

# 空分设备中氪氙稀有气体提取精制技术

翟 晖, 何 晖

(杭州杭氧股份有限公司设计院, 浙江省杭州市东新路 388 号 310004)

**摘要:** 介绍了从大型空分设备中提取及精制氪、氙稀有气体的工艺原理和技术特点, 综述了在制取氪、氙过程中如何提高过程安全性和氪、氙提取率等方面的技术进展, 并对我国氪、氙稀有气体的生产现状与前景进行了概述。

**关键词:** 大型空分设备; 稀有气体; 氪气; 氙气; 提取; 精制

**中图分类号:** TQ116.4      **文献标识码:** A

## Extraction and purification technology of rare gases krypton and xenon from air separation plant

Zhai Hui, He Hui

(Designing Institute, Hangzhou Hangyang Co., Ltd., 388 Dongxin Road, Hangzhou 310004, Zhejiang, P. R. China)

**Abstract:** Here, the principle and technical features of extraction and purification of rare gases krypton and xenon from large sized air separation plant are briefed, the technical progress in improving safety during the krypton and xenon generation process and the krypton and xenon extraction ratio, as well as the production state and prospect of rare gases krypton and xenon in China are described.

**Keywords:** Large sized air separation plant; Rare gas; Krypton; Xenon; Extraction; Purification

### 前 言

氪、氙是空气中的稀有气体, 由于其具有的一些特性使得氪、氙广泛地应用在照明灯具充气、平板电视制造、电子芯片制造、中空玻璃制造、空间/卫星、医疗、基础科研等各种行业领域中<sup>[1]</sup>。空气中存在 5 种稀有气体, 其中氪和氙含量最低, 分别为  $1.14 \times 10^{-6}$  和  $0.086 \times 10^{-6}$ 。由于提取工艺复杂, 售价高昂, 因而氪和氙有“黄金气体”之称, 氪和氙实为气体精细化工产品。

工业上提取氪和氙有以下几个途径<sup>[2]</sup>: ①从空分设备的副产品中提取; ②从合成氨排放气中提取; ③从核反应堆的裂变气中提取。目前我国主要是从空分设备的副产品中提取氪、氙气。常压下,

氪的沸点为  $-153.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 氙的沸点为  $-109.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 均高于氧的沸点 ( $-182.97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 因而在空分设备中, 氪和氙主要存在于液氧中, 通常随产品氧气或产品液氧排出。随着煤化工、石油化工、大化肥、钢铁冶炼等特大型工程项目的兴建和扩建, 为其配套的空分设备也日益趋向大型化, 同时提取氪、氙的原料——液氧产量也呈几何数值增长<sup>[3]</sup>。因此, 从液氧中回收氪、氙蕴藏着巨大的经济前景。

提取空气中氪、氙气时, 首先是从空分设备中获得贫氪氙液氧, 再进一步浓缩液氧中所含的氪、氙, 以获得氪氙混合物, 最后通过对混合物的进一步分离、精制, 分别制得纯氪和纯氙。

收稿日期: 2010-08-13

作者简介: 翟晖, 男, 1984 年生, 工学硕士, 2009 年毕业于北京科技大学制冷与低温工程专业, 现在杭州杭氧股份有限公司设计院从事空分流程的开发、设计工作。

# 1 贫氮氙的提取技术

在压力 0.14 MPa、温度 94 K 的工况下，氧—氮物系（氮气含量  $\leq 1100 \times 10^{-6}$ ）和氧—甲烷物系（甲烷含量  $\leq 1030 \times 10^{-6}$ ）的实验相平衡常数  $K$  值分别为 8.2、3.3。从它们的实验相平衡常数可以看出，液氧中的氮浓度是与之相平衡的气氧中氮浓度的 8.2 倍<sup>[4]</sup>。因此，对于生产气氧产品为主的外压缩流程空分设备，以液氧为原料提取贫氮氙；而对于采用膨胀空气进下塔流程生产液体产品的空分设备和液氧泵内压缩流程空分设备，以富氧液空为原料提取贫氮氙。

