

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/CHBAS

团 体 标 准

T/CHBAS XXXX—2024

液态空气

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

河北省标准化协会 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北空分科技发展股份有限公司提出。

本文件由河北省标准化协会归口。

本文件起草单位：河北空分科技发展股份有限公司、河北建投储能技术有限公司、石家庄铁道大学、河北工业气体协会、河北英科石化工程有限公司、无锡宏盛换热器制造股份有限公司。

本文件主要起草人：李钊、刘佳、周明君、尤占平、韩飞、张佳旭、吴建伟、郭宏飞、张彦宁，詹志成、宋佳良。

液态空气

1 范围

本文件规定了液态空气的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、储存及安全的要求。本文件适用于液态空气的生产领域，冷能回收领域以及液空原料空分领域。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 631 化学试剂 氨水
- GB/T 658 化学试剂 氯化铵
- GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则
- GB/T 5832.2 气体分析 微量水分的测定 第2部分：露点法
- GB/T 8984 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法
- GB/T 10606-2023 空气分离设备术语

3 术语和定义

GB/T 10606-2023界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

液态空气 liquid air

空气液化后形成的浅蓝色、透明、易流动的液体，简称液空，主要组分为氧气、氮气、氩气，含有微量的水、二氧化碳，烃类物质等=杂质，各成分含量与空气组分一致。

4 技术要求

4.1 液态空气的质量应符合表 1 的技术指标要求。

表 1 液态空气的质量

项 目	技术指标
氧气（O ₂ ）含量(体积分数)，10 ⁻²	20.5%~23.5%
氮气+氩气（N ₂ +Ar）含量(体积分数)，10 ⁻²	79.5%~76.5%
水（H ₂ O）含量(体积分数)，10 ⁻⁶	2
二氧化碳（CO ₂ ）含量(体积分数)，10 ⁻⁶	2
氢气（H ₂ ）含量(体积分数)，10 ⁻⁶	0.5
总烃含量(体积分数)，10 ⁻⁶	0.5

5 试验方法

5.1 采样

采样安全应符合GB/T 3723的相关规定。

5.2 氧含量的测定

5.2.1 方法和原理

采用铜氨溶液吸收法测定氧含量。将所取一定量的样品气在密闭的吸收瓶内与吸收液进行完全反应，因氧被吸收而导致样品气体体积的减少量即为氧含量。

5.2.2 试剂与材料

5.2.2.1 分析纯：应符合 GB/T 658 的要求。

5.2.2.2 氨水：应符合 GB/T 631 的要求。

5.2.2.3 蒸馏水。

5.2.2.4 混合液：将 600 g 氯化铵溶解于 1000 mL 蒸馏水中，加入 1000 mL 氨水，混合均匀。

5.2.2.5 真空活塞脂。

5.2.2.6 铜丝圈：用直径约 1mm 的纯铜丝，绕制成直径大约 5mm、长约 10 mm 的铜丝圈。

5.2.3 仪器

氧分析器，仪器结构示意图及加工图参见附录A。

5.2.4 测定方法

5.2.4.1 用铜丝圈装满吸收瓶。用橡皮管把分析器的各部件连接起来，三通活塞涂擦少量真空活塞脂。

5.2.4.2 往水准瓶里注入混合液，转动三通活塞，使量气管与吸收瓶相通，用水准瓶的升降使量气管、毛细管、吸收瓶及所有管道充满混合液，共需混合液约 550 mL。

