

Technologie kriogeniczne

Maciej Chorowski

Rozdział mieszanin gazowych cz.2

Jak już powiedzieliśmy jednym z głównych obszarów zastosowań kriotechniki jest rozdział mieszanin gazowych poprzez ich skroplenie jedną ze znanych metod, a następnie poddanie skroplonej mieszaniny procesowi rektyfikacji.

Zastosowanie metod kriogenicznych w przemyśle wytwarzającym gazy techniczne zaczęło się na przełomie wieku XIX i XX. W roku 1895 Carl von Linde po raz pierwszy zastosował na skalę przemysłową metodę skroplenia powietrza i następnie jego rektyfikacji. W procesie skroplenia powietrza Linde wykorzystał zjawisko izentalpowego dławienia (Joulea-Thomsona) powietrza wstępnie oziębionego w rekuperacyjnym wymienniku ciepła. Zastosowanie tej metody skraplania powietrza następnie połączonej z jego rozdziałem na tlen i azot w kolumnie rektyfikacyjnej zaowocowało szybkim rozwojem firmy Linde A.G., dzisiaj jednego z głównych producentów gazów technicznych i urządzeń oraz instalacji kriogenicznych. W roku 1902 Georges Claude zastosował do skroplenia powietrza cykl z rozprężarką. Pierwsze rozprężarki Claude'a były tłokowymi maszynami z uszczelnieniami wykonanymi ze skóry i powstałymi na bazie maszyn parowych. W tym samym roku Georges Claude założył firmę L'Air Liquide, która dzisiaj jest największym producentem gazów technicznych na świecie, jak również globalnym liderem w kriogenice helowej.

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%). Niskowrzące składniki gazu ziemnego takie jak metan, etan czy etylen są wydzielane metodami niskotemperaturowymi. Procesy takie znajdują również zastosowanie przy odazotowywaniu gazu ziemnego, uzyskiwaniu czystego wodoru z gazu koksowniczego czy nawet wydzielaniu deuteru z wodoru.

Procesy niskotemperaturowe nie są jedynymi przemysłowymi metodami rozdzielania mieszanin gazowych. Podobne efekty można również uzyskać stosując 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.

Podstawowe własności mieszanin.

Omówienie własności mieszanin zaczniemy od przypomnienia znanej z termodynamiki reguły faz Gibbsa:

$$p = s - f + 2 \quad (1)$$

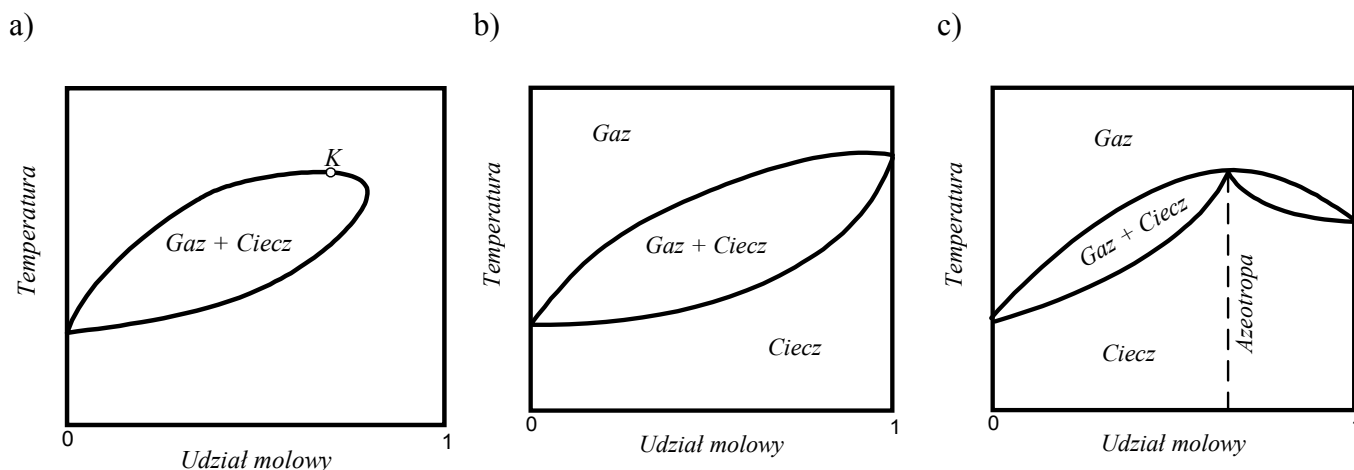
gdzie p – ilość stopni swobody układu (ilość niezależnych parametrów termodynamicznych),
 s – ilość składników, f – ilość faz.

Z reguły faz wynika, że w przypadku układu dwuskładnikowego (np. mieszaniny dwóch gazów) i dwufazowego (np. w postaci będących ze sobą w równowadze cieczy i pary) ilość stopni swobody wynosi dwa. Oznacza to, że jeżeli znane są temperatura i ciśnienie mieszaniny, to udziały molowe składników w obu fazach są zdeterminowane.

Podobnie w przypadku takiej mieszaniny można określić wszystkie jej parametry, jeżeli znane są np. temperatura i udział molowy jednego ze składników w fazie ciekłej.

Dla każdej temperatury i ciśnienia, przy których mieszanina dwuskładnikowa występuje w postaci dwufazowej, można więc określić równowagi fazowe ciecza para.

Na rysunku 1. pokazano równowagi fazowe, które mogą wystąpić w przypadku mieszanin gazów skraplających się w temperaturach kriogenicznych.



