

低温容器应用进展及发展前景(二)

毕龙生

(兰州物理研究所, 兰州 730000)

(收稿日期 1999-08-31)

PROGRESS AND DEVELOPMENT PROSPECT OF CRYOGENIC VESSELS APPLICATION

Bi Longsheng

(Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract: This paper describes the status quo of cryogenic vessels application in the fields such as space, aviation, machinery, electron, geology and mine, metallurgy, construction, environment protection, traffic, agriculture, hygiene, food, energy, chemistry, science and technology and so on, and looks forward to the future development prospect.

Key words: cryogenics, cryogenic vessels, application

摘 要: 综述了低温容器在航天、航空、机械、电子、地质矿产、冶金、建设、环保、交通、农业、卫生、食品、能源、化工、科技等部门的应用现状, 展望了未来发展前景。

关键词: 低温 低温容器 应用

中图分类号: TB658 TB657.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(1999)04-0187-06

随着国民经济的快速发展和低温技术的普及, 液氮、液氧、液氩、液氢、液氦、液化天然气、液态 CO₂ 等低温液体的应用日趋广泛, 各行各业对贮存和输送低温液体的低温容器的需求不断增长。尤其是近几年, 随着改革开放的深入, 国外主要跨国气体公司竞相在我国建立合资企业, 带来了先进的空分设备、技术和管理, 使我国低温液体的产量大幅度提高, 供应的地区和范围不断扩大, 价格大幅度降低(如液氮和液氧价格从 2 元/kg 左右, 降低到 1 元/kg 左右), 促进了低温液体的应用, 带动了我国低温容器的发展, 使低温容器成为一个新兴的行业。为了展望今后的发展, 现将低温液体和低温容器在国民经济各部门的应用概况作一介绍。

9 石油、化工方面的应用^[1~2]

9.1 石化企业的空分设备 氮是氮肥的主要组成部分, 氮和氧也是氨、硝酸、甲醇、环氧乙烷、聚胺脂等化工产品生产的主要原料。生产氮和氧气体的空气分离设备已成为化肥厂、化纤厂、乙烯厂等现代化工业企业的主要设备之一。从 70 年代开始我国从国外相继引进 20 多套大化肥、大化纤装置, 建成了燕山、扬子、齐鲁、大庆、吉化、金山、茂名 7 套年产 3×10^5 t 乙烯装置, 一些化工企业也购置大型空分设备和与国外气体公司合资联营, 使我国气体和液化气体的生产能力成倍增加, 促使与空分设备配套的低温容器需求也迅速增长。例如:

- 1) 新疆化肥厂、宁夏化肥厂、镇海化肥厂以及淮南化工总厂等引进的 $18 \times 10^4 \text{ t/a}$ 合成氨、 $30 \times 10^4 \text{ t/a}$ 尿素生产装置都配有 $2.8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备;
 - 2) 抚顺石化公司从国外引进 $6\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备与环氧乙烯、乙二醇工程配套;
 - 3) 上海吴淞化工厂与英国 BOC 公司于 1987 年 12 月合资建立上海比欧西气体工业有限公司;
 - 4) 大庆石化总厂拥有二套德国林德公司 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备。近 15 年来林德公司已在我国建造了 47 套空分装置;
 - 5) 渭河氮肥厂、开源化肥厂、上海焦化厂于 90 年代初分别从法国液化空气公司引进 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 制氧设备;
 - 6) 新疆独山子石化总厂乙烯厂 1994 年投产时拥有两套杭州制氧机厂 KDON-4500/9000 型空分设备和四川空分厂的 $300 \text{ m}^3/\text{h}$ 液氧, $400 \text{ m}^3/\text{h}$ 液氮装置, 配有 400 m^3 液氮贮槽;
 - 7) 四川空分设备厂 1995 年研制的 200 m^3 液氮球型贮槽是为天津石化公司空分厂配套;
 - 8) 吴江化肥厂与德国梅塞尔气体公司于 1997 年 11 月合资成立江苏吴江梅塞尔气体产品有限公司;
 - 9) 南京南化集团 1998 年从美国空气化工制品有限公司引进 $4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备, 其配套的 200 m^3 液氮贮槽由杭州制氧机集团第一空分设备厂制造;
 - 10) 江苏仪征化纤厂配有 2 台 150 m^3 、1 台 10 m^3 低温贮槽。辽阳石油化纤厂配有 200 m^3 液氮贮槽。天津石油化纤厂扩建后新增 1 台 50 m^3 、8 台 5 m^3 低温贮槽;
- 9.2 化工产品的冷却包装 对流水线生产出的温度较高的化工原料产品, 如二氧化钛, 采用液氮冷却的方法降温后, 再用塑料袋包装可避免塑料袋软化, 提高包装质量。
- 9.3 低温研磨与粉碎^[3] 有些热敏感材料在常温下研磨非常困难, 采用液氮研磨则安全得多。用液氮研磨那些难于研磨的油漆颜料, 既省时间又省电, 质量又高。在液氮下研磨香料可保持香料的挥发性油成分, 并提供惰性气体保护。对合成树脂, 特别是热可塑性树脂, 如采用通常的机械装置, 在常温下进行粉碎是极其困难的。而利用低温粉碎不但使粉碎变得可能, 且粉碎物的细微度大大提高, 可充分满足塑料工业中流动浸渍、静电涂装、粉末成形等使用的要求。在国外工业发达国家里, 低温粉碎已经实现工业化。特别是利用液氮和液氮冷量粉碎废旧钢丝轮胎, 以制取精细冷冻胶粉具有保护资源和资源再利用双重意义。我国在聚乙烯、尼龙和废旧轮胎的低温粉碎方面已取得进展, 愈来愈受到重视。由于 40 目冷冻胶粉价格仅是 100 目价格的一半, 越细应用范围越广, 而我国有大量的废旧轮胎, 如果采用液氮粉碎, 则需要配置十立方米到米几十立方米的液氮贮槽。
- 9.4 油漆和涂料的清除为清除 物品上聚积的油漆和涂料, 美国发明了一种使用液氮和塑料颗粒喷射的低温清洗法。此法比化学方法和焚烧法更为有效, 且费用低、不污染环境。
- 9.5 石化企业的防火灭火 国外已将液氮用来扑灭石油火灾, 如放置汽油桶场所的火灾以及废弃轮胎处理地方的火灾, 并将液氮作为石化企业的设备、管道和贮槽防火灭火的理想材料使用, 配置了灭火用的液氮槽车。
- 9.6 输油管和贮罐维修 采用液氮冷冻封堵新技术可使管内液体局部冻结, 形成冻塞, 或者用一组管道将液氮很快泵入泄漏的孔内, 以使该处冻结, 实现管内和罐内液体隔离, 便于维修输油管和贮罐, 更换阀门和铺设支管等。与传统的维修方法相比, 冷冻封堵法不需要把维修区段管内原油排放出来, 经济损失小, 能源浪费少, 不污染环境, 避免火灾, 缩短维修工期。1986 年

6月大连光明化工所用 3.5 m^3 液氮公路槽车供液氮,在中原油田至洛阳输油管道上采用该技术首次成功地更换了长 36 m ,直径为 273 mm 的输油管,仅用 23 h 就恢复了输油。1992年兰州兰星清洗公司与乌克兰合作配置 4 m^3 液氮贮槽2台,采用冷冻封堵技术为青海油田维修清洗输油管路。

9.7 溢出石油的液氮清除 因为搬运固体要比搬运粘的液体方便得多,国外采用液氮就地 will 泄漏出的石油冷冻后清除。对于泄漏在水下的石油溢出物也采用在溢出物上面和下面注入液氮使其冻结。方法是先在溢出物周围设置标核,然后用箱式结构将溢出物分割开来,在溢出物下面有一块平台,溢出物经液氮冷冻后,由箱体上的电热丝加热,使各切面的冻层熔化,由吊车将油块搬运到邻近的码头去处理。

