

空分制氧技术的研究现状及进展

张自峰

(河南省安阳市安阳钢铁股份有限公司制氧厂)

[摘要]在大气中,氧气含量占比十分高,从大气中制取氧气拥有较为广阔的发展前景。本文结合了空分制取氧气的研究现状,介绍了当前市场中常见的空分制氧技术,希望能够推动该项技术持续发展,应用到更多生产场景中,有效降低制氧成本,促进该技术被广泛应用于生产当中。

[关键词]空分制氧技术;深冷空分;变压吸附;膜分离技术

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.08.226

体积约占空气总体积百分之二十的氧气,是人们生存和生产的重要资源。但是,由于空气中各类成分的影响,人们不能直接使用大气中的氧气,需要通过一系列的分离、制取过程,才能得到符合使用要求浓度的氧气。企业要从制取成本、过程等方面对不同空分制氧技术的进行比较,选择符合使用要求、低成本、对环境影响程度较小的氧气制取技术。

1 深冷空分技术

深冷法空分技术的原理是将周围的空气作为原料,经过压缩、散热、冷却、净化等预处理工艺,采用热交换的方式将气体液化,再利用液氧、液氮在沸点上的差异,进行分离,从而得到氮和氧。低温精馏工艺是由德国人卡尔·林德发明的,深冷法至今已有近百年的历史,特别是在大型气体分离中得到了广泛的应用。深冷空分既能生产氧,又能生产特殊的惰性气体,如氮、氩气,操作费用低,产物气纯度高。国外的深冷空分技术发展迅速,我国引进了深冷空分技术,并将其消化吸收,现已发展至六代工艺。精馏塔通常采用新的原料充填工艺,全蒸馏无氩无氮工艺。随着科学技术的迅速发展,生产出了高纯度的工业气体。目前,氧的纯度已从99.6%上升到99.995%。气体产品由单一的气体向气液两方面发展,不仅局限于氧、氮,而且还可以萃取氩、氖、氪、氙等稀有气体。

因为该技术不能让设备小型化,在军事应用方面,特别是在舰船、战车、战机等特殊的机动作战场合,缺乏一种行之有效的解决方法。精馏过程中,塔板对水平度的要求很高,只有地面上的设备,可以在生产高纯度的氧和氮后进行补充。即便是一些配备了深冷空分设备的大型战舰,也只能在风平浪静的时候进行制氧和制氮作业^[1]。

2 变压吸附空分技术

变压吸附空分技术是从六十年代开始发展起来的,它具有灵活、方便、投资少、能耗低、自动化程度高的特点,在非深冷空分技术中占有举足轻重的地位。通过对流程的改造和新型的高效分子筛(吸附剂)的研制,可以看出变压吸附空分技术的发展。传统的碳分子筛(CMS)是根据动态分离原理,从大气中连续萃取出90%~99.9995%的氮气,并利用沸石(例如CAA, CaX, NaX, LiX, LiX)等。利用平衡吸附原理,从大气中分离出了含氧量为80%~95.7%的氧^[2]。

目前,由于分子筛的性质限制了变压吸附技术的发展,使其在99.5%以上的氧很难被分离出来。另外,单次变压吸附工艺难以得到高纯氧和高纯氮气的双重产品流,限制了其

实际应用。然而,变压吸附技术在军用领域得到了广泛的应用,可以满足船舶上的油库、弹药库的防火、消防、惰性吹扫、仪器防腐等要求;军用微型分子筛制氧机也能生产出93%左右的普氧,以满足部队官兵在高原缺氧条件下的需要。

3 膜分离技术

气膜分离技术是以渗透为基础的,分子沿薄膜的总的化学势下降的方向移动,先移动到薄膜的外层,再进入薄膜内,再向内扩散,最终达到薄膜的内面层,以薄膜两侧的气体分压差为驱动力。根据混合气体中不同成分的气体流经薄膜时的流速差异,从而实现了气体的分离和提纯。在80年代末,气膜分离技术取得了重大突破,研制出了一种结构紧凑、运行稳定、性能稳定的膜制氧装置,广泛应用于冶金、石油化工、医药卫生等各个行业,是国内外研究的一个热点。随着膜分离技术的不断发展,膜法富氧技术在军事、工业、航空航天等各方面都得到了应用^[3]。