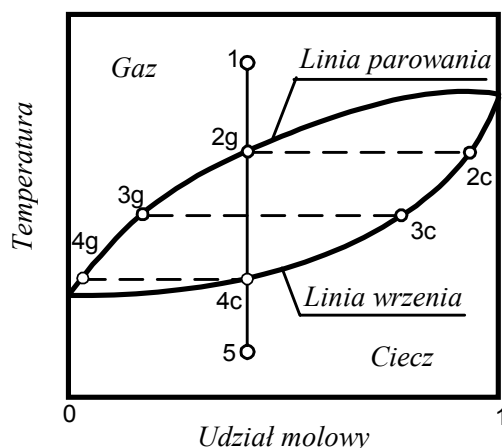
Rysunek 1. Typowe równowagi fazowe mieszaniny dwuskładnikowej; a) ciśnienie mieszaniny niższe od ciśnienia krytycznego obu składników; b) ciśnienie mieszaniny pośrednie pomiędzy ciśnieniem krytycznym obu składników; c) mieszanina azeotropowa

Rysunek 1a przedstawia dwufazową mieszaninę składającą się z gazów, których ciśnienia krytyczne są znacznie wyższe od ciśnienia mieszaniny. Górną krzywą nazywamy linią rosy, gdyż po oziębieniu mieszaniny do temperatury wyznaczającej położenie tej krzywej pojawiają się pierwsze kropelki cieczy, natomiast dolną krzywą nazywamy linią pęcherzyków. Przykładem takiej mieszaniny jest ciekłe powietrze traktowane jako mieszanina azotu i tlenu w zakresie ciśnień 100 – 1000 kPa.

W przypadku pokazanym schematycznie na rysunku 1b, ciśnienie krytyczne jednego ze składników jest niższe od ciśnienia mieszaniny. Taki przebieg krzywych równowagi fazowej ciecza-para będzie charakteryzował np. mieszaninę azotu i helu przy ciśnieniu 2000 kPa.

Rysunek 1c przedstawia mieszaninę tworzącą azeotrop, której przykładem jest mieszanina acetonu i chloroformu pod ciśnieniem normalnym (101,3 kPa). Mieszaniny takiej nie można rozdzielić poprzez rektyfikację po osiągnięciu przez ciecz składu azeotropu. W przypadku mieszanin kriogenicznych azeotropy praktycznie nie występują.

Rozważmy teraz zachowanie się mieszaniny dwóch gazów (np. mieszaniny azotu i tlenu) tworzącej równowagi fazowe typu 1a w trakcie jej oziębiania od stanu 1 (gaz) do stanu 5 (ciecz) - rysunek 2.



Rysunek. 2 Kondensacja mieszaniny dwuskładnikowej przy stałym ciśnieniu

Po osiągnięciu temperatury linii rosy zaczyna się proces kondensacji, przy czym pojawiająca się ciecz jest znacznie wzbogacona w składnik wyżej wrzący w porównaniu z mieszaniną wyjściową – punkt 2L, rys. 2. Przy dalszym obniżaniu temperatury mieszaniny następuje dalsze zróżnicowanie składu cieczy i pozostałej pary, w cieczy zwiększa się udział składnika niskowrzącego – porównaj punkty 3V, 3L. W miarę sukcesywnego obniżania temperatury ciecz zaczyna się jednak wzbogacać w składnik niżej wrzący i po osiągnięciu temperatury punktu 4L, kiedy praktycznie cała mieszanina zostaje skroplona, skład cieczy staje się identyczny ze składem mieszaniny wyjściowej. Oznacza to, że w przypadku analizowanego typu mieszaniny możliwe jest pewne rozdzielanie jej składników poprzez jej częściową kondensację. Przykładowe składy pary i cieczy są określone przez punkty 3V oraz 3L. Dalszy rozdział mieszaniny jest możliwy, jeżeli powstała ciecz została oddzielona od pary, poddana procesowi odparowania i ponownie częściowo skroplona. Na wielokrotnej realizacji opisanego jednostkowego procesu częściowej kondensacji opiera się działanie kolumny rektyfikacyjnej.

Jednorazowy proces częściowej kondensacji mieszaniny dwóch gazów może być wystarczający do osiągnięcia wymaganej czystości rozdzielanych gazów, jeżeli różnią się one w istotny sposób temperaturami wrzenia. Przykładem takiej mieszaniny jest mieszanina azotu i helu pod ciśnieniem 2,027 MPa.

Wyznaczanie równowag fazowych mieszanin gazów.

Zaprojektowanie instalacji rektyfikacji mieszaniny gazowej wymaga znajomości równowag fazowych pokazanych schematycznie na rysunku 2, dla każdej pary rozdzielanych komponentów. Równowagi takie wyznacza się eksperymentalnie, mogą być również obliczone jeżeli znane są współczynniki rozdziału K_i każdego ze składników mieszaniny:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

gdzie y_i oznacza udział i-tego komponentu mieszaniny w fazie gazowej, natomiast x_i – udział komponentu w fazie ciekłej.

W stosunkowo prosty sposób współczynniki K_i mogą być obliczone w przypadku mieszanin idealnych, tzn. takich, w których w fazach ciekłych oddziaływania pomiędzy molekułami są stosunkowo niewielkie i które spełniają prawo Raoult'a:

$$p_j = p_{sj}x_j \quad (3)$$

gdzie: p_j – ciśnienie parcjalne j-tego składnika w fazie gazowej, p_{sj} - równowagowe ciśnienie pary j-tego składnika przy ciśnieniu mieszaniny, x_j – molowy udział j-tego składnika w mieszaninie.

