

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З КУРСУ

“ОСНОВНІ ПРОЦЕСИ ТА АПАРАТИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ”

РОЗДІЛ “ГЛИБОКЕ ОХОЛОДЖЕННЯ”

Затверджено на засіданні кафедри
процеси та апарати хімічної технології.
Протокол № 6 від 21.01.2010.

Дніпропетровськ УДХТУ 2010

Конспект лекцій з курсу "Основні процеси та апарати хімічної технології". Розділ "Глибоке охолодження" для студентів усіх спеціальностей / Укл.: Т.П. Єльцова, Т.Ю. Гіріч, П.В. Рябік. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2010. – 31 с.

Укладачі: Т.П. Єльцова
Т.Ю. Гіріч, канд. техн. наук
П.В. Рябік, канд. техн. наук

Відповідальний за випуск П.Г. Сорока, д-р техн. наук

Навчальне видання

Конспект лекцій з курсу "Основні процеси та апарати хімічної технології". Розділ "Глибоке охолодження" для студентів усіх спеціальностей

Укладачі: ЄЛЬЦОВА Тетяна Петрівна
ГІРІЧ Тамара Юхимівна
РЯБІК Павло Васильович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор В.П. Синицька

Підписано до друку 24.09.10. Формат 60×84¹/₁₆. Папір ксерокс. Друк різнограф. Ум.-друк. акр. 1,41. Обл.-вид. арк. 1,53. Тираж 70 прим. Зам. № 41. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	4
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ.....	4
2.1. Ізоентальпійне розширення (дроселювання) газів.....	4
2.2. Фізична суть дросельного ефекту.....	5
2.3. Мінімальна робота стиснення газів.....	6
3. ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ ГЛИБОКОГО ХОЛОДУ.....	9
3.1. Цикли з дроселюванням стисненого газу (цикли Лінде).....	9
3.1.1. Простий цикл високого тиску з однократним ізоентальпійним розширенням стисненого газу (дроселюванням).....	10
3.1.2. Цикл з однократним дроселюванням і попереднім охолодженням газу.....	13
3.1.3. Цикл з подвійним дроселюванням і циркуляцією газу під тиском.....	15
3.2. Регенеративні цикли, основані на поєднанні дроселювання і ізоентропійного розширення газу в детандері.....	17
3.2.1. Цикл середнього тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселюванням (цикл середнього тиску Клода).....	18
3.2.2. Цикл високого тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселюванням (цикл високого тиску Гейландта).....	19
3.3. Цикл низького тиску з турбодетандером (цикл Капиці).....	20
4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ЦИКЛІВ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ.....	22
5. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ.....	23
5.1. Фракційна конденсація.....	23
5.2. Ректифікація зрідженої газової суміші.....	25
5.2.1. Установки однократної ректифікації.....	25
5.2.2. Установки подвійної ректифікації.....	27
6. ДЕЯКІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЗРІДЖЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ГАЗІВ.....	29
6.1. Установа для зрідження природного газу.....	29
6.2. Установа для одержання технічного кисню.....	30
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	31

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

Процеси глибокого охолодження використовуються головним чином для розділення газових сумішей шляхом їх зрідження з послідуючою ректифікацією. Зрідження газів відбувається при охолодженні їх до критичної температури, або більш низької. Зрідження таких газів, як кисень, азот, водень, гелій та інші, критичні температури яких значно нижче -100°C , можливо здійснити лише методами глибокого охолодження [1,5]. Це пояснюється тим, що температури кипіння холодильних агентів, які використовуються в процесах помірного охолодження, надто високі (наприклад, температура кипіння зрідженого аміаку при атмосферному тиску складає -33°C , фреонів коливаються від -12 до -29°C і так далі). Температури їх випаровування можуть бути знижені до рівня температур необхідних в процесах глибокого охолодження, тільки шляхом створення в випарнику дуже глибокого вакууму, який відповідає залишковому тиску, рівному сотим долям атмосфери, що в техніці створювати дуже важко. При цьому ускладнюються умови роботи компресора.

Тому зрідження газів, які мають критичні температури більш низькі, ніж -100°C (кисень, азот, водень, гелій та інші), здійснюють шляхом:

- 1) ізоентальпійного розширення газу без виконання зовнішньої роботи, так званим дроселюванням;
- 2) ізоентропійного розширення газу в детандері, з виконанням зовнішньої роботи;
- 3) комбінації дроселювання газу і його розширення в детандері.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ

2.1. Ізоентальпійне розширення (дроселювання) газів

Методи глибокого охолодження повністю, або частково ґрунтуються на використанні властивостей реальних газів [3,6].

Для ідеальних газів рівняння стану може бути зображено в вигляді $pv/RT=1$. Поведінка реальних газів відрізняється від поведінки ідеальних газів. Більш менш точно стан реальних газів можна виразити рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT,$$

де a і b – дослідні коефіцієнти є індивідуальними для кожного газу.

В цьому рівнянні величина $\frac{a}{v^2}$ враховує вплив сил взаємодії між молекулами, які зростають із зменшенням питомого об'єму газу. Величина b враховує нестискуваний об'єм, безпосередньо об'єм самих молекул. При диференціюванні рівняння Ван-дер-Ваальса отримуємо такі залежності між критичними параметрами газу і значеннями a і b :

$$v_{кр} = 3b; \quad T_{кр} = \frac{8 \cdot a}{27R \cdot b}; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}.$$

Із рівняння стану реальних газів слідує, що для них (на відміну від ідеальних газів) залежно від температури і тиску значення добутку pv може мати величину більшу, або меншу RT ($pv < RT$, $pv > RT$). В техніці глибокого охолодження властивості реальних газів використовуються для отримання дросельного ефекту (ефект Джоуля-Томсона).

Дросельний ефект заключається в тому, що при розширенні стиснених газів до більш низького тиску без здійснення зовнішньої роботи без обміну теплом з навколишнім середовищем їх температура змінюється.

Існують *диференційний та інтегральний дросельний ефекти*.

Диференційний дросельний ефект (ефект Джоуля-Томсона) представляє собою зміну температури, яка відбувається при нескінченно малої зміні тиску:

$$j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{i=\text{const.}}$$

де індекс $i=\text{const}$ показує, що процес протікає при постійній ентальпії газу, отже без відведення і підведення тепла або механічної енергії зовні.

Практично відбувається не нескінченно мала зміна тиску, а деякий кінцевий перепад тиску газу. Тому на практиці диференційним дросельним ефектом вважають зміну температури газу при зменшенні тиску його на 0,1 МПа; для повітря диференційний ефект приблизно дорівнює $j = \frac{1}{4} K$.

Інтегральний ефект відповідає зміні тиску газу від P_1 до P_2 і його рівняння має вигляд:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{i=\text{const}} dp$$

або

$$J_i = \sum j_{cp} \Delta p,$$

де j_{cp} – середнє значення падіння температури при зміні тиску на 0,1 МПа в інтервалі тисків ΔP .

З наведених рівнянь видно, що дросельний ефект залежить від тиску та температури газу; він може бути позитивним (охолодження газу), негативним (нагрівання газу) і рівним нулю. Температуру, при якій дросельний ефект дорівнює нулю, називають *інверсійною*. Деякі гази, в тому числі і водень, мають не одну, а декілька інверсійних температур.

Для ідеального газу дросельний ефект дорівнює нулю.

2.2. Фізична суть дросельного ефекту

При ізотермічному стисненні реального газу із компресора відводиться з охолоджуючою водою тепло, яке еквівалентне зовнішній роботі стиснення газу і тепло, що виділяється в результаті роботи сил міжмолекулярної взаємодії.

При дроселюванні реального газу частина його внутрішньої енергії витрачається на внутрішню роботу, яка направлена проти сил взаємного протягування між молекулами. Крім того, якщо при дроселюванні, в результаті підвищеного стискування реального газу, виявляється, що $p_2v_2 > p_1v_1$, то надлишок зовнішньої роботи отримується також за рахунок внутрішньої енергії газу. Загальний результат проявляється в зниженні температури газу на деяку величину $t_1 - t_2$ (позитивне значення дросельного ефекту). Для повернення повітря в початковий стан до нього слідує підвести тепло в кількості $c_p(t_1 - t_2)$, що дорівнює додатковій кількості тепла, яке було відведене в компресорі охолоджуючою водою разом з теплом, еквівалентним ізотермічній роботі стиснення. Величина $c_p(t_1 - t_2)$ визначає собою холодопродуктивність циклу.

Якщо, внаслідок зниженої (в порівнянні з ідеальним газом) стискувальної здатності реального газу, при дроселюванні виявляється, що $p_2v_2 < p_1v_1$, то надлишок затраченої в компресорі роботи стиснення витрачається на підвищення температури газу з відповідним зниженням холодопродуктивності циклу.

2.3. Мінімальна робота стиснення газів

Зрідження газів можливо здійснювати різними способами. Найважливішим показником удосконалення процесів зрідження газу є витрата роботи на зрідження, а еталоном порівняння є мінімальна робота зрідження газу.

Мінімальній роботі зрідження відповідає проведення ідеального процесу ізотермічного стиснення АВ та ізоентропійного розширення ВС, відображеного на ентропійній Т–S діаграмі зрідження газу (рис. 1).

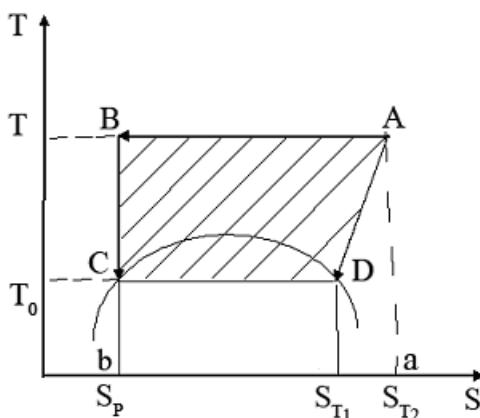


Рис. 1. Ідеальний процес зрідження газу на Т–S діаграмі

Загальна кількість тепла, яка відводиться від газу в цьому процесі, еквівалентна площі bBAa, а кількість тепла, яке витрачається на власне зрідження, дорівнює кількості тепла, яке віднімається при ізобаричному охолодженні газу (AD) і ізотермічній конденсації його (DC), і еквівалентно площі bCDAa. Різниця між вказаними площами – це площа ABDC, відображає мінімальну роботу зрідження.

Кількість тепла, що еквівалентно площі bBAa визначається за формулою:

$$Q = T(S_{r2} - S_p), \quad (1.1)$$

де T – початкова температура газу; S_{r2} – ентропія газу до ізобаричного охолодження; S_p – ентропія зрідженого газу.