随着分离材料的开发和工艺的不断完善,分离材料的氧和氮分离系数 α (阿尔法)在2~7范围内,可以从空气中得到纯度不到50%的氧,通过多层循环膜分离工艺,可以得到超过90%的氧。膜分离法生产氮气时,使用 α 值为7的膜分离物料,单级膜分离可以从大气中直接得到纯度小于99.95%的氮。然而,正如以上所描述的变压吸附技术,它还受到已有分离物质的分离特性的制约。用此工艺很难得到高纯度的氧和氮(通常生产的氮气的含量在90%~99.95%之间,氧的产品在23%~90%),特别是要同时得到高纯度的双产物气流是非常困难的。

与深冷分离法、变压吸附法比较,膜分离技术具有无相变、能耗低、启动快、装置规模随处理能力的变化而变化、

表1 三种空分技术的对比

参数	技术名称		
	深冷技术	变压吸附技术	膜分离技术
制取量/(m ³ /h)	10 ³ 至10 ⁵	5*10至4*10 ³	>10 ³
氧的纯度/百分比	94	93	40
压力/兆帕	2*10 ⁻² 至5*10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻²
能耗/(kW*h/m ³)	0.5(±0.1)	<0.4	<0.4
开始时间/h	27.8	0.2	<0.1
制备成本	低	较低	最低
设备资金消耗	低	较低	最低
使用性能	比较繁琐	较便捷	便捷
设备大小	最大	适中	最小

设备简单、操作方便、可靠性高、不污染环境等特点。三种空分技术的对比如表1所示,可见膜分离技术的优势^[4]。

4 变压吸附与膜分离耦合空分技术

变压吸附技术和膜分离技术都有其优点和不足,它可以一股混合气分为两股或更多股,以达到多股不同的产品气体流动,但是由于通常情况下,膜分离材料的氧、氮分离系数不高,因此只能得到低纯度的氮或氧。为寻找一种高纯度、多产品的现场气体供应替代深冷空分技术,国内外已有许多研究成果。例如,美国已研制出一套分离系统,该系统采用变压吸附与膜分离技术,前级采用变压吸收制氧装置,从95.7%以下的富氧空气中萃取,后级段采用膜分离系统,在合适的步骤中收集高纯度的氮气和废气的动能,从而富集95%~99.9%的氮气产物,从而制备出双产物流;日本也发展出一套双效产品回收体系,其原理是利用两套并联式变压吸附装置,以氮吸附法生产出88%~95.7%的氧,而碳分子筛则可得95%~99.9%的氮气;本研究团队与陕西莫格医疗器械有限公司联合研制了一种新型的具有氧-氮分离特性的新型无机膜分离材料,其原理是利用平衡吸附原理,利用变压吸附原理,先将氮气排出,然后用此方法进行膜分离,得到的医用氧纯度大于99.5%^[5]。

5 变压吸附与深冷法耦合空分技术

由于采用单次变压吸附工艺难以得到高纯度的氮、氧双产品气流,美国研制了一种新型的氧、氮全液化技术,并将其应用于飞机供氧以及灭火系统。Hanover公司研制的TALON系统,利用逆向布雷顿制冷技术,利用变压吸附和深冷法相结合的方式,将经过变压吸附分离的氧气转化为液体氧,储存在杜瓦瓶中,以备飞行机组人员使用;另外,将富氧气体液化后,应用于环控系统、灭火和飞机引擎的冷却,从而改善飞机的红外隐身性能。这一技术已被用于C-17运输机上^[6]。

