

空分制氮在大中型商业气调贮藏中的应用与分析

翟百强^{1),2)} 关朋¹⁾ 许文涛²⁾ 常世敏²⁾ 韩智²⁾

¹⁾(开封空分集团制冷设备工程公司) ²⁾(中国农业大学食品科学与营养工程学院)

摘要 结合工程实例对钢厂使用其空分装置的低温精馏液氮及其附属设备液氮贮槽作为气调库的气调产氮装置,并对其结构、工作原理及使用过程中应注意的事项进行研究与分析。

关键词 空分 液氮 贮槽 气调

APPLICATION AND ANALYSIS OF ATMOSPHERE SEPARATION AND NITROGEN GENERATION IN COMMERCIAL CA STORE

Zhai Baiqiang^{1),2)} Guan Peng¹⁾ Xu Wentao²⁾ Chang Shimin²⁾ Han Zhi²⁾

¹⁾(Kai Feng Atmosphere Separation Group Refrigeration Equipment Engineering Company)

²⁾(College of Food Science and Nutritional Engineering Department of China Agricultural University)

ABSTRACT Combined with engineering examples, the atmosphere separation equipment and the liquid-nitrogen reserve of assistant AS-equipment in large steel-making factory that is become to produce nitrogen equipment in CA system, and the structure, working principle and some problems during installation and application process are introduced.

KEY WORDS Atmosphere separation(As) Liquid-nitrogen Reserve Control-atmosphere (CA)

引言

气调库作为高性能的果蔬贮藏组合装置,越来越受到人们的关注,但其造价的昂贵性也成了制约气调库发展的重要瓶颈。与普通冷库相比,气调系统中制氮设备的价格投入与使用费用占据了很大比例,在现有的技术条件下,怎样运用一条即经济又有效的制氮方式是现在气调贮藏相关行业的当务之急。本公司于2004年为南昌市某大型钢厂安装的5840 m³气调库,是据其单位空分装置炼钢使用过程中产出大量的高纯度液态氮(浓度99.999%)作为副产品的特点设计的。在气调系统的选型过程中,使用空分精馏塔上塔顶部所产出的高纯氮和一个5 m³液氮贮槽作为该气调库的制氮装置。经过多次调试与使用,使该气调方式在国内大中型商业气调库贮藏中首次获得成功,为气调贮藏开辟了一个新思路^[1]。

氮气约占空气含量的78%,制氮的方法也是多种多样,然而在现今国内外气调库的使用中,制氮的方法主要有膜分离制氮法、变压吸附制氮法、燃烧降氧制氮法、空分制氮法等。

1 空分制氮

空分是空气分离技术的简称。自上世纪50年代初期在国内开始起步。

气调贮藏中所运用的空分制氮的方法是以空分精馏装置生产出的低温氮气或液氮作为气源及冷源,根据果蔬气调库的特性而加以使用。但因深冷空分装置结构复杂,设备投资、占地面积及基建费用也较大,而且操作、管理及维修困难等原因,使其在气调库的使用受到限制。但如果在钢铁及其他使用领域中已建有空分装置,就可以根据库区与空分装置的距离远近,通过管道直接通入气调库内去置换含氧空气,或运用液氮贮槽(贮罐)进行配给

性气调。如在此基础上进行气调贮藏,则会得到很大的受益^[2]。

2 液氮贮槽的原理及应用

2.1 液氮贮槽的工作原理

液氮贮槽是空分装置的辅助设备。当气调库距离钢厂的空分装置远时,可以采用贮槽作为氮气源中间补给装置,供气效果同空分装置直接供气的效果一样,而且操作更加灵活方便。如图 1 所示。当贮槽中的液氮经汽化器汽化时,体积会迅速膨胀,在 0℃, 101.325 kPa 的状态下, 1 L 液氮汽化后会产生 647 L 的氮气。将汽化后的氮气经过压力和温度的调整后与气调管道接通,这样便形成了以液氮贮槽为主体的气调系统。