在空气预净化过程中，分子筛吸附器中的 13X 型分子筛对空气中甲烷等碳氢化合物的吸附量极小甚至不吸附，因此随加工空气进入精馏塔的氮、氙和甲烷，一部分直接进入下塔，另一部分则随膨胀空气进入上塔或下塔。进入下塔的氮、氙和甲烷又随富氧液空进入上塔，在上塔的氧、氮分离过程中，物理性能决定了它们几乎全部积聚在主冷的液氧内。

在液氧中，甲烷是一种危险杂质，甲烷爆炸的浓度下限为 5%（体积分数）。因此，在贫氮氙的提取过程中，氮、氙的浓度受到甲烷浓度的限制，液氧中甲烷的允许含量约为 0.5%。

## 1.1 从液氧中提取贫氮氙

从液氧中提取贫氮氙混合物的流程如图 1 所示。

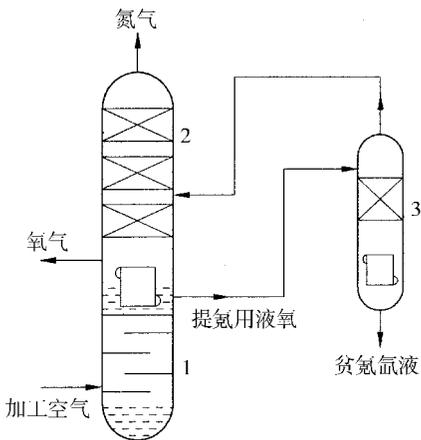


图 1 从液氧中提取贫氮氙混合物的工艺流程  
1—下塔 2—上塔 3—贫氮塔

冷凝蒸发器液氧中的氮、氙和甲烷含量分别为  $40 \times 10^{-6}$ 、 $3 \times 10^{-6}$  和  $58 \times 10^{-6}$ 。从冷凝蒸发器底

部抽取 12% ~ 15% 氧产量的液氧送入贫氮塔，液氧经过精馏、浓缩，在贫氮塔底获得含量为 0.1% ~ 0.3% ( $Kr + Xe$ ) 的贫氮氙混合物，其中的甲烷也被浓缩到 0.3% 左右。为保证氮、氙的提取率，必须将从贫氮塔顶部排出的氧气送回主塔洗涤。一般塔顶的气液处于平衡状态，因此气氧中仍含有一定量的氮、氙，如果这部分富氮氧气直接返回到产品氧中，就会损失掉 10% 的氮和氙。

上述流程在提取贫氮氙混合物时存在着氮、氙的浓缩倍数受到甲烷浓缩限制的问题，因此贫氮氙混合物中的氮、氙浓度不高。为解决这一问题，在贫氮塔后设置 2 个除甲烷塔，使氮、氙所含甲烷在浓缩过程中能被不断清除。这样，在获得的贫氮氙混合物中，当氮含量高达 5.3%、氙含量高达 3.3% 时，其中甲烷的含量也只有  $500 \times 10^{-6}$ 。其流程如图 2 所示。

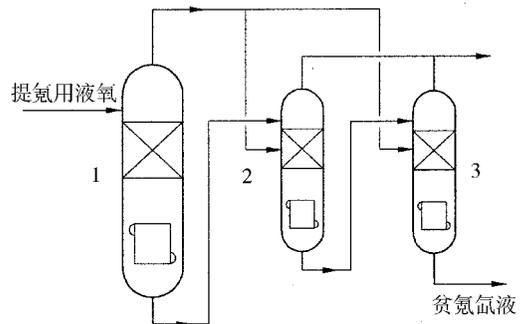


图 2 连续清除甲烷提取贫氮氙混合物流程  
1—贫氮塔 2—甲烷 I 塔 3—甲烷 II 塔

以进入贫氮塔液氧中甲烷含量为  $55 \times 10^{-6}$  来计算，将贫氮塔顶排出的氧气（其中甲烷含量  $7 \times 10^{-6}$ ）送入 2 个除甲烷塔参加精馏（贫氮塔顶排出氧气量的 92% 送入甲烷 I 塔，其余送入甲烷 II 塔），在 2 个除甲烷塔顶排出的气氧中甲烷含量达  $55 \times 10^{-6}$ 。采用该流程后贫氮氙混合物中的氮、氙含量大幅度提高，同时氮、氙提取率也将达 90% 以上<sup>[5]</sup>。

