среда	0,16 (1,6)	0,64 (6,4)	1,6 (16)	4,0 (40)	6,4 (64)	16,0 (160)	25,0 (250)	40,0 (400)	64,0 (640)
Порошок дисульфида молибдена*	ЦМТУ 06-1—68	Кислород Смесь	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Смазка ВНИИ НП-229	МРТУ 38-1-170—65 ТУ 38-1-144—67 ВИАМ 853-400—64	Кислород	+	+	+	100	80	60	40	20**	—
Смазка ВНИИ НП-230		Смесь	+	+	+	+	100	80	60	40	20**
Смазка ВАП-2											
Смазка ВНИИ НП-282 Глицерин ..	ТУ 38-1-230—69 ГОСТ 6824—54 ВТУ 1-395-001	Кислород Смесь	+	+	100 +	60 100	40 60	10** 40	— 10**	—	—
Смазка на основе глицерина и фталевого ангидрида											
Смазка № 8	ТУМХПБУ 5—67	Кислород Смесь	+	150 +	50 150	— 50	—	—	—	—	—
Смазка ФК-9	ТУБУ 65—67										
Смазка ВНИИ НП-274	ТУ 38-1-300—69										
Смазка № 10	ВТУ БУ 71—67 МРТУ 12Н № 137—64 ТУ 38-1-301—69 ТУНП 55—64 ТУ 38-1-259—69	Кислород Смесь	—200 +	50** 150	20** 50	— 20	—	—	—	—	—
Смазка ВНИИ НП-260											
Смазка ВНИИ НП-293											
Масло ВНИИ НП-6											
Масло МП-601											
Смазка ЦИАТИМ-221	ГОСТ 9433—60 ГОСТ 8551—57	Кислород Смесь	— +100	— 40	— 20	—	—	—	—	—	—
Смазка ЦИАТИМ-205											

Примечание: + (плюс) — толщина слоя не ограничена; — (минус) — при указанных давлениях смазки не применяют.

* Смазка наносится методом протирки безворсным материалом, излишек порошка удаляется обдувом детали газом, очищенным от масла.

** Слой смазочных материалов при указанных давлениях и температуре выше 60°С не применяются.

0,64 МН/м² (64 кгс/см²)] толщина его слоя не ограничивается (табл. 30).

Указанные в табл. 30 рекомендации относятся к условиям открытого контакта части или всей смазанной поверхности с газообразным кислородом при температуре до 60°С. При температуре в пределах 60—150°С допустимые толщины смазок должны быть в 2 раза меньше указанных в табл. 30. В случае неограниченного слоя рекомендации распространяются до температуры 150°С.

Технология нанесения и условия применения смазочных материалов должны обеспечивать установленную толщину слоя с отклонением не более 25% от указанных значений. В щелях шириной до 2,5 мм и трубах диаметром менее 5 мм допустимая толщина слоя смазки может быть увеличена в два раза.

Допустимая толщина пленки смазочного материала на поверхности оборудования, работающего в контакте с жидким кислородом, по данным [85], может быть принята равной 1—5 мкм; при этом коэффициент безопасности принимается соответственно равным 20—50.

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полностью взрыво- и пожаробезопасными изоляционными материалами являются:

1) перлит (вспученный перлитовый песок), содержащий до 3% углерода в виде сажи;

2) минеральная (шлаковая) вата с содержанием органических примесей не более 0,4%;

3) аэрогель прокаленный негидрофобный, выпускаемый по ВТУ 168-60 с содержанием органических примесей до 0,5%.

В сосудах для жидкого кислорода, имеющих вакуумно-порошковую изоляцию, допускается применение пожароопасных материалов:

1) смеси бронзовых пудр БПФ и БПК с прокаленным и гидрофобным аэрогелем;

2) смеси бронзовых пудр БПФ и БПК с перлитом.

Не рекомендуется использовать в сосудах для жидкого кислорода взрывоопасные изоляционные материалы, такие как смеси аэрогеля с алюминиевой пудрой или сажей при содержании этих добавок более 25%.

ПРОКЛАДОЧНЫЕ И ДРУГИЕ УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Области применения различных прокладочных материалов в кислородном оборудовании, определяемые руководящим материалом [86, 87], зависят от типа фланцевого соединения, температуры и давления кислорода.

По типу контакта с кислородом прокладки подразделяются на открытые О, закрытые З и экранированные Э.

В прокладках типа О прокладочный материал находится в непосредственном контакте с кислородом. В прокладках типа З конструкция соединения ограничивает

МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ РАБОЧИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО

Материал	Давление, МН/м ² (кгс/см ²), в зависимости					
	О					
	4	2	1	0,6	4	
Резина В-14, В-14,1 (МРТУ 38—5—1166—64) Резина Н-1, Н-10, Н-24 (ТУ 1428—57Р) Резина Т-М (ГОСТ 7338—65)	0,1(1)	0,2(2)	0,3(3)	0,6(6)	0,3(3)	
Фибра (ГОСТ 14613—69) Капрон (ТУ МХ М—831—60)	0,2(2) 0,8(8)	0,4(4) 1,2(12)	0,6(6) 2,4(24)	0,8(8) 6,4(64)	0,4(4) 12(1,2)	
Паронит (ГОСТ 481—71) Паронит «56» (ТУ Т—773) Паронит КП-2 (ВТУ ВНИИАТИ № 40—68)	0,6(6) 15(150)	1,2(12) 22(220)	2,4(24) 42(420)	3(30) 42(420)	0,8(8) 42(420)	
Фторопласт-4 (ГОСТ 10007—62)	10(100)	15(150)	22(220)	30(300)	12(120)	
Картон асбестовый (ГОСТ 2850—58)	Без					

Примечание. Если в изделии прокладочный материал контактирует
гуд быть повышены в 1,5 раза.

доступ кислорода к прокладке. Зазор должен быть выполнен по 5-му классу точности, но не более 0,35 мм. Прокладка типа Э экранирована фольгой из сплавов на основе меди.

Для кислородных центробежных компрессоров [86] во фланцевых соединениях открытого типа, когда прокладочный материал находится в непосредственном контакте с кислородом, имеющим температуру до 150°С и давление до 0,8 МН/м² (8 кгс/см²), рекомендуется применять только прокладки из паронита, маслобензостойкого паронита, кауказита и клингерита. Прокладки из

Т а б л и ц а 31

КИСЛОРОДА ДЛЯ ПРОКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

от типа прокладки и ее толщины, мм (не более)							
Э			З				
2	1	0,6	4	2	1	0,6	
0,6(6)	0,2(12)	2,4(24)	0,6(6)	1,6(16)	2,4(24)	3(30)	
1,2(12) 2,4(24)	3,2(32) 4(40)	8,0(80) 10(100)	0,6(6) 1,6(16)	1,2(12) 4(40)	4(40) 10(100)	10(100) 12(120)	
1,6(16)	2,4(24)	4(40)	2,4(24)	4(40)	10(100)	12(120)	
42(420)	42(420)	42(420)	42(420)	42(420)	42(420)	42(420)	
18(180)	30(300)	42(420)	12(120)	15(150)	30(300)	42(420)	

ограничений

только с деталями из меди или ее сплавов, допустимые рабочие давления мо-

МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ РАБОЧИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
ДЛЯ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЗАПОРНЫХ ОРГАНОВ

Материал	Давление, МН/м ² (кгс/см ²), в зависимости от диаметра таблетки d , ширины кольца δ и типа уплотнительного элемента					
	М	Т		К		
		d , не более мм		δ , не более мм		
		6	12	1,5	2,5	4,0
Фторопласт-4 (ГОСТ 10007—62)	8(80)	15(150)	12(120)	30(300)	15(150)	12(120)
Фторопласт-3 (ТУ М-830—60)	1,6(16)	12(120)	6(60)	15(150)	10(100)	6(60)
Капрон (ТУ МХ М-831—60) Фенилон (ТУ В-101—67) Поликарбонат (ТУ П-704—70)	1,2(12)	10(100)	5(50)	12(120)	10(100)	5(50)
Резина Т-М (ГОСТ 7338—65) Резина В-14, В-14-1 (МРТУ 38-5-1166—64) Резины Н-1, Н-24 (ТУ 1428—57Р)	0,2(2)	2,4(24)	1,6(16)	4(40)	2,4(24)	1,6(16)
Резина Н-10 (ТУ 1428—57Р)	0,3(3)	4(40)	2,4(24)	5(50)	4(40)	3(30)

Примечания: 1. Толщина уплотнительных элементов равна не более 5 мм.

2. Если в изделии уплотнительный элемент из неметаллического материала контактирует только с деталями из меди или ее сплавов, допустимые рабочие давления могут быть повышены в 2 раза.

меди МЗ могут применяться в тех же условиях и для более высоких давлений кислорода.

Асбофторопласт АСТ может применяться при температуре кислорода до 150°C и давлении до $3,5 \text{ МН/м}^2$ (35 кгс/см^2) при условии закрытого типа фланцевого соединения («выступ», «в паз»), где доступ кислорода к прокладке ограничен.

Применение резины Т-М и фибры ФПК должно быть ограничено в кислородном оборудовании. В открытых фланцевых соединениях их вообще применять нельзя. В закрытых и экранированных фланцевых соединениях резина Т-М может применяться только до давлений $0,8 \text{ МН/м}^2$ (8 кгс/см^2) и температуры 50°C , фибра ФПК — до давлений $1,6 \text{ МН/м}^2$ (16 кгс/см^2). Причем при давлениях более $0,25 \text{ МН/м}^2$ ($2,5 \text{ кгс/см}^2$) для резины и более $0,8 \text{ МН/м}^2$ (8 кгс/см^2) для фибры фланцевые соединения должны быть из цветного металла.

Прокладки из фторопласта-4 могут применяться в закрытых фланцевых соединениях вплоть до давления $3,5 \text{ МН/м}^2$ (35 кгс/см^2) при температуре до 50°C , а при температуре до 150°C — только при давлении $0,25 \text{ МН/м}^2$ ($2,5 \text{ кгс/см}^2$).

Прокладки для арматуры и редукторов, работающих в среде газообразного кислорода при температуре от минус 60°C до плюс 50°C и давлениях до $4,2 \text{ МН/м}^2$ (420 кгс/см^2), следует выбирать в соответствии с табл. 31 [87].

Выбор материала для уплотнительных элементов запорных органов арматуры и редукторов зависит от типа уплотнительного элемента, который может быть монолитным М, таблеточным Т и кольцевым К.

Характеристика этих уплотнительных элементов приведена ниже, а рекомендуемые материалы для определенных давлений даны в табл. 32 [87].

К типу М относятся уплотнения, у которых неметаллический элемент практически не имеет теплового контакта с поверхностью металла, а значительная часть поверхности имеет непосредственный контакт с кислородом. К типу Т относятся уплотнения у которых неметаллический элемент имеет хороший контакт с металлической поверхностью, а доступ кислорода ограничен. К типу К относятся уплотнения, у которых неметаллический

Таблица 33

МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ РАБОЧИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ДЛЯ УЗЛОВ ПОДВИЖНЫХ УПЛОТНЕНИЙ

Тип	Материал	Давление, МН/м ² (кгс/см ²), в зависимости от толщины били диаметра <i>d</i> прокладки, мм (не более)				
		2	3	4	7	10
РК	Резины В-14, В-14-1 (МРТУ 38-5-1166—64)	2(20)	1,6(16)	1,2(12)	0,4(4)	—
	Резины В-14, В-14-1 (МРТУ 38-5-1166—64), покрытые слоем смазки (толщина 50 мкм) ВНИИНП-282 (ТУ 38-1-230-69)	4(40)	3(30)	2(20)	1,2(12)	—
	Резины В-14, В-14-1 покрытые слоем смазки (толщина 50 мкм) ЦИАТИМ 221 (ГОСТ 9433—60)	1,6(16)	1,2(12)	0,8(8)	—	—
С	Фторопласт-4 (ГОСТ 10007—62)	45(450)	42(420)	42(420)	36(360)	25(250)
	Набивка сальниковая марки АСТ (ГОСТ 5152—66)	42(420)	42(420)	42(420)	36(360)	25(250)
	Шнуровой асбест (ГОСТ 1779—55) прографиченный графитом чешуйчатым марки ГТ (ГОСТ 4596—49)	42(420)	42(420)	42(420)	36(360)	25(250)

Примечание. Если в изделии конструкционный элемент из неметаллического материала контактирует только с деталями из меди или ее сплавов, допустимые рабочие давления могут быть повышены в 2 раза.

элемент в максимальной степени контактирует с поверхностью металла, а доступ кислорода ограничен.

В работе указываются также максимально допустимые давления кислорода для двух типов уплотнений подвижных соединений: сальников С и уплотнительных резиновых колец РК по ГОСТ 9833—61.

Характеристика этих уплотнений дана ниже, а максимально допустимые давления приведены в табл. 33.

К типу РК относятся уплотнения, конструкция которых ограничивает доступ кислорода к резиновому кольцу. Зазор должен быть выполнен по 5-му классу точности, но не более 0,5 мм.

При применении материалов при давлениях выше указанных в табл. 31—33 безопасность должна обеспечиваться путем применения конструкций, препятствующих воздействию на материал возможных в системе источников зажигания.

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ КИСЛОРОДНОЙ АРМАТУРЫ

Рекомендуемые для изготовления деталей кислородной арматуры металлы в зависимости от рабочего давления кислорода приведены в табл. 34 [88].

Указанные материалы могут применяться в кислородной арматуре при температурах от плюс 150° С до низких температур, регламентируемых условиями прочности материала.

Приводимое в табл. 34 давление кислорода (условное) определяет не максимально допустимое рабочее давление арматуры, а давление кислорода, при котором возможен его контакт с деталью из данного материала. Например, сталь 60С2, допускаемая к применению до 1,6 МН/м² (16 кгс/см²), может быть использована для пружин предохранительных клапанов, рассчитанных на более высокое давление, так как давление кислорода при перепуске (с которым контактирует пружина) незначительно отличается от атмосферного.

О ДОПУСТИМОЙ СКОРОСТИ КИСЛОРОДА В СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

Проведенные за последние годы фирмой «Эр-Ликид» (Франция) исследования показали, что допустимая ско-

Таблица 34

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ АРМАТУРЫ, РАБОТАЮЩЕЙ
В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Давление кислорода (условное) МН/м ² (кгс/см ²)	Металлы или сплавы	ГОСТ, ТУ	Детали
До 1,6 (16)	Сплавы алюминиевые Амг, АМЦ, АК6, АК8, АДГ, Д16, АЛ9	ГОСТ 2685—63 ГОСТ 4784—65	Корпуса и плоские детали затвора запорной и регулирующей арматуры, диски регулирующих заслонок
	Чугун	ГОСТ 1412—70 ГОСТ 1215—59 ГОСТ 7893—72	Корпуса
	Сталь углеродистая Сталь легированная	ГОСТ 380—71 ГОСТ 1050—60 ГОСТ 4543—71	Корпуса, штоки
	Сталь легированная пружинная	ГОСТ 14963—69	Пружины
	Сталь нержавеющая	ГОСТ 5632—61	Детали запорного органа в запорной и регулирующей арматуре

До 4,0(40)	Сталь углеродистая Сталь легированная	ГОСТ 380—71 ГОСТ 1050—60 ГОСТ 4543—71 ГОСТ 7832—65	Корпуса и штоки запорной арматуры с дистанционным управлением
	Сталь высоколегированная марок: X14Г14Н3Т, X2117АН5	ГОСТ 5632—61 ЧМТУ 393—60ЦНИИЧМ	Корпуса, штоки
	Сталь нержавеющая марок: X18Н10Т, X18Н9Т, 0X18Н10Т, 2X13, 3X13, 1X17Н2 X12Н22Т3МР X15Н24В4Т	ГОСТ 5632—61 ЧМТУ 1-181—67	Корпуса в запорной и регулирующей арматуре. Детали запорного органа запорной арматуры. Одна из деталей запорного органа в регулирующей арматуре при условии, что вторая деталь выполнена на основе меди. Корпуса в запорной арматуре, одна из деталей запорного органа в запор- ной арматуре при условии, что дру- гая изготавливается из сплавов на основе меди; шпиндели
До 6,4(64)	Наплавочные сплавы Сор- матт, Стеллит (В-3К)	ГОСТ 11545—65 АМТУ 291—57	Наплавка на рабочие поверхности стальных деталей запорных органов

Давление кислорода (условное) МН/м ² (кгс/см ²)	Металлы или сплавы	ГОСТ, ТУ	Детали
До 25,0(250)	Сталь нержавеющая марок: 2Х13, 3Х13, Х18Н10Т, Х18Н9Т, 0Х18Н10Т, 1Х17Н2, Х12Н22Т3МР, Х15Н24В4Т,	ГОСТ 5632—61 ЧМТУ 1-181—67	Корпуса анализных и манометровых вентилей при условном диаметре, равном 3 мм, шпиндели с запорным конусом, угол при вершине которого не менее 60° (при корпусе, выполнен- ном из плава на основе меди, с ус- ловным диаметром, равным 3 м, угол конуса не ограничивается)
	Сталь нержавеющая марок: 2Х13, 3Х13, Х18Н10Т, Х18Н9Т, 0Х18Н10Т, 1Х17Н2, Х12Н22Т3МР, Х15Н24В4Т, Х15Н910	ГОСТ 5632—61 ЧМТУ 1-181—67 ГОСТ 5632—61	Штоки Пружины
	Сплавы на основе меди	ГОСТ 493—54 ГОСТ 613—65 ГОСТ 859—66 ГОСТ 15527—70 ГОСТ 5017—49 ГОСТ 8190—56	Корпуса арматуры, детали запорного органа в запорной и регулирующей арматуре

Примечание. Допускается замена приведенных металлов и сплавов металлами и сплавами, разрешенными к применению для более высокой градации давлений.

рость кислорода в стальных трубопроводах может быть повышена с 8 до 25 м/с, при соблюдении следующих условий:

- 1) конструкция трубопровода и арматуры должна быть такой, чтобы внутри потока газа не возникали неподвижные завихрения;
- 2) все электропроводящие детали и части должны иметь одинаковый с трубопроводом потенциал;
- 3) детали и части, сделанные из органических материалов и применяемые в небольших количествах, должны быть вмонтированы в металлические обоймы таким образом, чтобы размеры поверхности, находящейся в контакте с кислородом, были минимальными;
- 4) применяемые органические материалы должны иметь высокую температуру самовоспламенения и возможно более низкую теплопроводность;
- 5) детали, изготовленные из органических материалов, не должны разрушаться, крошиться под действующей нагрузкой;
- 6) процесс открывания и закрывания запорного оборудования должен производиться плавно и медленно, независимо от того, производится он вручную или автоматически;
- 7) вид привода запорного оборудования может быть принят любым (пневматический, гидравлический, электрический, электропневматический) при условии, что он будет тщательно изолирован от контакта с кислородом;
- 8) для пневматической системы кислород может быть выбран лишь в том случае, если будут выдержаны все предыдущие рекомендации.

Глава VI

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МАШИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К машинному оборудованию, которое входит в состав воздухоразделительных установок, относят воздушные и кислородные компрессоры, а также расширительные

машины-детандеры. Условия безопасной эксплуатации этого оборудования в первую очередь требуют выполнения общих правил техники безопасности при эксплуатации машинного оборудования и выполнения некоторых специфических требований. Перед пуском указанных машин коленчатые валы или роторы (в центробежных машинах) следует провернуть. Эта операция необходима для выявления дефектов сборки машины и обеспечения подачи смазки ко всем трущимся поверхностям. Проворачивание машины должно осуществляться специальным приспособлением, обеспечивающим безопасность этой операции. Применять для этих целей подручные средства (ломы и т. п.) весьма опасно. Не менее опасно проворачивать малые машины, становясь на спицы маховика.