Кількість тепла, що еквівалентно площі $bCDAa$ визначається за формулою:

$$Q_0 = i_z - i_p, \quad (1.2)$$

де i_r – початкова ентальпія газу, точка A (рис. 1);

i_p – ентальпія зрідженого газу, точка C (рис. 1).

Таким чином, мінімальна робота зрідження газу визначається:

$$L_m = Q - Q_0 = T(S_{r2} - S_p) - (i_z - i_p), \quad (1.3)$$

Мінімальна робота зрідження газу має невеликі значення. Так для зрідження 1 кг повітря необхідно затратити 0,19 кВт·годину.

Тиск, до якого повинен бути стиснутий газ, можна визначити таким чином.

При охолодженні газу відводиться тепло в кількості: $dQ = c_p \cdot dT = T \cdot dS$.

Звідси маємо [2]:

$$S_{r2} - S_{r1} = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T}{T_0}. \quad (1.4)$$

При конденсації 1 кг газу відводиться тепло в кількості:

$$r = T_0(S_{r1} - S_p), \quad (1.5)$$

де r – питома теплота випаровування газу.

Із рівності (1.4) і (1.5) слідує що:

$$S_{r2} - S_p = C_p \cdot \ln(T/T_0) + r/T_0.$$

Із термодинаміки газів відомо, що

$$S_{r2} - S_p = R \ln(P_2/P_1).$$

Таким чином:

$$R \ln \frac{P_2}{P_1} = c_p \ln \frac{T}{T_0} + \frac{r}{T_0}. \quad (1.6)$$

Рівняння (1.6) дозволяє визначити тиск, до якого необхідно стискувати газ в процесі зрідження з мінімальною витратою роботи. За цим розрахунком для зрідження повітря тиск повинен складати близько $P_2 = 46000$ МПа.

Це досить значна величина. На практиці такі тиски не можуть бути досягнуті, тому реальні цикли зрідження газу не відповідають розглянутому ідеальному циклу і працюють, як правило, при тиску в декілька десятків МПа, з витратою більш ніж 1 кВт енергії на зрідження 1 кг газу.

Промисловий розвиток установок глибокого охолодження та зрідження газів має два напрями [2]:

- цикли з ізоентальпійним розширенням стисненого газу (основаними на використанні ефекту Джоуля-Томсона);
- цикли з ізоентропійним розширенням стисненого газу з віддачею зовнішньої роботи.

Реальні цикли зрідження газу відрізняються від ідеального тим, що при дроселюванні або ізоентропійному розширенні газу в детандері зріджується не весь газ, а тільки його частина. Не зріджена частина, яка має низьку температуру, використовується для охолодження знову підведеної порції стисненого газу.

У 1895 році професор К. Лінде вперше створив установку для одержання зрідженого повітря по принципу використання ефекту Джоуля-Томсона. У 1902 році, французький інженер Жорж Клод збудував установку, що працює по принципу з розширювальною машиною, що поруч з циклом Лінде відкрило шляхи до розвитку промислових установок глибокого охолодження.

Розглянемо в порівнянні ці напрями.

Холодильний цикл, оснований на дроселюванні (ізоентальпійне розширення стисненого газу) показано на рис. 2,а. Газ під тиском P_1 при температурі T_1 ізотермічно стискується до тиску P_2 (1–2). Ізотермічне стиснення в компресорі κ забезпечується комплектацією його спеціальним холодильником, який на схемах умовно не показаний. Далі газ проходить через дроселюючий вентиль δ , де розширюється до початкового тиску P_1 . При цьому температура газу знижується (лінія 2–3) при постійній ентальпії. Охолоджений газ нагрівається до початкової температури T_1 , віднімаючи від охолоджуваного середовища кількість тепла, рівного його холодопродуктивності:

$$q_0 = i_1 - i_2. \tag{1.7}$$

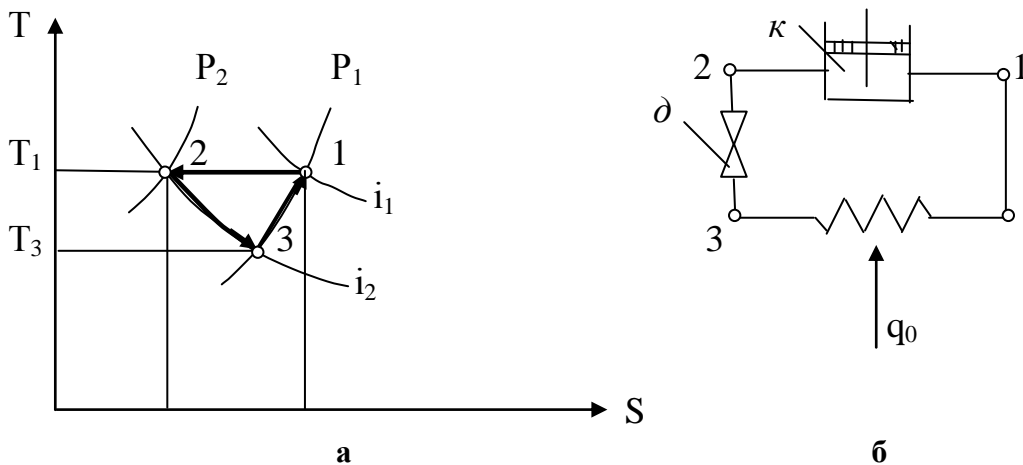


Рис. 2. Простий регенеративний цикл з ізоентальпійним розширенням стисненого газу і схема холодильної машини: κ – компресор; δ – дросель

В холодильному циклі, основаному на ізоентропійному розширенні газу (рис. 3), газ також ізотермічно стискується компресором κ від тиску P_1 до P_2 (лінія 1–2). Далі він розширюється в розширювальній машині (детандері δ) до тиску P_1 теоретично при $S = \text{const}$ по лінії 2–3 до T_3 , а практично по політропі 2–3' до температури T'_3 .

Охолоджений газ нагрівається до початкової температури T_1 (3'–1), віднімаючи від охолоджуваного середовища кількість тепла, що дорівнює його холодопродуктивності:

$$q_0 = i_1 - i_{3'}. \quad (1.8)$$

Додаючи та віднімаючи i_2 в правій частині рівняння (1.8) отримаємо:

$$q = (i_1 - i_2) + (i_2 - i_{3'}).$$

Із цієї рівності слідує, що при ізоентропійному розширенні холодопродуктивність газу більше, ніж при ізоентальпійному, на величину $i_2 - i_{3'}$, іншими словами на величину роботи, яка виконується детандером.

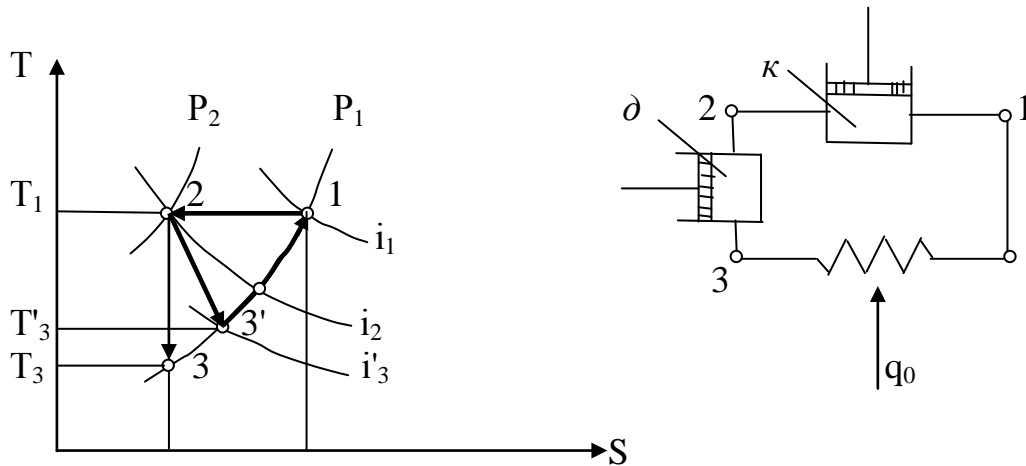


Рис. 3. Холодильний цикл з ізоентропійним розширенням стисненого газу в детандері і схема холодильної машини: κ – компресор; δ – детандер

3. ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ ГЛИБОКОГО ХОЛОДУ

Цього часу в промисловості використовуються такі цикли:

1. Цикли Лінде:

- з одноразовим дроселюванням (без аміачного та з аміачним охолодженням);
- з двома тисками (без аміачного та з аміачним охолодженням);
- з подвійним дроселюванням або циркуляцією повітря високого тиску (без аміачного та з аміачним охолодженням).

2. Цикл Клода (з одноступінчастим і двоступінчастим розширенням газу в детандері).

3. Цикл Гейландта.

4. Цикл Капиці низького тиску з турбодетандером.

5. Комбіновані цикли:

- з аміачним охолодженням і детандером;
- з циркуляцією детандерного повітря (без аміачного охолодження і з аміачним охолодженням).

3.1. Цикли з дроселюванням стисненого газу (цикли Лінде)

Цикли з дроселюванням газу відомі в техніці як цикли Лінде. В усіх циклах Лінде використовується так званий регенеративний принцип. Шляхом

дроселювання неможливо понизити температуру газу до рівня, необхідного для його зрідження, навіть в випадку попереднього стиснення газу до досить високих тисків. Використання регенеративного принципу ґрунтується на додатковому охолодженні стисненого газу в протитічному теплообміннику перед його дроселюванням за рахунок теплообміну з охолодженим після дроселювання газом. Послідує дроселювання охолодженого стисненого газу призводить до подальшого більш глибокого зниження температури газу аж до температури його зрідження. При запуску установки такий безперервний процес зниження температури газу за рахунок акумуляції холоду охолоджених після дроселювання газів кожного попереднього циклу, так званих "зворотних" газів проводять в теплообміннику до тих пір, поки не буде досягнута необхідна температура зрідження. Після цього установка починає працювати при встановленому режимі.

3.1.1. Простий цикл високого тиску з однократним ізентальпійним розширенням стисненого газу (дроселюванням)

Принципова схема та зображення циклу Лінде на $T-S$ діаграмі показані на рис. 4,а та рис. 4,б. Вихідний газ з початковою температурою T_1 і тиском P_1 , засмоктується компресором k і ізотермічно стискується до тиску P_2 (лінія 1–2). Тепло, яке виділяється при стисненні газу, відводиться в водяному холодильнику x_1 . Далі стиснений газ охолоджується в протитічному регенеративному теплообміннику x_2 (лінія 2–3) при постійному тиску за рахунок холоду "зворотнього" газу після дроселювання. Охолоджений газ, стиснений до тиску P_2 , проходить через дросель δ де дроселюється до тиску P_1 при постійній ентальпії $i = \text{const}$ (лінія 3–4), в результаті чого утворюється суміш пари з рідиною, при чому вміст рідини в суміші визначається відношенням відрізка 4–6 до відрізка 0–6.

