

氮气：化学工业的保护伞

氮气保护可以改善工艺安全性、提高产品品质并延长设备使用寿命。以下将介绍如何利用氮气保护达到预期的安全绩效和产品品质，并同时将成本降至最低。

空气产品公司 Paul Yanisko, Shiyong Zheng

原文于2011年11月发表在由美国化学工程研究院出版的CEP杂志中。

虽然氮气保护操作简便，也已经广泛应用于化工、制药、食品加工和炼油工业，但它改善生产率和安全性的潜力常常被人们忽视。保护工序是用一种气体填充容器或储罐等的气相空间，以达到控制其组成的目的。它可用于生产、贮存、运输和成品包装的过程中。应用的范围广泛，适用于具有不同尺寸的各种容器，从容积为百万加仑的储罐到几夸脱或更小的容器。

氮气是一种极为普及的惰性气体，所以几乎任何规模的价格都相对低廉，因此成为保护工序中最常用的气体。其他气体像二氧化碳或氩气偶尔也会被使用，但是二氧化碳相对更具活性，而氩气约比氮气贵5到10倍。

本文描述了氮气保护的基本原理，并说明如何有效和高效地实施保护的工序。

优点

氮气保护能够减少储罐或工艺容器气相空间的含氧量，使气相空间变成惰性，从而有助于保护工人、产品和厂房设备；它能消除发生火灾或爆炸的可能性，降低产品蒸发率，并保护容器免受空气或水分的结构性腐蚀损伤。它同时还能阻止空气、水分或其他污染物进入气相空间，避免产品降解。

品质效益。某些敏感材料，尤其是在食品、生物制药和保健行业，当接触到氧气、水分或其他污染物时，品质会降低。氮气保护能够在储罐内部形成轻微的正压，从而阻止空气和其他污染物渗入，防止产品发生氧化降解和腐坏，延长产品保质期。

例如，空气中的氧气和水分会引发食用油发生不良反应，产生甘油三酯。水分会和甘油三酯反应，形成甘油酯和脂肪酸。氧气和不饱和脂肪酸反应，产生脂肪过氧化物(和其他不良产物)；它们还可能促发进一步反应并产生不良聚合物、酸和醛。油暴露在空气中，其稳定性会降低，并且色泽、口感和气味都会改变。对食用油储罐、传输管和槽车进行氮气保护，既能将氧气和水分从容器中移除，又能防止磷脂、甘油三酯和游离脂肪酸发生氧化。这是保持油产品品质的一个既简单又有效的方法。

安全效益。储罐覆盖能产生的最大效益：安全。它既能确保可燃、易燃或易爆物品的加工、储存或生产的相关工艺的安全性；还能避免此类产品与空气中的氧气接触，从而创造一个能避免火灾和爆炸发生的不可燃环境。

火灾三要素(图1)：燃料、氧气和点火源。将以上三要素中的任何一样从环境中移除，都可消除火灾发生的可能性。

储罐的顶部空间含有空气和所储存的易燃物质(例如，溶剂)蒸气混合物。当蒸气混合物处于溶剂的可燃极限范围内并且有点火源存在时，溶剂蒸气和空气就会被点燃并燃烧。接地能降低着火的可能性，但即使将储罐进行了接地处理，体系中或溶剂本身还是会产生能充当点火源的静电。事实上完全消除静电是不可能的，也不可能将燃料去除，因为所储存的物质本身就是燃料，因此氧气成为火灾三要素中唯一能够控制的因素。

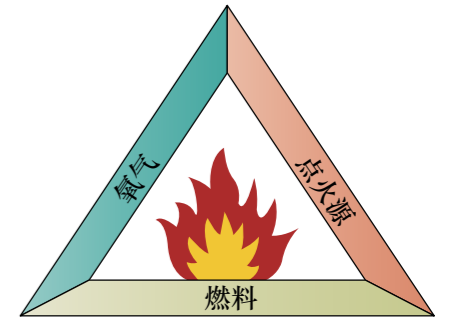


图1：火灾三要素：燃料、氧气和点火源

可通过以下方法惰化储罐环境：

- 降低气相空间内的氧含量，使其低于支持燃烧的浓度值，即氧浓度极限值(LOC)。
- 降低气相空间内的燃料浓度，使其低于支持燃烧的最低浓度值，即爆炸下限值(LEL)或可燃下限值(LFL)。
- 增加气相空间内的燃料浓度，使其高于支持燃烧的最大浓度值，即爆炸上限值(UEL)或可燃上限值(UFL)。