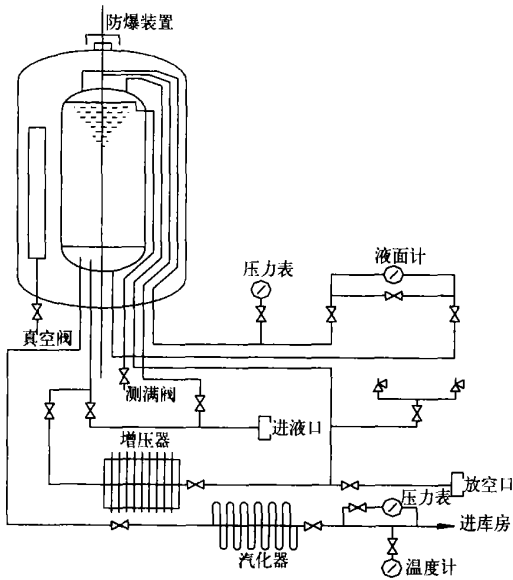


图 1 液氮贮槽结构示意图

这种快速降氧气调采用开式循环系统,贮槽中液氮由高压经汽化器和减压阀降压后,从进气管充入库内,库内气体从排气管(或小开气调门上的观察窗)排出库外,直到库内的氧浓度接近规定值为止。在果蔬的贮藏过程中,如发现库内二氧化碳浓度过高时,可开启二氧化碳洗涤器脱除二氧化碳。此时如库内氧浓度过低,可开启进气阀或排气阀向库内加入适量空气。也可采用液氮气化后充入库内降氧^[3]。

2.2 贮槽的液氮灌装

液氮贮槽的距离与空分装置的远近不同,贮槽的液氮灌装方式也不同,近距离的灌装较为容易,主要依靠与空分装置的管道对接,远距离的灌装要

依靠与槽车对接方式完成。方法如下:

- ① 通过快卸法兰连接好槽车与贮槽。
- ② 打开贮槽进排液阀、放气阀和测满阀。
- ③ 打开槽车充液阀,往贮槽内充液。

④ 注意观察液面计和测满阀,若测满阀出液,表示贮槽已充满,停止充液,关闭前面打开的所有阀门,灌液结束。

2.3 液氮贮槽的增压

为满足贮槽对充气系统充气,贮槽内应有一定压力,故贮槽必须自增压。

① 打开增压阀(开度视增压速度而定),低温液体进入自增压器,通过星型铝翅片管大量吸热,使低温液体大量汽化后回到贮槽内,从而形成贮槽内压力。

② 通过压力表,注意观察贮槽内压力,当达到贮槽额定工作压力后,关闭增压阀,停止增压。

③ 若贮槽内压力继续升高,贮槽安全阀自动打开排气,以保证贮槽设备安全,也可人为排气。

3 液氮贮槽的快速降氧气调

根据该气调库的使用要求,设计贮藏吨位: 1 000~ 1 200 t;设计库容: 5 860 m³,总装货量约占 4 000 m³,可气调空间约为 1 860 m³,共八间,单间库容为 730 m³气调方式采取由近至远、单间依次顺序。

测试以单间为例,果蔬的贮藏量占约 65%~ 70%(即该气调库的单间空隙约为 $V_s = 250 \text{ m}^3$),贮藏物为晚熟牟农 1 号甜椒,单间贮藏量约 $G = 120$ 吨,贮藏温度为 9~ 11℃,CO₂ 浓度 $C_{os} = 2\%$, O₂ 浓度 $C_{os} = 5\%$, N₂ 浓度 $C_{ns} = 93\%$,相对湿度为 90%~ 95%。

3.1 快速降氧气调的理论分析

这种气调方式是利用液氮贮槽汽化所产生的氮气,向库内充氮置换库内气体,以达到降氧的目的,且依靠水果的自身呼吸作用提高库内气体二氧化碳浓度。由于库内空隙中各类气体的比例差异,在这种方式中,总是氧浓度先达到规定值 C_{os} ,气调过程曲线如图所示,分为三个阶段,见图 2^[4]。

现分阶段进行分析计算。

① 第一阶段:在第一阶段中,通过充氮,使库内气体的氧浓度迅速降到规定值 C_{os} ^[5]。现用 V_a 表示单位时间的充氮量, C_{on} 表示充入氮气中的氧浓度(可忽略不计),并将 V_1 并入排出的 V_a 气量中,则在某一时刻,存在如下的关系式^{[6][7]}:

$$V_s dC_o = V_n C_{on} dt - V_{ro} dt - V_n C_o dt$$

其中, V_s 为装货后库房内气体自由空间的体积 (250 m^3); V_n 为氮气的充入量; C_{on} 为氮气中所含氧气的浓度 (0%); V_{ro} 为每小时消耗氧气的量; C_o 为某时刻库内气体的氧浓度。