Одержані рідина та пара використовуються для відбирання тепла на нижчому температурному рівні T_0 від охолоджуваного матеріалу, при цьому частина утвореної рідини ізотермічно випаровується (лінія 4–5) і ентальпія суміші зростає від i_4 до i_5 . Не зріджена частина газу направляється в теплообмінник x_2 , де вона забирає тепло від свіжого газу, стисненого в компресорі k . При цьому "зворотній" газ нагрівається до початкової температури T_1 при постійному тиску P_1 (ізобара 6–1).

Таким чином, при повній рекуперації холоду газ повертається до початкового стану (точка 1), далі газ після теплообмінника x_2 всмоктується компресором і цикл повторюється. На діаграмі $T-S$ цикл зображається ломаною лінією 1–2–3–4–5–6–1.

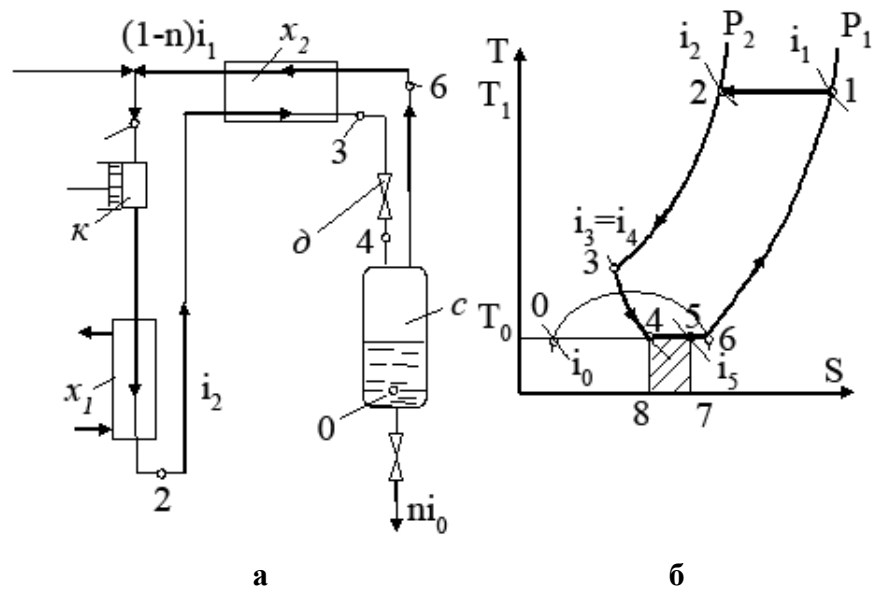


Рис. 4. Принципова схема та зображення на T-S діаграмі простого регенеративного циклу (цикл Лінде) з ізоентальпійним розширенням стисненого газу: κ – компресор; x_1 – холодильник компресора, який забезпечує ізоентальпійне стиснення; x_2 – теплообмінник; δ – дросель; c – збірник рідини

Від газу високого тиску в теплообміннику x_2 віднімається тепло в кількості $i_2 - i_3$. Паро-рідинна суміш низького тиску сприймає в теплообміннику тепло в кількості $i_1 - i_5$.

Очевидно, що [1]:

$$i_1 - i_5 = i_2 - i_3 = i_2 - i_4. \quad (2.1)$$

Різниця $i_5 - i_4$ (яка відповідає заштрихованій площі 8-4-5-7) це є тепло, яке приймає 1 кг паро-рідинної суміші при температурі T_0 і яке витрачається на випаровування частини рідини перед теплообмінником. Це тепло, яке сприймається на нижньому рівні, відповідає холодопродуктивності 1 кг циркулюючого газу.

Із рівності (2.1) маємо [2]:

$$i_5 - i_4 = i_1 - i_2. \quad (2.2)$$

Таким чином теоретична холодопродуктивність дорівнює зменшенню ентальпії газу до (i_1) і після (i_2) ізоентальпійного стиснення його в компресорі.

Якщо холодильну машину використовують для зрідження газу (що відповідає схемі на (рис. 4), то отриману після дроселювання рідину відділяють від паро-рідинної суміші і виводять із системи.

Долю зрідженого при дроселюванні газу n , визначаємо із теплового балансу холодильної машини, віднесеного до 1 кг циркулюючого газу, який можна виразити рівністю:

$$i_2 = n \cdot i_0 + (1 - n) i_1, \quad (2.3)$$

де i_2 – ентальпія газу високого тиску на вході в теплообмінник, кДж/кг;
 n – доля зрідженого газу, кг зрідженого газу/кг вихідного газу;
 $n \cdot i_0$ – ентальпія рідини, що відводиться, кДж/кг вихідного газу;

$(1 - n)i_1$ – ентальпія газу низького тиску на виході із теплообмінника, кДж/кг вихідного газу.

Із рівняння (2.3) долю зрідженого газу визначають як відношення холодопродуктивності 1 кг газу до кількості тепла, яке необхідно відвести від 1 кг газу для його зрідження, таким чином:

$$n = \frac{(i_1 - i_2)}{(i_1 - i_0)} \quad (2.4)$$

Відношення долі зрідженого газу n до долі не зрідженого газу $(1 - n)$, які приходяться на 1 кг вихідного газу, на діаграмі T–S визначається відношенням відрізків 4–6 і 0–4.

В реальних умовах роботи холодильних машин холодопродуктивність газу $i_1 - i_2$ зменшується в порівнянні з теоретичним циклом за рахунок втрати холоду в навколишнє середовище $q_{вт}$, кДж/кг вихідного газу і за рахунок недорекуперації в теплообміннику, звідки дросельований потік газу виходить при температурі нижче початкової θ при всмоктуванні в компресор) $q_{н}$, кДж/кг вихідного газу.

Дійсна холодопродуктивність визначається:

$$Q_0 = (i_1 - i_2) - \Sigma q,$$

де $\Sigma q = q_{вт} + q_{н}$.

Для визначення долі зрідженого газу в реальних умовах роботи установок справедливе рівняння:

$$n_d = \frac{i_1 - i_2 - \Sigma q}{i_1 - i_0} \quad (2.5)$$

де i_0 – ентальпія зрідженого газу.

Питома витрата енергії в кДж/кг на зрідження газу складає [1]

$$N_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{n_d \cdot \eta_{із}}, \quad (2.6)$$

де $\eta_{із}$ – ізотермічний к.к.д. компресора.

R – газова постійна, кДж/(кг·К);

P_1 – тиск на вході в компресор;

P_2 – тиск після компресора.

Приймаючи на основі практичних даних ізотермічний к.к.д. компресора $\eta_{із}=0,59$, визначимо роботу, яку виконує компресор при зрідженні 1 кг газу [1]:

$$\frac{L}{n} = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\eta_{із} \cdot n} = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{0,59 \cdot n} = \frac{1,69 R \cdot T \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{n}. \quad (2.7)$$

Із рівняння (2.7) видно, що витрата роботи на зрідження газу при інших рівних умовах тим менша, чим нижча початкова температура газу.

Холодильний коефіцієнт визначається згідно рівнянню:

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_2}{1,69R \cdot T \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}. \quad (2.8)$$

Для циклу високого тиску з однократним дроселюванням холодильний коефіцієнт має досить малі значення (0,001–0,054 кг/кг) [5]. Це пояснюється тим, що витрата енергії на зрідження газу з використанням простого регенеративного циклу Лінде в декілька разів більша теоретичного за рахунок незворотного збільшення ентропії при дроселюванні стисненого газу.

При зниженні температури газу незворотна зміна ентропії в процесі дроселювання зменшується, тому і зменшуються енергетичні витрати. Для зниження температури газу перед дроселюванням доцільно додаткове охолодження його.

3.1.2. Цикл з однократним дроселюванням і попереднім охолодженням газу

Цей цикл відрізняється від розглянутого вище тим, що для зниження температури стисненого газу перед дроселюванням доцільно додаткове охолодження його перед дроселюванням за допомогою парокомпресійної холодильної машини. Схема циклу з попереднім додатковим охолодженням в парокомпресійній машині та процеси, які в ньому протікають наведені на рис. 5.

Вихідний газ ізотермічно стискується (лінія 1–2) при температурі T_1 компресором k , ізобарично охолоджується (лінія 2–3) зворотнім газом в попередньому теплообміннику x_1 до температури T_1 , після чого він охолоджується (лінія 3–4) в випарнику x_2 парокомпресійної холодильної машини (як правило аміачної) до температури T_2 і, нарешті, охолоджується (лінія 4–5) "зворотнім" газом в основному теплообміннику x_3 ; зворотній газ нагрівається (лінія 7–1), охолоджуючи газ високого тиску.

Точка 8, яка характеризує стан не зрідженої частини газу на виході із основного теплообмінника x_3 , відповідає тій же температурі T_2 , що і точка 4. Стиснений газ після теплообмінника x_3 проходить дросель d і в результаті дроселювання частково зріджується. Не зріджена частина газу, величина якої характеризується відрізком 0–6, використовується в якості охолоджуючого агенту послідовно в теплообмінниках x_3 і x_2 .

В цьому циклі холодопродуктивність 1 кг газу збільшується в порівнянні з холодопродуктивністю при простому циклі на кількість холоду $i_3 - i_4$, яка підводиться в аміачному холодильнику, і теоретично становить:

$$Q_0 = (i_1 - i_2) + (i_3 - i_4),$$

а практично – менша на величину Σq . Дійсна холодопродуктивність становить:

$$Q_0 = (i_1 - i_2) + (i_3 - i_4) - \Sigma q,$$

де $\Sigma q = q_{\text{вт}} + q_{\text{н}}$.