用户可在制造商提供的化学品安全技术说明书(MSDS)中查到物质的LEL和UEL(图2，见下页)。许多物质(如表1)的LOC值可在化学工程手册、化工手册和国家防火协会的文件NFPA69：防爆系统(1)中查得。可通过计算方法确定一定温度和压力条件下，气体、燃料和惰性物质混合物的可燃极限(2)。

表1. NFPA 69(1)包含极限氧浓度(LOC)值的完整表格, 以下为一些常用物质在室温和常压下的LOC(极限氧浓度)值。

物质	LOC, vol.% O ₂
环氧丙烷	5.8
甲醇	8.0
乙醇	8.5
丙酮	9.5
苯	10.1
氯乙烯	13.4

表1. 表1列出了一些常用物质在室温和常压下的LOC(极限氧浓度)值。完整的物质极限氧浓度表格请参见NFPA 69。

易燃和可燃物质如果处理不当，就会产生严重的安全问题。然而，在一些生产工厂，通常存在这样一种侥幸心理和想法，认为“事故不会在这里发生”。因此，在进行安全评估、维护检修或项目升级时，通常忽略氮封惰化工作。未对易燃产品采取保护或保护工作不足时，往往会造成严重的火灾或爆炸事故。

2007年7月17日，位于美国堪萨斯州的巴顿溶剂厂发生了爆炸和火灾。事故造成数千名居民被疏散，事故中产生的喷射物对装置外的地区和工厂造成了大范围的破坏。美国化学安全和危险品审查委员会(CBS)对此进行了深入的调查(3)，目的是找出事故的根源并对此作出防范。根据调查，这场事故主要是由静电火花引起。在绝缘液体的输送和储存过程中，积累在储罐内的静电点燃了储罐内的易燃蒸气/空气混合物。调查后得出的一项重要建议就是在储罐中填充惰性气体作为保护气，以降低储罐内顶部空间氧气的浓度。

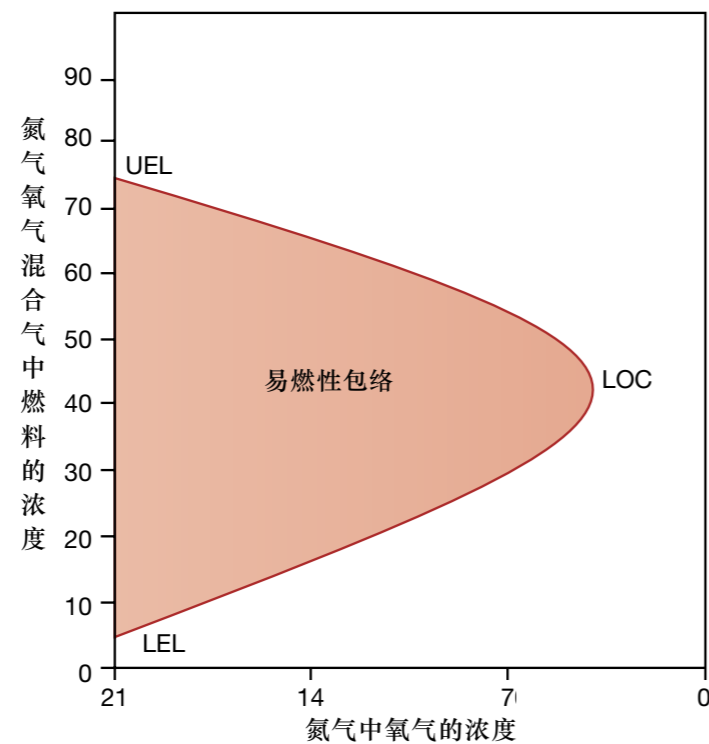


图2. 材料的易燃性包络线图，其范围在爆炸下限和爆炸上限(LEL和UEL)以及氧浓度极限(LOC)。此图是标准温度和压力下，氢气在空气中的易燃性图，其中LEL=4.0%，UEL=75.0%，LOC=5.0%。

