

全低压空分设备中环流出口 温度的演变与二氧化碳自清除

杭州制氧机厂设计科 俞兴华

【内容摘要】 全低压空分设备中为解决 H_2O 和 CO_2 的自清除, 近年来广泛采用的是环流, 而且环流出口温度由低向高演变, 其起因是由于空分装置的冷损减少, 致使膨胀量大幅度下降。因而要求提高环流出口温度以减少环流量, 以不致大于膨胀量。由此带来的一个好处是缩小了 CO_2 冻结区的正返流之间的温差, 使 CO_2 自清除效果得到改善。但是还必须十分重视切换板式换热器中气流的均匀分配。在多组换热器的情况下, 用中部集合管均压、均温和再分配的办法有明显的效果。图 4、表 5、参考文献 7。

国产采用切换板式换热器的全低压空分设备投产的已经不少, 但较普遍存在着运转周期达不到一年的问题。据分析其主要原因是 CO_2 在精馏塔内存积, 尤其是在主冷板式单元内积聚, 造成换热效果下降、温差扩大、下塔压力升高、空气吸入量逐渐下降, 直至氧产量和纯度不能满足需要而不得不停车加温。 CO_2 的进入精馏塔内, 显然是切换板式换热器未能建立自清除 CO_2 的条件而引起的。造成这一问题的原因之一是与环流出口温度选择过低是有一定的关系的。本文拟在这方面作一分析, 并介绍有关改进后的实际结果。

一、环流出口温度的由来

空分装置中 H_2O 和 CO_2 的清除是一个很重要的课题。在全低压空分装置中目前广泛采用的还是冻结法, 利用蓄冷器或切换板式换热器来实现。其中, 正流空气中的 H_2O 和 CO_2 在逐步降温过程中析出, 沉积在填料或翅片上; 当返流污氮气通过时, 将沉积的 CO_2 和 H_2O 升华带走, 从而达到自清除的目的。为了使返流能全部带走沉积的 H_2O 和 CO_2 , 要求在冻结区段的正、返流之间温差足够小; 一般情况下, CO_2 冻结区的自清除温差, 要求比 H_2O 冻结区的自清除温差小得多。但是如果在换热时正、返流是等量的, 则其温差分布的情况恰恰相反, 这在 $q-T$ 图上可以清楚地看到(图 1), H_2O 冻结区的温差小, CO_2 冻结区的温差反而大。根据计算在热端温差为 $2^\circ C$ 时, 冷端温差可达 $9.5^\circ C$ [2]。这就满足不了 CO_2 自清除温差的要求, 特别是提取纯氧、纯氮的空分设备, 能参加清除 CO_2 的返流只有 62% 左右, 就更是如此。为解决这个矛盾, 人们采取了不等量气流换热的办法, 即为了缩小 CO_2 冻结区的正、返流温差, 人为地使不等量的正、返流进行换热。最初在铝带或石头填料的蓄冷器中用中间抽气的办法, 使冷端造成不等量气流换热, 从而缩小了 CO_2 冻结区的温差。这从图 2 的 $q-T$ 图上可看到, 在抽出正流气的这一点开始, 正流线开始拐弯, 使正、返流之间温度靠近, 即 CO_2 冻结区的温差缩小了。

但是由于中部抽出的空气中 CO_2 尚未清除, 因此专设了吸附器, 用硅胶在低温下吸附除去 CO_2 。经试验测定硅胶吸附 CO_2 的效果需在 $-110^\circ C$ 到 $-135^\circ C$ 较好^[1], 且随温度的下降而

增加,但不能低于 CO_2 析出温度,如果原料空气中 CO_2 原始含量为 300ppm,在 6 公斤/厘米²下, CO_2 开始析出的温度为 138K。考虑到蓄冷器中部温度在一个切换周期内有 $\pm 10^\circ\text{C}$ 的波动,以及原料空气中 CO_2 原始含量的增大,造成起始析出温度的提高。所以,一般将抽气温度定在 -120°C 。

