

# 氨基气氛基础讲座 (四)

## 分子筛空分制氮

上海第二冶金专科学校 陈志远

随着科学技术的进步,氮气的应用范围正在不断地扩大,并且日益深入到各个工业部门、科学研究和日常生活领域,它是发展生产、振兴经济及实现四化所必需的工业气体。

从我国目前的情况看,能源仍然十分紧张。六十年代发展起来的可控气氛热处理,由于液化石油气的供应或安全等方面的原因,使其应用和发展受到了阻碍。因此,为了发展我国的可控气氛热处理,寻找新的气源迫在眉睫,应用氨基气氛是可取的解决途径。然而,氮气的来源是氨基气氛热处理应首先解决的问题,对于广大的中小型工厂企业尤为急待。众所周知,氮以双原子分子存在于大气中,它约占大气总体积的79%。因此,大气是最大的制氮原料贮藏库,它取之不尽,用之不竭,只要采用适当的空分方法,便可实现氧氮分离,从而制得氮气。目前,制取氮气的方法有深冷空分法和分子筛空分法等。

分子筛空分制氮是随着分子筛的开发与应用而发展起来的一种新型制氮方法。按照所采用的吸附剂不同,目前它主要有以下两种:

### 一、碳分子筛空分制氮

#### (一) 基本原理

$O_2$ 和 $N_2$ 都是非极性分子,它们的分子直径和沸点十分接近,由于分子筛的位阻效应,具有微孔结构的碳分子筛对 $O_2$ 和 $N_2$ 存在着共吸附现象。从图7可看出,碳分子筛对 $O_2$ 和 $N_2$ 的吸附等温线相差不大。显然,实现空气的氧氮分离是比较困难的。然而,碳分子筛是一种属于速度分离型的吸附剂,从动力学上看, $O_2$ 和 $N_2$ 的扩散活化能不同( $O_2$ 为 $19.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $N_2$ 为 $28.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),故它们在碳分子筛的微孔内进行“缝隙扩散”(模型示

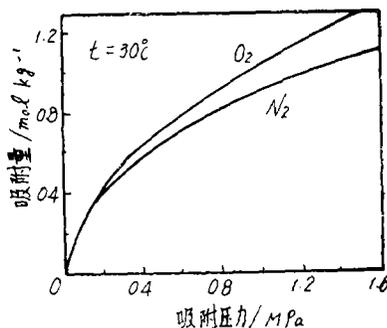
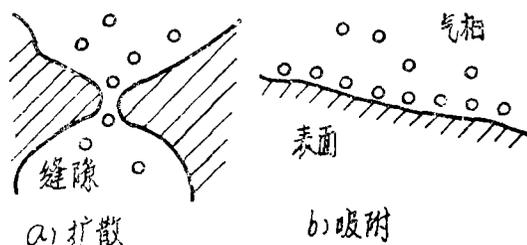


图7  $O_2$ 和 $N_2$ 在碳分子筛上的吸附等温线(30°C)

意见图8所示)的扩散速率也不同(见表10)。此外,气体分子通过碳分子筛缝隙(微孔)的速度与缝隙(微孔)的宽度(直径)、气体分子直径等有关。显然,缝隙越小、气体分子直



影响因素: a, 缝隙宽度, 分子大小; b, 表面大小 吸附热(分子量)

图8  $O_2$ 和 $N_2$ 在碳分子筛上的缝隙扩散与吸附

径越大,该速度越慢,反之则越快。因此,分子直径稍小于 $N_2$ 的 $O_2$ 以较快的速度向微孔内扩散,并优先被碳分子筛所吸附,从而实现氧氮分离,这就是碳分子筛选择性吸附 $O_2$ 的动态吸附效应,又称Bottle(瓶颈)效应。碳分子筛空分制氮就是基于 $O_2$ 和 $N_2$ 在碳分子筛微孔内的扩散速度不同,这也是它与其他吸附分离法的主要区别。

