УДК 661.939

# Промышленные установки для комплексной очистки фторуглеродов

Д-р техн. наук **А.М. АРХАРОВ**,
д-р техн. наук **В.Л. БОНДАРЕНКО**,
канд техн. наук **М.Ю. САВИНОВ**
*МГТУ им. Н.Э. Баумана*,
канд техн. наук **Ю.М. СИМОНЕНКО**
*ООО "Айсблик", Одесса*

***In this paper, plants for producing fluorocarbons, which can be used as refrigerants, with the impurity level of no more than 5 ppm have been described. In the R14 purification plant, the high boiling components are adsorbed in the adsorbers, and the final purification is accomplished in the rectifying columns with packing.***

***Liquid nitrogen serves as the refrigerant. The design solutions allowing to minimize the R14 losses and reduce the liquid nitrogen consumption have been described.***

***Substances with a high condensing temperature ( RC318 and $SF_6$) are purified at the plants with the integrated vapor compression refrigeration machines, in which the purified product is used as a working medium.***

Октафторциклобутан (RC318) обладает комплексом ценных качеств и уникальных физических свойств (табл. 1). Благодаря наличию циклической связи он отличается исключительной термической и химической стабильностью. Октафторциклобутан используют в качестве пропеллента и среды для поляризации.

В холодильной технике замена R21 и R142b на RC318 способствует росту эффективности тепловых насосов и турбокомпрессорных агрегатов для кондиционирования воздуха. Перспективная сфера применения RC318 – рабочие тела геотермальных энергетических установок и опреснителей соленой воды [3].

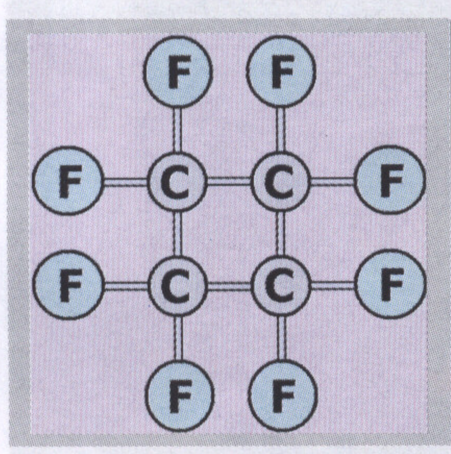
Тетрафторметан R14 (см. табл. 1) используют в качестве хладагента для получения температур 120...150 K, а в смесях с азотом – до 95 K (–158 °C) [1]. Кроме того, он находит применение в качестве ингибитора пламени, стабилизатора озона. Тетрафторметан используется в ряде химических технологий: может служить сырьем при получении высокомолекулярных фторуглеродов и непредельных фторорганических соединений. В последние десятилетия наметился устойчивый рост его потребления в электронной промышленности в качестве реагента для сухого травления интегральных схем.

Названные области применения предопределяют повышенные требования к чистоте указанных продуктов. Между тем фторуглероды, получаемые на химических предприятиях путем синтеза, не всегда удовлетворяют этим условиям (рис. 1, *а*). Например, содержание примесей в исходном тетрафторметане достигает 1 % (10000 ppm), в том числе низкокипящих компонентов ($N_2$, $O_2$, Ar и CO) – 8000 ppm и высококипящих веществ [$CO_2$, $H_2O$, гексафторэтана (R116), $SF_6$] – 2000 ppm.

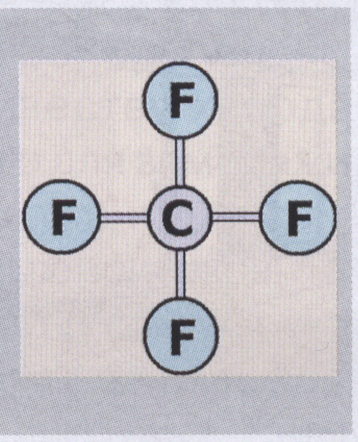
В ООО "Айсблик" создана установка для получения фторуглеродов чистотой 99,9995 % (содержание примесей не превышает 5 ppm) [4]. Поглощение высококипящих компонентов осуществляется в блоках адсорберов, а окончательная очистка – в насадочных ректификационных колоннах. Производительность установки для доочистки тетрафторметана (рис. 2) при непрерывной работе достигает 700 кг/сут. Расход жидкого азота, используемого в качестве хладагента, составляет 2 кг на 1 кг чистого продукта.

