

УДК 621.565:621.59

В.Л. Бондаренко

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Лефортовская наб., 1, факультет «Энергомашиностроение», г. Москва, РФ, 105005
e-mail: work-ira@yandex.ru

О.Ю. Симоненко

ООО «Айсблик», ул. Пастера, 29б, г. Одесса, Украина, 65026
e-mail: office@iceblick.com

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ ГАЗОВ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АММИАЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Отдувочные газы аммиачных производств представляют собой ценное сырьё для извлечения из него водорода и гелия. Рассмотрена общая структура получения из отдувочных газов H_2 -He-концентрата и его последующего разделения на чистые водород и гелий. Проведён критический анализ известных процессов, технологических схем и установок, используемых для переработки отдувочных газов. На его основе сделан вывод о необходимости повышения эффективности ступени предварительного разделения (СПР) отдувочного газа. Сформированы требования к СПР. Показано, что в состав ступени следует включать ректификационную колонну, на выходе из которой газовая фракция должна направляться в дефлегматор, охлаждаемый азотом. Сделан вывод о более высокой экономичности процессов дефлегмации в сочетании с вымораживанием азота из H_2 -He-концентрата по сравнению с процессами низкотемпературной адсорбции.

Ключевые слова: Производство аммиака. Отдувочные потоки. Гелий. Водород. Сепарация. Вымораживание. Низкотемпературная адсорбция. Ректификация. Регенеративный теплообмен. Фазовое равновесие. Холод. Рефрижератор.

V.L. Bondarenko, O.Yu. Simonenko

EXTRACTION OF RARE GASES FROM BY-PRODUCTS OF AMMONIAC MANUFACTURES

Waste gases of ammoniac manufactures represent the valuable raw materials for extraction from it hydrogen and helium. The general structure for reception from waste gases H_2 -He-concentrate and its subsequent separation into pure hydrogen and helium is considered. The critical analysis of known processes, technological circuits and plants used for processing the waste gases is carried out. On its basis the conclusion about necessity of increase of efficiency of a preliminary separation step (PSS) of waste gas is made. Requirements to PSS are generated. It is shown that it is necessary in structure of step to include the rectifying column, on an output from which the gas fraction should go in dephlegmator cooled by nitrogen. The conclusion about higher profitability of dephlegmator processes in combination with freezing-out of nitrogen from H_2 -He-concentrate is made in comparison with processes of low-temperature adsorptions.

Keywords: Manufacture of ammonia. Waste streams. Helium. Hydrogen. Separation. Freezing-out. Low-temperature adsorption. Rectification. Regenerative heat exchange. Phase balance. Cold. Refrigerator.

1. ВВЕДЕНИЕ

Гелий — один из ценнейших технических газов, без которого невозможен прогресс науки и техники. Развитие криогеники, ракетно-космической, атомной отраслей, физики высоких энергий и мн. др. резко повысило его потребление и производство в последние десятилетия. Гелий пользуется спросом в химических

технологиях, энергетике, металлургии, машиностроении, медицине и водолазной технике.

Основным промышленным источником He являются природные и попутные газы, запасы гелия в которых оцениваются в 28 млрд. м³ [1]. В большинстве месторождений природного газа Украины, к сожалению, содержание гелия незначительно.

Из-за дефицита гелия потребность в нём нашей

промышленности перекрывается преимущественно его экспортными поставками. Часть He, правда, извлекается при переработке неонгелиевого концентрата, получаемого на крупных воздухоразделительных установках металлургических предприятий Украины [2]. Однако эти резервы «атмосферного» гелия, производимого в металлургической отрасли, ограничены её масштабами.

В качестве перспективных сырьевых источников для получения инертных газов могут рассматриваться отбросные потоки аммиачных производств. Химический комплекс Украины включает шесть крупных комбинатов-производителей аммиака [3]. На них в процессе синтеза NH_3 образуются сотни миллионов $m^3/год$ отдувочных газов, содержащих 0,2...0,4 % гелия. Такая концентрация характерна для месторождений природного газа, которые уже признаются продуктивными для извлечения из них гелия.

2. АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

2.1. Общая технологическая структура переработки отдувочного газа

Потоки отдувочных газов аммиачных производств, как правило, содержат 5...6 основных компонентов. Криогенному разделению смеси предшествует очистка её от аммиака (рис. 1, ступень I). Она в большинстве известных источников рассмотрена несколько поверхностно. Но это не преуменьшает её значимости, так как NH_3 даже в малых количествах способен нарушить работу последующих ступеней установки.

Очищенный от аммиака поток подаётся в криогенный комплекс. Как отмечено в работах [4-9], разделение смеси проводят в несколько этапов в определённой последовательности. Сначала в ступени предварительного разделения (СПР) получают два потока, состоящих из высоко- и низкокипящих продуктов (рис. 1, ступень II). В последний поток попадают практически весь водород и гелий. В зависимости от эксплуатационных параметров ступени II в газовую фракцию переходит часть азота и других высококипящих веществ. Эти примеси препятствуют ректификации смеси He- H_2 , которая проводится при $T=26...30$ К. Перед подачей в колонну (рис. 1, ступень IV-b) содержание побочных продуктов в водородогелиевом потоке должно быть не более 0,0005...0,001 %.

Как следует из материального баланса водородогелиевых ступеней (рис. 2), степень извлечения гелия и чистота получаемого водорода $y_{(H_2)}$ связаны соотношением:

$$y_{(H_2)} = 1 - \frac{y_{(He)}^{II} G^{II}}{G_{(H_2)}} [1 - K_{(He)}^b] K_{(He)}^a, \quad (1)$$

где G^{II} , G^a , $G_{(He)}$ — расходы потоков в соответствии с рис. 2; степень извлечения He в ступени очистки (IV-a)

$$K_{(He)}^a = \frac{y_{(He)}^{IV} (G^{II} - G^a)}{y_{(He)}^{II} G^{II}}; \quad (2)$$

относительные потери гелия при очистке потока

$$1 - K_{(He)}^a = \frac{y_{(He)}^{IV} G^a}{y_{(He)}^{II} G^{II}}; \quad (3)$$

степень извлечения в ступени разделения как отношение доли гелия в готовом концентрате к его количеству на входе в ступень IV-b

$$K_{(He)}^b = \frac{y_{(He)} G_{(He)}}{y_{(He)}^{IV} (G^{II} - G^a)} = \frac{y_{(He)} G_{(He)}}{y_{(He)}^{II} G^{II} K_{(He)}^a}. \quad (4)$$

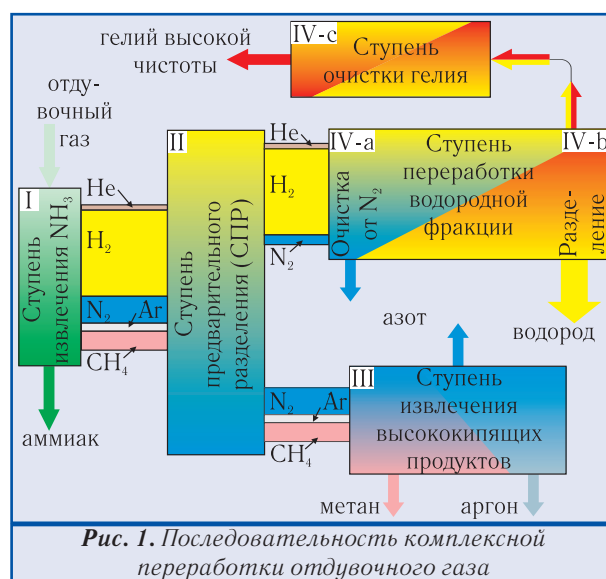


Рис. 1. Последовательность комплексной переработки отдувочного газа

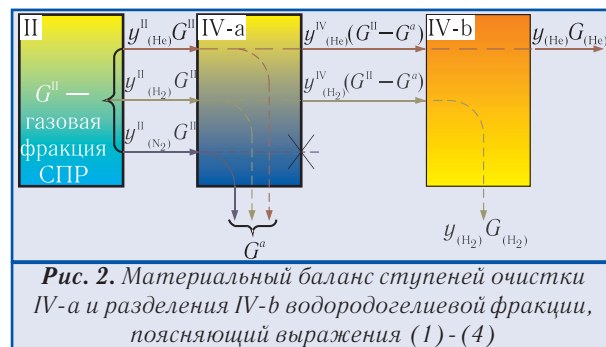


Рис. 2. Материальный баланс ступеней очистки IV-a и разделения IV-b водородогелиевой фракции, поясняющий выражения (1) - (4)

