

М407621

Министерство высшего и среднего специального образования
СССР
Московское ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена
Трудового Красного Знамени Высшее техническое училище
им. Н.Э.Баумана

На правах рукописи

БОРАНБАЕВ Нурман

У Д К 621.59.661.9

ПАРОВОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ КРИПТОН-ХСЕНОН
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССУ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
РЕКТИФИКАЦИИ

(05.04.03 – гидравлические машины, машины и
аппараты холодильной и криогенной техники)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 1983 г.

Работа выполнена в Московском ордена Ленина, ордена
Октябрьской революции и ордена Трудового Красного Знамени
высшем техническом училище им. Н.Э.Баумана

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор
МАРЧЕНКО И.В.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
БУДНИН С.С.
кандидат технических наук, с.н.с.
ПЕТРОВСКИЙ Ю.В.

Ведущее предприятие: НПО "Криогенмаш"

Защита диссертации состоится "6" июня 1983 г. в
15 часов 30 мин. на заседании специализированного Совета
Х.053.15.07 "Криогенные, холодильные, гидравлические вакуумные
и компрессорные машины и аппараты" МВТУ им. Н.Э.Баумана по
адресу: 107005, Москва, Лефортовская набережная, д.1, корпус
факультета "Энергомашностроение".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МВТУ им.
Н.Э.Баумана.

Автореферат

Ваши отзы
са высылать по
дом 5, специа

Учен
специалист
кандидат

М 407621

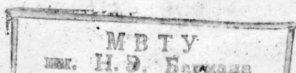
129707621

Актуальность темы. В настоящее время криптон и ксенон широко используются в различных областях народного хозяйства: светотехнике, медицине, в научных исследованиях, радиотехнической промышленности. Несмотря на чрезвычайную рассеянность в атмосфере (в 1 м³ воздуха содержится 1,14 см³ криптона и 0,086 см³ ксенона) воздух является единственным источником промышленного получения этих газов. При комплексном разделении воздуха на крупных воздуходелительных установках с извлечением тяжелых инертных газов повышается экономичность процесса, уменьшается себестоимость основных продуктов разделения. Современные воздуходелительные установки позволяют получать значительное количество криптона и ксенона, однако потребность народного хозяйства в этих газах растет, а также расширяется область их применения. Поэтому совершенствование методов получения криптона и ксенона с целью повышения степени извлечения их из воздуха, а также повышение их чистоты является актуальной задачей.

Сложная технология получения криптона и ксенона включает в себя три этапа. На первом этапе получают криптоно-ксеноновый концентрат с содержанием 0,1+0,2% криптона и ксенона. На втором этапе из криптоно-ксенонового концентрата получают криптоно-ксеноновую смесь. Третий этап промышленного разделения криптоно-ксеноновой смеси на чистые криптон и ксенон осуществляется на небольших установках с использованием ректификационного или адсорбционного способов разделения. Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки.

Адсорбционный способ пригоден при значительных колебаниях примесей низкокипящих компонентов (ННК) азота, кислорода, аргона в смеси и при переработке небольшого количества смеси. Вследствие увеличения объема разделяемых газов промышленное разделение криптоно-ксеноновой смеси целесообразно осуществлять ректификационным способом. Ректификационный способ обеспечивает более высокий коэффициент извлечения ксенона, который достигает 99% и более. Кроме того, при использовании ректификационного способа на всех этапах промышленного получения криптона и ксенона используется одинаковый способ разделения.

При расчете установок для получения чистого ксенона из смеси с высокой степенью извлечения необходимо иметь надежные данные



по парожидкостному равновесию системы криптон-ксенон. Известные данные по фазовому равновесию жидкость-пар системы криптон-ксенон не охватывают всю область давлений и концентраций, которые необходимы для расчетов. Такие данные могут быть получены лишь при экспериментальном исследовании.

Цель работы. Разработка надежного метода расчета элемента низкотемпературной ректификационной установки для разделения криптоно-ксеноновой смеси на основе полученных в настоящей работе экспериментальных и расчетных данных по фазовому равновесию системы криптон-ксенон.

Для достижения этой цели на основании анализа опубликованных данных по фазовому равновесию жидкость-пар системы криптон-ксенон была установлена область исследования значений величин давления, температуры и концентрации, ранее неисследованных и представляющих практический интерес для процесса ректификации.