储罐类型

计新的保护方案或升级现有装置时，储罐类型是首先要考虑的因素。储罐的类型将决定是否需要进行氮封；如果需要，那应采取什么种类的控制方法(压力和浓度)。

最常见的储罐(图3)类型是固定顶罐。用固定顶罐储存易燃或敏感材料时，强烈建议进行氮封保护。浮顶罐的顶部无剩余空间，不会产生蒸气，所以通常不需要进行保护。带盖浮顶罐(或内浮顶罐)的内部有顶部空间，所以偶尔需要进行覆盖保护。

一些无压力的密闭空间，如气动输送带、含有粉末和灰尘的料斗，或气调容器，有时可能也需要进行覆盖。在密封不严密不足以提供微正压的空间内，氮气保护系统是必不可少的。

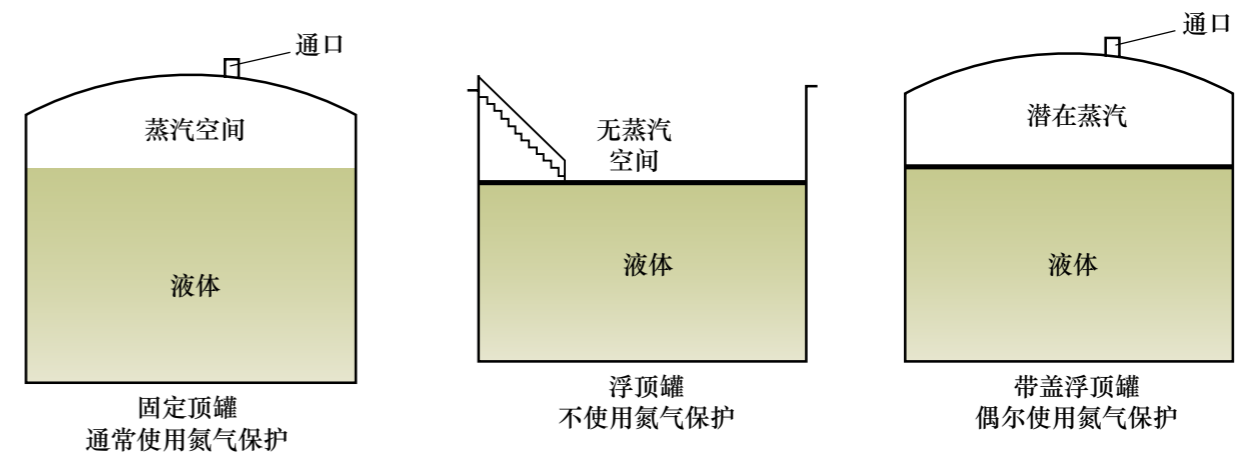


图3: 在设计新罐氮封系统或改进罐氮封系统时，储罐的类型是需要考虑的重要因素。

氮气控制方法

氮气控制常用的三种方法：持续吹扫、压力控制和浓度控制。

持续吹扫

持续吹扫系统具有恒定流量的氮气。这种方法虽然操作简单，但具有以下几个缺点：首先，氮气消耗率高；此外，流动的氮气排除顶部空间蒸气的同时，也给工厂的尾气排放控制系统造成额外的负载。而且，如果储罐排放太快或液面下降太快，空气就会渗入储罐的顶部空间。

然而，尽管存在以上缺点，持续吹扫系统仍然被采用，因为它能方便快捷地实施。改造现有的持续吹扫覆盖系统使其具有压力和浓度控制功能(在下文中，我们进行了讨论)，通常会降低成本。

压力控制

密封罐采取压力控制系统，目的是保持压力。阀门(图4)能够感应罐顶部气相的压力，并根据压力控制氮气输送的流量。气相压力可设置到很低-小于1w.c.已足够。随着储罐溶剂的排放，液位下降，罐内压力也随之下降，此时充入氮气；将罐充满后，罐内压力升高，氮气则会通过排气阀(图5)排出。市场上可看到若干种调压阀系统。



