Technologie kriogeniczne
Maciej Chorowski

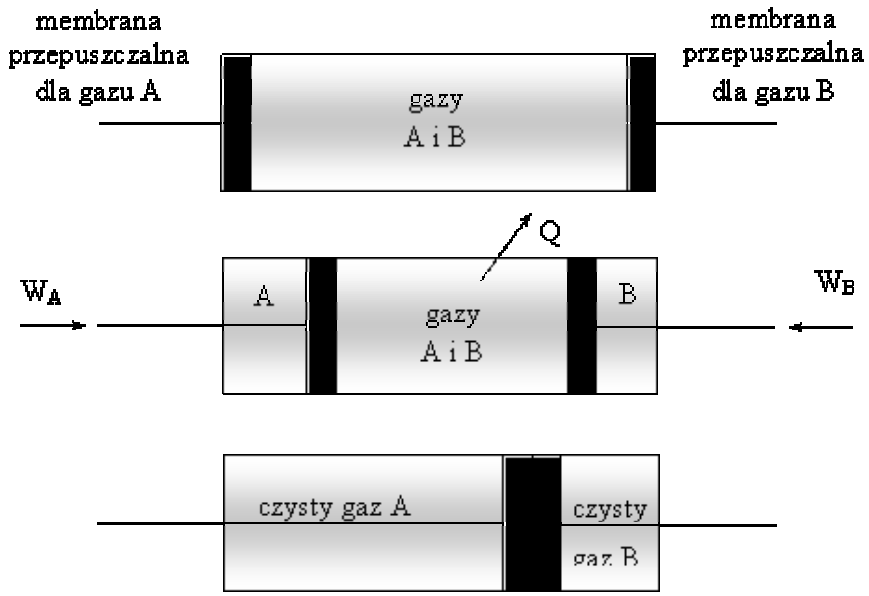
Rozdział mieszanin gazowych

Jednym z głównych obszarów zastosowań kriotechniki jest rozdział mieszanin gazowych poprzez ich skroplenie jedną ze znanych metod, a następnie poddanie skroplonej mieszaniny procesowi rektyfikacji. Rektyfikacja skroplonego powietrza jest najszerzej stosowaną w przemyśle technologią uzyskiwania tlenu, azotu argonu, kryptonu i ksenonu. Podobnie praktycznie cały hel produkowany obecnie na świecie jest uzyskiwany metodami kriogenicznymi z gazu ziemnego, w którym może stanowić niewielką domieszkę (rzędu ułamka procenta, przy czym za ekonomicznie opłacalny uważa się odzysk helu z gazu ziemnego, jeżeli jego zawartość przekracza 0,2%). Podobnie niskowrzące składniki gazu ziemnego takie jak metan, etan czy etylen są wydzielane z niego metodami kriogenicznymi. Procesy takie znajdują również zastosowanie przy odazotowywaniu gazu ziemnego, uzyskiwaniu czystego wodoru z gazu koksowniczego czy wydzielaniu deuteru z wodoru. Procesy niskotemperaturowe nie są jedynymi przemysłowymi metodami rozdzielania mieszanin gazowych. Podobne efekty można również uzyskać stosują membrany przepuszczalne dla niektórych składników mieszaniny lub metody sorpcyjne. Jednak w przypadku instalacji o dużych wydajnościach, przekraczających około 200 ton produktów gazowych na dobę, stosuje się niemal wyłącznie metody kriogeniczne.

Termodynamiczne podstawy rozdziału mieszanin gazowych.