При пуске машины и при ее работе нельзя допускать резкий стук, вибрацию корпусов и трубопроводов, а также нагрев подшипников до 70°C . При наличии указанных недостатков машина должна быть немедленно остановлена. При эксплуатации машин с наружным и внутренним охлаждением особое внимание должно быть обращено на исправность системы охлаждения. Недостаточное охлаждение поршневых машин может привести к повышению температуры в цилиндрах и, как следствие, к заклиниванию поршней, обрыву шатунных болтов и поломке коленчатого вала. В центробежных компрессорах недостаточное охлаждение может привести к перегреву машины, появлению ненормальной вибрации корпуса и подшипников, что в свою очередь может привести к авариям.

При прекращении подачи охлаждающей воды машина должна быть немедленно остановлена, а арматура, установленная на трубопроводе подачи воды, закрыта. Подача охлаждающей воды и пуск машины могут быть осуществлены только после охлаждения машины. При невыполнении этого требования возможно вскипание первых порций воды и разрушение охладителей и других узлов машины.

Надежность и безопасность эксплуатации машины обеспечиваются планово-предупредительными ремонтами. Ремонты должны проводиться в сроки и в полном объеме, предусмотренном инструкциями завода-изготовителя. Сокращение объема ремонта и удлинение межремонтного периода могут быть произведены только по со-

гласованию с заводом-изготовителем машины. При проведении ремонтных работ особое внимание следует уделять тщательной сборке машины, выверке зазоров в механизме движения и шплинтовке крепежных деталей, расположенных на движущихся частях машины. Небрежность при сборке кривошипно-шатунного механизма поршневых машин может привести к полному разрушению машины. Возможность попадания во внутренние полости машины посторонних деталей должна быть исключена.

Перед ремонтом машину надо надежно отключить от газовых коммуникаций с обязательной постановкой заглушек на кислородо- и азотопроводы. Заглушки следует устанавливать с хвостовиками. Места установки заглушек должны быть зафиксированы в допуске на выполнение ремонтных работ. Приступать к ремонтным работам на машине можно только после того, как давление во всех цилиндрах, трубопроводах и охладителях снижено до атмосферного, напряжение снято и вывешен предупреждающий плакат: «Не включать, работают люди!». Запрещается производить вскрытие каких-либо люков на машине до полной ее остановки. Недопустимо также устранение неплотностей во фланцах и других соединениях, находящихся под давлением.

Подробный перечень всех ремонтных работ с указанием результатов осмотра и регулировки должен быть записан в агрегатной книге машины и подписан руководителем работ. Перед пуском машины после ремонта следует убедиться в том, что извлечены все установленные перед ремонтом заглушки и смонтированы все защитные приспособления и ограждения.

Спецодежда персонала, обслуживающего машину, должна быть аккуратно заправлена и не должна иметь частей, которые могут попасть во вращающиеся детали машины и быть причиной несчастного случая.

Категорически запрещается производить обтирку движущихся частей машин «на ходу» и определение их температуры «на ощупь».

ПОРШНЕВЫЕ КОМПРЕССОРЫ

Воздушные поршневые компрессоры

При эксплуатации поршневых компрессоров, которыми оснащены воздухоразделительные установки, следует

руководствоваться Правилами устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов [90]. В этих правилах изложены требования, предъявляемые к устройству помещений, в которых расположены компрессорные машины, и к установке компрессора, требования по оснащению компрессора арматурой и контрольно-измерительными приборами, по системам смазки и охлаждения компрессора, а также основные положения по эксплуатации компрессоров и воздухопроводов.

Основные опасности, связанные с эксплуатацией поршневых воздушных компрессоров, возникают вследствие возможности образования в клапанных коробках компрессоров, трубопроводах и промежуточных емкостях гетерогенных взрывоопасных систем, а также вследствие высокого давления в компрессорах.

Если процесс сжатия в компрессоре происходит в условиях, при которых температура в конце сжатия превышает 160°C , в цилиндрах компрессора может происходить разложение и коксование масла, подаваемого для смазки поршневой группы. Кроме загрязнения перерабатываемого воздуха продуктами разложения масла, не меньшую опасность представляет отложение этих продуктов на стенках клапанных коробок, трубопроводов и охладителей.

Отложение нагара на нагнетательных клапанах и стенках трубопроводов увеличивает их сопротивление, повышает давление нагнетания и температуру, что в свою очередь способствует образованию нагара. Проведенные в последнее время исследования показали, что нагар является причиной взрывов воздушных компрессоров. Установлено, что при определенных толщинах нагара может происходить его самовоспламенение [79]. Процесс горения нагара быстро распространяется по всему слою, сопровождаясь значительным разогревом трубопроводов, в результате чего возможно их разрушение. При испарении масла, имеющегося в нагаре, содержание его паров в воздухе может достичь нижнего предела взрываемости. В этом случае может произойти взрыв в трубопроводе или в другом месте компрессорной установки. Например, в работе [91] указывается, что каждая третья авария воздушных сосудов, зарегистрированных Госгортехнадзором СССР с января 1963 г. по июль

1967 г., являлась результатом взрыва. Там же сообщается, что в Швеции на компрессорах, сжимающих воздух до $0,8 \text{ МН/м}^2$ (8 кгс/см^2), за 5 лет было зарегистрировано 40 загораний. Изучение аварий показало, что загорания возникали не в рабочих полостях цилиндров, а в нагнетательных трубопроводах, влагоотделительных холодильниках. Во всех случаях причиной загораний явилось наличие толстого слоя нагара (до 25 мм) и длительного воздействия на него горячего воздуха.

В статье [91] описан взрыв компрессорной станции одной из шахт. Был разрушен в нескольких местах трубопровод между компрессорной станцией и стволом, поврежден масловлагоотделитель одного из компрессоров. Осмотр показал, что внутренние поверхности воздухо-сборника и сопряженных с ним воздухопроводов были покрыты слоем сажи толщиной до 3 мм, а нижняя часть воздухо-сборника — слоем золы и сажи толщиной 20—30 мм. Стенки влагомаслоотделителя и концевого холодильника были покрыты твердым нагаром со следами поверхностного горения, толщина нагара достигала 10—12 мм.

Причинами аварий являлись нарушения правил [90]. Наиболее характерные нарушения следующие:

- 1) не производилась своевременная очистка нагнетательных коммуникаций и сосудов компрессорных установок от нагаромасляных отложений;

- 2) концевые холодильники и влагомаслоотделители устанавливались без проекта. Коммуникации выполнялись с петлями и тупиковыми участками, где могли накапливаться отложения нагара и масла;

- 3) термометры для измерения температур сжатого воздуха недостаточно погружались в трубопровод, что искажало их показания;

- 4) цилиндры компрессоров смазывались непригодным маслом (иногда даже индустриальным вместо компрессорного);

- 5) не проводилось соответствующего наблюдения за правильной эксплуатацией воздушных фильтров.

Основой взрывобезопасной эксплуатации воздушных компрессоров является применение наиболее стабильных компрессорных масел, ограничение количества подаваемой смазки и осуществление максимально возможного охлаждения воздуха.

На основании результатов исследований [14, с. 111] для смазки цилиндров воздушных компрессоров воздухо-разделительных установок рекомендуется использовать компрессорные масла П-28 и К-28. Не следует использовать какие-либо вновь выпускаемые масла без их предварительного исследования.

Масло, поступающее в цех для использования, должно иметь сертификат завода-изготовителя. Независимо от этого из каждой емкости масла, поступающей в цех, должна быть отобрана проба для анализа. Использование масла допускается только после получения результатов анализа, подтверждающих, что качество масла соответствует ГОСТу или ТУ. При анализе проверяют прозрачность, температуру вспышки и вязкость масла.

Масло, используемое для смазки цилиндров компрессоров, должно храниться в специальной таре с надписями, указывающими сорт масла и его назначение. Масло заливают в машины специальными масленками. Использование масленок для масел других видов запрещается.

Большое значение имеет контроль за количеством смазки, подаваемой в цилиндры компрессоров. Оно не должно превышать нормы, установленной заводом-изготовителем.

Проверка количества масла, подаваемого на каждую ступень компрессора, должна производиться не реже одного раза в месяц. Кроме этого, каждую смену необходимо определять количество подаваемой смазки с помощью контрольного глазка. Количество смазки, которое необходимо подавать на цилиндры воздушных компрессоров, может быть определено по формуле [62]

$$Q = \frac{120 \pi D S n a}{k} \text{ г/ч,}$$

где D — диаметр цилиндра, м;

S — ход поршня, м;

n — число оборотов в минуту;

a — коэффициент, равный 1 для цилиндров простого действия и 1,2 — двойного действия;

k — коэффициент, определяемый для вертикальных компрессоров высокого давления по табл. 35; для вертикальных компрессоров низкого давления $k = 360 \div 450$.

Для горизонтальных компрессоров значения k принимают на 20% меньше соответствующих значений, принятых для вертикальных компрессоров. Для малых машин

Таблица 35

ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА k ДЛЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ КОМПРЕССОРОВ
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ [71]

Степень	Значение k для компрессора	
	четырехступенчатого	пятиступенчатого
I	360—500	360—500
II	240—450	250—500
III	150—250	150—300
IV	100—70	140—250
V	—	100—170

производительностью до 150 м³/ч расход смазки увеличивается в 1,4—1,5 раза.

При расчете количества подаваемой смазки следует исходить из норм, установленных заводом-изготовителем. Однако при этом часто заводские нормы являются завышенными и не учитывают специфичных особенностей, возникающих при использовании компрессоров в воздухоразделительных установках. Поэтому возможно дальнейшее уменьшение смазки, подаваемой в цилиндры компрессоров, до количества, определяемого большими значениями k .

Для обеспечения соответствия количества подаваемой смазки установленной норме и для устранения неопределенности, вызываемой нахождением количества смазки только по числу капель, можно рекомендовать следующее:

1) установить среднюю массу капли для каждой маслоподающей трубки; для этого из трубки в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик отмеряют 10—15 капель масла, а затем, взвесивая стаканчик с маслом и зная число капель, определяют массу одной капли;

2) разделить по норме и массе капли количество масла, которое надо подавать на каждую ступень.

Целесообразно два раза в месяц контролировать общий расход масла на компрессор по указателю уровня

лубрикатора. При отклонении расхода смазки от установленной нормы более чем на 20% следует проверить расход масла по всем точкам и при необходимости проверить среднюю массу капли. Контроль количества подаваемой смазки следует осуществлять также визуально при ремонтах и ревизиях. При нормальном количестве смазки поверхность клапанов и внутренняя поверхность цилиндров равномерно покрыты тонкой пленкой масла.

Учитывая, что смазка механизма движения компрессора производится машинным маслом, стабильность которого значительно меньше, чем стабильность масел, применяемых для смазки цилиндров, следует предотвращать попадание смазки из механизма движения в цилиндры.

Последнее обеспечивается эффективной работой маслосливающих сальников, на которую следует обращать особое внимание.

Образование продуктов разложения масла и нагара существенно зависит от температуры. По литературным данным, повышение на 10°C температуры сжатия выше 160°C увеличивает количество образующихся продуктов разложения почти в два раза, причем в продуктах разложения масла становится все больше тяжелых углеводородов, наиболее опасных для воздуходелительной установки. В связи с этим на температуру воздуха после ступеней сжатия следует обращать особое внимание и принимать необходимые меры, чтобы эта температура не превышала 160°C . Желательно, чтобы она была ниже.

Одним из мероприятий, позволяющих существенно снизить температуру воздуха в цилиндрах компрессора, является впрыск воды в цилиндры. Так, на заводе «Станколит» был осуществлен впрыск воды в цилиндры компрессора 2СГ-8. При подаче в цилиндры 0,004—0,015 кг воды на 1 кг сухого воздуха получено снижение температуры на 20°C .

В работе [92, с. 44] указывается, что охлаждение воздуха впрыскиванием мелкораспыленной воды в воздушный поток на входе ступеней сжатия оказалось наиболее эффективным. Расчетное снижение температуры при подаче 1% воды составляет $23\text{—}25^{\circ}\text{C}$. В реальных условиях температура понижается несколько мень-

ше. Во избежание загрязнения компрессора солями следует применять только дистиллированную воду или конденсат.

С этой же целью предпочтительно ограничить величиной 0,015 кг на 1 кг сухого воздуха удельный расход воды на охлаждение впрыскиванием. В этой работе было отмечено, что впрыск воды приводит к заметному уменьшению удельной скорости нагарообразования. Более того, путем установки в проточную часть компрессора пластины со слоем нагара было выявлено моющее свойство капель воды. После разборки компрессора, работавшего со впрыском воды, оказалось, что пластины и седла клапанов чистые, а небольшой слой нагара в нагнетательном трубопроводе имеет рыхлую структуру и легко счищается. «Влажное» сжатие не только уменьшает интенсивность нагарообразования, но и улучшает другие показатели работы компрессора. Во время испытаний была достигнута экономия воды на охлаждение цилиндров до 9%, удельная работа сжатия в ступенях уменьшалась на 4—7%, а весовая подача по сухому воздуху увеличилась на 1,5—3,0%.

Учитывая, что существенное влияние на температуру воздуха после сжатия оказывает температура воздуха на входе в ступень компрессора, следует обеспечивать эффективную работу промежуточных охладителей и охлаждающих поверхностей цилиндров. Для этого поверхности водяного охлаждения следует не реже двух раз в год очищать от отложений. Очистка должна осуществляться в соответствии с указаниями завода-изготовителя, так как рецептура раствора, применяемого для удаления отложений, зависит от материалов, применяемых в охладителях.

Некоторые заводы-изготовители компрессоров рекомендуют очищать охлаждаемые водой поверхности травлением 25%-ным водным раствором соляной кислоты в течение 15—20 мин с последующей тщательной промывкой водой до полного удаления остатков кислоты. При этом целесообразно добавление в раствор ингибиторов, замедляющих процесс коррозии и разрушения металла.

При работе компрессоров следует постоянно следить за правильностью распределения давлений по ступеням компрессора (табл. 36). В случае изменения степени сжа-

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЙ ПО СТУПЕНЯМ НЕКОТОРЫХ
ПОРОШКОВЫХ КОМПРЕССОРОВ

Тип компрессора	Нормальное давление, МН/м ² (кгс/см ²), по ступеням компрессора				
	I	II	III	IV	V
2Р-3/220 . . .	0,22(2,2)	1,5(15)	6,0(60)	22(220)	—
205-ВП-30/8 . .	0,24(2,4)	0,84(8,4)	—	—	—
КД-8-5/22 . . .	1,4—1,5 (14—15)	3,8—4,0 (38—40)	9,8—10 (98—100)	22(220)	—
205-ВП-16/70 .	0,26(2,6)	0,9(9,0)	2,3(23)	7(70)	—
5Г-14/220 . . .	0,175—0,21 (1,75—2,1)	0,7—0,85 (7—8,5)	2,3—2,9 (25—29)	7,3—8,1 (73—81)	22 (220)

тия в какой-либо из ступеней необходимо выяснить причины этого явления и устранить их.

Изменение распределения давлений по ступеням компрессора чаще всего связано с неисправностью какого-либо клапана. Степень сжатия ступени, в которой поломан клапан, уменьшается, а степень сжатия предыдущей ступени увеличивается. Неисправность всасывающего клапана может быть выявлена по его нагреву. Следует отметить, что при неисправности клапанов распределение давлений по ступеням компрессора изменяется достаточно резко.

Смена клапанов компрессора является ответственной операцией, так как установка, например, всасывающего клапана вместо нагнетательного может привести к поломке компрессора. В связи с этим замена клапанов на компрессоре должна проводиться двумя рабочими, один из которых должен проверять правильность постановки клапана.

Постепенное изменение распределения давления по ступеням компрессора свидетельствует о пропуске воздуха поршневыми кольцами.

Удалять масляные отложения и нагар с поверхности клапанов трубопроводов и холодильников очень трудно. До последнего времени применяли механические методы или химическую обработку деталей и трубопроводов го-

рячим 5%-ным раствором каустика. При использовании механических методов нагар очищают шарошками, скребками и другими инструментами. Эта операция очень трудоемкая и малопроизводительная, особенно если приходится чистить детали и узлы сложной конфигурации. Обработка деталей и трубопроводов кипящим водным раствором каустика не всегда обеспечивает эффективную очистку трубопроводов. Иногда сразу после включения в работу трубопроводов, очищенных раствором каустика, происходят вспышки.

В последнее время получил распространение метод очистки воздушных трубопроводов от нагара (масляных отложений) 3%-ным раствором сульфанола.

Очистка клапанных коробок компрессора от масляных отложений и нагара, согласно правилам, должна проводиться по графику не реже одного раза в месяц. При обнаружении нагара должны быть выяснены и устранены причины его образования. Очистка воздухоотделителей, промежуточных и конечных холодильников, а также нагнетательных трубопроводов от масляных отложений должна производиться не реже одного раза в шесть месяцев.

Запрещается проводить очистку охладителей и трубопроводов выжиганием имеющихся в них масляных отложений, так как при этом возможно разрушение и растрескивание металла.

Гидравлические удары в компрессоре могут происходить при попадании воды в цилиндры, что связано с неплотностями в промежуточных охладителях или рубашках цилиндров. Признаком утечки в системе охлаждения является вспенивание воды в контрольных воронках. Пуск машины при утечках очень опасен и может привести к ее разрушению.

При работе компрессора необходимо следить за правильным поступлением смазки в механизм движения и в цилиндры. При понижении давления масла в системе смазки ниже предельного уровня, установленного заводской инструкцией, компрессор во избежание повреждения подшипников должен быть немедленно остановлен. При обнаружении прекращения подачи смазки в цилиндры компрессора и невозможности в течение 3—5 мин возобновить подачу смазки компрессор также следует остановить.

Продувка межступенчатых масловлагоотделителей должна производиться не реже двух раз в час. Опыт ряда предприятий показывает, что очень эффективно оснащение компрессоров автоматическими системами для продувки масловлагоотделителей. Различные типы таких устройств описаны в работе [93].

Достаточно надежным в работе зарекомендовал себя автоматический конденсатоотводчик (рис. 37), разрабо-

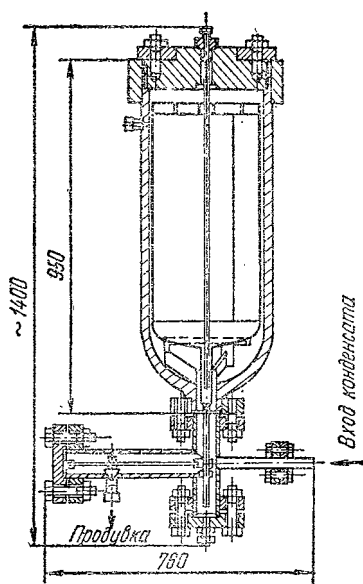


Рис. 37. Автоматический конденсатоотводчик

танный и используемый на Балашихинском кислородном заводе. Этот автоматический конденсатоотводчик представляет собой баллон, располагаемый ниже масловлагоотделителя компрессора, в который стекает конденсат, отделяющийся в масловлагоотделителе. Вследствие этого исключается накопление во влагомаслоотделителе конденсата и вторичный его унос. В баллоне конденсатоотводчика имеется поплавок, который всплывает при определенном уровне конденсата и через систему тяг открывает клапан.

