

АКУЛОВ Л.А., БОРЗЕНКО Е.И.
Санкт-Петербургский государственный
университет низкотемпературных
и пищевых технологий

Получение высокочистых криопродуктов

В настоящее время основные продукты разделения воздуха — кислород, азот и аргон — находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. При этом в ряде технологических процессов к чистоте этих продуктов предъявляются высокие требования, в соответствии с которыми содержание в них примесей должно быть на несколько порядков ниже, чем это допускается действующими ГОСТами или ТУ. Такие же требования предъявляются и к чистоте некоторых других газов, используемых в технике низких температур, например к водороду, гелию и диоксиду углерода. При этом предельное суммарное объемное содержание микропримесей отдельных компонентов в ряде случаев не должно превышать 10^{-6} – 10^{-7} %.

В технике низких температур для получения газов особой чистоты обычно используют методы низкотемпературной ректификации и адсорбции. В зависимости от состава разделяемой смеси, ее параметров и объема применяют один из этих способов или последовательно оба.

В случае необходимости выделения целевого компонента в особо чистом виде технологическая схема установки с единым блоком разделения существенно усложняется. Более целесообразно разделять газ в два этапа. На первом этапе из газовой смеси получают технически чистый целевой компонент. На втором этапе технически чистый газ разделяют в автономном криогенном модуле. Это упрощает процесс разделения и очистки газа и позволяет каждой из установок работать независимо друг от друга.

В течение ряда лет разработка способов низкотемпературной очистки газов и разделения газовых смесей, а также промышленное внедрение этих способов представляют одно из научных направлений кафедры Криогенной техники СПбГУНиПТ.

Это направление, которым руководил д-р техн. наук, проф. С.С.Будневич, с течением времени разделилось на два.

Первое из них, связанное с применением метода низкотемпературной адсорбции для разделения и очистки газовых смесей, возглавил д-р техн. наук, проф. Г.А.Головко. При разработке и внедрении этого метода наиболее значительные результаты были получены по низкотемпературной адсорбционной очистке аргона от примесей кислорода. На ряде промышленных предприятий впервые в мире были введены в эксплуатацию криогенные установки для реализации этого метода [5]. В результате был получен аргон объемной чистотой 99,9999 % без применения метода каталитического гидрирования.

Метод адсорбции эффективен для

очистки ряда технических газов от микропримесей, однако избирательное поглощение их компонентов адсорбентом приводит к необходимости ступенчатой адсорбции с использованием нескольких адсорбентов, температурные уровни работы которых различаются. Применение адсорбционного метода в промышленных условиях ограничено также из-за больших габаритов адсорберов.

В связи с этим для использования в промышленных автономных модулях очистки газообразных или жидких криопродуктов от микропримесей наиболее перспективен метод низкотемпературной ректификации.

Развитие этого метода составило основу второго направления деятельности кафедры криогенной техники.

Работы велись под руководством д-ра техн. наук, проф. С.С.Будневича и в первую очередь были посвящены очистке от примесей технически чистых кислорода, азота и некоторых других криопродуктов.

Так, в техническом кислороде, полученном на воздухоразделительных установках, содержатся микропримеси низкикипящих Ne , N_2 , Ar и высококипящих CH_4 , Kr , He , CO_2 газов, а в чистом азоте — микропримеси высококипящих Ar , O_2 , CO , CH_4 и низкикипящих H_2 и He . В зависимости от требований, предъявля-

Methods of production of high-purity substances from technically pure cryoproducts — an adsorption method and a method of low-temperature rectification — are considered. A method of low-temperature rectification has better prospects for use in industrial independent modules. Different versions of circuits for rectification purification of cryoproducts have been discussed.

емых к составу целевого продукта особой чистоты, он должен быть очищен либо только от высоко- или низкикипящих примесей, либо от обеих групп примесей.

В первом случае процесс низкотемпературной ректификации может быть осуществлен в одноколонном аппарате, состоящем соответственно лишь из укрепляющей или из исчерпывающей части.

Во втором случае наиболее универсальная технологическая схема узла ректификации автономного модуля предусматривает двухступенчатую очистку исходного криопродукта в двух последовательно установленных ректификационных колоннах. В первой колонне целевой криопродукт очищают от микропримесей первой группы (от высоко- или низкикипящих), а во второй — от микропримесей второй группы. Схемы автономных модулей для очистки технически чистых криопродуктов могут быть рассмотрены на примере модулей для очистки жидкого кислорода [1, 2, 8]. Принципиальная схема модуля дана на рис.1.