通常,称非平衡(实际)吸附量为动力吸附

表10 O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>在碳分子筛微孔内的扩散参数

温度 ℃	扩散速率(D/d <sup>2</sup> ) S <sup>-1</sup>		(D/d <sup>2</sup> ) <sub>O<sub>2</sub></sub> / (D/d <sup>2</sup> ) <sub>N<sub>2</sub></sub>
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
-26	8.7 × 10 <sup>-6</sup>	1.6 × 10 <sup>-7</sup>	54
0	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	5.8 × 10 <sup>-7</sup>	53
35	6.2 × 10 <sup>-5</sup>	2.0 × 10 <sup>-7</sup>	31
50	8.4 × 10 <sup>-5</sup>	3.3 × 10 <sup>-6</sup>	25
70	1.2 × 10 <sup>-4</sup>	4.8 × 10 <sup>-6</sup>	25

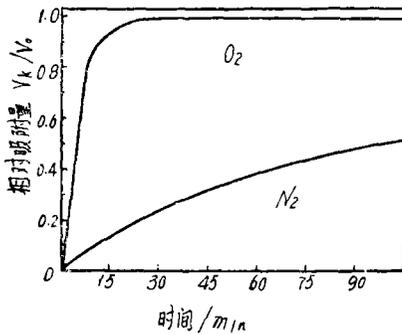


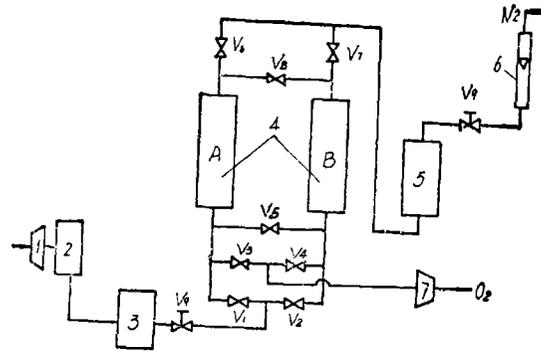
图9 O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>在碳分子筛上的吸附动力学曲线

量 ( $V_k$ )，它与平衡吸附量 ( $V$ ) 之比称为相对吸附量 ( $V_k/V$ )。从图9可以看出，O<sub>2</sub>比N<sub>2</sub>的吸附速度要快得多，显然，当压力空气进入吸附塔的最初一段时间内，空气中的O<sub>2</sub>几乎全部被碳分子筛所吸附，此时的产品氮气纯度也最高。图7示出了O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>等温平衡吸附量与吸附压力的关系，PSA法氧氮分离运用了这一关系，从而组成了加压吸附和减压解吸的快速循环过程，连续制得产品氮气。由于O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的吸附热都比较小，且两者相差不大，其平均值约为9.63kJ·mol<sup>-1</sup>，因此，被吸附气体连同存在于吸附床层死空间的气体，可以用减压释放(真空解吸或常压解吸)出来，使碳分子筛获得再生。释放排出的尾气中的含氧量，BF碳分子筛达55~80%，而国产碳分子筛约达30%左右。

## (二) 工艺流程

### 1、真空解吸流程

图10为碳分子筛空分制氮真空解吸工艺流



A、B—吸附塔 1—空压机 2—空气干燥与净化系统  
3、5—贮气罐 4—碳分子筛 6—流量计 7—真空泵  
V<sub>1-8</sub>—电控气动阀门 V<sub>0</sub>—调压阀

