

Ne

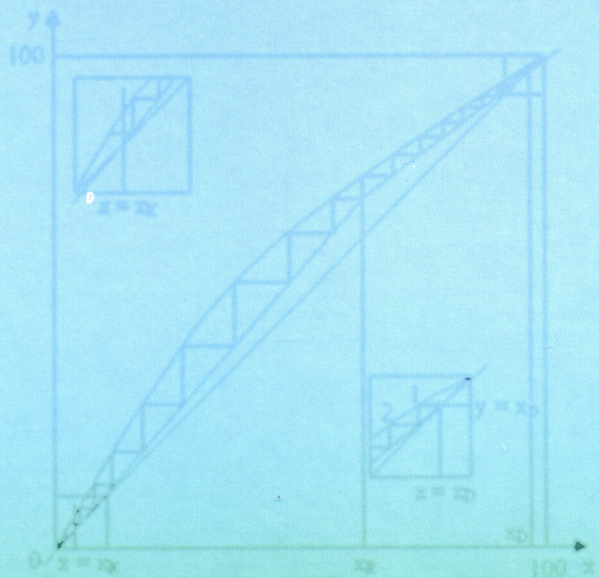
С. Ю. ВАСЮТИНСКИЙ

N₂

Xe

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Kr



Ar

O₂

He



ВАСЮТИНСКИЙ Сергей Юрьевич —

кандидат технических наук, доцент
кафедры криогенной техники

Одесской государственной академии холода,
член-корреспондент Украинского отделения
Международной академии холода.

Основные направления научной деятельности:
теория и расчет тепломассобмена в аппаратах
низкотемпературной техники;
проблемы комплексного разделения воздуха
для получения технических газов.

ББК 35.11+31.392я73

В 205

УДК 66-93+66.048.3+621.59(075.8)

С. Ю. ВАСЮТИНСКИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Рекомендовано
Министерством образования и науки Украины
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений

Одесса
“Астропринт”
2011

В учебном пособии подробно рассмотрены теоретические основы ряда методов разделения смесей, в частности, испарительных и сорбционных, проведен анализ их достоинств, недостатков, областей применения. Приведен обзор современных методов разделения для различных газовых смесей. Главное внимание уделено ректификации; подробно описаны основные методы расчета этого процесса для бинарных смесей — Мак-Кэба и Тиле, Понсона-Бошняковича, а также для трехкомпонентных смесей — Наринского, Столпера, Льюиса-Мачесона. В приложениях рассмотрен пакет прикладных программ Air_rectification, позволяющий проводить проектный и поверочный расчет различных типов ректификационных аппаратов.

Для студентов специальности 090507 “Криогенная техника и технология”, а также иных специальностей направления 0905 “Энергетика”.

Автор: *Сергей Юрьевич Васютинский*, канд. техн. наук, доцент кафедры криогенной техники Одесской государственной академии холода

Под редакцией д-ра техн. наук, профессора *Вячеслава Андреевича Наера*

Рецензенты:
д-р техн. наук, проф. *А. А. Вассерман*;
канд. техн. наук *В. Ф. Моисеев*;
канд. техн. наук *А. П. Дворницын*

Гриф присвоен Министерством образования и науки Украины
23.07.2007 г., № 1.4/18-Г-750.

ISBN 978-966-318-918-5

© Васютинский С. Ю., 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
Введение	10
1. АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗДЕЛЕНИЯ	14
1.1. Состав воздуха. Основные продукты разделения	14
1.2. Области применения продуктов разделения воздуха	18
2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ	72
2.1. Общее понятие о растворах. Определение состава раствора	72
2.2. Условия равновесия фаз. Массообмен. Движущая сила процесса	76
2.3. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния. Фазовые переходы	79
2.4. Диаграммы бинарных систем	83
2.5. Основные законы идеальных растворов	88
2.5.1. Законы Дальтона и Рауля	90
2.5.2. Равновесные составы пара и жидкости в идеальных бинарных системах. Первый закон Коновалова	91
2.5.3. Равновесные составы пара и жидкости в реальных бинарных системах. Второй закон Коновалова	94
2.6. Минимальная работа разделения смеси	96
3. ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ, КОНДЕНСАЦИИ, ДЕФЛЕГМАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ	100
3.1. Процессы перегонки. Общие сведения	100
3.2. Простое испарение бинарной смеси	102
3.3. Простая конденсация бинарной смеси	104
3.4. Фракционированное испарение бинарной смеси	107