Научная новизна:

- экспериментально исследовано фазовое равновесие жидкость-пар системы криптон-ксенон, и впервые получены данные в диапазоне значений температуры от 125,48 до 140,40 К и концентрации ксенона от 1,43 до 11,35%. Получено 16 экспериментальных точек парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон;
- разработаны метод и алгоритм термодинамической проверки изотермических экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость-пар системы криптон-ксенон;
- впервые составлены $T - x$, $P - x$ термодинамические диаграммы парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон при $P = const$ на основе экспериментальных данных.

Результаты работы. Получены экспериментальные данные по парожидкостному равновесию системы криптон-ксенон. Разработаны методика и алгоритм расчета термодинамических свойств парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон по экспериментальным данным. Для инженерных расчетов на основе экспериментальных данных по равновесию получены аналитические зависимости, связывающие составы равновесных фаз, давление и температуру кипения смеси, исключаящие итерационные вычисления при их использовании.

Созданы методика и алгоритм расчета элемента ректификационной установки для разделения криптоно-ксеноновой смеси; алгоритм расчета позволяет определить число теоретических тарелок в колонне в зависимости от давления разделения и флегмового отношения. Определено число теоретических тарелок в концентрационной части колонны при различных давлениях и флегмовых отношениях.

Практическая ценность. Получены рекомендации по проектированию ректификационных аппаратов, предназначенных для разделения криптоно-ксеноновой смеси. Результаты исследования использованы при выполнении научно-исследовательской темы кафедры Э-4 МВТУ им. Н.Э.Баумана, направленной на разработку схемы эффективной установки для разделения криптоно-ксеноновой смеси. Результаты исследования переданы в заинтересованные организации.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научно-технических семинарах кафедры "Криогенная техника и кондиционирование" МВТУ им. Н.Э.Баумана (1980, 1981, 1982), на Всесоюзной научно-технической конференции "Криогенная техника", г.Балашиха, 1982 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Работа изложена на 103 страницах текста, содержит 44 рисунка и 4 таблицы на 44 страницах. Библиография включает в себя 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведены обзор и анализ существующих установок, использующих ректификационный способ разделения криптоно-ксеноновой смеси; методов экспериментального исследования парожидкостного равновесия при низких температурах применительно к исследуемой системе и выбранного для исследования метода; методов исследования и списания равновесных свойств растворов неэлектролитов; способов термодинамической проверки изотермических экспериментальных данных парожидкостного равновесия.

Обзор показал, что в настоящее время промышленное разделе-

изе криптоно-ксеноновой смеси с высоким коэффициентом извлечения ксенона целесообразно осуществлять ректификационным способом. Здесь необходимо в первую очередь отметить работы Фастовского В.Г., Петровского Ю.В., Ровинского А.Е., в которых впервые в отечественной практике были рассмотрены идеи получения чистого ксенона из криптоно-ксеноновой смеси. Эти идеи нашли свое дальнейшее развитие в работах Шевцова А.В. и др., использовавших ректификационный способ разделения применительно к промышленной установке, предназначенной для разделения криптоно-ксеноновой смеси. В работах Кривошеевко Н.А., Фастовского В.Г. и др. предложен двухколонный аппарат, предназначенный для очистки от примесей НКК и разделения криптоно-ксеноновой смеси.

Расчеты предложенных ректификационных аппаратов были основаны на идеальных соотношениях по парожидкостному равновесию системы криптоно-ксенонов. Однако действительное парожидкостное равновесное распределение ксенона в смеси отличается от идеального. В настоящее время имеются экспериментальные данные по фазовому равновесию при больших концентрациях ксенона в жидкой фазе раствора, это — работы Коладо К.Г., Мастера С-Г.Ж., Чуи К.Х. В области малых концентраций ксенона в растворе экспериментальных данных по парожидкостному равновесию системы криптоно-ксенонов в литературе нет. Для организации процесса разделения с высоким коэффициентом извлечения ксенона из смеси необходимо иметь надежные экспериментальные данные по фазовому равновесию во всей области значений концентрации ксенона при рабочем давлении, которое может быть от 0,2 до 0,45 МПа.

Наиболее надежным методом, как следует из обзора, для исследования парожидкостного равновесия при низких температурах является циркуляционный метод, который и был выбран для экспериментального исследования изучаемой системы. Кроме того, использование циркуляционного метода обусловлено наличием богатого литературного материала по методике проведения экспериментов. Здесь необходимо отметить работы Доджа-Дунбара, Фастовского В.Г., Торочешникова Н.С., Наринского Г.Б., Стритта, Мастера, успешно использовавших этот метод в своих исследованиях.