*Таблица 1*

*Основные свойства тетрафторметана и октафторциклобутана [3]*



| RC318 | Обозначение | R14 |
|---|---|---|
| $C_4F_8$ | Химическая формула | $CF_4$ |
| 200 | Молекулярная масса | 88 |
| –6 | Нормальная температура кипения, °C | –128 |
| 1616 | Плотность жидкости, кг/м³ | 1605 |
| 8,49 | Плотность газа при нормальных условиях, кг/м³ | 3,63 |



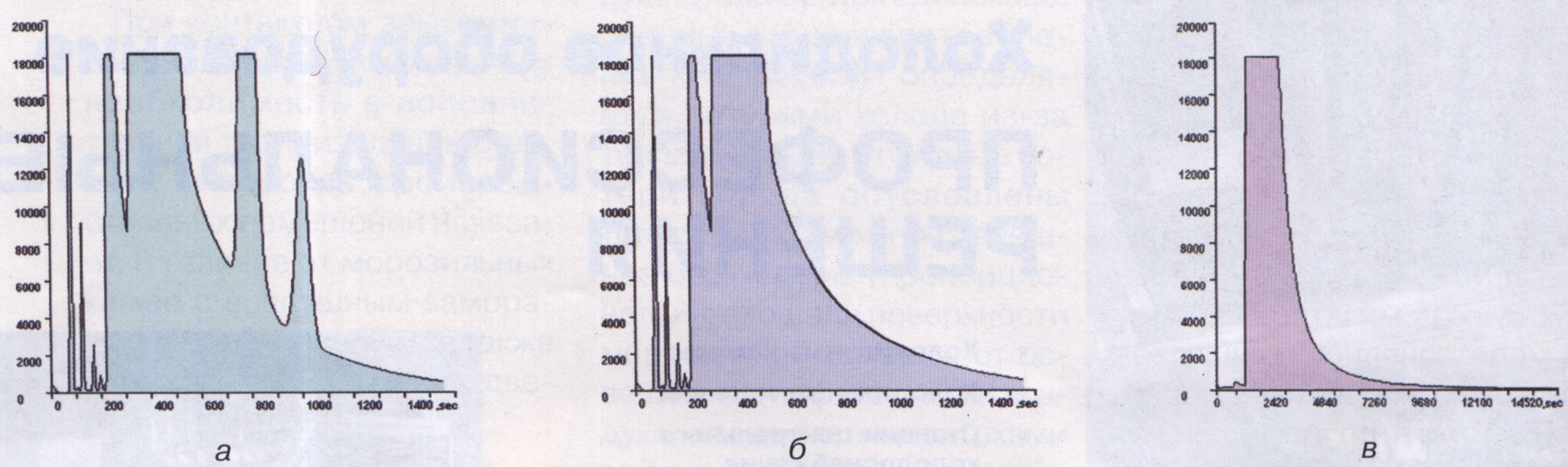



*Рис. 1. Результаты газового анализа тетрафторметана на различных стадиях очистки: а – исходное сырье; б – промежуточный продукт на выходе из адсорбера; в – продукт окончательной очистки после колонны*

*Рис.2. Установка для непрерывной очистки R14*

В ходе испытаний и в процессе промышленной эксплуатации реализованы оригинальные схемные решения, позволившие свести до минимума потери R14 и снизить расход хладагента.

На рис. 3 приведена схема движения потоков продукта и азота в процессе непрерывной очистки фторуглеродов в установке. Показаны циклы с работающим адсорбером *А1* (рис. 3, *а*) и работающим адсорбером *А2* (рис. 3, *б*). Исходное сырье после охлаждения в рекуперативных теплообменниках (на рисунке не показаны) подается в адсорбер *А1* (точка *а* на рис. 3) с расходом около 30 кг/ч. Фреон промежуточной чистоты (рис. 1, *б* и рис. 3, точка *б*) направляется в ректификационную колонну, предварительно нагревая жидкость в ее кубе. Чистый продукт (рис. 1, *в* и рис. 3, точка *в*) постоянно отбирается из куба мембранным компрессором *К*. Одновременно происходит подготовка блока *А2* (*А1*) с таким расчетом, чтобы обеспечить непрерывную работу установки при появлении признаков "проскока" на выходе из *А1* (*А2*).