图10 碳分子筛空分制氮真空解吸流程

程，表11为其变压吸附操作程序。

装填碳分子筛的A、B两塔并联，交替轮换进行加压吸附产氮和减压解吸再生的变压吸附操作，实现氧氮分离，从而连续生产氮气。程序1、2为前半周期，而程序3、4为后半

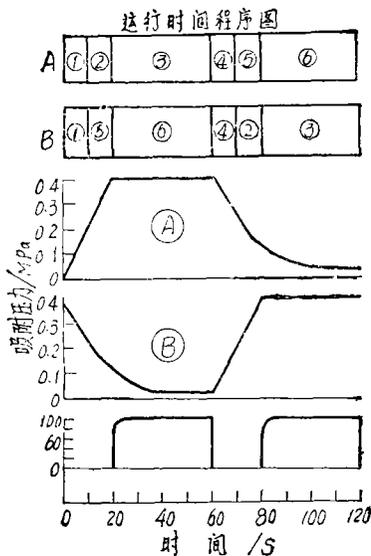
表11 碳分子筛空分制氮变压吸附操作程序

程序	A 塔	B 塔	开启的阀门	时间/s
1	加压吸附	减压解吸	V <sub>1</sub> V <sub>6</sub> V <sub>4</sub>	57~58
2	A塔—均压—>B塔		V <sub>5</sub> V <sub>8</sub>	2~3
3	减压解吸	加压吸附	V <sub>2</sub> V <sub>7</sub> V <sub>3</sub>	57~58
4	B塔—均压—>A塔		V <sub>5</sub> ~V <sub>8</sub>	2~3

周期，每个循环周期时间为120s。所获得的产品氮气流入贮氮罐，以平衡压力和浓度上的波动。产品氮气流量可按实际需要由流量计调节，程序的切换由程序控制器(或单片微型计算机)自动控制。图11示出了装置的运行时间程序、压力及产气量的变化情况。

### 2、常压解吸流程

若把真空解吸流程(见图10)中的真空泵拿掉，便可成为常压解吸流程。这两种流程的主要差别在于碳分子筛吸附剂的再生方法不同，前者是依靠真空泵抽空减压解吸，而后者则是让吸附塔直接降压(降至与大气压相同)



A、B—碳分子筛吸附塔；  
 ①、④—均压； ②—加压；  
 ③—吸附； ⑤—减压； ⑥—抽真空

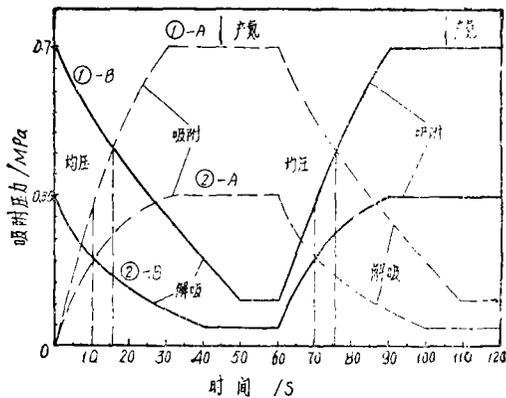
图11 PSA装置运行时间程序

进行解吸，并通过消声器放气排压。表11列出两种流程特性的比较。图12示出了两种流程的吸附压力变化。

表12 常压解吸流程与真空解吸流程特性比较

特 性	常压解吸	真空解吸
产品氮气纯度	较低	较高
制氮装置结构	简单	稍复杂
装置的可靠性	较好	稍差
装置容量	中、小型	大型
原料空气的影响	较小	较大
维修费用	小	大
吸附压力/MPa	0.55~0.85	0.2~0.4
产品氮气压力/MPa	0.4~0.6	<0.3
均压时间/s	4	2~3
产品氮气/原料空气	1:(3~5)	1:(2~3)

由于常压解吸流程中不采用真空泵，因此，它不存在真空管道、接头等处的泄漏，减少了产品氮气的污染。通常，当装置容量较大，产品氮气纯度要求较高及吸附与解吸之间的压差较小等时，可采用真空解吸；反之，则



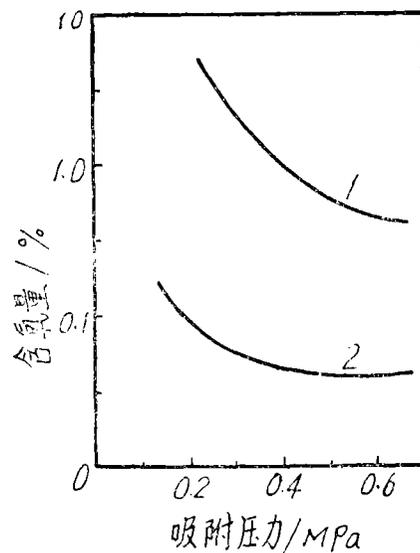
①—常压解吸流程 ②—真空解吸流程 A、B—吸附塔  
 图12 PSA过程吸附压力的变化