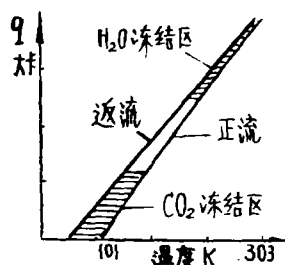


图 1 正、返流等量换热温差分布情况

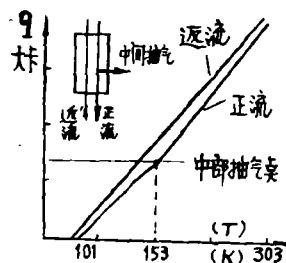


图 2 用中间抽气后温差分布情况

中间抽气法由于气相 CO_2 吸附器体积大,切换使用频繁(一般 24 小时切换一次),冷损失大,易引起空分装置的波动,并使能耗增加。所以后来改用环流的方法使冷段造成不等量气流换热,同样达到缩小 CO_2 冻结区正、返流温差的目的。只不过中间抽气是将正流抽出,减少了冷段换热的热量,而环流法则是增加返流量,补充了冷段换热的冷量而已。正因为达到同样效果,所以沿用先前惯例,将环流出口温度也就定在 -120°C 左右。显然,由于这个温度的选定,使得初期板式全低压空分设备中,其切换板式换热器的热段单元比冷段单元长,一般冷段长度为热段的 50~70%。

实际上环流出口温度并非限于 153K,它应该可以在 CO_2 冻结区以上,即 140K 至 303K 之间变动,由冷段正、返流 CO_2 自清除温差及切换式换热器的经济性和合理性确定。

二、环流出口温度的演变

近年来随着空分装置的容量越来越大,相应的单位跑冷损失相应减少。另外,由于采用了板式换热器,因其具有高紧凑性和造价较低。有可能采用小温差、大面积换热,使热端温差得以缩小到 2~3 $^\circ\text{C}$,甚至更小。这样,其复热不完全所造成的冷损,为管式换热器的一半。因此,空分装置的总冷损失大幅度下降。以 6000 米³/时空分设备为例,采用管式石头蓄冷器总冷损设计值为 2.45 千卡/米³加工空气。而采用板式换热器总冷损设计值为 1.75 千卡/米³加工空气,下降近 30%。这必然使得膨胀量大为减少,以致膨胀量小于在 153K 温度下引出的环流量,特别是在设置纯氧、纯氮液化器的空分流程中,由于纯氧、纯氮进板式的温度提高,要求环流量增大,就使这个矛盾更为突出。要解决这个问题,必须将环流出口温度提高,以使环流量减少,达到等于或小于膨胀量。显然,当环流量等于膨胀量时的环流出口温度,就是环流的允许最低出口温度,以 6000 米³/时空分设备为例,当切换板式换热器的热端温差为 2 $^\circ\text{C}$,冷端温差为 3 $^\circ\text{C}$,并加纯氧、纯氮液化器时,其环流出口的允许最低温度则为 166K。如果此时环流仍以 153K 引出,则其量将多于膨胀机所要求的量。所以必须提高环流出口温度,使环流量减少,使与膨胀量相适应。随着空分装置容量的增大,膨胀机绝热效率的提高,这种趋向更加明显。因此,近几年来国外环流出口温度都提高了。提高到什么温度比较合适呢?显然,应该以保证 CO_2 能够在冷段有效地被冻结截留,并能被返流气全部带走为前提。根据分析^[7],冷段 CO_2 冻结区各截面的 CO_2 自清除温差,应该比通常所说的 CO_2 自清除温差要小。因为,通常是以正流在析出 CO_2 、返流在升华 CO_2 时都达到饱和状态为依

据的,而实际上,正流在析出 CO_2 时是过饱和状态,即 CO_2 并未完全析出;返流在升华 CO_2 时是不饱和状态,即 CO_2 未能充分带走;所以要保证 CO_2 自清除,正、返流温差要缩小。那么,环流温度的提高对 CO_2 冻结区的正、返流温差有何影响呢?必须先作这一分析,才能选定比较合适的环流出口温度。