5.2.4.3 调节液封瓶中的液面至适当位置。关闭活塞，放低水准瓶，若量气管里液位不降低说明仪器不漏气。

5.2.4.4 测定步骤

5.2.4.5 转动三通活塞，使吸收瓶与量气管相通，降低水准瓶，将吸收瓶中的残留气体全部导入量气管中。

5.2.4.6 转动三通活塞，使量气管与大气相通。提高水准瓶，令混合液全部充满量气管和三通活塞支管后关闭三通活塞。

5.2.4.7 将样气减压，将橡皮管的一端与减压器连接。开启样气并充分置换样气系统。

5.2.4.8 将橡皮管的另一端连接于三通活塞支管上，迅速打开三通活塞，使样品气进入量气管。当稍微超过 100 mL 时，压紧连接水准瓶与量气管的橡皮管，迅速拆除取样橡皮管。升高水准瓶，使其液面略高于量气管中液面，微松橡皮管，使量气管中之液面至零点刻度时再次压紧橡皮管转动三通活塞，使量气管与吸收瓶相通，慢慢举起水准瓶，使气样全部进入吸收瓶，关闭三通活塞。

5.2.4.9 小心而充分地振荡分析器，约 3 min 后，转动三通活塞，并令吸收瓶中的剩余气体缓慢返回量气管，当吸收液刚流入量气管时，关闭活塞。举起水准瓶，使其中的液面与量气管液面齐平。

5.2.4.10 读取量气管液面对应刻度值，即为试样中氧气的含量(体积分数)。

5.2.4.11 使量气管中气体再次进入吸收瓶，重复吸收操作，直到相邻两次分析结果之差不超 0.05 mL 时，本次分析结束。

5.2.5 结果处理

5.2.5.1 当同一样品两次平行测定结果之差不超过 0.05 mL 时，取其算术平均值作为分析结果。

5.2.5.2 允许采用离子流法、燃料电池法等仪器分析方法测定氧含量。氧分析仪的操作、校准按仪器说明书。当对测定结果有异议时，以本文件 5.2.1 规定的方法为仲裁方法。

5.3 氮、氩含量测定

5.3.1 原理

采用气相色谱法测定空气中氩和氮。进样后，首先经脱氧剂将氧脱除，而后再经色谱柱使氩、氮组分分离。检测器输出的响应大小在一定范围内与组分含量成正比。将待测组分的响应值与标准样品中相同组分的响应值相比较而定量。

5.3.2 测定条件

- 5.3.2.1 仪器：采用带有氦离子化检测器(HID)或放电检测器(DID)的气相色谱仪，检测限： 0.05×10^{-6} (体积分数)。
- 5.3.2.2 色谱柱：长约 2m, 内径约 4mm 不锈钢柱。内装 $250 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ 的 5A(或 13X) 分子筛。该柱对氩、氮的分离度应大于 1。允许采用其他等效色谱柱。
- 5.3.2.3 脱氧柱：长约 2 m, 内径约 4 mm 玻璃柱或不锈钢柱，内装 $400 \mu\text{m} \sim 800 \mu\text{m}$ 的 401 脱氧剂。允许采用其他等效脱氧柱。
- 5.3.2.4 载气：高纯氮，经纯化器纯化。载气中氩、氮含量应低于 0.05×10^{-6} 。载气流量按仪器说明书和组分的分离情况选定。
- 5.3.2.5 仪器的操作参数：按仪器使用说明书和检测限要求选定。

5.3.3 标准样品

空气中 $0.5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ 的氩和 $70 \times 10^{-2} \sim 90 \times 10^{-2}$ 的氮。

5.3.4 测定步骤

- 5.3.4.1 采样：瓶装气体的采样应使用针形阀，在用样品气以至少 3 次升、降压的方法充分置换后，经金属连接管直接送入色谱仪。液化气体汽化后经金属连接管直接送入色谱仪。管道输送气体的采样点由供需双方商定，应使用金属连接管将样品从采样点直接送入色谱仪。
- 5.3.4.2 标定：将标准样品与仪器连接。在取样管路系统经充分置换并取得代表样后，切换取样阀向色谱仪进样。重复进样至少两次，记录并测定各组分的保留时间及色谱峰面积(或峰高)。当两次重复测定的色谱峰面积(或峰高)的相对平均偏差不超过 5%时，取其平均值 A_s (或 h_s)。
- 5.3.4.3 测定：将样品送入仪器，在取样管路系统经充分置换并取得代表样后，切换取样阀向色谱仪进样。重复进样至少两次，记录并测定各组分的保留时间和色谱峰面积(或峰高)。当两次重复测定的色谱峰面积(或峰高)的相对平均偏差不超过 5%时，取其平均值 A_i (或 h_i)。