Анализ полученных зависимостей показывает, что при выборе технологии получения гелия в IV-ой ступени и обеспечиваемых ею режимов работы необходимо стремиться к выполнению следующих условий:

- снижению нагрузки на ступень очистки H_2 -He-фракции, т.е. уменьшению содержания азота и других примесей в газовом потоке из СПР на стыке ступеней II-IV;

- достижению максимальной степени извлечения гелия, что равносильно повышению чистоты второго целевого продукта — водорода.

Для выполнения названных условий применим общий подход, состоящий в обеспечении благоприятных условий фазового равновесия в соответствующих аппаратах: в первом случае — в СПР (ступень II), во втором — в водородной колонне (ступень IV-b). «Векторы» предпочтительных эксплуатационных режимов и достигаемые результаты наглядно иллюстри-

руются рисунками 3 и 4. Из рис. 3 следует, что при указанной организации процесса удастся существенно снизить содержание азота y_{N_2} в смеси N_2-H_2 . Обозначенные на рисунке точки 1^V , 2^V и 3 соответствуют рис. 9. На рис. 4 показано горизонтальным отрезком, как повышается содержание гелия в товарном концентрате. Точки 6^V , 7 и $7'$ отвечают их обозначению на рис. 9.

Из анализа рис. 3 можно установить, что содержание примесей в водородогелиевой смеси на входе в ступень IV определяется эксплуатационными параметрами СПР (ступень II на рис. 1). В некоторых схемах на нагрузку ступени очистки IV-а оказывает влияние ступень переработки высококипящих фракций. Примером такой «обратной связи» между III и IV может служить установка для одновременного получения аргона и гелия, описанная в работе [9].

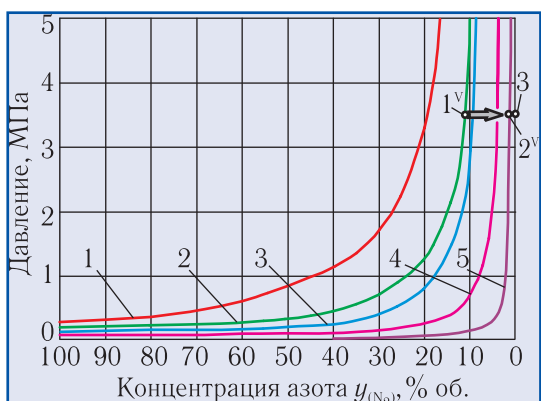


Рис. 3. Изотермы фазового равновесия смеси N_2-H_2 в области пара [10] при температурах, К: 1 — 90; 2 — 83; 3 — 78; 4 — 72,3; 5 — 63,1

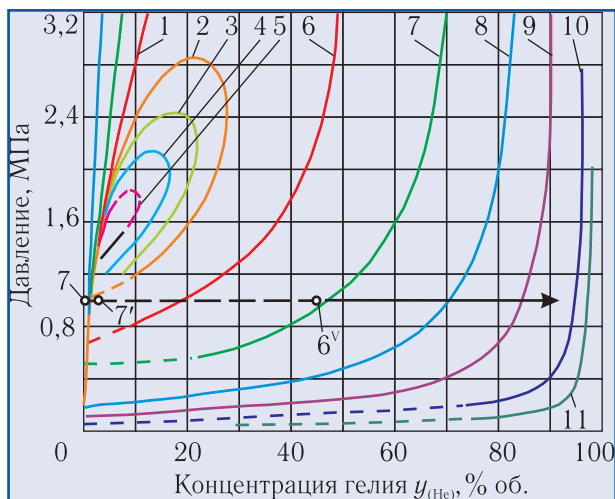


Рис. 4. Изотермы фазового равновесия смеси H_2-He [10] при температурах, К: 1,6 — 29; 2 — 31; 3 — 31,5; 4 — 31,9; 5 — 32,5; 7 — 26; 8 — 23; 9 — 20,4; 10 — 17,1; 11 — 15

