

食品工业国外新技术

干冰的生产和应用

〔苏〕亞·德·帖集科夫 著

輕工业出版社

內 容 提 要

干冰在工业生产，特别是在食品冷藏方面的应用日益广泛，在技术革新运动中，我国许多生产部門都在从事这方面的研究。因此有必要介紹有关这方面的国外新技术。

本书簡要地叙述二氧化碳在各种状态下的物理化学性质与干冰生产的工艺过程及用途，列举干冰厂的原料来源，及其生产工艺过程。在叙述液体二氧化碳各种生产方法时，特別着重地闡明了从烟道气中制取二氧化碳的工艺过程。

本书列有用液体二氧化碳制取干冰的主要数据，干冰的貯存和运输条件以及关于应用干冰的資料。可供我国从事干冰制造及烟道廢气回收利用的研究設計人員参考。

А.Д.ТЕЗИКОВ
ПРОИЗВОДСТВО
И ПРИМЕНЕНИЕ
СУХОГО ЛЬДА

本书根据苏联食品工业出版社1952年版譯出

食品工业国外新技术
干冰的生产 and 应用

〔苏联〕德·特集科夫 著
王 关 友 譯

輕工业出版社出版
(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技發行所發行

各地新华書店經銷

787×1092毫米 1/32 • 3 $\frac{18}{32}$ 印張 • 2插頁 • 75,000字

1960年7月北京第1版

1960年7月北京第1次印刷

印数：1—3,000 定价：(10)0.62元

統一書号：15042·1103

食品工业国外新技术

干冰的生產和应用

〔苏〕亞·德·帖集科夫 著

王 关 友 译

輕工业出版社

1960年·北京

目 录

作者的話

緒 言	5
-----------	---

第一章 二氧化碳的物理性质和化学性质

一、物理性質	7
二、化学性质	18

第二章 干冰生产的原料来源

一、天然二氧化碳	21
二、酒精发酵的二氧化碳	23
三、合成氨的二氧化碳	27
四、甲烷发酵的二氧化碳	28
五、从天然碳酸盐中制取的二氧化碳	29
六、从燃料烟道气中制取的二氧化碳	30
七、从热电厂烟道气中制取的二氧化碳	31

第三章 从烟道气中制取气体二氧化碳和液体二氧

化碳的生产过程与设备

一、碱吸收法制取二氧化碳的工艺流程	32
二、蒸汽锅炉、燃料与气体净化	35
三、吸收	39
四、脱除	52
五、热交换设备	56
六、气体的干燥	59
七、气体的液化	60
八、碱吸收过程的强化	62

第四章 干冰的生产

一、冷却循环系统	69
二、设备	78
三、辅助压缩机	84
四、干冰压榨制取法	84
五、干冰生产周期计算	88
六、干冰生产设备的空气排除	94
七、干冰的贮存和运输	97
八、低压容器中液体二氧化碳的贮存	99
第五章 干冰的应用	102
附 录	110
参考书目	113

作 者 的 話

本书簡要地叙述二氧化碳在各种聚集态下的物理化学性质与干冰生产的工艺过程及用途，列举干冰厂的原料来源，并說明生产工艺过程。在叙述液体二氧化碳各种生产方法时，詳細地闡明从烟道气中制取二氧化碳气这一最为普遍的工艺过程。

本书列有用液体二氧化碳制取干冰的主要数据，干冰的貯存和运输条件以及关于应用于冰的資料。

在“碱吸收过程的强化”一节里說明混合气中二氧化碳气新型吸收剂——单胺乙醇(Моноэтаноламин ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) NH_2)的物理性质，这种产品最近在干冰生产中广泛地采用。