Существенное значение для обеспечения безопасной работы поршне-

вых компрессоров имеет надежная работа предохранительных клапанов. Клапаны регулируют так, чтобы давление, при котором они открываются, было на 10—15% выше рабочего давления ступени компрессора, на которой установлен клапан. Исправность предохранительных клапанов должна проверяться каждую смену подрыванием клапана специальным приспособлением. Тарировка предохранительных клапанов должна проводиться не реже одного раза в год.

Кислородные поршневые компрессоры

Основные опасности, которые возникают при эксплуатации кислородных поршневых компрессоров, связаны с тем, что в них сжимается кислород. Большинство материалов горит в кислороде, поэтому особенно важное значение имеет правильный подбор конструкционных и уплотнительных материалов, а также исключение возможности попадания каких-либо горючих материалов в полости, заполняемые кислородом. Последнее обеспечивается тщательным обезжириванием деталей и аккуратной сборкой. Ремонт кислородных компрессоров должен осуществляться специальным обезжиренным инструментом.

Для смазки цилиндров кислородных компрессоров применяют дистиллированную воду или специальные эмульсии. Хранить дистиллированную воду следует в латунных, медных или луженых бачках во избежание попадания в цилиндры окалины. Если для смазки кислородных компрессоров применяют мыльную эмульсию, то в трубопроводах и во внутренних полостях цилиндров компрессоров могут образоваться специфические отложения, которые надо регулярно удалять. Удаление этих отложений осуществляется металлическими шарошками и скребками или паром с последующей тщательной продувкой.

Подачу смазки в цилиндры кислородного компрессора следует начинать непосредственно перед его пуском, иначе в цилиндры компрессора попадет излишнее количество смазки, что может привести к гидравлическому удару.

Манжеты поршней кислородных компрессоров надо изготавливать из специальной фибры ФПК или из специальной обезжиренной кожи. Хранение манжет и сборку поршней следует осуществлять в условиях, исключающих загрязнение манжет.

При работе компрессора необходимо следить за постоянным поступлением смазки в цилиндры. Работа поршней всухую может привести к тяжелой аварии.

Особое внимание надо уделять работе маслослизывающих сальников, предотвращающих поступление масла из кривошипно-шатунного механизма в цилиндры. При их неудовлетворительной работе не только масло

может попасть в цилиндры, но и вода из цилиндров может попасть в картер, что ухудшит смазку кривошипно-шатунного механизма и может вызвать аварию.

При работе кислородного компрессора необходимо следить за состоянием газгольдеров и не допускать опускания колокола ниже предельного положения, так как это может привести к подсасыванию воды в компрессор и гидравлическому удару.

В случае загорания в компрессоре следует немедленно перекрыть кислород и остановить машину.

ПОРШНЕВЫЕ ДЕТАНДЕРЫ

Поршневой детандер — пневматическая машина, работающая в режиме двигателя. Основной опасностью, которая возникает при работе поршневого детандера, является резкое увеличение числа оборотов детандера (разнос детандера). При этом работа детандера сопровождается резким изменением звука машины: он становится «металлическим», клапаны стучат очень часто. Если при этом машину немедленно не остановить, то может произойти ее разрушение (разрыв маховика и т. п.). Причинами такой работы детандера обычно бывает отключение мотор-генератора от сети или обрыв тексроп, или их пробуксовывание. Кроме того, детандер может резко увеличить число оборотов при неправильной его остановке.

Перед пуском детандера следует открывать все вентили в потоке детандерного воздуха в блоке разделения. Пуск детандера должен осуществляться включением мотор-генератора. Только после достижения рабочего числа оборотов можно пустить в детандер воздух высокого давления. При остановке прежде всего прекращают подачу воздуха в детандер. Только после того как детандер разгрузится, что заметно по изменению звука, отключают мотор-генератор.

Поршневые детандеры оснащают специальными устройствами, предотвращающими разнос детандера. К ним относятся: центробежный выключатель, который при повышении числа оборотов более чем на 10—15% нормального числа оборотов прекращает подачу воздуха в детандер, или, включая тормоз, останавливает детандер, автоматический магнитный клапан, прекращающий по-

дачу в детандер воздуха при отключении мотор-генератора от сети или снятии напряжения. При работе детандера необходимо следить за натяжением текстурных ремней. Недопустима работа детандера при количестве

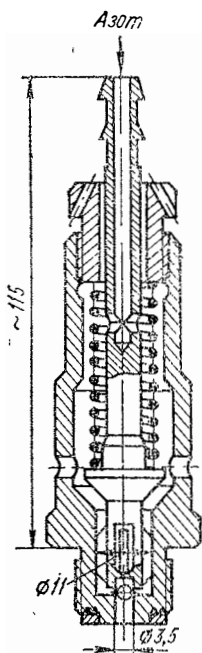


Рис. 38. Предохранительный клапан с обдувом азотом

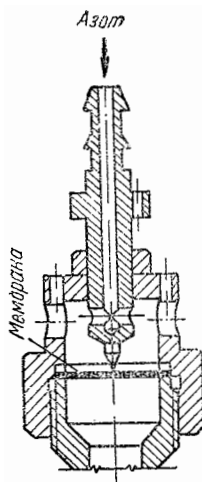


Рис. 39. Предохранительная мембрана с устройством для обдува ее азотом

тексрор уменьшенном более чем на 10% нормального количества.

Серьезные опасности могут возникать при неисправностях клапанов детандера. В этом случае воздух высокого давления может попасть в коммуникации и аппараты, не рассчитанные на это давление, что приведет к серьезным авариям. Для исключения возможности повышения давления на стороне нагнетания при неисправностях клапанов поршневой детандер снабжают предохранительными клапаном и мембраной. Предохранительный клапан предназначен для предотвращения повышения давления в цилиндре; обычно его устанавливают не-

посредственно на цилиндре. Надежная работа предохранительного клапана может быть обеспечена только при отсутствии снега и льда на его деталях. Последнее достигается обдувкой предохранительных клапанов сухим воздухом или азотом [94] (рис. 38).

Предохранительную мембрану устанавливают на выхлопной трубе. Эта мембрана предназначена для предотвращения повышения давления, а также для предотвращения разрыва трубопроводов и фильтров при поломке выпускного клапана детандера и при его пуске с закрытым вентилем на фильтре.

Мембрана представляет собой круглую алюминиевую пластинку, зажатую между уплотнительными прокладками. С наружной стороны мембраны расположен специальный винт. Зазор между острием винта и мембраной должен быть 1—2 мм; отклонение от этой величины приводит к значительному изменению разрывного давления мембраны. Поверхности внутренних кромок и прокладок, зажимающих мембрану, должны быть без заусенцев.

Мембраны, как правило, изготавливают из алюминиевой фольги. Необходимую толщину мембраны (для данной партии металла) выбирают при ее испытании в специальном приспособлении. Из партии не менее 10% готовых мембран следует разорвать для контроля. Партия мембран считается прошедшей испытание, если эти мембраны разорвались при давлении, отличающемся не более чем на 10% от давления разрыва мембраны, установленного инструкцией завода-изготовителя.

При работе не следует допускать отложений снега и льда на головке цилиндра и мембране, своевременно счищая их щеткой. Предпочтительно устройство обдува мембран азотом [94, 104] (рис. 39).

При обслуживании поршневых детандеров надо соблюдать следующие правила: перед пуском детандера осмотреть все его узлы и убедиться в исправности всех предохранительных и защитных устройств, непосредственно перед пуском проверить, открыты ли запорные вентили на детандерном фильтре, включаемом в работу.

При работе детандера необходимо внимательно следить за изменением звука. Детандер надо немедленно остановить при увеличении числа оборотов, разрыве пре-

дохранительной мембраны, появлении посторонних стуков, падении давления масла в системе смазки и перегреве подшипников.

ТУРБОДЕТАНДЕРЫ

Турбодетандер представляет собой радиальную активную или активно-реактивную турбину, в которой рабочий газ идет от периферии к центру рабочего колеса. Опасности, возникающие при эксплуатации турбодетандеров, связаны с возможностью резкого увеличения числа оборотов. В связи с этим турбодетандеры оснащают устройствами, автоматически прекращающими подачу воздуха при исчезновении напряжения в сети мотор-генератора, при его перегрузке или коротком замыкании. Исправность указанной системы защиты надо проверять перед каждым пуском турбодетандера после отогрева блока разделения.

Пуск турбодетандера должен начинаться с включения мотор-генератора. Только после того как число оборотов достигнет нормы, в турбодетандер можно подавать сжатый воздух.

Работа турбодетандера со значительными вибрациями также опасна, так как они могут разрушить машину.

ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ КОМПРЕССОРЫ

Воздушные центробежные компрессоры

Основным условием надежной и безопасной работы воздушных центробежных компрессоров является исправность систем автоматического регулирования и противопомпажной защиты. Работу этих систем надо тщательно и регулярно проверять в соответствии с требованиями инструкции завода-изготовителя. Работа компрессоров с отключенными системами блокировки и защиты запрещается.

Центробежные компрессоры, входящие в состав воздухоразделительных установок, оснащают обычно двумя системами защиты: автоматического поддержания постоянного расхода воздуха и противопомпажной. Последняя предназначена для предотвращения работы компрессора в неустойчивом режиме работы, называе-

мом помпажем, который заключается в следующем. С повышением давления нагнетания производительность центробежного компрессора уменьшается. При этом устойчивая работа компрессора возможна только до определенного давления нагнетания. В случае дальнейшего повышения давления компрессор переходит на неустойчивый режим работы, характеризующийся тем, что наблюдается периодическое изменение направления потока воздуха от нагнетания к всасыванию через работающую машину. Помпаж сопровождается сильными толчками, сотрясающими машину, изменением звука машины и колебаниями давления на нагнетании. Частота толчков может быть различной и зависит от емкости системы, в которую компрессор нагнетает воздух. Длительная работа в этом неустойчивом режиме может привести к разрушению компрессора.

Помпаж возникает при определенных давлениях воздуха за компрессором. Давление, при котором начинается помпаж, тем ниже, чем ниже давление во всасывающем патрубке компрессора. Поэтому давление, при котором появляется помпаж, тем ниже, чем меньше открыта заслонка на всасе машины. Так, на компрессоре К-250-61 при полностью открытой заслонке на всасе помпаж возникает при давлении нагнетания около $1,1\text{--}1,2\text{ МН/м}^2$ ($11\text{--}12\text{ кгс/см}^2$), при закрытии заслонки на $80\text{--}90\%$ давление помпажа снижается до $0,7\text{--}0,8\text{ МН/м}^2$ ($7\text{--}8\text{ кгс/см}^2$) и даже ниже.

Автоматическая защита центробежных компрессоров от помпажа не допускает работу компрессора при определенных давлениях воздуха на нагнетании. Учитывая зависимость давления помпажа от положения заслонки на всасе, автоматическое противопомпажное устройство оснащают системой, изменяющей давление срабатывания автоматического устройства в зависимости от производительности компрессора. Противопомпажные устройства регулируют так, чтобы они срабатывали при давлении на $10\text{--}15\%$ ниже давления в начале помпажа.

Обычно противопомпажное устройство при опасности помпажа открывает клапан, через который часть воздуха после компрессора выбрасывается в атмосферу, и давление за компрессором снижается.

Если центробежный компрессор работает на коллектор, то он обязательно должен быть оснащен обратным

клапаном, установленным на нагнетательном патрубке. Если отсутствует обратный клапан и есть пропуск в задвижке на линии нагнетания, то при остановленном компрессоре воздух пойдет из коллектора через компрессор на всас, что может привести к вращению ротора компрессора в обратном направлении и, при определенных условиях, к аварии машины. Особенно опасной в этих условиях является внезапная остановка компрессора.

Исправность обратного клапана необходимо проверять не реже двух раз в год. Работа компрессора с неисправным обратным клапаном недопустима.

Достаточно опасным является проведение каких-либо работ при работающем компрессоре в камере, фильтров, особенно со стороны всасывающего патрубка, так как засасывание в машину каких-либо предметов может привести к ее разрушению. В связи с этим работы во всасывающей камере компрессора следует выполнять при остановленной машине. В противном случае они должны выполняться двумя рабочими.

Двери всасывающей камеры во время работы компрессора должны быть надежно закрыты.

Кислородные центробежные компрессоры

В настоящее время применяют кислородные турбокомпрессоры двух типов: КТК-7 производительностью $7000 \text{ м}^3/\text{ч}$ при конечном давлении кислорода до $1,47 \text{ МН}/\text{м}^2$ ($15 \text{ кгс}/\text{см}^2$) и КТК-12,5/35 производительностью $12,5 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ при конечном давлении кислорода $3,43 \text{ МН}/\text{м}^2$ ($35 \text{ кгс}/\text{см}^2$). Конструкции этих машин принципиально не отличаются от воздушных турбокомпрессоров. Однако эксплуатация кислородных турбокомпрессоров имеет ряд особенностей. Наблюдались случаи загорания этих машин, при этом наиболее часто загорание третьего корпуса компрессора КТК-12,5 [13, с. 86]. Температура, при которой происходит воспламенение металлов, тем ниже, чем выше давление и скорость потока кислорода.

Возможные причины нагрева деталей компрессора весьма многочисленны. Ниже приведены некоторые из них.

Высокие скорости вращения роторов кислородных турбокомпрессоров (до 230 об/мин) обуславливают мгновенный нагрев деталей при их соприкосновении. Темпе-

ратура нагрева определяется длительностью соприкосновения деталей и может превышать температуру воспламенения. Случайное кратковременное трение деталей не всегда приводит к загоранию. Известны случаи, когда при ревизиях кислородных турбокомпрессоров на деталях обнаруживали следы трения (цвета побежалости, канавки), но загорания не происходило. Это объясняется, по-видимому, тем, что смятие или разрушение трущихся поверхностей было так кратковременно, что не достигались температуры, необходимые для воспламенения металла.

Турбокомпрессор сконструирован так, чтобы при его работе было исключено трение деталей в проточной части, между подвижными и неподвижными деталями был гарантированный зазор. Наименьший зазор, составляющий 0,2—0,4 мм, имеется между лабиринтными кольцами и вращающимися гребнями лабиринтов. При работе машин эти зазоры могут уменьшаться из-за различных дефектов изготовления и монтажа. Причинами уменьшения зазоров могут быть некачественная чеканка гребней в пазах, биение роторов, коробление втулок и т. д.

Наиболее эффективным мероприятием, с внедрением которого практически прекратились загорания центробежных кислородных компрессоров, была проведенная в последние годы замена чугунных закладных деталей лабиринтных уплотнений бронзовыми.

Одной из причин загораний кислородных компрессоров, по-видимому, является вырыв лабиринтов вместе с проволокой, применяемой для их зачеканки. Попадая в зазор между ротором и лабиринтной втулкой, вырванные лабиринты и проволока могут заклиниваться, разогреваться до очень высоких температур и разогревать до температуры воспламенения тонкие гребни лабиринтных втулок. Некачественная динамическая отладка машин может привести к значительным вибрациям и соприкосновению деталей.

Опасно попадание сварочного грата или каких-либо металлических предметов в проточную часть машины. Как показано в работе [81], введение в поток кислорода, движущегося со скоростью 30—80 м/с, прокатной окалины и сварочного грата приводило к загоранию изогнутых участков кислородопроводов. Так как в кислородных турбокомпрессорах скорости потока значительно

больше, необходимо внимательно относиться к очистке кислорода перед сжатием от механических примесей, удалению из коммуникаций компрессора сварочного гра-та и наплывов металла, исключению коррозии трубопро-водов компрессора и т. п.

Некоторые специалисты считают, что основной причи-ной загораний кислородных компрессоров является по-падание на детали, находящиеся в проточной части, масла или других органических материалов, которые являются как бы сенсбилизатором, вызывающим за-горание металла. Безусловно, наличие на металличе-ских деталях пленки масла крайне опасно. Это под-тверждается экспериментами, при которых воспламе-нение масла, нанесенного на поверхность стальных деталей, при давлениях кислорода $1\text{--}3\text{ МН/м}^2$ ($10\text{--}30\text{ кгс/см}^2$) приводило к загоранию этих деталей.

Наличие в проточной части компрессора деталей, за-грязненных маслом, возможно при некачественном обез-жиривании компрессора. Кроме того, предполагают, что масло может попадать в проточную часть и накапливать-ся на деталях компрессора во время его эксплуатации в том случае, если оно содержится в азоте, используемом при пуске компрессора, или в сжимаемом кислороде. Действительно, некоторое количество масла может со-держаться в азоте и кислороде, поступающих в компрес-сор из регенераторов установок, в том случае, если очи-стка воздуха, перерабатываемого установками, осущест-вляется в масляных фильтрах. В настоящее время реше-но отказаться от оснащения воздухоразделительных агрегатов воздушными масляными фильтрами.

Следует отметить исключительно важное значение строгого выполнения указаний завода-изготовителя по пуску компрессора.

При пуске в компрессор подается азот. После того как компрессор разгоняется, его постепенно переводят на кислород. При этом особенно важное значение имеет темп нарастания концентрации кислорода, который дол-жен быть достаточно медленным, чтобы постепенно окислить органические вещества, случайно попавшие в проточную часть машины.

При работе кислородного компрессора надо следить за постоянной подачей азота на концевые уплотнения, температурой кислорода после концевых охладителей,

давлением охлаждающей воды и вибрацией машины. Пуск, остановка и контроль за работой машины должны осуществляться автоматически или дистанционно. Перевод компрессора на ручное управление может быть допущен только в виде исключения по специальному разрешению.

В концевые лабиринты неработающего кислородного компрессора надо подавать азот давлением не ниже $0,11 \text{ МН/м}^2$ ($1,1 \text{ кгс/см}^2$).

Ремонт кислородного турбокомпрессора осуществляется только после надежного отсоединения машины от находящихся под давлением кислородо- и азотопроводов и постановки заглушек с хвостовиками. Последние можно не устанавливать только в том случае, если машина отсоединяется от трубопровода двумя последовательно расположенными задвижками, между которыми имеется продувочный вентиль. При ремонте и сборке компрессора следует обеспечить необходимую чистоту всех трубопроводов, проточной части компрессора, а также исключить возможность попадания в последнюю каких-либо предметов.

Перед установкой в машину все детали должны обезжириваться. Кроме того, следует производить обезжиривание машины и после ее сборки в соответствии с указаниями завода-изготовителя.

Контроль за состоянием фильтра на всасе компрессора должен осуществляться при ревизиях машины, а также при увеличении сопротивления фильтра.

Г л а в а VII

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РЕМОНТЕ ОБОРУДОВАНИЯ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Ремонт оборудования является очень ответственной операцией. Несмотря на установленный порядок подготовки и проведения ремонтных работ, статистические данные показывают, что более 50% несчастных случаев происходит при выполнении ремонтных работ. Объяс-

нить это можно тем, что отдельные руководители не знают правил безопасности выполнения ремонтных работ. Все виды ремонтов должны выполняться в строгом соответствии с графиком планово-предупредительных ремонтов (ППР), утвержденным руководителем предприятия. Организация планово-предупредительного ремонта предусматривает выполнение работ в наиболее безопасных и благоприятных условиях.

На практике ремонтные работы принято подразделять на четыре разряда. Монтаж новых цехов и ремонтные работы в цехе после полного удаления всех опасных продуктов относят к первому разряду и проводят без особых ограничений с соблюдением обычных правил.

