

国外技术资料

工业气体的 生产和应用

(1973年英国低温会议文集)

杭州制氧机研究所

一九七六年六月

国外技术资料

工业气体的生产和应用

(1973年英国低温会议文集)

江苏工业学院图书馆
藏书章

杭州制氧机研究所

一九七五年十月

工业气体的生产和应用

(内部资料 仅供参考)

编辑出版 杭州制氧机研究所

印 刷 邯郸地区印刷厂

定价：1.00元

毛主席语录

什么“三项指示为纲”，安定团结不是不要阶级斗争，阶级斗争是纲，其余都是目。

千万不要忘记阶级斗争。

翻案不得人心。

社会主义革命革到自己头上了，合作化时党内就有人反对，批资产阶级法权他们有反感。搞社会主义革命，不知道资产阶级在哪里，就在共产党内，党内走资本主义道路的当权派。走资派还在走。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

出版说明

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”和“外国一切好的经验、好的技术，都要吸收过来，为我所用”的教导，为了解国外深冷技术的新情况、新动向，我们组织了西安交通大学、浙江大学、北京钢铁学院、华中工学院、南京工学院、北京钢铁设计院、上海工化研究院、开封空分设备厂、四川空分设备厂、杭州制氧机厂及杭州制氧机研究所等十个单位的同志翻译了这本文集。

本文集主要介绍氧、氮、富氧、氢的制取与应用，其中包括空分设备的设计、使用、测试、吸附技术、氢的制取和应用等19篇文章，可供从事低温工作的工人、技术人员和有关院校深冷专业的师生参考。

在翻译出版这本文集的过程中，蒙上述各单位的同志及邯郸制氧机厂、邯郸地区印刷厂大力协助，在此仅表谢意。

由于我们的水平有限，错误之处，在所难免，欢迎读者同志批评指正。

一九七六年六月

目 录

1、冶炼工业和焊接工业中的工业气体.....	(1)
2、工业气体与环境.....	(7)
3、氧与氮产品流量比对空分装置设计的影响.....	(17)
4、富氧空气.....	(27)
5、空分装置及氮装置中稀有气体的回收.....	(36)
6、工业气体透平膨胀机及膨胀过程.....	(44)
7、大型空分装置的验收.....	(55)
8、低温流体的密度测量.....	(62)
9、转化法制氢——选用的方法及其经济性.....	(70)
10、氢低温回收装置流程设计的讨论.....	(79)
11、氢气在烃加工中的应用.....	(88)
12、变压吸附制氢装置的运行情况.....	(104)
13、英国国立物理实验室在低温材料方面的工作和资料工作.....	(114)
14、多组份低温相平衡的预测——两种计算方法的比较.....	(123)
15、板翅式冷凝蒸发器的热力设计.....	(129)
16、气体分离的吸附技术.....	(139)
17、航空及宇宙航行工业中的低温流体.....	(151)
18、工业气体在原子能发电站中的应用.....	(158)
19、英国工业气体的展望.....	(171)

冶炼工业和焊接工业中的工业气体

H.R. Miller and F.W. Lunau

摘 要

本文的内容不仅涉及工业气体在冶炼过程中的现有用途和未来的用途,而且还涉及工业气体在钢的半成品和成品生产中的应用。很明显,这里包括焊接技术中的最新成果。就炼钢过程而言,应用氧气的规模愈来愈大,目前,绝大多数新炼钢设备都是碱性氧气炼钢炉。不过,经过最近二十年的发展,我们已看到开始使用更多的氮气,例如,在碱性氧气炼钢炉的烟气回收系统中。而且在不锈钢生产中还需要大量的氮气。本文还介绍了工业气体作为燃料气体和在电弧焊中的应用。在投资少、用途广、劳动强度大的氧气乙炔焊接和黑色金属切割中,工业气体用来作为燃料气体。在电弧焊中,工业气体有两项主要用途:保护或控制熔化金属的冶金过程和电弧的形成,进而影响熔化金属从电焊条向下流动的情况及焊缝的形状。为了得到最佳使用效果,本文介绍了氮气、氧气、二氧化碳及其混合物的应用范例。

在金属生产和加工新工艺中,工业气体起主要作用。工业气体在冶金工业和焊接工业中的用途是多种多样的,但基本上可分为两大类:冶金和焊接。这两个部分截然不同,因此在本文中 will 分别加以讨论。