В обзоре показано, что из известных теоретических методов

исследования равновесных свойств растворов неэлектролитов наиболее приемлемой для системы криптон-ксенон является теория регулярных растворов Гильдебранда, которая на основе физических свойств чистых веществ позволяет предсказать поведение их растворов. Из анализа эмпирических и полуэмпирических методов описания экспериментальных данных избыточных термодинамических функций неидеальных растворов был сделан вывод, что из известных в настоящее время уравнений Маргулеса, Ван-Дазера, Бооля и др., используемых для этой цели, наиболее приемлемым для изучаемой системы является полуэмпирическое уравнение Вильсона.

Анализ способов термодинамической проверки изотермических экспериментальных данных по парожидкостному равновесию неидеальных растворов показал, что наиболее часто в этих целях используются способы, предложенные в работах Херрингтона-Редлиха и Кистера, Котана В.Б., Наринского Г.Б., Ван-Несса и др. Из обзора следует, что известные экспериментальные данные по парожидкостному равновесию системы криптон-ксенон необходимо подвергнуть термодинамической проверке. Однако использовать известные способы термодинамической проверки затруднительно в связи с незначительностью изотермических измерений.

Основываясь на анализе предшествующих исследований, были поставлены следующие конкретные задачи работы:

- выяснение возможности теоретического описания парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон на основе теории регулярных растворов Гильдебранда (в области малых концентраций ксенона в криптоне и температуре раствора от 125+140 К);
- создание экспериментальной низкотемпературной установки для исследования фазового равновесия жидкость-пар системы криптон-ксенон в интервале температур от 125 до 140 К, не исследованном ранее;
- проведение экспериментального исследования фазового парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон в температурном интервале от 125 до 140 К в области значений концентраций ксенона в жидкой фазе раствора от 1,5 до 12%;
- разработка алгоритма термодинамической проверки известных экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость-пар системы криптон-ксенон и разработка методики анализа известных и полученных в настоящей работе данных с целью их обобщения;

- получение зависимостей, аппроксимирующих P , T , x , y - экспериментальные данные парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон, и построение термодинамических диаграмм для области давлений, представляющей практический интерес ;

- разработка инженерной методики расчета ректификационной колонны с использованием полученных в работе результатов исследования с целью получения практических рекомендаций для расчета ректификационных колонн, предназначенных для разделения криптон-ксеноновой смеси.

Во второй главе изложена методика определения термодинамических величин, необходимых при описании парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон, алгоритм термодинамической проверки изотермических экспериментальных данных исследуемой системы, методика анализа экспериментальных данных с помощью интерполяционного уравнения Вильсона, результаты расчетов по предсказанию парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон в области бесконечно разбавленного раствора ксенона в криптоне.

В основе расчетов термодинамических величин при фазовом равновесии по Льюису лежит условие равенства фугитивности компонента в равновесных фазах:

$$f_i^V = P \varphi_i y_i = x_i \gamma_i f_i^{oL} \exp \frac{P V_i^L}{RT} = f_i^L, \quad (I)$$

где f_i^V - фугитивность компонента i ; индекс V - означает пар ; индекс L - означает жидкость ; индекс i - означает номер компонента (криптон-1, ксенон-2) ; f_i^{oL} - стандартная фугитивность компонента ; y_i, x_i - соответственно мольные доли компонента в паровой и жидкой фазах ; φ_i - коэффициент фугитивности компонента ; γ_i - коэффициент активности компонента ; P - давление паров смеси ; R - универсальная газовая постоянная ; T - абсолютная температура ; V_i^L - мольный объем компонента при температуре раствора. Для определения значения величины φ_i было использовано уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом, которое в исследованном интервале давлений и температур является корректным. Величина f_i^{oL} определялась по условиям симметричной нормализации коэффициентов активности. Для решения выражения (I) значения величины давления насыщенных паров чистого компонента, мольного объема чистого компонента,

второго вириального коэффициента определялись по известным из литературы аппроксимациям и корреляциям, основанным на экспериментальных данных. Эти величины и производные от них при температуре раствора ниже 161,39 К для ксенона экстраполировались из области жидкого состояния. Выражение (I) было использовано при определении значения величины $\delta_i^{\text{ж}}$ по экспериментально установленным значениям параметров T , P , x_i , y_i .