Работы при остановленном химическом производстве, но при наличии опасных продуктов относят ко второму разряду. В этом случае способы и средства ремонтных работ выбирают с ограничением.

Ремонты, относимые к третьему разряду, выполняются в действующих цехах. Они выполняются с большими ограничениями, обусловленными свойствами перерабатываемых и используемых веществ.

Аварийные работы, не предусмотренные графиком ППР, относятся к четвертому разряду. Они проводятся в условиях наибольшей опасности и должны выполняться с особой осторожностью. Известны случаи взрывов и загораний с тяжелыми последствиями, когда аварийные работы выполнялись без соблюдения мер предосторожности. Особенно опасны огневые работы и работы, сопровождающиеся возможностью появления искры, при наличии утечек жидкого и газообразного кислорода (см. гл. I).

Как правило, любые ремонтные работы на воздухо-разделительной станции должны проводиться только на основании письменного разрешения (допуска на проведение работ), выдаваемого главным инженером или лицом, им уполномоченным. Возможными исключениями при этом могут быть следующие:

периодические осмотры приборов и электрического оборудования, проводимые по утвержденному графику, при условии что начальник смены дал разрешение на проведение работы, а правилами эксплуатации электрооборудования не требуется оформление специального допуска;

осмотры и проверки приборов и электрического оборудования, проводимые по требованию начальника смены, если при этом не производится разборка, а правила эксплуатации электрооборудования не требуют оформления специального допуска;

осмотры и измерения, не затрагивающие технологического оборудования и не требующие доступа в опасные места.

В результате оформления допуска на проведение работ устанавливается, что ответственность на данном производственном объекте переходит от технологических служб к ремонтным и определяется ответственный за выполнение работ; регистрируется состояние объекта в момент передачи; устанавливаются места, в которых разрешается находиться лицам, не относящимся к технологическому персоналу, и производить те или иные работы; определяется срок начала и окончания работы; указываются меры безопасности, которые должны выполняться при проведении работ.

Проведение каких-либо работ внутри сосудов и резервуаров, во внутриблочном пространстве, в подвальных помещениях, колодцах и траншеях и т. п., где возможно скопление кислорода или других газов, допускается только после проведения необходимых анализов находящегося там газа и оформления специального разрешения, подписанного, как правило, начальником смены.

В этом разрешении должно быть указано, что данное место полностью изолировано от возможных источников газов, хорошо провентилировано и содержание кислорода соответствует нормам, или, что какое-то из указанных условий не может быть выполнено и что вход разрешается только в изолирующих противогазах. В разрешении на проведение работ в таких местах должно быть указано следующее: какая работа должна быть выполнена и возможные при этом опасности; дата, время отбора пробы и результат проведения анализа воздуха в месте осуществления работ.

Разрешение на проведение работ выписывается в двух экземплярах, один из которых находится у руководителя ремонтных работ, а второй — у начальника смены. Кроме того, оформляется допуск на выполнение работ, подписанный главным инженером или лицом, им уполномоченным. Руководитель, подписывающий допуск,

должен лично убедиться, что место работ не представляет опасности, и только после этого выдать допуск на выполнение работ.

Если нет возможности исключить опасные условия, то в разрешении должны быть оговорены средства жизнеобеспечения работающих (противогазы, специальные костюмы и т. п.).

Руководитель ремонтных работ должен лично удостовериться, что каждый из участвующих в работе, указанной в допуске, ясно представляет условия проводимой работы, допустимость ее выполнения только при соблюдении требований, указанных в допуске.

Действие допуска автоматически прекращается в случае наступления изменений любого из указанных в нем условий или при истечении срока действия допуска.

При составлении плана и графика ремонта следует тщательно продумать последовательность работ, метод их проведения и подготовить необходимые приспособления. Ремонт оборудования может начинаться только после проведения подготовительных работ. При проведении ремонтов первого и второго разрядов оборудование отогревают до положительных температур (для оборудования, работающего при низких температурах); снижают давление в аппаратах и коммуникациях до атмосферного, заменяют рабочую среду воздухом; надежно отключают ремонтируемое оборудование от действующего. При отключении оборудования между фланцами трубопроводов устанавливают стальные пластины — заглушки, препятствующие проникновению паров, газов и жидкостей в ремонтируемый аппарат через неплотности запорных устройств или в результате их случайного открытия.

Все заглушки должны быть пронумерованы, должны иметь хвостовики и быть рассчитаны на требуемое давление. Номера и давление, на которое рассчитана заглушка, выбиваются на ее хвостовике.

Если требуется частое отключение аппарата с установкой заглушек (например, при периодической смене адсорбента), места их установки должны определяться в проекте; при этом должны предусматриваться свободный подход и необходимая рабочая площадка, обеспечивающая удобные условия работы по установке или снятию заглушек. Установка и снятие заглушек должны производиться в присутствии ответственного лица, назначенно-

го администрацией, и отмечаться в журнале за подписью лица, установившего или снявшего заглушку.

При остановке оборудования, содержащего кислород, азот или другие газы, необходимо тщательно продуть его воздухом. Следует учитывать, что в вентиллях, сифонах, «утках», на провисших участках трубопроводов, в карманах, «мешках», а также на участках, расположенных ниже спускных штуцеров, могут долго сохраняться исходные вещества.

Привод всех машин и механизмов во избежание случайного пуска должен быть надежно отключен. Помимо выключения мотора пусковым прибором и снятия предохранителей на электросети, следует также снять приводной ремень или разъединить муфту сцепления и повесить плакат: «Не включать, ремонт!» Необходимость двойного выключения привода обусловлена тем, что происходит много несчастных случаев при преждевременных или случайных пусах машин.

Запрещается проведение ремонтных работ на аппаратах и коммуникациях, находящихся под давлением, заполненных газами или жидкостями, а также на машинах, роторы которых продолжают вращаться.

Разболчивание соединений трубопроводов или аппаратов, работающих под давлением, а также снятие крышек клапанов компрессоров следует производить постепенным отпуском противоположно расположенных болтов до полного спуска давления. Гайки со шпилек или болтов можно снимать только после того, как рабочий убедится, что давление в аппарате или коммуникации отсутствует.

Минеральную вату следует вынимать в специальной одежде (застегнутые наглухо комбинезоны, рукавицы, респираторы и защитные очки) и складывать в специально отведенных местах.

Вынимать минеральную вату для обеспечения доступа к адсорберам ацетилена и фильтрам детандерного воздуха нужно только после отогрева этих аппаратов и близлежащей изоляции до положительных температур.

Адсорберы перед вскрытием для замены или проверки состояния адсорбента должны быть отогреты до 25—30° С и непосредственно перед вскрытием продуты в течение 20—30 мин азотом или воздухом, не содержащим масла.

Ремонт оборудования, в котором содержался или мог содержаться кислород, осуществляется только после его тщательной продувки, которая длится до тех пор, пока содержание кислорода в аппаратах не станет меньше 22%; содержание кислорода должно быть проверено непосредственно перед началом работ.

Все операции, связанные с разборкой и ремонтом узлов и аппаратов, работающих в среде кислорода, должны проводиться чистыми руками и в незамазанной спецодежде. При этом должен применяться обезжиренный инструмент. Перед сборкой все детали, соприкасающиеся с кислородом, должны быть обезжирены и просушены.

При выполнении ремонтных работ на высоте необходимо, чтобы рабочий мог свободно работать, не рискуя сорваться вниз. Для этого надо устраивать ремонтные площадки с перилами, а не проводить такие работы, стоя на лестницах, трубопроводах или перилах. Нарушение этих правил часто приводит к несчастным случаям с тяжелым исходом.

Работы, проводимые внутри аппаратов и кожухов блоков разделения, представляют особую опасность и должны выполняться в соответствии с инструкцией по работе в закрытых сосудах и резервуарах. Работа внутри сосудов должна проводиться бригадой, состоящей не менее чем из двух человек, под наблюдением ответственного лица, назначенного распоряжением по цеху. Один рабочий должен находиться у люка, а другой, работающий в сосуде, должен быть обеспечен соответствующей спецодеждой, предохранительным поясом и веревкой, а также противогазом. Конец веревки должен быть закреплен снаружи сосуда и находиться в руках у наблюдающего рабочего. При работе внутри сосудов следует пользоваться переносными лампами напряжением не более 12 В во взрывобезопасном исполнении.

Следует отметить, что работы внутри кожуха блока не относятся к работам, выполняемым в сосудах или резервуарах, если их проводят при отогревом блоке разделения и при этом открыто не менее четырех люков, расположенных на различной высоте с двух сторон блока для обеспечения вентиляции. В этом случае работы должны проводиться по специальной местной инструкции, обеспечивающей безопасность работы.

Достаточно опасной является работа внутри блоков с

одностенным кожухом в случае неполного удаления изоляции, которая может упасть на работающего. Для предотвращения этого применяют специальные щиты.

При отыскании утечек внутри кожуха блока разделения, что можно делать без отогрева блока разделения в районе любых аппаратов, кроме адсорберов ацетилена, детандерных фильтров и их коммуникаций, следует систематически проверять содержание кислорода и азота в воздухе по мере выемки изоляции. При содержании кислорода более 22 и менее 19% проведение работ запрещается. Опрессовку аппаратов для определения утечек допускается проводить только воздухом.

При всех ремонтах блоков разделения с частичным или полным удалением из блока изоляции следует тщательно осмотреть состояние опор и крепежных деталей у аппаратов и коммуникаций, к которым имеется доступ. Результаты осмотра заносят в агрегатную книгу блока. Кроме того, особенно внимательно следует проверять целостность металлического покрытия фундаментных плит. В случае обнаружения трещин и разрушений они должны быть устранены.

Следует отметить, что наличие в блоке разделения деревянных подкладок и упоров представляет опасность ввиду того, что в случае пропитывания их жидким кислородом они становятся взрывоопасными. Поэтому необходимо заменить деревянные подкладки и упоры асбоцементными плитами.

После окончания ремонтных работ все леса, лестницы и т. п. должны быть извлечены из внутриблочного пространства. Руководитель работ должен осмотреть места проведения работ и убедиться в отсутствии на них горючих, тлеющих и обугливающих материалов. После этого люки блока закрывают и составляют акт осмотра внутриблочного пространства.

При работе блоков разделения иногда необходимо для устранения мелких утечек провести сварочные работы без отогрева всего блока. Перед проведением этих работ необходимо снизить до атмосферного давление во всех аппаратах блока разделения, надежно отключить ремонтируемый аппарат от остальных аппаратов и коммуникаций, удалить из ремонтируемого аппарата жидкость и отогреть его полностью или частично (адсорберы и детандерные фильтры должны быть отогреты полно-

стью), продуть ремонтируемый аппарат азотом, удалить изоляцию, в месте проведения огневых работ постелить асбестовые коврики, определить содержание кислорода и паров растворителя в воздухе. Проведение работ может быть разрешено, если содержание кислорода составляет не более 22 и не менее 19%, а содержание растворителя не превышает санитарных норм. Указанные работы должны проводиться под личным наблюдением начальника цеха или его заместителя.

Ремонт блока разделения, как правило, должен проводиться перед обезжириванием его аппаратуры. Однако могут быть случаи, когда появляется необходимость проведения каких-либо работ непосредственно после обезжиривания блока, например при пуске блока обнаружены утечки, которые необходимо устранить. В этом случае ремонт блока может быть проведен только после тщательной его продувки до полного исчезновения запаха растворителя в воздухе, выходящем из блока, и при условии, что содержание растворителя в воздухе в месте проведения работ не превышает санитарных норм. Если при подготовке к такому ремонту будет обнаружено, что в изоляцию попал растворитель, то такую изоляцию следует заменить.

При проверке аппаратуры блока на герметичность следует принимать меры, исключающие повышение давления в других аппаратах вследствие возможного притока газа через неплотности внутри аппарата или в арматуре.

При эксплуатации регенераторов с каменной насадкой, особенно в первый период их эксплуатации, приходится досыпать насадку в регенераторы. При неправильном выполнении эта операция может представлять большую опасность, поэтому она должна выполняться с соблюдением следующих требований:

1. Расслабление крепежных деталей и снятие лючков, засыпку, закрытие и уплотнение лючков надо проводить только при прохождении по регенератору обратного потока, т. е. когда давление в регенераторе не превышает $0,01—0,02 \text{ Мн/м}^2$ ($0,1—0,2 \text{ кгс/см}^2$).

2. Работы по досыпке следует проводить под непосредственным руководством начальника смены или другого лица, назначенного для этого распоряжением по цеху.

3. На время проведения работ по досыпке каменной насадки должен быть отключен механизм переключения

регенераторов. На выключатель механизма переключения следует повесить плакат: «Не включать, работают люди!». Переключение других регенераторов в это время осуществляется вручную по секундомеру.

4. Место проведения работ следует обдувать специальным вентилятором.

5. Не следует допускать попадания работающих в поток азота, выходящий из лючка, при досыпке насадки в азотные регенераторы.

6. Всем лицам, принимавшим участие в работах по досыпке насадки в кислородные регенераторы, запрещается в течение 20 мин после окончания работы подходить к открытому огню и курить.

Ремонт любого оборудования, использовавшегося для хранения или транспортировки кислорода или азота (газгольдеры, газопроводы, емкости жидкого кислорода и т. п.), следует проводить только после тщательной продувки этого оборудования воздухом и постановки заглушек на трубопроводы, соединяющие ремонтируемое оборудование с оборудованием, находящимся в работе.

Непосредственно перед началом должно быть проверено содержание кислорода в газе внутри оборудования, подлежащего ремонту. Работы могут проводиться только в случае, если содержание кислорода составляет не более 22 и не менее 19%.

Следует также иметь в виду, что кислород может застаиваться в траншеях и каналах, поэтому огневые работы в таких местах надо проводить только после тщательного проветривания и продувки траншей азотом или воздухом. Все огневые работы должны выполняться с соблюдением требований Инструкции о мерах пожарной безопасности при проведении огневых работ на промышленных предприятиях и на других объектах народного хозяйства, утвержденной УПО МООП РСФСР 8 июня 1963 г., а также детально разработанных рекомендаций для различных сварочных работ.

На оборудовании, находящемся в ремонте, на все время ремонта должны вывешиваться предупредительные плакаты, выполненные в соответствии с рекомендациями Госстроя СССР.

Снимать предупредительный плакат можно только с разрешения начальника цеха или уполномоченного им от-

ветственного лица. Нельзя включать оборудование, не сняв предупредительный плакат.

Подготовка оборудования к ремонту обычно выполняется технологическим персоналом цеха, после чего это оборудование передается механику цеха для проведения ремонта [96]. После окончания ремонта механик сдает оборудование и коммуникации в эксплуатацию начальнику смены. Сдача-приемка фиксируется в специальном журнале и скрепляется подписями начальника смены и механика цеха.

Глава VIII

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ НАПОЛНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ БАЛЛОНОВ

Баллоны применяют для хранения и перевозки продуктов разделения воздуха (кислорода, азота, аргона и др.) под давлением $\sim 15,0 \text{ МН/м}^2$ (150 кгс/см^2).

Наполненный газом баллон обладает достаточно большой энергией, поэтому при неправильной его эксплуатации возможны очень серьезные аварии. Если случайно сломать вентиль баллона, то газ, находящийся в баллоне, будет истекать из отверстия с критической скоростью. Возникающая при истечении газа реактивная сила может достигать 20 МН (200 кгс) и более. Известен случай, когда несколько газовых баллонов емкостью каждый около 500 дм^3 при аварии были выброшены реактивной силой на расстояние более 100 м от места аварии [8]. Взрыв баллона также может привести к очень тяжелым последствиям. При этом следует различать взрыв баллона или его разрыв, внешне протекающий, как взрыв. В последнем случае это — разрушение баллона от воздействия давления газа вследствие хрупкости металла корпуса баллона. Такие разрушения иногда ранее происходили при толчках, ударах, падении наполненных баллонов [97]. Такой случай описан, например, в работе [97]: на одном предприятии двое рабочих, нарушая правила переноски баллонов, несли его на плечах и уронили. Баллон ударился о рельс железнодорожного пути, проложенного по цеху, и разорвался. Там же описан близкий

по характеру случай, когда грузчик, чтобы снять колпак с кислородного баллона, ударял по нему молотком. Так как колпак не имел предусмотренных ГОСТом отверстий, а вентиль баллона был закрыт неплотно, под колпаком скопился кислород под значительным давлением. От удара колпак разорвался. В настоящее время разрывы (взрывы) баллонов из-за некачественности его материала практически не происходят.

Разрушение баллона может также произойти при его нагревании до высоких температур (выше 230°C). При нормальной эксплуатации такой нагрев баллонов невозможен, он может иметь место при пожарах, случайных попаданиях баллонов в печи и т. п. Например, в работе [97] описан случай, когда строительные рабочие накрыли баллон с кислородом древесноволокнистыми плитами и ушли домой. Пришедшие вскоре другие рабочие развели вблизи от баллона костер, от которого воспламенились плиты. Под действием открытого огня давление в баллоне резко увеличилось и он разорвался.

Происходящие иногда взрывы баллонов с кислородом обусловлены случайным попаданием в них горючих жидкостей или газов. Причем количество этих горючих веществ, могущих привести к взрыву баллона, должно быть не таким уж малым. В работе [98] ориентировочно подсчитали, что взрыв кислородного баллона вследствие сгорания внутри него какого-либо органического вещества может произойти, если количество этого вещества составляет 300—600 г. Такое количество горючего вещества может попасть в баллон только в случае грубейших нарушений правил эксплуатации, главным образом при использовании баллонов не по назначению. Известны, например, случаи, когда в оставшиеся совсем без газа кислородные баллоны, для того чтобы иметь возможность отдать их под наполнение, накачивали загрязненный маслом воздух.

Очень опасным является загрязнение кислородных баллонов горючими газами. Выполненные в работе [98] оценочные расчеты показывают, что для взрыва кислородного баллона достаточно небольшого его загрязнения горючими газами. Например, при загрязнении кислородных баллонов метаном его парциальное давление должно составлять $4,5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ ($4,5 \text{ кгс/см}^2$), а для ацетилена — $1,4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ($1,4 \text{ кгс/см}^2$).

Горючая смесь в кислородном баллоне может образоваться при незначительных отклонениях от правил проведения газопламенных работ. При нормальном ведении этих работ горючий газ не может перетекать в кислородный баллон. Однако при недопустимо высоком давлении горючего газа и небольшом давлении кислорода может происходить загрязнение кислорода горючим газом до опасных концентраций за небольшое время, если мундштук горелки закрыт. Возможность перетекания горючего газа в кислородный баллон при открытом мундштуке горелки была подтверждена опытным путем [98].

На практике такое перетекание может произойти в том случае, когда рабочий при необходимости замены кислородного баллона не закрывает вентили горелки. Иногда, чтобы не нарушать регулировку горелки, или из-за отсутствия источника зажигания рабочие делают «свечу», т. е. не закрывают вентиль подачи «горючего» и производят замену кислородного баллона «на ходу». При этом часто кислород расходуется полностью. Иногда вместо полного баллона ошибочно подсоединяют пустой и проводят различные попытки регулирования для получения необходимого пламени или зажигания горелки. В некоторых случаях при появлении признаков гашения пламени рабочий увеличивает подачу горючего газа, в то время как на самом деле кончается кислород. Часто из-за неисправности редуктора, горелки или вентиля работы ведутся при повышенном давлении горючего газа за редуктором.