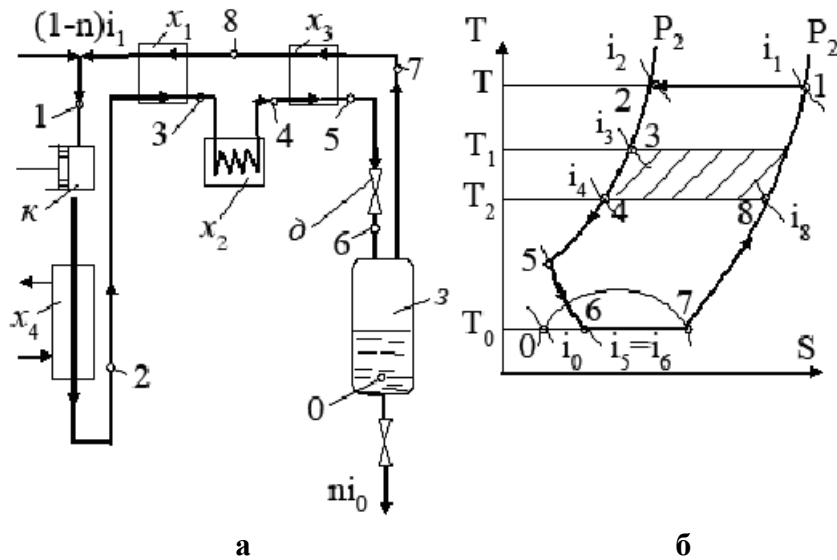


Рис. 5. Принципова схема та зображення на Т–S діаграмі регенеративного циклу з ізоентальпійним розширенням та попереднім охолодженням стисненого газу: κ – компресор; x_4 – холодильник компресора, який забезпечує ізоермічне стиснення; x_1 – попередній теплообмінник; x_2 – випарник парокompресійної аміачної холодильної машини; x_3 – основний теплообмінник; δ – дросель; $з$ – збірник рідини

Долю зрідженого газу можна визначити так як і для простого циклу, але який починається при температурі T_2 і описується лініями 4–5–6–7–8:

$$n_m = \frac{i_8 - i_4}{i_8 - i_0} \quad \text{— без урахування втрат холоду для теоретичного циклу і з}$$

$$\text{урахуванням втрат } n_\delta = \frac{i_8 - i_4 - \Sigma q}{i_8 - i_0} \quad \text{для дійсного циклу.}$$

Цикл цієї машини має термодинамічний коефіцієнт корисної дії значно більший, ніж для простого циклу. Охолодження аміаком, який випаровується у парокompресійній аміачній машині, здійснюється як правило до температур від -20°C до -40°C .

Питома витрата енергії на зрідження газу складається із витрати енергії в основному компресорі та на охолодження газу в парокompресійній машині [2].

Питома енергія, що витрачається основним компресором (кВт·год/кг), складе:

$$N' = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{n_\delta \cdot \eta_{iz}}$$

де η_{iz} – ізоермічний к.к.д. компресора.

Питома енергія, що витрачається аміачним компресором (кВт·год/кг), складе:

$$N'' = \frac{(i_3 - i_4)}{\varepsilon \cdot n_\delta \cdot \eta_a}$$

де ε – холодильний коефіцієнт парокompресійної холодильної аміачної машини; η_a – загальний к.к.д. аміачного компресора.

Таким чином, загальна витрата енергії на зрідження 1 кг газу складе:

$$N_{\text{з}} = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{n_o \cdot \eta_{\text{із}}} + \frac{(i_3 - i_4)}{\varepsilon \cdot n_o \cdot \eta_a}.$$

Економічні показники цього циклу значно вищі показників простого регенеративного циклу Лінде. Так в регенеративному циклі з ізоентальпійним розширенням з попереднім охолодження при стисненні газу до тиску $P=20$ МПа, в порівнянні з попереднім циклом, в залежності від варіанту роботи, ступінь зрідження може бути збільшена в 3–28 разів [5].

3.1.3. Цикл з подвійним дроселюванням і циркуляцією газу під тиском

Кількість холоду, який одержується в результаті дроселювання, приблизно прямо пропорційна різниці тисків $\Delta P=(P_1-P_2)$ до та після дроселювання, в той час як витрачена робота, наприклад при ізотермічному процесі стискання, пропорційна $\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$.

Отже, холодильний ефект буде однаковим при дроселюванні газу від 20 до 10 МПа і від 15 до 0,1 МПа. В той час як робота стиснення в першому разі буде пропорційна $\ln\left(\frac{20}{10}\right)$, а в другому

– $\ln\left(\frac{15}{0,1}\right)$, що значно більше. Отже, якщо газ спочатку дроселювати не до нижчого кінцевого, а до деякого проміжного тиску, і незріджену частину газу повернути на стиснення до високого тиску, то є можливість одержати суттєвий вигравш в загальній витраті енергії на стиснення газу [1]. Цей процес може бути реалізований в циклі з подвійним дроселюванням і циркуляцією газу під тиском, схема якого та зображення його на T–S діаграмі наведені на рис. 6.

Вихідний газ ізотермічно стискується від атмосферного тиску P_0 до проміжного тиску P_1 (до 2 МПа) в компресорі k і від тиску P_1 до тиску P_2 (20 МПа) в компресорі k_1 (на діаграмі лінія 1–8–2). Стиснений газ, охолоджений до початкової температури T в холодильниках x_1 і x_2 , направляється в протитічний регенеративний теплообмінник x_3 , де охолоджується незрідженим після дроселювання газом. Після попереднього охолодження стиснутий газ проходить через дросель d_1 , де відбувається перше дроселювання. В результаті першого дроселювання тиск газу після дроселя d_1 знижується до тиску P_1 (кінцевий тиск стиснення в компресорі k) і таким чином відбувається часткове зрідження газу. Не зріджена частина газу направляється в регенеративний теплообмінник x_3 , і, віддавши холод високого тиску, нагрівається до температури T , після чого знову всмоктується компресором k_1 . На діаграмі цей процес зображається лінією 2–3–4–7–8.

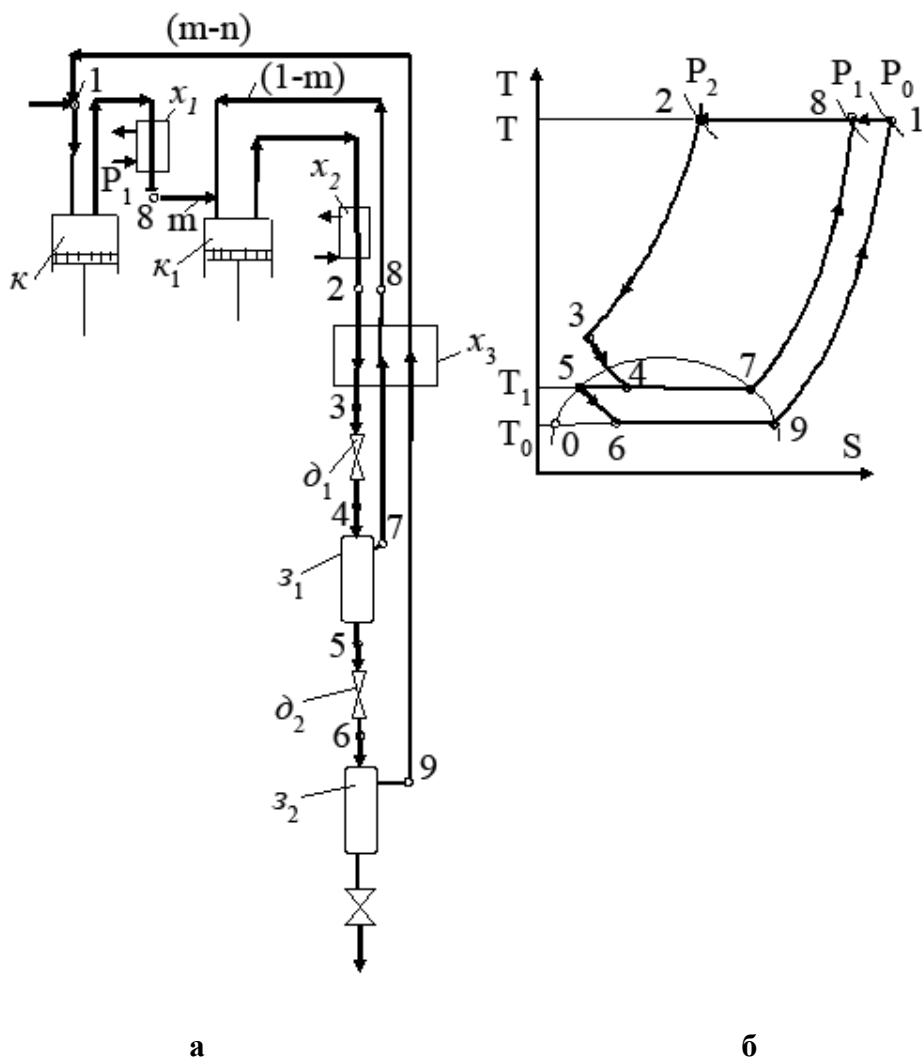


Рис. 6. Принципова схема та зображення на $T-S$ діаграмі регенеративного циклу з подвійним ізоентальпійним розширенням та циркуляцією газу під тиском: κ – компресор; x_1 – теплообмінник; κ_1 – компресор; x_2 – теплообмінник; x_3 – регенеративний теплообмінник; d_1, d_2 – дроселі I та II дроселювання; z_1, z_2 – збірники зрідженого газу

Зріджена після першого дроселювання частина газу пропускається через дросель d_2 . В результаті другого дроселювання тиск газу знижується до P_0 і частина газу випаровується. Випарена частина газу (також як і не зріджена частина газу після дроселя d_1) направляєється в теплообмінник x_3 , де віднімає тепло від газу високого тиску, нагрівається до температури T і знову всмоктується компресором κ . Газ, зріджений після другого дроселювання, виводиться із установки як готовий продукт. Замість зрідженого газу, який виходить із установки, в компресор всмоктується в такій же кількості частина свіжого вихідного газу. На ентропійній $T - S$ діаграмі це відповідає ламаній лінії 5–6–9–1–2.

Визначимо основні показники циклу. На 1 кг всмоктуваного компресором κ_1 газу, після першого дроселювання, зріджується m кг газу (як правило, ця частка становить $m = 0,2 - 0,4$), а після другого дроселювання утворюється n кг зрідженого газу (така ж кількість свіжого вихідного газу всмоктується компресором κ). Тоді в теплообмінник x_3 для охолодження газу, стисненого до

високого тиску, буде надходити після першого дроселювання $(1 - m)$ кг газу, а після другого дроселювання $(m - n)$ газу.

Загальна холодопродуктивність циклу складається із холодопродуктивності двох дросельних циклів – циклу проміжного тиску (в межах тисків P_1 і P_2) і циклу низького тиску (в межах P_0 і P_1). До речі, згідно попередньому, холодопродуктивність першого складає $(i_8 - i_2)$ і холодопродуктивність другого дорівнює $m(i_1 - i_8)$.