W przypadku idealnej mieszaniny ciśnienia parcjalne składników w fazie gazowej mogą być obliczone z prawa Daltona:

$$p_j = py_j \quad (4)$$

gdzie: p – całkowite ciśnienie mieszaniny, y_j – udział molowy j-tego składnika w fazie gazowej.

W wyniku podstawienia (4) do (3) otrzymujemy:

$$y_j = \frac{p_{sj}}{p} x_j \quad (5)$$

Całkowite ciśnienie p jest sumą ciśnień parcjalnych:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i p_{si}x_i \quad (6)$$

W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej zachodzi $x_2 = 1 - x_1$

$$p = p_{s1}x_1 + p_{s2}(1 - x_1) \quad (7)$$

W przypadku czystych substancji temperatura par nasyconych jest jednoznaczna funkcją ciśnienia, więc równania (4) - (6) pozwalają na obliczenie równowag fazowych ciecz – para pod warunkiem, że faza ciekła jest idealnym roztworem (tzn. spełniającym prawo Raoult'a), a faza gazowa – gazem doskonałym.

Przykład.

Obliczyć składy fazy ciekłej i gazowej mieszaniny azotu i tlenu znajdującej się pod ciśnieniem 101,3 kPa i przy temperaturze 80 K. Założyć, że ciecz jest idealnym roztworem, a gaz – gazem doskonałym.

Aby móc wykorzystać prawo Raoult'a należy znać ciśnienia równowagowe składników mieszaniny. Dane te są dostępne w tablicach własności czystych składników.

Ciśnienie równowagowe par azotu i tlenu przy temperaturze 80 K wynosi odpowiednio:

$$p_s(N_2) = p_{s1} = 136,7 \text{ kPa}$$

$$p_s(O_2) = p_{s2} = 30,09 \text{ kPa}$$

Stosując wzór (7) otrzymujemy

$101,3 = 136,7x_1 + 30,09(1 - x_1)$, czyli udział molowy azotu w fazie ciekłej wynosi:

$$x_1 = \frac{101,3 - 30,09}{136,7 - 30,09} = 0,668$$

Udział molowy tlenu w fazie ciekłej wynosi:

$$x_2 = (1 - 0,668) = 0,332$$

Skład fazy gazowej może być określony po zastosowaniu równania (5):

$$y_1 = \frac{136,7}{101,3} \cdot 0,668 = 0,901 \quad y_2 = (1 - 0,901) = 0,099$$

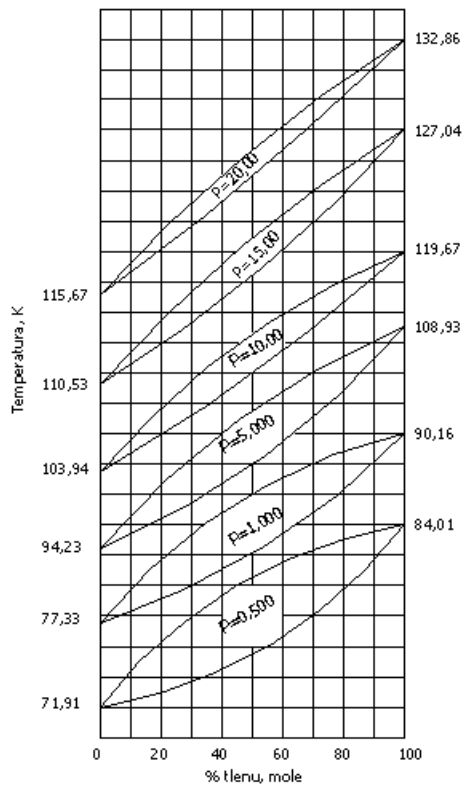
Zwróćmy uwagę, że składy cieczy i pary różnią się w istotny sposób. W cieczy udział tlenu jest ponad trzykrotnie wyższy od udziału tego składnika w parze. Pozwala to na skuteczne rozdzielanie azotu od tlenu w kolumnie rektyfikacyjnej.

W tabeli podano składy faz gazowej i ciekłej obliczone na podstawie założenia, że ciecz jest idealnym roztworem, a gaz – gazem doskonałym, oraz dla porównania określone eksperymentalnie składy rzeczywiste. Zwróćmy uwagę, że wielkości obliczone na podstawie teorii roztworów idealnych są bliskie wielkościom uzyskanym eksperymentalnie.

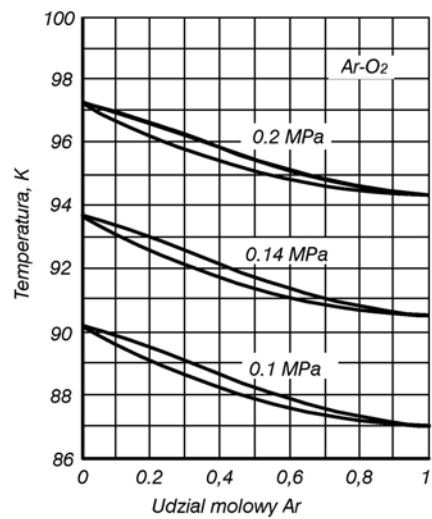
Tabela. Porównanie składu faz ciekłej i gazowej uzyskanych na podstawie teorii roztworów idealnych oraz eksperymentalnie.