Загрязнений кислородных баллонов горючим газом при ведении газопламенных работ можно избежать, если прекращать пользоваться кислородным баллоном при давлении в нем не ниже, чем давление горючего газа после редуктора, порядка $2,5 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ($2,5 \text{ кгс/см}^2$). Однако выборочная проверка [98] показала, что очень часто баллоны поступают на наполнение практически без давления.

С учетом сказанного, эксплуатация баллонов должна вестись в соответствии с требованиями специального раздела Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Безопасность эксплуатации баллонов обеспечивается следующим:

- 1) исключением возможности наполнения горючими

ОКРАСКА БАЛЛОНОВ И НАДПИСИ НА НИХ

Газ	Окраска баллона	Надпись		Цвет полосы
		текст	цвет	
Азот	Черная	Азот	Желтый	Коричневый
Аммиак	Желтая	Аммиак	Черный	—
Аргон сырой	Черная	Аргон	Белый	Белый
Аргон технический	»	Аргон технический	Синий	Синий
Аргон чистый	Серая	Аргон чистый	Зеленый	Зеленый
Ацетилен	Белая	Ацетилен	Красный	—
Водород	Темно-зеленая	Водород	Красный	—
Воздух	Черная	Сжатый воздух	Белый	—
Гелий	Коричневая	Гелий	Белый	—
Кислород	Голубая	Кислород	Черный	—
Кислород медицинский	»	Кислород медицинский	Черный	—
Углекислота	Черная	Углекислота	Желтый	—

газами баллонов, предназначенных для негорючих газов, и кислородом баллонов, предназначенных для горючих газов;

2) необходимой механической прочностью баллонов и надлежащим контролем за их состоянием;

3) соблюдением правил наполнения, транспортировки и использования.

Как уже отмечалось выше, наполнение кислородных баллонов какими-либо горючими газами является очень опасным.

Для исключения возможности ошибочного наполнения кислородом баллонов с горючими газами вентили кислородных баллонов выполняют с правой резьбой, в то время как вентили баллонов для горючих газов выполняют с левой резьбой. Кроме того, окраска баллонов для различных газов строго регламентирована указанными выше правилами (табл. 37).

Баллоны рассчитывают так, чтобы напряжения при гидравлическом испытании не превышали 95% предела текучести стали.

В верхней части баллона выбивают клеймо, в котором указывают знак завода-изготовителя, номер баллона, массу в килограммах, даты изготовления и следующего испытания, рабочее и пробное давление, емкость.

Баллоны, находящиеся в эксплуатации, регулярно подвергают техническому освидетельствованию (не реже чем через 5 лет), которое, как правило, проводят на заводах, наполняющих баллоны, или других предприятиях, имеющих разрешение инспекции Госгортехнадзора. При освидетельствовании баллона осматривают внутреннюю и наружную поверхности его, проверяют массу и емкость баллона, проводят гидравлическое испытание. Кислородные баллоны после проведения освидетельствования обезжиривают. Освидетельствование баллонов проводят в соответствии со специальными методическими указаниями Госгортехнадзора СССР.

Баллоны осматривают для выяснения состояния их стенок, наличия коррозии, трещин, вмятин и т. п. При этом оценивают возможности дальнейшей эксплуатации баллона. Измерение массы и емкости баллона проводится для оценки возможного утонения его стенок вследствие коррозии и других явлений. При потере массы более чем на 5% и увеличении емкости более чем на 1,5% баллоны используют при сниженном давлении. При потере массы более чем на 20% или увеличении емкости более чем на 30% баллоны не допускают к дальнейшей эксплуатации. Гидравлическое испытание баллонов проводят при давлении, в 1,5 раза превышающем рабочее давление. Время выдержки под давлением не менее 1 мин.

Обезжиривание кислородных баллонов осуществляют растворителем (четырёххлористым углеродом или трихлорэтиленом) или горячим водным моющим раствором. Технология обезжиривания должна быть разработана на основе соответствующего отраслевого стандарта [99]. Применение спирта для обезжиривания баллонов категорически запрещается.

Наполняют баллоны в специальных помещениях, называемых наполнительными станциями. Устройство наполнительных станций и их размещение должно соответствовать требованиям Правил Госгортехнадзора и Правил техники безопасности и промышленной санитарии при производстве кислорода, ацетилена, и газопламенной обработки металлов [83].

В помещениях, где производится наполнение азотных баллонов, нужно обеспечивать хорошую вентиляцию.

К обслуживанию и эксплуатации кислородных баллонов и их наполнению допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие соответствующую подготовку и сдавшие технический экзамен.

Лица, соприкасающиеся с кислородными баллонами, должны всегда иметь чистые руки, спецодежду и инструмент. Запрещается вносить в помещение спички, огонь, промасленную ветошь.

Перед присоединением к рампе баллон осматривают с целью оценки пригодности его к работе. Особое внимание обращается на чистоту поверхностей вентиля и баллона, а также на сроки освидетельствования и наличие в баллоне остаточного давления. При отсутствии остаточного давления наполнение кислородом запрещается.

Баллоны, признанные пригодными к наполнению, устанавливают и прикрепляют к рампе. После этого их продувают и присоединяют к наполнительному устройству (накидной гайке или специальному хомуту). Номера присоединенных баллонов записывают в специальный журнал.

При наполнении баллоны нагреваются, так как происходит сжатие находящегося в них газа. После наполнения баллон охлаждается до температуры окружающей среды, при этом соответственно снижается и давление кислорода в баллоне.

Давление кислорода в баллоне, до которого производится его наполнение, должно быть при 20°C равным $14,7 \pm 0,5 \text{ МН/м}^2$ ($150 \pm 5 \text{ кгс/см}^2$). В связи с этим наполнение баллонов следует производить до следующих давлений в зависимости от температуры кислорода в баллоне в конце наполнения:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	40	35	30	25	20	15	
Давление, МН/м^2 (кгс/см^2)	16,5 (165)	16,1 (161)	15,7 (157)	15,4 (154)	15,0 (150)	14,6 (146)	
Температура, $^{\circ}\text{C}$	10	5	0	—5	—10	—15	—20
Давление, МН/м^2 (кгс/см^2)	14,3 (143)	13,9 (139)	13,5 (135)	13,2 (132)	12,8 (128)	12,5 (125)	12,1 (121)

При наполнении баллона кислородом проверяют нагрев баллона. Если стенка баллона нагревается настолько, что к ней нельзя прикоснуться, то необходимо немедленно прекратить наполнение баллона и отсоединить баллон от рампы.

При наполнении баллонов бывают разрывы трубок, которыми баллон подсоединяют к рампе. Причиной разрыва является наличие на трубках трещин и других дефектов. Поэтому перед подсоединением трубки ее следует внимательно осмотреть и при обнаружении дефектов заменить.

В случае обнаружения пропусков в накидной гайке, прикрепляющей трубку к баллону, необходимо отключить трубку от рампы и от баллона и только после этого подтянуть гайку. Устранять утечки под давлением категорически запрещается.

Для подсоединения баллонов к наполнительным рампам желательно использовать полуавтоматические зажимы.

При перемещении баллонов не следует допускать ударов их друг о друга и падения. Надо учитывать, что центр тяжести баллона находится достаточно высоко, поэтому возможно падение баллонов при установке их на неровном месте. Для исключения травматизма, связанного с падением баллонов, хранить их надо в закрытых ящиках, а при наполнении газом прикреплять к стойке.

Иногда происходят вспышки и загорания в вентилях кислородных баллонов и в запорных вентилях наполнительных рамп. Загорания вентилях кислородных баллонов чаще всего происходили в момент их закрытия или при подтяжке под давлением сальниковой гайки для устранения появившейся утечки, а также при использовании вместо фибровых прокладок других материалов (кожи, плохо обезжиренного паронита; в запорном клапане — эбонита и резины). В ряде случаев загорание вентилях баллонов происходило вследствие наматывания пеньки между маховичком и сальниковой гайкой для устранения утечки, что категорически запрещается.

Загорание рамповых вентилях также обычно происходило при их открытии или закрытии. К возможным причинам загорания этих вентилях относят: неудовлетворительное их обезжиривание перед сборкой или загрязнение при сборке, использование в качестве сальниковой

набивки горючих материалов (резины и пропарафинированного асбестового шнура). Загорание вентиля происходило и при использовании в качестве прокладочного материала фибры. Причиной этого могло быть применение загрязненной маслом фибры. Кроме того, при нерегулярной замене фибровых прокладок они изнашиваются и на их поверхности появляются мелкие волокна и ворсинки, для зажигания которых достаточно небольшого количества тепла.

Следует иметь в виду, что загоранию прокладки в вентиле иногда предшествует характерный треск, появляющийся при проворачивании шпинделя вентиля. При отсутствии в вентиле стальных деталей обычно сгорает только прокладка. Стальные детали (шпиндель, клапан), если они есть, при воспламенении прокладки также загораются. Поэтому правилами запрещается использовать в баллонах и рамповых вентилях детали из нержавеющей стали.

При загорании в кислородных вентилях надо возможно быстрее перекрыть доступ кислорода к загоревшемуся вентилю, снизить давление на рампе до атмосферного, после чего принять меры к тушению огня. Перевозить наполненные баллоны нужно на рессорном транспорте или автокарах в горизонтальном положении с обязательными прокладками между ними. Допускается перевозка баллонов в вертикальном положении в специальных приспособлениях, исключающих удары и падение. При перевозке, как и при погрузочно-разгрузочных работах, должны быть исключены удары баллонов друг о друга, падение и повреждения. На баллонах при перевозке должны быть предохранительные колпаки.

Всесоюзным научно-исследовательским институтом техники безопасности в химической промышленности (ВНИИТБХП) были изучены причины травматизма в наполнительных станциях ряда кислородных заводов за 5 лет [92, с. 24]. Анализ показал, что большинство несчастных случаев произошли из-за плохой организации работ, особенно погрузочно-разгрузочных; недостаточно безопасного и герметичного способа подсоединения баллонов к наполнительной рампе; неправильного содержания полов в наполнительных и складских помещениях; слабого обучения и инструктажа рабочих таких профессий, как грузчики, наполнители, водители погрузчиков.

Значительное число несчастных случаев произошло при срыве наполнительных трубок во время наполнения и особенно в момент закрытия вентилей.

Самую большую группу составляли несчастные случаи, происшедшие вследствие ударов падающими баллонами. В основном это происходило из-за того, что баллоны плохо прикрепили или совсем не прикрепили к наполнительным рампам, в контейнерах, в клетках и отсеках складов. К падению баллонов приводило плохое содержание полов складов или погрузочно-разгрузочных площадок, особенно в осенне-зимний период. Часто падение баллонов происходило при их транспортировке ручной кантовкой без использования специальных тележек и т. д.

Высок травматизм и из-за нарушения правил безопасности потребителями. Это — главным образом самовольный ремонт баллонов, при котором на кислородные баллоны устанавливают необезжиренные шпиндели, резиновые прокладки и т. п. Были случаи окраски в голубой цвет баллонов, ранее заполнявшихся другими газами. К другим видам нарушений, связанных с потребителями, относятся: недостаточный контроль со стороны приемщиков за состоянием поступающих баллонов; провоз неукрепленных баллонов по территории завода; допуск посторонних лиц из числа потребителей к погрузочно-разгрузочным работам. Иногда неустойчиво расположенные на вилках погрузчиков контейнеры с баллонами падают на работающих вблизи грузчиков, или падают с погрузочной площадки электрокаров.

Почти на всех заводах профессии водителей погрузчиков и наполнителей баллонов совмещены, однако на ряде заводов программы обучения рассчитаны только для одной профессии.

Выполненный ВНИИТБХП анализ наглядно показал, что основное число несчастных случаев на наполнительных станциях происходит по организационным причинам и что самым эффективным средством повышения безопасности должна явиться правильно поставленная работа службы безопасности с хорошо организованными предупредительными мерами и контролем.

Глава IX

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБРАЩЕНИИ СО СЖИЖЕННЫМИ ГАЗАМИ

Основные опасности, возникающие при обращении со сжиженными газами, связаны с тем, что эти газы имеют очень низкую температуру и при их испарении образуется значительное количество газов. Так, при испарении 1 дм³ жидкого кислорода образуется около 800 дм³ газообразного кислорода. В связи с большой химической активностью кислорода при обращении с ним возникают специфические опасности.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ СО СЖИЖЕННЫМИ ГАЗАМИ

Емкость и сосуды могут быть заполнены только теми сжиженными газами, для которых они предназначены, о чем свидетельствует специальная окраска сосуда и надпись на нем.

При хранении сжиженных газов в сосудах происходит их постоянное испарение, поэтому надо принимать меры, исключающие возможность возрастания давления в сосуде. С этой целью сосуды должны быть оснащены предохранительными клапанами или предохранительными мембранами. При их отсутствии выход газа из сосуда должен быть постоянно открыт. Запрещается быстрое нагревание сжиженных газов в сосудах с узкой горловиной.

Заполнять сосуды сжиженными газами следует осторожно, не допуская интенсивного вскипания жидкости. Особенно это относится к сосудам с открытой горловиной, так как при их быстром заполнении возможно выбрасывание жидкости в помещение. При переливании сжиженных газов в сосуды небольшой емкости или сосуды Дьюара следует пользоваться специальными воронками. Верхняя часть воронки должна быть частично закрыта для уменьшения разбрызгивания жидкости.

Для переливания сжиженных газов из одного сосуда в другой удобно использовать U-образные переливные

¹ Меры безопасности при обращении с жидким водородом здесь не рассмотрены.

трубки, один конец которых погружают в сосуд с жидкостью, а другой — в заполняемый сосуд. На трубке имеется специальная пробка, плотно закрывающая горловину сосуда, из которого переливается жидкость в другой сосуд.

Шланги и трубки, по которым переливали сжиженные газы, следует полностью освободить от жидкости, в противном случае может произойти разрыв шланга с нанесением травм обслуживающему персоналу.

Используемые при переливании сжиженных газов металлические шланги должны применяться для какой-либо одной криогенной жидкости. Применение шлангов для одной, а затем для другой жидкости не допускается.

Шланги, которые не используются, должны быть закрыты заглушками для предотвращения их загрязнения и проникновения воды. Состояние шлангов должно регулярно проверяться..

Стеклянные сосуды Дьюара требуют особенно осторожного обращения. Наиболее опасными местами сосудов являются оттянутый носик и верхний спай, образующий горловину сосуда. При заполнении сосуда во избежание растрескивания не следует лить жидкость на края сосуда; необходимо также время от времени поворачивать сосуд, чтобы струя жидкости не попадала на одно и то же место. Для предотвращения разлетания осколков при повреждении стеклянных сосудов Дьюара их желательно обматывать изоляционной лентой.

Помещать в сосуды со сжиженными газами какие-либо неохлажденные предметы следует медленно, не допуская образования сильного кипения и выбрасывания жидкости из сосуда.

Отбор проб сжиженных газов на анализ следует осуществлять в предварительно охлажденные сосуды. Заполнять сосуды надо медленно, не допуская выбрасывания жидкости из горловины.

Категорически запрещается выливать сжиженные газы на пол помещений ввиду того, что испарение их приводит к значительному загрязнению атмосферы помещения, а также к охлаждению перекрытий, что может привести к разрушению последних. Слив в помещении жидкого кислорода может привести к пожару или взрыву. Для слива сжиженных газов должны быть предусмотрены специальные места или емкости.

В помещениях, где проводят работы со сжиженными газами, должна быть обеспечена необходимая вентиляция и регулярный контроль за содержанием кислорода в воздухе. Проведение каких-либо работ запрещается, если содержание кислорода в воздухе более 22 или менее 19%.

Сжиженные продукты разделения воздуха имеют очень низкую температуру (77—90 К). Попад на кожу, они быстро растекаются по поверхности и вызывают сильное охлаждение, что может привести к обмороживанию. Особенно опасно попадание капель сжиженных газов на ткани глаз, что приводит к серьезным травмам.

Кратковременное воздействие капель сжиженных газов на кожу не вызывает ее повреждения ввиду очень малой теплоемкости сжиженных газов. Однако опасность обмороживания существенно возрастает при попадании сжиженных газов за воротник одежды или внутрь обуви.

При работе со сжиженными газами необходимо защищать глаза лицевым щитком или защитными очками, имеющими боковые щитки. Верхняя одежда должна быть наглухо закрыта, а брюки должны закрывать обувь.

Опасным является прикосновение руками к предметам и стенкам сосудов, охлажденных сжиженными газами. В связи с этим операции по заливанию, переливанию и переноске сжиженных газов следует производить в асбестовых, кожаных или брезентовых рукавицах. Рукавицы должны надеваться на руку свободно, чтобы при необходимости их можно было легко сбросить. При попадании сжиженных газов на незащищенный участок тела, его следует немедленно обмыть водой.

МЕРЫ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ КРИОГЕННЫХ ОБМОРОЖИВАНИЯХ [89]

При криогенном обмороживании необходимо прежде всего снять одежду, затрудняющую кровообращение в пораженной области. Немедленно сделать теплую ванну пораженного места при температуре воды 40,5—45° С. Не следует производить сухое отогревание или использовать воду с температурой выше 46° С, так как в этом случае возможно усиление поражения пострадавших тканей.

Если поражена большая часть поверхности тела, чем вызвано общее понижение температуры тела, то постра-

давшему необходимо сделать общую согревающую ванну. При этом необходимо иметь в виду, что пострадавший может впасть в шоковое состояние.

Непосредственно после обмороживания пораженные поверхности тела безболезненны, кажутся восковидными и имеют бледно-синий оттенок. После оттаивания они становятся болезненными и появляются пузыри. Раны, образующиеся при их разрушении, весьма подвержены занесению инфекции. Поэтому не следует производить немедленного оттаивания, если поражение произошло в условиях, когда пострадавший не может быть немедленно госпитализирован.

Оттаивание следует производить в течение 15—60 мин до тех пор, пока окраска пораженного места не станет розовой или красной. При оттаивании рекомендуется использовать анестезирующие средства для уменьшения болезненности. По возможности оттаивание следует производить под надзором врача.

Если оттаивание пораженных частей тела произошло до того, как могла быть оказана медицинская помощь, то отогревание производить не следует. В этом случае необходимо закрыть пораженную поверхность стерильной сухой тканью, а поверх нее положить плотную защитную повязку. После госпитализации пострадавшему необходимо сделать противостолбнячную прививку.

Недопустимо давать пострадавшему алкогольные напитки и разрешать курить, так как это ухудшает кровообращение пораженных частей тела.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЩЕНИЯ С ЖИДКИМ КИСЛОРОДОМ¹

Основные опасности, которые возникают при обращении с жидким кислородом, связаны с воспламенением и взрываемостью в нем различных органических материалов (см. гл. IV). Особенно опасно соприкосновение жидкого кислорода с маслом, жирами, тканями, деревом.

Все оборудование, предназначенное для работы с жидким кислородом, должно быть обезжирено (см. гл. X) и соответственно обработано для удаления остат-

¹ Особенности обращения с жидким кислородом должны учитываться при обращении с жидким воздухом и первичным криптоновым концентратом.

ков растворителя. При хранении и использовании инструмента и оборудования, предназначенных для работы с жидким кислородом, следует обеспечить их чистоту. В помещениях, где проводятся работы с жидким кислородом, должны быть вывешены плакаты «Осторожно, кислород!».

Ремонт аппаратов, сосудов, приборов и коммуникаций, в которых находился жидкий кислород, можно проводить только после их отогрева до положительных температур и удаления из них газообразного кислорода продувкой воздухом. Оборудование, предназначенное для работы с жидким кислородом, категорически запрещается использовать для работы с другими сжиженными газами.

