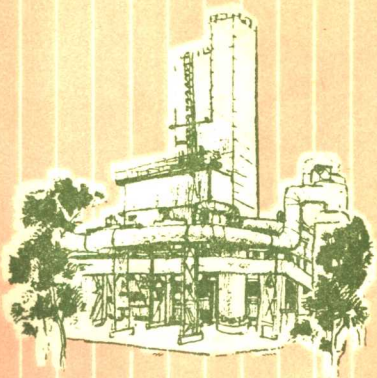


氧的生产

《氧的生产》编写组



上海科学技术出版社

81.254/
10791

107-40

书 号: 15119·1977

定 价: 0.96 元

氧 的 生 产

《氧的生产》编写组

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海中华厂印黄陵订

开本 787×1092 1/32 印张 14.375 插页 5 字数 316,000

1979 年 3 月新 1 版 1979 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—24,000

书号: 15119·1977 定价: 0.96 元

前 言

制氧装置又称空分装置(空气分离装置),是用于生产氧、氮和氩、氖-氮、氦-氖混合气的成套装置。在一般情况下,它只用于生产氧和氮,所以习惯称制氧机;随着综合利用的开展,配备上氩、氖-氮、氦-氖提取设备,就可以相应获得高纯度的氩、氖、氮、氦、氦气。

目前,生产氧气的方法很多,但在工业上大量生产氧气时,以深度冷冻法分离空气为最经济,所以此法被广泛地使用。

深冷法分离空气装置的发展历史并不长。自1903年第一台10米³/时制氧机制成以来,至今也只有70年的历史。空气分离产品在冶金、化工、机械、电子、原子能和军工部门有着广泛的用途。随着国民经济和科学技术不断发展,氧、氮及稀有气体的应用范围越来越广泛,需要量也日益增加,这就促使了制氧装置制造工业的迅速发展。

解放前,由于帝国主义、封建主义和国民党反动派的残酷剥削和压迫,我国工业生产处于落后状态,用深冷法分离空气还是一个空白点。在我国辽阔的土地上,少数几个大城市的几家氧气厂只有从资本主义国家进口的10~200米³/时小型制氧装置。

解放后,在党中央的英明领导下,坚持“独立自主、自力更生”的方针,在1953年建立了我国制氧装置制造工业,开始生产30米³/时制氧机。随着钢铁、化肥等工业的发展,制氧装

置制造工业的发展很快。1958年,除了生产50和150米³/时制氧机外,还生产了3350米³/时制氧机的成套设备。现在,我国已能成系列地制造全低压全板式换热器的空分装置,除发挥专业制造厂的积极性外,还发挥了地方的积极性,很多地区大搞协作配套,大造制氧机。

随着我国社会主义建设事业的不断发展,投入生产的制氧装置越来越多,制氧工人的队伍迅速扩大。为了满足青年制氧工人和从事该专业人员的学习需要,我们编写了本书。本书力求深入浅出地阐述制氧装置的工作原理、流程、各单元机器及设备结构和原理、典型装置的操作,以及控制、分析、维修、安全生产等方面的基本知识。

本书第一、二、三、五、七章由杭州制氧机研究所卢明章同志执笔,第四、九、十、十一、十二章由天津华北氧气厂孙鸿昶同志执笔,第六、八章由上海吴淞化工厂七车间的工人和技术员同志们执笔。

一九七五年一月

目 录

第一章 氧的应用和制取方法	1
第一节 氧的应用	1
第二节 氧的制取方法	4
第二章 深冷法分离空气原理	7
第一节 气体的热力学性质	7
第二节 冷量的制取	18
第三节 几张气体热力学性质图的使用	22
第四节 冻结法清除空气中的水分和二氧化碳原理	31
第五节 换热原理	43
第六节 空气的精馏原理	49
第三章 制氧装置工艺流程简介	61
第一节 中压制氧装置	61
第二节 低压制氧装置	73
第四章 空气压缩机和氧压缩机	93
第一节 活塞式空气压缩机	93
第二节 透平式空气压缩机	113
第三节 活塞式和透平式氧压缩机	128
第五章 空分装置的单元设备	135
第一节 预冷系统的设备	136
第二节 净化系统的设备	141
第三节 换热系统的设备	168