## 1.2 从富氧液空中提取贫氮氙

近年来，由于采用膨胀空气进下塔流程生产液态产品的空分设备和采用液氧泵内压缩流程生产气态氧产品的空分设备出现，大量液氧从冷凝蒸发器中抽出，就不可能从液氧中提取贫氮氙。在这几种空分流程中，氮、氙和甲烷将随加工空气和膨胀空气全部进入下塔，并聚集在下塔塔釜的富氧液空

中。因此，以富氧液空为原料也可提取贫氮氩混合物。

从富氧液空中提取贫氮氩混合物的工艺流程如图3所示。下塔塔釜中的富氧液空经过冷和节流后进入粗氩冷凝器，其中约有4%液空量的液空回流液进入贫氮塔顶部，其余液空蒸气进入贫氮塔的上部。由于液空—氮物系的相平衡常数约为17，因此，液空回流液中氮含量约为 $30 \times 10^{-6}$ ，而液空蒸气中氮含量约为 $1.7 \times 10^{-6}$ 。

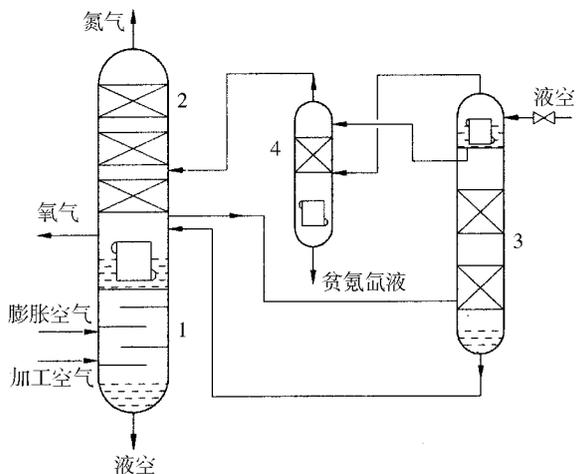


图3 从富氧液空中提取贫氮氩混合物的工艺流程  
1—下塔 2—上塔 3—粗氩塔 4—贫氮塔

贫氮塔顶部排出的含微量氮、氩的液空蒸气将返回上塔，因此上塔产品液氧带走氮、氩的损失要增加到10%。如采用膨胀空气进下塔、内压缩流程的 $40000 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备，可以获得 $80 \text{ m}^3/\text{h}$ 的氮氩浓缩物，其中氮、氩和甲烷含量均为0.3%<sup>[6]</sup>。

## 2 贫氮氩的净化

在贫氮氩的提取过程中，空气中其他高沸点组分如甲烷等碳氢化合物和氧化亚氮也积聚在液氧中，在浓缩氮、氩的同时，碳氢化合物与氧化亚氮等有害杂质也会被浓缩，当其含量过高时，会呈现过饱和状态而析出，并与液氧形成爆炸物，限制了氮、氩的进一步浓缩。因此，清除贫氮氩混合物中的有害杂质，是氮、氩生产工艺中的重要环节。

氮和氩以及含有的少量甲烷、氧化亚氮等有害气体均属高沸点组分，且能溶解于液氧中。在采用低温精馏法从液氧中多次浓缩提取纯氮和纯氩的同时，要有效清除少量甲烷等有害杂质气体是有困难的，必须在氮、氩浓缩过程中采用化学反应法不断