В настоящее время получило распространение использование сжиженных газов в качестве хладагентов при термической обработке деталей и инструмента, а также для запрессовки деталей при сборке и ремонте оборудования. Совершенно недопустимо применять для этих целей жидкий кислород.

Изоляцию сосудов и коммуникаций, предназначенных для жидкого кислорода, надо осуществлять негорючими материалами, чистой шлаковой ватой, стеклянной ватой, асбестовым шнуром, перлитом и т. д. (см. гл. V).

В старых сосудах Дьюара для поддержания вакуума в пространстве между внутренним и внешним сосудами использовали в качестве адсорбента активированный древесный уголь. В зарубежной [100] и отечественной практике известны случаи самопроизвольного взрыва таких сосудов. Предполагают, что причинами таких взрывов является самовоспламенение активированного угля, пропитанного из-за неплотности внутреннего сосуда жидким кислородом. Самовоспламенение может наступить в результате каталитического процесса, если уголь содержит больше 1,4% Fe. В настоящее время в вакуумную полость сосудов Дьюара и емкостей помещают силикагель.

В помещениях, где проводят работы с жидким кислородом, категорически запрещается курить, зажигать спички, пользоваться открытым огнем и электронагревателями с открытой спиралью. В этих помещениях должны быть вывешены специальные плакаты.

Крайне опасно насыщение кислородом одежды, так

как после этого она длительное время остается легко воспламеняемой. Так, если при содержании кислорода в воздухе, равном 21 %, загорание хлопчатобумажной материи при соприкосновении с нагретой электроспиралью происходит через 10 с, то при увеличении содержания кислорода до 30% загорание происходит через 3 с. Кроме того, в настоящее время известны случаи воспламенения одежды, пропитанной кислородом, от разряда статического электричества, которое может возникать при трении одежды из синтетических материалов, шерсти и шелка.

Возможны также случаи и воспламенения волос, пропитанных кислородом, при их расчесывании в связи с возникновением при этом разрядов статического электричества. Во всяком случае, этим можно объяснить несчастный случай, происшедший с рабочим во время протирки спиртом кислородной цистерны. Перед возникновением пожара он расчесывал волосы.

Опасность воспламенения одежды особенно велика, когда огневые работы проводятся в местах, где возможно повышенное содержание кислорода. Во время одного несчастного случая при выполнении огневых ремонтных работ содержание кислорода в воздухе достигло 35% (анализ перед началом работы не был сделан). От попадания искры вспыхнула брезентовая спецодежда на газосварщике. Одежда остальных рабочих, пытавшихся оказать помощь пострадавшему, также вспыхнула, нанеся им тяжелые ожоги. Известны также случаи воспламенения пропитанной кислородом одежды от искр, возникающих от ударов и трения металлических предметов, подкованных сапог, а также немало несчастных случаев произошло при курении и зажигании спичек в недоукомплектованных местах.

Учитывая изложенное выше, обслуживающему персоналу (включая и лаборантов), которому даже временно приходится находиться в атмосфере, обогащенной кислородом, следует носить хлопчатобумажную одежду и белье. После пребывания в атмосфере, обогащенной кислородом, запрещается в течение 20—30 мин подходить к открытому огню, курить и зажигать спички.

Одежду, в которой проводили работы с жидким кислородом, следует хранить в шкафах в специальных отделениях, изолированных от отделений, где хранятся за-

грязненная спецодежда. Одежда должна висеть свободно. Если одежда была облита жидким кислородом, необходимо заменить ее другой, а пропитанную кислородом одежду надо проветрить в течение не менее чем 30 мин.

При тушении пропитанной кислородом одежды на пострадавшем его следует немедленно окунуть в воду или сорвать одежду. Нельзя закутывать пострадавшего, так как этим не будет прекращен доступ кислорода.

Совершенно недопустимо переливать жидкий кислород или производить какие-либо работы с ним в помещениях или на площадках, имеющих асфальтовое покрытие, так как асфальт, пропитанный кислородом, является взрывоопасным.

Перед входом в помещение, где возможно сильное обогащение воздуха кислородом, должны быть уложены заземленные медные листы для снятия с входящих возможного статического электричества. Также должны быть заземлены ручки входных дверей.

При проведении работ в емкостях из-под кислорода необходимо пользоваться лестницами из материалов, исключающих искрообразование (латуни, алюминия).

При наливке и сливе жидкого кислорода транспортные емкости и шланги должны быть заземлены.

Запрещается проводить работы, связанные со сливом и наливом жидкого кислорода, во время грозы.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЩЕНИЯ С ЖИДКИМ АЗОТОМ¹

Основная опасность, которая возникает при обращении с жидким азотом, — возможное снижение концентрации кислорода в воздухе до концентраций, при которых становится невозможной нормальная жизнедеятельность организма человека. Следует отметить, что при пребывании в атмосфере, содержащей менее 14—16% кислорода, человек теряет сознание без каких-либо предварительных симптомов, например головокружения и т. п.

Основным условием, обеспечивающим безопасность работы с жидким азотом, является организация вентиляции и регулярного контроля за содержанием кисло-

¹ Особенности обращения с жидким азотом надо учитывать также при обращении с жидким аргоном и неоном.

рода в воздухе. Особенно опасно оставление на ночь в закрытых помещениях ванн или сосудов с жидким азотом. В этих случаях перед началом работ помещение следует тщательно проветрить.

Прежде чем войти в какой-либо резервуар или цистерну большой емкости для хранения жидкого азота, необходимо убедиться в том, что все трубопроводы совершенно свободны от жидкости или надежно перекрыты. Затем резервуар должен быть продут воздухом, а нормальное содержание кислорода в нем должно быть установлено анализом. Если по какой-либо причине подача свежего воздуха в резервуар вызывает сомнение, то следует использовать дыхательный аппарат с собственным запасом кислорода или воздуха. Ни в коем случае нельзя пользоваться при этом фильтрующим противогазом.

В случае, если при работе с жидким азотом или при работе в помещении, где проводят работы с жидким азотом, кто-либо из работающих потеряет сознание, пострадавшего следует немедленно вынести на свежий воздух и сделать искусственное дыхание. Кроме того, необходимо сразу вызвать врача для оказания медицинской помощи. Работы в помещении можно возобновить только после того, как оно будет проветрено и содержание кислорода в воздухе будет не менее 19%.

Температура кипения жидкого азота при атмосферном давлении примерно на 3,5К ниже температуры конденсации воздуха при том же давлении. В связи с этим возможна конденсация воздуха на предметах и стенках сосудов, имеющих температуру жидкого азота, а также постепенное обогащение жидкого азота кислородом. Это может привести к возникновению опасности взрыва при охлаждении такой жидкостью загрязненных деталей.

При работе с жидким азотом горловины сосудов следует прикрывать, оставляя только небольшое отверстие для выхода паров.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА АТМОСФЕРЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА [89]

При вдыхании чистого азота в течение нескольких минут человек теряет сознание и падает. Если при этом он продолжает находиться в атмосфере азота, то наступает смерть.

При нахождении человека в атмосфере с пониженным содержанием кислорода различают несколько ступеней поражения. При содержании кислорода в воздухе от 21 до 14% начинают появляться первые едва заметные признаки уменьшения содержания кислорода в крови. Дыхание становится более глубоким, а пульс учащается. Наблюдается ослабление внимания и ясности сознания, а также некоторое нарушение мускульной координации. При содержании кислорода 14—10% возможна потеря сознания, нарушается правильность суждений и чувствительность. Иногда теряется чувство боли. Наблюдается быстрая усталость от физических усилий и чувство недопомогания. При содержании кислорода 10—6% может появиться тошнота и рвота. Теряется способность производить значительные мускульные усилия, а иногда и способность передвигаться. До наступления этой стадии, а иногда и в этот период пострадавший не осознает опасности положения.

После этого наступает неспособность ходить, стоять и даже ползти. Это является первым серьезным предупреждением, но оно обычно наступает слишком поздно. Характерно, что все указанное выше происходит совершенно безболезненно. Если пострадавший в таком состоянии оказывается в атмосфере с нормальным содержанием кислорода, то возможно оживление. Однако при этом часто остаются необратимые мозговые расстройства.

При содержании кислорода во вдыхаемом воздухе менее 6% происходит неправильное прерывистое дыхание со все более продолжительными остановками, появляются конвульсивные движения. Затем дыхание прекращается, однако сердце после этого может биться еще несколько минут.

Глава X

ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Необходимость проведения тщательной очистки поверхностей оборудования, соприкасающихся с кислородом, от масла и жира связана с взрывоопасностью си-

стемы кислород — масло. Очистку поверхностей оборудования от масла и жира (обезжиривание) проводят при изготовлении изделий, после их сборки или монтажа.

Кроме того, обезжиривание проводят периодически во время эксплуатации оборудования, если на его поверхностях, находящихся в контакте с кислородом, возможно отложение масляных загрязнений. Технология обезжиривания изделий, работающих в среде кислорода, регламентирована отраслевым стандартом «Оборудование кислородное. Методы обезжиривания. Применяемые материалы» (ОСТ 26-04-312—71) [99].

ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

Для обезжиривания применяют различные моющие составы, которые в зависимости от механизма их действия могут быть разделены на две группы:

1) органические растворители (в дальнейшем растворители), механизм действия которых заключается в растворении масла и жиров;

2) водные моющие растворы, механизм действия которых заключается в нарушении связи масла с металлической поверхностью и последующем эмульгировании масла.

Органические растворители и водные моющие растворы имеют как преимущества, так и недостатки [101].

Преимущества органических растворителей: большая скорость удаления загрязнений, высокая степень очистки, возможность проведения обезжиривания при низких температурах, быстрое удаление с деталей и изделий остатка растворителя, возможность использования для обезжиривания способа конденсации растворителя на очищаемой поверхности.

Недостатки органических растворителей: относительно высокая стоимость, токсичность, необходимость в ряде случаев достаточно сложного вспомогательного оборудования, сложность удаления отходов растворителей, коррозия металлов, применяемых в кислородном машиностроении. Большинство органических растворителей взрывоопасно.

При применении взрывоопасных органических растворителей, даже при нормальной температуре, создаются

опасные концентрации паров. Опасность применения органических растворителей обуславливается также возможностью образования в этих жидкостях зарядов статического электричества, потенциал которого может достигать значительных величин.

Преимущества водных моющих растворов: экономичность процесса обезжиривания, безопасность работы, возможность полного удаления моющего раствора из оборудования промывкой его водой, наличие многообра-

Таблица 38

УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ВОДНЫХ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ

Наименование	Условия (цель) работы обезжириваемых изделий
<i>Растворители I группы</i>	
Углерод четыреххлористый, ч. д. а. (ГОСТ 5827—68)	Без ограничения рабочего давления и температуры кислорода
Углерод четыреххлористый марки А (ГОСТ 4—65)	То же
Трихлорэтилен марки А (ГОСТ 9976—70)	» »
Тетрахлорэтилен (ВТУ № 14—60)	» »
Фреон-113 (ВТУ № 6-02-601—70)	» »
<i>Растворители II группы</i>	
Бензин-растворитель для резиновой промышленности марки БР-1 «Галоша» (ГОСТ 443—56). Бензин авиационный марки Б-70 (ГОСТ 1012—54)	При давлении кислорода не более 25 МН/м ² (250 кгс/см ²), при температуре не выше 150°С
Дихлорэтан технический (ГОСТ 1942—63)	Без ограничения рабочего давления и температуры
Этилен хлористый (дихлорэтан) ч. д. а. (ГОСТ 5840—61)	То же
Дихлорпропан	Для предварительного удаления консервационных смазок перед обезжириванием водными моющими растворами
Бензин-растворитель для лакокрасочной промышленности (уайт-спирит) — по ГОСТ 3134—52	
<i>Водные моющие растворы</i>	
Составы 1—5 указаны в табл. 40	При давлении кислорода не более 25 МН/м ² (250 кгс/см ²) и температуре не выше 150°С

зия составов и возможность их выбора для конкретных условий.

Недостатки водных моющих растворов: необходимость проведения очистки при повышенных температурах, большая длительность процесса очистки, чем при обезжиривании растворителями, достаточная трудность удаления остатков моющего раствора из оборудования и необходимость применения при этом воды и последующей сушки, необходимость механического воздействия (перемешивания).

Выбор того или иного моющего состава определяется конкретными особенностями изделия, подлежащего обезжириванию, и условиями его работы.

Рекомендуемые условия применения растворителей и водных моющих растворов в зависимости от давления и температуры кислорода, при которых работает изделие, приведены в табл. 38.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Органические растворители подразделяются на две группы. К I группе относятся органические растворители, не являющиеся взрывопожароопасными. Эти растворители могут использоваться для обезжиривания как отдельных деталей, так и собранных изделий.

Взрывопожароопасные растворители, относящиеся ко II группе, используются только на заводах-изготовителях для обезжиривания деталей и узлов изделий, при условии обеспечения последующего полного удаления растворителя из внутренних полостей обезжириваемых деталей.

Наиболее пожаробезопасными органическими растворителями являются хлорированные углеводороды и фторированные растворители, такие как трихлорэтилен, четыреххлористый углерод и трифтортрихлорэтан (фреон-113).

Физико-химические свойства этих и некоторых других растворителей приведены в табл. 39.

Четыреххлористый углерод представляет собой бесцветную летучую негорючую жидкость. Пары его не образуют взрывоопасных смесей ни с воздухом, ни с кислородом, но он обладает значительной токсичностью. При попадании в пламя разлагается с выделением отравля-

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИРОВАННЫХ

Растворитель	Температура кипения при 760 мм рт. ст., К (°C)	Плотность жидкости при 293 К, кг/м³	Теплота парообразования, кДж/кг (ккал/кг)	Температура, вспышки, °C [69]	Температура самовоспламенения, °C [69]
Четыреххлористый углерод	349,8 (76,7)	1595	194,4 (46,4)	—	—
Трихлорэтилен . . .	360,4 (87,3)	1475	239,7 (57,2)	—	380
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) .	393,3 (120,2)	1620	209,5 (50)	—	635
Дихлорметан (хлористый метилен)	313,1 (40)	1336	295 (70,7)	—14	580
Дихлорэтан, (хлористый этилен)	356,6 (83,5)	1253	324 (77,3)	—9	413
1,2-дихлорпропан .	369,3 (96,2)	1158	293 (70)	21	3,4
Фреон-113 (1, 1, 2—трифтортрихлорэтан)	320,7 (47,6)	1576	161,6 (38,6)	—	723 (503 в кислороде)

* При плотности воздуха 1,3 кг/м³.

ющего газа — фосгена. Большим недостатком этого растворителя является то, что он способен вызывать коррозию металла, особенно усиливающуюся в присутствии влаги.

Трихлорэтилен представляет бесцветную трудногорючую жидкость с запахом хлороформа. Разлившаяся жидкость от пламени спички не загорается; от накаленной электроспирали происходит местная вспышка (при температуре жидкости 36°С). При образовании смеси паров с воздухом в области концентраций 12,0—40,7% (объ-

Таблица 39
УГЛЕВОДОРОДОВ И ФРЕОНА-113

Пределы воспламенения пара, % (объемн.) [69]			
в воздухе		в кислороде	
нижний	верх- ний	нижний	верхний
—	—	—	—
—	—	10	65
—	—	—	—
—	—	15,5	66
6,2	15	Взрывоопасен, пределы не оп- ределены	
3,4	14,5	То же	
—	—	—	—

емн.), а также в закрытых аппаратах при температурах от 36 до 58°С накалившая спираль вызывает распространение пламени по всему объему. Трихлорэтилен токсичен, но в меньшей степени, чем четыреххлористый углерод.

В процессе эксплуатации трихлорэтилен может разлагаться с выделением хлористого водорода. Разложение сопровождается приобретением жидкостью коричневой окраски. Процесс разложения может быть предотвращен путем добавки дифениламина или триэтиламина.

При контакте трихлорэтлена с пламенем происходит образование фосгена.

Тетрахлорэтилен — трудногорючая бесцветная жидкость. Температура вспышки, воспламенения и область воспламенения отсутствуют. Образующаяся при 34—35°С паро-воздушная смесь способна к горению у источника зажигания, после его удаления горение прекращается.

Дихлорметан (фреон-30) — бесцветная трудногорючая жидкость, область воспламе-

нения в воздухе отсутствует. При концентрациях 12—22% (объемн.) возможно местное горение вблизи источника зажигания. Этим можно объяснить наличие температуры вспышки при —14°С. Область воспламенения в кислороде 15,5—66% (объемн.). В воздухе горит только при действии источника зажигания или при нагреве до температуры выше температуры самовоспламенения.

Дихлорэтан — бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость, область воспламенения в воздухе 6,2—16%

(объемн.), температурные пределы воспламенения 8—31° С. В воздухе горит коптящим пламенем и выделяет токсичные пары.

Фреон-113 — бесцветная трудногорючая жидкость с температурой самовоспламенения выше 700° С. Он менее токсичен, чем бензин, ацетон и подобные растворители. Фреон-113 является универсальным растворителем, обладает хорошей растворяющей способностью. Полностью смешивается с углеводородными маслами, жирами, смазками и большинством кремний- и фтороорганических соединений. Он не вызывает коррозии железа, никеля, меди, титана, алюминия и сплавов на их основе.

Нестойкими в фреоне-113 оказались полиэтилены и некоторые сорта резины. При обезжиривании парами фреона-113 наблюдается небольшое коррозионное действие на такие металлы, как цинк, алюминий, магний, такое же, как в условиях длительного контакта с растворителем в присутствии свободной воды или полярных растворителей (этилового или метилового спирта).

Фреон-113 не реагирует с большинством химических веществ, включая азотную кислоту, ацетилен, хлор, масла, газولين. Устойчив при контакте с жидким кислородом.

Наименее токсичный из хлорированных углеводородов — метиленхлорид — практически нельзя применять для обезжиривания ввиду большой летучести. Применять дихлорэтан не рекомендуется из-за его пожаровзрывоопасности. Наиболее целесообразно использовать для обезжиривания фреон-113. На ряде предприятий для обезжиривания отдельных деталей применяются бензины.

При обработке поверхностей бензином достигается достаточно высокая степень очистки. Однако ввиду значительной пожароопасности применение бензина в качестве растворителя допускается только на машиностроительных заводах для обезжиривания отдельных деталей. Применение бензина для обезжиривания изделий в сборе запрещается.

Спирт этиловый (гидролизный и ректифицированный из пищевого сырья) в настоящем исключен из растворителей, рекомендуемых для обезжиривания оборудования, работающего в среде кислорода, как не обеспечивающий необходимой степени очистки. Установлено, что после погружения изделий в этиловый спирт удаляется

не более 50% начального количества масла, а толщина оставшейся пленки масла достигает нескольких десятков микрон [80].

ВОДНЫЕ МОЮЩИЕ РАСТВОРЫ

В состав водных моющих растворов обычно входят электролиты (едкий натр, жидкое стекло, тринатрийфосфат) в количестве 10—20 г/дм³ и поверхностно активные вещества, действующие как смачиватели и эмульгаторы. В водных моющих растворах, используемых для обезжиривания, нашли применение в качестве поверхностно активного вещества препараты ОП-7, ОП-10 и др. Рекомендуемые составы водных моющих растворов в зависимости от металла изделия приведены в табл. 40

В качестве моющего вещества, добавляемого в составы 1, 2 и 3, можно применять любое из следующих г/л жидкости:

Эмульгаторы ОП-7 или ОП-10 (ГОСТ 8433—57)	2—3
Синтанол ДС-10 (ТУ № 6-14-313—68) . . .	5
Средства бытовой химии	5

Состав 1 рекомендуется применять для обезжиривания очень загрязненных деталей.