1. 用于冶金过程中的工业气体

在过去25年中,许多工业气体在金属炼制工业中的应用已变的很重要,在许多情况下,是必不可缺的。现在大概没有一个人对大气中最丰富的三种气体(氧、氮、氩)已在冶金过程中找到稳固的地位而感到惊奇。

1.1. 钢、铁生产

应用最广泛的金属当然是钢。值得注意的是:在英国,炼钢的平均耗氧量由1948年的零提高到现在的45M³/吨,而钢产量大约增加了一倍。

最初,钢是用高炉生产的铁经过长时间炼制而成的。简要说,就是把不需要的元素、如碳、硅、磷、锰,用氧化法从铁中除去。在大量使用氧气以前,采用以大气中的氧和矿石中的氧进行氧化的方法。这两种主要方法就是转炉炼钢法和平炉炼钢法。

在继续谈论炼钢以前,先谈一谈用氧炼铁的问题。这是由矿石炼钢的第一步。几乎世界所有的铁,都是在高炉中使含氧化铁的矿石还原而生产的。原矿、烧结矿、球团矿,连同冶金焦炭和熔剂一起装在高炉中,把经过预热的空气鼓入高炉底部。与铁矿石、炭以及由焦炭

生成的一氧化碳进行反应，而把铁矿石还原成铁。世界上面临着炼焦用煤的严重短缺和供应的可能枯竭，加之焦炭价格的猛涨，迫使各炼铁厂竞相减少高炉内的焦炭耗量，或发展完全不用焦炭的冶炼方法。

高炉炼铁所需的焦炭量，可用向炉缸内喷射烃类的方法来降低。但烃类的自身裂化，会使炉缸冷却，从而限制了烃类的喷射量。这个问题可以用氧气富化鼓入高炉中的空气来克服，并且已为许多炼铁厂实际应用。一种降低焦耗更为有效的方法是喷射裂化烃类，而在实现裂化的部分氧化过程中也需要氧气。

在50年代初期，当能够大量制取氧气时，许多平炉工作者就用氧气进行精炼和富化鼓入的空气，大大改善了炼钢的速度和效率。使空气通过液态铁的底吹转炉炼钢法是一种很成熟的方法，只要用氧气代替空气，就可得到改善。但这种方法由于炉子的风口形成高温，使耐火材料的寿命大大缩短而遇到困难。最后创造出一种利用蒸气和氧气混合物的转炉型冶炼方法，名为VLN。蒸气自动分解，有效地冷却反应区。

进行上述工作的同时，欧洲许多国家，在纯氧顶吹炼钢方面取得了进展。到现在为止，最成功的方法为LD或碱性氧气炼钢法（BOS）。目前，世界上钢产量的60%是用这种方法生产的。

在碱性氧气炼钢法中，从水冷喷枪中出来的高速氧气射流，对有耐火炉衬的炉腔内的废钢和铁水混合物表面进行冲击。在工作过程中，由于熔解了的炭被氧化，生成大量的一氧化碳，并通过烟罩收集起来排出炉外。这样收集起来的气体，从它的热值来看，是有用的，但由于在输送和清洗系统中可能引起爆炸，所以又是危险的。为了从BOS炉中收集这些废气或进行安全处理，必须使空气和这个系统隔绝，现在已创造出许多利用氮气的办法。基本上是：以氮气封闭烟罩，防止空气进入系统中。

氧气炼钢的最新发展是返回到底吹的方向，把气态或液态烃喷射到炉子底部，以自身裂化的方法冷却反应区。在这个领域内，最有发展前途的方法，已知的为Q—BOP和OBM法。与常用的BOS法相比，这些方法的优点是可增加金属的产量，并能采用更大的废钢比。

由于以部分铁水装炉操作的平炉正被BOS法所代替，冷料装炉的平炉，正被电弧炉所取代，许多种钢，从钢筋到高级合金钢是在电弧炉中炼制的。世界上的钢产量，约有13%是用这种方法生产的。

