

**Г.К. Лавренченко, А.В. Плесной**

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082  
e-mail: uasigma@paco.net

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИОГЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

*Наблюдается рост интереса к энтропийному методу термодинамического анализа. На его основе проведено исследование особенностей криогенного разделения воздуха. В качестве объекта выбрана воздухоразделительная установка (ВРУ) с колонной однократной ректификации. Определены значения эксергетических потерь в основных элементах ВРУ. Изложена процедура вывода нескольких выражений для минимальной работы разделения воздуха. Предложена термодинамическая модель для объяснения процессов, реализуемых при обратимом разделении воздуха с целью производства чистых кислорода и азота или этих газов с примесями друг друга. Проведен анализ потерь в ректификационной колонне однократной ректификации. Показано, что основной вклад в потери вносит необратимый теплообмен в испарителе колонны.*

**Ключевые слова:** Воздух. Кислород. Азот. Колонна. Ректификация. Необратимость. Эксергетическая потеря. Минимальная работа разделения. Энтропия. Эксергетический КПД.

**G.K. Lavrenchenko, A.V. Plesnoy**

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CRYOGENIC AIR SEPARATION

*There is a growth of interest in entropy method of thermodynamic analysis. On its basis investigated characteristics of cryogenic air separation. As an object is selected air separation unit (ASU) with a single column rectification. The values of the exergy losses in key elements of ASU are determined. The process the output of several expressions for the minimum work of air separation sets out. The thermodynamic model is proposed to explain the processes implemented with the reversible air separation to produce pure oxygen and nitrogen gases or with impurities of each other. The analysis is made of losses in a single rectification column. It is shown that the main contribution to the loss making irreversible heat transfer in the evaporator of the column.*

**Keywords:** Air. Oxygen. Nitrogen. Column. Rectification. Irreversibility. Exergy loss. Minimum work of separation. Entropy. Exergy efficiency.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическому анализу процессов криогенного разделения воздуха посвящен ряд публикаций, как например, [1-5]. Однако исследования в них сводятся либо к определению эксергетического КПД воздухоразделительной установки (ВРУ), либо к нахождению различных потерь от необратимости без строго обоснования необходимых для их расчётов соотношений.

В связи с появлением публикаций А.М. Архарова и В.В. Сычева с соавторами [6,7], в которых раскрываются большие возможности энтропийного метода термодинамического анализа, актуальным является его применение для углубленного исследования ряда характеристик холодильных и криогенных систем [8,9].

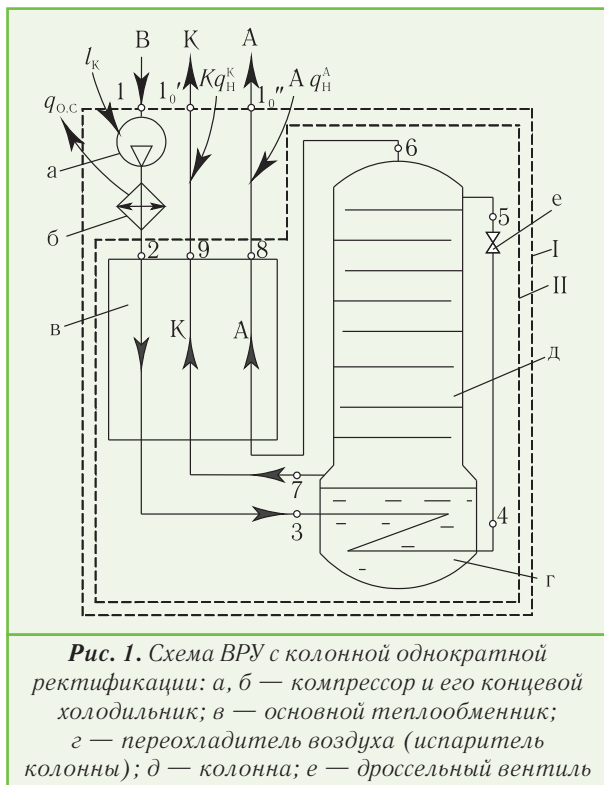
В настоящей статье изложим процедуру нахождения потерь, рассмотрим источники потерь от необратимости в криогенных ВРУ и определим их значения. Остановимся также на некоторых термодинамических особенностях криогенной ВРУ.

### 2. БАЛАНСОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

В качестве объекта исследования выберем ВРУ с колонной однократной ректификации, в которой используется термодинамический регенеративный дроссельный квазицикл, реализуемый на воздухе и его компонентах — кислороде и азоте (рис. 1). Количество перерабатываемого воздуха — 1 кмоль. Воздух рассматривается как бинарная смесь, состоящая из 0,21 объёмных долей кислорода и 0,79 азота.

Зададимся составами получаемых в ВРУ кисло-

рода ( $y_K^K$  и  $y_A^K$ ) и азота ( $y_A^A$  и  $y_K^A$ ), где  $y_K^K, y_A^K$  — содержания кислорода и азота в кислороде;  $y_A^A, y_K^A$  — содержания азота и кислорода в азоте.