Тоді теоретична холодопродуктивність циклу дорівнює:

$$Q_0 = (i_8 - i_2) + m(i_1 - i_8).$$

Долю зрідженого газу можна визначити враховуючи подвійне дроселювання за формулою для теоретичного циклу:

$$n_T = \frac{(i_8 - i_2) + m(i_1 - i_8)}{i_1 - i_0}$$

і з урахування втрат холоду в навколишнє середовище $q_{вТ}$, вихідного газу і за рахунок недорекуперації в теплообміннику q_n , $\Sigma q = q_{вТ} + q_n$, кДж/кг для дійсного циклу:

$$n_o = \frac{(i_8 - i_2) + m(i_1 - i_8) - \Sigma q}{i_1 - i_0}.$$

Робота, що витрачається на ізотермічне стискання 1 кг газу від тиску P_1 до тиску P_2 і m кг газу від тиску P_0 до P_1 складає:

$$L = 1,69RT_1 \left(\ln \frac{P_2}{P_1} + m \ln \frac{P_2}{P_0} \right).$$

3.2. Регенеративні цикли, основані на поєднанні дроселювання і ізоентропійного розширення газу в детандері

Використання ефекту Джоуля-Томсона дозволяє суттєво знизити температуру газу, якщо перепад тисків при дроселюванні достатньо значний, наприклад, тиск знижується від 20 МПа до 0,1 МПа. Більш значне зниження температури газу досягається при його розширенні в детандері з виконанням зовнішньої роботи. Однак для отримання дуже низьких температур, як правило не застосовують циклів, які працюють тільки на розширенні газу в детандері. Це пояснюється тим, що коли реальний газ знаходиться при температурах, близьких до температури зрідження, його поведінка значно відрізняється від законів ідеального газу. Об'єм газу різко зменшується, наприклад, при -140°C він складає лише 0,25 об'єму, який займав би ідеальний газ, і тому здатність газу до розширення різко падає. Крім того, при початкових умовах зрідження в детандері виникають гідравлічні удари і збільшуються втрати холоду.

При дуже низьких температурах ефективність розширення газів в детандері значно зменшується. Завдяки цим причинам при стисненні повітря та інших газів, в детандері проводять тільки попереднє охолодження, а подальше охолодження до температури зрідження проводять шляхом дроселювання.

Такі комбіновані цикли, що застосовуються в техніці, відрізняються між собою в основному величиною тиску, до якого стискується газ, і конструкцією детандера (поршневі та турбодетандери).

3.2.1. Цикл середнього тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселюванням (цикл середнього тиску Клода)

Вихідний газ рис. 7,а стискується від тиску 0,1 до тиску 2,5–4,0 МПа в компресорі κ і охолоджується в теплообміннику x_1 до температури всмоктування (лінія 1–2) [1]. Стиснений газ охолоджується в попередньому регенеративному теплообміннику x_2 (лінія 2–3) і розподіляється на дві частини m і $(1-m)$. Частина m охолоджується в теплообміннику x_3 зворотнім повітрям із детандера δ по ізобарі 3–5, потім охолоджується в теплообміннику x_4 по ізобарі 5–6, і дроселюється в дроселі δ_1 (лінія 6–7), в результаті чого утворюється рідина і пара. Пара поступає в теплообмінник x_4 і віддає холод вихідному газу (лінія 8–4).

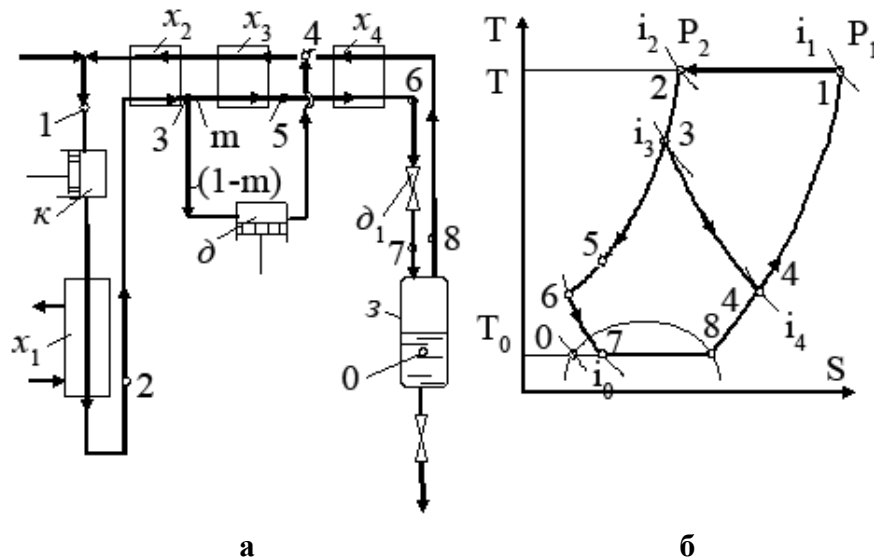


Рис. 7. Принципова схема та зображення на $T-S$ діаграмі циклу середнього тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселюванням: κ – компресор; x_1 – холодильник компресора, який забезпечує ізотермічне стиснення газу; x_2 – попередній теплообмінник; x_3, x_4 – теплообмінники; δ – детандер; δ_1 – дроселюючий вентиль; z – збірник рідини

Частина газу $(1-m)$ розширюється в детандері δ по політропі 3–4 з віддачею роботи. В результаті розширення температура газу знижується, охолоджений газ приєднується до зворотного газу. Загальний потік газу направляється в теплообмінники x_2 і x_3 , де віддає холод вихідному газу, (ізобара 4–1).

В цьому циклі детандер працює при дуже низьких температурах, так як газ (повітря), що розширюється в ньому, охолоджується приблизно до -140°C . Тому к.к.д. детандера досить низький ($\eta < 0,6-0,65$). Крім того, виникають складнощі в експлуатації механізму, так як звичайні мастила в цих умовах виявляються непридатними.

Холодопродуктивність в циклах з розширенням газу в детандері більша, ніж в циклах з ізентальпійним розширенням, на величину, еквівалентну

роботі, яку виконує детандер, що дорівнює $(1-m)(i_3-i_4)$. Отже холодопродуктивність циклу дорівнює: $i_1-i_2+(1-m)(i_3-i_4)$.

Відповідно зріджена частина газу для теоретичного циклу без урахування втрат холоду Σq дорівнює:

$$n_T = \frac{i_1 - i_2 + (1-m)(i_3 - i_4)}{i_1 - i_0},$$

для дійсного, з урахуванням втрат холоду:

$$n_\partial = \frac{i_1 - i_2 + (1-m)(i_3 - i_4) - \Sigma q}{i_1 - i_0}.$$

Витрата енергії на зрідження газу при розширенні газу в детандері зменшується на значення роботи, яку виконує детандер. Питома витрата енергії на зрідження визначається за формулою:

$$N_\partial = \frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{n_\partial \cdot \eta_{iz}} - \frac{(1-m)(i_3 - i_4) \cdot \eta_{dem}}{n_\partial},$$

де η_{dem} – загальний к.к.д. детандера.

Робота, яка виконується детандером при розширенні газу, може бути визначена за формулою: $L_{дет} = (1-m)(i_3 - i_5) \cdot \eta_{дет}$.

Робота, яка витрачається на стиснення 1 кг газу, визначається питомою роботою стиснення газу в компресорі, зменшеною на величину роботи, яку виконує детандер: $L = L_k - L_{дет}$.

Розглянутий холодильний цикл Клода має найбільшу ефективність розділення газових сумішей в тому разі, коли розділені компоненти мають бути отримані в рідкому стані.

3.2.2. Цикл високого тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселюванням (цикл високого тиску Гейландта)

Схема циклу представлено на рис. 8,а і він принципово не відрізняється від розглянутого раніше циклу середнього тиску Клода.

Відмінність складається лише в тому, що в детандер направляється частина стисненого газу до його охолодження в регенеративних теплообмінниках. В результаті цього детандер працює при більш високих температурах, внаслідок чого коефіцієнти корисної дії детандера і циклу в цілому підвищується. Але в цьому разі для отримання достатнього охолоджуючого ефекту при дроселюванні газ необхідно стискувати до високого тиску (біля 20 МПа).

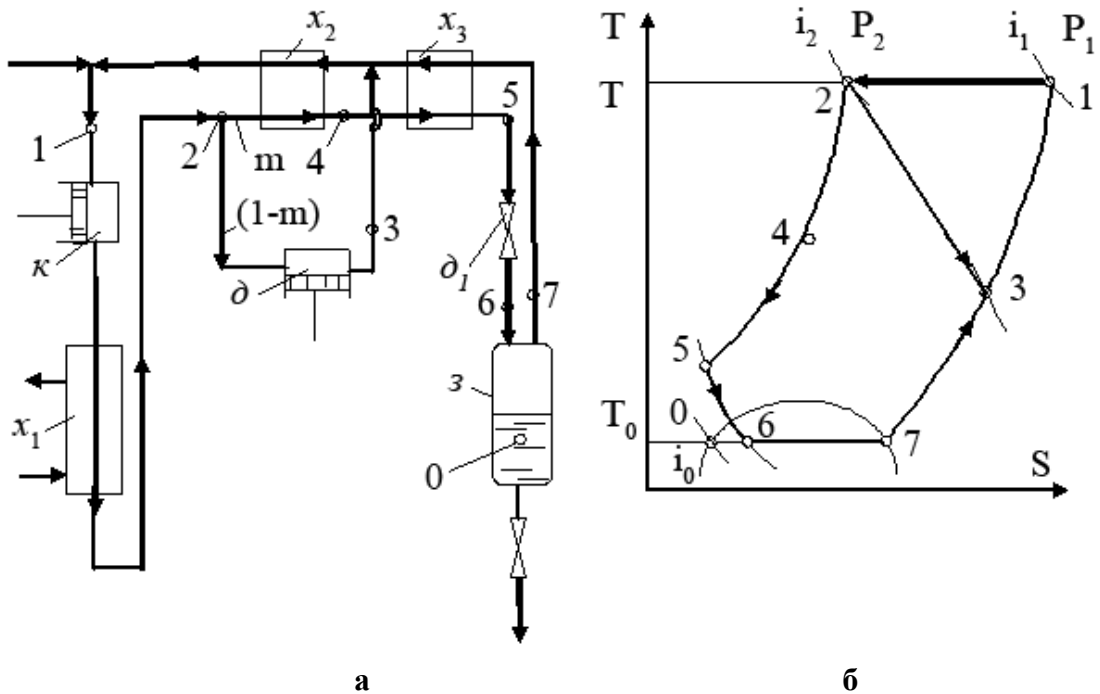


Рис. 8. Принципова схема та зображення на T - S діаграмі циклу високого тиску з розширенням стисненого газу в детандері та дроселювання: κ – компресор; x_1 – холодильник компресора; x_2, x_3 – регенеративні теплообмінники; δ – детандер; δ_1 – дроселюючий вентиль; $з$ – збірник рідини

Як видно із рис. 8 після стиснення в компресорі κ (ізотерма 1–2) потік газу поділяється на дві частини. Одна частина направляється на охолодження в регенеративний теплообмінник x_2 (процес охолодження в якому зображається ізобарою 2–4), а потім в теплообмінник x_3 , де охолоджується до ще більш нижчої температури (по лінії 4–5). Друга частина газу поступає в детандер δ і, розширюючись (по лінії 2–3), виконує зовнішню роботу, яка відводиться на вал компресора κ . Стиснений і охолоджений в теплообмінниках x_2 і x_3 газ дроселюється в дроселі δ_1 до початкового (атмосферного) тиску ізоентальпійно (по лінії 5–6) і частково зріджується. Зріджена частина газу виводиться із установки, а не зріджена частина направляється в якості охолоджуючого агента в теплообмінник x_2 , відбирає тепло від стисненого газу і ізобарично нагрівається до початкової температури (ізобара 7–1).

