

十四种危险工艺之氧化工艺的本质安全分析 -----三元组分图及 LOC 绘制

碳氢化合物的氧化是非常常见且重要的化工过程，典型的氧化过程有己内酰胺（环己烷氧化）、环氧乙烷（乙烯氧化）、对苯二甲酸（对二甲苯氧化）和氯乙烯（乙烯氧氯化）等。这些工艺过程都是利用空气或氧气作为氧化剂进行反应。但是，氧化过程却常常因为控制失效而导致爆燃事故的发生。爆燃事故是因为氧化工艺没有按照正常的工艺路线进行从而导致了烃类物质与氧气的燃烧。由于爆燃放出的热量是正常氧化过程的十倍以上，会使反应器内的温度和压力瞬时增加，导致严重的火灾、爆炸事故的发生。因此，爆燃也成为了氧化工艺过程中最大的潜在危害之一。

1、三元组份图

对于能够形成可燃性气体混合物的环境，危险识别主要取决于具体的工况条件，如温度、压力和气体组成等。在该种情况下，一种基本的危险判别方法就是利用燃烧的三元组分图来进行识别。

三角形的三条边分别对相应可燃气体、氧气和惰性气体的浓度，三个顶点表示可燃气体、氧气和惰性气体浓度100%的点。点A表示混合气体的组成为甲烷60%、氧气20%和氮气20%。虚线包围的区域点表示由甲烷、氧气和氮气组成的混合气体是可燃的。因为点A位于该区域之外，所以按点A的百分比形成的混合气体是不可燃烧的。

空气线代表可燃气体与空气形成的各种不同百分比的混合物。空气线与氮气边的交点为79%（表示氮气的组成占79%，氧气的组成占21%）。空气线与可燃区域虚线的交点就是通常我们说的可燃气体的爆炸上限和爆炸下限。

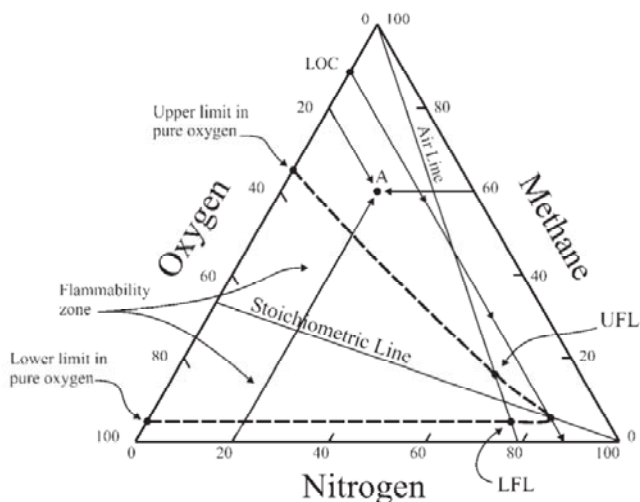


化学计量线是可燃气体与氧气按化学计量比混合形成的线。Z是氧气的化学计量系数，化学计量线

与氧气边的交点对应的氧气浓度为： $100 \left(\frac{z}{1+z} \right)$ 。化学计量线反向一直延伸到氮气的顶点。

$100 \left(\frac{z}{1+z} \right)$ 表示1mol可燃气体与z mol 氧气混体，总的气体摩尔数为 $(1+z)$ mol，所以氧气的百分比为

$100 \left(\frac{z}{1+z} \right)$ 。



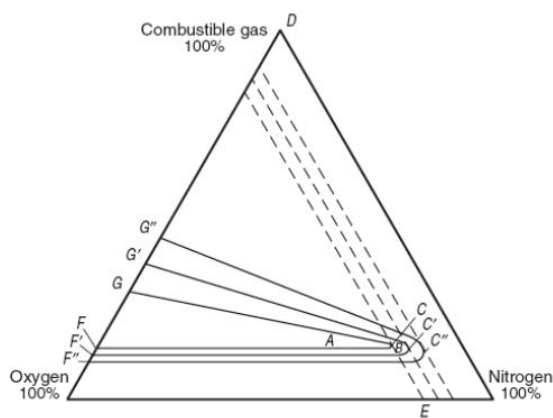
三元组分图中燃烧区域的形状和尺寸也是随着可燃气体种类、温度、压力和惰化气体的种类而变化。