6 富氧燃烧深冷空分制氧

6.1富氧燃烧深冷空分以及与传统空分制氧技术之间的区别

有别于其他的氧气需要,富氧燃烧需要的产物氧压很低(0.13~0.17 MPa),并且不需要太多的副产品。同时,由于在运行中有少量气体泄漏,使烟气中含有N₂、AR等杂质,需要在CO₂压缩提纯中进行,所以,富氧燃烧需要较低的氧气浓度(85%~98%)。针对富氧燃烧的需氧特性,许多学者从三个方面对双塔空分工艺进行了改进,以减少单耗,改善富氧燃烧发电系统的运行效率^[7]。

措施1:减少空压机出口压力、产品压力不高于指定压力、污氮直接排放等,减少了系统的总输入功率;

措施2:保持空气压缩机出口压力在正常范围内,但是通过扩张做功来恢复一部分产品的压缩功,从而使整个系统的净输入功下降;

措施3:通过增加高空分单元(ASU)的工作压力,获得高压污氮气,并将污氮中所含有的压缩功进行回收,减少了系统的净输入功率。

在此基础上,陆续推出了几种适用于富氧燃烧特性的

三塔流程、双再沸器双塔流程、增压双再沸器双塔流程等。P. Higginbotham等分析了各种空分工艺的产氧量。标准工况中(环境温度15℃、压力101.3 kPa、相对湿度60%、冷却水温15℃),在不考虑电动机、变压器损耗、冷却系统和分子筛再生能源、不含液体和气体副产品物的情况下,在产生95%纯度氧时,将空分装置容量为5400 t/d的不同空分制氧流程的能耗进行了对比。空压机、循环增压机、精馏塔等设备的负荷调整能力和产品需求都会对空分设备的可变负荷性能产生一定的影响。空压机和增压机的负荷调整范围一般在70%~105%之间,但是在低压工况下,为了防止进入喘振区,压缩机往往会开启排气或回路,从而增加了能源消耗。在精馏塔中,筛板塔的最优负荷调整范围在70%~110%之间,如果负荷太小,则会导致筛板漏液;在精馏塔中,使用填料塔时,保持液量小,操作灵活,负荷调整幅度可达到40%~110%^[8]。

自动变负荷是指在满足生产要求的前提下,利用先进的控制技术,对负荷变动相关的多个调节回路进行调整,从而达到降低无功生产和降低氧气放散率的目的。在变负荷率提高至1%/min的情况下,可满足75%~105%的单耗需求。杭氧和浙江大学共同研制的国内第一台自动变负荷空分设备,在南京钢铁联合有限公司投入使用,该装置在变负荷速率达30%的情况下,变负荷调节时间不超过2小时;2号外压缩流程空分装置的自动变负荷调节速率可达1%/min。

结束语

综上所述,企业在分离制取大气中的氧气时,要结合自身情况,结合使用需求,选择符合实际生产需求的制取方法,降低生产成本,提升该技术的使用水平。通过经验积累,有利于研发更多核心技术,促进我国空分制氧朝着全面自主发展。只有实现技术自主,才能避免核心技术被“卡脖子”的现象,进一步降低氧气制取成本。

参考文献

- [1]李连兄,李善恩,李有梅,等.深冷技术在空气分离设备设计中的应用探讨[J].中国化工贸易,2020,12(18):134-135.
- [2]李志攀.现代深冷空分技术的发展[J].川化,2000,(2):7-9.
- [3]李立卫.深冷空气分离法在制氧系统中的应用探析[J].化工时刊,2021,35(11):25-27.
- [4]朱在洪,王雪,郑刚超,等.某空气压缩分离厂职业病危害控制效果评价[J].化工管理,2021(4):55-57.
- [5]李勇,孟芳兵,陈远富,等.西藏制氧技术发展及研究现状[J].低温与特气,2021,39(4):5-9,31.
- [6]杨保宏.化工企业空气分离装置工艺流程选择探究[J].现代盐化工,2021,48(3):41-42.
- [7]胡峻硕,董海兵,曾德宝,等.制氧机PLC控制系统的设计和组态仿真[J].河南科技,2021,40(9):18-20.
- [8]及辉.化工空气分离装置的工艺优化和技术改进[J].化工管理,2021(11):159-160.