地清除甲烷，同时采取吸附法清除化学反应过程中产生的二氧化碳和水分<sup>[7]</sup>。

少量甲烷的清除比较困难，可靠的方法是运用催化剂在高温下使甲烷氧化，其反应方程式为：



杭氧于1975年在武钢 $10000 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备的氮氩净化设备上曾做过工业性试验，催化剂以活性氧化铝为载体，表面包覆0.8%的钨合金，反应温度为 $500^\circ\text{C}$ ，催化剂的容积速率为 $1500 \text{ h}^{-1}$ ，工作状态气流通过床层的线速度为 $0.18 \sim 0.2 \text{ m/s}$ ，接触时间为5~6秒，燃烧后的残余甲烷含量低于 $1 \times 10^{-6}$ 。

氧化亚氮可通过氧化反应和热分解反应进行清除。当氧化亚氮通过活性铜的炽热表面时，与铜化学反应生成氧化铜，其化学反应方程式为：



由于氧化反应的过程不可逆，当活性铜使用一定周期后，脱除氧化亚氮的能力逐渐下降，必须定期使氧化铜还原。氧化亚氮被加热到 $300^\circ\text{C}$ 时开始分解， $500^\circ\text{C}$ 时分解明显， $900^\circ\text{C}$ 时完全分解成氮和氧。在催化剂的作用下，当氧化亚氮含量为 $50 \times 10^{-6}$ 时，完全分解温度可降至 $400^\circ\text{C}$ 。因此，甲烷燃烧炉在燃烧甲烷的同时也能使氧化亚氮完全分解，转化率可达99%。

目前典型的贫氮氩净化工艺流程如图4所示。从贫氮氩液罐中出来的贫氮氩液氧，经贫氮氩液泵加压，然后经水浴式加热器复热到常温。贫氮氩气通过电加热器预热到 $400^\circ\text{C}$ 后进入催化反应炉，在炉内触媒的作用下，贫氮氩中甲烷等碳氢化合物与氧进行化学反应，燃烧生成水和二氧化碳。贫氮氩中的氧化亚氮也能在催化反应炉中通过触媒的作用，分解生成氧气和氮气。出催化反应炉的贫氮氩气体经过换热器降温，然后进入分子筛吸附器清除水分和二氧化碳。

现有的贫氮氩净化装置与传统工艺相比，结构大为简化<sup>[8]</sup>，减少了催化反应炉、碱液塔和分子筛吸附器的数量，整个系统只用1个预加热器、1个催化反应炉、1个换热器和2个分子筛吸附器就清除了用精馏方法生产氮、氩过程中无法清除的杂质，而且具有较高的净化效率。