**Рис. 1.** Схема ВРУ с колонной однократной ректификации: а, б — компрессор и его концевой холодильник; в — основной теплообменник; г — переохладитель воздуха (испаритель колонны); д — колонна; е — дроссельный вентиль

Материальные балансы ВРУ по воздуху и продуктам разделения

$$K + A = 1; \tag{1}$$

по кислороду

$$y_K^B = y_K^K K + y_K^A A. \tag{2}$$

Решив уравнения (1) и (2), найдем:

$$K = \frac{y_K^B - y_K^A}{y_K^K - y_K^A}; \tag{3}$$

$$A = \frac{y_K^K - y_K^B}{y_K^K - y_K^A}, \tag{4}$$

называемые долями извлечения кислорода и азота из киломоля воздуха.

Установим связь между потоками теплоты, работы и массы. Для этого составим энергетический баланс внешнего контура I установки:

$$i_1 + l_K = q_{O.C.} + K i_0^K + A i_0^A - K q_H^K - A q_H^A, \tag{5}$$

где  $i_0^K, i_0^A$  — энтальпии кислорода и азота в точках I',

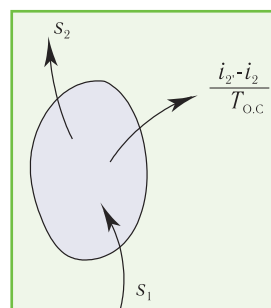
соответственно, при температуре  $T_{O.C.}$  и давлении окружающей среды  $p = p_1 = p_0$ ;  $q_H^K = i_0^K - i_9$ ,  $q_H^A = i_0^A - i_8$  — теплота, подводимая из окружающей среды к потокам кислорода и азота на теплом конце рекуперативного теплообменника для повышения их температуры до  $T_{O.C.}$ . Подвод теплоты  $q_H^K$  и  $q_H^A$  из окружающей среды вызван приведением трёх потоков, — перерабатываемого воздуха и производимых продуктов, — к температуре  $T_{O.C.}$ . В [1] рост энтропии, обусловленный этим потоком, называют потерей с отходящими продуктами разделения воздуха.

Составим энергетический баланс холодной части ВРУ, выделенной контуром II. Из него следует, что

$$i_2 = K i_9 + A i_8$$

или

$$\Delta i_T = i_1 - K i_9 - A i_8, \tag{6}$$



**Рис. 2.** К определению изменения энтропии при необратимом сжатии воздуха в компрессоре и его охлаждении в концевом холодильнике

где  $\Delta i_T = (i_1 - i_2)$  — интегральный изотермический дроссель-эффект воздуха при  $T_{O.C.}$ .

### 3. ПОТЕРИ ОТ НЕОБРАТИМОСТИ В СХЕМЕ ВРУ

В ВРУ, схема которой приведена на рис. 1, имеются четыре потери от внутренней необратимости, вызванные неравновесностью процессов в компрессоре и его концевом холодильнике, в рекуперативном теплообменнике (РТО), ректификационной колонне (РК) и из-за нагрева выходящих из установки потоков кислорода и азота теплом, подводимым из окружающей среды. Рост энтропии в системе

$$\Delta s_{счст}^i = \Delta s_K + \Delta s_{РТО} + \Delta s_{РК} + \Delta s_H. \tag{7}$$

Вначале определим эксергетическую потерю в компрессоре и его концевом холодильнике. С одной стороны, потеря

$$d_K = T_{O.C.} \Delta s_K = l_K - l_{из}, \tag{8}$$

где  $l_{из} = T_{O.C.}(s_1 - s_2) - (i_1 - i_2)$  — работа изотермического сжатия;  $l_K = l_{из} / \eta_{из}$  — действительная работа компрессора;  $\eta_{из}$  — изотермический КПД компрессора.

Из (8) следует, что

$$d_K = l_K - l_{из} = \frac{1 - \eta_{из}}{\eta_{из}} l_{из}. \tag{9}$$

С другой стороны, из рис. 2 видно, что изменение энтропии в узле «компрессор — концевой холодильник»

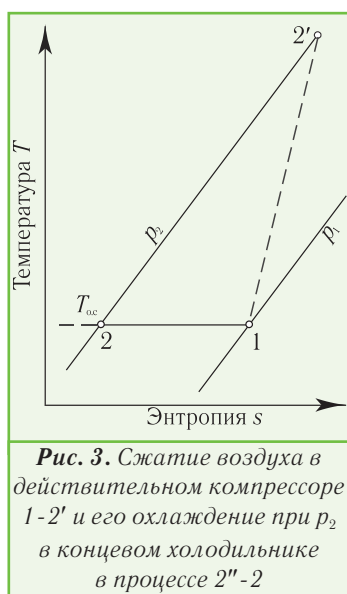
$$\Delta s_K = s_2 - s_1 + \frac{i_2' - i_2}{T_{o.c.}}$$

Соответствующая эксергетическая потеря в компрессоре и концевом холодильнике

$$d_K = T_{o.c.} \Delta s_K = T_{o.c.} (s_2 - s_1) + (i_2 - i_1). \quad (10)$$

Из равенства (9) и (10) для  $d_K$  установим, что

$$i_2' = \frac{1}{\eta_{из}} l_{из} + i_1. \quad (11)$$



**Рис. 3.** Сжатие воздуха в действительном компрессоре 1-2' и его охлаждение при  $p_2$  в концевом холодильнике в процессе 2'-2

Это выражение неочевидно, так как его можно считать достаточно строгим только для изоэнтروпного процесса компримирования. В нашем случае процессы компримирования воздуха и его охлаждения реализуются в условиях неравновесности. Поэтому процесс 1-2 (см. рис. 3) изображается пунктиром. Формула (11), кроме этого, позволит найти величину отводимого тепла от концевой холодильника на изобаре  $p_2$ .