3.5. Фракционированная конденсация бинарной смеси	110
3.6. Поточное испарение бинарной смеси	113
3.7. Поточная конденсация бинарной смеси	115
3.8. Дефлегмация бинарной смеси	118
4. РЕКТИФИКАЦИЯ	124
4.1. Общее понятие о процессе	124
4.2. Основные методы расчета ректификации бинарных смесей	133
4.2.1. Метод Понсона — Бошняковича	134
4.2.2. Метод Мак-Кэба и Тиле	139
4.3. Расчет секций ректификационных колонн	142
4.3.1. Понятие о секциях ректификационных колонн	143
4.3.2. Расчет процесса ректификации в укрепляющей (концентрационной) секции в диаграмме $i - x, y$..	144
4.3.3. Расчет процесса ректификации в отгонной (исчерпывающей) секции ректификационной колонны в диаграмме $i - x, y$	147
4.3.4. Расчет процесса ректификации в колонне, состоящей из укрепляющей и отгонной секций в диаграмме $i - x, y$	149
4.4. Схемы ректификационных колонн для разделения воздуха	152
4.4.1. Колонна однократной ректификации для получения кислорода	152
4.4.2. Колонна однократной ректификации для получения азота	155
4.4.3. Колонна двукратной ректификации воздуха для его полного разделения	157
4.4.3.1. Одновременное получение чистых компонентов. Отвод отбросной и получение продукционной аргонной фракции	160

5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ	163
5.1. Применение метода Мак-Кэба и Тиле	164
5.1.1. Расчет колонны однократной ректификации для получения кислорода	164
5.1.2. Расчет колонны однократной ректификации для получения азота	167
5.1.3. Расчет колонны двукратной ректификации	169
5.1.4. Понятие флегмового числа ректификационной колонны. Минимальные и рабочие флегмовые числа	175
5.2. Применение метода Понсона — Бошняковича	178
5.2.1. Колонна однократной ректификации для получения кислорода	179
5.2.2. Колонна однократной ректификации для получения азота	180
5.2.3. Колонна двукратной ректификации воздуха	180
5.2.4. Минимальное положение полюса ректификации в диаграмме $i - x, y$	182
5.3. Ректификация в насадочных колоннах	184
5.3.1. Характерные особенности и исходные положения для расчета пленочных аппаратов	185
5.3.2. Определение высоты насадочной колонны	186
6. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ	189
6.1. Трехкомпонентные смеси. Способы представления их свойств на плоскости	190
6.2. Расчет ректификации тройной смеси по методу Наринского	195
6.3. Расчет ректификации тройной смеси по методу Столпера	204

6.4. Расчет ректификации тройной смеси по методу Льюиса — Мачесона	210
7. СОРБЦИОННЫЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ	218
7.1. Сущность сорбции. Основные понятия	219
7.2. Типы адсорбентов	221
7.3. Теоретические основы разделения газовых смесей с помощью адсорбции	222
7.3.1. Основные уравнения равновесной адсорбции индивидуального вещества	224
7.3.2. Равновесная адсорбция многокомпонентных смесей веществ	230
7.4. Применение процессов сорбции в криогенной технике и технике разделения смесей	235
7.4.1. Осушка и очистка газов от вредных примесей	235
7.4.2. Низкотемпературная адсорбционная очистка газов ...	236
7.4.3. Сорбционный метод разделения газов	237
7.4.4. Адсорбционная откачка	240
7.4.5. Капсулирование газов	241
7.5. Разделение растворов с помощью мембран	243
7.6. Некоторые другие методы разделения смесей	249
ПРИЛОЖЕНИЯ	255
Приложение 1. Расчет ректификации на эвм	255
Общее описание программного модуля Air_rectification ..	255
Алгоритм и порядок расчета	256
Приложение 2. Диаграммы равновесия бинарных и тройных смесей	265
ЛИТЕРАТУРА	268

Предисловие

В качестве основы для написания книги были использованы методические материалы одноименного курса лекций, читаемого автором в течение ряда лет в Одесской государственной академии холода. В процессе работы над изданием были использованы материалы некоторых классических учебников по криогенной технике, термодинамике, химической технологии.

Эта книга, в первую очередь, адресована студентам, обучающимся по специальности 090507 “Криогенная техника и технология”. Но автор попытался максимально расширить количество рассматриваемых тем и расчетных методик различных методов разделения смесей, поэтому она может быть полезна студентам, обучающимся по ряду специальностей, связанных с нефтепереработкой, и некоторым другим специальностям направления подготовки “Энергетика”. Это учебное пособие также может быть полезно инженерам энергетического профиля и тем, кто интересуется развитием техники разделения смесей.