3.3. Цикл низького тиску з турбодетандером (цикл Капиці)

Інша можливість підвищення ефективності розширення газу в детандері заключається в використанні турбодетандерів замість поршневих машин. Академіком П.Л. Капицею [1] був створений одноступінчатий турбодетандер, який має при низьких температурах високий коефіцієнт корисної дії ($\eta_{\text{дет}}=0,8$). Застосування цього турбодетандера дозволило здійснити зрідження газу (повітря) при тиску, який не перевищує 0,6 МПа. При такому тиску стало можливим використовувати в якості теплообмінних устроїв для газів регенеративні теплообмінники, що характеризуються малою недорекуперацією холоду і вони не потребують попереднього очищення повітря від діоксиду

вуглецю та води. Крім того, використання в циклі тільки турбомашин дозволяє досягати значних продуктивностей в одному агрегаті.

В циклі низького тиску, (рис. 9) газ стискається в турбокомпресорі k (по ізотермі 1–2) приблизно до 0,6 МПа, після чого охолоджується при тому ж тиску в теплообміннику регенераторі x_2 . На виході із теплообмінника потік газу поділяється на дві частини. Менша частина газу надходить в теплообмінник регенератор x_3 , де охолоджується до більш низької температури, при якій відбувається зрідження газу (процес охолодження і зрідження газу в ньому зображається лінією 3–3'–5). Зріджений газ проходить дросель d_1 , в якому розширюється до початкового тиску (лінія 5–6).

Більша частина газу після регенератора поступає в турбодетандер d , де розширюється (лінія 3–4), виконуючи зовнішню роботу. Охолоджений і розширений в турбодетандері газ змішується з тою частиною газу, яка після процесу дроселювання залишається не зрідженою (точка 4). Суміш газів проходить послідовно регенератори x_2 і x_3 , де відбирає тепло від стисненого в турбокомпресорі k газу і нагрівається до початкової температури (ізобара 4–1).

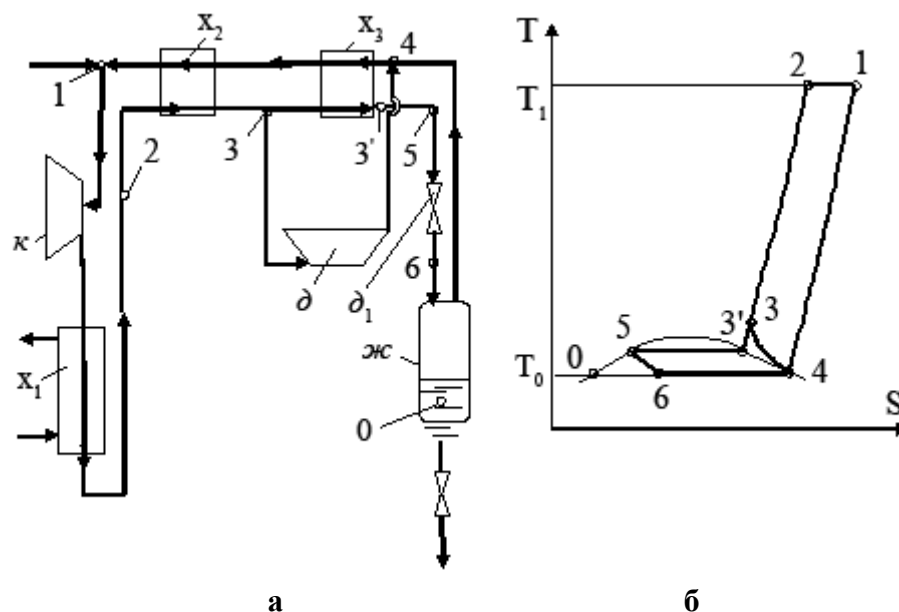


Рис. 9. Принципова схема та зображення на T–S діаграмі циклу низького тиску з дроселем та детандером: k – турбокомпресор; x_1 – холодильник турбокомпресора; x_2, x_3 – регенеративні теплообмінники; d – турбодетандер; d_1 – дроселюючий вентиль; $з$ – збірник рідини

Долю зрідженого повітря можна визначити за формулою [7]:

$$n_0 = \frac{i_1 - i_2 + (1 - an)(i_3 - i_4) - \Sigma q}{i_1 - i_0},$$

де a – коефіцієнт, який враховує випаровування при дроселюванні рідини від тиску конденсації до атмосферного тиску (при тиску $P = 6 \text{ кгс/см}^2 a = 1,25$); Σq – сума втрат холоду.

Для повітря, яке розширюється в турбодетандері можна прийняти, що $i_3 - i_4 = 0,8 \Delta i_{i_3} = 0,8(i_3 - i_5)$,

де i_5 – питома ентальпія повітря при тиску після детандера та при тій же ентропії, що і i_3 , Дж/кг.

4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ЦИКЛІВ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ

Вище наведені та описані цикли глибокого охолодження, які вважаються основними. Шляхом сполучення окремих процесів, які складають цикли, можна створити нові, комбіновані цикли, що відрізняються незначною незворотністю. Ці цикли, які часті використовують більш дешевий холод попереднього аміачного охолодження, мають високі економічні показники, більші ніж у циклів середнього і високого тиску з детандером.

Порівняння енергетичних показників циклів глибокого охолодження можливо здійснити тільки відносно конкретного випадку зрідження того, чи іншого газу. Цього часу відносно найбільш економічним циклом для отримання зрідженого повітря і кисню являється цикл високого тиску (цикл Гейландта). Тому для виробництва зрідженого кисню використовуються переважно установки високого тиску ($P=20$ МПа) з поршнеvim детандером, в яких питома витрата енергії складає практично 1,2–1,4 квт·год/кг зрідженого повітря.

В крупних установках доцільно використання попереднього аміачного охолодження, яке дозволяє суттєво підвищити економічність циклів.

Установки низького тиску менш економічні відносно витрати енергії, але не потребують в порівнянні з установками високого тиску, очищення повітря від діоксиду вуглецю, і дозволяють отримувати кисень, який не забруднений мастилами (як це буває при використанні поршневих детандерів і компресорів). Разом з тим за допомогою регенераторів не вдається отримувати достатньо чисті продукти розділення. Тому кисень, який отримують в цих установках, використовується головним чином в технічних цілях.

Для отримання газоподібних кисню та азоту в установках великої продуктивності широко використовуються, як найбільш економічні, цикли з подвійним дроселюванням повітря та аміачним охолодженням, а також цикл середнього циклу з детандером (цикл Клода), в яких витрата енергії складає приблизно 0,7–0,8 квт·годин/м³ кисню. В установках продуктивністю не більш ніж 100 м³/годину кисню застосовують, незважаючи на відносно високу витрату енергії, цикл з однократним дроселюванням, який відрізняється нескладним обладнанням та простотою обслуговування.

Треба відмітити, що в наведених у літературі даних по витраті енергії для здійснення різних холодильних циклів можуть значно коливатися в залежності від стану холодильних машин, гідравлічного опору, холодовтрат та інше.

Як видно із табл. 1, найбільш економічним із усіх названих циклів являється цикл високого тиску з детандером, який дозволяє зріджувати гази з найменшими витратами енергії і дає найбільший вихід зрідженого газу на 1 кг вихідного газу.

Порівняльна характеристика методів зрідження газів

Цикл	Доля зрідженого газу, n	Питома витрата енергії кВт·год/кг зрідженого повітря	К.к.д в порівнянні з ідеальним циклом, %
Простий регенеративний (при $P_2=20$ МПа)	0,086	2,47	7,3
Удосконалений регенеративний з циркуляцією газу під тиском ($P_3=20$ МПа, $P_2=5$ МПа, $n=0,2$)	0,062	1,35	13,9
Удосконалений регенеративний з циркуляцією газу під тиском ($P_3=20$ МПа, $P_2=5$ МПа, $n=0,35$) та попереднім охолодженням (до -50°C)	0,162	0,70	26,7
Цикл середнього тиску з детандером ($P_2=2,5$ МПа)	0,115	0,74	25,0
Цикл високого тиску з детандером	0,240	0,66	28,2

5. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

Як було сказано раніше, глибоке охолодження застосовується в техніці переважно для розділення газових сумішей (повітря, коксовий газ та інші). Методи розділення газових сумішей з використанням глибокого охолодження вибирають в залежності від різниці температур кипіння окремих компонентів суміші. Для розділення газових сумішей при низьких температурах кипіння застосовують слідуєчі методи [1]:

- *фракційне випаровування* або проста дистиляція зрідженої газової суміші; цим методом неможливо достатньо повно розділити суміш, а можливо отримати рідину, збагачену одним із компонентів;

- *фракційна конденсація*, при якій по мірі охолодження газу відбувається послідовна конденсація компонентів; цей метод застосовується для розділення компонентів, температури кипіння яких значно відрізняються один від одного;

- *ректифікація*, за допомогою якої можливе розділення суміші компонентів з близькими температурами кипіння, наприклад одержання азоту, кисню та благородних газів (аргону, неону, гелію) із повітря.

5.1. Фракційна конденсація

Фракційна конденсація представляє собою процес зворотній випаровуванню. При застосуванні цього процесу для отримання O_2 із зрідженого повітря, то отримати чистий кисень цим методом неможливо. Методом конденсації із зрідженого повітря можливо отримати в кінці конденсації лише чистий азот в невеликих кількостях.

Метод фракційної конденсації знайшов застосування для розділення коксового і водяного газів.

Типовим прикладом розділення газів названим методом є виділення чистого H_2 із водяного газу (водяний газ – це суміш водню, оксиду вуглецю та азоту) [4]. Це можливо здійснити при охолодженні газової суміші до

температур конденсації оксиду вуглецю та азоту, і таким чином, достатньо легко відділити газову фазу (водень) від рідини (оксиду вуглецю і азоту).

Цей процес здійснюється в установці, принципова схема якої наведена на рис. 10.