本书可供干冰厂工程技术人员使用，也可供液体二氧化碳和干冰生产研究人员参考之用。

緒 言

“干冰”这个名詞指的是固体二氧化碳。固体二氧化碳的基本性质是，在加热的情况下升华，即不经过液相，而由固体直接转变为气体。

在試驗室作試驗方面，远在上一个世紀就采用了固体二氧化碳，但在工业上使用它作有效的冷却剂却为时不久，只是二十多年以前的事。苏联是在1931年开始生产和使用干冰的。

工业生产上使用的干冰的比重为1.4，在正常压力（760毫米水銀柱）下其温度为 -78.5°C 。

干冰蒸发时，每一公斤干冰吸收137仟卡热量（升华潜热）。此时冷的二氧化碳气还会增温到与受冷却場所相近的温度（ 0°C ），因而总的冷却能力則增至152仟卡，約为水冰冷却能力的两倍。

干冰由于比重大，故对单位容积的冷却能力比水冰大得多，即：

$$\frac{152 \times 1.4}{80 \times 0.9} = 2.95 \text{ 倍,}$$

式中：0.9—水冰的比重。

随着温度的降低，干冰的冷却能力則相应增高（表1）。

因此，温度 -20°C 时，干冰的单位容积冷却能力与盐质水冰比較大三倍半，温度 -40°C 时大六倍半。

干冰易使温度保持在 -60°C 或 -60°C 以下，而这样低的温度用盐质水冰是达不到的。如把干冰放在乙醚中溶解，則可将温度降至 -100°C 。

在苏联，二氧化碳和干冰的生产获得了巨大的发展。

表 1 在不同温度下干冰和盐质水冰的冷却能力

室内温度 (°C)	冷却能力 (仟卡/公斤)	
	干 冰	盐 质 水 冰
-10	150	65
-20	148	52
-30	146	40
-40	144	30

大多数生产干冰的二氧化碳厂均由苏联肉类与乳制品工业部管辖，该部在运送和销售冷冻品的过程中使用干冰，成效卓著。

第一章

二氧化碳的物理性质和化学性质

一、物理性质

比重 二氧化碳的比重决定于压力、温度及所处的聚集态，二氧化碳气的比重在 0°C 与压力 760 毫米水银柱的情况下为 1.9769 公斤/米^3 ，二氧化碳气的分子量为 44.0 公斤/克分子 ，二氧化碳气的比重与空气相比为 1.529 。

气体二氧化碳是无色无味的气体，但稍带酸味。

二氧化碳气的容积、绝对温度与压力的关系如下列方程式所示：

$$V = \frac{R \cdot T}{P} - A \quad (1)$$

式中：V——容积 ($\text{米}^3/\text{公斤}$)；

T——温度 ($^{\circ}\text{K}$)；

P——压力 (公斤/米^2)；

R——气体常数 $\frac{848}{44} = 19.273$ ；

A——辅助项，表示与理想气体状态方程式的误差，其相互关系表示如下：

$$A = \frac{0.0825 + 1.225 \times 10^{-7} \times P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{10/3}}$$

温度自 $+31$ 至 -5°C 时，饱和曲线上液体二氧化碳与汽化二氧化碳的比重值按下列公式计算：

$$\gamma' = \gamma_k + 0.001442(t_k - t) + 0.1318\sqrt[3]{t_k - t} \quad (2)$$

$$\gamma'' = \gamma_k + 0.001442(t_k - t) - 0.1318\sqrt[3]{t_k - t} \quad (3)$$

式中： γ' —— 液体比重；

γ'' —— 蒸汽比重；

γ_k —— 临界温度下的比重（0.4639公斤/升）；

t_k —— 二氧化碳的临界温度（+31°C）；

t —— 饱和曲线范围内的二氧化碳温度自+31至-5°C。

液体二氧化碳在温度大于0°C时比水轻得多，并且只在受压情况下才能贮存。

固体二氧化碳的比重决定于制取方法。液体二氧化碳冻结时变成干冰，即玻璃状的透明固体。在此情况下固体二氧化碳的密度很大（在正常压力下冷却至-79°C的容器中密度为1.56）。工业上用的固体二氧化碳呈白色，硬度接近白垩，其比重由制取方法确定，是1.3~1.5。

