

团体标准《液态空气》（征求意见稿） 编制说明

一、项目来源

根据河北省标准化协会《关于下达 2024 年第四批团体标准立项的公告》（冀标协〔2024〕9 号）公告，由河北空分科技发展股份有限公司提出，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等单位起草的团体标准《液态空气》已获批立项。

二、项目背景

在-196℃左右的空气分离深冷领域里，投放在市场上一直流通在用的产品有液氧、液氮、液氩还副产的稀有气体等产品。液态空气，作为空分的中间产物，一直没有以商品的形态在市场中流通。

液空首先是冷量的载体，随着社会的发展，仅仅需要低温冷量，并不需要氮气的部分用户，可以仅仅采购液空即可，因为少了氧气和氮气的分离功耗，所以液空产品制造成本比液氮要低 30%左右，这是液态空气作为产品的需求侧呼吁。

其次，国家电力相关部门在近些年，积极布局液态空气储能发电项目。液态空气作为能量载体也单独出现在了空分制氧厂之外。这些都是液态空气在市场流通的供给侧。

空分设备厂家，也在为了液空积极提供专门的生产设备，包括冷能回收设备，液空也是最好的冷能回收载体。

这些都需要一个液态空气产品标准的规范和推动。

三、标准制定工作概况

（一）标准制定相关单位及人员

1. 本标准主要起草单位：河北空分科技发展股份有限公司。

2. 本标准参与起草单位：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。

3. 本标准起草人为：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。

（二）主要工作过程

1. 成立标准工作组

根据河北省标准化协会下达的团体标准《液态空气》制定计划，河北空分科技发展股份有限公司收到标准制定任务通知后，成立了标准编制组，确定了人员分工和工作计划。

2. 标准草案研制

2024年3月开始标准草案的编制，编制组查阅了相关资料，细化了标准制定的要点，编制了标准草案。

3. 标准草案研讨

2024年4月标准编制组通过标准试验验证解决了标准制定工作中相关技术问题。根据试验验证结果，制定了标准征求意见初稿。

4. 征求意见阶段（2024年4月29日~2024年5月30日）：

5. 审查阶段：

6. 报批阶段：

四、标准编制原则、主要内容及确定依据

（一）编制原则

标准编制遵循“协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，

尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规定进行编写和表述。

(二) 主要内容及确定依据

1. 技术要求

空气液化后形成的浅蓝色、透明、易流动的低温液体。液态空气的质量应符合表1的要求：

表1 液态空气的技术指标

项目	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

(三) 试验方法

1. 主要内容

本文件规定了液态空气中各个成分的检测原理、试剂或材料、仪器设备、测定步骤及结果处理等。

本文件适用于液空中氧气、氮气氩气、微量水、微量二氧化碳、微量氢气的测定。氧气、氩气、氮气属于百分含量的测量；微量水、微量二氧化碳、微量氢气的含量测定的检测限在10×10⁻⁶左右（体积分数）。

(四) 确定依据

1. 氧含量的测定

(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。

(2) 试剂、溶液、材料

——氯化铵 (GB/T 658): 分析纯;

——氨水 (GB/T 631);

——蒸馏水;

——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;

——真空活塞脂;

——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。

(3) 仪器

氧分析器, 仪器结构示意图及加工图参见附录 A 图 A.1、图 A.2 、图 A.3。

(4) 测定前的准备工作:

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。

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。

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) 测定：

a) 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。

b) 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。

c) 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。

d) 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。

e) 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。

f) 小心而充分地振荡分析器，约3min 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。

g) 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)。

h) 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过0.05 mL时，本次分析结束。

注1: 经常加满铜丝圈，使气体充分与铜丝接触；

注2: 吸收液在吸收数十个样品后失效，于初发黄时更换，更换时要留旧溶液1/5左右。

(6) 结果处理

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。

2. 氮、氩含量测定

(1) 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。

(2) 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)。

(3) 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。

(4) 脱氧柱: 长约 2 m，内径约 4mm 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) 载气: 高纯氮，经纯化器纯化。载气中氩、氮含量应低于 0.05

