

荣获列宁勋章以列宁命名的全苏电工研究所
研究报告汇编

(第 61 卷)

稀有气体与低温作业

В. Г. 法斯托夫斯基 总编

化学工业出版社

荣获列宁勋章、以列宁命名的全苏电工研究所
研究报告彙編

(第 61 卷)

稀有气体与低温作業

B. Г. 法斯托夫斯基 总編

杭州制氧机厂設計科 譯校

化学工业出版社

目 录

制取工艺氧中的若干問題	3
液化氩和用冷凝法分离氖-氩混合物的綜合裝置	21
氩液化裝置	29
稀有气体及其伴隨气体吸附的研究	41
吸附法分离氖-氩混合物	62
液化气体的相平衡研究	94
氧-氩-氮物系中液体与蒸气的平衡研究	111
論氩对空气精餾过程的影响	118
制氩工艺若干問題的研究	132
工業制氮方面的研究	144
精餾法制取純氮	152
純氖的制取	163
清除惰性气体中的氧	172
气体分析	181
制取液体空气的小型裝置	205
無声放电制取臭氧	217
高伏水銀整流管的强化冷却	226
螺旋槽內給热的研究	238
多层網狀填料塔的試驗研究	245

荣获列宁勋章、以列宁命名的全苏电工研究所
研究报告彙編

(第 61 卷)

稀有气体与低温作業

B. Г. 法斯托夫斯基 总編

杭州制氧机厂設計科 譯校

化学工业出版社

目 录

制取工艺氧中的若干問題	3
液化氩和用冷凝法分离氖-氩混合物的綜合裝置	21
氩液化裝置	29
稀有气体及其伴隨气体吸附的研究	41
吸附法分离氖-氩混合物	62
液化气体的相平衡研究	94
氧-氩-氮物系中液体与蒸气的平衡研究	111
論氩对空气精餾过程的影响	118
制氩工艺若干問題的研究	132
工業制氮方面的研究	144
精餾法制取純氮	152
純氖的制取	163
清除惰性气体中的氧	172
气体分析	181
制取液体空气的小型裝置	205
無声放电制取臭氧	217
高伏水銀整流管的强化冷却	226
螺旋槽內給热的研究	238
多层網狀填料塔的試驗研究	245

制取工艺氧中的若干問題

B. Г. 法斯托夫斯基 Ю. В. 彼得罗夫斯基

国民經济中实现新的現代化的技术，引起了对惰性气体——从空气中制取的氩、氦——需求量的急剧增大。苏联在第六个五年計劃末规划年产氩 1100 万米³、氦 1 万米³，均比 1955 年的年产量大 40 倍左右。

如此大量的氩和氦，只有用生产工艺氧滿足冶金、燃料气化、化学等工業部門需要的大型裝置才能取得。在大規模使用工艺氧中，把如何降低氧的成本問題提到了首要的地位。制氧的成本高低，往往对氧的使用范围起決定作用。根据目前生产氧的技术情况来看，仅用进一步改进空气分离裝置的个别部分：如改变工艺流程，提高机器、装备的效率等方法来降低單位产量的能量消耗，已經是不够了。降低制氧的成本的有效方法之一是实现空气的綜合加工，即同时制取氧、氩和氦，以及純度相当高的氮（可采用提取氩馏份的方法）。

目前正在制造每小时产量为 10000 米³ 至 30000 米³ 的制氧裝置，將來还要制造更大型的制氧裝置。战后，苏联和外国都制造了不少制取工艺氧的裝置，这些裝置的工艺流程和生产量都有所不同。