Применительно к исследуемой системе был разработан способ термодинамической проверки, где известные экспериментальные значения давления паров P были аппроксимированы по степеням x , полиномом четвертой степени. Состав паровой фазы определялся решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \varphi_i y_i P = \delta_i x_i f_i^{\text{ж}} \exp \frac{P V_i^{\text{ж}}}{RT} \\ y_1 + y_2 = 1, \\ x_1 d \ln \delta_1 + x_2 d \ln \delta_2 = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Решение системы уравнений (2) получено путем минимизации методом конфигураций специально сформулированных для этой цели функционалов:

$$\begin{cases} F_1 = \left(P - \frac{\delta_1 x_1 f_1^{\text{ж}} \exp \frac{P V_1^{\text{ж}}}{RT}}{\varphi_1 y_1} \right)^2 + \left(P - \frac{\delta_2 x_2 f_2^{\text{ж}} \exp \frac{P V_2^{\text{ж}}}{RT}}{\varphi_2 y_2} \right)^2, \\ F_2 = \left(P - \frac{\delta_1 x_1 f_1^{\text{ж}} \exp \frac{P V_1^{\text{ж}}}{RT}}{\varphi_1} - \frac{\delta_2 x_2 f_2^{\text{ж}} \exp \frac{P V_2^{\text{ж}}}{RT}}{\varphi_2} \right)^2. \end{cases} \quad (3)$$

Нулевому значению функционалов соответствуют равновесные значения y_i , φ_i и δ_i , γ_i . Расчетные значения y_i сравнили с экспериментальными, в случае хорошей термодинамической согласованности наблюдалось совпадение в пределах экспериментальной погрешности.

Для анализа экспериментальных значений $\delta_i^{\text{ж}}$ было использовано двухпараметрическое уравнение Вильсона, из которого следует:

$$\begin{cases} \ln \delta_1 = -\ln(x_1 + \lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12} x_2} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + \lambda_{21} x_1} \right), \\ \ln \delta_2 = -\ln(x_2 + \lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12} x_2} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + \lambda_{21} x_1} \right). \end{cases} \quad (4)$$

Здесь значения параметров λ_{ij} определяются из выражения:

$$\lambda_{ij} = \frac{V_i^L}{V_i^G} \exp \left[- \frac{(\delta_{ij} - \delta_{ii})}{RT} \right], \quad (5)$$

где $(\delta_{ij} - \delta_{ii})$ — энергетические параметры уравнения Вильсона.

Значения параметров λ_{ij} были определены путем минимизации функционала Холмса. Если экспериментальные значения δ_i^2 хорошо термодинамически согласованы, то расчетные значения λ_{ij} не зависят от состава x_i при $T = \text{const}$ и определены в пределах экспериментальной погрешности δ_i^2 во всем диапазоне x_i . Кроме того известно, что параметры λ_{ij} должны удовлетворять требованиям однозначности найденного решения. Эти ограничения позволили проанализировать ряд экспериментальных значений δ_i^2 для определения температурной зависимости параметров уравнения Вильсона.

Теоретическое значение величины δ_i^2 было оценено с помощью теории регулярных растворов Гильдебранда:

$$RT \ln \delta_i^2 = V_i^L \left(\frac{V_i^L x_i}{V_i^L x_i + V_i^L x_2} \right)^2 \left[(\delta_i - \delta_2)^2 + 2 \epsilon_{12} \delta_i \delta_2 \right], \quad (6)$$

где δ_i — параметр растворимости компонента i определялся по экспериментальным данным о теплоте испарения, которая для ксенона была экстраполирована из области жидкого состояния в область температур ниже тройной точки; ϵ_{12} — константа бинарного взаимодействия определяется по теории Лондона о дисперсионном взаимодействии.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию парокислотного равновесия системы криптон-ксенон, описана конструкция установки, принцип работы основных ее узлов, методика проведения экспериментов, обоснованы погрешности измеряемых параметров.