2.2. Установка для одновременного получения аргона и гелия

В известной установке [9], схема которой приведена на рис. 5, ступень предварительного разделения включает два аппарата: сепаратор ФС1 и колонну РК.

После очистки от NH_3 , смесь под давлением 4,5 МПа подаётся в теплообменник T_1 , где охлаждается до 85 К. На первом этапе в ФС1 отделяется жидкая фаза, состоящая, в основном, из азота, аргона и метана. Затем поток дросселируется в колонну КМ, в которой происходит разделение на метан и азотоаргоновую фракцию. Метан насосом Н направляется на орошение колонны РК, а газовая фракция N_2-Arg поступает в аргоновую колонну КА, где разделяется на азот и аргон. Получаемый в установке чистый аргон является одним из целевых продуктов. Часть получаемого азота используется как рабочее тело во встроенном азотном рефрижераторном цикле.

Паровая фаза сепаратора ФС1 поступает в ректификационную колонну РК. В результате промывки метаном, поток, выходящий из верхней части колонны, содержит не более 1 % CH_4 . Доочистка этой смеси производится в адсорбере А на азотном уровне температур.

После отделения высокотемпературных примесей водородогелиевая фракция охлаждается до 33 К в рекуперативном теплообменнике T_2 обратными потоками и далее — в змеевике куба водородной колонны КВ. Жидкий водород дросселируется до давления 0,9 МПа и подаётся в верхнюю часть колонны КВ.

Кубовая жидкость, представляющая собой чистый водород, используется для понижения температуры отдувки колонны в теплообменнике T_3 . За счёт этого при температуре 26 К в сепараторе ФС2 содержание гелия повышается до 45 % (см. рис. 4). Жидкая фракция ФС2, обогащённая водородом, возвращается в колонну КВ.

2.3. Очистка концентрата гелия вымораживанием

Фирмой «Linde Eismaschinen» была разработана установка разделения продувочных газов с переключающимися регенераторами (рис. 6) [8,9]. Производительность установки по гелию составляет 80 м³/ч. Давление смеси на входе в установку — 4,5 МПа.

Отдувочный газ (очищенный от NH_3 в ступени I) предварительно охлаждается в теплообменниках T_1 , T_2 . В дефлегматоре ДФ за счёт потока водорода и испарения жидкого азота, кипящего под вакуумом, поток охлаждается до 67 К. Процесс понижения температуры в трубках аппарата сопровождается конденсацией высококипящих компонентов — метана, аргона и азота, которые выводятся из куба ДФ в виде жидкой фракции. Газовая фаза (преимущественно — водород) подогревается в теплообменнике T_2 , дросселируется до давления 0,7...1,0 МПа и подаётся в ступень очистки IV-а. В регенераторе ТР1 смесь охлаждается до 30 К. При этом аргон и азот практически полностью вымораживаются. Их содержание на выходе из ТР1 не превышает 1 ppm. После очистки поток H_2-He охлаждается и конденсируется в теплообменнике T_3 . Парожидкостная смесь подаётся на орошение ректификационной колонны КВ. Отдувка колонны переохлаждается в теплообменнике T_3 до 23 К. За счёт этого жидкий водород отделяется в сборнике конденсата ФС2 и возвращается в колонну, а паровая