第四节	精馏设备	156
第五节	制冷系统的机器	197
第六节	保安系统的设备和机器	213
第七节	加温系统的设备	219
第八节	基础、管道及辅助设备	224
第六章	典型制氧机的操作	236
第一节	6000 米 ³ /时制氧机	236
第二节	150 米 ³ /时制氧机	280
第七章	空分装置的控制	295
第一节	测量仪表	295
第二节	空分设备的自控	300
第八章	气体的分析	304
第一节	氧的分析	304
第二节	氮的分析	312
第三节	乙炔的分析	334
第四节	二氧化碳的分析	342
第五节	油的分析	351
第六节	水分的分析	356
第九章	制氧机的维修	365
第一节	活塞式压缩机的维修	365
第二节	透平式压缩机的维修	375
第三节	氧气压缩机的维修	382
第四节	膨胀机的维修	383
第五节	液氧泵的维修	388
第六节	精馏塔的维修	393
第七节	换热器的维修	397

第一章 氧的应用和制取方法

第一节 氧 的 应 用

一、氧的性质

自然界里没有一种元素能象氧那样广泛地分布着。它以游离状态存在于空气中，按容积计算，空气中含氧 20.93%；它以化合状态存在于水、各种矿物和石层，以及一切动、植物体中。

氧是无色、无味、无嗅的气体。它比空气稍重，在标准状况下(温度 0°C ，压力 760 毫米汞柱)1 米³氧气重 1.429 公斤。在常压下，冷却至 -182.98°C 时，就变成天蓝色透明而易流动的液体，在 -218.4°C 时凝固成蓝色固体结晶。氧能溶于水，但溶量不多，在 0°C 的水中能溶解 4.9% 体积的氧。

氧的化学性质很活泼，它非常容易与其他物质化合生成化合物，这样的化学过程即为氧化反应。如果氧化反应在纯氧中进行，则过程异常剧烈，同时放出大量的热。

氧还可以助燃，它与可燃性气体(氢、乙炔、甲烷等)按一定比例混合后容易爆炸。各种油脂与压缩氧气接触，温度超过燃点时可发生自燃。被氧饱和的衣服及其他纺织品与火种接触时会立即着火。

氧具有感磁性，氧分子在磁铁的作用下可带磁性，并可被磁极所吸引。根据氧的这种特性可制作磁氧分析仪，用以分析氧的纯度。

二、氧的应用

伟大领袖毛主席教导我们：“一个粮食，一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了。”制氧机的发展与粮食、钢铁生产及国防建设有着密切的联系。一方面，冶金、化肥、国防工业的迅速发展，对空分设备提出了越来越高的要求和越来越大的需要量，促进了空分设备的发展；另一方面，空分设备又为冶金、化肥、国防等工业部门提供了具有广泛用途的氧、氮及稀有气体，为这些部门的发展起了积极的促进作用。

(一)在黑色冶金工业中的应用

毛主席说：“我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。”空分设备在黑色冶金工业中的应用，概括地说可以分成两个方面：其一是工艺用氧，如用于转炉的纯氧顶吹及富氧侧吹，平炉及电炉的吹氧，高炉、铁合金冶炼炉的富氧鼓风；其二是切割、焊接用氧，如供轧钢车间、废钢处理车间、机修车间、高炉及炼钢车间，作钢坯清理、解剖废钢、切割和焊接，以及烧通出铁口和出钢口用。

1. 纯氧顶吹、侧吹转炉用氧：纯氧顶吹、侧吹转炉炼钢与其他炼钢法相比，具有速度快、生产能力大、品种多、质量高、投资省、消耗少、成本低，和对主要原材料适应性强等优点。如一座300吨的纯氧顶吹炉子，吹炼时间不到20分钟，包括辅助时间也不超过一小时。而300吨平炉的冶炼时间需要6、7小时。

一座30吨氧气顶吹转炉的年生产能力达30万吨，相当于一座500吨平炉的年产量。采用氧气顶吹、侧吹转炉炼钢就需要大量高纯度氧气。纯氧顶吹转炉要求供氧纯度在99.5%，在炼钢车间入口处的氧气压力大约在8~15公斤/厘米²之

间,氧气的单位耗量(包括辅助用氧),一般在50~60标米³/吨钢左右,而对于容量为3~6吨的小型转炉,约为70~80标米³/吨钢。

2. 平炉用氧:平炉吹氧是为发挥现有平炉的作用所采用的强化措施之一。

目前在平炉上采用氧气比较成功的方法有:

(1) 炉头吹氧,吹氧量一般为5~10标米³/吨钢,空气富氧到25~28%。

(2) 炉顶喷枪,每炉2~3根喷枪,吹氧量15~30标米³/吨钢。

(3) 炉门吹氧,由炉内插入管子到钢水内送氧,吹氧量为5~20标米³/吨钢。

采用吹氧措施后,炉子生产能力提高10~40%,燃料消耗降低10~30%。如某钢厂一座500吨平炉,原冶炼时间为10.5小时,采用炉门吹氧后,冶炼时间缩短到4.5~5.0小时。

3. 电炉用氧:电炉采用氧气炼钢可以提高生产率、降低成本,而且有利于提高钢质量,特别有利于高质量合金钢生产。

电炉用氧的纯度要求一般在99%以上,但也有使用95~97%的。

4. 高炉富氧鼓风炼铁:高炉采用富氧鼓风炼铁是提高高炉产量和降低焦比的有效方法,富氧鼓风还为高炉使用煤粉炼铁提供了新途径。经某钢厂使用,鼓风中含氧量增加1%,产量可以提高4~6%;鼓风中含氧量提高4%(使空气中含氧达25%),不仅可使生铁产量增产20%左右,而且煤粉喷吹量可达50%,焦炭消耗量可有较大幅度的降低。

(二)在有色冶金工业中的应用

在有色金属冶炼过程中主要用于加富氧。如采用富氧空气在悬浮状态中熔炼硫化铜镍矿；在铅熔炼中采用富氧空气，可使铅的提取率增高；井式炉富氧炼铝等。

在冶炼铝方面采用纯氧燃烧器熔炼铝的新技术，可以缩短冶炼时间，提高产量。

(三)在化学工业中的应用

在合成氨中主要用于原料气的氧化，如天然气部分氧化，重油的高温裂化，以及劣质煤的气化等。

在硝酸制造中，为了氧化氨气，采用氧气代替空气强化生产。

氧气还应用于某些化学工业的氧化过程，如天然气高温转化制乙炔，重油中温裂化制乙烯，以及甲醇、甲醛的生产过程。

(四)在国防工业中的应用

液氧在现代火箭制造中可以作为火箭的燃料（助燃剂）。目前世界上火箭的用液氧量很多，随着火箭技术的发展，今后液氧用量将会更多。

液氧是爆炸原料，应用于制造液氧炸药。

在航空飞行方面，液氧汽化后用于呼吸。

(五)在其他方面的应用

氧在其他方面也有广泛的用途，如机械工业中的切割、焊接用氧，医疗上的呼吸用氧，深水作业、高原巡逻用氧等。

第二节 氧的制取方法

氧的制取方法大体上可分为化学法、电解法、吸附法、深冷分离法。

(一) 化学法

是基于某种物质在一定条件下有放出氧的性质而用来制取氧气的。

如氯酸钾(KClO_3)在加热分解时, 1 公斤能放出 270 升氧。

氧化钡(BaO)在加热至 540°C 时, 由大气中吸取氧, 生成过氧化钡(BaO_2); 继续加热至 870°C , 过氧化钡分解, 重新变成氧化钡而放出所吸收的氧。用这种方法, 1 公斤氧化钡可制取 100 升的氧。

氧也可用碳酸气在温度为 700°C 时穿过铅酸钙(CaPbO_4), 在 450°C 时以水蒸汽分解锰酸钠(NaMnO_4), 或使硫酸作用于重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)等方法制取。

在有碳酸气存在的条件下, 以水蒸汽作用于过氧化钠或过氧化钾时可放出氧气。1 公斤过氧化钠可以制得 90~100 升氧气, 而 1 公斤过氧化钾可以制得 200 升氧气。

因为化学法生产氧气的生产能力很小, 而且很贵, 在工业上不宜采用, 只能用于实验室或教学实验中, 制取少量氧时应用。

(二) 电解法

在电解槽中, 当通直流电于水中时, 水即分解为氧和氢。氧积聚在阳极附近, 氢积聚在阴极附近。为了提高水的导电度, 在电解槽中加入氢氧化钠(NaOH)或氢氧化钾(KOH), 使 1 升电解液中含有 NaOH 0.3~0.4 公斤, 或含有 KOH 0.2~0.26 公斤。每制取 1 米³ 氧气, 同时可获得 2 米³ 氢气。每制取 1 米³ 氧气的耗电量为 12~15 瓩时。