	<i>x1</i>	<i>x2</i>	<i>y1</i>	<i>y2</i>
Wartości obliczone	0,668	0,332	0,901	0,099
Wartości rzeczywiste	0,654	0,346	0,887	0,113

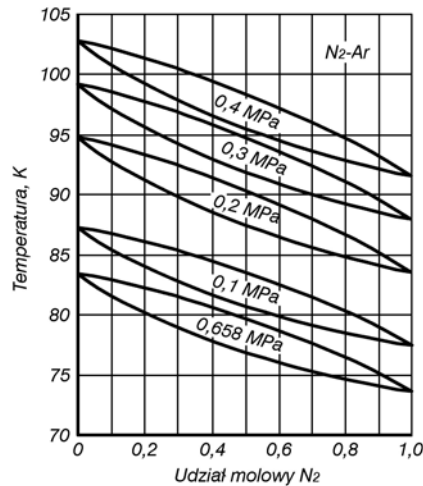
Na rysunkach 3, 4 i 5 pokazano równowagi fazowe mieszanin binarnych azot-tlen, tlen-argon oraz azot-argon. Zwróćmy uwagę, że w miarę wzrostu ciśnienia mieszaniny temperatury punktów rosy i pęcherzyków również rosną, co umożliwia np. przepływ ciepła od praktycznie czystego azotu pod ciśnieniem 0,5 MPa do praktycznie czystego tlenu będącego pod ciśnieniem 0,1 MPa – por. rys 3. Własność ta jest wykorzystywana przy budowie podwójnych kolumn rektyfikacyjnych. Zwróćmy również uwagę, że o ile stosunkowo proste jest rozdzielanie argonu od azotu, o tyle linie kondensacji i wrzenia mieszaniny tlen – argon leżą bardzo blisko siebie. Należy się więc spodziewać, że w procesie rektyfikacji powietrza w pojedynczej nastąpi oddzielenie azotu od mieszaniny tlenowo-argonowej, z której następnie będzie mógł być wydzielany argon w osobnym procesie.



Rysunek 3. Wykres równowagi fazowej temperatura – skład mieszaniny azotu z tlenem, ciśnienie p - bar.



Rysunek 4. Wykres równowag fazowych mieszaniny tlenu i argonu.



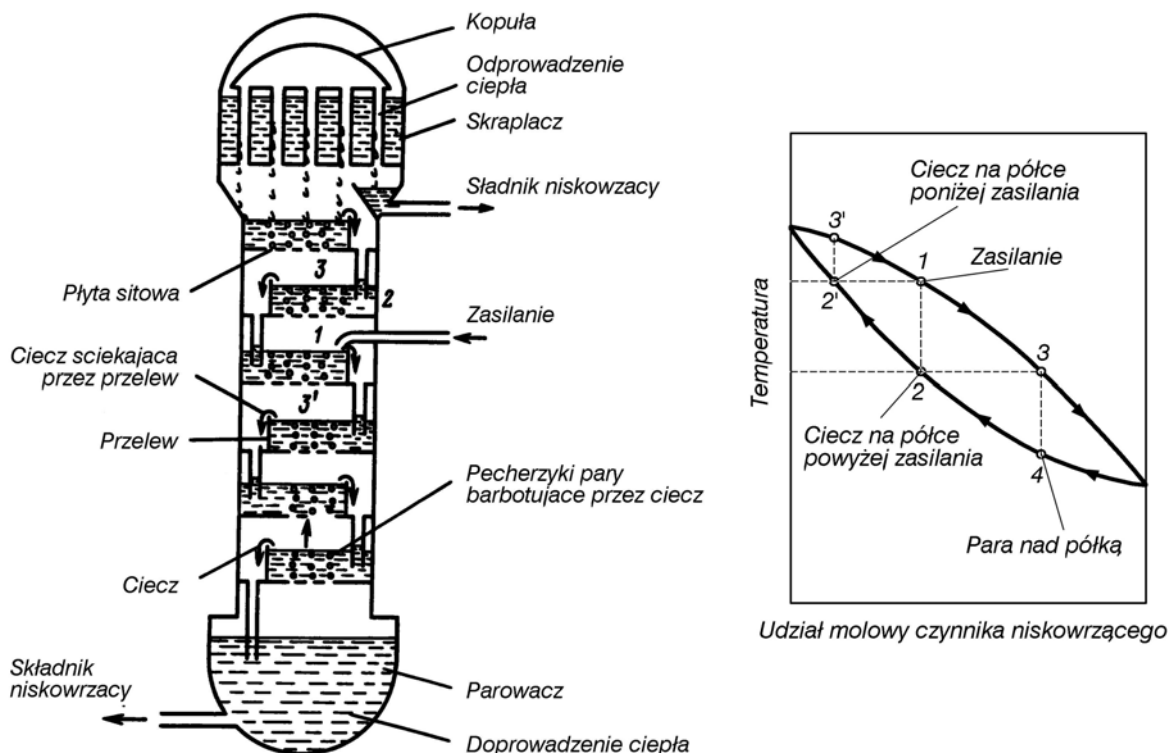
Rysunek 5. Wykres równowag fazowych mieszaniny azotu i argonu.

Budowa i zasada działania kolumny rektyfikacyjnej

Podstawowymi elementami niskotemperaturowych instalacji rozdziału mieszanin gazowych są kolumny rektyfikacyjne.

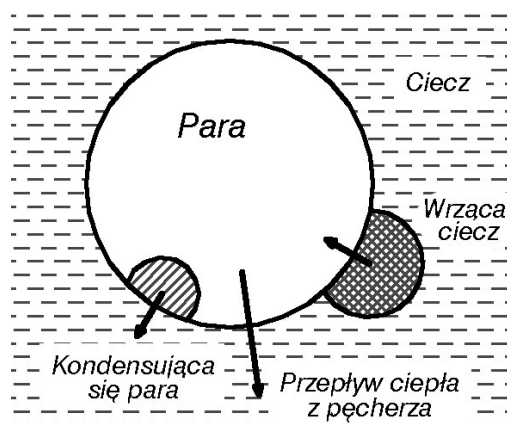
Rektyfikacja jest procesem rozdzielania mieszaniny poprzez jej wielokrotne skraplanie i odparowywanie. Procesy te zachodzą w kolumnie rektyfikacyjnej.