Экономия жидкого азота, выступающего в качестве хладагента и греющей среды при регенерации, достигается за счет его многократного использования. Сначала жидкий $N_2$ подается в конденсатор ректификационной колонны (см. рис. 3). Далее парожидкостная смесь поступает в охладитель работающего адсорбера, откуда после испарения поток азота направляется в нагреватель *НА*. Нагретый до температуры около 420 К (147 °С) $N_2$ используется для регенерации пассивного адсорбера, вымывая накопленные в нем фракции в атмосферу. При необходимости достигается утилизация поглощаемого из смеси гексафторэтана R116 ($C_2F_6$).

Подобный принцип работы реализован в установках для очистки шестифтористой серы ($SF_6$) и октафторциклобутана RC318 ($C_4F_8$) (рис.4). Температуры их конденсации относительно высоки. По этой причине применение в качестве хладагента жидкого азота неоправданно. В установках использованы парокомпрессионные холодильные машины с внешними или встроенными в контур циклами охлаждения в зависимости от решаемой задачи. Причем в последнем случае в качестве рабочих веществ выступали сами очищаемые продукты ($SF_6$ и $C_4F_8$) (рис. 5). После дросселирования хладагент подавался непосредственно в верхнюю часть ректификационной колонны. Газовая фракция отбиралась во всасывающую линию компрессора, а жидкая выступала в роли флегмы, орошающей насадку ректификационного аппарата.

Чтобы смазочное масло не попадало в контур очистки, использовали отечественные двухступенчатые мембранные компрессоры. Компрессор 1,6МК-8/200 при работе на $SF_6$ обес-