三、对二氧化碳自清除的影响

环流出口温度的提高,固然是适应膨胀量的变化而引起。但它对切换板式冷段的正、返流温差也产生了影响。

从图 3 的 $q-T$ 图上可清楚地看到,在相同的冷、热端温差条件下,由于环流出口温度的提高,正流温度线拐点上移至 2 点,冷段温度曲线为虚线所示,说明冷段各截面上的换热温差都缩小了。根据计算,当热端温差为 2°C ,冷端温差为 3°C 时,环流出口温度由 153K 提高到 175K ,在相应的 CO_2 起始沉积点 138K 处,其正、返流换热温差由 3.7°C 下降到约 2.7°C ,相差近 1°C ,这显然使 CO_2 自清除更得到充分保证。当然,由于换热温差的缩小,要求换热面积增加,即使得冷段板式换热器的单位面积传递的热负荷减小。据计算,正流空气在冷段每降低 1°C ,所需的换热面积增加近 30% 。因此在这里特别需要指出的是:在设计时必须按换热需要,保证冷段板式单元有足够的换热面积。由于在冷段 $q-T$ 曲线的不规则,用两端温差求取对数平均温差来计算换热面积偏小,相差较大,环流出口温度愈高,误差愈大。应该用积分温差计算,当环流出口温度为 168K 时,两者所求得的换热面积相差 25% 左右。根据实际计算结果,正流空气每降低 1°C 所需的换热面积在冷段要比热段大很多。目前,国外一般将环流出口温度取在 175K 到 185K 之间,其冷段单元的总面积要求比热段单元的总面积多。由于制造上的原因,一般希望冷、热段单元的长度基本相等。因为这样有利于制造,在合理用料和钎接炉容积的利用上都有好处。因此在冷段单元的翅片采用较小的节距,一般为 1.4 毫米,热端一般采用 $1.7\sim 1.9$ 毫米节距。这样使冷段单元在与热段单元同样长度的情况下,冷段换热面积增大了。当然小节距使冷段单元流通截面积减小,但由于冷段气流温度较低,比重增大,流速并不增大,所以是允许的。

由于冷段板式单元换热表面的增大,对 CO_2 的沉积是有利的,在一个相同的切换周期内, CO_2 沉积的霜层厚度下降,可以避免某截面因 CO_2 沉积造成通道过小,使空气流速增大,以至冲塌霜层,产生“雪崩”现象, CO_2 随气流进入下塔。因此,环流出口温度的提高,不仅缩小了 CO_2 自清除的温差,而且提高了板式换热器截留 CO_2 的能力,这显然对延长板式全低压空分设备的运转周期有很大的作用^{[4][17]}。

杭州制氧机厂曾在岳阳化工厂 $1000\text{m}^3/\text{时}$ 空分设备上作了试验,原冷段板式单元长度为 1.8 米,波纹节距为 1.7 毫米,按其他各地运转情况原运转周期不到八个月。后在岳阳化工厂 $1000\text{m}^3/\text{时}$ 空分冷段串联了 1.8 米的板式单元,其运转周期达到了一年以上,产量和纯度指标均有改善。其对比情况列于表 1。

冷段加了 1.8 米的板式以后,其环流出口温度相应提高了 $20\sim 30^\circ\text{C}$

从 $6000\text{m}^3/\text{时}$ 空分设备的运转实绩中也可看到这种情况。广州氮肥厂的冷段板式单元长 1.8 米,以往在运转 4 个月后产量即开始逐月下降,到 8 个月后就无法坚持,需停车全面加温。衢州化工厂的冷段板式单元长 2.1 米,则在 8 个月产量开始逐月下降,勉强可坚持一年。相应的环流出口温度广州氮肥厂为 -124°C 左右,而衢州化工厂则在 -105°C 左右。可见

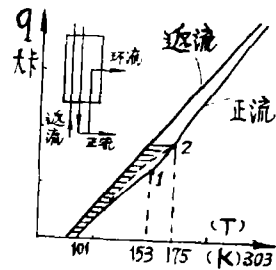


图 3 环流出口温度提高后温差分布的变化

在冷段板式单元面积增加20%的情况下，就产生了明显的效果。

表1 岳阳化工厂 1000 米³/时空分冷段串连1.8米板式单元后效果

项 目	改 装 前	改 装 后	项 目	改 装 前	改 装 后
氧产量(米 ³ /时)	700~800*	950~1060	氧纯度(%O ₂)	98.8~99.6	99.5~99.8
纯氮产量(米 ³ /时)	800~900	950~1100	纯氮纯度(%N ₂)	99.99	99.99
运转周期(月)	4	12			

* 氧产量偏低是由于空气量不足和泄漏等原因造成。

因此，适当加长冷段板式单元的长度，提高环流出口温度，使 CO₂ 冻结区的温差缩小，从而提高 CO₂ 自清除和截留 CO₂ 的能力，是解决目前国产板式全低压空分设备运转周期达不到一年的一个主要途径。