(1) 温度、压力影响

系统压力上升将导致燃烧上限上升和燃烧下限的下降，限制氧浓度LOC也从C点，移到了C'点和C''点。相对于燃烧上限的变化来说，燃烧下限的变化不是十分的明显。

系统温度的提高也有同压力影响相似的变化趋势。

但是每一种可燃气体的三元组分图受温度和压力的影响是不同的。



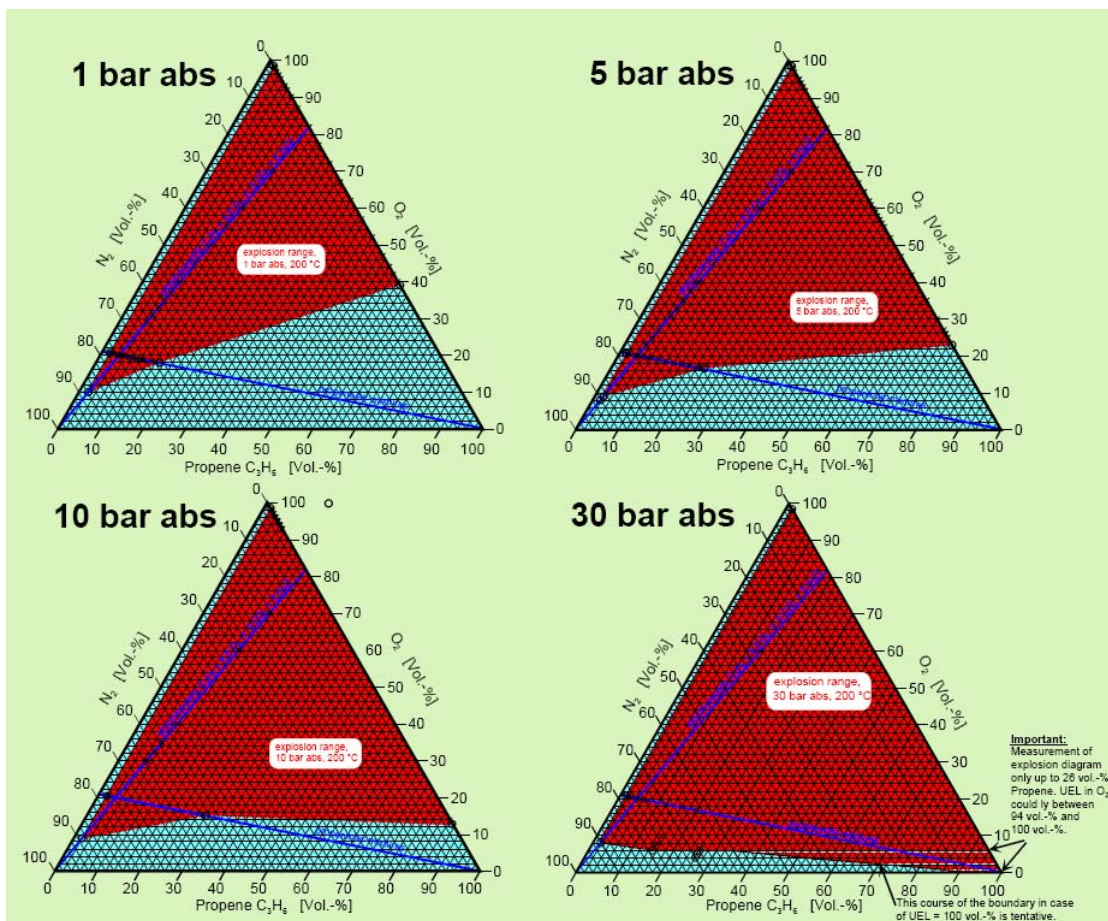
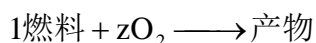


图 丙烯的爆炸极限随压力的变化图

2、可燃性区域的绘制 (Flammability zone)