Для хорошего усвоения материала читатель должен быть знаком с курсами физики, химии, технической термодинамики и тепломассообмена в объеме программ технических вузов.

В данном учебном пособии материал излагается структурно от простого к сложному, в особенности это касается третьего раздела, где речь идет о сравнении различных испарительных методов разделения смесей. При этом основное внимание уделяется разъяснению физической сущности происходящих процессов. Автор сознательно пытался изложить материал без его излишней математизации, давая возможность читателю сосредоточиться на физической картине того или иного процесса, связанного с разделением смеси. Весь текст подробно проиллюстрирован, что дает возможность глубже и быстрее понять сущность явления, процесса, метода разделения или его расчета.

В приложениях дано подробное описание пакета прикладных программ Air rectification с примерами задания исходных данных для расчета различных типов ректификационных колонн.

Предисловие

С целью облегчения понимания читателями рассматриваемого материала автор использовал значительное количество примечаний, относящихся как к разделам термодинамики и тепломассообмена, которые уже изучены читателями, так и к разделам дисциплин по криогенным и воздухоразделительным установкам, которые будут изучаться чуть позже. Но это может быть очень полезным, так как отмечает своеобразные вехи для понимания основ и лучшего овладения специальностью в целом. Некоторые примечания выделены в самом тексте разделов более мелким шрифтом, они адресованы тем читателям, кто хотел бы более углубленно понять тот или иной вопрос.

Для удобства читателей материал книги снабжен сквозным для всех разделов списком принятых сокращений и развернутым списком использованной литературы, хотя автор и старался сократить его с целью перечислить лишь отдельные широко известные труды и монографии, касающиеся рассмотрения тех или иных вопросов более подробно.

Работа по компьютерной верстке выполнена автором.

Автор выражает глубокую благодарность д. т. н., проф. В. А. Наеру за редактирование материалов и ценные рекомендации по сути изложения отдельных вопросов. Автор благодарит д. т. н., проф. А. А. Вассермана, к. т. н. В. Ф. Моисеева, к. т. н. А. П. Дворницына за прочтение рукописи и высказанные замечания.

Автор благодарен асс. П. И. Далакову, инж. С. Д. Скрыпнику и инж. А. А. Чигрину за помощь в подготовке иллюстративного материала.

Автор также выражает признательность коллективу кафедры криогенной техники Одесской государственной академии холода за советы и поддержку.

Все замечания читателей по содержанию, изложению материала и оформлению книги будут с благодарностью приняты автором.

С. Ю. Васютинский

Смеси различных веществ не только играют важную роль в промышленном производстве, они окружают нас в повседневной жизни: природный газ, нефть, вода в естественных водоемах, наконец, воздух, которым мы дышим, — это все смеси. В некоторых случаях мы стремимся разделить исходную смесь на ценные для нас компоненты, в других — очистить основной компонент от примесей, но в любом случае необходимо организовать процесс разделения смеси.

В качестве сырья установок разделения используются различные смеси: природный газ, воздух, коксовый газ, нефтяной газ, газ синтеза аммиака, неонгелиевая смесь, криптоксеноновая смесь, природные газы для получения гелия и другие. Процесс разделения газовых смесей дает возможность извлечь и использовать отдельные компоненты в соответствии с их физико-химическими свойствами и современными требованиями химической технологии. В настоящее время техника разделения смесей достигла значительной степени совершенства и позволяет выделить из них в чистом виде любой компонент, который необходим для дальнейшего рационального использования.

Спрос на мировом рынке на промышленные газы, такие как азот, кислород, аргон, ксенон, криптон, гелий, неон, метан, водород и др., продолжает расти. Эти газы можно получать из смесей с помощью криогенных технологий разделения. Быстро увеличивается потребность в особо чистых промышленных газах с содержанием примесей на уровне 1-10 *ppb*. Это примерно на три порядка меньше, чем, например, в 70-х годах прошлого века. Широкое использование продуктов разделения в космических программах, авиации, энергетике, на транспорте — новый этап на пути развития криогенных систем.