故

$$dt = \frac{-V_s dC_o}{V_{ro} - V_n C_{on} + V_n C_o}$$

当 $t = 0$ 时, $C_o = C_{oa}$ (普通状态下大气中的氧浓度); $t = t_1$ 时, $C_o = C_{os}$ 在此限度内对上式积分可得:

$$t_1 = -\frac{V_s}{V_n} \ln \frac{V_{ro} - V_n(C_{on} - C_{os})}{V_{ro} + V_n(0.21 - C_{on})} \quad (1)$$

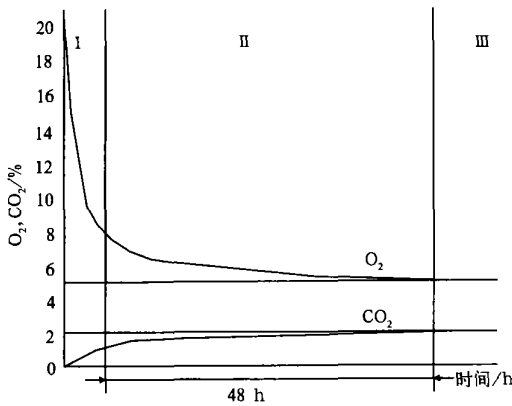


图 2 快速降氧气调方式的气体成分变化曲线
I. 快速降氧阶段 II. 自然降氧阶段 III. 稳定气调阶段

在 t_1 时间内, 库内气体的二氧化碳浓度由 $C_c = 0$ 升高到 C_{cl} 。因为

$$V_s dC_o = V_{ro} dt - V_n C_c dt$$

故

$$t_1 = -\frac{V_s}{V_n} \ln \frac{V_{ro} - V_n C_{cl}}{V_{ro}} \quad (2)$$

根据预定的降氧时间 t_1 , 由式(1)可求得每小时的充氮量 V_n , 进而由式(2)可求得降氧结束时的二氧化碳浓度 C_{cl} 。

② 第二阶段: 为保持 C_{os} 不变, 需补入 V_a 的空气; 再考虑到围护结构的泄漏, 则下式成立:

$$V_{ro} = (V_a + V_l) C_{oa} - (V_a - V_l) C_{os}$$

由之可以求得

$$V_a = \frac{V_{ro}}{0.21 - C_{os}} - V_l \quad (3)$$

在此期间由于果蔬的呼吸, 二氧化碳浓度不断增大, 且符合下式

$$V_s dC_c = V_{rc} dt - (V_a + V_l) C_c dt$$

当时间由 t_1 变到 t_2 时, 二氧化碳浓度由 C_{cl} 变到 C_{cs} , 因之可知

$$t_2 = \frac{-V_s}{V_a + V_l} \ln \frac{V_{rc} - (V_a + V_l) C_{cs}}{V_{rc} - (V_a + V_l) C_{cl}} + t_1 \quad (4)$$

③ 第三阶段: 为保持 C_{os} 和 C_{cs} 恒定不变, 可采用两种方法: 一种方法是补充 V_a 的空气并脱除 V_c 的二氧化碳, 可分别用下式计算。

$$V_a = \frac{(1 - C_{cs}) V_{ro} - C_{os} V_{rc}}{0.21(1 - C_{cs}) - C_{os}} - V_l$$

$$V_c = \frac{V_{rc}}{1 - C_{cs}} - \frac{C_{cs}}{1 - C_{cs}} \times \frac{(1 - C_{cs}) V_{ro} - C_{os} V_{rc}}{0.21(1 - C_{cs}) - C_{os}}$$