9.8 油气田的氮气钻井 对于干硬地层的油气田开发,通常采用空气钻,但空气钻钻到油气层时,引起油气井着火的三大条件(燃料、氧、点火)就已具备两条,尽管操作人员很精心,但井下着火实难避免。改用氮气钻后,降低了氧气含量,杜绝了井下着火的发生,而且氮气钻推广容易,易于掌握。氮气钻的氮气由液氮槽车供给。

9.9 液氮用于油气田井下处理 1973年以来,美国将液氮作为气源,用于石油和海上气田开采,不但在油井复压中注入氮气还在井下处理中用上了氮气。一口井钻好后,下油气管、射孔爆破、酸化压裂,从进口密封法兰的析检、油管排水、吹除泥浆、清洗输油管等都采用了高压氮气。一口井的氮气用量约为 $5\times 10^3\text{ m}^3$,由一辆 $8\sim 10\text{ m}^3$ 液氮槽车供气。1992年南京晨光机器厂为陕北油田研制了一批 10 m^3 的高压液氮槽车。

9.10 注氮采油 这是国外70年代中期发展起来的新技术。它采用将高压氮气泵压到油井内使原结构岩层破坏,同时氮气与油混合后有助于使油脱离开储油岩层,从而提高了低产油井的采油率。另外氮气取代保持油气井的气顶,可防止液态天然气损失,使油气储量的 68% 可采出。到1985年底,美国和加拿大已有33个油气田采用。我国1986年后已在华北等油田采用。

9.11 液化天然气的贮存和运输^[4~5] 天然气是一种即经济而公害少的理想清洁能源,主要用作:化工原料;城市管道供气和调峰;电厂燃料;生产显像管和浮法玻璃的燃料;船、飞机、汽车的动力燃料。由于天然气液化后的体积仅为气态的 $1/580$,因此液化天然气更便于运输和贮存,而且安全,能节约金属材料 and 场地,成本仅为气态贮存的 $1/6$ 。大量贮存的液化天然气冷量可回收 $1/2$,用于空气分离、低温发电、生产液态 CO_2 、食品冷藏、低温粉碎等。在能源短缺的日本、韩国、法国、西班牙、比利时等国液化天然气已成为不可缺少的能源。早在70年代美国就建有50多个液化天然气工厂,现在全世界已有上百套年产百万吨的液化天然气装置。从1964~1997年国际海运液化天然气已达8万多船次,有上百条容量在 $1\times 10^5\text{ m}^3$ 以上液化天然气槽船在运行,其上装有金属制的薄膜式贮槽或独立式球型低温贮槽。后者每艘船装4~5个容量达 $2.5\sim 3.2\times 10^4\text{ m}^3$ 球型低温贮槽。日本泉北液化天然气基地第一工厂有4个液化天然气贮槽,第二工厂有17个,每个容量为 $7.5\times 10^4\text{ m}^3$,最大的2个各有 $14\times 10^4\text{ m}^3$ 。全世界大约有250多个这样的液化天然气贮槽在运行。我国“八五”期间也开展了液化天然气的研究开发工作,正在筹建液化天然气船坞。

9.12 液体 CO_2 生产^[6] 生产工业液体 CO_2 的气源来自 CO_2 天然气井,石灰窑、化肥厂、酿酒厂的尾气,热电站和炼铁厂的烟道气等。尽管 CO_2 气源组分含量不同,其加工和提纯方法不同,但生产的液体 CO_2 需在专用贮槽内存放。由于真空粉末低温贮槽的绝热性能优于堆积绝热贮