Schemat kolumny rektyfikacyjnej pokazano na rysunku 7.



Rysunek 7. Procesy w kolumnie rektyfikacyjnej, a – schemat kolumny, b – proces rektyfikacji na wykresie temperatura-skład.

Mieszanina podlegająca rozdzielaniu dopływa w postaci pary nasyconej w punkcie 1. Skład mieszaniny jest taki sam jak skład cieczy znajdującej się na półce powyżej punktu zasilania kolumny (2), natomiast temperatura w punkcie 2 jest niższa od temperatury mieszaniny zasilającej kolumnę. Z mieszaniny zasilającej unosi się para i barbotuje przez ciecz znajdującą się na półce powyżej. Ponieważ temperatura pary jest wyższa od temperatury cieczy, następuje złożony proces wymiany ciepła i masy pomiędzy obiema fazami, przedstawiony schematycznie na rysunku 8.



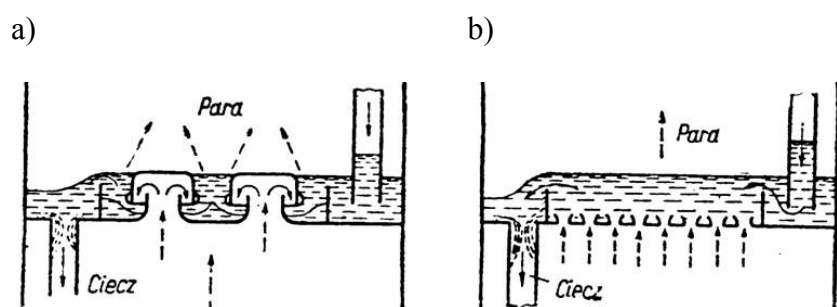
Rysunek 8. Schemat procesów wymiany ciepła i masy zachodzących przy przepływie pęcherzyka pary przez ciecz znajdującą się na półce kolumny rektyfikacyjnej.

W wyniku wymiany ciepła temperatura pęcherzyka pary obniża się. W efekcie następuje kondensacja pary i wymieszanie nowo powstałej cieczy z cieczą obecną na półce kolumny. W tym samym czasie na skutek doprowadzenia ciepła, ciecz znajdującą się w bezpośrednim sąsiedztwie pęcherzyka odparowuje i powstała para miesza się z parą obecną w pęcherzyku. W efekcie zmienia się skład barbotującej pary w ten sposób, że wzbogaca się ona w składnik niżej wrzący, odparowujący z cieczy, natomiast ciecz wzbogaca się w składnik wyżej wrzący, który w większej ilości wykrapla się z pary – porównaj rysunek 8. Opisane powyżej procesy zachodzące w kolumnie rektyfikacyjnej na drodze pokazanej punktami 1, 2, 3 przedstawiono schematycznie na rysunku 7 b. Najpierw następuje obniżenie temperatury unoszącej się pary bez zmiany jej składu na drodze 1 – 2. Następnie w izotermicznym opisanym powyżej procesie wymiany ciepła i masy zachodzi wzbogacenie składu pary w składnik niżej wrzący i osiągnięcie przez parę parametrów punktu 3.

W tym samym czasie faza ciekła mieszaniny zasilającej kolumnę opada na półkę poniżej, na której znajduje się ciecz opisana punktem 2'. Na półce tej zachodzi ogrzewanie nowo doprowadzonej cieczy przez parę unoszącą się z ciepłego dołu kolumny, która zaczyna barbotować przez ciecz przy temperaturze 3'. W efekcie procesów analogicznych do zachodzących na wyższej półce następuje wzbogacenie cieczy w składnik wyżej wrzący i ciecz osiąga stan punktu 2'. W opisany sposób ciecz spływająca na coraz niższe półki zaczyna składać się w przeważającej części ze składnika o wyższej temperaturze wrzenia, natomiast para unosząca się ku górnej części kolumny w przeważającej części składa się ze składnika niskowrzącego. Stosując odpowiednio dużą ilość półek w kolumnie rektyfikacyjnej, można osiągnąć bardzo dużą czystość rozdzielanych składników.

Przy założeniu, że temperatura pary opuszczającej półkę jest równa średniej temperaturze cieczy na tej półce można określić teoretyczną (minimalną) ilość półek niezbędnych do rozdzielania mieszaniny przy wymaganej czystości rozdzielanych składników. W rzeczywistości temperatura pary jest zawsze nieco wyższa od średniej temperatury cieczy pozostającej na półce i w efekcie para zawiera więcej składnika wyżej wrzącego, niżby to

wynikało z analizy zilustrowanej rysunkiem 7 b. Dla zapewnienia wymaganej czystości rozdzielanych składników mieszaniny należy zastosować większą ilość półek niż ilość teoretyczna. Ponadto z analizy procesów wymiany ciepła i masy zachodzących na półce wynika, że półki powinny być tak zbudowane, aby rozmiary pęcherzyków pary były niewielkie, kontakt pęcherzyka z cieczą możliwie długi dzięki wysokiemu poziomowi cieczy na półce, współczynnik wymiany ciepła pomiędzy pęcherzykiem a cieczą możliwie wysoki. Schemat półki stosowanej w kriogenicznych kolumnach rektyfikacyjnych pokazano na rysunku 9



Rysunek 9. Schematy konstrukcji półek stosowanych w kriogenicznych kolumnach rektyfikacyjnych, a – półka kołpakowa, b – półka sitowa.