Модуль содержит две отдельные ректификационные колонны 4 и 5. Жидкий технический кислород V_T проходит через отделитель пара 3 и поступает в первую ректификационную колонну 4, где происходит его очистка от высококипя-

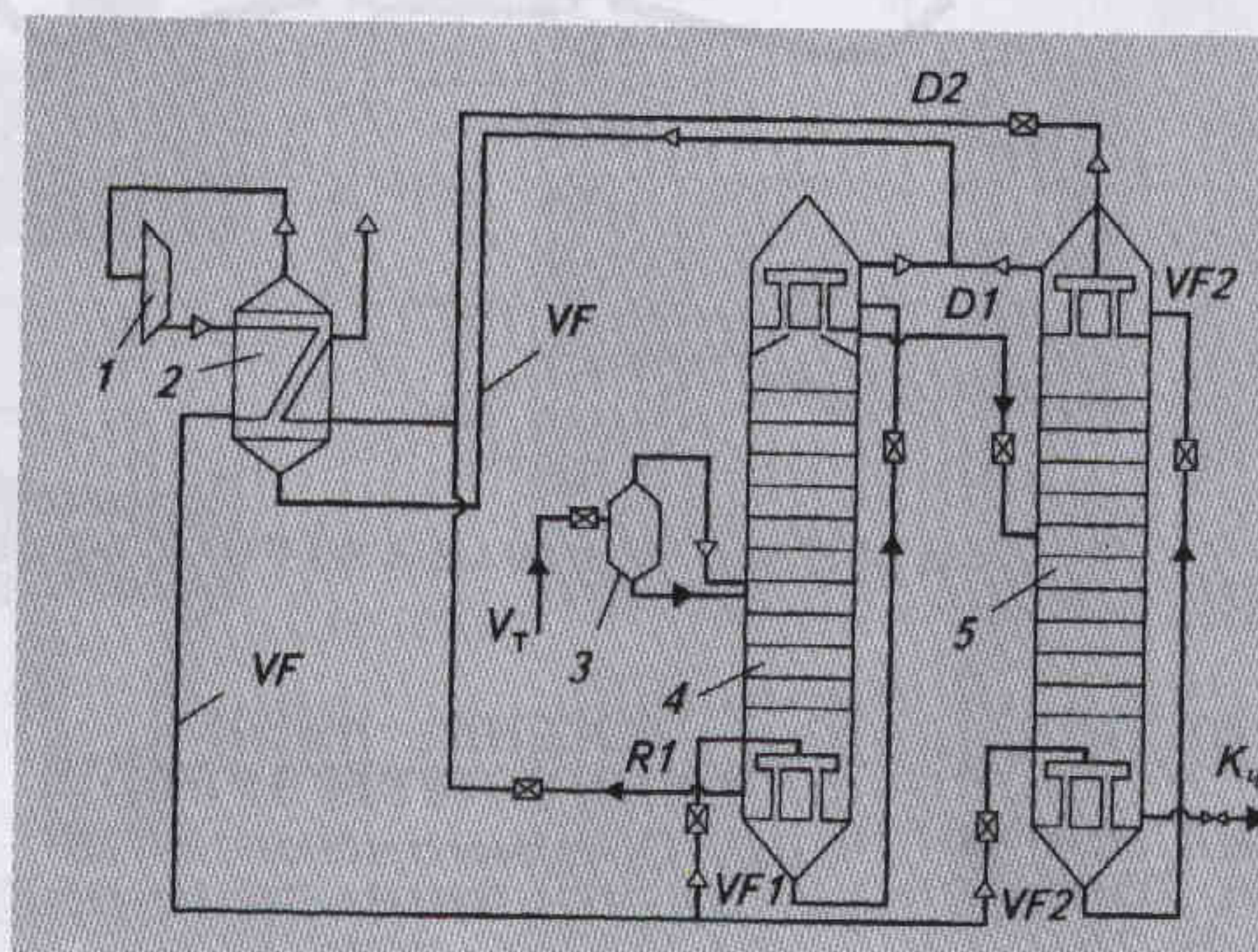


Рис. 1. Принципиальная схема автономного модуля для очистки целевого криопродукта от высоко- и низкикипящих примесей

ших примесей (CH_4 , Kr, CO_2 и тяжелых углеводородов), отводимых из нижней части колонны (поток $R1$). Кислород (поток $D1$), очищенный от высококипящих примесей, подается во вторую ректификационную колонну 5, где из него удаляются низкокипящие примеси (Ar, N_2 и др.), которые отводятся из верхней части колонны (поток $D2$), а жидкий кислород K_4 , представляющий собой целевой продукт, — из нижней части колонны.

