

一起氩气质量异议的确认、分析及防范

谢 琼

(涟源钢铁股份公司制氧车间, 湖南省娄底市, 417009)

摘要 对一辆 4 m^3 液氩槽车, 客户发现纯度质量问题, 供户从仪器方面入手进行分析确认, 后找出原因: 空气漏入及新制氧机精氩塔工况调整不够, 从而得出低温液体槽车卸液时必须留有一定余液余压; 对精氩塔工况进行调整; 装液之前要分析槽车内纯度。

关键词: 液氩 低温槽车 纯度 原因分析 防范措施

1996年新年伊始, 贵阳申建气体公司来人反映我厂刚运去的一车液氩存在严重的质量问题。我方听后颇为疑惑, 因为我们车间每两小时做一次液氩含氧量分析, 每次结果都在 3 ppm 以下, 现在怎会存在如此严重的问题呢? 带着这个疑问, 笔者奉命赶去现场。

一、确认经过

在申建公司, 笔者仔细检查了液氩槽, 分析取样管及色谱仪。除对对方的标准气存在一点疑问外, 其它一切均很正常。鉴于对方标准气纯度难以确定, 而色谱仪上带有一套空气稀释瓶装置, 所以我们决定撇开对方的标准气, 而采用稀释空气作标准气。具体做法是: 取 100 ml 空气注入稀释瓶, 稀释到 217 ml , 稀释取样时间定为 3 min (分钟), 流速取为 40 ml/min 。这样初始气体浓度可以由稀释法求得:

$$\begin{aligned}\text{氧初始浓度 } C_{01} &= (100 \times 20.93\%) \\ &\quad / 217000 \times 10^6 \\ &= 96.5\text{ ppm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{氮初始浓度 } C_{02} &= (100 \times 78.10\%) \\ &\quad / 217000 \times 10^6 \\ &= 359.9\text{ ppm}\end{aligned}$$

因为在稀释取样分析过程中, 各元素分离程度随时间长短而呈一个衰减梯度, 所以随着

稀释取样时间不同, 所对应的浓度也不同。这个浓度可以用下面的公式计算出来。

$$C = C_0 e^{-(Q/V)T}$$

式中 C ——任意时间所对应的浓度

C_0 ——初始浓度

T ——稀释时间

Q ——稀释气流速

由公式和上述参数可得:

$$\begin{aligned}\text{氧浓度 } C_1 &= C_{01} e^{-(Q/V)T} = 96.5 \\ &\quad \times e^{-(40/217) \times 3} = 55.5\text{ ppm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{氮浓度 } C_2 &= C_{02} e^{-(Q/V)T} \\ &= 359.9 e^{-(40/217) \times 3} \\ &= 207.0\text{ ppm}\end{aligned}$$

取三次分析, 得到峰高平均值

$$\text{氧峰 } h_1 = 25.2\text{ mm}$$

$$\text{氮峰 } h_2 = 61\text{ mm}$$

求得上述标准以后, 再从液氩槽分析取样管取样分析, 三次后求平均值:

$$h_1' = 25.5\text{ mm} \quad h_2' = 177\text{ mm}$$

两相比较:

$$\begin{aligned}\frac{h_1}{c_1} = \frac{h_1'}{c_1'} \quad \therefore \quad c_1' &= \frac{h_1' c_1}{h_1} = \frac{25.5 \times 55.5}{25.2} \\ &= 56.2\text{ ppm}\end{aligned}$$

$$\frac{h_2}{c_2} = \frac{h_2'}{c_2'} \quad \therefore \quad c_2' = \frac{h_2' c_2}{h_2} = \frac{177 \times 207.0}{61}$$

= 601 ppm

因为氧、氮含量分别为56.2 ppm和601 ppm, 远超过10 ppm和70 ppm的国标要求, 证明该液氮不合格。

二、原因分析

既然我们出厂时氮中含氧量在3 ppm以下(为液氮贮槽取样分析, 未作氮含量分析), 而到对方后含氧量达56.2 ppm, 说明主要问题在槽车。按照规定, 每次槽车卸完液后, 必须存留一点液体, 并把进、排气阀关严, 以保证车内有余压, 防止空气漏入, 影响纯度。下面就空气漏入对纯度的影响作个估算。

设漏入空气量为 $x \text{ m}^3$, 空气中氧含量20.93%, 合209300 ppm, 1立方米液态氧挥发得800立方米气态氧, 槽车容积为4 m^3 , 则

混合后氧浓度

$$C = (209300x + 4 \times 800 \times 3) / (4 \times 800)$$

取 $C = 56.2 \text{ ppm}$, 得:

$$209300x = 3200 \times (56.2 - 3)$$

$$x = 0.82 \text{ m}^3$$

由上述估算可见, 只要漏进0.82 m^3 空气, 就可把整车液氮含氧量升高到56.2 ppm。而在槽车内压力低, 进、排气阀未关或未关严的情况下, 由于受空气对流的影响, 4 m^3 的槽车里面漏进0.82 m^3 或更多空气是很容易的。由此可以断定, 槽车未保压是造成这

次质量问题的主要原因。

但是, 氮含量与氧含量的比例, 为什么不接近它们在空气中的比例关系呢? 这是因为: 第一, 氮的沸点-195.8℃, 氮的沸点-185.7℃, 氧的沸点-182.8℃, 我们分析是从液氮槽取气相分析的, 氮的沸点低, 挥发容易, 在气相里, 含量必然会偏高。第二, 液氮中的氮含量可能本来就有点高。这车液氮是我们新投产的10000 m^3/h 制氧机生产出来的, 因为是新设备, 操作可能不娴熟, 个别参数的调节不很合理; 又因为我们的氧气消耗量不很大。从能耗的角度出发, 该机组进行了限产, 而操作工人未对工况进行相应调整, 精氮塔冷凝器液位定得太高, 这样增加了氮气的冷凝量。同时, 精氮塔氮气放空阀开度不够, 使精氮塔压力偏高, 改变了精馏回流比, 液相中氮含量增大。

三、防范措施

通过这次事件, 我们吸取了以下的经验:

第一, 槽车在卸液时, 必须存留一定量的液体, 并关严进、排气阀, 以确保车内留有一定的余压。

第二, 对精氮塔的工况进行调整, 以利于降低液氮中的氮含量。

第三, 槽车在装液之前, 对车内纯度进行一次化验。化验合格后, 再装低温液体。

(1996年1月20日完成, 2月1日收稿)

更 正

本刊1996年第1期第1篇文章“杭钢6000 m^3/h 制氧工程工艺设计”(翁心德), 因我们校对不慎, 有两处差错, 特作更正, 并向作者与读者致歉。

(1) 第4页右栏倒15~16行“……不存在常压氢气管”, 应改为“……不存在带压氢气管”。

(2) 第7页左栏顺8行“污垢系数”中“4.1868”应在其右上角加上“-1”, 即应改为: $(5 \times 10^{-4}) \times 4.1868^{-1}$ 。

——本刊编辑部