Для исследования использован циркуляционный метод с приборной системой криостатирования. Криостат экспериментальной установки (см. рис. I) представляет собой цилиндрическую емкость, внутри которой расположены элементы системы криостатирования, необходимые для заправки и контроля уровня и расхода криоагента, и криостатируемый сосуд равновесия. В качестве криоагента использовался жидкий азот или воздух, поступающий по трубке I4 в резервуар I9, трубки 3, 4, I3 служат для отвода паров криоагента и измерения его уровня в резервуаре. Жидкий криоагент,

Табл. 1.
Результаты эксперимен-
тального исследования

Т, К	$X_2, \%$	$Y_2, \%$	$P, \text{кПа}$
125,48	1,57	0,0845	152,7
	2,236	0,1230	151,6
	6,900	0,3787	144,8
130,46	11,35	0,6205	138,6
	1,502	0,0951	214,4
	2,123	0,1343	213,1
135,44	5,821	0,4290	203,3
	11,14	0,7069	194,6
	1,183	0,1070	293,7
140,40	2,074	0,1495	291,9
	6,842	0,4940	278,1
	11,38	0,8153	265,6
145,44	1,434	0,1168	392,4
	2,032	0,1858	369,9
	6,802	0,5571	371,3
150,40	11,44	0,9519	353,9

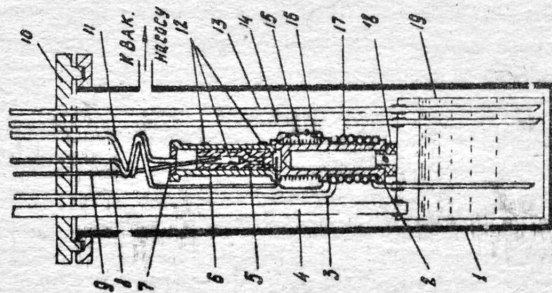


Рис. 1. Криостат

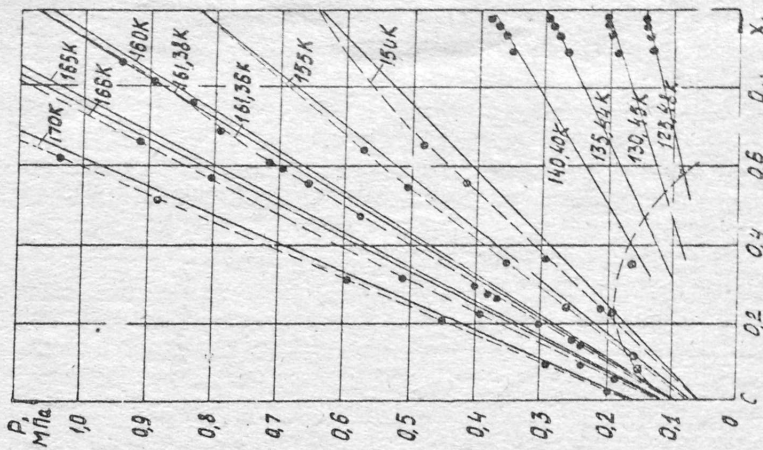


Рис. 2. Р-х экспериментальные данные системы Кв-Хе

проходя через теплообменник 17, охлаждал цилиндр 2 и сосуд равновесия 6. Нагреватель 15 имеет экран 16 и предназначен для поддержания температуры сосуда равновесия. Управляющий сигнал на нагреватель 15 поступал от регулятора температуры. Нижний наружный платиновый термометр-сопротивление 12 является датчиком температуры сосуда равновесия для регулятора температуры. Внутри сосуда равновесия имеется цилиндр с трехзаходной винтовой нарезкой 7, выполненный как и элементы 2, 6, 17 из меди. Исследуемая смесь по трубке 8 поступала в криостатируемый сосуд равновесия 6, где конденсировалась, переходя в жидкую фазу. Паровая фаза смеси поднималась по каналам винтовой нарезки цилиндра 5, тщательно перемешивалась с жидкой фазой и отводилась из сосуда равновесия по трубке 11. Капиллярная трубка 9 служила для отбора пробы жидкой фазы смеси для анализа. Циркуляция паровой фазы смеси осуществлялась по замкнутому контуру с помощью герметичного возбудителя расхода ротационного типа. В системе циркуляции паровой фазы смеси предусмотрено регулирование расхода для установления режимов тщательного гидродинамического перемешивания равновесных фаз. Устройство, помещенное в криостат, изолировано майларом и покоится на трубках 4, 13, 14, прикрепленных к фланцу 10.

Изменение температуры криостатируемой жидкой фазы смеси осуществлялось с помощью платинового термометра-сопротивления 12, оттарированного специально для этих целей и находящегося внутри цилиндра 5. Вторичным прибором для измерения сопротивления служил образцовый мост МО-62 (класс точности 0,01), измерение проводилось по трехпроводной схеме. Абсолютная погрешность измерения температуры — $\pm 0,01$ К.