В ректификационных колоннах 4 и 5 автономного модуля осуществляется циркуляционный флегмообразующий цикл, в котором рабочим веществом обычно служит азот или воздух.

Циркуляционный поток VF сжимается компрессором, охлаждается в теплообменнике 2 и дросселируется до промежуточного давления в трубное пространство нижних конденсаторов-испарителей (потoki $VF1$ и $VF2$). Затем происходит дросселирование конденсата в межтрубное пространство верхних конденсаторов-испарителей. Жидкость кипит, а образующиеся пары обратным потоком поступают в теплообменник 2, после которого направляются в компрессор 1.

Другим обратным потоком, проходящим через теплообменник 2, служит суммарный поток, образующийся после смешения потоков примесей $R1$ и $D2$, отводимых из колонн 4 и 5.

Другие варианты схем модулей очистки даны на рис. 2.

Каждый из модулей, показанных на схемах, представляет собой одноклонный аппарат двухступенчатой ректификации. Первая ступень — секция 1 предназначена для отделения от целевого продукта высококипящих примесей, а

вторая ступень — секция 2 — для отделения низкокипящих примесей.

Узел ректификации [2], показанный на рис. 2, а аналогичен, приведенному на рис. 1, однако в нем использовано меньше конденсаторов-испарителей — вместо четырех три.

Еще более упрощается узел ректификации [2], если очищаемый кислород поступает на разделение в состоянии, близком к насыщению, а в циркуляционном потоке также используется кислород (рис. 2, б).

Особенность схемы, показанной на рис. 2, в [6], заключается в том, что для сжатия циркуляционного кислорода служит низкотемпературный компрессор 3.

В схемах, показанных на рис. 2, б и в, циркуляционный поток кислорода, используемый для подвода и отвода теплоты в каждой из ступеней разделения, контактирует с концентрируемым кислородом. В результате давление циркуляционного потока снижается почти в два раза, что приводит к уменьшению энергетических затрат на получение продукционного кислорода.

Особенность схемы узла разделения [7], показанного на рис. 2, г состоит в организации потоков, при которой дефлегмирующее действие конденсатора первой ступени разделения позволяет осуществлять двухстадийную очистку от низкокипящих примесей и повышает чистоту продукционного кислорода. На первой стадии очистки низкокипящие примеси уносятся потоком $D2$, на второй — потоком $D3$.

Методика расчета процесса ректификации для колонн автономного модуля [3, 4] основана на предположении, что

поток питания (технический кислород) — это сильно разбавленный раствор, свойства которого близки к свойствам идеального раствора.

При этом разделяемую многокомпонентную смесь, поступающую в первую колонну (см. рис. 1), рассматривали как бинарную, состоящую из основного вещества (кислорода) и высококипящего компонента. В качестве последнего принимали компонент, наиболее близкий по летучести к основному веществу в потоке питания.

Методика позволяет определить расчетное число тарелок в каждой из колонн, состав продуктов разделения, отводимых из узла ректификации, величины материальных потоков, действительные флегмовые числа и распределение примесей по высоте ректификационной колонны.

Эта методика расчета была апробирована при разработке промышленного образца автономного ректификационного модуля для получения высокочистого жидкого кислорода объемной концентрацией не менее 99,999 % из технического жидкого кислорода объемной концентрацией 99,7 % O_2 .

Промышленные испытания образца автономного модуля и его устойчивая работа в течение нескольких лет показали хорошее совпадение расчетных и эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акулов Л.А., Борзенко Е.И. Автономные модули для производства особо чистых продуктов разделения воздуха // Вестник МАХ. 1998. Вып. 1.
2. Борзенко Е.И. Расчет и моделирование криогенных и массообменных процессов на ЭВМ. — СПб.: СПбГАХиПТ, 1995.
3. Борзенко Е.И., Акулов Л.А. Определение методом расчета состава продуктов разделения при ректификационной очистке криопродуктов технической чистоты // ЖПХ. 1996. Т. 69, вып. 5.
4. Борзенко Е.И., Акулов Л.А. Расчет автономных модулей для получения особочистых криопродуктов // Вестник МАХ. 1998. Вып. 2.
5. Головкин Г.А. Криогенное производство инертных газов. — Л.: Машиностроение, 1983.
6. Патент 2006764 РФ.
7. Патент 02117887 РФ.
8. Bao Ha. Cryogenic processes for ultra high purity gases. Meeting on air separation technology. Munich (Germany), 1996, Oct. 10–1.