Jak wynika z termodynamiki entropia mieszaniny gazów jest wyższa od sumy entropii poszczególnych składników znajdujących się pod tym samym ciśnieniem i przy tej samej temperaturze co mieszanina. Nie jest możliwe rozdzielenie mieszaniny gazów bez wykonania pracy zewnętrznej, gdyż naruszyłoby to II Zasadę Termodynamiki.
Zauważmy, że analogiczna sytuacja zachodzi przy przenoszeniu ciepła z niższego poziomu temperatur na poziom wyższy. Podobnie jak działaniu każdej chłodziarki musi towarzyszyć wykonanie pracy tak niemożliwe jest skonstruowanie separatora mieszaniny gazów, który nie pobierałby energii z zewnątrz. Zasadne staje się pytanie o minimalną pracę rozdziału mieszaniny gazów, która stanowi punkt odniesienia analizy efektywności działania rzeczywistych separatorów.
Przeanalizujmy idealny sposób rozdziału mieszaniny dwóch gazów i rozważmy znany z podręczników termodynamiki układ wykorzystujący koncepcję tzw. błon półprzepuszczalnych i przedstawiony na rysunku 1. Mieszanina dwóch gazów, oznaczonych przez A i B umieszczona jest w cylindrze zamkniętym z obu stron szczelnie dopasowanymi tłokami, przy czym tłok lewy wykonany jest z membrany przepuszczalnej dla gazu A, a nieprzepuszczalnej dla gazu B, natomiast tłok prawy jest przepuszczalny dla gazu B, natomiast całkowicie szczelny dla gazu A. Niech oba tłoki zaczną się do siebie zbliżać w sposób odwracalny tak, że temperatura gazu pomiędzy i na zewnątrz tłoków pozostaje w równowadze z otoczeniem oraz ciśnienia po obu stronach tłoków są zrównoważone. W wyniku ruchu tłoków gaz A zacznie się gromadzić po lewej stronie tłoka lewego, natomiast gaz B po prawej stronie tłoka prawego. Po zetknięciu się tłoków oba gazy zostają całkowicie rozdzielone. W tym czasie gaz A został sprężony od ciśnienia parcjalnego P_A do ciśnienia P, natomiast gaz B od ciśnienia parcjalnego P_B również do ciśnienia P. Wykonana została praca chociaż w układzie nie występowały różnice ciśnień. Oba gazy zostały sprężone od swoich ciśnień parcjalnych do ciśnienia całkowitego, przy czym proces sprężania był procesem

izotermicznym. Jest to najmniejsza z możliwych praca, którą należy wykonać na rzecz rozdzielanych gazów i stanowi ona punkt odniesienia wszystkich rzeczywistych instalacji rozdziału mieszanin gazowych.



Rys. 1. Rozdzielanie mieszaniny gazów A i B przy użyciu błon półprzepuszczalnych.

Praca sprężania gazów A i B dana jest odpowiednio wzorami 1 oraz 2. Niech xA oznacza molowy udział gazu A w mieszaninie, natomiast xB molowy udział składnika B. Zauważmy, że w mieszaninie dwuskładnikowej zachodzi: $x_A + x_B = 1$.

$$W_A = -\int_{x_A}^{P} P\,pdv = -n_A RT \ln x_A \qquad (1)$$

$$W_B = -\int_{x_B}^{P} P\,pdv = -n_B RT \ln x_B \qquad (2)$$

gdzie: R , [J/(mol K)] – indywidualna stała gazowa, T, [K] – temperatura.

Całkowita praca rozdziału mieszaniny dwuskładnikowej jest równa:

$$W = W_A + W_B = n_A RT \ln\frac{1}{x_A} + n_B RT \ln\frac{1}{x_B} \qquad (3)$$

W przypadku mieszaniny *z* składników o udziałach molowych oznaczonych odpowiednio przez x_i, minimalna praca rozdziału tej mieszaniny jest równa:

$$W = RT\sum_{i=1}^{z} n_i \ln\frac{1}{x_i} \qquad (4)$$

Jeżeli rozdziałowi podlega 1 mol mieszaniny, to wzór (4) przyjmuje postać:

$$W = RT\sum_{i=1}^{z} x_i \ln\frac{1}{x_i} \qquad (5)$$

Analogiczny wynik uzyskuje się analizując wzrost entropii mieszaniny gazów w stosunku do entropii składników przed zmieszaniem. Z termodynamiki wiadomo, że przyrost entropii właściwej podczas nieodwracalnego mieszania gazów o jednakowych temperaturach w układzie adiabatycznym jest równy (dla jednego mola mieszaniny):

$$\Delta s = R\sum_{i=1}^{z} x_i \ln\frac{1}{x_i} \qquad (6)$$

Stosując prawo Gouya-Stodoli można policzyć stratę pracy wynikającą ze wzrostu entropii w procesie mieszania łącznie 1 mola gazów. Strata ta jest równa przyrostowi entropii pomnożonemu przez temperaturę otoczenia, a więc:

$$W = \Delta s \cdot T = RT\sum_{i=1}^{z} x_i \ln\frac{1}{x_i}\ , \qquad (7)$$

co jest identyczne z równaniem (5).

Rozdział powietrza na składniki. Praca minimalna rozdziału.

Powietrze jest złożoną mieszaniną gazową składającą się z azotu, tlenu, argonu, dwutlenku węgla i znikomych ilości gazów szlachetnych: neonu, helu, kryptonu, ksenonu. Ponadto powietrze zawiera parę wodną, której ilość zależy od temperatury i względnej wilgotności. Gęstość powietrza w warunkach normalnych (0 ^{o}C, 1013,2 hPa) wynosi 1,29 kg/m^3, temperatura topnienia 60,16 K, temperatura wrzenia 80,16 K, temperatura krytyczna 132,56 K, ciśnienie krytyczne 3,75 MPa.

Skład powietrza atmosferycznego podano w tabeli 1. W większości praktycznych przypadków powietrze można traktować jako mieszaninę dwuskładnikową 79,1 % azotu i 20,9 % tlenu (argon zostaje wliczony do azotu) lub mieszaninę trójskładnikową 78,2 % azotu i 20,9 % tlenu oraz 0,9 % argonu.

Tabela 1. Skład powietrza atmosferycznego.

Składnik	**Udział objętościowy w %**	**Udział masowy w %**
Tlen	20,93	23,1
Azot	78,03	75,6
Dwutlenek węgla	0,03	0,046
Argon	0,932	1,2862
Wodór	$5\cdot10^{-5}$	$3,6\cdot10^{-6}$
Neon	$1,5\cdot10^{-2}$	$1,2\cdot10^{-3}$
Hel	$5\cdot10^{-1}$	$7\cdot10^{-5}$
Krypton	$1\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$
Ksenon	$0,9\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$
Radon	$6\cdot10^{-18}$	-

W tabeli 2 podano jednostkowe minimalne prace oddzielenia wybranych składników powietrza od pozostałych komponentów mieszaniny. Pracę wydzielenia azotu (pierwszy wiersz tabeli) obliczono przyjmując skład powietrza jako 78,084 % - azot oraz 21,916 % - pozostałe gazy. Podstawiając te dane do wzoru (5) uzyskuje się:

$$W = 8.314 \cdot 300 \cdot (0.78084 \ln \frac{1}{0.78084} + 0.21916 \ln \frac{1}{0.21916}) = 2494.2 \cdot (0.1932 + 0.3327) = 1311.6$$

[J/g mol] mieszaniny, natomiast w przeliczeniu na 1 kg wydzielonego azotu praca jest równa 60 kJ.

Tabela 2. Jednostkowe minimalne prace wydzielenia z powietrza jego składników.

Gaz	Udział molowy %	Praca na mol mieszaniny [kJ/kg mol]	Praca na jednostkę masy [kJ/kg]
Azot	78.084	1311.6	60.0
Tlen	20.946	1280.2	191.0
Argon	0.934	132.1	353.9
Wodór	$3,12 \times 10^{-2}$	7,06	7485
Hel	$1,0 \times 10^{-2}$	0,00427	14,220