在电弧炉中使用氧气脱炭，已有好多年了。其办法是：使氧气通过喷枪直接喷入金属内，以除去金属内的炭。利用氧气减少熔炼时间，是最新的发展。英国大多数电弧炉工作者是遵循这个操作方法的。在大型炉方面，把氧气喷入炉内，以帮助炭极在炉内生成的一氧化碳和加入炉内含碳物质的燃烧。好多小型炼钢炉，也用这种操作方法，有些炼钢炉则利用氧气和烃类在一个氧气燃料烧咀上燃烧。使火焰直接喷在炉料上，加速熔炼过程，从而降低电耗。

1.2. 直接还原

许多直接还原方法正处于发展阶段，这些方法，主要是利用裂化的烃类当作还原剂，从矿石中直接生产粒状铁或海绵铁。如前所述，部分氧化是人所共知的裂化烃类的方法。在高炉中和直接还原方法方面使用这种气体为氧气提供了巨大的潜在市场。

1.3. 不锈钢的制造

应当特别指出的是，工业气体在不锈钢制造中所起的作用。几年以前，商业上大量使用氧气，使不锈钢屑在电弧炉内重新熔化和精炼，革新了不锈钢的制造方法。在不锈钢制造过程中，必须从熔池中除去炭，为了达到这个目的而又不使铬遭受严重氧化，只有使氧气直接喷入熔池。在采用吹氧工艺以前，不锈钢是熔化和精炼普通碳素钢，在精炼终了时，加入镍和铬制成的。后者是以昂贵的低碳铬铁形态加入的。

进一步改进不锈钢炼制用氧技术的新发展是一种名为 AOD 的底吹法(氩氧脱炭法)。这个方法使用的炉料为不锈钢屑和廉价的高碳铬铁所组成。炉料在电弧炉内熔化后，送到氩氧脱炭炉内，根据钢的质量要求，用氧氩或氧氮进行底吹。由于系统内一氧化碳分压降低，惰性气体的存在有助于炭的氧化，而使铬不至过分氧化。使用廉价的炉料和由于在电弧炉外进行精炼能大大提高产量，因而，使这种炼钢方法受到人们的重视，很快就会得到广泛应用。

1.4. 非铁金属

在非铁金属生产中，由于冶炼方法的性质，对工业气体的需要较少。但是，非铁金属工业所使用的一些冶炼方法与钢铁冶炼方法相似，因而这些工业气体——特别是氧气——已被采用。

铜、铅、铋和锌通常是在鼓风炉中生产的，鼓入富氧空气的方法逐渐受到欢迎。许多非铁金属是在煤气或燃油反射炉中冶炼的，很大一部分制造厂用富氧火焰和氧气燃烧咀工艺改善了炉子的熔化速度。

第二期制铝工业中，为了脱氧要耗用大量氮气。氮气有时和氯气混在一起，通过液态金属鼓泡，吹除熔解的氢气和非金属颗粒。

1.5. 粉末冶金

宇宙空间和其他要求高的加工工业已经迫使冶金工业紧步跟上对新材料和新制造工艺的要求。

在高强度无偏析的零部件生产中，粉末冶金正作为一种主要工艺出现，并为惰性工业气体提供了坚实的市场。

黑色金属粉末和非铁金属粉末，都是以高速气体使液态金属流雾化而制成的。对许多黑色金属来说，氮气是适宜的，但有些和氮气产生反应的国外合金，必须用氩气雾化。把金属粉末制成机械零件采用热静压法或烧结法，在很多情况下，这些过程必须在惰性气体保护下完成。保护气体根据合金的成分可以是氮气也可以是氩气。

2. 焊接中的工业气体

在焊接中，工业气体的主要用途有二：燃烧用〔1〕和在电弧焊时保护焊池〔2〕。

2.1. 燃烧

一般来说,乙炔或丙烷气体与氧气一起燃烧,以得到高温火焰,从而使热量高速传递。

在这种情况下,其主要用途为气焊。乙炔是唯一具有使焊接既有效而又经济的气体燃料。适当选用氧气乙炔比,可达到最高火焰温度(3100°C),良好的火焰形状,并且可用肉眼观察,能够调整到微还原性火焰。氧气—乙炔焊接是一种用途广、投资少的焊接方法,但需要相当熟练的技术,一般说来,比电弧焊的焊接速度要慢些。