槽,因此越来越多的用液体 CO_2 贮槽,成为液体 CO_2 生产的主要配套设备之一。

10 电力、能源方面的应用

10.1 磁流体发电 它可将热能直接转变为电能,避免常规发电先将热能变为机械能、再转变为电能的中间过程,因此其热效率(50 %~60 %)比一般发电机(最高 40 %)高。它只有采用超导磁体才有真正的生命力。日本建立的该试验装置的发电量为 1 000 kW,磁体重 90 t,可储能 70 MJ,液氮装载量为 3 500 L,每小时消耗液氮 100 L。前苏联研制的 100 MW 和 500 MW 磁流体发电机低温系统包括 30 m^3 低温恒温器和液氮贮槽。

10.2 热核聚变 它能一劳永逸地解决能源问题,又没有裂变反应堆那样的放射性废物,是等离子体物理极有意义的研究目标。其装置要求极高的抽气速率,比较清洁的残余气体和回收剩余的工作气体,因此已建成的试验装置使用了液氮低温泵。另外还用液氮冷却超导磁铁,如欧联环(ET)的托卡马克型聚变装置,共配用 88 个低温泵,每小时消耗液氮 152 L,液氮 1.18 m^3 。

10.3 核电站的冷却剂 核电站裂变反应堆通常采用氦气或二氧化碳为冷却剂。采用氦冷却剂的 Fortstvrain 核电厂为使氦气冷却需使用大量的液氮,其液氮每年消耗价值 100 万美元。英国气体冷却的反应堆采用二氧化碳冷却剂,每次充填量为 100 t,为保持平时持续的补给和发生紧急事故时具有高速喷射冷却剂的能力,二氧化碳以液体形式贮存在 4 个容量近 50 m^3 的低温贮槽中。

10.4 核电站的氮气闭合装置 为保证反应堆使用过程中的安全性,其氮气闭合装置需要保持大约 200 t 液氮贮备。

10.5 低温超导电力系统^[7] 自从 1911 年发现超导电特性至今,低温超导材料及其应用已取得很大进展,在电力系统的应用已扩大到液氮温度的全部超导电力设备,如:

1)液氮超导同步发电机。低温超导发电机比普通发电机的能量损耗低,稳定性高,体积小,重量轻,极限单机容量大(可达 $1 \times 10^7 \text{ kW}$ 以上)。前苏联已研制成功 $3 \times 10^5 \text{ kW}$ 的液氮温度超导发电机。日本已研制和试验成功 $7 \times 10^4 \text{ kW}$ 级模型机,准备研制 $2 \times 10^5 \text{ kW}$ 的原型低温超导发电机。我国已研制 400 kW 的超导同步发电机。

2)低温超导电力电缆。利用超导体的零电阻可以无损耗地输送极大的电流和电能。仅就美国而言,靠超导输电,每年即可节省 100 亿美元。国外对液氮温度交流和直流超导电缆进行了大量的研究工作,其中美国已研制和试验了一根长 115 m、传输电压 138 kV、额定传输功率 1 000 MVA 的三相超导交流电缆,其运行温度 $7 \sim 9 \text{ K}$ 。目前低温超导电力电缆都是用液氮冷却,同时用液氮冷却隔热罩。

3)低温超导电力变压器。法国、日本、瑞典等国已开发了容量为几千伏到几百千伏的小型液氮超导变压器。法国研制成功的世界第一台低温超导变压器容量为 80 kVA、50 Hz。日本的 NbSn 低温超导变压器容量为 667 kVA。

4)低温超导电力储能。超导回路中激发的电流能长期无损耗的保存下去,因此可直接储存和输出电能。具有能量贮存密度高,损失最低,利用效率可达 95 %以上等优点。美国 1984 年试验了一台 $3 \times 10^7 \text{ J}$ 的低温超导贮能装置,它使交流输电线路的动态稳定极限增加了 $4 \times 10^5 \text{ kW}$ 。近年来,日本研制了一台 10^6 J 的低温超导贮能装置,进行了多项试验。低温超导贮能装置