二氧化碳的三相点 二氧化碳三相点的特点是压力5.28绝对大气压（公斤/厘米²）与温度-56.6°C。二氧化碳只在三相点上才能呈现三种状态，即固态、液态和气态。压力低于5.28绝对大气压（或温度低于-56.6°C）时，二氧化碳不能处于液态，即平衡中低于三相点时，只能呈现固相与气相（表2）。

二氧化碳相平衡图（图1）示出三相点的位置，此图也表示出：二氧化碳当压力大于三相点压力时，可能呈现固体状态，而当压力特别高时，固体二氧化碳的温度可能高于0°C。然而，上述的表和图都不可能确定三相点上二氧化碳相的关系，也不可能测定表示二氧化碳热态的值，如含热量。

表 2

液体二氧化碳与固体二氧化碳的蒸汽压力

温度(°C)	蒸汽压力(绝对大气压)	可能的状态
高于 31.0	大于 74.96	蒸汽(气体)
31.0(临界点)	74.96	
30.0	73.34	
20.0	58.46	液体——蒸汽
10.0	45.95	
0	35.34	
-20.0	20.06	
-50.0	6.97	
-56.6(三相点)	5.28	固体——液体——蒸汽
-60.0	4.18	
-70.0	2.02	固体——蒸汽
-78.9	1.0	

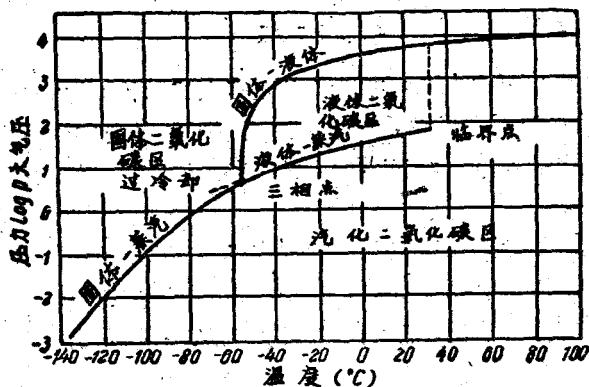


图 1 二氧化碳相平衡图

在蒸汽——液体区内,即高于三相点,正确的关系如下:

$$i' \cdot x + i'' \cdot y = i \quad (4)$$

$$x + y = 1 \quad (5)$$

式中: x 与 y ——液态和汽化物质部分;

i' ——液体含热量；

i'' ——蒸汽含热量；

i ——混合物含热量。

按照上述两项方程式则易测定 x 与 y 的值。

相应地，低于三相点的区域的正确方程式如下：

$$i'' \cdot x + i''' \cdot z = i \quad (6)$$

$$x + z = 1 \quad (7)$$

式中： i''' ——固体二氧化碳含热量；

z ——固态物质部分。

三相的三相点内也只有两项方程式：

$$i' \cdot x + i'' \cdot y + i''' \cdot z = i \quad (8)$$

$$x + y + z = 1 \quad (9)$$

因此，为了测定 i 值，可以求得无穷大的数值 x 、 y 、 z ，这些数值适合两项方程式，在这种情况下可用图表方法解决，如三相点内的 x 、 y 、 z 相的关系，在三角形内座标系统明显地表示出来。

大家知道，等边三角形的每点具有这样的性质，即投向各边的垂直线之和是常数，等于此三角形的高。如果以此三角形的高作为单位，而 x 、 y 、 z 值测定为从一点到三角形各边的距离，那末就可求出其中一项方程式，即：

$$x + y + z = 1$$

已知三相点 i' 、 i'' 与 i''' 的值，用方程式(8)不难测定三角形任何一点的混合物的含热量。

图2示有三角形内座标系统，它表示三相点上二氧化碳相的关系与热态，这就能测定三相点上二氧化碳相的关系

T.

