

碳分子筛 PSA 制高纯度氮气工艺的能耗分析与节能策略

吴会荣

湖州强大分子筛科技有限公司 浙江湖州 313000

【摘要】碳分子筛变压吸附 (PSA) 技术作为制取高纯度氮气的主流方法之一, 在工业、医疗及实验室等多个领域展现出了广泛的应用前景。然而, 该工艺的能耗问题一直是制约其经济性和环保性的关键因素。本文首先概述了碳分子筛 PSA 制氮工艺的基本原理及能耗现状, 随后深入分析了能耗的主要构成部分, 并提出了针对性的节能策略, 包括优化吸附剂性能、改进工艺参数、余热回收利用以及集成膜分离技术等。以期这些策略的实施可以降低工艺能耗, 提高能源利用效率。

【关键词】碳分子筛; (PSA) 技术; 高纯度氮气工艺; 能耗分析; 节能策略

Energy consumption analysis and energy saving strategy of carbon molecular sieve PSA process for high purity nitrogen production

Wu Huirong

Zhejiang Strong Molecular Sieve Technology Co., LTD. Zhejiang Huzhou 313000

【Abstract】Carbon molecular sieve pressure swing adsorption (PSA) technology, as one of the mainstream methods for producing high-purity nitrogen, has shown broad application prospects in various fields such as industry, medicine, and laboratories. However, the energy consumption issue of this process has always been a key factor constraining its economic and environmental performance. This paper first provides an overview of the basic principles and current energy consumption status of carbon molecular sieve PSA nitrogen production processes. It then delves into the main components of energy consumption and proposes targeted energy-saving strategies, including optimizing adsorbent performance, improving process parameters, recovering waste heat, and integrating membrane separation technologies. The aim is to implement these strategies to reduce process energy consumption and improve energy utilization efficiency.

【Key words】carbon molecular sieve; (PSA) technology; high purity nitrogen process; energy consumption analysis; energy saving strategy

引言:

随着现代工业的快速发展, 高纯度氮气的需求日益增长。碳分子筛变压吸附 (PSA) 技术凭借其操作简便、设备投资少、产品纯度高优点, 在氮气制备领域占据了重要地位。然而, 能耗问题一直是制约碳分子筛 PSA 制氮工艺广泛应用的主要因素之一。因此, 深入分析该工艺的能耗构成, 探索有效的节能策略, 对于提高工艺的经济性和环保性具有重要意义。

1.碳分子筛 PSA 制氮工艺基本原理及能耗现状

PSA 制氮系统是基于碳分子筛变压吸附分离空气中氧分子和氮分子的不同吸附能力和传质扩散速率等物理学原理而发展起来的在工业领域广泛应用的制氮方法。基本的工作原理是通过碳分子筛对空气组分的分子大小以及

扩散速度等因素进行选择性的物理吸附; 吸附空气进入到装有碳分子筛的吸附塔里, 此时被吸附的是含氮量较高的氧分子, 而因氮分子所占的比例较小且碳分子筛对其吸附速度也较快, 因此在大气的组分中就可以有效扩散通过, 进而制取出一定纯度的氮气。当吸附塔床层达到饱和极限时, 启动减压或加热程序, 将碳分子筛吸附的氧分子释放出来, 实现碳分子筛重新再吸附工作。虽然 PSA 工艺制氮优点很多, 比如简单、高效、产品纯度高, 但是缺点也是明显的, 其中能耗较大是比较显著的问题, 尤其是对高纯氮而言, 生产能耗在产品成本中占有较大的比例。对于传统的碳分子筛 PSA 制氮工艺而言, 原料气压缩和分子筛吸附剂再生是主要耗能环节。原料气压缩阶段所需的机械功大, 压缩机功率消耗在原料气压缩过程中占较大比例; 分子筛吸附剂再生过程需要加热脱除吸附在分子筛中的氧分子, 其间消耗了大量的热量。