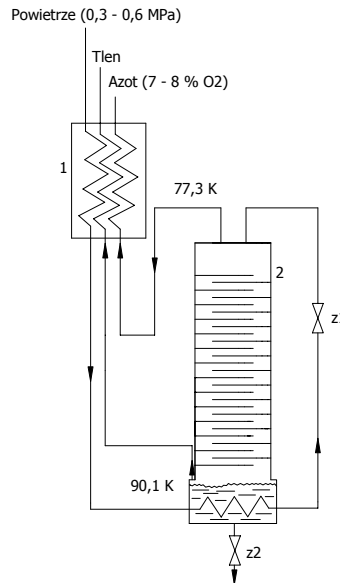
Zwróćmy uwagę, że dla prawidłowego działania kolumny rektyfikacyjnej konieczne jest wystąpienie na jej długości gradientu temperatury, przy czym najniższa temperatura panuje w górnej części kolumny (przy kondensatorze), natomiast najwyższa w dolnej części urządzenia – przy parowaczu. Minimalna różnica temperatur, jak musi panować pomiędzy górną a dolną częścią kolumny, w której zachodzi rektyfikacja powietrza na tlen i azot pod ciśnieniem 0,1 MPa, wynosi około 13 K i wynika z różnic temperatur wrzenia czystych azotu i tlenu pod ciśnieniem 0,1 MPa (odpowiednio 77,4 K oraz 90,2 K, porównaj rysunek 3). Konieczne jest więc doprowadzanie ciepła do dolnej części kolumny (parowacza), aby zapewniać odparowywanie cieczy gromadzącej się poniżej dolnej półki oraz chłodzenie górnej części kolumny (kondensatora), aby zapewniać skraplanie par unoszących się z górnej półki kolumny.

Niskotemperaturowe instalacje rozdzielania mieszanin gazowych

Omówmy kilka przemysłowych instalacji umożliwiających rozdzielanie mieszanin gazowych z wykorzystaniem metod kriogenicznych. Przede wszystkim metody te stosuje się w procesach rektyfikacji powietrza.

Instalacja z pojedynczą kolumną Lindego

Pierwszą instalacją pozwalającą na rozdzielanie powietrza na techniczny azot i tlen była zbudowana w roku 1895 roku przez Carla von Linde kolumna rektyfikacyjna współpracująca z rekuperacyjnym wymiennikiem ciepła i zaworem dławiącym – rysunek 10. Instalacja ta powstała w okresie burzliwego rozwoju przemysłu metalurgicznego, kiedy pojawiło się zapotrzebowanie na duże ilości tlenu.



Rys. 10. Pojedyncza kolumna Lindego do rozdzielania powietrza: 1 – wymiennik rekuperacyjny, 2 – kolumna rektyfikacyjna, z_1 , z_2 – zawory [5].

Sprężone powietrze kierowane jest przez rekuperacyjny wymiennik ciepła, następnie przez węzownicę znajdującą się w zbiorniku cieczy (parowaczu) do zaworu z_1 , w którym zostaje zdławione do ciśnienia atmosferycznego. Ponieważ w trakcie procesu izobarycznego oziębiania najpierw w rekuperacyjnym wymienniku ciepła, a następnie w węzownicy przepływającej przez parowacz temperatura powietrza uległa znacznemu obniżeniu, w wyniku dławienia następuje jego częściowe skroplenie. Uzyskana w ten sposób mieszanina cieczowo-parowa zostaje dostarczona do górnej części kolumny, skąd ciecz spływa poprzez półki w dół kolumny i wzbogaca się w tlen, natomiast unosząca się para wzbogaca się w azot.

Przez kontakt cieplny ze sprężonym powietrzem, które przechodzi przez węzownicę umieszczoną w parowaczu, ciekłe powietrze bogate w tlen zostaje częściowo lub całkowicie odparowane ze zbiornika dolnego. W stanie równowagi dynamicznej stosunkowo czysty tlen w postaci cieczy lub gazu jest usuwany w sposób ciągły z dolnej części kolumny, a zanieczyszczona tlenem para azotu z górnej części urządzenia. Jeśli tlen odbierany jest w postaci gazowej, to zarówno azot jak i tlen powracają przez wymiennik ciepła, wstępnie chłodząc napływające sprężone powietrze. Jeżeli odbierany jest tlen w postaci ciekłej, to wówczas tylko zimne pary azotu powracają przez wymiennik rekuperacyjny.

Zwróćmy uwagę, że w kolumnie Lindego uzyskuje się gradient temperatury dzięki przepływowi sprężonego gazu przez węzownicę umieszczoną w parowaczu (źródło ciepła), a następnie obniżeniu temperatury tego gazu poprzez jego zdławienie i podanie do górnej części kolumny (odbiór ciepła).

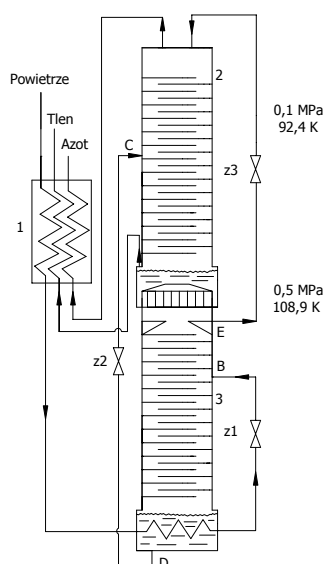
Pojedyncza kolumna Lindego w układzie przedstawionym na rysunku 10 nie jest obecnie stosowana ze względu na niemożność uzyskania w ten sposób gazów o wysokim stopniu czystości oraz na niską sprawność termodynamiczną wynikającą z nieodwracalności procesów dławienia i wymiany ciepła.