钎焊时,乙炔具有良好的火焰形状,是受人欢迎的气体,燃烧的其他用处,例如预热和焊接后的热处理,其热量的传送,不需要象焊接时那样快,因此,象丙烷这样的低火焰温度气体就满足要求了。

2.2. 切割

低碳和低合金钢的热切割是一个特殊的燃烧事例。切割过程是在喷射的氧气流中烧掉切割区的金属完成的。为达此目的,必须把切割区的温度加热到高于它的燃点(软钢是 900°C)。用氧气流周围的环形氧气—燃气火焰可达到这一温度。除了在不利的情况下,如切割有锈的钢板,并不要求达到最高的火焰温度。丙烷是常用的气体。切割质量和切割工作与切割时所使用的氧气纯度有密切关系,必须使用液氧或优质瓶装氧。

一种专门的协调切割法是使用热力枪。这种枪是可耗损的钢管,内装钢条,通过间隙供以氧气。当预热其顶部使之开始反应后,就能自力维持工作。以燃烧掉管子生成的强烈热量和液态熔剂,甚至能把混凝土烧穿,并且很容易切断,又没有使用机械切割时所产生的那种噪音和灰尘。

2.3. 电弧焊

在电弧焊中,焊条形成的填充金属和焊接区的金属,都是用电弧熔化的。电弧核心温度可以达到摄氏几千度。这就意味着:金属达到的温度远远地超过其熔点,从而很容易被氧化,因此就需要把这种熔态金属保护起来,使其不至因暴露而带来不良影响。这种保护,可以采用熔剂,气体,或两者相结合的方法,最常用的焊接方法,特别是软钢焊接,是采用一种有焊药涂层的焊条,这种焊条也含有产生气体(CO_2 和 H_2)的物质。与电弧焊竞争而夺走大量焊接市场的焊接方法,是单独供应保护气体的焊接方法。发生这种变化的原因有二:第一,它能从一盘钢丝中,连续供给焊条,提高生产效率;第二,它能够焊接那些不能使用焊药的(自生气体)那些金属。如前所述,如果主要要求是为了起保护作用时,则所用的气体就会对电弧的电气特性产生重大影响,因而影响金属由焊条向焊缝的移动情况和焊缝的形状。实际上,由于保护作用容易满足,决定气体选择的是电效应。用单独供应保护气体的方法进行焊接,最初用于轻金属,在这种情况下,采用一根不耗损的钨电极和另外一根作填充用的金属丝。对气体的主要要求是有较低的电离势,以便能形成一个稳定的低压电弧,并使钨电

极和熔态金属不起化学反应。高纯度的氩气，特别是干氩，能够满足这个要求。按照逻辑，下一步的作法是：以可损耗的电极代替不损耗电极。在这种情况下，发现氩仍然是可选用的良好气体，因为从电极上熔化的金属很顺利地就被电力推过电弧隙。

以同样的方法进行钢材的氩弧焊时，也发生过困难。这些困难，是在氩气中加了一小部分氧气（1.5%），藉以降低金属的表面张力，使金属形成小滴解决的。但是在工件熔化区的形状方面仍然存在困难，这就是中心部位过深，于是采用二氧化碳作为保护气体。最后得到兼备这两种气体最佳效果的各种混合剂。

其他情况也是可用。表1所列是对一部分金属和合金选用气体或混合气体的指南。

表1 电弧焊用的气体混合物

气体	被焊接的金属	备 注
氩	铝、轻金属和合金 铜和合金 钛锆和合金 镍基合金	对这些金属最常用的方法是：使金属便于转移，并以电子的飞溅清除焊面。 厚度7毫米以上的材料需要预热 只能向下立焊 一般氩气
氩 + 氮	铝和轻金属合金 铜和铜合金 钛锆和合金 镍基合金	氮达10%时，增加厚板的预热 氮50~70%时，降低需要的预热温度 氮25%时，适于向下立焊和位置焊 氮15~20%时，改善熔解时的特征
氩 + 氧	软性低合金 和不锈钢	氧1~5%时，对焊接金属的成分影响最小。
氩 + 二氧化碳	软性合金 和不锈钢	完成的焊纹好，而且飞溅少。焊纹的形状好，炭被严重吸收时，不能用含CO ₂ 5%至20%的气体。氧达20%时，容许使用选定的纯氩。
二氧化碳	软性低合金钢	价格最便宜，但飞溅严重。使金属的成分改变，并有吸收炭的缺点。
氮	铜和合金	严重起雾和飞溅
氮 + 氩	铜和合金	仍然有飞溅，但比用氮时程度轻