5.3.5 结果计算

样品气体中氩、氮含量按式(1)计算：

$$\varphi_i = \frac{\varphi_s}{A_s} \cdot A_i \text{ (或 } \varphi_i = \frac{\varphi_s}{h_s} \cdot h_i) \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 φ_s ，——标准样品中氩、氮的含量(体积分数), 10^{-2} ；
 φ_i ，——样品气中氩、氮的含量(体积分数), 10^{-2} ；
 A_s (或 h_s)——标准样品中氩、氮的色谱峰面积，单位为平方毫米(mm^2) [或峰高，单位为毫米(mm)]；
 A_i (或 h_i)——样品气中氩、氮的色谱峰面积，单位为平方毫米(mm^2) [或峰高，单位为毫米(mm)]。

5.3.6 允许采用氧化锆法、燃料电池法、色谱法等仪器分析方法测定氮和氩总含量，当对测定结果有异议时，以本文件 5.3.1 规定的方法为仲裁方法。

5.4 二氧化碳含量的测定

- 5.4.1 采用带有切割流程、甲烷转化器和氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定氧中的二氧化碳含量。
- 5.4.2 检测限： 1×10^{-6} (体积分数)。
- 5.4.3 原则及一般要求按 GB/T 8984 的规定。色谱柱：2 m 硅胶柱。进样后首先将氧的干扰信号切出。
- 5.4.4 标准样品：空气中 $100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ (体积分数) 的二氧化碳。

5.5 总烃含量的测定

按 GB/T 8984 的规定进行。

5.6 水分含量的测定

按GB/T 5832.2的规定进行

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

按4.1的技术要求逐项进行检验，检验不合格不得出厂。

6.3 型式检验

6.3.1 有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 生产工艺首次运行时的；
- b) 生产工艺有重大变更的；
- c) 其他特殊情况，如相关方要求时。