化学计量线 (stoichiometric line) 表示所有氧及可燃气体可能混合的化学计量比例，反应方程式如下：

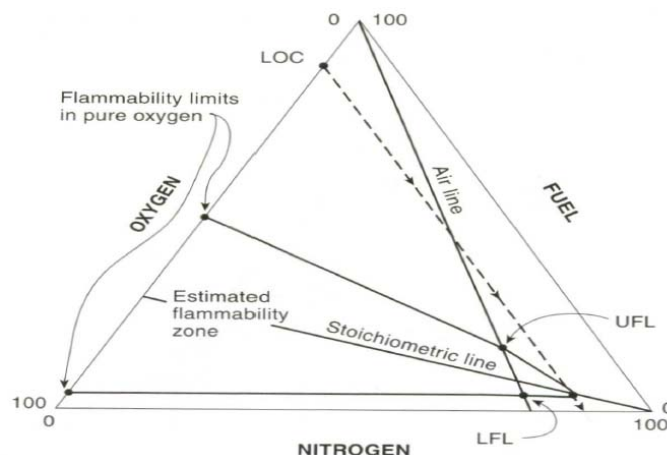


与氧轴的交点为： $\frac{z}{1+z} \times 100$

利用以上化学计量线的估计，可在可燃性区域三角形中绘制标志，而此化学计量线就是爆炸最大压力的趋势线。

气体可燃性区域图的绘制方法有很多，在此仅介绍两种。

(1) 方法一



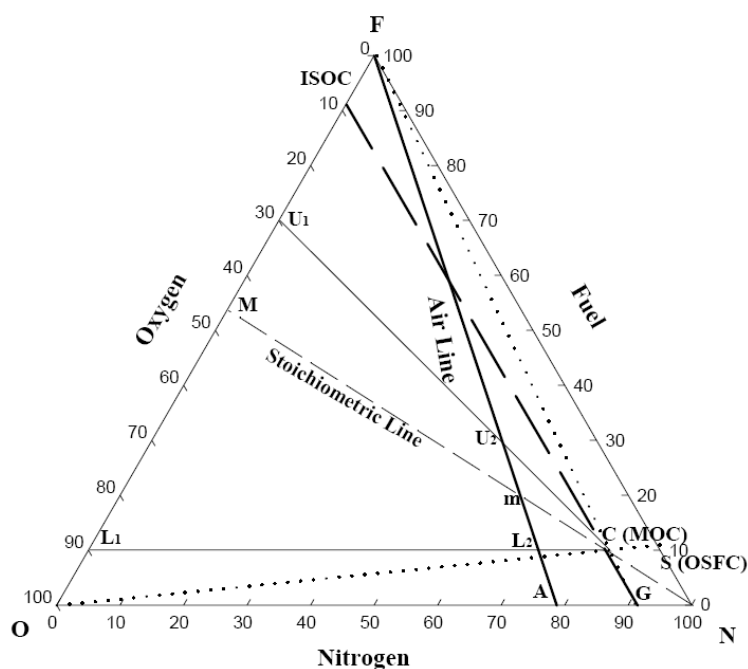
上图画出了在空气中的燃烧上下限，MOC（最低氧浓度），及在纯氧下的燃烧上下限，步骤如下：

- 画出空气中的燃烧上下限；
- 再画出纯氧下燃烧上下限；
- 使用公式找出在氧轴上的化学计量点而且画出从 100%氮的顶点到此点将其连接。
- 在 MOC 向纯氧的坐标轴上找出各不同氧浓度下的燃烧上下限。
- 连接燃烧上下限的各点。