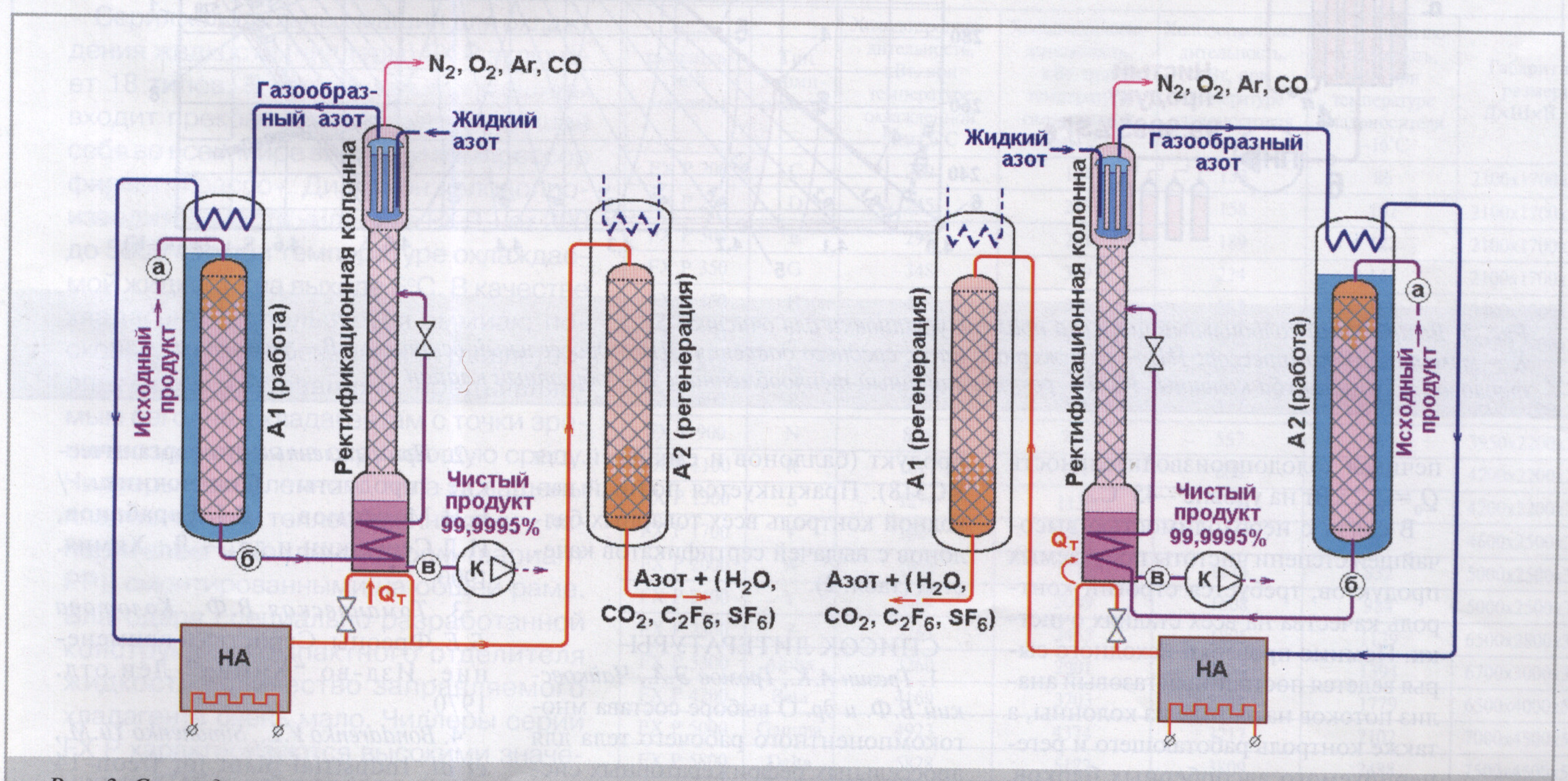



*Рис. 3. Схема движения потоков продукта и азота в процессе непрерывной очистки:*
*А1, А2 – адсорберы; НА – нагреватель азота; К – мембранный компрессор; а б, в – качество продукта согласно рис. 1*

*Рис. 4. Установка комплексной очистки RC318*

*Таблица*

*Образцы сертификатов*

| $CF_4$ (R14) | Объемное содержание примесей | | | | | | Масса баллона | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $N_2$ | $C_2F_6$ | $CO_2$+CO | $SF_6$ | $H_2O$ | Σ | Тара | |
| % | ppm (не более) (1 ppm = 0,0001%) | | | | | | кг | кг | |
| 99,9995 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 93,1 | 65,8 | 2 |

| $C_4F_8$ (RC318) | Объемное содержание примесей | | | | | Масса баллона | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $N_2$ | $CO_2$+CO | $H_2O$ | CmHn | Σ | Тара | |
| % | ppm (не более) (1 ppm = 0,0001%) | | | | | кг | кг | |
| 99,9995 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 2,0 | 2,0 | 96,7 | 64,5 | 3 |