6.3.2 型式检验的项目应符合表1的规定，

6.3.3 当型式检验有不合格项目时，允许再次对不合格项目进行复验。当复验合格，则型式检验判为合格；当复验不合格，则型式检验判为不合格。

7 标志、包装、运输、储存与安全警示

7.1 液态空气包装标志应符合 GB 190 的相关规定。

7.2 液态空气出厂时应附有质量合格证，其内容应包括但不限于：

- a) 产品名称，生产厂名称；
- b) 生产日期或批号，包装压力，产品技术指标；
- c) 本文件的编号，检验员号等。

7.3 液态空气运输宜采用低温液氮、液氩槽车，在运输时压力要求 ≤ 0.1 Mpa。

7.4 液态空气储存宜采用低温绝热储罐储存，液空储存时压力要求 ≤ 0.1 Mpa。

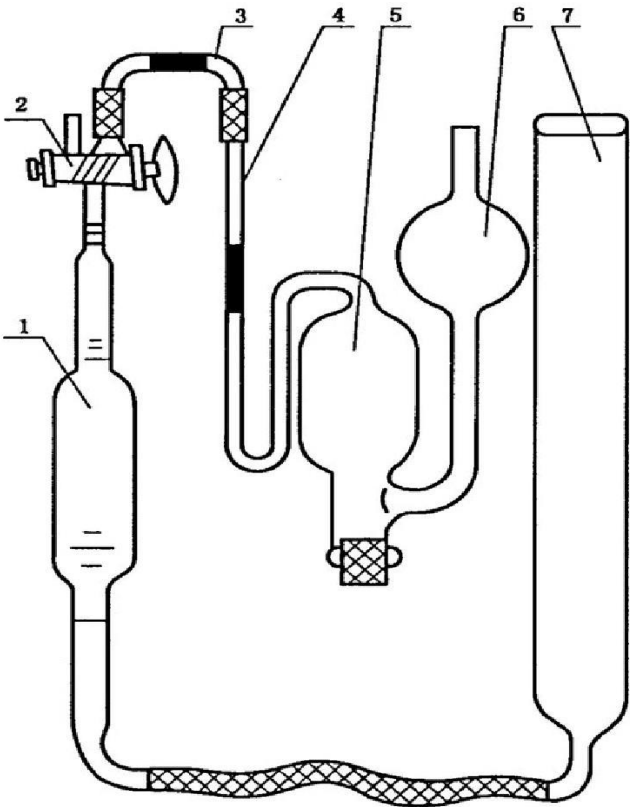
7.5 液态空气在不同饱和蒸汽压下的温度、密度和气化率见附录 B。

7.6 液态空气的安全警示见附录 C。

附 录 A
(资料性)
氧分析器及加工图

A. 1 氧分析器

氧分析器示意图见图A. 1。



- 标引序号说明：
- 1——量气管；
 - 2——三通活塞；
 - 3——连接管；
 - 4——毛细管；
 - 5——吸收瓶；
 - 6——液封瓶；
 - 7——水准瓶。

图 A. 1 工业氧分析器示意图

A.2 量气管加工图及其技术条件

量气管加工图参见图A.2。

单位为毫米

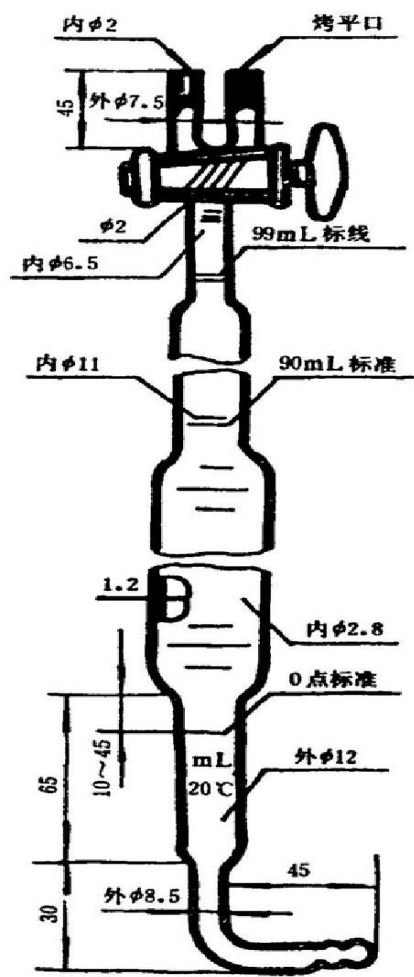


图 A.2 量气管加工图

A.3 量气管技术条件如下：

- a) 刻度表如图 A.2 所示的方向。
- b) 0 点、90 mL、99 mL 的 3 处标线应在相应的细管上，如图 A.2 所示。
- c) 分度表：
 - 1) 点标线至活塞关闭后量气管的容积为 100.00 mL。
 - 2) 在 0 mL~90 mL 段：每 5 mL 刻短线，每 0.5 mL 刻中线。每 10 mL 刻长线，并标字。
 - 3) 在 90 mL~99 mL 段：每 0.1 mL 刻短线，每 0.5 mL 刻中线。每 1 mL 刻长线，并标字。
 - 4) 在 99 mL~100 mL 段：每 0.05 mL 刻短线，每 0.1 mL 刻中线，每 0.5 mL 刻长字线，并标字。其中：100.00 mL 无标线及标字。
- d) 容积定量方式：量出式，定量时标准流速为 50 s~60 s。
- e) 容积检定分段与允许差：
 - 1) 检定分段：0 点、90 mL、99 mL，计 3 点。
 - 2) 允许差：99 mL 为 ± 0.05 mL，90 mL 为 ± 0.1 mL，0 点为 ± 0.2 mL。