$\times 10^{-6}$ 。载气流量按仪器说明书和组分的分离情况选定。

(6) 仪器的操作参数：按仪器使用说明书和检测限要求选定。

(7) 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。

(8) 测定步骤：

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。

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)。

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)。

结果计算：样品气体中氩、氮含量按式 (1) 计算：

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

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)]。

3. 二氧化碳含量的测定

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。检测限: 1×10^{-6} (体积分数)。原则及一般要求按 GB/T 8984 规定。色谱柱: 2m 硅胶柱。进样后首先将氧的干扰信号切出。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。

(1) 总烃含量的测定: 按 GB/T 8984 的规定进行。

(2) 水分含量的测定: 按 GB 5832.2 的规定进行。

五、标志、包装、运输和贮存

液态空气主要成分是氧气和氮气组成,与空气成分接近,唯一的区别是携带了低温冷能,使其区别的大气,成为了一个储能的存在。所以主要是借鉴液氧、液氮的标识、包装、储存和运输要求,结合液空的特性,提出相应的要求,以达到安全使用,降低社会风险,便利和服务社会的目的。

(一) 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 $\leq 0.1 \text{Mpa}$ 。

(二) 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 $\leq 0.1 \text{Mpa}$ 。包装标志应符合 GB 190 规定。

(三) 液态空气出厂时应附有质量合格证,其内容至少应包括:

1. 产品名称,生产厂名称;
2. 生产日期或批号,包装压力,产品技术指标;
3. 本文件的编号,检验员号等。

六、 标准先进性体现

(一) 国内外情况

目前国内外大多数低温产品的标准多数被国外四大气体公司垄断。国内由于新能源安全的考虑，大力发展风光储能，这是区别于国外的。储能的优质选择之一，是液空。所以我们制定和规范液态空气产品的标准，并进一步规范液空产品供给、使用、运输、储存及设备提供等各个环节，以促进国内液空储能产业的更快发展。

(二) 可行性

本司作为液态空分设备、液氧、液氮、LNG 冷能回收设备的研发制造工厂，也是储能空分设备推动者，开发了与储能技术相结合的新型节能空分流程和设备，并建立了两个储能领域关键技术研究实验平台。液空产品标准的制定从根本上规范产品的推广和发展，为低温产业链的增加一个产品。

七、 与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

(一) 本标准与相关法律、法规、规章、强制性标准相冲突情况。本标准为新制定标准，标准的制定符合国家法律、法规和强制性国家标准的规定，与现行的国家、行业和地方标准协调一致。

(二) 本标准引用了以下文件：

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 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 10606-2023 空气分离设备术语

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 5832.2 气体分析 微量水分的测定 第2部分：露点法

八、社会效益

本标准是关于液态空气的产品标准，本标准的制定对液态空气的生产、分析、包装和储运等方面具有重要的指导作用，通过标准的实施可促进行业的技术进步和发展，促使液空生产企业创新升级，增强自主创新能力产生较好的社会效益。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中，对标准技术内容通过讨论协商，达成共识并取得统一结论，无重大分歧意见。

十、废止现行相关标准的建议

无代替或废止的标准

十一、提出标准强制实施或推荐实施的建议和理由

本标准为河北省标准化协会团体标准

十二、其他应予说明的事项

本标准无涉及专利

我司测试了铝丝、铝板、不锈钢丝和不锈钢板，在的 23.5%含氧量的液空中是否具有燃烧性的实验，结论是在金属会融化，但失去热源后不会继续燃烧，从氧化性上得出可以安全使用的结论。

同时控制其生产、储存、运输的压力，降低其吸收环境热量升压的风险。

其低温液态的性质，决定了他有冻伤的风险，操作液空，应配备防冻伤手套和面罩。

团体标准《液态空气》

标准编制工作组

2024 年 4 月