由于电耗量大, 在工业上采用电解法制取氧气不合适。

(三) 吸附法

用 5A 型或其他型号分子筛作吸附剂制取氧气的过程

是,将干燥的压缩空气通入已被抽过真空的吸附器中(充气过程),空气中的氮分子被分子筛吸附。随着压缩空气的通入,吸附器压力逐渐上升,当容器内的压力达到所需压力时打开出氧阀,氧气即从吸附器送出(出氧过程)。随着时间的延长,分子筛吸附氮分子能力逐渐下降,送出氧气纯度逐渐下降,需用真空泵把分子筛所吸附氮分子抽出,达到解吸的目的(抽空过程)。分子筛被解吸后又可充气、出氧。就一只吸附器而言,抽空、充气、出氧是三个必不可少的连续过程。为了连续出氧必需有两只以上吸附器切换工作。

吸附法制取氧气的缺点是,得不到纯度较高的氧气,一般氧平均纯度达75%以上,最高纯度达84%,氧气纯度随切换后时间呈周期性变化。

(四)深度冷冻法

先将空气压缩、冷却后液化,利用氧组分与氮组分沸点温度的不同(在大气压力下氧沸点为 -182.98°C ,氮沸点为 -195.8°C),在蒸汽与液体经过塔板接触时,高沸点的氧组分不断从蒸汽中冷凝而进入液体,低沸点的氮组分不断从液体中蒸发而变成蒸汽,使下流液体的含氧量越来越高,上升蒸汽的含氮量越来越高,达到把空气分离为氧、氮的目的。

由于空气的液化和精馏是在低温下进行的,且温度低于 -120°C ,所以称为深度冷冻法分离空气。

在用氧、氮量较大时,目前用深冷法分离空气制取氧、氮最经济,用全低压流程制取氧气的电耗量仅为 $0.55\sim 0.6$ 千瓦时/米³氧气。用深冷法制取氧、氮的方法在工业上得到了广泛应用,本书仅涉及用此方法制氧的有关问题。

第二章 深冷法分离空气原理

用深冷法将空气分离为氧、氮的过程,是先将空气液化再利用其组分沸点的差异使其分离,其中包括压缩、净化、换热、液化、制冷、精馏诸过程。本章阐述与上述诸过程有关的分离空气原理。

第一节 气体的热力学性质

一、气体分子的运动和基本性质

恩格斯在《反杜林论》一书中写道:“运动是物质的存在方式。无论何时何地,都没有也不可能有没有运动的物质。”在《自然辩证法》一书中指出:“运动,就最一般的意义来说,就它被理解为存在的方式、被理解为物质的固有属性来说,它包括宇宙中发生的一切变化和过程,从单纯的位置移动起直到思维。”深刻地阐明了辩证唯物主义的运动观。

气体分子也在不停地在作无规则的运动,在运动中,分子间互相碰撞时,就象弹性球一样地来回运动。无数个分子不断跟容器壁碰撞的结果就形成了气体作用于器壁的压强。压强与单位容积内气体分子的平均平动动能成正比,分子运动的速度越大,压强也越大;与单位容积内含有的气体分子数成正比,分子越多,则在单位时间内与器壁碰撞的分子数也越多,所以压强也越大。

“一切真知都是从直接经验发源的。”人们在生产实践中,从感性认识提高到理性认识,得到了一系列说明气体基本性

质的定律。

混合气体(如空气由氧、氮、氩、氦、氙、氡、二氧化碳、水蒸汽等组成)的压强等于组成它的各种气体的分压强之和。这就是道尔顿分压定律。

一定质量气体在温度不变时, 它的压强与它的体积成反比。这就是玻意耳-马略特定律。

一定质量气体在体积不变时, 它的压强随温度升高而增大, 每升高 1°C 时, 它的压强增大等于它在 0°C 时压强的 $1/273$ 。这就是查理定律。

在压强不变时, 一定质量气体的体积随着温度的升高而膨胀, 每升高 1°C 时, 它的体积的增加等于它在 0°C 时体积的 $1/273$ 。这就是盖·吕萨克定律。

在表示气体的这些基本定律时所用的温标为绝对温标或称开氏温标, 以 K 表示。绝对温标和百度温标(摄氏温标, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)温度之间的关系是 $T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$ 。为简便起见可将 273.15 略为 273 。绝对温度恒为正值。