2.4. 电弧切割

燃烧法可用于焊接或切割,电弧法同样也可用焊接或切割。把电弧限制在用水冷却的铜管孔中,能够使温度大大地增高。单独靠熔化就足以烧开一个口子。这种变型方法叫作普拉斯马(Plasma)切割法。电弧用的气体,一般为氮气、氩气或二者的混合物。普拉斯马切割法的优点是:它具有切割铝和不锈钢的能力。由于这两种金属在切割过程中生成氧化物,阻止进一步燃烧,所以不能用传统的氧气—乙炔切割法进行。

3. 结 论

可以概要地说,在需要进行氧化的冶金过程中,氧气作为工业气体,已经获得一个稳固的位置,高炉中的焦炭,溶解在铁中的非金属或火焰中的烃类都需要进行氧化。另外和燃料气体配合起来,它是金属焊接和切割的重要材料。同样情况,惰性气体,氮气和氩气,为了保护金属,防止氧化,已经在冶金工业的冶炼和焊接过程中占有显著地位。

技术的发展使工业气体在冶金工业上的需要不断增长。从工业气体作为提高产量和质量的手段所拥有的潜力来看,似乎可以肯定,其主要用途将会继续发展。

4. 参 考 书

[1] Hewitt, A.D. Weld Met Fabr, vol 40 (1972), no 10, pp 347—350;
no 11, pp 382—389; no 12, pp 416—422

[2] Salter, R.G. and Dye, S.A. Met Constr, vol 3 (1971), no 6,
pp 230—233

讨 论

M. Ruhemann (Petrocarbon Developments Ltd)

为什么美国人焊接用氩,我们用氮?

答:

这主要是氮和氩在英国和美国的相对价格关系问题。在英国,由于氮从加拿大或美国进口的运费高,所以其价格比氩气高。在美国,这两种气体的价格是不相上下的。在两种气体都适用的场合中,只有一小部分氮气,具有显著的技术优点,因此,如果都有可能,在英国趋向于使用氮氩混合气。

工业气体与环境

D.F. Corbett and D.H. Napier

摘 要

工业气体对环境的影响可以从几个方面进行研究,但对这些影响作出客观评价是十分困难的。工业气体的范围比一般术语所指的内容要广泛,而且任何工业气体的生产、贮运及应用等方面都与环境有关,所以有必要选择某些问题来研究,但处理方法不可能都一样。本文主要讨论低温分离的产品气体,但也讨论了以液态贮运或需要与其它气体进行比较的那些气体。在多数情况下,工业气体(如惰性气体)在安全措施或控制工况方面有重大作用;在有些情况下,选用无硫气体燃料(如碳氢气体)就比选用固体或液体燃料优越得多,因为它们燃烧时会产生氧化硫。许多冶金过程(包括生产与加工)也广泛地运用工业气体,在某些场合能提高效率,减少灰尘及燃烧产物。然而,首先需要考虑的是工业气体的毒性、腐蚀性、可燃性等问题,而且随着运用规模的增大,这些问题愈加突出。贮槽结构材料强度降低会导致贮槽的破坏与泄漏,必须引起注意,否则会将应用工业气体的巨大好处一笔勾销。本文对这些问题均作了简要评论,并通过与其他物质的比较,指出工业气体在进一步保护环境和减少大气污染中作出的贡献。

1. 概述:

通常所指的工业气体有好几类,本文仅讨论大量生产的液态工业气体,它们被广泛地应用为冷却剂、燃料、化工原料和惰性保护气体。液化,是生产过程中一个重要阶段,如用以分离其他气体、将最终气体作为冷却剂使用等,把气体液化后贮运也会更方便更经济。当然,有时候这三种情况都要考虑,而有效性、实用性与大规模应用的经济性是紧密相关的。

环境污染也有多种所及,受工业气体应用的影响仅是其中一部分。若要把环境问题谈得广泛些(概略地评价它与日常生活水平的关系)则需要一篇范围广泛的社会政治评论。我们可把范围缩小一些,只讨论工业气体对环境的影响,一般来说,这个问题涉及到生产与应用设备及其周围的安全,工作场所或附近住宅区的安全,以及人们的健康等。

