

大中型空分设备分子筛纯化系统技术研究进展

林秀娜¹ 夏红丽¹

(1. 杭州杭氧股份公司设计院 杭州东新路 388 号 310004)

摘要： 本文阐述了分子筛纯化系统的技术新进展，提出了该系统在设计和运行中需要关注的问题。

关键词： 分子筛纯化系统 吸附剂 均布 节能

目前，大中型空分设备的空气纯化普遍采用分子筛等吸附剂来吸附空气中的水分、二氧化碳、碳氢化合物等。分子筛吸附、再生所组成的系统—分子筛纯化系统在空分设备流程中起着保障安全的重要作用。经过多年的技术研究和生产实践，该技术在吸附剂的性能，吸附器的结构设计，吸附工艺设计等方面均得到了较好的发展。

1. 工艺原理与吸附剂

1.1 工艺原理

分子筛纯化系统一般由吸附器、再生加热设备以及阀门、管路、仪电控等组成。吸附器内填装分子筛、活性氧化铝等吸附剂对空气中的二氧化碳、水分、及一些碳氢化合物进行吸附去除。分子筛纯化系统的吸附器一般采用两台吸附器切换使用。待一台吸附饱和后，将另一台再生好的吸附器投入使用。

吸附饱和后的吸附剂就失去了继续吸附的能力，应当进行再生后才能使用。再生过程是吸附的逆过程—解吸，即把所吸附的水分、二氧化碳、乙炔等一些碳氢化合物通过污氮气带走，然后再继续使用。再生一般分四步进行：1. 降压；2. 加温；3. 吹冷；4. 升压。

1. 再生降压过程即将吸附饱和的这台吸附器的内部压力降到再生气的压力。加温过程一般采用低压高温、干燥的污氮气对吸附剂进行加温解吸，内部吸附的杂质被带走。吹冷过程是用常温、干燥的污氮气对吸附剂进行吹冷，直到内部吸附剂的温度冷却下来。升压是将另一台正在工作的吸附器中的空气置换入再生好的吸附器内，用以升高压力，升压后该台吸附器即可投

作者简介：林秀娜（1968- ），女，高级工程师，1990年毕业于郑州大学化机专业。现在杭氧股份有限公司设计院从事分子筛纯化系统的设计工作。

入使用。

1.2 吸附剂

吸附器内装入一定床层高度的吸附剂，在一定的压力和温度下进行吸附。吸附剂有分子筛、活性氧化铝。一般把仅使用分子筛吸附的叫单层床吸附器。而把使用分子筛、氧化铝两种吸附剂的吸附器叫双层床吸附器。

空分上的分子筛目前使用较多的是 13X -APG 型分子筛。利用其颗粒内部多孔性，以及对极性分子具有较强的亲和力，有选择地吸附二氧化碳、水分、及一些碳氢化合物等杂质，使空气得到纯化。由于空气中的有害物质，如二氧化硫、氯化氢、氯和一氧化氮等，也会被分子筛吸附，在被吸附后又遇到水分的情况下，会与分子筛起反应，而使分子筛内部晶格遭到破坏，从而影响分子筛的使用寿命。^[1] 故大中型空分设备在分子筛纯化系统前设置空气预冷系统，对空气中的酸性组分、氨气等进行洗涤净化，并对空气进行降温，有利于提高分子筛的使用寿命和吸附容量。

活性氧化铝具有抗压强度高、磨耗率低、不粉化、不爆裂等特点。其抗冷、热的突变性也很强。^[1] 在空气饱和含水量高时有较好的吸水性，而且与分子筛等高度的床层下，阻力也更低。

活性氧化铝价格相对低一些，所以一般在处理空气温度较高的情况下（~15-20℃左右），其空气中饱和含水量较大时，在下层设置活性氧化铝，利用它对空气进行初步干燥，更经济，节能。所以现在大中型空分中选择双层床吸附器较为普遍。

分子筛吸附性能也在不断的提高中。近年来，有些公司已经开发出第二代、第三代分子筛，其吸附容量比原来提高~20%。这将有利于节省设备的投资，节省再生能源。但目前由于性价比的关系，还未能推广使用。