仔細研究和比較最有效的現代化空气分离裝置，研究直接制取富氧空气和有关在大型工艺氧裝置上制取氩和氦的若干問題是有益的。

I. 空气分离的最小功

气体混合物分离成它的各組份涉及絕热系統的熵的减少。分离功(W)的最小值在如下情况下适应于理想平衡的可逆过程，即系統的熵的减少等于周圍介質的熵的增加：

$$W = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (1)$$

其中 T_0 ——周圍介質溫度； ΔS ——熵的变化； ΔH ——气态氧和

表 1 制取不同濃度富氧空气^①时空气分离的理論最小功和以稀釋純氧的方法制取富氧空气时的功

1. 富氧空气中氧含量	x_2	% (体积)	100	99	98	97	95	90	80	70	60	50	40	30
2. 制取1标准米 ³ 富氧空气所需的加工空气量	M_1	米 ³	4.78	4.73	4.69	4.64	4.54	4.30	3.82	3.35	2.87	2.39	1.91	1.44
3. 焓的总变化[根据式(2)]	ΔS	仟卡/克分子·度	4.88	4.72	4.60	4.46	4.24	3.74	2.90	2.21	1.59	1.07	0.61	0.254
4. 在富氧空气中获得1标准米 ³ 純O ₂ 的理論最小功	N	仟瓦小时/标准米 ³	0.0760	0.0744	0.0732	0.0717	0.0695	0.0648	0.0565	0.0492	0.0413	0.0334	0.0238	0.0132
5. 分离功相对值	—	%	100	97.9	96.4	94.5	91.5	85.3	74.4	64.7	54.4	44.0	31.3	17.4
6. 制取1标准米 ³ 富氧空气的理論最小功	N_1	仟瓦小时/标准米 ³	0.0760	0.0736	0.0719	0.0695	0.0660	0.0583	0.0451	0.0345	0.0248	0.0167	0.0095	0.0040
7. 以稀釋法制取1标准米 ³ 富氧空气所需的純氧量	K	标准米 ³	1.0	0.987	0.975	0.962	0.936	0.874	0.747	0.620	0.494	0.368	0.241	0.115
8. 以稀釋法制取的富氧空气中获得1标准米 ³ 純氧所耗之功	N_2	仟瓦小时/标准米 ³	0.0760	0.0758	0.0756	0.0754	0.0750	0.0739	0.0710	0.0673	0.0625	0.0559	0.0458	0.0291
9. 功的相对值: 第8項 第4項 $\times 100$	—	%	100.0	102.0	103.3	105.1	108.0	114.0	125.7	137.0	151.5	167.5	192.3	220.5

① 假設同时制取純氮。

气态氮的混合热，可以認為等于零。

若將 M_1 克分子空气分为氧克分子分率为 x_2 的 M_2 克分子富氧气体和氧克分子分率为 x_3 的 M_3 克分子貧氧气体，則熵的总变化按下式确定：

$$\Delta S = 2.3R \{ M_2 [x_2 \lg x_2 + (1-x_2) \lg (1-x_2)] + M_3 [x_3 \lg x_3 + (1-x_3) \lg (1-x_3)] - M_1 (0.21 \lg 0.21 + 0.79 \lg 0.79) \} \quad (2)$$

ΔS 乘 T_0 (一般为 300°K)，即求得空气分离的理論最小功，它不由过程的历程及其实现的方法来决定，而完全由分离产物的組成及 T_0 值来决定。

表 1 所列为根据公式 (1) 和 (2) 对富氧空气中不同氧濃度和制取純氮 (100%) 时的計算結果。表中列出在富氧空气中获得 1 标准米³ 純氧的分离最小功 (表 1 第 4 項) 以及制取 1 标准米³ 富氧空气的最小功 (表 1 第 6 項)。