中的超导贮能线圈浸在液氮槽中,周围用液氮和液氮的管套作隔热罩。

5)低温超导限流器。为了暂时吸收故障对电网的冲击(在5~6个周波数),允许在断路之前提供电路恢复正常的时间,电力系统需安装故障电力限流器。法国采用交流金属超导导线开发了容量7.2 kV/1 kA和40 kV/300 A的低温超导限流器,成功地进行了限流试验。日本研制了6.6 kV/1 kA级单相限流系统,试验中成功地把56.6 kA的短路电流限制到5.2 kA。

10.6 高温超导电力系统^[7] 从1986年发现在液氮温度下呈现超导电性的高温超导材料至今,其超导转变温度已提高到135 K左右,在电力系统的应用发展甚为迅速。如:

1)高温超导发电机。美国和日本都已研制出3 677 W高温超导发电机。美国GE公司正在开发和试验的一个高温超导线圈准备装入1台3 600 r/min下发电 1.5×10^3 kW的超导发电机中。

2)高温超导电力变压器。日本研制的采用液氮冷却的高温超导变压器,额定容量500 kVA,效率为99.1%。

3)高温超导电力电缆。日本研制的2根50 m长的高温超导电缆,在液氮冷却和2 kA、2.2 kA的交流电下稳定地进行连续通电试验。美国研制的1根50 m长超导电缆,在液氮温度下成功地通直流电3.3 kA。

4)高温超导电力贮能装置。美国超导公司制造出1台 10^6 J的高温超导贮能装置。

11 农业、林业方面的应用

11.1 家畜冷冻精液配种^[8] 自1952年家畜的精液冷冻贮存首次成功后,家畜(牛、马、驴、羊、猪、兔等)精液的液氮冷冻配种已成为繁殖家畜新品种、迅速发展畜牧业的重要手段。与通常配种方法相比,其优点是:一头良种公牛的精液可供十多万头母牛配种使用,提高良种公畜利用率500倍以上;减少公畜数量;节约饲料、圈舍和管理费用;加速畜群品质的改良、提高商品率;冻精可长期贮存、保存历史上某些珍贵品种;冻精便于运输、费用低,可作为商品出售和与国际上交换优良品种。冻精的贮存和运输必须放置在装有液氮的液氮生物容器中进行。我国从1974年开始液氮生物容器的研制,至1977年已有多家工厂开始工业生产,其产品已在数百家种公牛站、家畜繁育站、冻精站以及数万个配种点使用。据统计,我国畜牧业每年大约需要6~8千台液氮生物容器。

11.2 畜群标记 用液氮冷却的低温熨斗给牲畜做标记、标号,比用热熨斗要好。主要优点是:不疼痛;不流血;不易造成皮肤感染。国内许多有液氮条件的地方已开始采用。

11.3 胚胎低温保存 哺乳动物胚胎可在液氮中长期保存。经液氮冷冻的牛、羊、家兔的胚胎移植给另一受体母畜“借腹怀胎”实验,在我国已获成功,还实现了赤眠峰的寄生卵和鱼卵的低温保存。河北省在临漳县狄丘牛场采用牛胚胎玻璃化冷冻保存技术,使5头受体黄牛“借腹怀胎”,于1998年7~8月成功地先后生下6头肉用西门塔尔杂交牛犊和中国荷斯坦牛犊。这一技术的成功将推动我国的肉牛品种改良和畜牧的高效繁殖。

11.4 种子的永久保存 国外从1975年后开始进行植物种子的液氮保存试验。美国在1981年报道,将120余种粮食、蔬菜、花卉、林木种子保存在液氮中,解冻后未损害种子的活力,从而提供了“无限期”保存的可能。我国于1980年11月开始对粮食、蔬菜、花卉、中药等21个品种

