

空分设备中稀有气体氪氙提取精制技术

田兴兵

宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司, 宁夏 银川 750409

[摘要] 氪氙稀有气体主要采用空分设备予以提取, 经过提取的氪气与氙气需要进行加工与转化, 得到氪氙稀有气体的制成品。利用空分设备实施氪氙稀有气体的提取与精制操作, 关键是要明确常用的提取方法及其操作步骤。化工企业技术人员需采取精细化的气体提取与精制理念, 确保氪氙稀有气体的纯度与浓度等指标符合要求。本篇文章着重探讨空分设备中的氪氙稀有气体提取精制工艺要点, 结合煤化工企业的生产运行情况加以完善。

[关键词] 空分设备; 氪氙稀有气体; 提取精制技术

DOI: 10.33142/aem.v6i11.14620

中图分类号: TB657.7

文献标识码: A

Extraction and Refining Technology of Rare Gas Krypton Xenon in Air Separation Equipment

TIAN Xingbing

Coal to Oil Branch of Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Yinchuan, Ningxia, 750409, China

Abstract: Krypton xenon rare gas is mainly extracted by air separation equipment. The extracted krypton gas and xenon gas need to be processed and converted to obtain the finished product of krypton xenon rare gas. The key to implementing the extraction and refining of rare gases such as krypton and xenon using air separation equipment is to clarify the commonly used extraction methods and their operational steps. Technical personnel in chemical enterprises need to adopt a refined gas extraction and refining concept to ensure that the purity and concentration of rare gases such as krypton and xenon meet the requirements. This article focuses on the key points of extracting and refining rare gases such as krypton and xenon in air separation equipment, and improves them based on the production and operation of coal chemical enterprises.

Keywords: air separation equipment; krypton xenon rare gas; extraction and refining technology

引言

在化学工业领域中, 提取氪氙稀有气体的主要途径包含如下: 第一种为利用空气分离装置的加工副产品进行提取; 第二种为提取合成氨的排放气体成分; 第三种为提取核反应堆中的裂变气体化学成分。现阶段的煤化工企业普遍采用空分设备作为提取、精制氪氙稀有气体的装置, 化工生产中的空分设备应当满足大型化、精细化的稀有气体提取与精制要求。具体在提取与精制氪氙稀有气体的整个实施阶段, 技术人员需妥善操作并使用空分设备, 在节约气体原料的同时还要重视提升气体提取的品质。

1 氪氙稀有气体提取精制的常用技术方法

1.1 内压缩空分方法

采用内压缩空分方法制取氪氙的稀有气体, 包括如下三种技术实现形式:

1.1.1 液氧泵、高压板式复热设备、制取氙气系统相结合

液氧泵以及高压板式复热设备在制取稀有气体的阶段共同发挥作用, 对于空分设备应增加制取氙气的装置^[1]。液态氧(包含稀有气体)的原料首先经过粗氙塔设备, 在冷凝器的作用下形成蒸汽与液体的混合物; 将氮气作为稀有气体的制取反应热源, 以此实现蒸发液态氧的目的, 经提取得到的液态冷凝空气将会与稀有气体共同返回到空

分设备的下塔部分, 其中的回流液通过精馏装置, 获得粗氪氙的稀有气体初步加工产品。

1.1.2 液氧泵、高压板式复热设备、冷箱设备相结合

在空分设备中增加冷箱的重要优势在于稀有气体的制取精度较高, 且能够有效避免安全事故的产生。液氧泵与复热设备相互配合完成液氧提取、分离等操作, 其中的回流液将会进入到氪氙塔的上塔部分。上述化学反应的热源主要为饱和状态的空气混合物, 在反应釜的两侧同时进行热传导。经过精馏后的反应塔顶部氧气将会返回到空分设备的上塔, 此时就会在塔底得到粗氪氙的成品^[2]。此种制取气体的技术模式重要优势就在于借助冷凝蒸发器以及冷箱设备, 并且不会影响到制氙设备的正常使用, 因此对于保证整个空分设备的平稳运行具有重要意义。