計算結果用圖表法表示于圖 1。

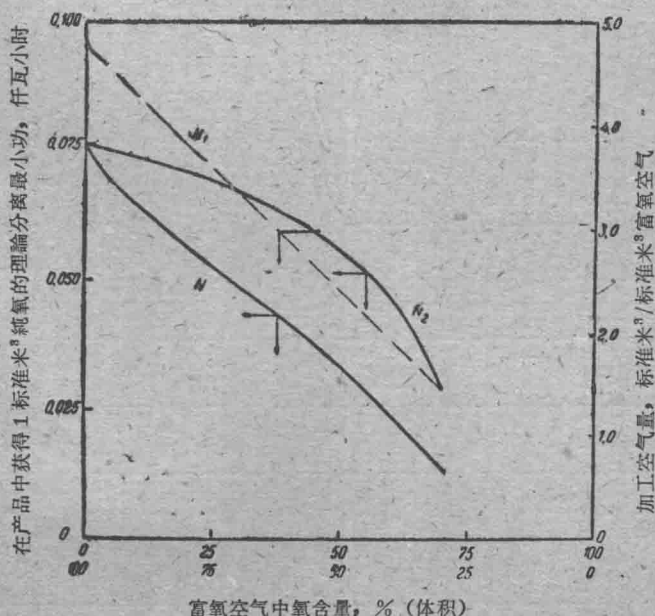


圖 1 制取富氧空气时的理論最小分离功

表1和圖1表明了氧濃度对分离最小功的影响。可以看出，分离的最小功随着富氧空气中氧含量的减少而显著减少。

表1中最后三項（第7—9項）所列，表示以用空气稀釋純氧到相应濃度的方法制取富氧空气的数值。用这种方法制取富氧空气所耗的功（表1第8項），以富氧空气中1标准米³純氧为單位来表示。直接制取所需濃度的富氧空气在理論上要比用空气稀釋純氧的方法来制取富氧空气較為合理（表1第9項）。

在制取純氧时氮純度对理論分离最小功的影响示于圖2及表2。随着气态氮中氧含量增加，理論分离最小功迅速减少。但是，在实际过程中，氮中的氧含量的增加仅容許在一定的範圍內，因为这会降低氧的提取率，从而增加每1米³氧的能量消耗。

II. 液态空气的精餾

所有現代化大型制氧裝置都按空气液化和精餾的原理工作。在最現代化的裝置中，制取1米³純度为99%的氧气的能量消耗为0.45—0.50仟瓦小时，即它們的热工效率不超过 $\frac{0.0744}{0.45} \times 100 \approx 16.5\%$ 。然而，在用这种方法制氧时要提高热工效率的可能性不大，因为在制氧裝置中进行的实际的过程是不可逆的，同时不可避免会引起熵的增長。这些不可逆过程是：1)对周圍介質的冷量損失（即从外面流入热量）；2)帶最終溫差的热交换；3)机器摩擦而引起的損失；4)节流；5)設備及管路的液压損失；6)在最終溫度差及濃

制取純氧时氮純度对理

氮中氧含量	x_3	% (体积)	0.00
1米 ³ 純氧中的氮量	M_3	米 ³	3.78
熵的总变化[根据式(2)]	ΔS	仟卡/克分子·度	4.88
理論最小分离功	N	仟瓦小时/标准米 ³	0.0760
分离功相对值	—	%	100