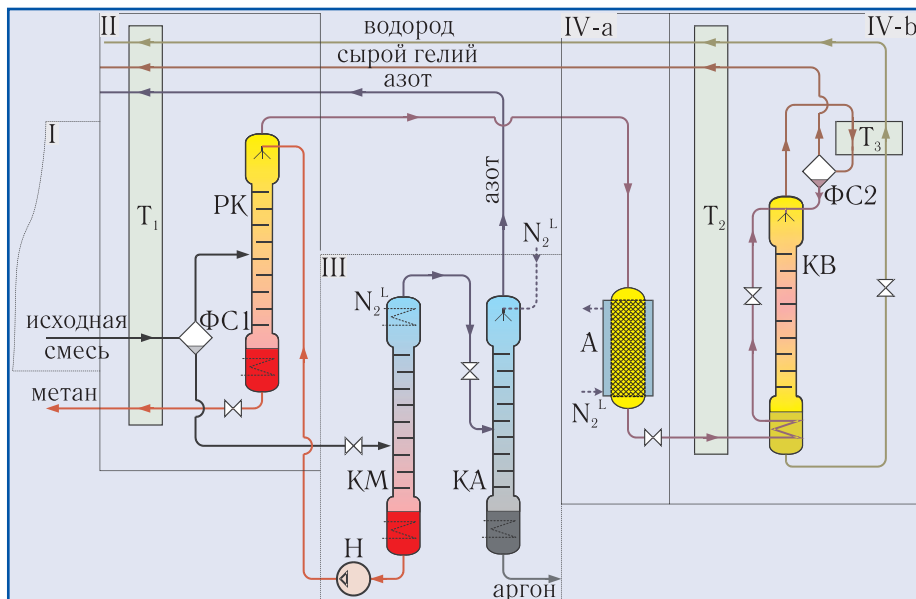


Рис. 5. Установка для извлечения аргона и гелия (с двухступенчатой СПР и очисткой потока в адсорбере): ФС1, ФС2 — сепараторы; РК — колонна второй ступени СПР; KB — колонна водородная; KM — колонна метановая; KA — колонна аргоновая; А — адсорбер для очистки водородогелиевой фракции от высококипящих примесей; T₁-T₃ — рекуперативные теплообменники; Н — криогенный насос

2.4. Конденсационно-адсорбционная очистка потока и получение чистого гелия

В установке фирмы «Linde AG» [8,9], показанной на рис. 7, реализована двухступенчатая очистка в последовательно включённых сепараторе ФС1 и адсорбере А1. Газовая фракция после разделения в СПР (контур II) под давлением 5,0 МПа подаётся в теплообменник T₁. За счёт потока товарного водорода и паров азота, кипящего под вакуумом, температура смеси понижается до 65 К. Азотный конденсат выводится из установки через систему рекуперативных теплообменников. Газовая фракция при обеспечиваемых условиях фазового равновесия содержит 3...4 % N₂ (см. рис. 3). Окончательная очистка до 0,5 ppm

фаза, состоящая из 60-70 % гелия (остальное — H₂), выводится из установки для дальнейшего обогащения (см. рисунки 4, 6).

Кубовая жидкость из KB дросселируется и подаётся в теплообменник T₃, где полностью испаряется. Пары водорода поступают в регенератор TP2 и сублимируют на мороженый в рабочем цикле азот. Насыщенный азотом водород возвращается в цикл синтеза аммиака.

Источником холода для компенсации теплопритоков и обеспечения процесса сепарации является водородный рефрижераторный цикл высокого давления (8...14 МПа).

(0,00005 %) N₂ достигается в блоке переключающихся адсорберов А1 (для простоты показан только один аппарат).

В теплообменнике T₂ поток охлаждается до 35 К. Работа ступени IV-b (водородной колонны KB) организуется также, как и в рассмотренных ранее схемах (см. рисунки 5 и 6).

Обогащённый гелием продукт отбирается в виде газовой фракции из верхней части колонны KB. Расход отдувки и состав H₂-He-смеси определяется условиями фазового равновесия в конденсаторе колонны KB (см. рис. 4).