1.1.3 液氧泵、水浴式蒸发器、高压板式复热设备相结合

此种形式的稀有气体提取方案主要体现在水浴式蒸发器的使用, 水浴式的蒸发器能够蒸发稀有气体中的残留水分, 然后在空分设备的塔底部位得到接近饱和状态的空气。水浴式蒸发器与液氧泵、复热设备的配套使用既能够改善系统结构, 还能促进实现更高的气体提取效率。采用筛板塔作为粗氪氙塔的配套设施, 可在根源上改善提取作业的成效, 并能够保证系统布局更加紧凑、完整^[3]。

1.2 自增压/外压空分方法

自增压或者外压形式的空分设备具有工艺流程简单、操作快捷、安全性高等优势，其中的核心装置即为“氮氩塔”。具体在自增压/外压空分形式的稀有气体提取操作中，氮氩塔主要将液氧混合物作为回流液，液氧混合物分别从主冷设备以及上塔部分予以抽取，与之相连的蒸发器主要采用空气作为加热来源，在反应釜的空间内实现液态氧混合物的蒸发操作。经过以上的化学反应以及物理蒸发反应，沸点较高的稀有气体、二氧化碳、氮氧化物就会被析出，然后在空分设备的范围内对其实施洗涤或者过滤操作^[4]。

采用自增压或者外压形式的稀有气体提取反应普遍具有较高的反应效率优势，根源在于填料塔的结构形状比较规整，有助于各塔位实现同步的进料操作，在此基础上简化整个的气体制取过程。借助空分设备的内部压力即可实现氮、氩的稀有气体提取以及过滤目的，可确保液态氧的混合物大量产出。因此从总体角度进行分析，上述方法能够在降低操作难度的同时改进工艺模式。

例如，某大型煤化工企业尝试在原有的空分设备中增加自动化的加温设备，可保证空分设备在持续运行的状态下单独加热“氮氩塔”。企业技术人员还采用全新的工艺改造方案，将小型的冷箱设备连接于粗氮氩塔的适当位置，并能够依据空分设备的运行工况决定是否断开系统的物料出口。自动化的加温设备还能辅助企业操作人员，达到定期清除上塔与塔底污染物的效果，以此保证粗氮氩塔及其辅助装置的高效运行，降低化工企业的能耗指标。

1.3 气体过滤净化方法

作为重要化工原料的氮、氩稀有气体需要经过净化以及过滤，达到气体精制的目的。具体在过滤与净化稀有气体（粗氮氩）的步骤中，应采用液氧泵、水浴汽化器等设备，通过提取得到更加纯净的稀有气体。近些年来，煤化工企业能够采用自动化的气体过滤辅助设备，在自动控制的技术原理下降低稀有气体的制取成本，并改善气体过滤净化的整体品质。

例如，技术人员对于空分系统增加自动加热装置，采取通电加热的形式滤除多余水分及二氧化碳等成分，确保液态氧作为载体的氮氩稀有气体浓度与纯度更高。在空分设备的催化反应阶段，通常可采用一氧化碳的催化物，通入空分装置的一氧化碳可分解成为无毒害的氮气以及少量氧气，最终实现稀有气体净化的目标。技术人员目前正在积极探索稀有气体过滤与净化的新介质，以期突破传统工艺流程的局限^[5]。

煤化工企业人员需要重视的是，氮氩塔以及通气管道等设备较易发生堵塞，根源在于未能完全反应的一氧化碳分解物残留于其中，长此以往将会造成空分设备的通气管路无法正常使用。为妥善解决以上难题，企业人员需要在关注稀有气体制取效率的同时更加重视定期清理管路，以此保证稀有气体制取装置的畅通、稳定运行。技术人员在从事氮氩混合气体的杂质清理、混合物加温等重要操作中，

应当密切重视物料运输管道、液态氧进口与出口部位的清洁度，做到及时清理空分设备中残留的反应产物。如下表，为三种常用氮氩稀有气体提取精制方法的操作要点。

表 1 常用氮氩稀有气体提取精制方法的操作要点

提取精制方法	操作要点
内压缩空分方法	借助装置自身压力提取气体
自增压/外压空分方法	借助外部压力改变液氧形态及成分
气体过滤净化方法	滤除氮、氩中的水分等

2 空分设备中氮氩稀有气体提取精制的系统设计

氮氩稀有气体提取精制专用的空分设备主要由“粗氮氩系统”以及“气体精制系统”的两部分组成，其中的“粗氮氩系统”应包括液氧的过滤器与吸附器、贫氮氩的蒸发器与浓缩塔，而“气体精制系统”则包括去除甲烷、二氧化碳与水分的过滤装置等。具体采用如下的系统设计方案：