度差的条件下进行相变等等。

为使塔中的精馏过程成为可逆过程，必須在位于进料口之下的各塔板上供热，而在位于进料口之上的各塔板放热。这样，沿塔高度將有不同的相互作用的蒸气流和液流。

实际上热量是在塔的蒸馏釜（蒸发器）供給，而在冷凝器中放出；若不考虑与周圍介質的热交换，則精馏塔本身是在絕热（但并不是可逆的）条件下工作的。

对于由濃縮段和提馏段、冷凝器和蒸发器組成的塔，空气是在 1 絕对大气压下进入，分离产物是在同样压力下成饱和蒸气状态引

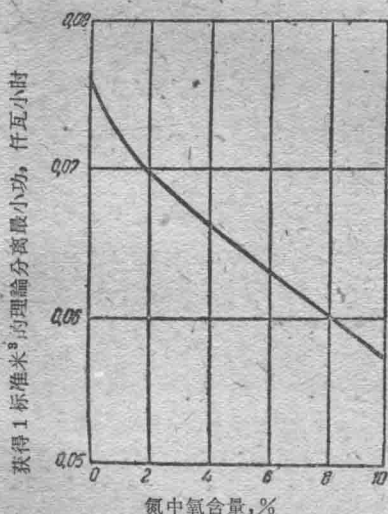


圖 2 氮純度对理論最小分离功的影响
論最小分离功的影响

出，与液体蒸气之間的平衡状态相适应的冷凝器最小热負荷 $Q=3960$ 仟卡/克分子氧[1]。在这个塔中沒有冷損失并有蒸气輸入的情况下，冷凝器与蒸发器的热負荷相等。因此，为了絕热塔的工作，必須將一定的热量从一个溫度水平（在冷凝器中的溫度）傳遞到另一个較高的（蒸发器中的溫度）溫度水平。实现这一过程所需最小的功是利用考察卡諾循环直接得出的关系式：

表 2

1.0	2.0	3.0	5.0	7.0	10.0
3.98	4.18	4.41	4.98	5.69	7.26
4.65	4.48	4.36	4.15	3.96	3.67
0.0725	0.0699	0.0680	0.0647	0.0617	0.0572
95.4	92.0	89.5	85.1	81.3	75.4

$$W = QT_0 \left(\frac{1}{T_{N_2}} - \frac{1}{T_{O_2}} \right) \quad (3)$$

式中 T_0 ——能放出热量时的介質的最小溫度 ($T_0 = 300^\circ\text{K}$)； T_{N_2} 和 T_{O_2} ——在 1 絕對大氣壓下氮與氧的沸點。根據式 (3)， W 等於 0.112 仟瓦小時/標準米³O₂，亦即對於利用絕熱精餾塔的任何空氣分離過程來說，若認為裝置的其它各部分皆為可逆過程，則熱工效率將不超過 68%。若設工作回流比較最小回流比大 20%，並設蒸發器與冷凝器的溫度差為 3°C，則熱工效率為 37.5%。當不把冷量損失與液壓損失考慮在內時，假設蓄冷器和同流換熱器中的熱交換過程是可逆的，同時功的消耗按卡諾循環計算，即塔中過程與實際條件的區別還很大。根據這些情況可以認為，就現在採用的制氧方法來講，已達到較高的完善程度，往後再不可能大大降低能量消耗。要將制氧的能量消耗再降低一些，只能依靠充分利用精餾過程的全部潛力，即採用儘可能小的回流比，提高機器（壓縮機和膨脹機）的效率，採用比較完善的絕熱物，最後，綜合分離空氣。

Ⅲ. 制取工藝氧的裝置

在以下兩種情況下有可能以較低的能量消耗制取大量的工藝氧：1) 利用蓄冷器冷卻空氣和清除空氣中的水分和二氧化碳；2) 利用透平膨脹機膨脹壓縮氣體以補償裝置中的冷量損失。П. П. 卡皮查院士進行的研究工作大大地促進了這一問題的解決。

第一套成功的制取工藝氧的裝置應首推林德-富蘭克產量 3600 米³/小時純度 97% 的制氧裝置 [2]。該裝置的加工空氣量約 20000 米³/小時。大部分加工空氣 (96%) 由透平壓縮機壓縮到 5.7—6 絕對大氣壓，在蓄冷器中冷卻和清淨，然後進入空氣分離器組的下塔；其餘 4% 的加工空氣 (約 800 米³/小時) 在活塞式壓縮機中壓縮到 130—170 絕對大氣壓，用化學法清除 CO₂ 並在氨冷卻器中干燥；壓縮空氣的溫度在這裡降低到 -45°C，然後經過熱交換器系統和節流，並與主空氣流匯合。空氣精餾是在一般的双塔式設備中實現的。從冷凝-蒸發器蓋下取出佔加工空氣總量 14—15% 的氮氣；