Теперь запишем выражения для указанных в (7) эксергетических потерь, вызванных ростом энтропии:

$$d_K = \left( \frac{1}{\eta_{из}} - 1 \right) l_{из}; \quad (12)$$

$$d_{PTO} = T_{o.c.} \Delta s_{PTO} = T_{o.c.} [A(s_8 - s_6) + K(s_9 - s_7) - (s_2 - s_3)]; \quad (13)$$

$$d_{PK} = T_{o.c.} \Delta s_{PK} = T_{o.c.} (As_6 + Ks_7 - s_3); \quad (14)$$

$$d_H = T_{o.c.} \Delta s_H = T_{o.c.} K(s_0^K - s_9) - Kq_H^K + T_{o.c.} A(s_0^A - s_8) - Aq_H^A. \quad (15)$$

Используя (12)-(15), определим суммарную эксергетическую потерю в ВРУ

$$d_{снст}^i = T_{o.c.} \Delta s_{снст}^i = \left( \frac{1}{\eta_{из}} - 1 \right) l_{из} -$$

$$-Kq_H^K - Aq_H^A - T_{o.c.} (s_2 - Ks_0^K - As_0^A). \quad (16)$$

Из уравнения (5) найдем, что

$$-Kq_H^K - Aq_H^A = l_K + l_K - q_{o.c.} - Ki_0^K - Ai_0^A. \quad (17)$$

После подстановки (17) в (16) и ряда преобразований получим:

$$d_{снст}^i = l_K - T_{o.c.} (s_1 - As_0^A - Ks_0^K) + i_1 - Ki_0^K - Ai_0^A. \quad (18)$$

В (18) можно не учитывать комплекс

$$i_1 - Ki_0^K - Ai_0^A, \quad (19)$$

если рассматривать воздух как бинарную газовую идеальную смесь кислорода и азота при атмосферном давлении. Такое допущение позволяет строго доказать, что (19) в точности равняется нулю. При этом следует использовать три стехиометрических соотношения:

$$\begin{aligned} y_K^K + y_A^K &= 1; \\ y_A^A + y_K^A &= 1; \\ y_K^B + y_A^B &= 1 \end{aligned} \quad (20)$$

и уравнение сохранения массы

$$A + K = 1,$$

где A и K описываются с помощью (3) и (4).

Таким образом, эксергетическая потеря в ВРУ, если принять во внимание (18) и (19), представляется как результат суммирования всех потерь от внутренней необратимости. В итоге получаем:

$$d_{снст}^i = l_K - T_{o.c.} (s_1 - Ks_0^K - As_0^A). \quad (21)$$

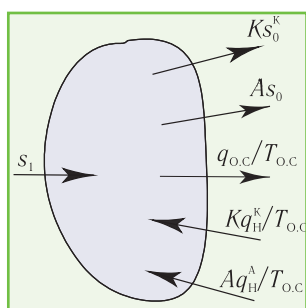
Кстати, равенство нулю комплекса (19) приводит уравнение энергетического баланса (5) к виду:

$$l_K = q_{o.c.} - Kq_H^K - Aq_H^A. \quad (22)$$

Возвращаясь снова к выражению (21), заметим, что, согласно теореме Гюи-Стодолы,

$$T_{o.c.} (s_1 - Ks_0^K - As_0^A) = T_{o.c.} \Delta s_0 = l_{мин}^p, \quad (23)$$

где  $l_{мин}^p$  — минимальная работа разделения воздуха;  $\Delta s_0$  — изменение энтропии воздуха как смеси в процессе её обратимого разделения.



**Рис. 4.** Поток энтропии при взаимодействии ВРУ с окружающей средой

Ранее в [8,9] было показано, что потеря  $d_{\text{сист}}^i$ , найденная с учётом внутренней необратимости реализуемых в цикле процессов, должна равняться

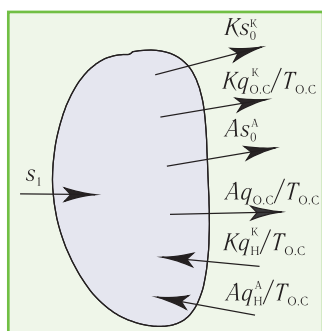
$$\Delta s_{\text{сист}}^e = Ks_0^K + As_0^A + q_{o.c}/T_{o.c} - s_1 - Kq_H^K/T_{o.c} - Aq_H^A/T_{o.c}.$$

потере  $d_{\text{сист}}^e$ , обусловленной взаимодействием установки с внешними потоками энтропии перерабатываемого воздуха и производимых продуктов, а также с источниками теплоты, поступающей в систему из окружающей среды или отводимой из неё.