Наиболее эффективной является очистка деталей в водных моющих растворах при 60—80° С. Дальнейшее повышение температуры недопустимо в связи с возможным разрушением эмульгаторов.

Использование водных моющих растворов является предпочтительным при обезжиривании деталей, арматуры, труб, баллонов и других изделий в тех случаях, если имеется возможность полного слива моющего раствора и удаления его остатков промывкой водой. Для приготовления растворов должна использоваться вода из хозяйственно-питьевого водопровода, часто объединяемого с противопожарным. Применение воды из системы оборотного водоснабжения не допускается.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Для предупреждения коррозии при обезжиривании рекомендуется использовать следующие ингибиторы:

при обезжиривании четыреххлористым углеродом: на 1 дм³ (л) четыреххлористого углерода 1,34 г фенола и 0,96 г бензойной кислоты;

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ ВОДНЫХ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ

Таблица 40

Номер состава	Рецептура водного моющего раствора		Условия обезжиривания		Область применения (по металлам)
	компоненты раствора	содержание компонента, г/л дм ³ (л) воды	температура °С	продолжительность, мин (в ваннах)	
1	Едкий натр (ГОСТ 328—66), (ГОСТ 2263—71) Тринатрийфосфат (ГОСТ 9337—60) Стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078—67) Моющее вещество	10 15 2—3 —	60—80	5—15	Нержавеющая сталь всех марок, медь, латунь
2	Тринатрийфосфат (ГОСТ 9337—60) Моющее вещество	15 —	60—80	30	Нержавеющая сталь всех марок, сталь, чугун, латунь, медь
3	Стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078—67) Моющее вещество	20 —	60—80	30	Нержавеющая сталь всех марок, сталь, чугун, латунь, медь, алюминий и его сплавы
4	Моющий состав МЛ-2 (ТУ 84-38—68)	50	60—80	30	То же
5	Моющие средства бытовой химии	50	60—80	30	Нержавеющая сталь всех марок, сталь, чугун, латунь, медь, алюминий и его сплавы

Примечание. Составы 3 и 4 не пригодны для обезжиривания изделий из алюминия с фосфатированной поверхностью.

при составлении водных моющих растворов: на 1 дм³ (л) воды 1 г калия двуххромовокислого или 2 г натрия азотокислого. Этот ингибитор не пригоден при обезжиривании изделий из цветных металлов.

ТЕХНОЛОГИЯ И ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

При применении органического растворителя для обезжиривания прежде всего следует убедиться, что качество его полностью удовлетворяет требованиям ГОСТа или технических условий, что должно быть подтверждено паспортом (сертификатом) завода-изготовителя.

Растворители, поступающие для обезжиривания в виде «технических продуктов», перед использованием надо проверять на соответствие ГОСТу по внешнему виду и цвету, по содержанию нелетучего остатка и реакции среды. Кроме того, непосредственно перед началом обезжиривания растворитель следует проверять на содержание масла. Для обезжиривания может быть использован растворитель, содержание масла в котором не превышает 50 мг/дм³. При выполнении этого требования допускается также и повторное использование растворителя. Растворитель, содержащий большее количество масла, но не более 500 мг/дм³, может быть использован для первичного обезжиривания сильно загрязненных изделий, с обязательным последующим обезжириванием этих изделий чистым растворителем.

Очистка растворителя, загрязненного маслом (его регенерация), осуществляется способом перегонки в специальных установках. Такая установка состоит из холодильника-конденсатора и перегонного куба, помещенного в водяную баню, подогрев которой производится электронагревателями. Пары растворителя из перегонного куба направляются в охлаждаемый водой холодильник-конденсатор, из которого чистый растворитель стекает в бак. При ведении процесса регенерации следует постоянно следить за температурой растворителя в перегонном кубе. При этом необходимо учитывать, что температура кипения растворителя повышается по мере увеличения загрязненности. Регенерацию следует вести до тех пор, пока температура растворителя в перегонном кубе не станет на 1—2°С выше температуры кипения чистого растворителя.

Обезжиривание растворителями осуществляется следующими методами: погружением деталей в растворитель или заполнением обезжириваемых изделий, циркуляцией растворителя в обезжириваемых изделиях, конденсацией паров растворителя на обезжириваемых поверхностях, струйной очисткой, протиркой загрязненных мест и ультразвуковым способом.

Обезжиривание закрытых аппаратов осуществляется в два этапа. Сначала производится собственно обезжиривание, а затем контрольное обезжиривание. При контрольном обезжиривании применяют чистый растворитель в количестве не менее 50% используемого при основном обезжиривании.

Обезжиривание считается удовлетворительным, если содержание масла в растворителе, сливаемом после контрольного обезжиривания, не превышает более чем на 20 мг/дм³ содержание масла в растворителе, используемом для контрольного обезжиривания. В противном случае обезжиривание повторяют.

При обезжиривании погружением или заполнением изделие необходимо выдержать в растворителе в течение 15—20 мин, при этом желательно проводить барботаж воздуха через растворитель. Обезжиривание изделий, имеющих значительную емкость, может осуществляться путем их частичного заполнения растворителем с последующим покачиванием, обеспечивающим омывание всей внутренней поверхности.

При обезжиривании циркуляцией применяется специальное оборудование. Для получения хороших результатов следует обеспечить омывание растворителем всех поверхностей, подлежащих обезжириванию. При невозможности выполнить это условие обезжиривание должно проводиться путем заполнения. Длительность циркуляции растворителя составляет обычно 25—30 мин. Количество циркулирующего растворителя должно быть не меньше двукратного объема изделия. Количество циркулирующего растворителя при контрольном обезжиривании составляет 20—30% от количества растворителя при первичном обезжиривании.

Для обезжиривания воздухоразделительных аппаратов методом циркуляции может быть использовано специальное оборудование (баки для чистого и грязного растворителя, насос для перекачки растворителя и при-

способление для промывки фильтрующих элементов дедандерных фильтров).

Обезжиривание методом конденсации паров растворителя на обезжириваемых поверхностях осуществляется подачей паров растворителя в полости оборудования, подлежащие обезжириванию. Для получения паров растворителя используют бачки, подогреваемые в водяной бане. При соприкосновении паров растворителя с холодными стенками изделия пары конденсируются и конденсат стекает в нижнюю часть промываемого оборудования, откуда он периодически удаляется.

При обезжиривании емкостей пары растворителя подаются в предварительно отогретую емкость через вентиль заполнения — опорожнение, воздух вытесняют из емкости периодически через вентиль газосброса. Конденсат, стекающий в нижнюю часть емкости, отводят периодически через трубопровод подачи жидкости в испарители. Анализ на содержание масла в сливаемом растворителе проводят при каждом сливе.

Обезжиривание заканчивают после того, как содержание масла в сливаемом растворителе станет менее 20 мг/дм^3 . Расход растворителя на обезжиривание в любом случае должен быть не менее $5 \text{ дм}^3/\text{м}^2$. Если в емкости поднимается давление, это свидетельствует о том, что ее стенки нагрелись до температуры, близкой к температуре кипения растворителя. В этом случае емкость следует охладить продувкой холодным воздухом.

В последние годы находит широкое применение ультразвуковой метод обезжиривания. Этот метод позволяет значительно увеличить скорость процесса обезжиривания, улучшить его качество. Использование ультразвука дает возможность эффективно обезжиривать изделия, имеющие сложную конфигурацию. Обработка деталей ультразвуком производится в заполненной рабочим раствором ванне, к которой подключен источник ультразвука.

Выбор способа обезжиривания определяется конструктивными особенностями обезжириваемого изделия. Основным условием эффективного проведения процесса обезжиривания является обеспечение омывания растворителем всей поверхности изделия.

Различные способы обезжиривания целесообразно

применять для следующих видов изделий: погружением — для мелких изделий, заполнением — для аппаратуры небольшой емкости, циркуляцией — для трубопроводов, коммуникаций, внутритрубных поверхностей теплообменников и т. п., конденсацией паров растворителя — для крупных емкостей. Следует отметить, что последний способ обеспечивает достаточно высокую чистоту поверхности при малом расходе растворителя.

Остатки растворителя после обезжиривания удаляют продувкой изделия подогретым до 50—60° С воздухом или азотом, не содержащим масла. Длительность продувки зависит от особенностей изделия. Содержание паров растворителя в газе после продувки должно быть не более 10 мг/дм³.

Кроме указанных способов, растворители иногда применяют для обезжиривания поверхностей протиркой салфетками и щетками, а также для стирки фильтрующих элементов. Необходимо отметить, что в этих случаях применение растворителей совершенно не оправдано и создает очень серьезные опасности для персонала: В указанных случаях, так же как и для обезжиривания деталей погружением, следует применять водные моющие растворы.

Обезжиривание водными моющими растворами осуществляют следующими способами:

1. Погружением деталей последовательно в две ванны с горячим водным моющим раствором с промежуточной промывкой и окончательной двукратной промывкой в горячей воде. Длительность выдержки деталей в ваннах с водным моющим раствором около 15—20 мин, в ваннах с водой — 5—10 мин.

2. Двукратным заполнением изделий моющим раствором с промежуточной и окончательной промывкой изделий горячей водой.

3. Протиранием изделий салфетками или щетками, смоченными горячим моющим раствором, с последующим тщательным протиранием салфетками, смоченными водой.

4. Подачей горячего моющего раствора сильной струей через специальные насадки на обезжириваемые поверхности. Этот способ может быть применен для обезжиривания крупных емкостей для жидкого кислорода. Насадка должна обеспечивать подачу сильной

струи моющего раствора на всю внутреннюю поверхность емкости. Количество горячего моющего раствора, подаваемое на обезжириваемую поверхность, не должно быть меньше $25 \text{ дм}^3/\text{м}^2$. Обезжиривание следует проводить два раза с промежуточной и окончательной промывкой горячей водой.

5. Циркуляцией горячего моющего раствора в обезжириваемой системе. Количество циркулирующего раствора не должно быть меньше двукратного объема изделия. Рекомендуется двукратная циркуляция с промежуточной и окончательной промывкой горячей водой. Скорость циркуляции может изменяться в пределах 0,5—1,5 м/с.

6. Ультразвуковым методом.

Перед обезжириванием изделий, покрытых консервационными смазками, основной слой смазки должен быть удален обработкой поверхности горячей водой, нагревом или механическим снятием смазки. Вода, используемая для промывки изделий, после обезжиривания не должна содержать масла, поэтому недопустимо применение для этих целей воды из системы оборотного водоснабжения. После обезжиривания деталей или узлов в водных моющих растворах производится их сушка обдувом подогретым сухим сжатым воздухом. Применяемый для этого воздух не должен содержать масла. Сушка ведется до полного высыхания изделий.

Качество проведенного обезжиривания может быть проверено следующими способами:

1) определением содержания масла в растворителе, слитом из изделия после проведения контрольного обезжиривания; качество обезжиривания считается удовлетворительным, если содержание масла в слитом растворителе не превышает более чем на 20 мг/дм^3 содержание масла в исходном растворителе;

2) протиранием участка очищенной поверхности тщательно обезжиренной салфеткой из стекловолокна, смоченной чистым растворителем, и последующим определением содержания масла на этой салфетке;

3) осмотром открытых очищенных поверхностей с помощью люминесцентных приборов.

Определение содержания масла в растворителе основывается на способности минеральных масел флуоресцировать при воздействии ультрафиолетового излучения.

Для проведения анализа может использоваться фотоэлектрический флуориметр типа ФЛЮМ, а также люминесцентный компаратор ЛК-1.

Содержание масла на салфетках можно определить наблюдением флуоресценции салфеток при их облучении ультрафиолетовыми лучами с использованием аппарата для анализа витаминов в растворах или определением содержания масла в растворителе, которым обрабатывается салфетка.

Обезжиривание считается удовлетворительным, если при осмотре салфеток на приборе на них не зафиксировано следов масла.

Технологию обезжиривания отдельных видов оборудования разрабатывают заводы-изготовители на основе ОСТ 26-04-312—71 [109].

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

Периодичность обезжиривания блоков разделения воздуха зависит от содержания масла в жидком кислороде. При содержании масла в жидком кислороде до 0,4 мг/дм³ обезжиривание проводят в следующие сроки:

Установки, работающие по циклу высокого давления	1 раз в год
Установки, работающие по циклу высокого давления, с поршневым детандером	То же
Установки, работающие по циклу среднего давления	» »
Установки, работающие по циклам двух давлений с подачей воздуха низкого давления поршневыми компрессорами и с поршневыми детандерами типа КГ-300М, ГЖА-2000	2 раза в год
Установки, работающие по циклам двух давлений с подачей воздуха низкого давления центробежными компрессорами и с поршневыми детандерами типа КТ-1000, КГ-300М	1 раз в год
Установки, работающие по циклам двух давлений с подачей воздуха низкого давления центробежными компрессорами и с поршневыми детандерами типа КТ-3600, КТ-3600Ар	1 раз в 6 лет

При содержаниях масла в жидком кислороде, превышающем 0,4 мг/дм³, частота проведения анализов должна быть увеличена до одного раза в смену; если при этом в пяти последовательно проведенных анализах содержание масла будет превышать 0,4 мг/дм³, то обезжиривание должно проводиться незамедлительно.

Очередное обезжиривание блока разделения может не проводиться, если в течение всего периода эксплуатации блока после последнего обезжиривания средства защиты блока разделения от масла обеспечивали отсутствие масла в жидком кислороде в пределах чувствительности метода анализа.

Указанным отраслевым стандартом не регламентированы сроки обезжиривания установок, работающих по циклу низкого давления. В этих установках воздух при компримировании не должен загрязняться маслом.

В жидком кислороде, который транспортируют или хранят в емкостях, может содержаться масло. Сроки проведения обезжиривания этих емкостей определяются содержанием масла в жидком кислороде. Если содержание масла в жидком кислороде систематически превышает $0,01 \text{ мг/дм}^3$, то емкость должна обезжириваться тогда, когда количество масла на 1 м^2 поверхности емкости достигнет 500 мг :

$$\frac{\sum_{i=1}^n V \cdot C}{F} = 500 \text{ мг/м}^2,$$

где n — число заполнителей емкости;

F — внутренняя поверхность емкости, м^2 ;

V — объем жидкого кислорода, заливаемого в емкость, дм^3 ;

C — содержание масла в жидком кислороде, мг/дм^3 .

При содержании масла в жидком кислороде меньше $0,01 \text{ мг/дм}^3$ обезжиривание емкостей проводят только после их освидетельствования.

Кислородные баллоны и емкости жидкого кислорода подлежат обезжириванию после их ремонта, а также после гидравлических испытаний и освидетельствований.

Насосы жидкого кислорода обезжиривают в те же сроки, что и оборудование, в состав которого они входят. Кроме того, детали насосов обезжиривают перед сборкой после их ремонта.

Емкости, входящие в состав газификационных установок, обезжиривают в сроки, указанные для сосудов и емкостей жидкого кислорода.

Испарители газификационных установок, в которых при полном испарении жидкого кислорода происходит отложение почти всего масла, содержащегося в жидком кислороде, обезжиривают не реже чем через 1000 ч их работы. Насосы и трубопроводы жидкого кислорода, входящие в состав газификационных установок, обезжиривают одновременно с обезжириванием емкостей.

Трубопроводы жидкого кислорода и шланги обезжиривают не реже одного раза в год, если содержание масла в жидком кислороде превышает $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Кроме того, трубопроводы жидкого кислорода, шланги и кислородопроводы обезжиривают после ремонтов.

Кислородные компрессоры (поршневые и центробежные) обезжиривают после ремонтов, во время которых их внутренние поверхности могли быть загрязнены.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБЕЗЖИРИВАНИИ

Следует строго соблюдать правила техники безопасности при обезжиривании растворителями.

Пары всех хлорированных углеводородов ядовиты и их относят к сильнодействующим ядовитым веществам (СДЯВ). При их вдыхании даже в течение короткого времени при большой концентрации в воздухе или в течение длительного времени при сравнительно малых концентрациях наступает отравление.

Последствия отравления могут быть временными и исчезать после пребывания в течение нескольких часов на свежем воздухе. В то же время при длительном и систематическом пребывании в атмосфере, загрязненной хлорированными углеводородами, могут быть серьезные поражения печени и почек.

Предельно допустимые концентрации хлорированных углеводородов в воздухе рабочих помещений при 8-ч рабочем дне, установленные Санитарными нормами проектирования промышленных предприятий (СН 245—71), утвержденными Государственным комитетом Совета Министров СССР по делам строительства СССР 5 ноября 1971 г., приведены в табл. 41.

По данным табл. 41, действующие отечественные нормы значительно более жесткие, чем зарубежные. Отечественные нормы для приведенных растворителей имеют один и тот же порядок ($10\text{--}20 \text{ см}^3/\text{м}^3$), как будто бы

Т а б л и ц а 41

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ВОЗДУХЕ РАБОЧИХ ПОМЕЩЕНИЙ

Углеводороды	Предельно допустимые нормы согласно СН 245-71		Нормы ФРГ	Нормы США
	мг/м ³	см ³ /м ³	см ³ /м ³	см ³ /м ³
Трихлорэтилен	10	17	100	100
Четыреххлористый угле- род	20	13	25	25
Дихлорэтан	10	23	100	—
Тетрахлорэтилен	10	—	100	100—200
1,2-дихлорпропан	10	—	—	—
Метилен хлористый	50	—	—	—
Фреон-113	2000	—	—	—
Бензин-растворитель (в пересчете на С)	300	—	—	—
Керосин (в пересчете на С)	300	—	—	—

свидетельствующий о том, что токсичность растворителей примерно одинаковая. Однако такое мнение является совершенно неправильным. Из литературных данных известно, что токсичность четыреххлористого углерода значительно превышает токсичность других хлорированных углеводородов. Это подтверждается, в частности, зарубежными нормами. В связи с этим при использовании четыреххлористого углерода следует особенно тщательно соблюдать правила техники безопасности.

Отравление растворителями возможно не только при вдыхании их паров, но и при длительном соприкосновении растворителей с кожным покровом. Чрезвычайно опасно попадание хлорированных углеводородов в организм человека.

К работе с хлорированными углеводородами допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинский осмотр в соответствии с приказом Министерства здравоохранения СССР № 400 от 30/V 1969 г.

Все, систематически работающие с хлорированными углеводородами, должны один раз в год подвергаться профилактическому медицинскому осмотру.

Обезжиривание следует проводить по утвержденной руководством предприятия специальной инструкции по обезжириванию оборудования, составленной на основа-

нии инструкции завода-изготовителя с учетом местных производственных условий.

Перед работой с растворителями работающие должны быть тщательно проинструктированы об опасных моментах работы и мерах предосторожности, которые следует соблюдать. Знание рабочими правил безопасной работы должно быть проверено и удостоверено подписью ответственного лица.

Все работы по подготовке оборудования к обезжириванию, по проведению обезжиривания и удалению остатков растворителя должны проводиться под руководством и надзором ответственного инженерно-технического работника, назначенного приказом по предприятию.

Рабочие помещения, где проводят работы с растворителями, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Вентиляционные установки должны обеспечивать максимальное удаление паров растворителей с тем, чтобы их содержание в воздухе не превышало приведенных выше санитарных норм. На сдувках растворителей в атмосферу должны быть установлены уловители, заполненные активированным углем АР-3.