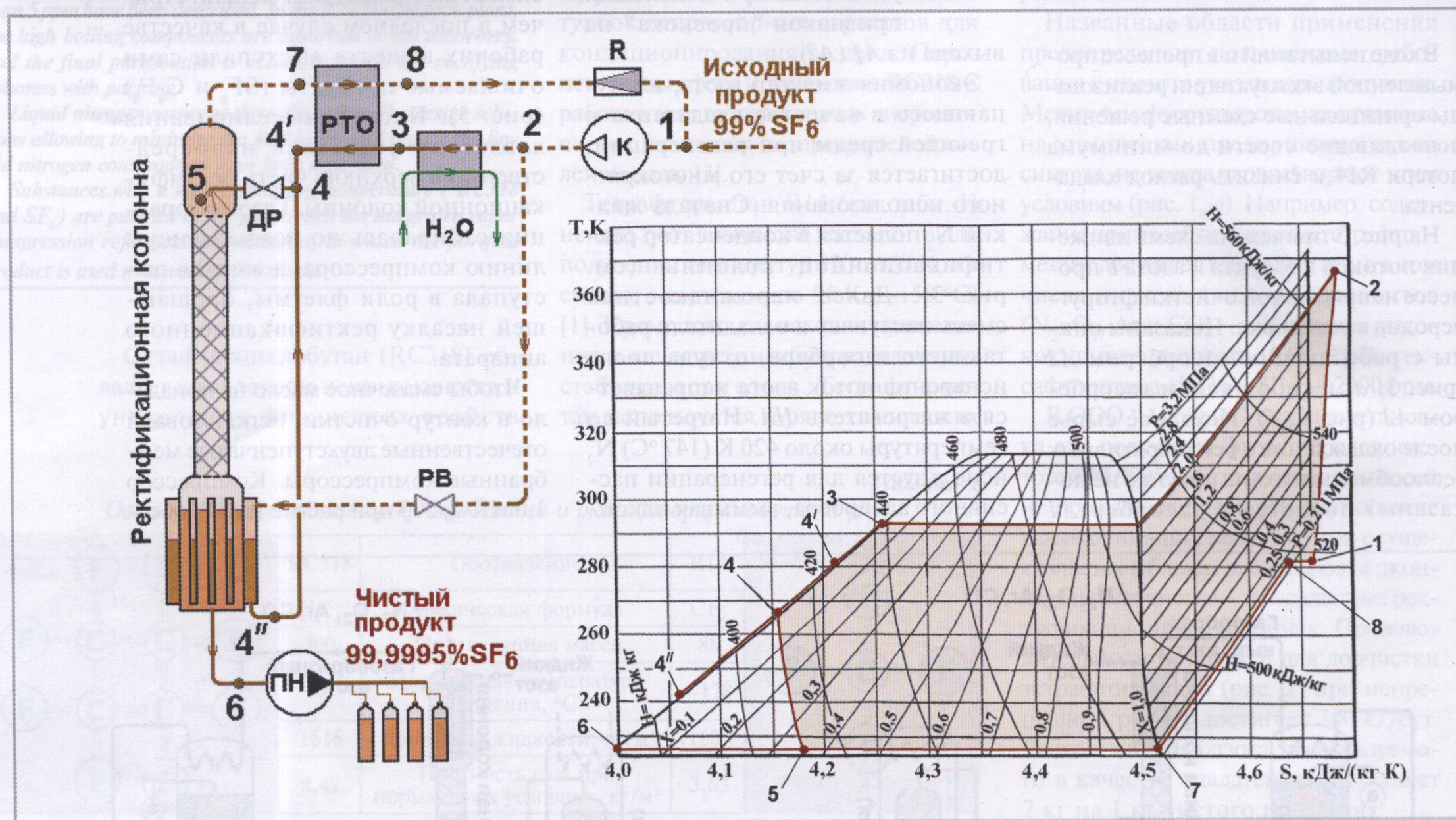



*Рис. 5. Встроенный холодильный цикл (на примере установки для очистки $SF_6$):*
*К – мембранный компрессор; ПН – плунжерный насос среднего давления; ДР – дроссельный вентиль; РВ – регулятор тепловой нагрузки куба колонны; РТО – рекуперационный теплообменник; R – обратный клапан*

печивал холодопроизводительность $Q_0$ = 1,2 кВт на уровне –45 °С.

В связи с необходимостью высочайшей степени чистоты получаемых продуктов, требуется строгий контроль качества на всех стадиях очистки. Помимо проверки исходного сырья ведется постоянный газовый анализ потоков на выходе из колонны, а также контроль работающего и регенерируемого адсорберных блоков. Особое внимание уделяется вопросу подготовки тары под очищенный продукт (баллонов и емкостей для RC318). Практикуется полный выходной контроль всех товарных баллонов с выдачей сертификатов качества (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грезин А.К., Громов Э.А., Чайковский В.Ф. и др.* О выборе состава многокомпонентного рабочего тела для дроссельных рефрижераторных систем // Вопросы глубокого охлаждения: Сб.тр.Омского полит.ин-та. 1972.

2. *Промышленные* фторорганические продукты. Справочник. Б.Н.Максимов, В.Г.Барабанов, И.Л.Серушкин и др. – Л.: Химия, 1990.

3. *Томановская В.Ф., Колотов Б.Е.* Фреоны. Свойства и применение. Изд-во "Химия" Лен.отд. 1970.

4. *Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. et al.* Industrial plant for freon-1 complex purifying// Proc. 7 Int. Con "Cryogenics 2002", Praha.