Для доказательства справедливости этого утверждения в приложении к ВРУ определим общее изменение энтропии, учитывая её потоки через внешний контур I (см. рисунки 1 и 4):

$$d_{\text{сист}}^e = T_{o.c} \Delta s_{\text{сист}}^e = I_K - (T_{o.c} s_1 - Ks_0^K - As_0^A), \quad (24)$$

В результате использования уравнения (22) из предыдущего получаем:



**Рис. 5.** Поток энтропии, возникающие в процессе обратимого разделения воздуха

которое, как можно заметить, подобно (21), что подтверждает вышесказанное утверждение.

#### 4. МИНИМАЛЬНАЯ РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ

Значение минимальной работы разделения воздуха, характеризующее (23), можно найти и другими способами.

Так, после перегруппировки (18) его легко представить следующим образом:

$$d_{\text{сист}}^i = I_K - [K(i_0^K - T_{o.c} s_0^K) + A(i_0^A - T_{o.c} s_0^A) - (i_1 - T_{o.c} s_1)]. \quad (25)$$

В выражении (25) в квадратных скобках указаны эксергии перерабатываемого воздуха и продуктов его разделения. Из теоремы Гюи-Стодолы это равно минимальной работе разделения воздуха  $I_{\text{мин}}^p$  на продукты К и А конкретных составов. Сходимость значений, рассчитанных по (24) и (25), оценим несколько позже.

Можно получить хорошо известное выражение для  $I_{\text{мин}}^p$ . Для этого примем еще одно допущение. Если воздух при атмосферном давлении считать бинарной смесью идеальных газов, то парциальные давления кислорода и азота, согласно закону Дальтона, будут

прямо пропорциональны их мольным долям. Обозначив через  $p_1^*$  и  $p_2^*$  парциальные давления, соответственно,  $O_2$  и  $N_2$  в воздухе, получим:

$$p_1^* = y_K^B p_0; \quad p_2^* = y_A^B p_0 = (1 - y_K^B) p_0, \quad (26)$$

где  $p_0$  — давление окружающей среды, из которой в установку поступает перерабатываемый воздух. Из (26) следует, что давление смеси равно сумме парциальных давлений компонентов, т.е.

$$p_0 = p_1^* + p_2^*.$$

Примем, что процесс обратимого разделения смеси реализуется в две стадии. На первой из воздуха обратимо извлекаются абсолютно чистые азот и кислород. На второй — путем их обратимого смешения получают кислород и азот с примесями друг друга в соответствии с заданными концентрациями продуктов: при содержании кислорода в продукте  $y_K^K$  в нём есть примесь азота  $y_A^K$ ; в потоке азота его содержится  $y_A^A$ , а кислорода —  $y_K^A$ .

При таком подходе к представлению процесса обратимого разделения воздуха нужно обозначить все потоки энтропии через внешний контур ВРУ, что и представлено на рис. 5.

Изменение энтропии указанной системы при осуществлении изотермических процессов

$$\Delta s = Kq_{o.c}^K/T_{o.c} + Aq_{o.c}^A/T_{o.c} - Kq_H^K/T_{o.c} - Aq_H^A/T_{o.c} - (s_1 - Ks_0^K - As_0^A). \quad (27)$$

Следует принять во внимание, что  $\Delta s = 0$  в обратимом процессе разделения. Кроме этого, нужно учитывать, что последний член в скобках в выражении (27), согласно (23), представляет  $I_{\text{мин}}^p/T_{o.c}$ . Тогда из (27)

$$I_{\text{мин}}^p = Kq_{o.c}^K + Aq_{o.c}^A - (Kq_H^K + Aq_H^A). \quad (28)$$

Определим вначале работу извлечения чистых кислорода и азота. Воспользуемся первыми двумя слагаемыми в правой части (28), которые приведут к выражению:

$$I_{\text{мин}}^{\text{из}} = Kq_{o.c}^K + Aq_{o.c}^A = T_{o.c} K(s_K^* - \overline{s_0^K}) + T_{o.c} A(s_A^* - \overline{s_0^A}), \quad (29)$$

где  $\overline{s_0^K}$ ,  $\overline{s_0^A}$  — энтропии чистых кислорода и азота, соответственно;  $s_K^*$ ,  $s_A^*$  — значения энтропий кислорода и азота при парциальных давлениях кислорода и азота, описываемых (26). В случае, если в ВРУ производятся чистые  $O_2$  и  $N_2$ , то из формул (3) и (4) вытекает, что  $K = y_K^B$  и  $A = 1 - y_K^B$ . В связи с этим уравнение (29) представим как

$$l_{\min}^{из} = T_{о.с} y_K^B (s_K^* - \overline{s_0^K}) + T_{о.с} (1 - y_K^B) (s_A^* - \overline{s_0^A}). \quad (30)$$

Известно, что работа процесса изотермического сжатия идеального газа равна количеству отводимой в окружающую среду теплоты. Поэтому сумма значений теплоты в (30) равна сумме работ изотермического сжатия чистых кислорода и азота от их парциальных давлений до давления окружающей среды  $p_0$ . Если принять, что  $p_0$  равно атмосферному давлению 100 кПа, парциальные давления кислорода и азота будут, соответственно, 21 и 79 кПа. Используя выражение для работы изотермического сжатия идеального газа [14], из (30), (3) и (4) на первой стадии получим выражение для минимальной работы извлечения чистых  $O_2$  и  $N_2$ :

$$l_{\min}^{из} = T_{о.с} R \left[ y_K^B \ln \frac{1}{y_K^B} + (1 - y_K^B) \ln \frac{1}{1 - y_K^B} \right], \quad (31)$$

где  $R = 8,314$  кДж/кмоль·К — универсальная газовая постоянная.