2. 分子筛纯化系统的设计技术

2.1 吸附器的设计

目前，吸附器的结构按照气流穿过床层的形式，大致可分为三种：1) 立式轴向气流吸附器，2) 卧式垂直气流吸附器，3) 立式径向气流吸附器。固定床吸附器对气流流速有一定的要求，气流流速应比颗粒流化态的起始速度要低一定的裕量。

2.1.1 立式轴向气流吸附器，

气流均布较容易，但气流面积受圆筒直径的限制，只能用在 10000 空分设备下。直径过大，运输上存在一定的困难。

2.1.2 卧式垂直气流吸附器

卧式垂直气流吸附器 由于气流经过的床面可根据处理空气量情况相应加长，因此能适应大中型空分设备空气的处理。卧式吸附器床层上下均有人孔，便于加料和检修。但由于其处理空气在筒体的下接管进入，上部出去，对于较长的设备，容易出现进气口附近气体流速较大，在局部床层已被 CO₂ 穿透时，而大部分床层分子筛还有吸附能力，迫使吸附器不得不切换使用，吸附剂没有得到充分利用，直接影响吸附器的吸附能力和再生的能耗。因此各公司都很重视研究气流均布方案。

而影响气流均布的因素有下进气均匀性、床层颗粒均匀性和床层平整性、气流出口情况等。

下进气口均布方案有采用进气口上加缓冲板的。并在床层上加惰性球来均布气流。它结构简单，对于处理空气量较小，床面下有一定缓冲空间的设备是合适的。但是对于较长的设备，在进气口四周与两封头处的流速差别较大，有时甚至在局部床面会出现类似流化态的吹翻分子筛现象。

有的公司采用的是床层下铺满大小分层的惰性球，来均布气流。这种均布方式的缺陷是惰性球会在再生时积蓄一定的热量，在吸附工作时就会放出热量，增加处理空气的温度，损失一定的冷量。

另一种进口分布形式是平铺多孔板式的均布装置，效果也比较好，但是对床层维护很不方便。杭氧股份公司经过多年的设计和使用经验，对进气口和两端的分布情况进行研究，开发出新型的均布装置^[2]。通过使用表明，对于较长的吸附器，在进气口设置该均布装置，可有效解决局部偏流问题，比进气口用缓冲板的设计结构可减少 8%~10% 吸附剂的使用量。而且该新型均布装置安装也方便，并且不妨碍对床层的维护工作。

卧式双层床吸附器在目前应用较普遍，但由于操作不当常引起冲床事故，造成两种吸附剂混床，吸附剂无法分离，造成空分设备停车。这种故障给大中型设备带来很大的损失。为此，杭氧股份公司开发出一种新型刚性结构分隔板，代替

原来用单层丝网来隔离两种吸附剂的方案，有效地解决了可能发生的混床问题^[3]。

通过对上述新技术的应用，因此新型卧式吸附器具有吸附剂利用率高、维修方便、可工作周期长，污氮消耗少，能耗降低等特点，在大中型空分中得到了广泛使用。

但卧式吸附器卧式放置，占地面积大。在特大型的空分上有一定的局限性。

2.1.3 立式径向流吸附器

立式径向流吸附器，它的气流径向穿过吸附层，直立式放置。比卧式吸附器，在较大型空分上节约用地。但它多层吸附剂同心度要求高，制造成本高。并且进入维修不便。受运输的影响，直径也不能过大，所以吸附周期大多设置在~3小时，在相同的空分等级上，吸附剂的用量与卧式吸附器4小时的工作时间的用量差不多。

下面是2-3万空分设备两种结构的实际运行参数的比较。

结构类型	处理空气量 Nm ³ /h	空气温度 °C	工作周期 (h)	13x分子筛用量 (吨)	氧化铝用量 (吨)	污氮气用量 Nm ³ /h	再生平均电耗 kW
卧式吸附器	147000	17	4	56	32	28000	575
立式径向流吸附器	142000	10	2.5	43	21	27500	630
卧式吸附器	112000	17	4	41	31	21000	473
立式径向流吸附器	113000	17	3	36	37	27500	526