环境污染部分是低温造成的。如本文所指的大部分气体会引起冻伤和接触烧伤,然而,它们却能对环境有间接影响的某些过程如低温生物学、低温外科术及食物贮藏等产生低温的最行之有效的办法。

在多数情况下,工业气体(如惰性气体)在安全措施或控制工况中有着重大作用。在有

些情况下,选用无硫气体燃料(如碳氢气体)就比选用固体或液体燃料优越得多,因为它们
在燃烧时会产生氧化硫。许多冶金过程(包括生产与制作)广泛运用工业气体,在某些场合
下能提高效率,减少灰尘及燃料的消耗。然而,首先需要考虑的是工业气体的毒性、腐蚀性
及可燃性等问题,随着应用规模的增大,这些问题愈加突出。贮槽结构材料强度降低会导致
贮槽的破坏与泄漏,应当引起注意,否则会将运用工业气体的巨大好处一笔勾销。安全贮运
是一个很重要的问题,若发生故障,即使象氮、氧这一类通常是无毒的气体也会因大量集中
而发生重大灾祸。

表 1 几种工业气体的部分特性

气 体	沸 点 (K)	凝 固 点 (K)	临界温度 (K)	气体(1巴, 290K)	
				比容 (米 ³ 公斤 ⁻¹)	气体/液体 米 ³ /米 ³
氧	90	66	154	0.76	843
氮	77	63	126	0.86	683
氩	87	84	151	0.61	823
氦	4	0.8	5	6.4	740
甲烷	112	91	191	1.5	625
乙烷	185	90	305	0.81	435
丙烷	231	85.3	370	0.53	320
乙烯	169	104	283	0.86	487
氢	20	14	33	12	833
二氧化碳	194(升华)	217(在5.2巴)	304	0.55	

表 2 各种材料的最低工作温度

材 料	最低工作温度(K)
碳钢	240
镇静铝钢	220
2%镍钢	210
3%镍钢	170
9%镍钢	70
蒙乃尔合金, 18—8不锈钢和其它	低于10
奥氏钢、铜、铝及其合金	

2. 液化气体的贮运:

从表 1 的数据中可看到在压力为一巴时气体以液态贮存的优点,但需要考虑这些液体的
贮运对环境的影响。

气体在液化前通常需要大型压缩机进行压缩,因此工作场所内的噪声便相当厉害,造成

一种潜伏的危险状况。在噪声、高热、高湿度以及低浓度的毒性物质的综合作用下(或其中某一项的作用下),人往往会感到疲乏、神志不清甚至失去知觉〔1〕,在这种环境下进行工作,发生事故的可能性自然增加。

一九四四年发生在克利夫兰的事件强调了认真选择低温贮槽结构材料的必要性。表2下半部列有低温下受冲击不会发生脆性破坏的材料〔3〕。

选择材料必须进行冲击试验。贮存可燃性气体还要考虑材料的高温性能,否则在发生大灾时丧失强度会造成严重的破坏。

Wigley〔4〕探讨过材料的低温特性,注意到了这样一个事实:面心立方晶格金属(在延性断裂前能承受很大塑性变形)和体心立方晶格的纯金属一样是适宜的低温材料。目前已采用的低温材料有奥氏体钢、冷拉钢和沉淀硬化合金,还考虑采用聚合材料和复合材料。聚合材料(除目前已采用的聚四氟乙烯外)在4 K时延性都很低。虽然聚四氟乙烯的线膨胀系数高,但可以充填另一种材料(玻璃纤维)加以克服,从而减轻其热膨胀的方向性。

因此,只要材料选择恰当,采用外壳为主要承载结构的双壁贮槽就能保证液化气体贮存的可靠性。这种贮槽必须采用绝热层,以控制四周的热流侵入(防止液体的蒸发损失),其中最好的方法是真空粉末绝热〔5〕,所用的真空度通常是10~100毫托(杜瓦容器要求真空度为0.01~0.1毫托),此时热导率能降低到压力为一巴时的10%。

低温液体运输系统的破坏会引起由于机械因素或燃烧而发生的爆炸。机械因素可能是因高沸点气体的冷凝或安全阀的冻结而引起管路堵塞。引起燃烧(先不考虑泄漏)则可能是泵有问题。