Измерение давления осуществлялось с помощью образцового барометра МД-49-2 с погрешностью 133 Па и образцовых манометров типа МО, вакуумметров типа ВО (класс точности приборов 0,4). Погрешность определения абсолютного давления — 0,5%.

Анализ газовых смесей проводился с помощью хроматографа ЛХМ-8 МД с детектором по теплопроводности. Газом-носителем служил гелий высокой чистоты (ТУ51-689-75). Разделительная колонка (3 м) заполнялась синтетическим цеолитом *NaX*. Для измерения площадей пиков использован цифровой автоматический интегратор ИО-02. Анализируемые пробы пара и жидкости вводились не-

посредственно в хроматограф. Тарировка хроматографа была выполнена с помощью эталонных смесей, приготовленных методом давления. Смесей для исследований и тарировки хроматографа были приготовлены из криптона (ГОСТ 10218-77) и ксенона (ГОСТ 10219-77) высокой чистоты, в которых содержание примесей было не более 0,01%. Смесей, использованные в исследованиях, подвергались дополнительной отгонке от примесей НКК. Обработка опытных данных составов равновесных фаз осуществлялась методами математической статистики. Считенные отсчитываемые погрешности измерений по ксенону для жидкой фазы смеси - 0,5%, для паровой фазы смеси - 1,0%.

Результаты исследования приведены в табл. I и для наглядности изображены на рис. 2 в координатах $P-x_1$, они относятся к области температур от 125,48 до 140,40 К. Данные в температурном интервале от 150 до 170 К известны по литературным источникам.

В четвертой главе выполнен анализ экспериментальных данных по парожидкостному равновесию системы криптон-ксенон, полученных в настоящей работе, и данных, опубликованных ранее; приведена методика построения термодинамических диаграмм и аналитических зависимостей, связывающих составы равновесных фаз, и методика расчета высоты ректификационной колонны для разделения исследуемой смеси; также приведены результаты расчета элемента колонны и даны рекомендации по проектированию разделительных аппаратов.

Анализ экспериментальных данных (δ_1^p) показал, что в исследованном диапазоне параметров наблюдается положительное отклонение поведения раствора от идеального; значения параметров уравнения Вильсона относятся к области однозначных решений. Установлено, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют надежно описать неидеальность жидкой фазы раствора при глубокой экстраполяции параметров, а полученные значения параметров Λ_{ij} были использованы для определения их температурной зависимости по уравнению Вильсона: показано, что часть экспериментальных значений δ_1^p , полученных в исследованиях Мастера в области давлений выше 0,45 МПа, имеют расхождения с данными, полученными в настоящей работе, и с данными Коладо и Чуи. Однако для области низких давлений

(0,2+0,45 МПа) все экспериментальные значения y_i^* были получены с помощью уравнения Вильсона с относительной погрешностью в пределах экспериментальной. Полученная температурная зависимость параметров уравнения Вильсона использована для расчетов коэффициентов активности, необходимых для построения термодинамических диаграмм Т-х, I-х при $P = const$, для чего был составлен алгоритм расчета. На рис.3 представлены диаграммы Т-х, построенные на основании расчетных данных по идеальным соотношениям (линия 1), и действительная диаграмма, построенная с учетом температурной зависимости параметров уравнения Вильсона (линия 2). Линия кристаллизации ксенона (линия 3) построена по известным экспериментальным данным.

Для инженерных расчетов ректификационной колонны на ЭВМ полученные в настоящей работе результаты расчетов изобарических данных были аппроксимированы. Для аппроксимации был использован коэффициент разделения α :

$$\ln \alpha = \ln \frac{x_1 y_1}{x_2 y_2} = A_1 + A_2 x_1 + A_3 x_1^2 + A_4 x_1^3. \quad (7)$$

В зависимости (7) коэффициенты $A_1 + A_4$ аппроксимированы по степеням давления:

$$\begin{aligned} A_1 &= 3,06846 + P[-4,7260893 + P(7,8979574 - P \cdot 5,3903518)], \\ A_2 &= 4,30344 + P[-8,8362595 + P(9,8571448 - P \cdot 4,0427681)], \\ A_3 &= -7,31344 + P[19,787712 + P(-25,601349 + P \cdot 12,128302)], \\ A_4 &= 3,35351 + P[-10,109953 + P(13,257147 - P \cdot 6,0641518)], \end{aligned} \quad (8)$$

где P - давление, МПа.