这一部分氮在透平膨胀机中从 5.5—5.7 绝对大气压膨胀到 1.2—1.3 绝对大气压，可以补偿装置的冷量损失的 40—50%。氮气的取出会使精馏条件恶化；但是在上塔有足够的塔板（36 块）时，则足以保证获得纯度 99% 的氧及纯度 97% 的氮（在蓄冷器中氧会被污染，纯度降低到 98—97%）。其它冷量损失主要依靠高压循环来补偿；高压循环还能保证逆流大于顺流 3—4% 的蓄冷器的正常工作条件，从而保证蓄冷器长期无冻结地工作（4—6 个月）。林德-富兰克装置制取 1 米³ 纯度 99% 的氧气的能量消耗为 0.5—0.53 仟瓦小时。

曾对某些林德-富兰克装置作过修改。例如，在高压循环中采用活塞式膨胀机，这自然不可能根本改变高压循环规模不大的装置的工作指标。

曾制成一种除采用透平膨胀机还将低压空气直接送入分离器组上塔的装置（所谓林德-富兰克-拉赫曼装置）。但这种装置很复杂而又巨大，能量消耗亦不低于一般的林德-富兰克装置，因此未予推广使用。

大多数现代化大型工艺氧装置采用一种低压的在顺流的空气行程上有透平膨胀机的流程。

根据以下原因，装置所有的冷量损失可以不用高压循环来补偿：

1) 对周围介质的单位冷量损失随着装置的能力的增加而减少。如在 10000 米³/小时的制氧装置中，冷量损失不超过 0.8 仟卡/标准米³空气；而在 3600 米³/小时的制氧装置中，冷量损失为 1.0—1.2 仟卡/标准米³空气。

2) 在顺流的空气行程上安装膨胀机，可以大大地增加膨胀气体量。因为在制取纯度为 95% 的氧时，有 25% 的加工空气可以直接进入上塔。

3) 将氧的纯度稍为降低，即可在回流比较小的情况下工作，亦即可往上塔输送大量的在膨胀机中膨胀的空气。

4) 现代化的透平膨胀机的结构已经相当完善，足能保证 0.8 或更高的绝热效率（在第一批林德-富兰克制氧装置中，透平膨胀机的绝热效率为 0.65—0.7）。

蓄冷器的正常工作狀態，即長期工作中蓄冷器的不凍結性，可用不同的方法來保證，其中一部分在下面介紹的裝置流程中將要提到。在蓋爾士及斯托彼爾的著作中較詳盡地研究了這一問題[3]。