图4. 自给、先导式储罐氮封阀，根据压力控制氮气的流量。图片由Cashco, Inc.提供。

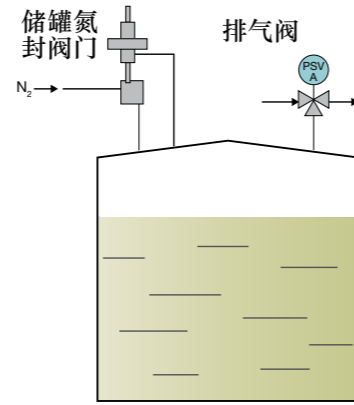


图5. 配备压力控制氮封装置的储罐。液位下降时，通过储罐氮封阀门通入氮；液位上升时，通过保护排出装置排出氮。

在压力控制下，覆盖一个罐所需要用的氮相等于从罐中流出的液体容量和因密度变化而减少的液体容量(当液体温度变化时，密度也会改变)之和。

在压力控制下，充装一个储罐的用氮量等于基于储罐工作吞吐量所需的氮量(NW)和热呼吸过程中所用氮量的总和，后者亦即因外部温度的变化而导致的液位的上升和下降部分(NTB)。可通过以下的简化方程计算所需的氮气总量：

$$N_T = N_W + N_{TB} \quad (1)$$

$$N_W = \frac{V_T}{7.48} \quad (2)$$

$$N_{TB} = V_{HS} \left(\frac{T_{max} - T_{min}}{555} \right) \left(\frac{1}{7.48} \right) F \quad (3)$$

其中：NT=每月所需氮气总量，ft³；NW=通过储罐的物料所需的氮量，ft³；NTB=热呼吸所需氮量，ft³；VT=每月排出储罐的物料总量，加仑；VHS=平均空余顶部空间体积，加仑；Tmax=储罐内最高温度，°F；Tmin=储罐内最低温度，°F；F=每月温度波动的估算值；7.48为将加仑转换至立方英尺的转换因子；555为与蒸气空间膨胀系数有关的常数，°R。

利用每月排出每个储罐的液体体积，可以很容易计算出储罐工作吞吐量NW。热呼吸NTB则是与储罐大小、储罐内平均液位、影响储罐内温度(随天气变化)的大气条件有关。另外，储罐顶部空间实际温度不一定与周围空气温度相同。晴天时，储罐顶部空间的温度要比周围空气温度高得多，会引起较大的温度波动，增加了氮气的消耗量。但是由于热呼吸量通常远小于工作吞吐量，与NTB有关的计算存在某些不确定性，这也将导致估算出的每月总体氮消耗值产生相对较小的误差。

然而，温度的快速变化可能导致用氮量的峰值非常高。在选择氮气供应体系和确定其尺寸时，用氮量的峰值和峰值发生频率是非常重要的考量因素。

可通过以下简式估算出用氮量的峰值。

$$N_{max} = 8.021P + 0.02382C \quad \text{for tanks up to 840,000 gal} \quad (4)$$

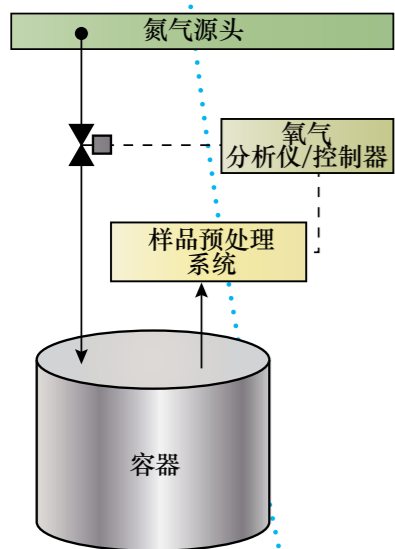
$$N_{max} = 8.021P + G \quad \text{for tanks larger than 840,000 gal} \quad (5)$$

其中：Nmax=最大氮流量，scfh；P=泵出率，gpm；C=储罐总容量，gal；8.021是将gpm转换至scfh的转换因子；0.02382是当变化率为100°R/h时，将空储罐从120°F下进行冷却所用相关的因子；G代表氮呼吸要求，scfh，可从表2中获取。

表2: 对于放置于地面上、非冷凝非绝缘，且容量超过840,000 gal的储罐，因热呼吸所需的氮气峰值在API标准2000 (3) 和ISO 28300 (4) 中都有明确规定。