另一种方法是同时充入一定量的空气和氮气。设每小时充入的空气量为 V_a , 充入的氮气量为 V_n , 且充入氮气的氧浓度为 C_{on} , 则可得出下式:

$$V_{ro} = 0.21(V_a + V_l) + V_n \cdot C_{on} - (V_a + V_n + V_l) \cdot C_{os}$$

$$V_{rc} = (V_a + V_n + V_l) \cdot C_{cs}$$

对此两式联立求解, 可得

$$V_n = \frac{0.21 - C_{os}}{0.21 - C_{on}} \frac{V_{rc}}{V_{cs}} - \frac{V_{rc}}{0.21 - C_{on}} \quad (5)$$

$$V_a = \left(1 - \frac{0.21 - C_{os}}{0.21 - C_{on}}\right) \frac{V_{rc}}{C_{cs}} + \frac{V_{ro}}{0.21 - C_{on}} - V_l \quad (6)$$

通过以上的分析和计算, 并根据式(1)的计算结果, 确定制氮设备容量, 根据式(3)或式(6)的计算结果(取其中的较大者)确定补充空气设备的容量。以上推导出气调过程的计算公式, 这些公式仅能用来进行计算气调过程曲线上关节点的时间和浓度以及 V_a , V_c , V_n , V_o 等的计算。对于库内气体浓度不断变化的阶段, 如果对这些过程的微分式用不定积分法求解, 所得结果式即可用来绘制气调过程曲线^[8]。

最后需要指出, 在进行气调过程计算所涉及的几个气体量中, V_s 的值较大(一般均在 100 m^3 以上), V_l , V_{ro} , V_{rc} 等值较小, 相差二至三个数量级(对有些气调过程的计算, V_l , V_{ro} , V_{rc} 取值的微小变化, 会引起计算结果的很大差异)。而在实践中(设计过程中或运转工作中), V_l , V_{ro} , V_{rc} 的取值又很难准确, 因而计算结果, 特别是计算绘制的气调过程曲线, 即使采用计算机辅助计算程序, 有时也会同实际情况有较大的出入^{[6][9]}。

表 1 测试数据

时 间	库内氧气浓度	库内氮气浓度	贮槽气氮出口压力	贮槽液氮含量
04. 12. 6	/ %	/ %	/ MPa	/ m ³
9: 20	20. 7	79. 3	0. 015	4. 8
10: 50	16. 9	83. 1	0. 025	
12: 45	12. 3	87. 7	0. 020	
13: 46	10. 6	89. 4	0. 020	
14: 19	9. 8	90. 2	0. 020	
15: 00	8. 8	91. 2	0. 020	
15: 21	7. 9	92. 1	0. 020	4. 2

3.2 快速降氧气调的实际操作

由于要充分考虑甜椒在贮藏初期的生理特性,即呼吸强度和二氧化碳伤害,所以第一阶段的降氧设置浓度为 8%;贮槽的气氮最终调试出口压力为 0.02 MPa,最终出口温度为 0.5 °C;乙烯及二氧化碳浓度含量暂时忽略不计。以下为气调测试中第一时间的第一数据^[10]。

根据以上数据可知,该气调方式呈规律性变化,在 6 小时内使库内气体成分达到第一阶段气调规定状态。其余七间库也由甲方操作人员按该调试条件分别达到规定状态。第二阶段依靠甜椒的自身呼吸作用降氧在 48 小时内完全达到其贮藏条件^[11]。

3.3 快速降氧气调的注意事项

采用贮槽充氮快速降氧气调时,应注意以下事项。

①贮槽内充灌的是高压液态氮,绝对压力为可达 0.8 MPa,即使工作压力也有 0.4 MPa,如果不降压直接充入库内,将危及气调库围护结构的安全。因此,要在贮槽的氮气出口前装上减压装置,使出口压力控制在表压 0.02 MPa 以下。

②库房的进气口与混合气体的排出口呈对角线设置。因氮气比空气轻,进气口应靠近库顶(距后墙面 500 mm,距库顶 200 mm),排气口靠近地面(距地面 500 mm,距墙面 200 mm)。这样氮气较多的聚集在库内上部,可节省用氮量。进气管径(110 mm)要与排气管径相匹配,使进氮量与混合气体排出量接近平衡,否则会对围护结构的安全构成威胁。