Instalacja z podwójną kolumną Lindego.

Istotną wadą instalacji z pojedynczą kolumną Lindego była duża zawartość tlenu w odpadowym azocie. Wadę tę w znacznym stopniu usunięto stosując podwójną kolumnę Lindego. Schemat takiej instalacji przedstawiono na rysunku 11.

Istotą omawianej instalacji jest zwarcie cieplne dwóch kolumn w ten sposób, że parowacz kolumny górnej jest ogrzewany przez skraplacz kolumny dolnej. Uzyskanie takiego efektu jest możliwe, jeżeli kolumna dolna pracuje pod większym ciśnieniem niż kolumna górna.

Przez odpowiedni dobór ciśnień w obu kolumnach można uzyskać sytuację, kiedy temperatura skraplania azotu pod ciśnieniem panującym w dolnej kolumnie jest wyższa od temperatury wrzenia tlenu pod ciśnieniem panującym w górnej kolumnie. Zauważmy, że sytuacja taka ma miejsce np. dla ciśnień 0,5 MPa (kolumna dolna) oraz 0,1 MPa (kolumna górna) – porównaj rysunek 3. Temperatura wrzenia azotu pod ciśnieniem 0,5 MPa wynosi 94,2 K i przekracza temperaturę wrzenia tlenu pod ciśnieniem 0,1 MPa wynoszącą 90,2 K. W ten sposób w parowaczo-skraplaczu będącym punktem zwarcia cieplnego obu kolumn ciekły tlen pod ciśnieniem 0,1 MPa i mający temperaturę ok. 90 K może na tyle schłodzić pary azotu będące pod ciśnieniem 0,5 MPa, aby uległy one skropleniu.



Rys. 11. Instalacja rozdzielania powietrza z podwójną kolumną Lindego: 1 – wymiennik rekuperacyjny, 2 – kolumna niskiego ciśnienia, 3 – kolumna wysokiego ciśnienia, z₁, z₂, z₃ – zawory dławiące.

W instalacji z podwójną kolumną Lindego sprężone powietrze po schłodzeniu w rekuperacyjnym wymienniku ciepła, wężownicą przechodzącej przez parowacz dolnej kolumny i zdławieniu w zaworze z₁ do ciśnienia panującego w dolnej kolumnie, doprowadzone jest do pośredniego punktu B. Gromadzący się w punkcie E kolumny dolnej ciekły azot z domieszką tlenu zostaje zdławiony w zaworze z₃ do ciśnienia panującego w górnej kolumnie i podany do górnego punktu kolumny górnej. Gromadząca się w kondensatorze D kolumny dolnej ciecz z dużą zawartością tlenu (ok 40%) po zdławieniu do niskiego ciśnienia w zaworze z₂ zostaje doprowadzona do kolumny górnej na wysokości punktu C. W ten sposób zasilanie kolumny górnej odbywa się częściowo rozdzieloną mieszaniną i w kolumnie tej następuje osiągnięcie dużej czystości obu gazów. Stosując

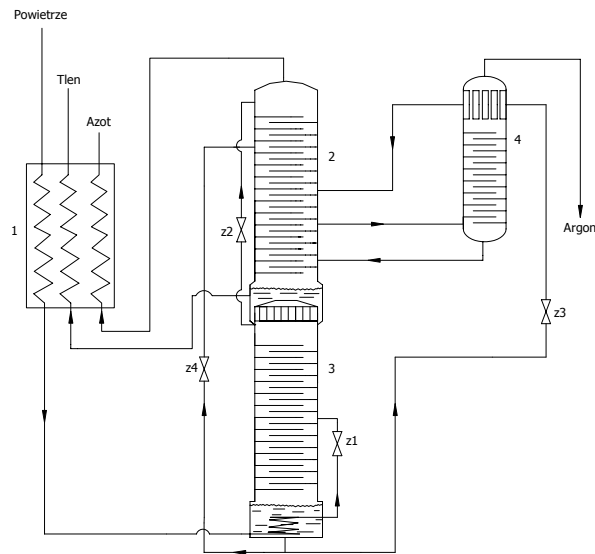
instalacje z podwójną kolumną Lindego można wytwarzać tlen o czystości 95 – 99,8 %. Wydajność takich instalacji wynosi od kilku do kilku tysięcy ton tlenu na dobę.

Instalacja rozdzielni powietrza z podwójną kolumną Lindego oraz produkcją argonu.

W dotychczasowych rozważaniach dotyczących systemów rozdzielni powietrza, traktowaliśmy ten gaz jako mieszaninę dwóch składników- azotu i tlenu. Obecnie, ze względu na rozwój technologii spawania i atmosfer ochronnych, coraz bardziej istotne staje się oddzielenie od dwóch wymienionych trzeciego istotnego składnika powietrza – argonu. Udział objętościowy argonu w suchym powietrzu wynosi 0,934%. Temperatura wrzenia argonu pod ciśnieniem normalnym wynosi 87,3 K i leży pomiędzy temperaturami wrzenia azotu (77,4 K) i tlenu (90,2 K). Z wykresów równowag fazowych przedstawionych na rysunkach 4 i 5 wynika, że argon rozpuszcza się zarówno w ciekłym azocie jak i tlenie. W trakcie rozdzielni powietrza może się więc gromadzić zarówno w tlenie ograniczając jego czystość do około 95% jak też w azocie uniemożliwiając uzyskanie azotu o czystości większej od 98,7 % (objętościowo). Nie jest możliwe usunięcie argonu w filtrach (jak np. CO₂) w parach opuszczających instalację – jak np. helu czy też neonu.