四、必须注意气流的均匀分配

环流出口温度的提高，能有上述的好处，但必须在换热情况良好的情况下才能够充分发挥。如果，换热过程中，切换板式各通道由于气流分配不均匀或通道布置不当，则换热效果就会降低。特别在多组单元组成的情况下，这种影响更为严重^{[31][6]}。据计算认为正、返流在各组单元换热时，其气流分配不均匀的程度只要相差2.5%，即可以破坏 CO₂ 冻结区的自清除温差^[5]。显然，这在使用多组平行的板式换热器的情况下是很难避免的。因为每个板式单元有近百个通道，各通道中的翅片布置总有差别，所以各通道的阻力也会有差别，因而造成出各通道时的气流温度和压力有差别。但在封头处各通道气流进行了混合，使这些差异得以消除，在进入下一个板式单元时，气流就具有一致的温度和压力。这是指一组多单元串联换热的情况，而在大型空分设备中往往是多组并联换热。各组气流互不相关，各自进行换热，由于各组板式换热器阻力差别，造成的气流分配不均匀的影响就不能消除，虽然，可以在设计时放大换热面积的后备来弥补，但这是有限度的，当气流分配不均匀过大时，再加大面积后备也无济于事。因此，这就要求制造厂装配板式换热器时，特别是对翅片的规格要有严格的工艺规定予以保证。当然，要做到各单元绝对均匀是不可能的。所以，在大型空分设备中由于采用多组平行换热，就必然存在着各组单元气流分配不均匀的情况。如6000米³/时空分设备，切换板式换热器共有十组，每组三只单元，其中热段两只，冷段一只。当气流经过各组热段两单元后，由于各组热段单元的阻力差异造成的气流分配不均匀，使出各组热段的气流温度和压力有差异，但他们又各自进入该组的冷段板式单元，并没有进行混合以消除差异，因而加剧了冷段各板式单元的气流分配不均匀性，当然温差分布也就同样受到影响，必然使有些板式单元或通道中 CO₂ 自清除的效果不良，CO₂ 沉积，以至被气流带入精馏塔内。如果，能在进冷段板式单元之前，将出各组热段板式单元的气流加以混合，消除气流之间的温度和压力差异，那么，就为冷段板式单元创造了较好的起始条件，气流分配不均匀的影响就会少得多。其温差分布就会均匀得多。这从 q-T 图上（图4）可以清楚地看出这种作用。如热段的某组板式单元通过的空气量少，则出热段时温度较低，达到1点状态；相反，如热段某组板式单元通过的空气量较多，则出热段时温度较高，达到2点状态。这两种情况都偏离了

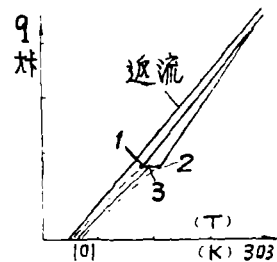


图4 加中部集合管后温差分布情况

设计工况规定的3点状态,显然温度高于3点状态的都会对冷段造成CO₂自清除的不利,因为它使冷段的温差扩大了。假如将这两股偏离的气流加以混合,则其混合后的状态就回复到设计工况3点了,这就达到了消除偏差的目的。

我们根据上海冶金设计院和上钢五厂的实践。曾在广州氮肥厂和上海石化二厂的6000米³/时空分设备的冷、热段板式换热器单元之间增设了集合管,以使出热段的气流进行混合,达到均温、均压的目的。从运转实绩来看,有明显效果。现将有关数据摘录如下:

广州氮肥厂6000米³/时空分设备,其冷段板式单元长1.8米,1979年3月10日开车。增设中部集气管后1979年运转情况如表2。

表2 广氮“6000”空分板式增设中部集气管后的运转数据

连续运转天数(天)	10	120	141	242	290
吸入空气量(米 ³ /时)	38200	36500	35500	33800	32800
氧气产量(米 ³ /时)	6350	6450	6100	5900	5750
氧气纯度(%O ₂)	99.5	99.4	99.4	98.8	99