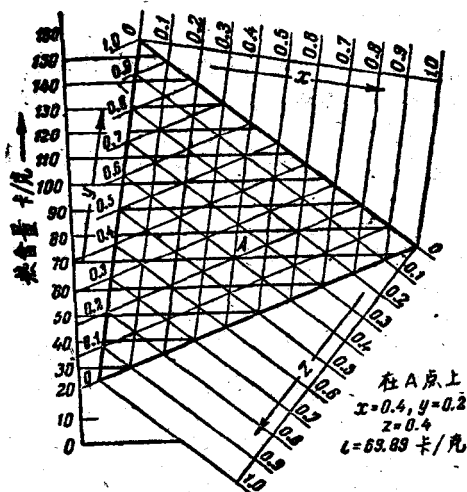


图2 三相点上二氧化碳相的关系图

蒸汽压力曲线 为了构成自临界温度至三相点范围内液体二氧化碳的蒸汽压力曲线，拟采用下列方程式：

$$p = a \left(\frac{T}{10} - b \right)^n \quad (10)$$

式中：p——蒸汽压力（公斤/厘米²）；

a——7.856, b——1.261, n=3.917。

蒸汽压力曲线方程式自-56.6（三相点）至-135°C，即区域内固体二氧化碳-蒸汽如下式所示：

$$\lg p = 58.361 - \frac{2206.455}{T} - 21.431 \lg T + 0.02527 \cdot T \quad (11)$$

液体二氧化碳与固体二氧化碳的蒸汽压力曲线如图 1 所示。

热容量 固体二氧化碳（干冰）的热容量在 -57 至 -110°C 温度范围内按下列方程式计算：

$$M''' C_p = 44(0.4 - 0.00283T - 0.0000125T^2) \quad (12)$$

在温度 20°C 与 1 绝对大气压的情况下，过热蒸汽的热容量为 $C_p = 0.202$ 与 $C_v = 0.156$ 仟卡/公斤 $^{\circ}$ 。此时绝热曲线指数

$$K = \frac{C_p}{C_v} = 1.30$$

气体二氧化碳的分子热容量在 80 至 2000°C 温度范围内按下式测定：

$$MC_p = 7.0 + 6.56 \cdot 10^{-3}T - 2.503 \cdot 10^{-6}T^2 + 3.932 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (13)$$

汽化潜热 汽化潜热数值，在临界点与三相点之间的温度和相应压力下，按下列方程式计算：

$$r_1'' = 15.2(304.1 - T)^{0.38} \quad (14)$$

熔解点 固体二氧化碳只有在三相点温度和压力 ($t = -56.6^{\circ}\text{C}$, $p = 5.28$ 绝对大气压) 下才能熔化，低于三相点时，固体二氧化碳直接变为气体二氧化碳（升华），同时升华温度等于压力函数：在正常压力下升华温度为 -78.5°C ，真空时，依据真空深度，升华温度可为 -100°C 或 -100°C 以下。

应当特别注意的是，固体二氧化碳熔化时，与水冰相反，其容积增大。在三相点上此容积增大特别显著，固体二氧化碳比容为 0.661 升/公斤，而液体二氧化碳比容为 0.849