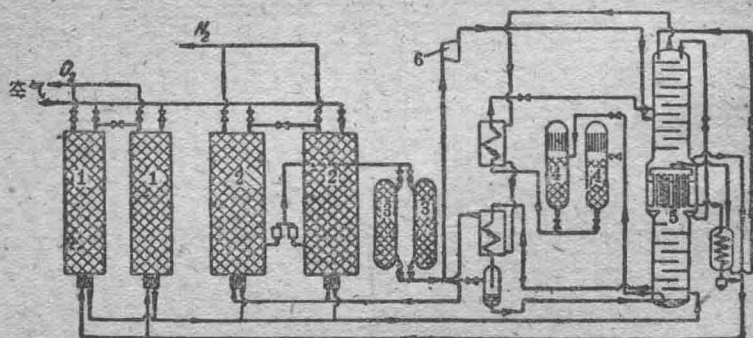


圖 3 低压裝置流程

- 1—氧蓄冷器；2—氮蓄冷器；3—吸附器；4—過濾器；5—分離器組；
6—透平膨脹機

最广泛使用的低压装置流程之一示于圖3。空气由透平压缩机压缩到5.7—6绝对大气压后进入切换工作的蓄冷器1和2。空气在蓄冷器内被冷却并除去其中 CO_2 和水分。在約 -135°C 溫度下从氮蓄冷器2中部抽出部分加工空气，以便使氮蓄冷器冷端的溫度差縮小到要求的值（3—4 $^\circ\text{C}$ ），而保證氮蓄冷器不致凍結。使在氧蓄冷器1中逆流空气量超过順流空气量3—4%，以保證氧蓄冷器正常的工作条件。从氮蓄冷器中通出的空气中还含有大量 CO_2 ， CO_2 借交換使用的硅膠吸附器3吸附除去。將自下塔取出的一部分空气加入經吸附器清除后的气流中，加在一起約佔加工空气总量20—25%，这一部分空气进入透平膨脹機6，然后进入分离器組5的上塔。流程的其它部分無需进行解說。取消高压循环簡化了裝置流程，并可將每1米³氧的單位能量消耗降低到0.45—0.47仟瓦小时，即比帶高压循环的林德-富蘭克裝置降低10—12%。

在按一种低压流程制造的美国的工艺氧裝置上采用專門的称为同流換热器-蓄冷器（регенератор-рекуператор）的热交換器組[4

和5]。

同流换热器-蓄冷器有四个单独的气体通路：沿器组整个长度上有三个通路(空气、氮和氧通路)，第四个通路(称为无补偿通路)。空气通路和氮通路是切换的；在氧气通路和无补偿通路中气流方向不变。通路中放置具有扩展表面并与通路壁紧密接触的金属填料。工作时空气沿两个切换的通路中的一个通过；这时氮沿另一通路按相反方向流动。氧沿着单独的通路不断地通过，这样氧就不会像氮在切换(一般为三分鐘一次)时被水分和 CO_2 所污染。稍加预热后的部分冷氮进入无补偿通路，然后与冷氮的主流汇合，提高冷氮主流的温度，从而使热换热器冷端温度差减小至要求的数值。在某些装置上是將同流换热器-蓄冷器通出来的冷空气送进无补偿通路，其作用与冷氮相同。在结构方面同流换热器-蓄冷器比一般的蓄冷器复杂得多。价格也貴得多。无补偿通路用来减小平均温度差，因此传热表面要比蓄冷器的表面大一些。同流换热器-蓄冷器的阻力比一般蓄冷器大；这使上塔压力提高到1.5—1.6绝对大气压，压缩空气压力亦相应提高。圖4为一种带同流换热器-蓄冷器的装置流程。在这一装置中，將温度为 -168°C 的压缩空气通入无补偿通路并在其内加热到 -84.4°C ，此