Прежде, чем перейти ко второй стадии определения вклада отдельных работ в общую работу процесса обратимого разделения воздуха, отметим различия в потоках энтропии, показанных на рисунках 4 и 5. Общим для них является лишь поток энтропии перерабатываемого воздуха  $s_1$ . Поток энтропии  $q_{о.с}/T_{о.с}$  (см. рис. 4) обусловлен передачей теплоты компримирования воздуха в окружающую среду. На рис. 5 вместо  $q_{о.с}/T_{о.с}$  показаны два потока энтропии  $Kq_{о.с}^K/T_{о.с}$  и  $Aq_{о.с}^A/T_{о.с}$ , вызванные отводом теплоты изотермического компримирования чистых кислорода и азота от их парциальных давлений до давления окружающей среды  $p_0$ . Также по смыслу отличаются потоки энтропии  $Kq_{н1}^K/T_{о.с}$  и  $Aq_{н1}^A/T_{о.с}$ , изображенные на сравниваемых рисунках. Назначение этих потоков энтропии, указанных на рис. 4, уже обосновывалось. Что же касается рис. 5, то представленные на нем потоки энтропии можно описать следующими соотношениями:

$$Kq_{н1}^K/T_{о.с} = K(y_K^K q_{н1}^K + y_A^K q_{н1}^A)/T_{о.с}; \quad (32)$$

$$Aq_{н1}^A/T_{о.с} = A(y_A^A q_{н2}^A + y_K^A q_{н2}^K)/T_{о.с}, \quad (33)$$

где  $q_{н1}^K, q_{н2}^K, q_{н1}^A, q_{н2}^A$  — потоки теплоты, подводимые к чистым кислороду и азоту при их изотермических расширениях от давления  $p_0$  до парциальных давлений, соответствующих заданным составам продуктовых потоков кислорода ( $y_K^K, y_A^K$ ) и азота ( $y_A^A, y_K^A$ ) с примесями друг друга.

В выражениях (32) и (33) теплота  $q_{н1}^K$  и  $q_{н1}^A$ , а также  $q_{н2}^K$  и  $q_{н2}^A$ , поскольку рассматриваются изотермические процессы, равна работам расширения чистых кислорода и азота до их парциальных давлений в соответствующих продуктовых потоках. Используя с учётом этого рассуждения, подобные тем, к которым

прибегали при выводе (31), а также два последних члена в скобках в правой части (28), определим работу смешения как сумму работ изотермического расширения чистых  $O_2$  и  $N_2$  от  $p_0$  до их парциальных давлений:

$$l_{\min}^{см} = T_{о.с} R \left\{ K \left[ y_K^K \ln \frac{1}{y_K^K} + (1 - y_K^K) \ln \frac{1}{1 - y_K^K} \right] + A \left[ y_A^A \ln \frac{1}{y_A^A} + (1 - y_A^A) \ln \frac{1}{1 - y_A^A} \right] \right\}. \quad (34)$$

Выражения (31) и (34) приводят, как уже отмечалось, к известной формуле в [10, 11] для расчёта минимальной работы разделения воздуха, когда получают кислород и азот с примесями друг друга:

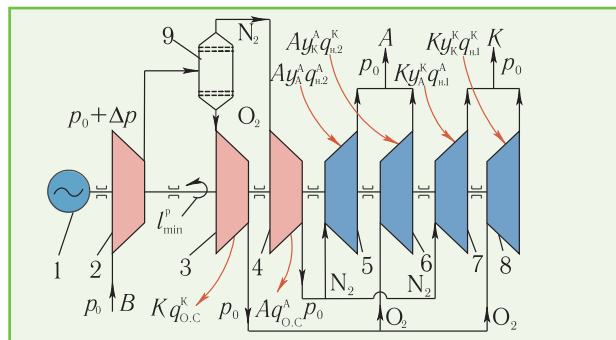
$$l_{\min}^p = l_{\min}^{из} - l_{\min}^{см} = T_{о.с} R \left\{ \left[ y_K^B \ln \frac{1}{y_K^B} + (1 - y_K^B) \ln \frac{1}{1 - y_K^B} \right] - K \left[ y_K^K \ln \frac{1}{y_K^K} + (1 - y_K^K) \ln \frac{1}{1 - y_K^K} \right] - A \left[ y_A^A \ln \frac{1}{y_A^A} + (1 - y_A^A) \ln \frac{1}{1 - y_A^A} \right] \right\}. \quad (35)$$

В формуле (35) первый член — минимальная работа выделения из воздуха как бинарной газовой смеси чистых компонентов; второй — минимальная работа смешения  $O_2$  и  $N_2$  для получения продуктового потока кислорода с заданной примесью азота и третий — минимальная работа смешения чистых компонентов с целью получения потока продуктового азота с примесью кислорода. Наибольшим в (35) является первый член. Из него, в случае одновременного производства кислорода и азота с примесями, вычитаются работы смешения.