升/公厘，約增大28.5%，同时水冰容积变为水时减少10%。

二氧化碳由固体变为液体时会增大容积，为了干冰液化，在设计与操作设备时应考虑到这一点。

熔解热 二氧化碳的熔解热或冻结热等于升华热 r_{III} (除汽化热 r' 以外)。按照上述数值所用数据，三相点上的熔解热为：

$$r'_{III} = r''_{III} - r' = 129.88 - 83.12 = 46.76 \text{ 仟卡/公斤} \quad (15)$$

熔解热的测定也可同液体二氧化碳与固体二氧化碳含热量的差一样地测定：

$$r'_{III} = i' - i''' = 71.97 - 25.21 = 46.76 \text{ 仟卡/公斤} \quad (16)$$

熔解热 r'_{III} 数值在温度与压力大于三相点时和三相点上二氧化碳熔解热数值相差无几。

因此，当 $t = -5.5^{\circ}\text{C}$ 与 $p = 2903.2$ 绝对大气压 $-r'_{III} = 46.7$ 仟卡/公斤，

当 $t = +33.1^{\circ}\text{C}$ 与 $p = 5806.6$ 绝对大气压 $-r'_{III} = 51.0$ 仟卡/公斤，

当 $t = +75.4^{\circ}\text{C}$ 与 $p = 9677.7$ 绝对大气压 $-r'_{III} = 51.7$ 仟卡/公斤，等等。

升华热 固体二氧化碳的升华潜热以下列方程式测定：

$$r''_{III} = r_0 - 0.2409T - 0.0014957T^2 - 0.00000431T^3, \quad (17)$$

式中： $r_0 = 158.96$ ——常数。

按照上述方程式，在温度 -73.9°C 与压力 1 绝对大气压

时，升华热 $r''' = 136.89$ 仟卡/公斤，恰与表格中所示数据相符合（見附表2）。

含热量 过热蒸汽的含热量以下列方程式测定：

$$i = 169.34 + (0.1955 + 0.000115t)t - 8.3724 \frac{p}{\left(\frac{T}{100}\right)^{1.013}} \cdot (1 + 0.007424p) \quad (18)$$

式中： i —— 仟卡/公斤， p = 公斤/厘米²；

T —— °K 与 t —— °C。

导热率 根据試驗数据，固体二氧化碳的导热率可以下列方程式計算：

$$\lambda = \frac{0.657}{T^{1.216}} \quad \frac{\text{卡}}{\text{厘米} \cdot \text{度} \cdot \text{秒}} \quad (19)$$

$$\text{或 } \lambda = \frac{236.5}{T^{1.216}} \quad \frac{\text{仟卡}}{\text{米} \cdot \text{度} \cdot \text{小时}} \quad (20)$$

比重小于1.564公斤/升的干冰的导热率，由于冰块多孔疏松，往往小于純固体二氧化碳的导热率，干冰比重为1.4公斤/升时，其导热率約为0.33仟卡/米·度·小时。

气体二氧化碳的导热率在溫度 0°C 时为 $\lambda = 0.012$ 仟卡/米·度·小时，而在溫度 -78°C 时則降至 0.008 仟卡/米·度·小时。

热膨胀 固体二氧化碳的体积膨胀系数 α 根据比重与溫度的变化来計算，綫膨胀系数由方程式 $\beta = \alpha/3$ 測定。在自 -56 至 -80°C 的溫度範圍內，膨胀系数 α 与 β 数值如下：

温度(°C)	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^5$
-56.6	185.5	61.8
-60	174.5	58.2
-65	157.0	52.3
-70	142.0	47.3
-75	129.0	43.0
-80	117.0	39.0

上列数据表明，固体二氧化碳具有特别大的膨胀系数 α 与 β 。

粘度 二氧化碳的粘度随着几种不同温度下的压力变化而变化，示于表3。

必须指出，在温度接近冷凝温度的情况下，出现二氧化碳

表3 二氧化碳的粘度 ($\mu \cdot 10^6$) 与不同温度下压力的关系 (公斤·秒/米²)

p (绝对大 气压)	温度 (°C)						
	-15	-10	0	10	20	30	40
5	1.33	1.40	1.42	1.43	1.49	1.52	1.60
10	1.43	1.45	1.45	1.47	1.51	1.54	1.62
15	1.50	1.50	1.49	1.48	1.53	1.56	1.64
20	1.58	1.56	1.53	1.51	1.55	1.58	1.67
25	1.85	1.64	1.57	1.53	1.58	1.62	1.69
30	12.04	11.44	1.63	1.59	1.61	1.65	1.72
35	12.24	11.66	1.76	1.66	1.65	1.63	1.76
40	12.33	11.85	10.56	1.71	1.70	1.73	1.80
45	12.47	12.02	10.82	1.83	1.75	1.77	1.85
50	12.60	12.16	11.06	9.14	1.82	1.82	1.90
55	12.72	12.80	11.27	9.45	1.92	1.88	1.95
60	12.82	12.43	11.47	9.73	7.27	1.96	2.01
65	12.93	12.54	11.66	10.00	7.66	2.07	2.09
70	13.04	12.66	11.83	10.22	8.01	2.24	2.18
75	13.13	12.78	12.01	10.43	8.32	5.06	2.30