Помещения, где работы с растворителями проводят очень редко, обычно на время проведения этих работ оснащают дополнительной вентиляцией.

Все рабочие, находящиеся в помещении, где проводят обезжиривание растворителями, должны быть обеспечены противогазами марки А. Кроме того, в помещении должен быть аварийный шкаф с противогазами. Рабочие, непосредственно проводящие обезжиривание и работающие с растворителями, должны быть обеспечены спецодеждой: брезентовыми фартуками, брезентовыми рукавицами и кожаной обувью. Эта спецодежда должна храниться в специальном проветриваемом помещении отдельно от другой спецодежды.

Хлорированные углеводороды при соприкосновении с открытым пламенем или нагретыми предметами разлагаются с выделением фосгена, являющегося отравляющим веществом. Поэтому в помещениях, где проводят работы с растворителями, категорически запрещается разведение огня, работы с применением огня и курение.

Чтобы исключить возможность попадания растворителя в полость оборудования, не подлежащего обезжи-

риванию, а также в изоляционное пространство, перед проведением обезжиривания оборудование опрессовывают и устраняют обнаруженные неплотности.

Безопасность работ при проведении обезжиривания растворителями обеспечивается максимальным сокращением попадания паров растворителей в помещение, где проводят работы. Это достигается применением специального герметичного оборудования для подачи растворителя в промываемые агрегаты и слива его, исключением заливки растворителя ведрами, герметичностью подающих и сливных коммуникаций.

Кроме того, организуется тщательный учет количества растворителя, подаваемого и сливаемого из оборудования.

Обезжиривание деталей методом погружения можно проводить только в специальных ваннах с бортовыми отсосами или в вытяжных шкафах, исключающих поступление паров растворителя в помещение.

В помещениях, где проводят обезжиривание, в непосредственной близости к промывным агрегатам следует не реже одного раза в смену брать анализ воздуха на содержание паров растворителя.

При продувке и сушке оборудования после обезжиривания воздух, содержащий пары растворителя, выводят за пределы помещения по специальным шлангам в места, где исключается его попадание в рабочее помещение. Более правильным является установка на концах шлангов специальных поглотителей, заполненных активированным углем АР-3. Категорически запрещается выбрасывать воздух или азот, содержащий пары растворителя, в помещение цеха.

Перед входом в помещение, где проводят обезжиривание, вывешивают предупреждающие плакаты с надписями: «Четыреххлористый углерод — яд, смертельно!», «Посторонним вход воспрещен», «Не курить!».

При хранении растворителей и обращении с ними следует соблюдать ряд специальных правил. Хранить растворитель следует в темном, сухом, прохладном, специально отведенном помещении, оборудованном precisely-вытяжной вентиляцией, в герметично закрывающейся таре. Допускается применение стеклянной тары. При этом должны быть приняты меры, исключающие возможность ее повреждения.

Доступ в помещение, где хранится растворитель, разрешается только лицам, допущенным к работе с растворителями. Все операции, связанные с переливанием растворителя из одной емкости в другую, должны проводиться в помещении или на открытом воздухе с обязательным использованием средств личной защиты (противогаза, спецодежды). При этом должны приниматься все меры, исключающие проливание растворителя на пол. Пролитый растворитель надо немедленно убрать сухим методом — засыпкой древесными опилками, песком и т. п., которые необходимо захоронить в месте, согласованном с санэпидемстанцией. Тару из-под растворителя следует хранить плотно закрытой в специальном помещении или на открытом воздухе.

При обезжиривании бензином или другим растворителем II группы следует соблюдать действующие Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования эксплуатации пожаровзрывоопасных производств химической и нефтехимической промышленности. При работе с легколетучими растворителями, например с фреоном-113, возможно состояние удушья от недостатка кислорода при большом содержании паров растворителя в воздухе. Поэтому количество фреона, заливаемого в обезжириваемые системы, не должно превышать 0,3 кг на 1 м³ объема помещения.

Обезвреживание и уничтожение токсичных растворителей должно проводиться в соответствии с требованиями Санитарных правил по хранению, транспортировке и применению ядохимикатов в сельском хозяйстве (№ 531—55 от 10/VI 1965 г.).

Водные моющие растворы более безопасны, чем растворители. Однако при обращении с ними необходимо также соблюдать осторожность. Учитывая достаточно высокую температуру применяемых водных моющих растворов, при работе с ними следует принимать необходимые меры, исключающие ожоги рабочих. Погружать детали в ванны надо медленно, не допуская выплескивания моющего раствора. Все работы, связанные с загрузкой и выгрузкой деталей из ванн, следует проводить в защитных очках.

При случайном попадании моющего раствора на кожу пораженное место следует промыть большим ко-

личеством воды. Особое внимание должно быть обращено на приготовление моющих растворов, в состав которых входит каустическая сода.

Учитывая, что при растворении и разведении каустической соды выделяется значительное количество тепла, приготовление раствора осуществляют следующим образом: сначала в емкость заливают необходимое количество воды, а потом добавляют щелочь. Выделяющееся при этом тепло распределяется в значительном количестве воды. Если к щелочи добавлять воду, то первые порции воды могут нагреться до кипения, что приведет к разбрызгиванию раствора. По этой же причине не рекомендуется растворять щелочь в горячей воде.

При обезжиривании емкостей жидкого кислорода методом протирки рабочему приходится работать в закрытом сосуде. Поэтому при работе должны выполняться требования Инструкции по технике безопасности при проведении работ в закрытых колодцах и аппаратах.

Перед проведением работ емкость должна быть нагрета до температуры не ниже 20°C и провентилирована; работы внутри емкости могут быть начаты только после того, как содержание кислорода внутри емкости будет не более 21% и руководитель, ответственный за проведение работ, лично осмотрит место и условия работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горохов В. С. Аппараты установок для разделения воздуха. М., «Машиностроение», 1966. 234 с. с ил.
2. «Chemische Industrie», 1962, Bd 14, № 3, s. 17—18.
3. Клод Ж. Жидкий воздух. Пер. с франц. Научное химико-технологическое издательство Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. 361 с. с ил.
4. Иванов К. И. — «Химическая промышленность», 1934, № 12, с. 33—35.
5. Karwat E. — Chem. Eng. Progr., 1958, v. 54, № 10, p. 96—99.
6. Potzer R. W. — «Chem. Eng. Progr.», 1960, v. 56, № 6, p. 68—69.
7. Басыров З. Б. — «Кислород», 1955, № 6, с. 13—15 с ил.
8. Маккинли К. В. — В кн.: Новые направления криогенной техники. Пер. с англ. М., «Мир», 1966, с. 281—323 с ил.
9. Басыров З. Б. — В кн.: Кислородное машиностроение. М., ЦИНТИАМ, 1962, с. 120—123 с ил.
10. Garduer J. B. — «Chem. Eng.», 1961, № 8, p. 43—45.
11. Karwat E. — «Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft», 1962, № 3, s. 12—15.
12. Вагин Е. В. — Аппараты и машины кислородных установок. М., «Машиностроение», 1965 (Труды ВНИИкимаши, вып. 10), с. 122—126 с ил.
13. Сб. «Обеспечение взрывобезопасной эксплуатации воздухоразделительных установок». М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1966 (ХМ—6. Кислородное и автогенное машиностроение). 107 с. с ил.
14. Сб. «Взрывобезопасность воздухоразделительных установок», М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1969. 147 с. с ил.
15. Вагин Е. В., Разин В. М. — «Криогенное, кислородное и автогенное машиностроение», 1969, № 1, с. 16—17.
16. Казарновский С. Н., Голубев А. А. — «Химическая промышленность», 1937, т. 16, с. 251—253.
17. Гитцевич Г. А. — «Кислород», 1959, № 3, с. 12—15 с ил.
18. Гитцевич Г. А. — «Кислород», 1957, № 2, с. 27—28 с ил.
19. Ишкин И. П., Бурбо П. З. — ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 9, с. 1337—1338 с ил.
20. Федорова М. Ф. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 3, с. 422—423 с ил.
21. Himmelberger F. — «Chem. Eng. Progr.», 1959, v. 55, № 6, 59—61, ill.
22. Mc. Kinley C., Wang E. S. — «Advances Cryogenic Engineering», 1960, v. 4, p. 11—16.
23. Амамчян Р. Г. — «Криогенное, кислородное и автогенное машиностроение», 1971, № 3, с. 10—11 с ил.
24. Din F., Goldman K. — «Advances Cryogenic Engineering», 1959, v. 3, p. 239—243.
25. Tickner A. W., Zossing F. P. — «J. Chem. Phys.», 1950, v. 18, p. 148—149.
26. Tickner A. W., Lossing F. P. — «J. Phys. and Colloid Chem.», 1951, v. 55, p. 733—734.
27. Бурбо П. З. — ЖФХ, 1944, т. 18, вып. 5—6, с. 253—258.
28. Ambrose D. — «Trans. Farad. Soc.», 1956, v. 52, № 402, part 6, p. 264—266.
29. Frost A. A., Kalkwart D. R. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 264—266.

30. Miller S. A., Acetilene, v. I, London, Errest Bann Limited, 1965, p. 364.
31. Указания по проектированию производств кислорода и других продуктов разделения воздуха (У866-00-4). М., «Металлургия», 1970. 28 с.
32. Ишкин И. П., Бурбо П. З. — ЖПХ, 1940, т. 13, № 7, с. 1022—1023.
33. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Под ред. В. И. Епифановой, Л. С. Аксельрод. М., «Машиностроение», 1964, т. 1, с. 478 с ил., т. 2, 591 с. с ил.
34. «Криогенное, кислородное и автогенное машиностроение», 1970, № 2.
35. «Chemiker Ztd. Chem. Apparatur», 1966, Bd 90, № 12, p. 2.
36. Kerry F. G., Hugill G. T. — «Chem. Eng. Progr.», 1961, v. 57, № 4, p. 37—40.
37. Karwat E. — «Chem. Eng. Progr.», 1961, v. 57, № 4, p. 41—45.
38. Karwat E. — «Safety in Air and Ammonia Plants, Prepared by Editors of Chem Eng. Progr.», 1965, p. 8—11.
39. Вагин Е. В., Сагайдак В. Г. — «Кислородное и автогенное машиностроение», 1966, № 3, с. 5—7.
40. Дыхно Н. М., Литвиничева А. С. — «Кислородное и автогенное машиностроение», 1967, № 1, с. 4—5.
41. Матвеев Н. А., Жигунова Н. М. — «Кислородное и автогенное машиностроение», 1966, № 4, с. 9—10.
42. Ройтер В. А. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 9—10 с. 1370—1371.
43. Ройтер В. А. — ЖПХ, 1945, т. 18, с. 450—452 с ил.
44. Ройтер В. А., Туровский Г. Я. — «Кислород», 1957, № 5, с. 14—16 с ил.
45. Mc Kinley G., Himmelberger F. — «Chem. Eng. Progr.», 1957, v. 53, № 3, p. 112M—116M.
46. Басыров З. Б., Михедов В. Г. — «Кислород», 1959, № 5, с. 1—5.
47. Бурбо П. З. — ЖТФ, 1943, т. XIII, вып. 3, с. 116—121.
48. Kerry F. G. — «Chem. Eng. Progr.», 1956, v. 52, № 11, p. 441—445.
49. Файнштейн В. И., Масумов Д. И. — «Кислородная промышленность», 1971, № 4, с. 5—9.
50. Елухин Н. К., Иванов М. Е. — Аппараты и машины кислородных установок. М., «Машиностроение», 1956 (Труды ВНИИкима, вып. 1), с. 37—42 с ил.
51. Иванов М. Е., Елухин Н. К. — «Кислород», 1958, № 3, с. 8—11 с ил.
52. Вишнев И. П., Елухин Н. К. — Аппараты и машины кислородных установок. М., «Машиностроение», 1960 (Труды ВНИИкима, вып. 4), с. 85—89 с ил.
53. Елухин Н. К., Вишнев И. П. — Аппараты и машины кислородных установок. М., «Машиностроение», 1959 (Труды ВНИИкима, вып. 3), с. 5—8 с ил.
54. Невструева Е. И., Романовский И. И. — «Инженерно-физический журнал», 1967, т. XIII, № 5, с. 701—707 с ил.
55. Karby D. B., Westwater J. W. — «Chem. Eng. Progr.», 1965, v. 61, № 6, p. 57—60.
56. Haspeti H. B., Mesler R. B. — «O. J. Ch. Journal», 1965, v. 11, № 4, p. 662—664.

57. Karwat E. — «Chem. Eng. Progr.», 1957, v. 53, № 3, p. 187—189.
58. Файнштейн В. И., Назарова К. А., Масумов Д. П. — «Криогенное, кислородное и автогенное машиностроение», 1972, № 1, с. 11—12.
59. Ероян Р. С., Балабин В. С. — «Кислород», 1959, № 3, с. 33—34 с ил.
60. Правила защиты от статического электричества в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1963. 18 с. с ил.
61. Кислород. Справочник, под ред. Д. Л. Глизманенко, т. II М., «Металлургия», 1973. 463 с. с ил.
62. Руководящий технический материал. Основные положения по защите от взрывов стационарных воздухоразделительных установок (РТМ 26-04-11—68). М., ОНТИ ВНИИхимаш, 1968, с. 28.
63. Поляков В. Г. Кислород. М., Учпедгиз, 1961. 82 с. с ил.
64. Pollitzer W. — «Z. f. angew. Chemie», 1923, Bd 26, № 39—40, s. 262—266.
65. Стрижевский И. И. — «Изв. АН СССР. ОН», № 3, с. 51—62 с ил.
66. Никитин С. Н. — «Кузнецкстрой», 1936, № 1—2, с. 161—163.
67. Karwat E., Klein G. — «Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft», 1961, № 11, s. 28—35.
68. Clippinger P E., Morris G. J. — «Aircraft Eng.», 1959, v. 21, № 365, p. 204—208.
69. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник, под ред. И. В. Рябова. М., «Химия», 1970. 336 с. с ил.
70. Coward H. F., Jones G. W. — «Bull. Bur. Mines», № 503, p. 1—5*.
71. Иванов Б. А., Мелихов А. С. Компрессорные машины. М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1968, № 2, с. 5—7.
72. Иванов Б. А., Когарко С. М. — «Журнал ВХО им. Менделеева», 1964, № 3, с. 10—12 с ил.
73. Kohle H. — «Autod. Metallbearb.», 1932, Bd 25, № 12, s. 180—183.
74. Rimarski W., Noack K. — «Autod. Metallbearb.», 1932, Bd 25, № 8, s. 113—115.
75. Иванов Б. А., Шепотьев Н. А. — «Кислородная промышленность», 1967, № 1, с. 31—35.
76. Иванов Б. А., Наркунский С. Е. — «Криогенное, кислородное и автогенное машиностроение», 1969, № 3, с. 16—18.
77. Loison R. — «Comptes Rendus», 1952, v. 234, № 5, p. 512—513.
78. Kehat. — «Advances in Cryogenic Engineering», 1962, v. 7, p. 163—168.
79. Гордеев В. Е. — «Промышленная энергетика», 1964, № 12, с. 24—27 с ил.
80. Дыхно Н. М., Иванов Б. А., Шепотьев Н. А. — «Кислородное и автогенное машиностроение». 1966 № 3, с. 24—25 с ил.
81. Groves V. E. — «Iron and Steel Eng.», 1965, v. 42, № 1, p. 88—91.
82. Jackson I. D. — «Defence Metals Inform. Center. Memorandum», 1963, v. 28, № 163, p. 1—28.

* Извлечения имеются в журнале «Кислородная промышленность». М., НИИТЭХИМ, 1966. № 2, с. 16—22.

83. Правила техники безопасности и промышленной санитарии при производстве кислорода, ацетилена и газопламенной обработке металлов. М., «Машиностроение», 1966. 119 с.
84. Руководящий технический материал. Оборудование кислородное. Смазочные материалы для работ в среде кислорода и обогащенного кислородом воздуха (РТМ 26-04-28—70). М., Минхиммаш, 1972. 10 с.
85. Борисов А. А., Иванов Б. А., Шепотьев Н. А. — «Кислородная промышленность», 1970, № 1, с. 19—21 с ил.
86. Руководящий технический материал. Кислородные центробежные компрессоры. Прокладочные материалы для работы в среде кислорода (РТМ 26-04-4—67), М., Минхиммаш, 1967. 12 с. с ил.
87. Руководящий технический материал. Арматура кислородная и редукторы. Условия безопасного применения неметаллических материалов (РТМ 26-04-30—71). М., Минхиммаш, 1971. 14 с. с ил.
88. Руководящий технический материал. Арматура кислородная. Условия безопасного применения металлов и сплавов (РТМ 26-04-25—70). М., Минхиммаш, 1971. 9 с. с ил.
89. Cryogenic Safety Manual, L., 1970, p. 121.
90. Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов. «Металлургия», 1973, 31 с.
91. Сумченко В. А., Архангельский Л. Н. — «Безопасность труда в промышленности», 1971, № 6, с. 15—16.
92. Воропай П. И., Шлепов А. А. — «Безопасность труда в промышленности», 1971, № 1, с. 44—45.
93. Тонин В. Н. — «Кислородная промышленность», 1965, № 3, с. 14—16.
94. Типовой технологический регламент по производству технического кислорода. М., Metallurgizdat, 1958. 254 с. с ил.
95. Дыхно Н. М., Гузей А. С. — «Криогенное, кислородное, автогенное машиностроение», 1971, № 4, с. 15—16.
96. Артомасов А. Д. — «Безопасность труда в промышленности», 1970, № 4, с. 43—45.
97. Кондрашев А. М., Сибалов Л. Б. Сборник правил и руководящих материалов по котлонадзору. М., «Недра», 1971. 527 с.
98. Иванов Б. А., Наркунский С. Е. — «Безопасность труда в промышленности», 1971, № 9, с. 24—25 с ил.
99. Отраслевой стандарт. Оборудование кислородное. Методы обезжиривания (ОСТ 26-04-312—71). М., Минхиммаш. 85 с. с ил.
100. Wessing W. — «Der Maschinenschaden», 1966, № 7/8, s. 97—99.
101. Спринг С. Очистка поверхности металлов. М., «Мир», 1966. 128 с. с ил.
102. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. Татиевского, М., Гостопиздат, 1960. 412 с.
103. Петухов С. С., Трохина Г. А., Александрова Г. А. — «Криогенное, кислородное, автогенное машиностроение», 1972, с. 12—14.
104. Вагян Е. В., Катина Н. Ф., Мельниченко А. А. — «Криогенное, кислородное, автогенное машиностроение», 1971, № 2, с. 16.
105. Evans R. B. Chem. Eng. Progr., 1959, v. 55, № 6, p. 54.

ГАЛИНА ФЕДОРОВНА ДЕНИСЕНКО
ВЛАДЛЕН ИОСИФОВИЧ ФАЙНШТЕРИН

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОРОДА

Редактор издательства *Г. К. Петрова, Л. М. Цесарская*
Художественный редактор *Д. В. Орлов*
Технический редактор *В. А. Лыкова*
Корректоры *Н. А. Дынина, Л. И. Тубина*
Переплет художника *А. А. Акимова*

Сдано в набор 5/IV—1974 г. Подписано в печать 11/X—1974 г. Т-17338.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 14,28.
Уч.-изд. л. 14,90. Тираж 10 000 экз. Заказ 126. Изд. № 2248. Цена 86 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г—34, 2-Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
г. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

86 коп.

«МЕТАЛЛУРГІЯ»