Oddzielenie argonu od tlenu i azotu jest więc istotne ze względu na dwa czynniki. Po pierwsze argon stanowi cenny gaz techniczny stosowany na coraz większą skalę w spawalnictwie i przy wytwarzaniu atmosfer ochronnych. Po drugie tylko oddzielenie argonu pozwala na wytworzenie tlenu i azotu o dużej czystości.

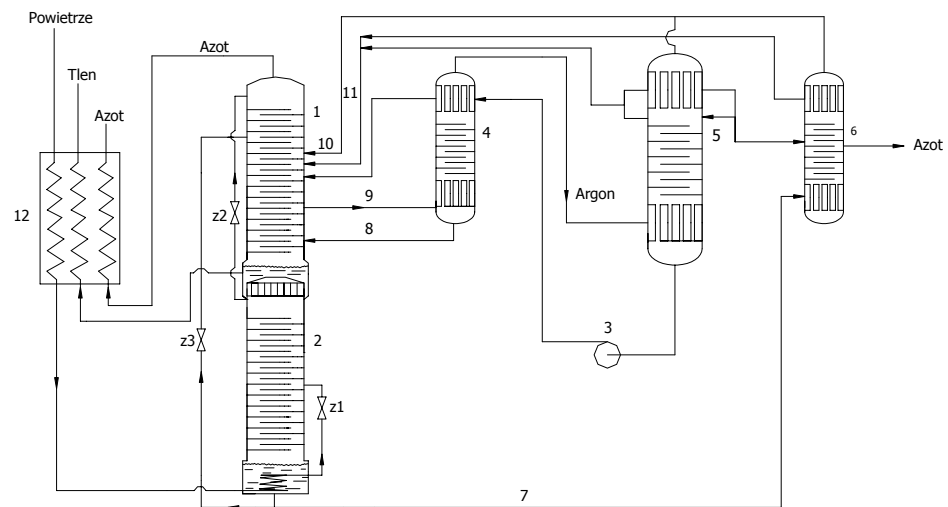
Przy stosowaniu pojedynczej lub podwójnej kolumny Lindego argon staje się domieszką w produkowanym tlenie lub azocie. Oddzielenie argonu można przeprowadzić w specjalnej dodatkowej kolumnie. Schemat instalacji wyposażonej w kolumnę do oddzielania argonu pokazano na rysunku 12. Podwójna kolumna Lindego pracuje analogicznie jak w instalacji do rozdzielni powietrza na dwa składniki. W przypadku odzysku argonu z kolumny górnej pobiera się tlen w tym punkcie, gdzie stężenie argonu jest największe i wynosi około 12 %. Mieszanina tlenu z argonem zostaje podana do dolnej części kolumny argonowej. W kolumnie tej kondensator (skraplacz) chłodzi się tlenem pobranym z dolnej części kolumny wysokociśnieniowej i zdławionym do ciśnienia panującego w kolumnie górnej i kolumnie argonowej. W ten sposób tlen wykrapla się w górnej części kolumny argonowej i spływa na dół kolumny, skąd jest odbierany, natomiast argon, którego temperatura skraplania jest niższa od temperatury wrzenia tlenu jest odbierany w postaci gazowej z górnej części kolumny i kierowany do systemu oczyszczania.



Rys. 12. Urządzenie do rozdzielania powietrza z pomocniczą kolumną do rozdzielania argonu: 1 – wymiennik rekuperacyjny, 2 – kolumna niskiego ciśnienia, 3 – kolumna wysokiego ciśnienia, 4 – pomocnicza kolumna do rozdzielania argonu, z₁, z₂, z₃, z₄ – zawory [3].

Na rysunku 13 pokazano schemat przemysłowej instalacji kriogenicznej do produkcji argonu. Instalacja pozwala na osiągnięcie bardzo czystego argonu (zanieczyszczenia nie przekraczają 1/100 promila), który znajduje głównie zastosowanie przy spawaniu łukiem w osłonie gazowej, oraz jako gaz obojętny do opóźniania wyparowania włókien elektrycznych w lampach żarowych. Wydajność tej metody wynosi 0,5 – 180 ton na dobę.

Podwójna kolumna do rozdzielania powietrza posiada pomocniczą kolumnę, w której zbiera się argon (tzw. „kolumna obniżająca”). Na tym poziomie, na którym występuje największe stężenie argonu kolumna główna posiada odgałęzienie i gaz odprowadzany jest do kolumny przeznaczonej dla argonu, gdzie zostaje oddzielony, a mieszanina tlenu i azotu powraca na właściwy poziom kolumny głównej. W celu otrzymania argonu najwyższej czystości dodatkowo stosuje się dwie kolumny: „górną kolumnę” doczyszczającą argon oraz kolumnę azotową wychytującą dodatkowo małe ilości azotu.



Rys. 15. Schemat kriogenicznego systemu produkcji czystego argonu: 1 – kolumna niskiego ciśnienia, 2 – kolumna wysokiego ciśnienia, 3 – pompa orosienia, 4 – „obniżająca” kolumna argonu, 5 – „górna” kolumna argonu, 6 – kolumna azotu, 7 – zasilanie „bogată cieczą” kolumny wysokiego ciśnienia, 8 – powrót cieczy z kolumny argonu, 9 – doprowadzanie pary do kolumny argonu, 10 - doprowadzanie rozprężającej się pary (po zagęszczeniu argonu), 11 – doprowadzenie rozprężającej się cieczy (po zagęszczeniu argonu), 12 – wymiennik rekuperacyjny, z_1 , z_2 , z_3 – zawory dławiące.