2. 能耗主要构成分析

碳分子筛 PSA 制氮工艺能耗分析也比较复杂, 主要是原料气压缩能耗、加热再生能耗、冷却能耗及设备电耗等, 每个环节的能耗多少, 决定了整个系统经济环保性能, 其中原料气压缩及加热再生能耗是整个工艺过程消耗能量的最主要环节。原料气压缩能耗属于 PSA 系统的能源消耗之一。空气需要压缩至一定压力, 通常为 $0.6 \sim 0.8 \text{ MPa}$, 才能满足吸附的要求。机械能转化为气体内能, 使得气体在压缩时温度上升, 并将部分能量通过热量方式释放出来。为了保证系统的平衡, 压缩机需要不断运转, 在一定程度上引起电能大量消耗。在制氮规模化应用中, 由于压缩机的能效高低直接影响着系统的综合能耗情况, 实验结果显示, 在工业化应用中, 压缩的气体能达到 $40\% \sim 60\%$ 的能耗占制氮工艺能耗。另外, 加热再生能耗属于制氮工艺的能耗消耗情况之一。碳分子筛在经过吸附后需要通过加热再生才能恢复其吸附功能。尤其是在高温下进行氧气的脱附, 需要消耗大量热能, 再生加热过程中, 温度一般在 $150 \sim 200^\circ \text{C}$ 之间, 这样就能做到氧气完全脱附, 而且吸附剂又能重新具备吸附能力^[1]。根据不同的制氮工艺和吸附剂性能, 再生所需的热量可占综合能量消耗的 $20\% \sim 40\%$ 。冷却能耗是另外影响 PSA 系统节能的情况之一。冷却能耗通常有两方面, 一个是吸附塔的冷却, 一个是气体的冷却。由于系统内气体压缩和加热都会上升温度, 所以需要通过冷却设备将温度降到一定程度。虽然大多数 PSA 系统都有气体冷却设备, 用以控制气体冷却温度在合理的范围内, 但其能耗对系统综合效率都会产生一定的损耗。设备电耗主要包含泵、风机、阀门和控制系统等电能消耗, 设备单体功耗虽然比较低, 但从长时间、大规模的运行中, 其积累能耗也影响比较大。经过实际统计, 冷却能耗和设备电耗约占总能耗的 $10\% \sim 20\%$ 。

3. 碳分子筛 PSA 制高纯度氮气工艺的节能策略

3.1 优化吸附剂性能

碳分子筛吸附剂的性能决定了碳分子筛 PSA 制氮工艺的效果, 具有优良性能的碳分子筛吸附剂可大幅度降低流程能量消耗, 提升 N_2 纯度和 N_2 量。文献指出通过对碳分子筛表面化学特性及孔道结构进行调控是实现上述目的的最佳方法。改变碳分子筛制备工艺以增强吸附性能。煤基碳分子筛均匀性欠佳, 导致其选择性吸附能力较弱, 以聚偏二氯乙烯 (PVDC)、聚醚醚酮 (PEEK) 为前驱体制备的碳分子