Важно подчеркнуть, что отводимая в окружающую среду в процессах изотермического сжатия теплота, когда извлекаются из воздуха чистые кислород и азот, и подводимая из окружающей среды теплота в процессах изотермического расширения компонентов до парциальных давлений, соответствующих их составам, никак не могут отождествляться с теплотой смешения. Следует учитывать, что на этих этапах вывода формулы (35) воздух рассматривается как идеальная газовая смесь, компоненты которой смешиваются без каких-либо тепловых эффектов.

Рассмотрим термодинамическую модель системы, в которой осуществляется процесс обратимого разделения воздуха. Воздух В с атмосферным давлением  $p_0$  и температурой  $T_{о.с}$  подается газодувкой, практически не потребляющей энергии, в устройство 9 изотермического разделения воздуха на чистые  $O_2$  и  $N_2$  с двумя полупроницаемыми мембранами. Кислород и азот, если принять, что  $p_0 = 100$  кПа, выходят из 9 с парциаль-

ными давлениями 21 и 79 кПа. В компрессорных ступенях 3 и 4 чистые газы изотермически сжимаются от парциальных давлений до давления их извлечения  $p_0$ .



**Рис.6.** Термодинамическая модель системы обратимого разделения воздуха

Для обеспечения изотермичности от кислорода и азота отводится необходимая теплота  $Kq_{O_2}^K$  и  $Aq_{O_2}^A$ . Для получения потока азота с примесью кислорода, т.е. с составом  $y_A^A$  и  $y_K^A$  в расширительных машинах 5 и 6 нужно расширить количество азота  $Ay_A^A$  от  $p_0$  до парциального давления  $p_0 y_A^A$  и кислорода  $Ay_K^A$  от  $p_0$  — до  $p_0 y_K^A$ . К машинам с целью поддержания изотермичности из окружающей среды подводится теплота в соответствии с выражением (33). После смешения этих потоков с их парциальными давлениями получается поток продуктового азота с расходом  $A$  заданного состава. Подобным образом получается и поток продуктового кислорода из чистых азота и кислорода, направляемых в расширительные машины 7 и 8. В соответствии с составом кислорода  $y_K^K$  и  $y_A^K$  азот расширяется в машине 7 от давления  $p_0$  до его парциального давления  $p_0 y_K^K$ , а кислород в машине 8 от  $p_0$  до его парциального давления  $p_0 y_A^K$ . С парциальными давлениями, отвечающими составу кислорода, потоки смешиваются, формируя тем самым поток продуктового кислорода с расходом  $K$ . Изотермичность расширения в машинах 7 и 8 обеспечивается подводом теплоты из окружающей среды, количество которой отвечает уравнению (32). Работа расширительных машин 5-8 вычитается из работ изотермического сжатия азота и кислорода в компрессорах 3 и 4. Недостающая работа  $l_{min}^p$  подводится от двигателя 1 к общему для всех машин валу.

### 5. АНАЛИЗ ПОТЕРЬ ОТ НЕОБРАТИМОСТИ В ВРУ

Определим потери эксергии в ВРУ, схема которой изображена на рис. 1. В установке, как показано, используется колонна однократной ректификации. Примем в расчётах следующий состав производимых продуктов: поток кислорода  $y_K^K=0,95$ ,  $y_A^K=0,05$ ; поток азота —  $y_A^A=0,92$ ,  $y_K^A=0,08$ .

Считаем, что в азоте содержится 1% аргона, ко-

торый покидает ректификационную колонну вместе с азотом. Количество перерабатываемого воздуха — 1 кмоль. Температура окружающей среды 300 К.

Зная состав продуктов и используя (3) и (4), получим  $K=0,149$ ;  $A=0,851$ .

Для описания свойств воздуха как бинарной смеси, свойств чистых кислорода и азота, а также продукционных потоков кислорода и азота с примесями друг друга воспользуемся программой «REFPROP 8».

Зададимся недорекуперациями на теплом конце рекуперативного теплообменника  $\Delta T_H$  в 5 и 10 К для потоков кислорода и азота. Принимая это во внимание, определим из уравнения (6) значения энтальпий воздуха  $i_2$  в конце процессов компримирования. При  $i_2$  и  $T_{O_2}$  найдем давления прямых потоков перерабатываемого воздуха, которые вместе с другими показателями сведём в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры узловых точек схемы ВРУ

Номера точек на рис. 1	Количество, кмоль	Давление, МПа	Температура, К	Состав, % мол. O <sub>2</sub>
1	1	0,1	300	21
1'	0,149	0,1	300	95
1''	0,851	0,1	300	8
2	1	2,33/4,6	300	21
3	1	2,33/4,6	122,8/135,6	21
4	1	2,33/4,6	93,62/98,62	21
5	1	0,1	79,1	21
6	0,851	0,1	77,85	8
7	0,149	0,1	88,62	95
8	0,851	0,1	295/290	8
9	0,149	0,1	295/290	95

Температуры в точках схемы 6 и 7 определим, зная давление в них 0,1 МПа и состав паров. В итоге:  $T_6=77,85$  К,  $T_7=88,62$  К.