可燃性区域图用这个方法所得到的在真实情况下只是个近似值。

方法二

由于可燃性物质的爆炸不但与物质本身的化学性有关，而且依赖于周围的条件。例如，起始温度、起始压力的不同会导致燃烧上下限的范围扩大或缩小，很难用一般定量关系来说明。因此，可利用较简单的可燃性区域的图示法来表示，如图所示。由于此方计算较为简单，并可立即得出不同比例混合气的燃烧极限，所以较为广泛的接受与应用。通常用可燃性气体、助燃气体及惰性气体来当作三角形的三顶点来说明如何完成一个可燃性三角形。先求出底线的 A 点即空气组成（21%氧、79%氮），再由 F 点连到底边 A 点，此线为空气线。在利用实验求出可燃性气体 F 点在氧气中的燃烧上限 U1，燃烧下限 L1，在空气中的上限为 U2，下限为 L2，再将 U1U2 及 L1L2 连接得到交点 C，此点为爆炸界限氧浓度（MOC）。L1L2 几乎与底线平行，即表示燃烧下限在范围内不受氧含量的影响，而 U1U2、L1L2 及 C 点所围三角形区域即为可燃性区域。



若可燃性气体在氧和空气中的化学计算比值分别为 M 及 m ，则理论上 $NCmM$ 四点汇在同一直线上，但实际上所测得 C 点会稍稍上移。而从 F 点向 C 点取直线会交于底线 G 点， G 即为氧极限浓度的理论值 ($ISOC$)。介于 GN 间的介质，无论可燃性气体浓度多大，都不会发生燃烧。再由 O 点向 C 取直线交 FN 线与 S 点 ($OSFC$)，以惰性气体 N 稀释可燃性气体至 SN 间与空气混合成任何浓度都不会有燃烧产生。若可燃性物质浓度落在 $FU1CS$ 所围的区域中，则在密闭空间中不会产生爆炸反应，但若泄漏与空气中则有可能引起燃烧反应。所以，一个可燃性三角形可分为三个区域， $U1L1C$ 所围的具有爆炸危险性区域， $FU1CS$ 所围具有可燃性但无爆炸危险的区域及 $L1ONSC$ 所围不会产生任何燃烧或爆炸反应的区域。

当可燃性物质浓度高于爆炸上限浓度后，会产生淡蓝色火焰（冷焰现象），此时并无爆炸现象，还能产生微弱的燃烧现象，此燃烧区域于可燃性三角形区域的 $FU1CS$ 范围内，该区域内之燃烧不爆炸。所以，在工艺安全设计时需要加以考虑。

OSFC 与 ISOC

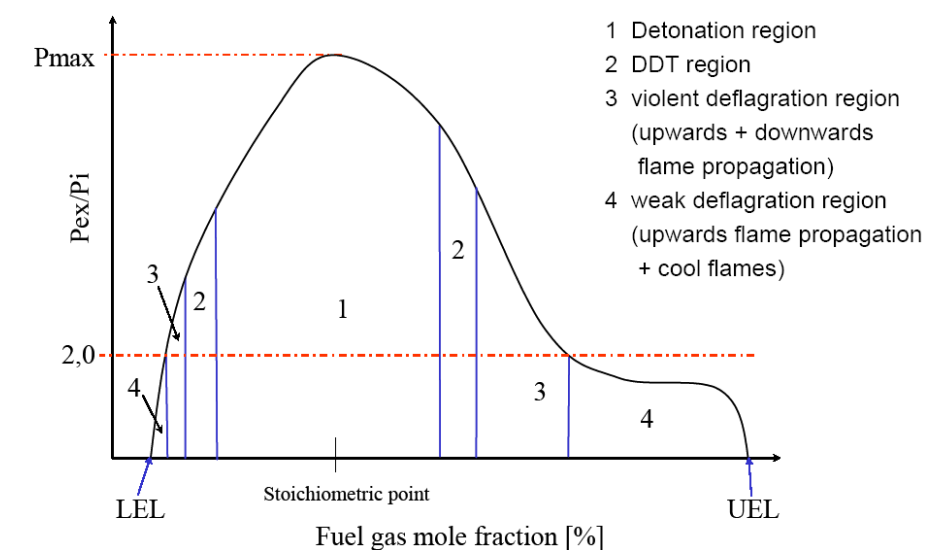
- $OSFC$ (Out of service fuel concentration) 表示当一装有 100% 燃料容器废弃不用时，必须充入空气将容器中可燃烧气体排出，并且须避免造成火灾爆炸危害，此时的容器内燃料浓度必须低于一个标准，此标准称为 $OSFC$ 。
- $ISOC$ (In service oxygen concentration) 表示要在一个空储槽中添加可燃性物质，必须当槽中氧浓度低于一个允许的标准，此标准称为 $ISOC$ 。计算方式分别如下：