用泵唧送液氧有一定的困难。电机和泵体之间必须保持足够的间距,杂质也必须完全清除掉。泵体的结构材料以青铜为最好〔6〕,若采用不锈钢或铝材则要求突出附加间距。此外,泵内必须防止气体窜入或出现气蚀,还需控制轴承强度、安装滤清器和自动遥控进气阀。

在运输过程中,由于两相间的运动会产生静电,所以常常有发生事故的危险〔7〕,电荷的大小由相间的相对速度及流体的电阻率来决定。低温液体中的离子数是比较少的,但是参考资料〔3〕提出了临时从槽车接管来输送液化天然气时需要注意的事项。

液化天然气的电阻率在250V时为 $5 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^{-1}$,在500V时为 10^{15} 〔8〕,而液氢约为 $10^{17} \Omega/\text{cm}^{-1}$ 〔9〕,所以其驰豫时间长而电荷小,若出现火花,由于可燃性低温液体的挥发性高,便形成一种燃料充足的环境。比起许多高沸点的石油馏分来,这些因素能大大地减少事故的发生。

参考资料〔10〕提出将液化石油气和天然气混合贮存。冷却到213~233K的液化石油气能容纳大量的天然气,其数量比通常以气态贮存时(在相同的压力下)要大3~6倍。在213K,压力为6.9巴时,蒸气中含甲烷92%,压力为41.4巴时则为97.2%。这种贮存与再气化的方法看来可用于满足天然气作为一般燃料的高峰要求,以及作为污染程度较低的汽车燃料。

参考资料〔11〕探讨了另一种贮存方法,即以氢浆的形式贮存氢。它的优点是具有潜在冷量,在输送至较热容器的过程中大大地减少蒸发量。

运用规模对环境的影响是另一重大的课题,它包括排量、固定式贮槽的尺寸、数量及公路、

铁路及海洋的装运量。阿波罗宇宙规划采用的液氢输送量已达 10000 加仑/分(45460 升/分), 并已建成一座容量近一百万加仑的贮槽。如今, 已能建造容量为 20000 吨的液化天然气双壁贮槽, 而且设计水平可达五万吨 [12]。Closner [13] 预示, 容量达 4×10^6 米³ 的预应力钢筋混凝土贮槽亦能建造。这样大的规模, 若发生贮存事故, 危险程度自然更大了, 因而需要对这种可能性进行平衡估价, 所以, 进一步研究系统可靠性的工作十分重要。

在贮运中可能发生事故的严重性取决于操作方法和规模, 以及安全装置(自动或手动)的动作时间。此外, 还必须进行事故的预测工作, 火灾、爆炸、窒息等几种可能性都必须估计到, 以便决定所用安全装置的形式与经济性。Connoily [14] 已用这种方法估计出因使用场所输送管路出问题使液氢泄漏可能引起的最大事故, 其泄漏量为 5 加仑(25 升)~15 加仑(74 升), 最大不超过 50 加仑(247 升)。

3. 泄漏和溢流

散发到大气中的工业气体的普遍影响是很大的, 对动植物的影响取决于工业气体的重要成分的性质及其局部浓度。最低限度可能是气味公害, 对浓度的观察各不相同: 有一种大部分人能不受危害地工作的浓度(最初极限值), 又有一系列毒性气体的浓度, 这种浓度是否是致命的取决于毒性气体在空间停留时间的长短。浓度更高时, 又有各种可燃气体的浓度, 这种浓度决定了气体的可燃性, 若超过浓度范围, 一遇火源便发生燃烧, 而且若含有某种混合物, 或至少有部分混合物时, 燃烧时还会发生爆炸。

除此之外, 还有一种能使空气中的氧量降低到生命难以维持(即窒息)的气体浓度范围, 因此, 由液化气体的溢流或泄漏而造成的危害程度往往取决于空气中这种气体浓度的大小。表 3 列有几种典型实例及数据。