2.1 粗氮氩系统

粗氮氩系统的基本原理即为提取液氧原料中的氮气与氩气成分，借助填料床（位于空分设备的上塔底部）来浓缩液态氧的混合物，包含氮与氩的混合液将会经过冷凝蒸发器，在充分冷凝与蒸发的情况下再去将其全部抽出。在此时，空分设备的吸附器将会对于液氧混合物实施吸附处理，吸取其中的烃类物质，然后将混合液送入过滤器，最后由浓缩塔对于包含氮与氩的混合液进行精馏。系统蒸发器的热源主要来自纯化空气（来源为系统主换热器），经过换热反应才能够将氮氩与液氧的混合物返回空分设备的下塔部分。通常来讲，粗氮氩系统至少需要包括吸附器、蒸发器、上塔、下塔、预冷系统、空气压缩机、水冷塔、增压机、膨胀机、主换热器、液氧泵、氮氩塔、冷凝蒸发器等等部分。经过工艺改造与优化的空分设备还需要增加保冷箱^[6]。

2.2 气体精制系统

粗氮氩的稀有气体只有经过精制才能投入使用，稀有气体的精制过程对于改善气体纯净度非常关键。在空分设备的组成结构中，气体精制系统应实现去除甲烷、多余水分、二氧化碳气体的目标，通过精制反应设备的氮氩稀有气体浓度以及纯度指标都会得到改善。稀有气体的精制设备还具有滤除碳氢化合物的作用，确保氮气或者氩气中的碳氢化合物浓度达到最低，保证稀有气体在使用阶段的安全。

3 空分设备中氮氩稀有气体提取精制的操作流程

在空分设备中提取、精制氮氩稀有气体应包括如下的基本流程：企业人员首先需要检查空分设备的冷箱阀门是否关闭，然后对于空气与液态氧的通道采取预冷处理措施；经过冷却后的液态氧以及空气通道应避免存在残留物，液氧混合物将会进入贫氮塔，提取得到纯度较高的贫氮液体；贫氮液需要通过清除甲烷的专用装置，在此阶段去除贫氮液体中的碳氢化合物。

用于提取、精制氮氩稀有气体的空分设备还要配置分子筛，其能够起到气体吸附的作用。经过分子筛过滤与吸

附后的贫氮氩气体能够脱除二氧化碳以及水分,然后进入到粗氮塔,最终得到粗氮与氩液的混合物。此时技术人员应当开启排放阀,使得设备管线中的残留液体完全排出。氮氩稀有气体的各项指标均符合要求以后,应当将精制的氮氩稀有气体送入贮存槽。

4 空分设备中氮氩稀有气体提取精制的安全保障措施

氮氩稀有气体在空气属于高沸点组分,并且在空分装置的空分塔内,氮氩与液态氧处于混合状态。具体在液态混合物原料的精馏、浓缩等阶段,混合物始终处于高富氧的状态,液氧混合物中的碳氢化合物将会发生体积膨胀的变化,存在较大概率导致碳氢化合物在较短时间里快速富集,引发装置爆炸的后果。因此为确保稀有气体提取与精制过程中的空分设备实现稳定运行,煤化工企业人员需采取如下隐患防范措施:

4.1 动态监测催化反应温度

企业技术人员采用动态监测空分设备催化反应温度的做法,可确保稀有气体产生化学反应的整个过程安全可控。具体有必要设置电加热器,对于进入催化炉之前的贫氮气实施加热处理。进入催化反应装置的甲烷和氧气将会借助触媒的作用,通过化学反应生成水和二氧化碳,该反应过程的温度至少保证在 400℃。为彻底清除贫氮气中的甲烷和氧化亚氮,则对于进入炉内的气体混合物温度需要控制在 500℃以内,并且不宜低于 450℃。企业人员需要重视人工智能手段的采用,充分利用智能传感器来监测化学反应温度,在此基础上避免装置爆炸等灾害后果。