Состав паровой фазы при заданных значениях давления и состава смеси в жидкой фазе равен:

$$y_i = \alpha x_i / (x_2 + \alpha x_1). \quad (9)$$

Значение температуры кипения смеси определяется из выражения:

$$\ln(P/0,101325) = A + B/T, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 9,36546 - 15,40755x + 56,9793x^2 - 86,1694x^3 + 60,5373x^4 - 16,0x^5, \\ B &= -1543,561 + 4244,17x - 13864,97x^2 + 20942,37x^3 - 14895,52x^4 + 4000,0x^5. \end{aligned}$$

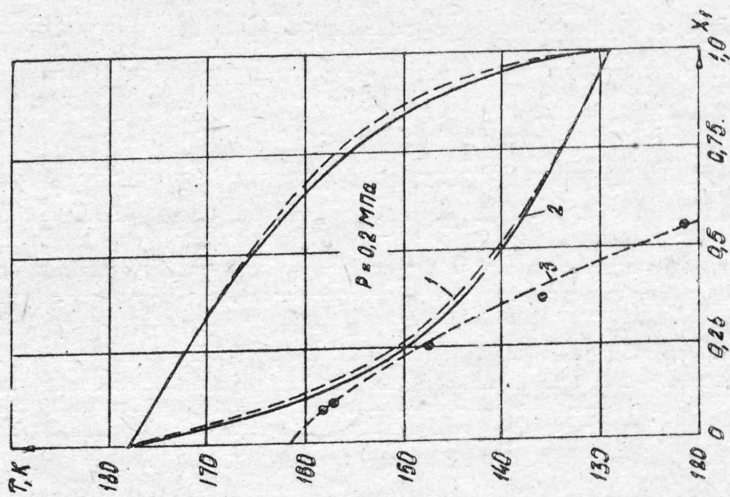


Рис. 3. Диаграмма Т-х, системы K_2 -Xe

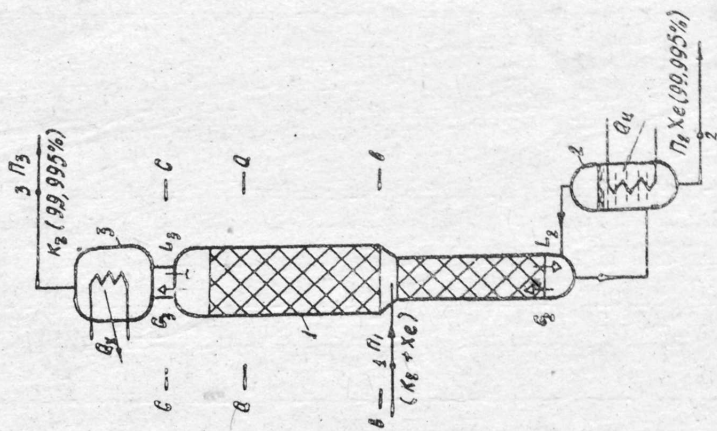


Рис. 4. Схема ректификационной колонны

Зависимости (7+10) позволяют рассчитывать состав паровой фазы и температуру кипения смеси в интервале давлений от 0,2 до 0,45 МПа с относительной погрешностью 0,5%, исключая итерационные вычисления. Аналитические зависимости (7+10) использованы при разработке алгоритма расчета числа теоретических тарелок (ЧТТ) концентрационной секции ректификационной колонны, предназначенной для разделения криптоно-ксеноновой смеси.

Смесь П, (см.рис.4) состоит из криптона и ксенона (концентрация криптона около 93,5%), подается в середину колонны I. В колонне осуществляется разделение: пар, обогащенный низкокипящим компонентом – криптоном, поднимается в конденсатор 3. На отрезку пару G стекает жидкость L, обогащаясь высококипящим компонентом – ксеноном, которая стекает в испаритель 3. Для осуществления процесса ректификации в испаритель подводится тепло Q_u , а из конденсатора тепло отводится Q_k . В режиме непрерывной ректификации из уравнения материального баланса для верхнего участка колонны от текущего сечения "а-а" до верхнего "с-с" уравнение рабочей линии имеет вид :

$$X_{kz} = \left(\frac{G}{L} \right) Y_{kz} - \frac{P_3}{L} Y_{zkz}, \quad (II)$$