筛, 通过调整碳化温度 ($600 \sim 800^\circ \text{C}$)、活化时间 ($4 \sim 6 \text{ h}$), 可使孔径分布范围控制在 $0.36 \sim 0.38 \text{ nm}$, 与氧气动力学直径 (0.346 nm) 和氮气动力学直径 (0.364 nm) 匹配, 从而增大 N_2/O_2 选择性系数 $8 \sim 12$, 远超煤基碳分子筛的 30% 以上, 降低吸附循环频次与能耗。此外, 通过表面修饰还可以提高碳分子筛的选择性与容量。通过浸渍法修饰在碳分子筛表面制备出镁、锰、铜等金属离子组成的金属氧化物微粒, 可以优化孔道入口结构, 实验证实, $3 \sim 5 \text{ wt}\%$ 镁离子修饰的碳分子筛比表面积下的氮气平衡吸附量可增大至 $12 \sim 15 \text{ cm}^3/\text{g}$, 比未修饰碳分子筛高出 25% , 经过表面电荷分布优化使氧气吸附热从 16.2 kJ/mol 升高到 19.5 kJ/mol , 提高对氧分子的亲和力, 同样纯度 (99.99%) 情况下吸附压力可由 0.8 MPa 降为 0.6 MPa , 压缩能耗降低约 20% 。其次是再生条件优化, 这也是减少能耗的重要部分^[2]。以往 $200 \sim 250^\circ \text{C}$ 的再生温度的能耗高, 而且容易造成碳分子筛的性能流失。加入低温等离子体再生, 对温度 ($80 \sim 120^\circ \text{C}$) 和频率 (射频放电 $15 \sim 20 \text{ kHz}$) 进行处理, 能够在低温等离子体的作用下, 激发氧分子产生高能电子, 以利于氧分子从碳分子筛上解吸。这样不仅减少了 40% 的再生时间, 减少了 35% 左右的热量消耗, 同时也将碳分子筛的使用时间由原来的 $2 \sim 3$ 年增加到 $4 \sim 5$ 年, 并减少了更换碳分子筛的费用和由于碳分子筛销毁而产生的环境压力。在上述碳分子筛内, 添加 $1 \sim 2 \text{ wt}\%$ 助剂 (如铈、镧等稀土元素) 的组合效果, 能够进一步降低再生温度, 由原来的 $80 \sim 120^\circ \text{C}$ 下降到 90°C 左右, 降低能耗约 $25 \sim 30\%$ 。

3.2 改进工艺参数

工艺条件是影响碳分子筛 PSA 制氮装置能效的重要影响因子。采用恰当的工艺条件可以大幅度降低能源的使用, 同样能将质量做到位。经验表明, 通过动态控制、科学实现, 工艺条件的优化能对装置的大范围优化、降低能耗有较大益处。另外, 吸附压力比解吸压力 (简称压力比) 的选择也显著影响能源消耗。目前 PSA 装置的吸附压力为 $0.8 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、解吸压力为 $0.1 \sim 0.12 \text{ MPa}$, 压力比在 $8:1$ 左右, 优化为压力比 $5:1 \sim 6:1$ ($0.6 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 吸附压力、 $0.12 \sim 0.14 \text{ MPa}$ 解吸压力) 时, 以 99.99% 的纯度提取氮气, 压缩机功率降低约 $15 \sim 20\%$ 左右, 因采用较小的吸附压力将降低压缩负荷, 且将增加的解吸压力可以降低吸附剂再生的真空度。实验结果表明, 在负载率 85% 时, 新工艺的单位氮气生产电耗可由原来的 0.45 kWh/Nm^3 降至 0.36 kWh/Nm^3 。再循环时间设置也是影响效率的另外一个参数, 通过对吸附、均压、解吸和再生各个阶段的时间优化可以最大化提高整个分离过程

的效率。原先固定的循环时间(60~120s)不能适应进口气体组成和流量的变化。因此,采用一个自适应循环时间控制法,通过出口的氮气纯度进行实时反馈,自动调节各个阶段的持续时间和各阶段结束的准确时间;特别是均压阶段由原来的3个阶段分成2~3个小阶段,每个子阶段压力在0.15~0.2MPa,压力势能回收利用效率可由65%提升到82%。实际应用证明,该动态循环时间控制方案可节约PSA系统的能耗约12~15%,提高氮气回收率约5~8%(高达92%以上)^[1]。此外,塔床的优化对降低阻力损失起到很好的作用。常规均匀填充的吸附塔中的气体流动压降较大(0.03~0.05MPa/m),提高压缩能耗,如果在塔底部填充粒径3~4mm的碳分子筛,在中部填充粒径2~3mm的碳分子筛,在顶部填充粒径1.5~2mm的碳分子筛构成一个分段填充的梯度结构可将压降降低到0.02~0.03MPa/m。