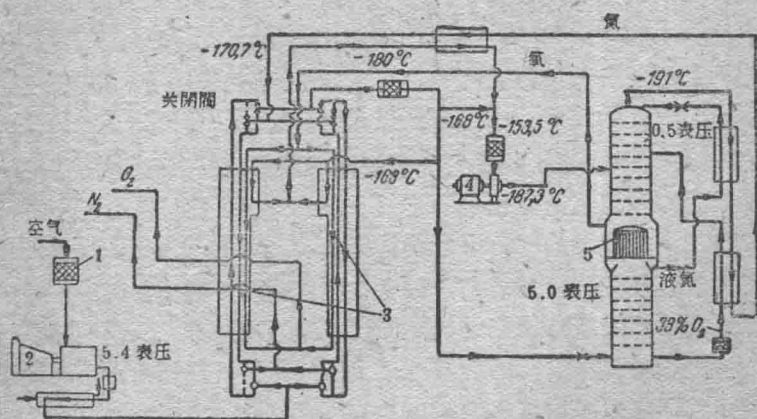


圖4 帶同流换热器-蓄冷器的低压装置流程

1—过滤器；2—压缩机；3—热交换器组；4—精馏塔

后經氮热交換器入透平膨脹机膨脹。空气进入透平膨脹机的溫度为 -153.5°C 。流程的其它部分在此無需說明。

此外，还有其它方法可以保証蓄冷器的正常工作条件[3]。如采用三个氮蓄冷器并將部分冷空气按逆向流动經氮蓄冷器导出的流程（無补偿通路的变型）。

1948年介紹过一种采用單級精餾塔分离空气的最初的低压裝置[6和7]。裝置流程示于圖5。該裝置用于制取純度95%气态氧 $3160\text{米}^3/\text{小时}$ 及純度99.5%气态氮 $10000\text{米}^3/\text{小时}$ 。空气由透平鼓風机1压缩到1.55絕對大气压并在洗滌塔2中洗滌。在洗滌塔下部，用常溫的水洗滌；而在上部則用冷水洗滌。从洗滌塔出来的空气已不帶塵埃并在溫度 4.5°C 下为水蒸汽所飽和。空气在交换使用的硅膠吸附器3中干燥，并在相当于 -40°C 的湿度时約 20°C 的溫度下从吸附器通出。压缩空气在由数隔層組成的热交換器4上进行冷却，从精餾塔来的氮通过热交換器隔層。在空气冷却到 -190°C 的过程中，二氧化碳、殘余水分及其它非揮發性雜質等会逐漸將热交換器堵塞，冻结在冷却表面上。为清除这些雜質，每4小时热交換器的一个隔層即自动断开，有將近15%从裝置中通出的热氮通入（沿空气通路）；为避免断开的隔層阻力增加，氮是借助吸气机5經这一隔層吸入，同时將热交换表面上的污物清除。該裝置的热交換器的傳热表面約 10000米^2 ；热交换表面是由压制的元件組成，裝配时压制元件即形成气体通路[8]。热交換器 1米^3 容积中有 300米^2 有效热交换表面。空气进入精餾塔前先經過硅膠吸附器6以清除殘余的污物；除此，吸附器还起着—个緩冲器的作用，緩和热交換器各隔層切换时压力和溫度的变化。

在用液氮噴淋的精餾塔中获得純度99.5%的气态氮与純度95%的气态氧。氮气从精餾塔經多隔層主热交換器4通出，部分則經過冷器8和附加氮冷却循环的热交換器組9通出。部分氮返回循环，进入透平压缩机压缩至約7絕對大气压的压力；压缩氮在热交換器組9冷却，部分压缩氮（約 $4200\text{米}^3/\text{小时}$ ）通入透平膨脹机10膨脹，其余部分进入塔7的蒸發器，在其內液化后用来噴淋塔7。