储罐容量		氮呼吸要求
bb1	gal	
20,000	840,000	20,000
25,000	1,050,000	24,000
30,000	1,260,000	28,000
35,000	1,470,000	31,000
40,000	1,690,000	34,000
45,000	1,890,000	37,000
50,000	2,100,000	40,000
60,000	2,520,000	44,000
70,000	2,940,000	48,000
80,000	3,360,000	52,000
90,000	3,790,000	56,000
100,000	4,200,000	60,000
120,000	5,040,000	68,000
140,000	5,880,000	75,000
160,000	6,720,000	82,000
180,000	7,560,000	90,000

注释：API 2000标准涵盖了储罐容量在20,000bb1(840,000 gal) 以下的情况。此处并未列出这类储罐的氮呼吸要求，并不表明此类储罐就不会发生热呼吸。但是，对于小型的储罐而言，根据热呼吸确定的氮气保护需求应以方程式4进行计算，而不包括方程式5中的G。



浓度控制

浓度控制适用于不需要保持压力的非密封罐。此种方法非常有效。由于氮气只在需要时才加入，所以可对氮气使用进行优化。氧气分析仪(图6)可直接测出顶部气相中的实际氧气浓度，同时它也可用来控制流入罐的氮气流量。大多数工艺的条件都过于苛刻，不适合使用原位氧传感器。因此，样品预处理设备(图7)是分析系统中必不可少的一部分。若样品预处理系统设计得当，就能确保分析仪在各种工艺条件(极端压力、真空和温度，高微粒含量和高湿度环境)下获得可靠的测量结果。

进行连续浓度检测和控制的好处是可通过优化氮气的使用而减少用量。节省氮气用量可加快检测和控制设备的成本投资回收。目前可以在市面上买到几种浓度控制系统，它们具有不同复杂程度，价格范围也不同。

图6. 可直接测量气相中含氧量的浓度控制系统，并能测量充入罐内的氮流量，将其维持在设定值上。



图7. 依靠氧气分析仪(上)和样品预处理系统(下)的浓度控制系统。样品预处理系统能确保分析仪在各种工艺条件(极端压力、真空和温度，高微粒含量和高湿度环境)下获得可靠的测量结果。图片由Neutronics Inc. 提供。

氮气供应

氮气供应方案除了输送储存在大型或微型储罐或杜瓦瓶内的液态氮之外，还包括输送储存在大型管道、钢瓶组或钢瓶中的气态氮。另外，亦可借助深冷设备、变压吸附设备(PSA)或膜分离器装置现场生产氮气。

氮供应方式通常根据纯度、用气模式、容量、便携性、用气点的空间大小和当地电力成本等因素选择。如上所述，新保护应用要求需根据罐容积和产量，计算氮气消耗量。在优化现有设备时，应当将这些计算结果与一段时间内(通常约为一周)工厂现有氮气管线上实际用量数据进行对比。

若可使用低纯度的氮气，那成本就会降低。变压吸附设备或膜分离氮气发生器可生产任何纯度的氮气；氮气纯度越低，单位成本越低。



图8. 空气产品公司为众多亚洲客户提供现场气体。



图9. 空气产品公司的商用液体使用可靠且安全的液体储罐和汽化器进行供应。

用气模式是确定采用何种供应方法的另一个重要参数。可通过测量一段时间内(一般为一周)的氮气流量确定某一工厂的用气模式。基本用气模式有以下三种：

- 用量恒定：流量固定，例如大型罐区保护。此种用气模式采用现场制气系统(图8)是极佳的选择。
 - 用量不稳定：通常由于转运化学品或吹扫工序，使得流量反复无常且无法测量。此种模式通常适合使用液态氮(图9)，因为液态氮能适应不断变化的流量要求。
 - 用量呈周期性变化：氮的消耗量可预测，但是流量不恒定。此种模式最好使用液氮和现场制气相结合的方式。
- 许多工厂将三种用气模式结合起来使用。

总结

妥善使用氮气保护工艺，在产品品质和工艺安全方面会产生显著的效益，并将在效率、效益和成本方面获得回报。根据储罐的设计和应用选择合适的氮气供应方式和氮气控制系统，可保证在减少资本投资和运营成本的同时，获得最佳安全性和产品品质。