注：以上数据采集正在运行产品。

从上表可见，在大中型空分设备上应用新型卧式吸附器比立式径向流吸附器更节能，且维修方便。并能延长分子筛的寿命。摊薄投资成本。

2.2 吸附周期设计

由于分子筛价格高，更换投资费用大。因此使用年限越长，平均使用费用就可降低。分子筛的使用寿命一般可达 7~8 年。受到酸污染的、或受到过量水的侵蚀，都会缩短分子筛的寿命。同时，工作周期对分子筛的寿命也产生影响。每个周期内高温、高湿、压力气体反复变换，对分子筛内晶格的结构产生不可逆的渐变。因此长周期的运行，无论对设备、阀门、吸附剂都带来好处。并且，可减少污氮气的用量。

目前，立式轴向气流吸附器吸附时间设计一般为 4 小时、6 小时。

卧式双层床吸附器受直径的限制，吸附时间大都设计为 4 小时。如使用高性能吸附剂，卧式吸附器也能设计成吸附时间为 6 小时。

不过，周期过长，会增加首次投资成本，吸附阻力也会增加。另外受运输条件的限制，直径不能设计过大，也制约了周期的加长。

立式径向流吸附器，受到直径的限制，一般吸附时间设计为 3~3.5 小时。

2.3 阀门和管路的设计

分子筛纯化系统阀门多，切换频繁，在吸附和再生的过程中，变温、变压不断循环，因此对阀门的可靠性、密封性要求很高。一般采用分子筛专用气动蝶阀、三杆阀等。

管路的设计上，一般将加温管线与吹冷管线分两路走，并行段管线短较好，这样，可避免加温管线一侧的设备和管道经受温度交变引起的破坏，同时，加热管线短，保温良好，可使加温快速启动。这对于短周期的分子筛纯化系统特别重要。

2.4 再生热源

再生热源有电加热和蒸汽加热器加热污氮气两种。在 20 世纪 90 年代初时，由于较大型的吸附器的设计吸附时间在 2 小时，加温时间只有~30 分钟，而电加热器从启动到加温至规定温度需要~15 分钟，所以短时间内很难加温好。因此，一般与电加热器并联上一台瓷球蓄热器在非加温阶段蓄热，加温阶段使用。而现在随着吸附技术的发展，长周期的应用，大大延长了加温时间。故现在可直接单用电加热器加温，也更节能。

电加热器内主要组件是电加热管。形式有：直管式、U 形管、U 形管带翅片式，PTC 管等。

直管式电热元件检修方便。在大功率的电加热器上应用较普遍。由于电加热器的接线端子由于接线的需要，总暴露在大气中。为防止潮气的进入，如有备用电加热器，必须时常切换使用，以免电加热管绝缘电阻下降而无法使用。

国外生产的电热元件直径小，布管结构紧凑，单台设计功率大，电加热器直径就较小。而电热元件的使用寿命长，最长能用到 10 年。

蒸汽加热器形式多样。由于作为再生使用，对蒸汽加热器的密封性能要求很高。而阻力不能过大。目前在大中型空分上应用的有：对能源回收较好的是节能型蒸汽加热器。它能够充分利用蒸汽的热量，冷凝水出水温度至 80℃ 回收。内部换热管为整体轧制的低翅片管，管的热阻小。高低温侧的管板分开设置，可减小管板的温差应力。并且污氮气通过的阻力也较小。但它的缺点是维修不方便，而使用的蒸汽压力只能在 2.0Mpa 以下。

另一种使用较多的是集气管式蒸汽加热器。它由各集气管分布到小换热管上，换热管以涨管形式套翅片。蒸汽走管程，污氮气走壳程。由于没有管板结构，可靠性较好，而维修也相对方便。蒸汽压力的使用范围较大。它的缺点是污氮气的阻力略大，冷凝水回收温度较高。

蒸汽加热器的选择要根据蒸汽条件、空分的大小，备用的设备、污氮气的压力条件等作出决定。

3 存在的问题及展望

3.1 存在的问题

3.1.1 吸附问题

由于目前大中型空分大都是钢铁、化工、煤化工等企业的配套设备，厂区污染较严重。因此大气成分趋向复杂化。而普通分子筛对某些有害气体不具备吸附性，或吸附能力较差。所以为了提高空气的纯化效果，开发出对特殊成分有效的吸附剂，和具有高吸附容量、性价比高的分子筛，也是分子筛纯化系统的迫切需要。