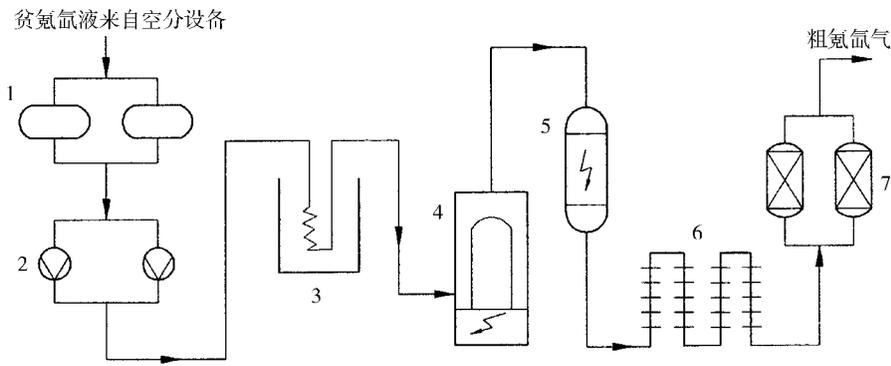


图4 贫氮氩净化工艺流程

1—贫氮氩液罐 2—贫氮氩液泵 3—水浴式加热器 4—电加热器  
5—催化反应炉 6—翅片式换热器 7—分子筛吸附器

### 3 氮、氩的精制

完成净化工序后，除去了贫氮氩中的有害杂质，氮氩混合物中只剩下氧、氮和微量氩等杂质气

体。因此，氮、氩的精制主要包括两个步骤：纯氮氩混合物的制取和氮、氩的分离。典型的氮、氩精制工艺流程如图5所示。

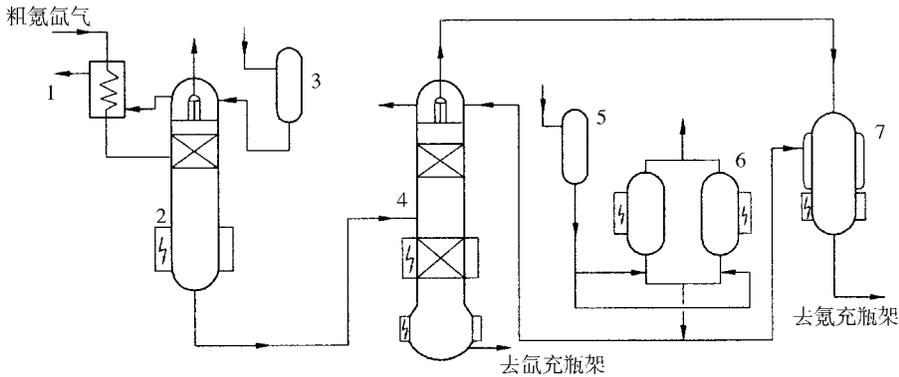


图5 氮、氩精制工艺流程

1—氧气换热器 2—二氮塔 3—液氮氩液分离器 4—三氮塔  
5—液氧氩液分离器 6—液氧罐 7—氮液化器

纯氮氩的制取是在氮氩浓缩塔中完成的，氮氩浓缩塔在空分设备氮氩生产系统中常称为二氮塔。经过净化后的粗氮氩气在氧气换热器中被预冷后进入二氮塔，通过塔顶部氮氩冷凝器的冷凝和塔底部液氧蒸发器的蒸发，产生回流液和上升气，其中冷凝器以液氮作为冷源，而蒸发器采用电加热的形式。贫氮氩在二氮塔内通过精馏，实现了氮、氩与氧、氮、氩组分的分离，其中氧、氮、氩组分以气态的形式从塔顶部引出，送回空分设备，氮、氩则不断液化积聚在塔釜。在塔底部引出纯氮氩混合液，进入后道工序进行氮、氩的分离。

从二氮塔底部过来的纯氮氩混合液，进入三氮塔，通过塔顶部冷凝器的冷凝和底部蒸发器的蒸发，产生回流液和上升气，在塔内进行精馏。三氮

塔顶部的冷凝器以液氧为冷源，底部蒸发器则采用电加热器。纯氮氩混合液通过精馏，低沸点组分氮汽化上升，从塔顶部被引出，获得产品氮气；高沸点组分氩则液化回流积聚在塔底部，获得液态氩产品。氮气离开三氮塔后进入氮液化器液化储存，液氮积累一定量后再引出装置，汽化充瓶。

三氮塔冷凝器采用液氧作冷源，由于液氧的饱和温度较低，与氮的饱和温度相差较大，因此需采取相应措施以便于调节冷凝器的冷量。从空分设备来的液氧进入液氧罐后，通过罐体的电加热器加热，使罐内液氧压力升高到 1.1 MPa、温度提高到 -145℃，然后再提供给三氮塔冷凝器作为冷源，使冷凝器温差缩小到便于调节、控制的范围，保证三氮塔精馏工况稳定。

表1 目前我国大型空分设备提取氮、氩情况统计

氮、氩生产厂	投产年代	氧产量 / (m <sup>3</sup> /h)	空分设备数量	备注
武钢氧气厂	1972	10000	1	国外引进
	1979	10000	2	国外引进
	1993	30000	2	国外引进
	2006	60000	1	国外引进
太钢氧气厂	1983	10000	1	国外引进
首钢氧气厂	1986	30000	1	国外引进
本钢氧气厂	1990	10000	1	国外引进
吉化化肥厂	1992	6000	2	杭氧制造
	1993	12000	1	杭氧制造
湘钢梅塞尔	2010	20000	1	杭氧制造
邯钢气体厂	2010	35000	1	国外引进