где (G/L) – флегмовое отношение; P_3 – материальный поток в сечении 3; Y_{zkz} – концентрация криптона в сечении 3. Как известно, состав смеси в верхнем участке колонны меняется незначительно, всего примерно на 6,5% по криптону, поэтому с достаточной для практических расчетов ^{точностью} принято, что потоки флегмы и пара в этих сечениях постоянны и каждый равен среднему арифметическому значению. Алгоритм расчета ЧТТ сводится к последовательному вычислению числа теоретических ступеней разделения, необходимых для достижения заданной концентрации криптона в сечении 3, начиная от точки I. При этом считалось, что на разделение поступает сухой насыщенный пар; состав жидкости определяется по уравнению (II), а равновесный ей пар определяется по зависимостям (6+9) (давление в колонне известно). Предлагаемая методика и алгоритм расчета позволяют быстро и с достаточной точностью определять ЧТТ верхней части разделительного аппарата при заданных исходных данных : давлении

разделения в колонне, материальном потоке II, , флегмовом отношении в точке 3, концентрациях компонентов в сечениях I, 2, 3. Расчеты ЧТТ были проведены при значениях давления 0,2, 0,25, 0,35 МПа в интервале флегмовых отношений от 0,15 до 0,55. Анализ расчетов показал, что область целесообразных флегмовых отношений находится в пределах с 0,25 до 0,35.

Для сравнения был также проведен расчет ЧТТ, когда фазовое равновесие в колонне описано по идеальным соотношениям. Установлено, что при флегмовом отношении 1,3 и давлении в колонне 0,2 МПа ЧТТ на 34% ниже действительного.

В В О Д Ы

1. Создан низкотемпературный экспериментальный стенд и выполнено впервые экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-пар системы криптон-ксенон в интервале температур от 125,48 до 140,40 К и концентраций ксенона в жидкой фазе раствора от 1,43 до 11,35%. Получено 16 экспериментальных точек парожидкостного равновесия системы криптон-ксенон (см. табл. I).

2. Показано, что значения коэффициентов активности ксенона по теории Гильдебранда в интервале температур от 125 до 140 К в области бесконечно разбавленного раствора ксенона в криптоне примерно на 20% ниже экспериментальных.

3. Разработана методика и алгоритм термодинамической проверки изотермических экспериментальных данных. Проведена корректировка известных экспериментальных данных.

4. Выполнен анализ полученных в работе экспериментальных данных и опубликованных в литературе. Предложена температурная зависимость параметров уравнения Вильсона в интервале от 125 до 170 К, справедливая для области давлений от 0,2 до 0,45 МПа, с относительной погрешностью около 5%.

5. Температурная зависимость параметров уравнения Вильсона использована для получения I-x, T-x диаграмм и табличных данных по фазовому равновесию системы криптон-ксенон в интервале давлений от 0,2 до 0,45 МПа (при P=0,2 см. рис. 3). Получены аналитические зависимости (7, 10), связывающие со-

тати равновесных фаз, давление и температуру кипения смеси, исключаящие итерационные вычисления.

6. Оценено, что минимальное давление при разделении криптоно-ксеноновой смеси, исключаящее образование кристаллического ксенона во всем диапазоне концентраций раствора, равно 0,2 МПа (см.рис.3).

7. Приведены методика расчета и практические рекомендации к определению высоты ректификационной колонны, предназначенной для разделения криптоно-ксеноновой смеси.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Глухов С.Д., Шевцов А.В., Боранбаев Н. О фазовом равновесии жидкость-пар для системы криптон-ксенон.- Труды МВТУ, М., 1982, № 381, Криогенная техника и кондиционирование, с.71+77.

2. Боранбаев Н., Марфенина И.В. Экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-пар разбавленного раствора ксенона в криптоне.-Тезисы доклада/Всесоюзная научно-техническая конференция "Криогенная техника".-Балашиха, 1982, с.202.

3. Боранбаев Н., Глухов С.Д., Шевцов А.В. Экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-пар системы криптон-ксенон.- М., 1982. -14 с.- Рукопись представлена МВТУ им. Н.Э.Баумана, деп. в ВИНТИ за № 3021-82 г.

Горюхиной



Л - 99503 от 19.04.83 Заказ 653 Объем I п.л. Тираж 100 экз.

Ротапринт МВТУ 107005, Москва, Б-5, 2-ая Бауманская, д.5