采用常压解吸。

### (三) 工艺参数

#### 1、吸附压力

提高吸附压力，对提高产品氮气纯度（即降低其含氧量）是有好处的，对于常压解吸流程来说尤为明显（见图13）。通常为了兼顾纯度与能耗，常压解吸流程取0.55~0.85MPa，真空解吸流程取0.2~0.4MPa。



1—常压解吸流程 2—真空解吸流程  
 图13 产品氮气含氧量与吸附压力关系

#### 2、切换时间

在双塔PSA工艺过程中，两塔切换交替轮换工作的时间称为切换时间，即一塔的吸附

(解吸) 结束, 完成半个循环周期的时间。 $O_2$ 和 $N_2$ 在碳分子筛上的吸附动力学曲线(见图9)是确定切换时间的依据, 从氧氮分离角度上看, 切换时间可以很短, 但是, 为了保证碳分子筛再生, 减少原料(压缩)空气消耗, 从而降低能耗; 为了减少阀门开与关的次数, 延长其使用寿命; 此外, 还为了提高装置运行可靠性, 保证产品氮气纯度等, 因此, 切换时间可略长一些, 一般可在45~75s范围内选择,

### 3. 均压时间

在吸附过程中, 吸附前沿随着气流在吸附塔内自下而上推移, 当塔顶的分子筛吸附趋近平衡负载(吸附量)时, 应结束PSA操作的程序1而转入程序2(见表10), 同时打开均压阀 $V_8$ 、 $V_5$ , 让A塔内的富氮气迅速从上下两处注入已经解吸的B塔, 使A、B两塔压力均等, 此过程称为均压。实践表明, 均压的好处有: ①流入解吸塔的富氮气含氧量很低, 使该塔内的分子筛不致于产生严重的吸 $O_2$ 预负载, 从而提高产品氮气纯度; ②均压后的吸附塔可在均压基础上升压, 大约再升高一半的压力便可进入正常运行状态, 从而降低动力消耗; ③塔内压力冲击得到缓和, 减少了分子筛的粉化, 以延长其使用寿命。从经济效益上考虑, 均压时间不宜长, 通常在2~3s。

### 4. 解吸压力

对于真空解吸流程来说, 解吸压力就是解吸真空度, 即抽真空减压解吸后塔内的残余压力(以绝对压力计)。实践表明, 解吸真空度愈高, 产品氮气纯度也愈高, 一般在11.7~8kPa(80~60托)之间。对于常压解吸流程来说, 解吸压力约为0.1MPa。

## (四) 运行特性

### 1. 产品氮气纯度与产气量关系

产品氮气纯度与产气量成反比关系(见图14), 显然, 过高地追求产品氮气纯度, 将会降低产气量, 这显然是不经济的。

### 2. 氮气回收率

氮气回收率是指一个循环周期所获得的产品氮气中, 总的含氮量占原料空气所带入的总

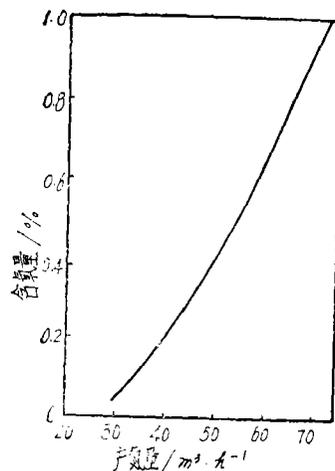


图14 产品氮气含氧量与产气量关系的含氮量的百分比, 可按下列式计算:

$$\eta = \frac{VC}{79V_0} \times 100$$

式中  $\eta$ ——氮气回收率(%);  
 $V$ ——产品氮气体积( $m^3$ );  
 $C$ ——产品氮气纯度(%);  
 $V_0$ ——原料空气的进气量( $m^3$ );  
 79——原料空气中的含氮量(%).