4.2 合理控制氧气浓度

氮气与氩气等稀有气体包含高浓度的氧气成分,进入空分设备的混合气体经过分子筛的吸附之后,氧气中的水分以及二氧化碳能够得到清除,但是此时混合物中的氧气浓度将会明显增高。为确保稀有气体的提取反应得以安全进行,技术人员需要在分子筛吸附器的出口管道上加入浓度适中的氮气,并且在空分设备的使用过程中开启安全阀来控制氧气的浓度。技术人员还需要密切重视氮氩气体在提取过程中的温度、气体浓度指标异常,做到及时察觉并反馈异常现象,着力避免重大安全事故的产生。

4.3 增加排气阀与安全阀

排气阀与安全阀主要位于空分设备的上塔、塔底等重要部位,对于空分设备增加安全阀门的目的在于防止贫氮塔底部的碳氢化合物富集。由于液氧中含有较多的碳氢化合物,因此随着氮氩气体浓度的不断升高,碳氢化合物的浓度也会显著提升。含量过高的碳氢化合物将会呈现过饱和态,析出后的结晶物质就会形成爆炸物。因此在贫氮塔的积液反应过程中,技术人员需要注意观测碳氢化合物的

浓度,并且定时监测液氧中的碳氢化合物含量。如果贫氮液中的碳氢化合物含量或者浓度已超出最高标准,则需要立即开启阀门以便于排放贫氮塔底部的液体。此外,贫氮蒸发器的液位计量装置、仪表管道等关键部位应避免被碳氢化合物堵塞,具体可利用氮气进行吹洗操作,及时清除液位计以及气体管道中残留的化合物成分。

如下图,为氮氩稀有气体提取精制装置的再生气体入口处增加排气阀,保证设备的运行安全:

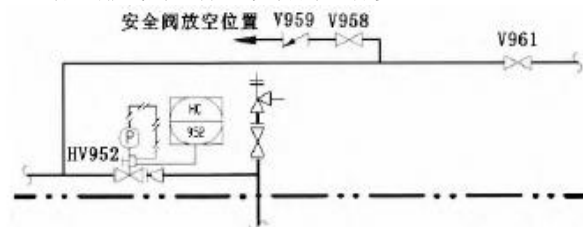


图1 再生气体的装置入口增加排气阀

5 结束语

综上所述,氮氩稀有气体的提取精制主要依靠空分设备予以实现,采用空分设备提取、精制氮氩稀有气体的重要前提即为合理选择装置类型,并应当结合氮氩稀有气体的特征指标来优化工艺流程。煤化工企业应当结合稀有气体的制取需要,采用积极有效的举措改造空分装置。通过合理调整并优化空分设备的使用性能,促进稀有气体的提取精制工艺效果达到最佳。

项目名称:《特大型空分装置贫氮氩提取关键技术开发及工程示范》项目编号:GJNY-23-54。

[参考文献]

- [1]崔增涛,郑梦杰,杨声.三级提浓技术在稀有气体氮氩精制中的应用[J].低温与特气,2024,42(1):31-33.
- [2]黄子铭.粗制氮氩系统流程的优化和改进[J].冶金动力,2023(2):38-40.
- [3]周金城,刘江淮,王胜利.空分设备冷箱中低温设备加热方法分析运用[J].低温与特气,2021,39(5):28-31.
- [4]李南兴,凌波,兰荣海.全提取空分流程之粗制氮氩系统调试总结[J].冶金动力,2021(5):39-41.
- [5]黄震宇,马延华,卓萍.浅析大气环境因素对空分粗制稀有气体的影响[J].低温与特气,2020,38(4):9-12.
- [6]李晶晶.浅析氮氩提取装置设备布置及管道设计[J].浙江化工,2020,51(5):24-27.

作者简介:田兴兵(1987.8—),男,西北民族大学,化学工程与工艺专业,就职单位国家能源集团宁夏煤业煤制油分公司,职称工程师。