A. 4 吸收瓶

吸收瓶加工图参见图A. 3。

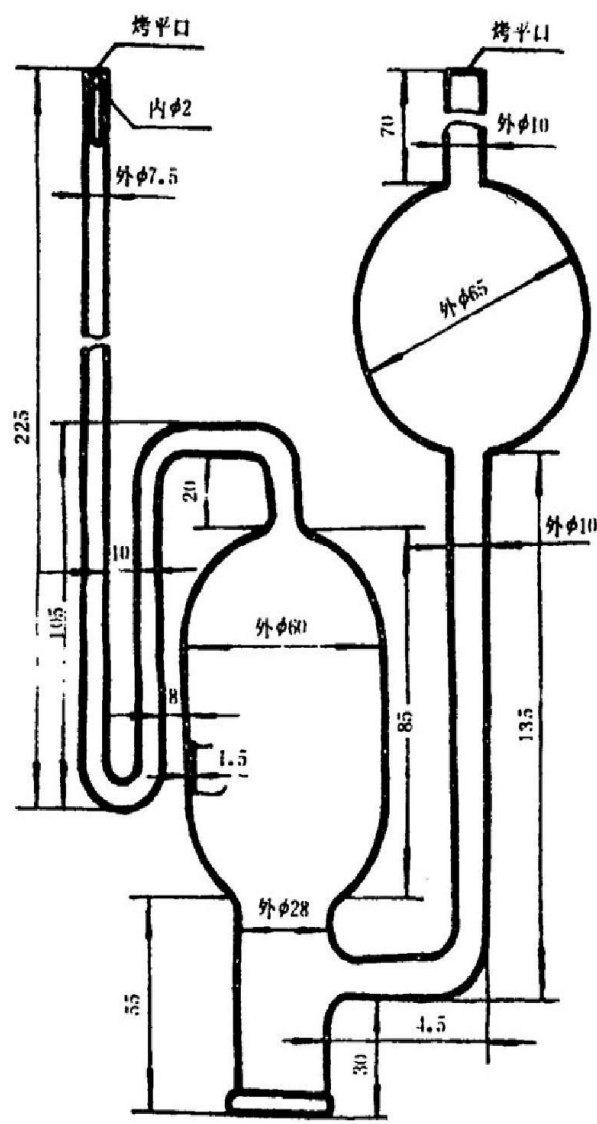


图 A. 3 吸收瓶加工图

附 录 B
(资料性)
不同饱和蒸汽压下液空的温度、密度和气化率

表B.1 不同饱和蒸汽压下液空的温度、密度和气化率

液空温度 ℃	对应饱和蒸汽压 kpaA	该状态下的密度 kg/m ³	该状态下的气化率 0℃， 101kpaA
-197.2	70	892.83	700
-196.1	80	887.5	696
-195.1	90	882.7	692
-194.2	100	878.1	688
-193.4	110	873.9	685
-192.6	120	869.8	682
-191.9	130	866.0	679
-191.2	140	862.4	676
-190.5	150	859.0	673
-189.9	160	855.6	671
-189.3	170	852.4	668
-188.8	180	849.3	666
-188.2	190	846.3	664
-187.7	200	843.4	661
-187.2	210	840.5	659

附 录 C
(资料性)
安 全 警 示

- C.1 液态空气为低温液化气体，在 101.3kPa 下，沸点-194.2℃, 与人体接触会引起冻伤危险。
 - C.2 液态氧汽化时体积迅速膨胀，1L 液态氧可汽化为(0℃、101.3 kPa 下)688L 气态空气。在密闭容器内因液态空气汽化将使容器内压力升高有引起超压、爆炸危险。
 - C.3 液态空气应严格控制含氧量 $\leq 23.5\%$ ，不应达到富氧液空的氧含量，以免其具有强氧化性。
 - C.4 冻伤时，应先用大量水冲洗，给予及时医疗护理。
-