某些工业气体即使浓度很低对植物仍有影响, 如乙烯浓度在 0.05 ppm 时便会影响甘兰类植物的生长, 树木也会因靠近其根部的天然气管道的泄漏而死掉。

液化气体溢流后散逸的程度取决于大气扩散、气象条件及地形特征, 可能发生的公害程度, 即由这种散逸程度来决定。当低温液体溢流到较热的表面时, 最初会发生约一分钟的飞溅蒸发, 随后便产生对流沸腾, 这种对流沸腾产生气体的速度较慢, 而且在低风速下保持恒定。由此产生的低温气体也按风速不同或混合在空气中或成层状分布 [15]。若贮存的液化气体是可燃性的, 溢流后又发生燃烧的话, 那末热交换的复热率将会改变。

溢流出的可燃性液化气体扩散到大气中后可能不会马上着火, 而一旦着火, 便会通过散逸气体与空气紊流混合形成的燃料—空气混合物而蔓延开来, 随后形成冲击波, 造成严重的破坏。大型贮槽、大型石油化工设备以及较长的高压管路发生这类事故的可能性更要大。Woolfolk [17] 和 Streehiow [18] 曾讨论过该问题及其控制要领。Burgess 和 Zabetakis [19] 曾就丙烷输送管路破裂一事作过报告, 报告中说: 由此而产生的燃烧烟雾的扩散面积约 10 英亩(4 公顷), 容积达 2×10^6 呎³ (5.7×10^4 m³), 相当于 50 吨三硝基甲苯。

另一些事故是由于某些有机液体(如液化天然气、n-戊烷、n-辛烷)溢流到水中而造成的(如船只在海上发生碰撞或运输系统的终点发生故障), 随着溢流液体的蒸发将发生剧烈爆炸。

这些现象多半是由于过热液相骤然向外散发能量〔20〕以及循环喷射的相互作用〔21〕所致。参考资料〔20〕中指出,运输天然气时不至发生大的事故,因为只有在高级烃的浓度超过正常浓度时才会发生大的事故。但据参考资料〔22〕报道,液化天然气的溢流量为70加仑(约300升)时所造成的后果是很惊人的,而液氮倒无此现象。按某些评论的说法,这可能是液化天然气和液氮与热表面的传热不大一样的缘故。

4. 氧

虽然氧对生命至关重要,但在高压氧室内的工作表明:氧的浓度高于环境中的含量时对所有的有机体都是有害的。然而自然界中大部分生物都能够抵抗过氧化氢特别是过氧阴离子的毒害作用。按Kubitschek的说法〔23〕,这些效果可能与高压氧疗法的经验〔24〕是相反的,在高压氧疗法中,局部空气被改变为几个大气压的纯氧,该疗法已经成功地用于治疗皮肤表面溃烂、皮肤烧伤以及植皮等手术。采用该技术用氧进行处理已经提高了放射线治疗的效果。

高压氧在其他方面如小型呼吸装置、海底勘探用的人造空气等也有好处。

参考资料〔25〕报道了用液氧来处理污水和废物一事。可以推测,用这个方法来解决这一重大环境问题所需的氧量将达到目前用于炼钢的氧量,而且,该法的效率比空气鼓泡氧化法的效率要高四倍,它减少了搅动并使最后排放物更快适合处理要求。

目前,已有有关氧气在空气中的富集影响燃烧作用的报道。遗憾的是,由于大气层性质复杂,计算因贮槽溢流或发生故障而引起的氧气富集的精确值很困难。虽然采用扩散公式能作出某些指导性的估量〔26〕,但Lapin和Foster〔27〕经过观测〔见表4〕后强调指出:这类扩散公式仅能为真正的涡流散逸提供一些粗略的预示,而且由于蒸发和时间的推移其“来源”是变化的。

这种氧气富集能使一般的安全材料如木材、沥青、软木、布、阀门的填料及润滑油等变成可燃性物质〔28〕,因此在富氧环境中考虑着火点很重要。表5列有含碳固体在分解时能产生的某些气体的着火点,因而也是这类固体的着火点。

氧气富集对可燃性的下限几乎无影响,但上限将增加,从而增大可燃性范围。由于最低的燃烧能量在氧气中要降低,所以固体外表面在氧气中的均匀燃烧反应比在空气中来得快。

据Hauser和Rumpei〔29〕报道,普通塑料、弹料、润滑剂、增塑剂及抗氧化剂在液氧中都迅速氧化,看来氧化作用取决于液相的存在(在同样温度的气氧中作用便降低)及反应开始时所用的能量大小。