通常, 随着氮气纯度的提高, 其回收率将减少。

## 二、沸石分子筛空分制氮

### (一) 基本原理

沸石分子筛有巨大的比表面积(见表7)和高的静电吸附力, 而且有固定的孔径, 故它是一种高效的吸附剂。在氧氮分离时, 通常采用5A型沸石分子筛(简称5A分子筛)作为吸附剂。

如前所述, 碳分子筛优先选择吸附 $O_2$ 是由于 $O_2$ 和 $N_2$ 的分子直径以及缝隙扩散速度不同所致。沸石分子筛是一种由阳离子和带负电荷的硅铝氧骨架所构成的极性吸附剂, 而 $N_2$ 和 $O_2$ 是一种非极性吸附质, 由于非极性分子受极性分子的影响而产生诱导偶极, 此时, 在诱导偶极和极性分子固有偶极之间有一种吸引力作用着, 此力被称为诱导力。由于 $N_2$ 的诱导力大于 $O_2$ 的诱导力, 故在等温吸附的情况下, 5A分子筛对 $N_2$ 的吸附量大于对 $O_2$ 的吸附量。

(见图15),因此,  $N_2$  优先被沸石分子筛所吸附,并在其微孔内富集,而  $O_2$  除少量被吸附外,大部分富集于不吸附相中。当减压解吸时,由真空泵将  $N_2$  抽出,作为产品气送入贮氮罐,同时 5 A 分子筛得到再生。

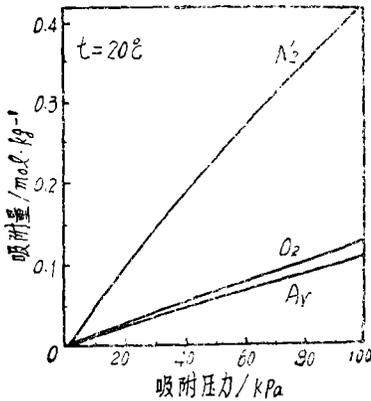
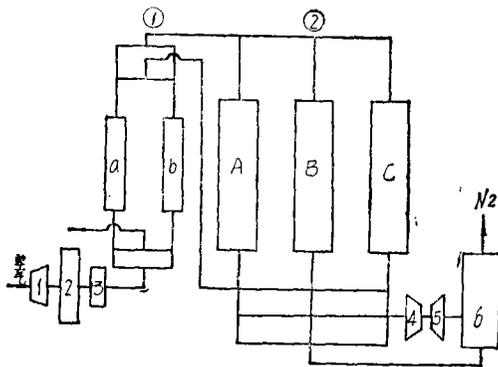


图15  $N_2$ 和 $O_2$ 在5 A分子筛上的吸附等温线(20°C)

## (二) 工艺流程

沸石分子筛空分制氮的工艺流程主要由原料空气预处理单元和空气分离单元两部分所组成,见图16所示。



①—预处理单元, ②—空气分离单元  
1—空气压缩机 2、6—贮气罐 3—除油器  
4—真空泵 a、b—干燥塔 A、B、C—吸附塔  
5—氮气压压缩机

图16 5 A分子筛空分制氮工艺流程

### 1. 空气预处理

沸石分子筛是一种亲水性的极性吸附剂,它对水、油等极性物质分子具有明显的亲和性。为了避免水、油对分子筛的弊害,原料空

气必须经过除水、油处理后才进入吸附塔。在无热再生的干燥塔内装有 4 A 分子筛或活性氧化铝,这里可采用双塔PSA干燥系统(高压吸附干燥,常压解吸再生),并从吸附塔引回少量的产品氮气进行冲洗,使吸附干燥剂再生,此过程称为回氮过程,经干燥后的原料空气露点可降到  $-35^{\circ}C$  以下。