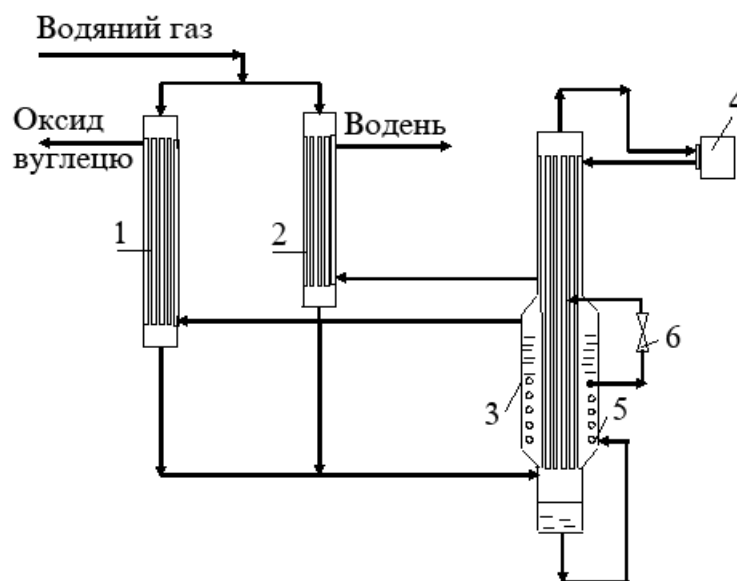


Рис. 10. Схема виробництва водню із водяного газу методом фракційної конденсації:
1,2 – протитічні теплообмінники; 3 – розділюючий апарат; 4 – розширювальна машина;
5 – змійовик; 6 – дросельний вентиль

Стиснений компресором водяний газ, попередньо очищений від сірководню, парів вуглекислоти і води, поступає в протитічні теплообмінники 1 і 2, перший із яких охолоджується випаруванням оксиду вуглецю, в другий – розширеним чистим воднем.

Пройшовши ці теплообмінники, водяний газ надходить в трубчатку апарату 3, де в нижній частині він охолоджується, віддаючи тепло на випаровування оксиду вуглецю в міжтрубному просторі, а в верхній частині охолоджується за рахунок розширення водню в розширювальній машині 4.

Тієї кількості холоду, яка утворюється в апараті 3 при випаровуванні оксиду вуглецю і розширенні стисненого водню, виявляється достатньо для того, щоб сконденсувати оксид вуглецю та азот, які поступають в складі водяного газу із теплообмінників.

Не зріджений в цих умовах водень проходить трубчатку апарату 3 і розширюючись в машині 4 знову повертається в апарат 3, але вже значно більш охолодженим. В міжтрубному просторі апарату 3 водень, охолоджує нову порцію газу, який протікає по трубах, і знову надходить в теплообмінник 2, де віддає запас холоду, що залишився, новій порції газу. Врешті як готовий продукт, майже вільний від домішок, водень виходить із міжтрубного простору теплообмінника 2. Зріджені в трубчатці апарату 3 домішки (оксид вуглецю, азот) стікають вниз і збираються в нижній частині апарату, звідки вони через змійовик 5 і розширюючий вентиль 6 попадають в міжтрубний простір нижньої частини апарату 3, киплять при атмосферному тиску і охолоджують при цьому водяний газ, який протікає по трубчатці. Після випаровування домішки

поступають в міжтрубний простір теплообмінника 1, віддають новій порції газу запас холоду і виходять із установки.

5.2. Ректифікація зрідженої газової суміші

Такі гази, як кисень і азот неможливо розділити в описаній вище установці. Це пояснюється тим, що кисень і азот мають близькі значення температур кипіння, і тому при зрідженні суміші азоту і кисню вони конденсуються одночасно.

Зріджені азот і кисень взаємно розчинні в будь-яких співвідношеннях. Низькокиплячим компонентом у суміші є азот (він має температуру кипіння при атмосферному тиску $-195,8^{\circ}\text{C}$, на відміну від кисню, який має температуру кипіння $-183,0^{\circ}\text{C}$), тому пара над рідиною завжди буде більш збагачена азотом, ніж рідина.

Кисень і азот достатньо добре підкоряються закону Рауля, і тому рівноважні суміші можна розрахувати теоретично, але для точних розрахунків більш надійно користуватися експериментальними даними.

Повного розділення повітря на кисень і азот можливо досягти тільки ректифікацією. Суттєва відмінність ректифікації зріджених газів від ректифікації звичайних рідин заключається в тому, що в першому разі процес проводиться при дуже низьких температурах і, крім того, продукти ректифікації отримують переважно в газоподібному стані. Незважаючи на це, закономірності процесу ректифікації зріджених газів в точності відповідають закономірностям процесу ректифікації звичайних рідин. Тому методика розрахунку ректифікаційних колон, яка розроблена стосовно процесів перегонки рідин, може бути застосована і до ректифікації зріджених газів.

Кожна установка для розділення повітря принципово складається із стадії стиснене повітря компресором з послідуочим охолодженням його в теплообміннику за допомогою продуктів розділення. Охолоджене в теплообміннику повітря після дроселювання поступає в ректифікаційну колону в зрідженому стані, де і відбувається розділення його на кисень і азот. Для розділення повітря застосовують апарати розділення одинарної і подвійної дії.

5.2.1. Установки одинарної ректифікації

Схема установки одинарної ректифікації, яка дозволяє отримувати чистий кисень та забруднений ним азот (вміщує до 7–10% кисню), показана на рис. 11.

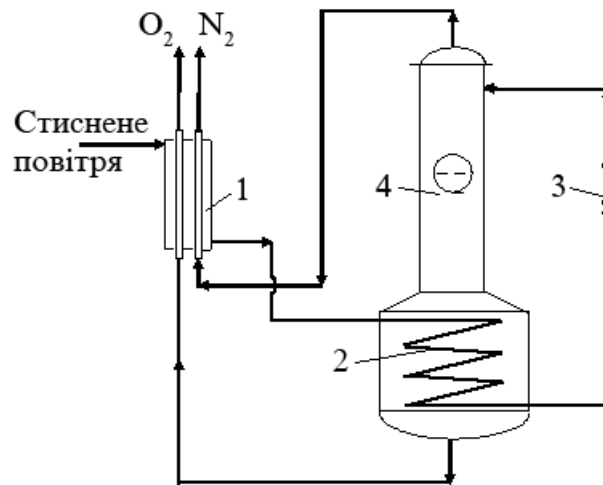


Рис. 11. Установа однократної ректифікації для розділення зрідженого повітря:
 1 – теплообмінник; 2 – змійовик-кип'ятильник; 3 – дросельний вентиль; 4 – ректифікаційна колона

Стиснене в компресорі повітря охолоджується в теплообміннику 1 продуктами ректифікації (киснем і воднем). Потім охолоджене повітря надходить в змійовик кип'ятильника колони 2, де частково конденсується, віддаючи тепло зрідженому кисню, який кипить зовні змійовика. Практично чистий кисень відводиться із кип'ятильника в теплообмінник 1.

Частково сконденсоване повітря, проходить через дросельний вентиль 3, і ще більше охолоджується. Суміш зрідженого і газоподібного повітря надходить на верхню тарілку ректифікаційної колони 4. На тарілках колони відбувається процес ректифікації при багаторазовій взаємодії рідини, яка стікає по колоні, з паром, яка підіймається по колоні. При цьому з пари частково конденсується кисень (висококиплячий компонент), а з рідини випаровується азот (низькокиплячий компонент). В результаті з верхньої частини колони виходить пара азоту, близька до рівноважної з повітрям, що надходить в колону і тому пара містить домішку кисню (не більше 7–10%). В кип'ятильник колони надходить чистий кисень. Обидва одержані продукти направляються в теплообмінник 1 для охолодження стисненого в компресорі повітря.

Особливість устрою ректифікаційної колони 4 заключається в тому, що вона не має дефлегматора і працює як вичерпна колона. Це пояснюється тим, що практично неможливо знайти охолоджуючий агент для конденсації пари дистилляту (азоту), так як для цієї мети знадобилася би рідина, яка має нижчу температуру, ніж температура рідкого азоту, крім того, в якості початкової суміші і флегми в колону надходить повітря з дуже низькою температурою, при якій точка перетину робочих ліній може практично відповідати складу дистилляту, що взагалі виключає необхідність дефлегматора.

Суттєвим недоліком однократної ректифікації є втрати кисню з паром азоту. Близько третини кисню видаляється з азотом, забруднюючи його, і тільки дві третини кисню, який знаходиться в стисненому компресором повітрі корисно використовується.

5.2.2. Установки подвійної ректифікації

Для підвищення ступеню чистоти азоту і збільшення виходу кисню застосовуються установки подвійної ректифікації. Принципово можливий спосіб підвищення ступеню чистоти азоту і збільшення виходу кисню при розділенні повітря заключається в живленні ректифікаційної колони вихідною сумішшю, більш багатшою киснем, ніж звичайне повітря. Схема установки подвійної ректифікації показана на рис. 12. В такій установці для попереднього збагачення повітря киснем застосовують нижню колону 1, яка працює під тиском більшим, ніж тиск в основній верхній колоні 2, встановленій безпосередньо на колоні 1. Завдяки більш високому тиску в нижній колоні 1 вона має дефлегматор, який одночасно є кип'ятильником для колони 2. Дефлегматор охолоджується киснем, який витікає із колони 2. Вихідне повітря, охолоджене і очищене, і стиснене до 0,7 МПа, подають в змійовик 3 кип'ятильника колони 1. Віддаючи тепло, необхідне для кипіння рідини в кип'ятильнику, повітря конденсується. Зріджене повітря проходить через дросельний вентиль 5 і, охолоджене ще більше, поступає на тарілку живлення колони 1, в якій підтримується тиск, рівний 0,6 МПа. В результаті в колоні 1 збирається рідина, яка збагачена компонентом, що має більш високу температуру кипіння (киснем), і в кип'ятильник 4 стікає рідина, яка містить приблизно 40–60% O₂.

Тут вона частково випаровується внаслідок теплообміну з повітрям, що проходить через змійовик 3. Утворена пара підіймається по колоні і, при взаємодії зі стікаючою рідиною, збагачується азотом. Пара азоту, яка містить 94–96 % N₂, поступає в трубки дефлегматора, де вона повністю конденсується, віддаючи тепло зрідженому кисню, що стікає із колони 2 і кипить в міжтрубному просторі дефлегматора.

Для здійснення процесу теплообміну в дефлегматорі, температура кипіння низькокиплячого компонента (азоту) в трубках дефлегматора повинна бути вище температури кипіння кисню в кип'ятильнику колони 2. Це досягається за рахунок більш високого тиску в колоні 1–0,6 МПа, в порівнянні з тиском в колоні 2, який дорівнює 0,15 МПа.