未设置中部集气管的1976年运转情况如表3。

表3 广氮“6000”空分板式未设中部集气管的运转情况

连续运转天数(天)	10	48	103	150	171
吸入空气量(米 ³ /时)	37000	35000	34000	32000	31500

由上表比较可知1979年运转情况比1976年有明显好转。

金山上海石化二厂6000米³/时空分设备,冷段板式长2.1米,1979年5月3日开车。增设中部集气管后1979年运转情况如表4。

表4 上海石化二厂“6000”空分板式增设中部集气管后的运转数据

连续运转天数 (天)	氧		纯 氮		空压机排压 (公斤/厘米 ²)
	产量(米 ³ /时)	纯 度 (%)	产量(米 ³ /时)	纯 度 (%)	
30	6800	99.7	7200	99.99	5.2
80	6600	99.75	7000	99.99	5.25
142	6600	99.8	7000	99.99	5.25
182	6500	99.7	6800	99.99	5.3
236	6500	99.75	7000	99.99	5.3
270	6400	99.8	7000	99.99	5.25

未设置中部集气管的1977年运转情况如表5。

表5 上海石化二厂“6000”空分板式未设中部集气管的运转情况

连续运转天数 (天)	氧		纯 氮		空压机排压 (公斤/厘米 ²)
	产量(米 ³ /时)	纯 度 (%)	产量(米 ³ /时)	纯 度 (%)	
30	6400	99.8	6800	99.99	5.1
80	6700	99.8	6900	99.99	5.35
130	6100	99.7	6400	99.99	5.4
170	5600	99.6	6000	99.99	5.4

从两表数据对比可见, 1979年比1977年大为好转。而从表4数据推测, 运转周期可望达到一年。

以上情况也说明当冷段板式单元长度为2.1米时, 如果注意气流的均匀分配, 就能达到CO₂的自清除, 延长运转周期到一年。当然, 如果冷段板式单元能更长一些就能更稳定地运转, 周期就能达到一年以上。对于冷段板式单元为1.8米的, 则显得太短了, 即使采取了均匀气流的措施也未见能达到一年的运转周期。当然, 应该指出的一点是广氮6000米³/时空分设备如能在操作中将中部温度由-124℃提高到-115℃, 并消除中部温差自调中存在的周期性误动作, 则情况还会更好一些。

因此, 如何使得切换板式换热器中气流均匀分配是不容忽略的问题, 必须引起足够的重视, 并采取必要的措施。

五、后 语

环流出口温度的提高和气流的均匀分配, 对保证切换板式换热器中CO₂的自清除有重大作用, 是延长目前国产板式全低压空分设备运转周期的关键, 当然决不是只注意这两个方面就行了, 首先必须使空分设备能正常稳定地运行。可以设想, 如果空分设备由于各种机组故障, 经常短期停车, 就很难保证CO₂自清除的必要条件, 当然就谈不上运转周期了。另外, 对各种自然条件偏离设计工况, 也必须采取措施予以改变和控制, 例如大气中的CO₂含量大幅度超过设计规定, 水质不好造成积垢, 以至造成压缩空气量不够等等。至于合理的操作和及时的维护, 严格消除跑、冒、滴、漏等是必须做到的。这些, 对于不同的空分设备, 不同的用户使用条件都各有不同的情况, 需分别采取措施, 无法一概而论。

(一九八〇年二月)

参 考 文 献

- [1] “在低温下硅胶吸附空气中气态CO₂试验”(杭州制氧机研究所 蒋永孚)《深冷简报》1967年第1期
- [2] “可逆式换热器的最佳操作”《深冷技术》1977年第2期(国外部分)
- [3] “可逆式换热器温度工况影响因素的分析”(南京工学院 范铭)《深冷技术》1978年第1期
- [4] “同时清除水分和二氧化碳时低温换热器工作周期的研究”《深冷技术》1978年第4期(国外部分)
- [5] “可逆式换热器的操作与运转周期”(杭州制氧机厂 阎振贵)《深冷技术》1978年第6期
- [6] “气流分配不均匀对多流体和多通道换热操作性能的影响”《深冷技术》1979年第5期(国外部分)
- [7] “空分装置采用辅助热交换器防止杂质沉积”《深冷技术》1979年第5期(国外部分)

3200米³/时制氧机系统中大量粉末的清除

上海石油化工总厂化工二厂二车间

【内容摘要】 本文介绍了3200米³/时制氧机蓄冷器卵石和吸附器硅胶大量粉化的情况, 以及粉末的清除办法, 并结合运行实践, 对液空和液氧系统进行了改进。图4。