Одним из самых распространенных объектов для техники разделения газовых смесей является окружающий нас атмосферный воздух, из которого с помощью криогенных технологий можно

выделять большинство из упомянутых промышленных газов, например, кислород, азот, аргон, гелий, неон, криптон, ксенон. Быстрое развитие кислородного машиностроения обусловлено высокой эффективностью использования кислорода, а также других продуктов разделения воздуха во многих важнейших отраслях современной техники. Основным потребителем кислорода является металлургическая отрасль, которая после внедрения кислородно-конверторного способа выплавки стали в 80-х годах XX века потребовала увеличения производства технического кислорода по сравнению с технологическим. Планируемое увеличение потребления кислорода связано с внедрением в целлюлозно-бумажной промышленности экологически чистых, бесхлорных технологий отбеливания целлюлозы с помощью кислорода и озона, а также с переходом на высокотемпературные технологии переработки бытовых отходов.

Темпы ежегодного прироста производства важнейших промышленных газов в мире в 1,2-1,4 раза превышают прирост любых других видов продукции. Промышленное производство этих газов осуществляется на воздухоразделительных установках (ВРУ) — сложных технических системах, включающих оборудование для сжатия атмосферного воздуха, его очистки от влаги, двуокиси углерода, взрывоопасных примесей; теплообменные аппараты для охлаждения воздуха до криогенных температур и нагрева продуктов разделения; ректификационные колонны и конденсаторы-испарители; криогенные насосы.

Исходя из кардинальных отличий в свойствах смесей, которые к тому же могут быть в различном агрегатном состоянии, можно предположить, что и способы их разделения могут быть совершенно различны. Рассмотрению этих способов, особенностей и закономерностей процессов разделения смесей, а также методов их расчета, и посвящено данное издание. Значительное внимание в нем уделено также разделению смесей с помощью современных передовых технологий, например, мембранному разделению.

Исходя из важности практического применения продуктов разделения воздуха, часто иллюстрация тех или иных законов, принципов, методов разделения смесей проведена на примере разделения воздуха.

Техника разделения смесей прошла долгий путь развития, начиная с работ К. Линде и до последних работ по производству сверхчистых газов; ниже представлены основные ее достижения.

Таблица В.1
Этапы развития воздухоразделительной техники [21]

Год	Исследователь, достижение
1902	К. Линде построил колонну однократной ректификации.
1902-1906	Ж. Клод усовершенствовал процесс разделения воздуха в ректификационной колонне с дефлегматором.
1907	К. Линде разработал и осуществил процесс разделения воздуха в колонне двукратной ректификации.
1907-1909	Мессер в Германии использовал в установках разделения воздуха уходящий сухой азот для предварительного (азотоводяного) охлаждения сжатого воздуха, понизив его температуру на 10 К.
1915	К. Линде впервые получил аргон ректификацией аргонной фракции, отбираемой из верхней колонны.
1918	В Германии и Франции созданы воздухоразделительные установки производительностью 250 м ³ /час. В Бельгии на сталеплавильных заводах опробован способ обогащения дутья кислородом.
1921-1925	Освоение производства криптона из воздуха.
1926	Фирма «Линде» применила регенераторы в воздухоразделительных установках.
1930-1935	Производительность установок достигла 3500-5000 м ³ /час технологического кислорода.
1932	Фирма «Линде» применила в воздухоразделительных установках турбодетандеры активного типа.
1937-1939	Академик П. Л. Капица в СССР создал высокоэффективный активно-реактивный турбодетандер, что позволило построить установки на основе цикла одного низкого давления.
1950-1955	Производительность установок для получения технологического кислорода достигла 15000 м ³ /час, ожижителей гелия – 50 л/час.
1954	Дж. Келлер и К. Джонкерс в лабораториях фирмы «Филипс» (Голландия) создали эффективную газовую холодильную машину, работающую по обратному циклу Стирлинга для ожижения воздуха, а также ряд установок с этими машинами для разделения воздуха.
1960-1965	Производительность установок для получения технологического кислорода достигла 30000 м ³ /ч, гелия - 150 л/ч.

Окончание табл. В.1

Год	Исследователь, достижение
1970-1975	Производительность установок для получения технологического кислорода достигла 60000-70000 м ³ /ч, ожижителей гелия – 800-2000 л/час.
1982-1984	Профессор Г. А. Головки в СССР разработал ректификационно-адсорбционный метод промышленного производства аргона особой чистоты (объемное содержание 99,99995%).
1987-1990	В МВТУ им. Н. Э. Баумана в СССР разработана технология очистки воздуха от радиоактивного ⁸⁵ Kr.
1989-1991	Фирмой PRAXAIR в США создано новое поколение крупных воздухоразделительных установок: адиабатный КПД турбодетандеров этих установок достигает 91-92%; развиваемая мощность используется для дожатия рабочего потока воздуха.
1993-1995	Чистота продуктов разделения воздуха достигает 1-10 ppb