Энтальпия воздуха в точке 3, т.е. на выходе из рекуперативного теплообменника, рассчитывается из его теплового баланса

$$(i_2 - i_3) = K(i_9 - i_7) + A(i_8 - i_6). \quad (36)$$

Принимаем, что воздух в змеевике, размещенном в кубе колонны, охлаждается до температуры  $T_4$ , которая на 5 или 10 К превышает температуру кипящей в кубе жидкости.

В табл. 1 приведены параметры всех узловых точек схемы. Через дробь для точек 2, 3, 4 указаны два значения давления: в числителе — при недорекуперации в 5К, в знаменателе — 10К. Для точки 3 приводятся два значения температур, отвечающих недорекуперациям  $\Delta T_H$  в 5 и 10 К, соответственно, обусловивших разные давления прямого потока. Для точки 4 даны два значения температуры с учётом недоохлаждения воздуха в змеевике на 5 или 10 К.

По методу Понсона-Бошняковича установим, что количество теоретических тарелок равно шести.

Расчёт процесса ректификации проводим снизу вверх по высоте колонны от концентрации азота в кубе колонны до состава азота в верхней части колонны.

Рассчитаем на основе выражений (23), (25) и (35)  $l_{\min}^p$ . При одновременном производстве  $O_2$  и  $N_2$  заданных составов, согласно (23),  $l_{\min}^p = 0,617$  МДж/кмоль. Расчёт по формуле (35) дал близкое значение минимальной работы разделения, а именно  $l_{\min}^p = 0,616$  МДж/кмоль. Работа  $l_{\min}^p$ , найденная по формуле (25), практически совпадает с её значением, отвечающим (23). И это закономерно, так как (25) получено перегруппировкой членов выражения (18), которые являются основой и для формулы (23). В табл. 2 приведены результаты расчетов  $\Delta s_0$  и  $l_{\min}^p$  для двух случаев: извлечения из воздуха чистых кислорода и азота; разделения воздуха с целью производства кислорода и азота принятых в рассматриваемом примере составов. Можно заметить, что при выдаче из установки, изображённой на рис. 6, продуктовых потоков кислорода и азота заданных составов (см. вторую строку в табл. 2) работа  $l_{\min}^p$  более чем в два раза ниже (0,617 МДж/кмоль) по сравнению с  $l_{\min}^p = 1,282$  МДж/кмоль при производстве чистых кислорода и азота. Как видно из (35), такое существенное снижение  $l_{\min}^p$  обусловлено тем, что из работы извлечения чистых газов 1,282 МДж/кмоль вычитаются две работы смешения, которые производятся при изотермическом расширении от  $p_0$  чистых  $O_2$  и  $N_2$  до их парциальных давлений в продуктовых потоках.

Определим теперь эксергетические потери для каждого элемента схемы ВРУ. Их значения приведены в табл. 3. При расчётах использовались две указанные в таблице недорекупации  $\Delta T_{\text{н}}$ . Недоохлаждение воздуха в испарителе колонны принято равным 10 К. Из табл. 3 можно заметить, что основными в ВРУ являются потери в компрессоре и концевом холодильнике  $d_k$ , а также в ректификационной колонне. Эксергетический КПД с учётом использования обоих продуктовых потоков определяли как  $\eta_e = l_{\min}^p / l_k$ . В таблице  $\bar{d}_{\text{снст}} = d_{\text{снст}} / l_k = 1 - \eta_e$ .

**Таблица 2.** Значения  $\Delta s_0$  и  $l_{\min}^p$

Состав продуктового разделения		Изменение энтропии $\Delta s_0$ , кДж/кмольК	Минимальная работа $l_{\min}^p$ , МДж/кмоль	Выход кислорода К, кмоль п.в.*	Минимальная работа получения кислорода, МДж/кмоль $O_2$
кислорода $y_K^k$ , % мол. $O_2$	азота $y_K^a$ , % мол. $O_2$				
100	0,0	4,273	1,282	0,21	6,104
95	8,0	2,055	0,617	0,149	4,126

**Примечание:** \*) п.в. — перерабатываемый воздух.

Рассмотрим, из каких составляющих формиру-

ется относительно большая эксергетическая потеря в ректификационной колонне. Анализ показывает, что в колонне имеются три потери: в испарителе

$$d_{\text{и}} = T_{\text{о.с}} \left( \frac{i_3 - i_4}{T_7} + s_4 - s_3 \right); \quad (37)$$

в дроссельном вентиле

$$d_{\text{др}} = T_{\text{о.с}} (s_5 - s_4); \quad (38)$$

и на тарелках

$$d_{\text{т}} = d_{\text{рк}} - (d_{\text{и}} + d_{\text{др}}). \quad (39)$$

Значения потерь в колонне, соответствующие (37)-(39), указаны в табл. 3. Видно, что преобладающей в общей потере  $d_{\text{рк}}$  является потеря в испарителе колонны  $d_{\text{и}}$ . Высокое значение этой потери обусловлено неравновесным теплообменом в кубе колонны с воздухом, проходящим через испаритель, при большой разности температур. Снижение недоохлаждения с 10 до 5 К не приводит к