参考文献

1. 国家防火协会, “NFPA 69: 防爆系统标准”, NFPA, Quincy, MA (2008)。
2. Melhem, G. A., “使用化学平衡估算混合物的可燃极限的详细方法”, 出版于《工艺安全进展》16 (4), 203–218页 (1997)。
3. 美国化学安全与危害调查委员会, “关于巴顿溶剂爆炸问题的CBS最终报告...”, www.csb.gov/newsroom/detail.aspx?nid=36, CSB, CSB, Washington, DC (2008)。
4. 美国石油协会, API 2000: “排气和低压储罐”, 第6版, API, Washington, DC (2009)。
5. 国际标准化组织, “ISO 28300:2008-石油、石化和天然气工业-环境通风和低压储存罐”, ISO, Geneva (2008)。

作者

Paul Yanisko是空气产品公司国际商用技术部流程工业团队主管(7201 Hamilton Blvd., Allentown, PA 18195-1501; 电话: (610)481-8728; 传真: (610)481-5431; Email: yaniskpj@airproducts.com)。他负责为不同行业的客户提供工业气体相关解决方案, 包括炼化、石油化工、化工和制药业。他主要负责的区域为亚洲和拉丁美洲。Yanisko拥有拉菲特学院的化学工程学士学位和康涅狄格大学的化学工程硕士学位。

Shiyang Zheng是空气产品公司的研究员(7201 Hamilton Blvd., Allentown, PA 18195-1501; 电话: (610)481-8728; 传真: (610)481-5431; Email: zhengs2@airproducts.com)。她在技术研发、发明和开发具有广泛应用范围(包括气体分离、个人护理、数码印刷、医学成像和电子显示屏)的新材料领域拥有超过14年的经验。她也曾为气体分离、电子产品和功能材料业务提供技术评估, 进行业务开发。另外, 她在专利法方面经验丰富, 是一名注册专利代理人。在加入空气产品公司以前, 她是伊斯曼柯达公司的助理研究员。她拥有康乃尔大学高分子科学专业的硕士和博士学位, 是38项美国专利的发明人或共同发明人, 并著有7篇同行评审期刊论文和两篇专书论文。

空气产品公司简介

空气产品公司是全球领先的工业气体、高性能材料、设备销售服务提供商。公司服务的客户涵盖全球工业、能源、科技与医疗产业等不同领域。2011年财政年度营业收入为10.1亿美元, 业务遍及全球40多个国家和地区, 员工18,000多名。空气产品公司致力于与客户和社区建立长期合作关系, 以诚信、热忱的服务满足客户的需求。基于对客户需求的了解, 我们不断寻求创新的方法, 以协助客户在全球市场上赢得先机; 并持续专注于安全、健康及环境保护等项目, 保持我们在工业安全的领先地位。

空气产品公司在中国

空气产品公司于1987年进入中国, 是首批进入中国大陆市场的跨国性气体公司之一。目前, 公司已在中国拥有2,400多名员工, 设立了40多家经营实体, 50多个生产基地, 并在华南、华东、华北、东北以及中国中西部市场建立了稳固的市场地位并不断向新区域发展。



tell me more

空气化工产品(中国)投资有限公司

上海市张江高科技园区

祖冲之路887弄72号楼5楼

邮编: 201203

电话: +86 21 3896 4396

传真: +86 21 5080 7525

热线: 400 888 7662(仅限中国)

邮件: asiacpi@airproducts.com

天津

天津西青经济开发区

民和道15号

邮编: 300385

电话: 022-23974022

传真: 022-23974019

南京

南京中山南路49号

商茂世纪广场19楼C1座

邮编: 210005

电话: 025-86890606

传真: 025-86890250

广州

广州经济技术开发区东区

骏达路100号

邮编: 510530

电话: 020-32110300

传真: 020-82265406

北京

北京朝阳区东叁环北路2号

南银大厦2810-2811室

邮编: 100027

电话: 010-64106156

传真: 010-64106153

福州

福州仓山区城门镇永南路558号

邮编: 350018

电话: 0591-87241888

传真: 0591-87241886

北京海淀区温泉镇北青路160号

邮编: 100095

电话: 010-62459280

传真: 010-62451440

成都

成都高新区天府大道北段20号

成都高新国际广场B幢5层15号

邮编: 610041

电话: 028-85310192

传真: 028-85321638



www.airproducts.com