在表示气体的这些基本定律时所用的压力为绝对压力。压力表所测出的压力为气压计压力。绝对压力比气压计压力高 1 大气压。在换算时应使用工程大气压,

$$\begin{aligned} 1 \text{ 工程大气压} &= 1 \text{ 公斤/厘米}^2 = 10^4 \text{ 公斤/米}^2 \\ &= 10 \text{ 米水柱} = 735.6 \text{ 毫米汞柱} \end{aligned}$$

它与物理大气压不同,

$$1 \text{ 物理大气压} = 1.0332 \text{ 工程大气压} = 760 \text{ 毫米汞柱}$$

这样, 玻意耳-马略特定律可写成:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

【例】 容量为 40 升的氧气瓶中盛有氧气, 其压力为 150

公斤/厘米² (绝对气压), 若使其中的氧气流入气袋中, 其压力为 1 公斤/厘米² (绝对气压), 求所占体积。

解: $P_1 = 150$ 公斤/厘米², $V_1 = 40$ 升; $P_2 = 1$ 公斤/厘米²,

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1 = \frac{150}{1} \times 40 = 6000 \text{ 升} = 6 \text{ 米}^3$$

查理定律可写成: 当体积不变时, 定量气体的压强与其绝对温度成正比。

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

[例] 容量为 40 升的氧气瓶, 充填至压力 150 公斤/厘米² (表压) 时, 温度为 30°C, 当温度降至 10°C 时瓶中压力为多少?

$$P_1 = 150 \text{ 公斤/厘米}^2 \text{ (表压)} = 151 \text{ 公斤/厘米}^2 \text{ (绝压)}$$

$$T_1 = 30 + 273 = 303 \text{ K}, \quad T_2 = 10 + 273 = 283 \text{ K}$$

$$P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1 = \frac{283}{303} \cdot 151 = 141 \text{ 公斤/厘米}^2 \text{ (绝压)}$$

$$= 140 \text{ 公斤/厘米}^2 \text{ (表压)}$$

盖·吕萨克定律可写成: 当压强不变时, 定量气体的体积与其绝对温度成正比, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ 。即当压强不变时, 定量气体的密度与其绝对温度成反比。

对一般气体来说, 只有当压强不太大和温度不太低时才能近似地服从玻意耳-马略特定律、查理定律和盖·吕萨克定律。理论上, 假想出一种气体, 它完全遵守上述三定律, 这种想象的气体叫理想气体。实际存在的气体叫真实气体。有许多不易液化的气体, 如氧、氮、氩、氦、氖、氦、氩等可以近似地看做理想气体。

真实气体的性质都不严格遵守理想气体定律的原因有二:

(1) 认为理想气体分子间没有相互作用力, 而真实气体分子间有相互作用力。因为分子间具有吸引力, 气体分子对器壁的碰撞次数减少, 即在单位时间内每单位面积器壁上分子的碰撞次数减少, 故气体对器壁的压强就减少。在压强很大或温度很低时, 体积缩小很多, 分子间的距离很近, 作用力增大, 这时真实气体的变化就更不符合理想气体的变化情况。

(2) 认为理想气体分子的体积小可以略去不计。其实每个气体分子都有一定的体积, 如氧分子的半径为 1.45×10^{-8} 厘米, 氮分子半径为 1.55×10^{-8} 厘米。每个分子的体积大致为 6.2×10^{-24} 厘米³。在标准状态下 (0°C , 760 毫米汞柱), 1 克分子气体的体积是 22.4×10^3 厘米³, 分子数是 6.023×10^{23} , 故 1 克分子气体的分子本身的总体积是 $V = 6.023 \times 10^{23} \times 6.2 \times 10^{-24} = 3.7$ 厘米³。

一般所谓气体的体积是指分子本身的体积和分子之间空间的总和, 由上面计算可以看出在标准状态下, 1 克分子气体 (如氧、氮) 分子本身体积约等于气体体积的万分之 1.6。在压强很大或温度很低时, 气体的体积缩小很多, 不考虑分子本身的体积而把气体的全部体积看成能压缩, 就不符合实际情况。这是真实气体的性质不严格遵守理想气体定律的又一原因。

二、理想气体的状态方程式与范德华方程式

上面所述的三个定律是讨论一定质量气体的状态发生变化, 三个物理量 (压强、温度、体积) 之一保持不变时其他两个量之间的关系。但实际情况常常是三个物理量都同时发生变化, 描述这三个物理量之间关系的方程式叫做理想气体的状态方程式。

如某一定质量的理想气体, 起始状态 1 时的三个物理量