目前的氮氩精制设备中, 二氮塔、三氮塔均采用规整填料塔替代传统的筛板塔, 蒸发器采用电加热器, 使整个精馏工况稳定, 精馏效率高。经过二氮塔一次精馏就完成粗氮氩混合气中氧、氮的分离, 并连续不断向三氮塔输送纯氮氩混合液, 实现了氮、氩的连续生产。经过三氮塔一次性完成氮、氩的分离, 产品氮和氩在生产过程中可连续不断获得, 并具有较高的产品质量。<sup>[9]</sup> 在传统氮氩精制设备中<sup>[10]</sup>, 由于二氮塔并不能将粗氮氩混合气中的氧气完全去除, 得到的氮氩浓缩液中仍含有 30% 以上的氧, 在三氮塔中需要通过两步操作完成氮、氩的分离, 第一步是氧—氮分离, 第二步为氮—氩分离, 因此氮、氩的分离是间断操作, 而且得到的氮、氩产物纯度不高, 还需进一步分别净化精制。与传统工艺相比, 目前的氮、氩精制技术减少了繁杂的净化步骤和操作损失, 节省了操作费用, 实现了氮、氩的连续生产, 提高了产品提取率, 生产能力大为提高。

#### 4 我国氮、氩稀有气体生产现状与前景

目前世界上的氮、氩生产除少数由合成氨尾气分离提取外, 绝大部分由来自空分设备的液氧或富氧液空提取, 由于氮、氩在空气中的含量极少, 因而只能在大型空分设备上提取, 而且稀有气体的生产难度大、技术要求高, 国内只有少数气体生产企业能够提取稀有气体。目前我国在运行的氧产量 1000 m<sup>3</sup>/h 以上的大型空分设备超过 1000 套, 但其中配有氮、氩提取装置的不到 20 套, 详见表 1。

随着科学技术的飞速发展, 稀有气体应用领域不断扩展。欧美发达国家对氩用于麻醉剂的关注和东亚地区电子工业的快速发展对氮、氩气的大量需求, 使得目前稀有气体资源处于供不应求的局面, 因而氮、氩稀有气体市场面临着巨大的发展机遇。而随着我国近年来煤化工、石油化工、大化肥、钢铁冶炼等特大型工程项目的兴建和扩建, 新建了大批与之配套的大型空分设备, 这为氮、氩稀有气体的生产打造了良好的基础。若能在这些空分设备中增加氮、氩提取和精制设备, 必将为企业创造出巨

大的效益, 同时也将促进我国特种工业气体市场的迅速成长。□

参考文献:

- [1] 陈晓惠. 氮气、氩气和氦气市场 [J]. 低温与特气, 2009 27 (2): 9-13.
- [2] 韩兆新. 氮氩气体的生产和应用 [J]. 精细与专用化学品, 1996 (3): 3-5.
- [3] 何晖, 周智勇, 卢杰, 等. 氮氩稀有气体的低温分离模拟 [M] // 边瑾. 深冷技术: 开发研制. 杭州: 杭州出版社, 2009: 25-27.
- [4] 严寿鹏. 空分设备的氮氩预浓缩技术 [M] // 边瑾. 深冷技术: 稀有气体. 杭州: 杭州出版社, 2007: 5-7.
- [5] 薄达. 空气分离提取贫氮混合物的方法探讨 [J]. 低温与特气, 1996 (4): 30-34.
- [6] 同文献 [4].
- [7] 郑毅, 严寿鹏. 氮氩浓缩物中有害杂质的清除 [M] // 边瑾. 深冷技术: 安装运装. 杭州: 杭州出版社, 2009: 49-52.
- [8] 黄青山, 蔡善国. 武钢 30000m<sup>3</sup>/h 空分设备氮氩生产系统浅析 [J]. 深冷技术, 2005 (2): 26-29.
- [9] 同文献 [8].
- [10] 韩兆新. “3350”型空分设备制取氮氩气体的回顾 [J]. 深冷技术, 1994 (6): 18-23.