3.1.2 吸附器的设计

在吸附器的设计时，尽量使气流均布，以便更好的发挥吸附剂的作用，达到节能的目的。在大中型吸附器的设计中，如何掌握好适当的吸附剂用量，合理设

计各参数，尽力减小设备尺寸，节省再生能源，提高空气的纯净度，使系统稳定运行也是值得深入研究的问题。

3.1.3 系统常见故障的预防和处理

1. 碳氢化合物超标的预防 时常加强对气源的监测，防止周围大气污染源过度分散所造成的吸附能力下降，碳氢化合物超标。短期处理可通过缩短吸附时间或及时排放液氧等措施。并要求及时整改相关大气污染源。^[4]

2. 吸附剂床进水 由于分子筛纯化系统空气进气管与空冷塔相连，而空冷塔内进行的是空气与水的交换。操作不当，容易带水。特别是开车、停车过程中要严密防止空冷塔内压力的突然变化。^[5]

空冷塔的水 PH 值要保持在 7~8 之间，因此对空冷塔进行的水处理过程也要严密观察。曾报道说由于在水处理过程中需要加杀菌灭藻剂和阻垢缓释剂，而杀菌灭藻剂中含有表面活性剂，与冷却水产生强烈水解反应而产生大量泡沫。而水处理后投入使用前，没有加消泡剂，由此造成带水事故^[6]。

另外还可能由水冷塔带水经再生管路而引起的带水事故，也要严密防止。因此在设计管道时注意空冷塔、水冷塔和分子筛纯化系统连接处的布置。

3. 电加热器故障 由于国内的电热元件一般由电热丝，氧化镁粉、不锈钢管组成。所以需要经常检查电控系统的电压、电流是否正常，如有电热元件烧坏，需及时更换，以免不锈钢管烧穿，而使氧化镁粉脱落。

4. 蒸汽加热器故障 蒸汽加热器由于蒸汽与污氮气间两侧（即管程和壳程）存在较大压差，因此，启用蒸汽时必须缓慢打开阀门。使蒸汽逐渐升压。

节能型蒸汽加热器对蒸汽的利用率较高。在处理气量大时，管子多，增加了蒸汽泄漏的几率。它的检修较复杂。武钢 60000 空分设备在 2005 年初引进林德公司设备，运行 2 年左右发生泄露。他们所采用的不停车进行检修的方法比较切实可行^[7]。这种方法就需要在再生系统上设计有备用加热器。

而辽阳石化分公司发生的一起蒸汽加热器泄露事故，则是由于冷阀泄露冷气随着再生管路进入蒸汽加热器，而内部的高温换热管不能承受低温冲击，而产生的蒸汽泄露事故。^[8] 所以如果预料停车时间较长，分子筛纯化系统各切换阀门应及时关闭。

3.2 发展展望

分子筛纯化系统作为空分设备的安全保障设备，随着大中型空分设备的不断发展，它的设计、制造技术也在不断发展、完善。

为了保证质量，目前 6 万-7 万等级的吸附器整台组装出厂。

而大型、特大型空分设备需求的出现，就需要设计、制造上解决分段现场组装等难题。还必须考虑吸附器的设计上气流均匀、床层不漏、吸附剂用量适当以及各种节能问题。在仪控等监测手段上要求更精确，在线调优，更大程度保证安全、节能。

参考文献：

- [1]. 毛绍融 朱朔元 周智勇 等. 《现代空分设备技术与操作原理》杭州出版社 2005
- [2]. 林秀娜 卧式吸附器的气流均布装置 专利号 200610154688.4
- [3]. 林秀娜 在吸附器内间隔吸附剂的隔板装置 专利号 200610154685.0
- [4]. 谢琼 空分设备碳氢化合物超标的处理 [J] 深冷技术, 1999 (3)
- [5]. 刘玉良 李宇辉. 试车时分子筛纯化系统进水的原因分析及处理 [J] 深冷技术, 2004 (5)