$$OSFC_{moc} = \frac{MOC}{z(1 - \frac{MOC}{21})}$$

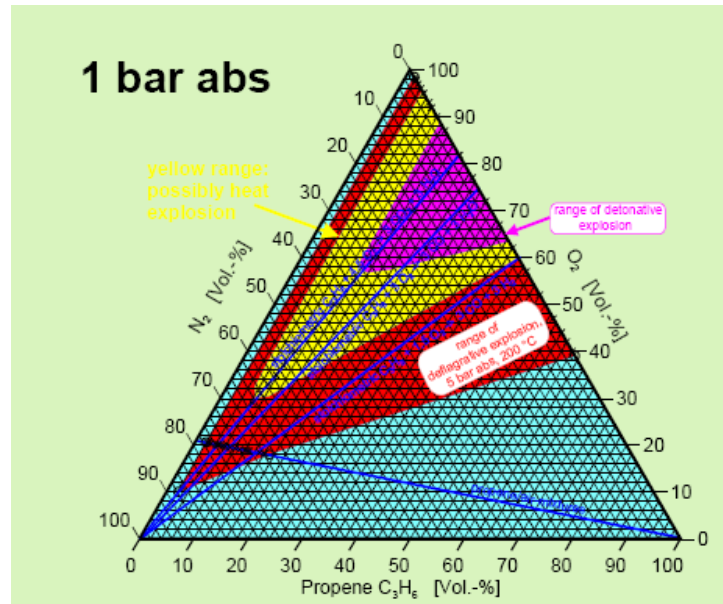
$$ISOC_{moc} = \frac{MOC \times z}{(z - \frac{MOC}{100})}$$

利用以上的计算方法，将其参数值绘制与可燃性区域的三角形内，便可以得到准确的爆炸区域的估计。

3、可燃区域分类



根据爆炸压力的比值和可燃气体的浓度对可燃气体可燃区域进行了归类。从图中可以看出，把可燃区域主要分为了四类，分别是爆轰区域、爆燃到爆轰的转变区域、强爆燃区域和弱爆燃区域。并且，从这个图中可以看出当可燃气体浓度超过LEL以后，即使浓度再增加很少，压力升高的速率变化非常快。但是，当可燃气体的浓度快达到UEL时，存在一个非常重要的区域那就是有很长一段的弱爆燃区域，这个区域的特征是产生边缘火焰（marginal flame），边缘火焰的火焰流是比较小的。在这个区域，一旦点燃后爆炸压力的比值不是很高，不会对设备造成非常严重的破坏。并且，在这个弱爆燃区域的爆炸特性常数 K_s 是非常低的，可以对设备采取非常有效的保护措施。



事实上，当在爆炸极限内进行工艺操作时，首先考虑的问题是可燃性气体混合物的自燃，它取决于温度、压力和停留时间；其次，需要考虑的是可燃性气体混合物能够哪一个燃烧区域；最后，考虑的是爆炸发生以后设备的耐压能力。

康安保化工安全咨询有限公司是专业从事工艺安全及风险管理的公司，主要致力于危险与可操作性分析（HAZOP）、安全完整性等级（SIL）评估、定量风险评估（QRA）、运行阶段工艺安全分析（OPS）、工艺安全审核和HSE量化审核等工艺风险管理和QHSE咨询服务。

目前，康安保公司分别在北京、上海、青岛和成都设有办公室，整个公司的技术团队有SHELL（壳牌）、DNV（挪威船级社）、BP（英国石油）、WorleyParsons（新加坡沃利帕森）、Capgemini（法国凯捷）、SINOPEN（中国石化）、Petrochina（中国石油）等工程技术背景的人员组成。



如您需要任何信息，欢迎您与康安保公司联系：

李奇

技术总监

康安保化工安全咨询有限公司

手机：18611947316

Q Q:121438347

E-mail: Service@qdhse.com

www.qdhse.com