气态氧（約 $3160\text{米}^3/\text{时}$ ）从氮循环上的热交換器9排出。用溫

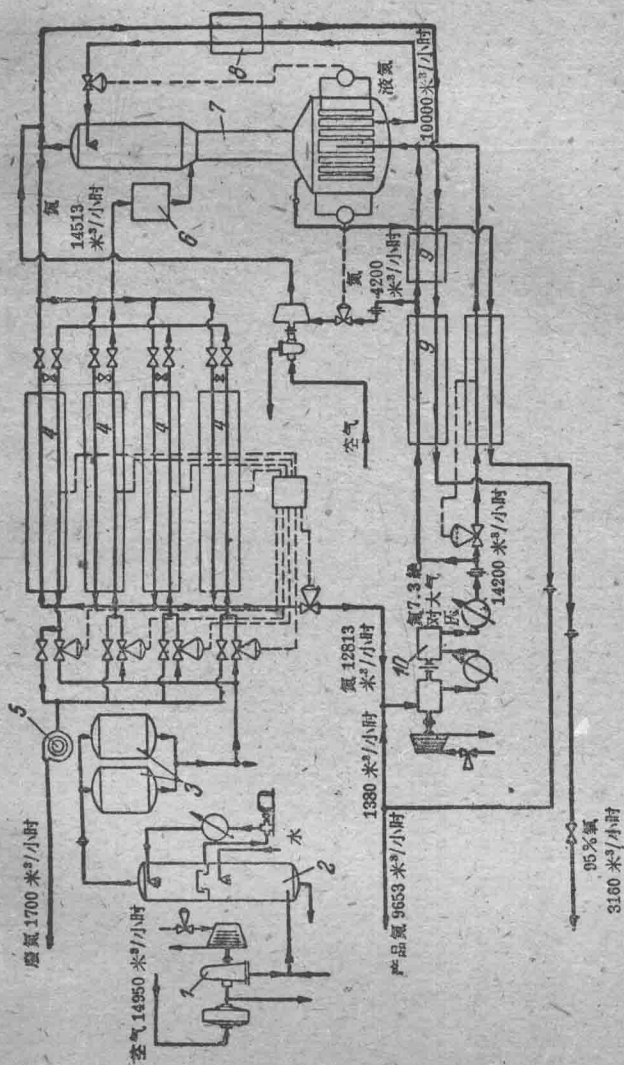


圖 5 帶附加氮冷却循环的埃利奥特(Elliott)装置流程

1—透平鼓风机; 2—洗涤塔; 3, 6—吸附器; 4—热交换器; 5—透平膨胀机; 7—精馏塔; 8—过冷器; 9—热交换器; 10—透平膨胀机

度調節器自動調節氧的組成；該調節器可指示蒸發器及自下算起第五塊塔板上的溫度（塔內總塔板數共為19塊）。

根據這種裝置的試驗[9]，氧的最高提取率為98.5，壓縮氮的壓力為7.4絕對大氣壓（透平壓縮機的絕熱效率為0.67），總的冷量損失為2.87 仟卡/標準米³空氣。壓縮氮氣量為14200米³/小時，其中4200米³/小時（即30%）在透平膨脹機內膨脹（絕熱效率為0.8）。每標準米³純度為95%的氧所耗能量為0.585 仟瓦小時，此值大大超過了林德-富蘭克裝置及一種低壓裝置的能量消耗。此外，由於裝置非常複雜，因此未予廣泛使用。

圖6為一種低壓空分裝置的流程。該流程以獨特的方法解決冷量損失補償的問題[10]。該裝置生產純度為95%的氧約2500米³/小時；還準備根據這種流程製造約10000米³/小時的制氧裝置。空氣由透平壓縮機壓縮到5.5絕對大氣壓，在蓄冷器1和2中冷卻並清除CO₂和水分，然後進入兩級精餾空分器組的下塔3。該空分器組與一般空分器組的區別是它在下塔中部多了一個中間冷凝蒸發器6。這樣，下塔精餾過程是在較大的濃度差下進行。因為高於冷凝蒸發器6之處的回流比較小，這要求稍稍增加下塔塔板數，但可以在主冷凝蒸發器5蓋下取出達30%的氮氣到透平膨脹機9進行膨脹，即比林德-富蘭克裝置上多取出氮一倍（林德-富蘭克裝置上取出的氮氣為總加工空氣量15%）。這樣即能完全補償裝置的冷量損失。

精餾過程在如下壓力下實現：輔助塔11為2.5絕對大氣壓，下塔3為5.4絕對大氣壓，上塔4為1.3絕對大氣壓。從下塔蒸發釜通出的液體（含氧約40%），進入塔11，液體在其內精餾並獲得噴淋上塔4用的液氮（餾出物）和含氧約55%的液體；該液體流入中間冷凝蒸發器6的管外空間起致冷劑的作用並部分蒸發。未蒸發的液體從冷凝器6經過冷器10進入塔11冷凝器管外空間；液體在這裡蒸發，使氮在冷凝器管中冷凝，所生成的蒸氣進入上塔4。以從氮蓄冷器2中部抽出部分空氣（約3%）的方法，來保證蓄冷器的正常工作條件；抽出的空氣在熱交換器13中加熱到正常溫度，由增壓壓縮機14從5.5絕對大氣壓壓縮到10絕對大氣壓，經過水冷卻器15、洗滌塔16和干燥器17，在熱交換器13冷卻和在熱交換器8中液