**Таблица 3.** Эксергетические потери в элементах ВРУ

Показатели	Значения	
	5	10
$\Delta T_{\text{н}}$ , К	5	10
$p_2$ , МПа	2,33	4,6
$l_k$ , кДж/кмоль	13065	15877
$\eta_{\text{из}}$	0,6	0,6
$d_{\text{снст}}$ , кДж/кмоль	12448	15260
$d_k$ , %	41,98	41,62
$d_{\text{рто}}$ , %	11,25	13,32
$d_{\text{рк}}$ , %	46,76	44,46
$d_{\text{и}}$ , %	32,15	30,79
$d_{\text{др}}$ , %	5,96	6,71
$d_{\text{т}}$ , %	8,65	6,96
$d_{\text{н}}$ , %	0,01	0,6
$\bar{d}_{\text{снст}}$	0,953	0,961
$\eta_e$	0,047	0,039

уменьшению потери в испарителе колонны  $d_{\text{и}}$ , а наоборот она при  $\Delta T = 5$  К несколько возрастает с 32,15 до 32,77 %. Вызвано это, во-первых, разным характером изменения  $i_4$  и  $s_4$  на изобаре прямого потока, во-вторых, по-прежнему высоким средним температурным напором в системе «кубовая жидкость — охлаждаемый воздух».

Касаюсь в целом общей потери от необратимости в колонне, отметим, что можно в результате внедрения ряда схемных и конструктивных решений добиваться её снижения. Однако принципиально её нельзя устранить, так как потеря в ней вызвана адиабатностью процесса ректификации, в то время как  $l_{\min}^p$  определяется, исходя из реализации обратимых изотермических процессов сжатия и расширения компонентов воздуха.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью энтропийного метода термодинамического анализа установлены источники потерь в криогенной ВРУ и определены их значения.

Для обеспечения большей наглядности в качестве объекта исследования выбрана ВРУ с колонной однократной ректификации. Получены выражения

для определения потерь от внутренней необратимости в элементах ВРУ.

Выведено несколько выражений для расчёта минимальной работы разделения воздуха. Показано, как существенно в обратимых процессах уменьшается  $l_{\min}^p$  при переходе от извлечения чистых кислорода и азота к их производству с примесями друг друга. Для корректного объяснения этого, в принципе, известного факта построена и описана термодинамическая модель.

Обращено внимание на значительные эксергетические потери в ректификационной колонне. Они могут снижаться за счет использования современных схемных и конструктивных решений, но не устраняться полностью, так как колонна находится в адиабатных условиях. Работа же  $l_{\min}^p$  определяется как алгебраическая сумма работ изотермических процессов сжатия и расширения компонентов воздуха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гохштейн Д.П. Современные методы термодинамического анализа. — М.: Энергия, 1969. — 368 с.
2. Бродянский В.М., Меерзон Ф.И. Производство кислорода. — М.: Металлургия, 1970. — 384 с.
3. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Т.1. Термодинамические основы разделения воздуха, схемы и аппараты воздухоразделительных установок. Под ред. В.И. Епифановой и Л.С. Аксельрода. — М.: Машиностро-

ение, 1973. — 408 с.

4. Бродянский В.М., Семенов А.М. Термодинамические основы криогенной техники. — М.: Энергия, 1980. — 448 с.
5. Соколов Е.Я., Бродянский В.М. Энергетические основы трансформации тепла и процессов охлаждения. — М.: Энергоиздат, 1981. — 320 с.
6. Архаров А.М., Сычев В.В. Основы энтропийно-статистического анализа реальных энергетических потерь в низкотемпературных машинах и установках// Холодильная техника. — 2005. — № 12. — С. 14-23.
7. К анализу существующих установок ожижения природного газа малой производительности/ А.М. Архаров, И.А. Архаров, Ю.А. Шевич и др.// Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2010. — №7. — С. 24-35.
8. Лавренченко Г.К., Плесной А.В. Анализ показателей ожижителей воздуха низкого давления. 1. Цикл Капицы// Технические газы. — 2011. — № 4. — С. 17-23.
9. Лавренченко Г.К., Плесной А.В. Анализ показателей ожижителей воздуха низкого давления. 2. Циклы с агрегатами детандер-компрессор// Технические газы. — 2011. — № 5. — С. 23-32.
10. Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И. Криогенные системы. Т.1. Основы теории и расчета. — М.: Машиностроение, 1996. — 576 с.
11. Наринский Г.Б. Ректификация воздуха. — М.: Машиностроение, 1978. — 248 с.
12. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. — М.: Энергия, 1968. — 472 с.



## ПАО "Сумское НПО им.М.В.Фрунзе" -

одно из старейших предприятий в мире по изготовлению поршневых компрессоров

- широкая номенклатура;
- высокая эффективность и надежность;
- большой ресурс работы;
- автоматизированная система контроля, управления и защиты;
- гарантийное обслуживание.

[www.frunze.com.ua](http://www.frunze.com.ua)

### ОПЫТ, которому можно доверять!



Украина, 40004, г.Сумы, ул.Горького, 58  
[www.frunze.com.ua](http://www.frunze.com.ua)  
**управление продаж:**  
 т. +38 0542 78 84 64, ф. +38 0542 22 63 62  
**отдел маркетинга:**  
 т. +38 0542 78 05 71

Представительство в России, г.Москва  
 т. +7 495 745 88 30, ф. +7 495 745 88 31