### 2. 空气分离

它是整个工艺流程的主体,通常由三个吸附塔(5 A 分子筛)所组成,交替轮换进行吸附、解吸和回氮的变压吸附循环过程(见表13)。

表13 5 A 分子筛空分制氮变压吸附操作程序

程序	吸 附 塔			时间/s
	A	B	C	
1	吸 附	回 氮	解 吸	30
2	回 氮	解 吸	吸 附	30
3	解 吸	吸 附	回 氮	80

为了获得纯度高、产量大的产品氮气,除了分子筛选型和最佳工作压力(包括吸附压力和解吸压力)的确定以外,最好有回氮过程的配合。

回氮过程是一个关键性程序,它不仅有利于分子筛的再生,而且还可驱净吸附塔内死空间未被吸附的杂质组分,从而有效地提高产品氮气纯度,表14列出了四种不同回氮方式的富氮效果。

ZMS法与CMS法空分制氮的技术经济指标比较见表15。

注:吸附压力0.3MPa,解吸真空度14.7~10.7kPa,室温18~33°C。

### 三、分子筛空分制氮的经济性

从目前的发展水平来看,与传统的深冷空分制氮相比,分子筛空分制氮在中、小型装置上有一定的竞争力。

设备的投资与产品氮气纯度要求、装置容量大小等有关,纯度要求愈低,装置愈大,则

表14

5 A分子筛变压吸附不同回氮方式的效果

工艺特征	产品氮气纯度 %	周期产氮量 $L \cdot kg^{-1} - ZMS$	氮气回收率 %
加压吸附, 真空解吸	94.4	6.85	54
常压回氮	99.6	1.92	15.1
加压回氮	99.5	5.42	30.1
先加压产氮后放氧	99	6.32	35.0

表15

ZMS法与CMS法空分制氮的技术经济指标

吸附剂	国别	氮气纯度 %	氮气回收率 %	露点 ℃	单位电耗	产氮气量
					$kW \cdot h \cdot m^3 - N_2$	$m^3 \cdot h^{-1}$
ZMS	国内	99.8	25	< -40	1.15	20
	国外	99.9	25~30	< -50	0.6	100
CMS	国内	99.51	15.2	< -35	约1.25	1.5
	国外	99.999	31.0	-65	约0.6	—

设备的投资愈省。

单位能耗主要包括空压机和真空泵等的电耗, 它与吸附压力、产品氮气纯度等有关。吸

附压力愈高, 产品氮气纯度愈高, 则单位能耗也愈大。

(上接第27页)

情况下, 不使钢水接触其顶盖。

(5) 出钢口开闭机构动作应迅速, 因而使用气缸, 通过杠杆机构来实现比较合适。

### 3. 偏心炉底出钢得不到发展的原因

(1) 按国内传统的操作工艺, 往往利用出钢时渣子与钢水混冲而达到去硫的目的, 一般此时的去硫率可达50%以上, 改为偏心炉底出钢后, 由于采用了留渣操作, 所以无法实现出钢过程中的去硫。

(2) 我国由于废钢质量较差, 并以氧代电, 为了抓产量, 所以往往过早吹氧、过量吹氧, 导致大沸腾时有发生, 此时为了不使钢水从炉门喷出, 因此立即使炉子大幅度后倾, 由于常规电炉出钢口是用石灰封死的, 所以可以

免除事故的发生。然而偏心炉底出钢电弧炉, 出钢箱高度有限, 又有水冷顶盖, 因而大幅度后倾必将召致钢水溢出水冷顶盖, 致使水管破裂造成重大事故。

为了解决上述两个问题, 我认为可以从以下几方面着手。

a, 脱硫任务应移至炉外进行, 可以采用钢包喷粉、喂丝, 或者出钢时向钢包中投入脱硫剂等办法。

b, 不要过量吹氧, 也不要过早吹氧, 这方面应由严格的操作规程来保证。

### 参 考 文 献

[1] 汤永宁、徐行南对我国炼钢电弧炉发展的几点看法。《上海金属》1985年第三期。