3.3 余热回收利用

对于碳分子筛PSA制氮工艺,余热的有效回收是降低能源消耗的有效途径。PSA制氮设备运行会产生余热,回收热量能降低能耗。经实践证明,一套合适的余热回收措施使这部分热量有效转化为热量以供给工艺。余热回收利用是最大潜力的节能方法。空气压缩机存在大量的压缩余热,空气压缩机排出气体的温度一般在120—150℃,此过程排热被废弃,目前废弃的热水通过循环冷却水带走。设置双层套筒式换热器把压缩余热回收再利用,回路一通入待处理的原料空气,回路二通入压缩后的气体,既满足了热量的梯级利用,也达到余热利用。通过检测得知,通过此方法可以把进入吸附塔空气的温度由原来的35℃提升到40—45℃,从而节约后期加热工序用电10—15kWh/1000Nm³。采用压缩余热为解吸循环再生一部分热量也是有效的余热回收路径之一。比如采用热管技术把压缩机油冷却器出口余热(80—95℃),导致再生回路,加热再生所需热量的25—30%,年可节约标准煤

85—100t。解吸废气余热回收是另一个热量利用源。PSA解吸废气排出的蒸汽温度大约是40—65℃,包含大量的低品位的热能^[4]。利用板式换热器把废气余热利用起来,再对原料空气进行预热,热交换效率会提高75—82%。进一步可以对热交换器进行串联使用,根据温度梯度的高低,重新布置不同等级热能的换热路径,再利用效率提高10—15%。根据计算结果可知,针对日耗氮10000Nm³的PSA制氮装置,该余热回收系统的全年天然气节约量在18~22万m³,CO₂减少量在400~450t左右,经济效益显著、环境保护优势明显。此外,余热利用得多联产能源系统集成实现更高的余热利用。PSA制氮装置与周边利用单元进行热能系统集成,进行更高级别的余热利用,如将压缩机冷凝器70~90℃的高温水作为厂区生活热水补充水源或为低温供热采暖提供水源,热利用系数可达65%以上。对大型PSA装置,考虑采用余热驱动吸收式制冷机,利用80~95℃的高温余热产生7~12℃冷冻水作为工艺冷却水或空调房间的环境空调冷水,形成“冷热电”三联产系统,综合考量系统能量平衡计算,上述集成化系统可使PSA装置的综合能源利用率达65~75%,大量节省了一次能源消耗。

结语:

综上所述,碳分子筛PSA制高纯度氮气工艺在多个领域展现出了广泛的应用前景,但能耗问题一直是制约其经济性和环保性的关键因素。通过文章所述策略的实施,可以有效降低该工艺的能耗,提高能源利用效率。未来,随着科技的不断进步和环保意识的日益增强,碳分子筛PSA制氮工艺将迎来更加广阔的发展前景,为工业生产和环境保护作出更大的贡献。

参考文献

- [1]毛娜,朱继宣.对分子筛变压吸附制氮最适宜条件的初步探究[J].合成材料老化与应用,2017,46(01):63—66.
- [2]高忠国,高建新,温国惠,刘鼎.井下移动式制氮设备升级改造技术应用[J].煤矿机械,2023,(08):161—164.
- [3]王颖丹.制氮工艺流程的优化及效果评测[J].山西化工,2023,43(08):95—97.
- [4]周世奇,王涛,敬方梨,罗仕忠.硝酸镁改性碳分子筛分离氮气/甲烷的性能研究[J].无机盐工业,2023,55(09):75—80.
- [5]把余德,周世奇,敬方梨,罗仕忠.铁离子改性碳分子筛对氮气/甲烷分离性能的研究[J].无机盐工业,2023,55(01):144—150.

作者简介:吴会荣,出生年:1965.10,男,民族:汉族,籍贯:浙江南浔,职务:总经理,学历:专科,研究方向:化工工程技术。