进行了液氮低温保存实验并取得成功。“八五”期间我国建立了7个国家种子库,有的已采用液氮永久保存稀有种子。

11.5 强化养鱼 为了提高养鱼池的鱼产量,国外采用向养鱼池充入氧气的方法,可提高鱼产量4~5倍。我国从1995年开始就有鳊鱼和甲鱼个体养殖户购买液氧贮槽和槽车,铺设了管路,向鱼池供氧,取得了好的经济效益。

11.6 液氮灭鼠 日本氧气公司与山形县共同开发出用液氮灭鼠。其方法是用液氮容器向鼠穴注入300~500 mL液氮,使鼠在很短时间内窒息而死。与农药法相比较,该方法对人和其它动物无任何危害,不会使土壤板结,适合于农田、果园灭鼠。我国陕西和四川某些单位采用此法已取得良好灭鼠效果。

11.7 森林灭火^[9] 我国每年都会发生多起森林大火,造成巨大的物质、人员损失和环境污染。国外在扑灭森林火灾中,已采用液氮代替干冰、液体丙烷作制冷剂进行人工降雨取得好的效果。由于飞机在过冷云中播洒液氮可造成局部地区迅速降温,促使冷水滴自发冻结,或促使自然冰核(碘化银)大量活化,共同产生大量冰晶,冰水转化实现增加降水效率的目的。其优点是制冷效果好,容易携带,播洒容易,降雨效果更好。

11.8 人工增雨^[9] 建国以来,我国每年平均有2.9亿亩农田遭受旱灾。为抗御旱灾。我国从1990年开始推广用飞机播洒液氮进行人工增雨。北京市自1990~1995年开展以密云、官厅水库蓄水为目的的液氮人工增雨,5年累计增雨9.8亿吨。目前全国有19个省、市、自治区每年飞机作业350多架次,投入资金近亿元进行这项工作,为抗旱救灾,缓解城市、农业缺水做出了贡献。一般一架次飞机作业,消耗液氮300 L左右,播洒30 min后开始降雨。

11.9 兽药疫苗低温保存 我国生产的兽药鸡马立克液氮疫苗必须用液氮冷冻保存。

11.10 冻精站的液氮供应 90年代前,我国建立的各级冻精站都配置有数台4 L/h或20 L/h的液氮机,供应液氮。进入90年代后,因液氮机液氮产量低,能耗和生产成本高(2 ¥/kg左右),设备老化,维修困难等原因,已逐渐淘汰,被液氮槽车取代。如黑龙江、新疆、武汉等地的冻精站都购置了大型液氮贮槽,由液氮槽车供应液氮,并由液氮槽车定期向配种点运送液氮。其液氮价格比自己生产便宜,为1 ¥/kg左右,已获得显著的经济效益。

(待续)

参 考 文 献

- [1] 李式模. 低温工程技术综述. 低温工程, 1999(3):1
- [2] 梁国仑. 1994~1995年度亚洲气体市场. 低温与特气, 1996(3):1
- [3] 盛予非. 低温粉碎的工业应用. 深冷技术, 1998(3):46
- [4] 陈国邦. 液化天然气的贮运及应用——访日报. 低温工程, 1998(2):55
- [5] 石玉美, 顾安忠. 世界LNG的贸易以及各国LNG的发展动向. 深冷技术, 1997(2):1
- [6] 冯庆祥. 我国工业液体CO₂生产技术现状及改进方向. 低温与特气, 1997(2):1
- [7] 管治民, 傅其伦. 超导电力应用的进展. 真空与低温, 1998(1):13
- [8] 毕龙生, 陈光奇. 我国液氮容器产销情况调查. 低温工程, 1989(6):35
- [9] 秦长学. 致冷剂在人工增雨消雾中的应用. 深冷技术, 1997(4):50

作者简介:毕龙生,男,1944年11月生。兰州物理研究所高级工程师,国家低温容器质量监督检验中心常务副主任。主要从事真空与低温技术研究工作。发表论文40余篇。