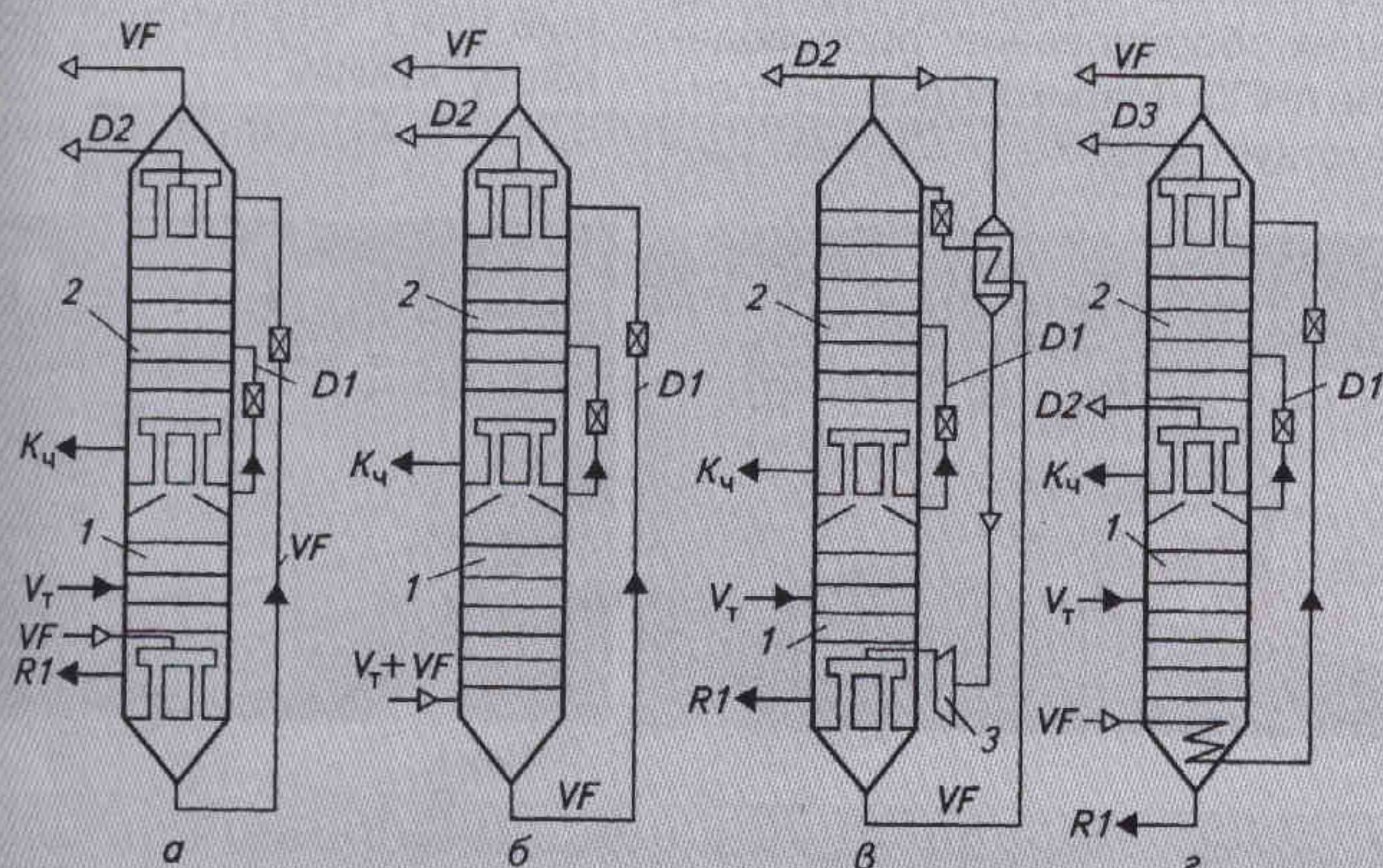


Рис. 2. Варианты схем двухступенчатой ректификационной очистки целевого криопродукта