③充氮过程中操作人员不得离开现场,并随时取样检测库内的气体成分(主要是氧浓度)。当库内氧浓度接近规定值时,应立即停止充氮,否则将对水果造成低氧伤害。

④充氮时应使库内各处的气体充分趋向一

致。这样在充氮过程中,取样分析的结果才能与库内实际的气体相符合。为此,在充氮时应保持库内风机的正常运转,借助于库内气体的强制循环来均衡各处的气体成分。

4 空分制氮及液氮贮槽的使用优点

利用空分制氮及贮槽汽化后的氮气作为气调库的氮气源有两大优点,一是快速降氧,二是辅助降温。

4.1 快速降氧

空分精馏液氮及贮槽汽化后的氮气去置换库中的氧气,特点就是降氧速度快、时间短,根据库间的容积大小,一般只需 3~18 小时即可把库内氧浓度降至规定值,并减少了自然降氧的环节,果蔬很快进入规定气调的贮藏状态。围护结构的气密性稍差一些也可以达到降氧的目的^[12]。

4.2 辅助降温

贮槽中的液氮在汽化的过程中要吸热降温,通过调节阀门的开关大小,可以控制氮气的出口温度在 -10 ~ 2 °C 之间,由于进入库房的氮气温度低于常温,可使气调库中果蔬温度及围护结构的温度降下来,缩短了制冷设备的降温时间,起到了辅助降温的作用。

5 小 结

任何气调库都不是采取单一的气调方式,而是综合运用各种气调方式,以发挥各种方式的特长,去追求最少投资、最好效果、最佳利润。快速降氧型气调库,其初期的降氧主要充气置换,而过量的二氧化碳、乙烯等气体,则采用吸收或吸附等气体处理方式。自然降氧型气调库,其库内氧气浓度的降低和控制,完全依赖于水果的呼吸;而二氧化碳浓度的控制,还要采用专门的气体处理方式。这样做的目的是,在一定的条件下取得较好的贮藏效果,又节省设备的投资和降低贮藏的成本。如果单纯地追求贮藏的效果,按照贮藏果蔬的要求配制最

适气体并在贮藏过程中始终以最适气体进行置换是最为有利的,这样做的结果将使贮藏成本大增,经济上决不合算^{[6][13]}。

在中国,运用空分制氮作为气调库的降氧气调方式,早在上世纪90年代初期就由我国已故低温与制冷界元老张祉先生提出,虽然运用液氮贮槽作为气调库的降氧气调方式在国内外尚未找到文

献提示,但同样是在张先生的理论上得到启发,运用自己的工作之便,在同事与朋友的帮助下侥幸将理论运用于实践。当今国内钢铁企业势头正猛,空分深冷技术也得到了空前发展,在国家大谈“三农”与能源再利用之机,怎样使农产品的贮藏与加工和工业科技有机的结合在一起,是目前值得重视的一个问题^[14]。

参 考 文 献

- 1 韩宝琦,李树林,主编. 制冷空调原理及应用. 北京:机械工业出版社,1995
- 2 吴业正,韩宝琦,等编. 制冷原理及设备. 北京:西安交通大学出版社,1987
- 3 商业部设计院编著. 冷库制冷设计手册. 北京:农业出版社,1991
- 4 Adel A Kader. Postharvest Technology of Horticultural Crops. University of California, Davis, CA95616, 1985
- 5 杜玉宽,杨德兴编著. 水果蔬菜花卉气调贮藏及采后技术. 北京:中国农业大学出版社,2000. 1
- 6 张祉,主编. 气调贮藏和气调库—水果保鲜新技术. 北京:机械工业出版社,1994. 7
- 7 赵家禄,等编著. 小型果蔬气调库. 北京:科学出版社,2000
- 8 黄少昌,等编. 计算机辅助机械设计技术基础. 北京:清华大学出版社,1988
- 9 王子若,等编. 优化计算方法. 北京:机械工业出版社,1989
- 10 高福成. 现代食品工程高新技术. 北京:中国轻工业出版社,1999
- 11 高海生,等. 果蔬贮藏加工学. 北京:中国农业科技出版社,1999
- 12 周山涛,主编. 果蔬贮运学. 北京:化学工业出版社,1998
- 13 A L Ryall and W J Lipton. Handling, Transportation, and Storage of Fruits and Vegetable. The AVI Pub Co. [KG- 0. 8mm], Vol. I, 1982
- 14 李家庆. 关于我国农产品保鲜发展战略的思考. 农业科技管理,1999(8):32~ 35