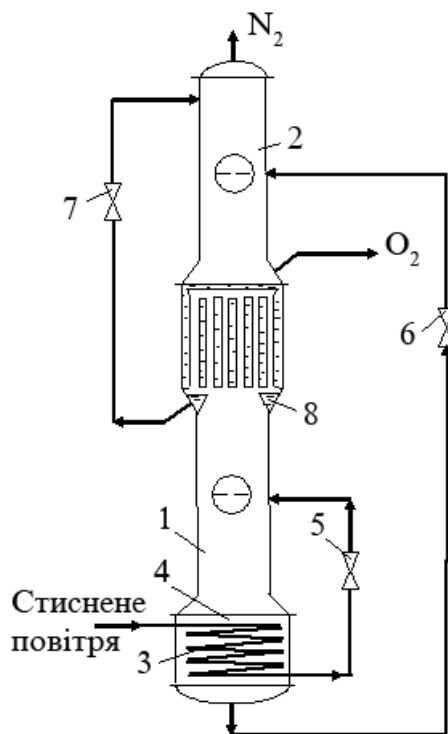


Рис. 12. Установа подвійної ректифікації для розділення повітря: 1 – нижня ректифікаційна колона; 2 – верхня ректифікаційна колона; 3 – змієвик; 4 – кип'ятильник нижньої колони; 5, 6, 7 – дросельні вентилялі; 8 – карман

Збагачена киснем рідина із кип'ятильника нижньої колони 4 поступає через дросельний вентиль 6 (який зменшує її тиск від 0,6 до 0,15 МПа) на тарілку живлення верхньої колони 2.

Потік зрідженого азоту (з концентрацією 98%), сконденсованого в дефлегматорі, розділюють на дві частини. Одну частину, що становить біля половини його кількості поступає на зрошення колони 1 для більш повної очистки кисню від азоту, а друга його частина збирається в кармані 8, і далі через дросельний вентиль 7 поступає в якості флегми на зрошення колони 2.

Отримувані продукти (азот і кисень) містять деяку кількість аргону і інших рідкісних газів, які знаходяться в початковому повітрі. Для підвищення степені чистоти кінцевих продуктів розділення приходиться видаляти частину пари з тої тарілки колони 1, на якій в найбільшій кількості накопичується аргон. Подальше розділення рідкісних газів відбувається шляхом низькотемпературної ректифікації в окремих колонних апаратах.

Із верхньої частини колони 2 виводиться пара азоту, яка містить 99,8–99,9% N_2 , із нижньої частини колони відводиться зріджений кисень, який містить 99,3% O_2 .

Відомо також інший спосіб підвищення степеню чистоти азоту за рахунок використання апарату, в якому замість додаткової колони використовується дефлегматор з довгими трубками. Стиснене охолоджене повітря після компресора частково конденсується і збагачується азотом. Таке попереднє розділення повітря в дефлегматорі, який працює при більш високому тиску, ніж колона 2, дозволяє замінити їм колону 1.

Продуктивність сучасних промислових установок для розділення повітря становить до 7500 м³/годину і більше.

6. ДЕЯКІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЗРІДЖЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ГАЗІВ

Існує безліч технологічних схем зрідження і розділення газів при низьких температурах, які основані на методах дроселювання, розширення з віддачею зовнішньої роботи та їх сполученням.

6.1. Установа для зрідження природного газу

На рис. 13 наведена схема установки для зрідження природного газу [4]. В турбокомпресорі 1 природний газ стискується від тиску 4 МПа до тиску 10–15 МПа, і далі охолоджується до температури $T=105$ К в теплообмінниках 2, 3, 4 і дроселюється в дроселі 5 до атмосферного тиску і поступає в ємність 6. Охолодження здійснюється за допомогою азотного холодильного циклу наступним чином. Азот, стиснений в компресорі 7 до тиску 0,6 МПа, розділюється на два потоки, один із них проходить послідовно через теплообмінники 8 і 9, а другий надходить в детандер 10 і розширюється до тиску 0,11 МПа, набуваючи температури $T=201$ К.

Частина азоту після детандера 10 охолоджує азот високого тиску в теплообмінниках 8 і 9, а друга частина охолоджує природний газ в теплообміннику 2. Після виходу із теплообмінника 9 потік охолодженого азоту з тиском 0,6 МПа знову поділяється на два потоки, із яких один розширюється в детандері 11 до тиску 0,12 МПа набуваючи температури $T=143$ К і направляється частково на охолодження природного газу в теплообмінник 3, а частково на охолодження стисненого азоту в теплообмінник 12. Другий потік стисненого азоту, охолодженого в теплообміннику 12, розширюється в детандері 13 до тиску 0,13 МПа, охолоджується до температури $T=100$ К і направляється на охолодження природного газу в теплообмінник 4. Об'єднаний потік азоту низького тиску, віддавши свій холод в теплообміннику 8 стисненому азоту, повертається в компресор 7.

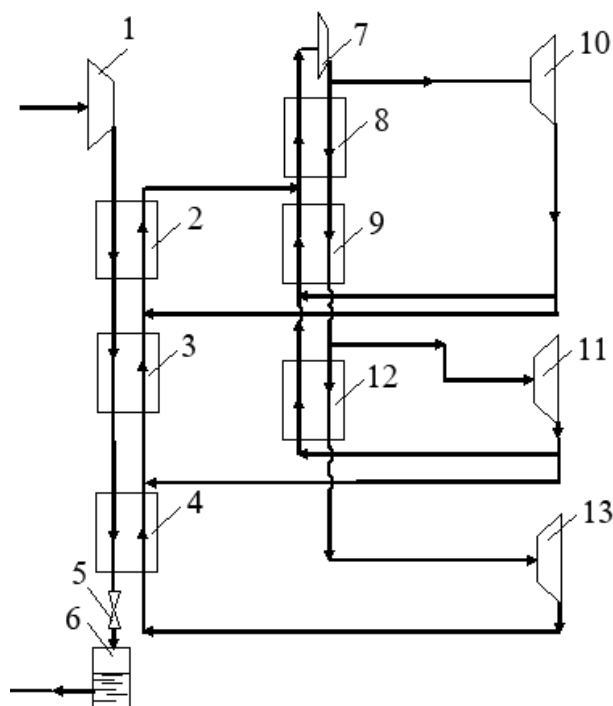


Рис. 13. Схема установки для зрідження природного газу: 1 – турбокомпресор; 2,3,4,8,9,12 – теплообмінники; 5 – дросель; 6 – ємність зрідженого природного газу; 10,11,13 – детандери

6.2. Установка для одержання технічного кисню

На рис. 14 показана принципова схема установки для розділення повітря з метою отримання технічного кисню (до 98% O₂) [4].

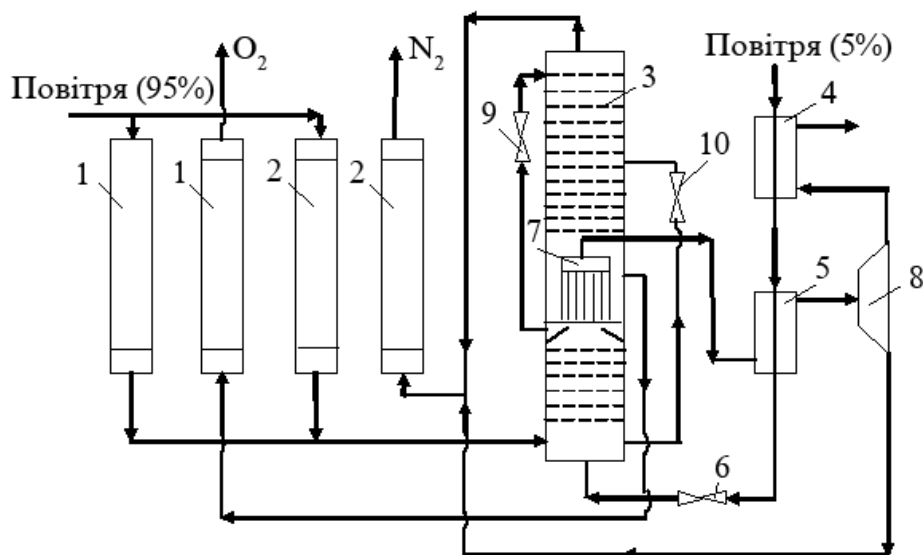


Рис. 14. Схема установки для розділення повітря з одержанням технічного кисню: 1,2 – регенератори; 3 – ректифікаційна колона; 4,5 – теплообмінники; 6,9,10 – дросель; 7 – конденсатор; 8 – турбодетандер

В установці 95% вихідного повітря стискується в турбокомпресорі до тиску 0,6–0,65 МПа і після охолодження в регенераторах 1 і 2 до температури насичення направляєється в нижню колону апарату подвійної ректифікації 3. Залишкові 5% вихідного газу стискується в компресорі до 12–15 МПа,

послідовно охолоджуються в попередніх теплообмінниках (на схемі непоказані), далі в теплообмінниках 4 та 5, і після дроселювання в дроселі 6 також поступає при температурі насичення в нижню колону. Теплообмінник 5 охолоджується азотом, який відбирається під кришкою конденсатора 7. Азот, який виходить із під кришки конденсатора 7, розширюється в турбодетандері 8, частково поступає на охолодження повітря в теплообміннику 4, а частково на охолодження повітря в регенераторі 2. Пара повітря, яка підіймається в нижній частині ректифікаційної колони, збагачується азотом, що конденсується в трубках конденсатора 7 (трубки відкриті знизу). При цьому частина конденсату служить флегмою для нижньої частини колони, а друга частина після дроселювання в дроселі 9 до тиску приблизно 0,12 МПа утворює флегму для верхньої частини ректифікаційної колони. На тарілку живлення верхньої частини ректифікаційної колони поступає кубовий залишок нижньої частини колони після дроселювання в дроселі 10. В верхній колоні відбувається процес вторинної ректифікації, тому в зоні конденсатора 7, який є одночасно випарником верхньої частини колони, забирається кисень, а з верхнього перерізу цієї частини колони видалається азот. Таке сумісництво конденсатора та випарника можливе з тієї причини, що верхня частина колони працює при більш низькому тиску, і таким чином, при більш низьких температурах насичення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 783 с.
2. А.Н. Плановский, П.И. Николаев. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – М.: Химия, 1987. – 495 с.
3. Теплофизические основы получения искусственного холода. Справочник. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 231 с.
4. Л.М. Розенфельд, А.Г. Ткачев. Холодильные машины и аппараты. – М.: Госторгиздат, 1960. – 652 с.
5. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Книга вторая. – М.: Химия, 1981. – 810 с.
6. Холодильные машины / Ред. И.А. Сакуна. – Л.: Машиностроение, 1985. – 512 с.
7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1981. – 559 с.