Очистка гелиевого концентрата от водорода производится методом каталитического гидрирования. Для поддержания реакции



в смесь добавляется строго дозируемый поток кислорода. Образовавшийся в результате окисления водяной пар конденсируется в сепараторе ФС2 при T > 300 К и выводится из контура. Окончательная очистка от H₂O достигается в блоке цеолитовых адсорберов А2. Поглощение низкокипящих (относительно воды) примесей, присутствующих в гелии, производится в адсорберах А3 и А4 на температурных уровнях 80 К и 40 К, соответственно. Концентрация получаемого гелия не ниже 99,999 %, степень извлечения около 90 %.

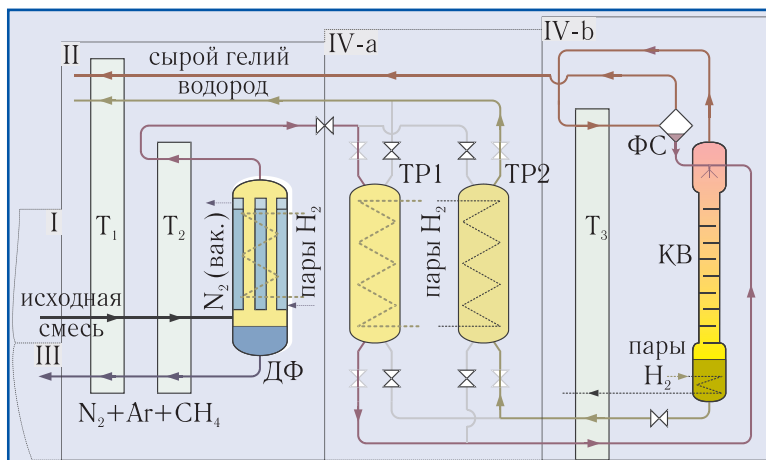


Рис. 6. Установка для извлечения гелия (с предварительным разделением потока в дефлегматоре и очисткой газовой фракции вымораживанием): ДФ — дефлегматор; TP1, TP2 — регенераторы; ФС — сепаратор фаз; KB — водородная колонна; T₁-T₃ — рекуперативные теплообменники; обозначение контуров I-IV соответствует рис. 1

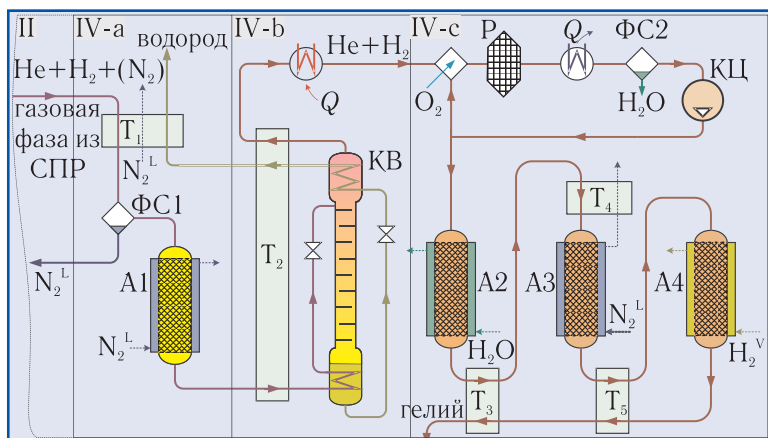


Рис. 7. Упрощённая схема установки разделения водородогелиевой фракции: IV-a — ступень окончательной очистки; IV-b — ступень разделения; IV-c — участок очистки гелия; КВ — водородная колонна; А1-А4 — адсорберы; Р — реактор; ФС1, ФС2 — фазовые сепараторы; КЦ — циркуляционный компрессор; T₁-T₅ — рекуперативные теплообменники

2.5. Достоинства и недостатки известных схем

Систематизация рассмотренных схемных решений, ориентированных на переработку водородогелиевого концентрата, затруднена из-за различной степени использования в них сопутствующих технологий и процессов. Несмотря на это обстоятельство, всё же удается выделить ряд общих признаков. Среди них:

- предварительное отделение высококипящих примесей в СПР (ступень II) путём фазовой сепарации (ректификации) на температурном уровне 65...85 К (табл. 1);
- очистка водородогелиевого потока на уровне 30...80 К за счёт фазовых превращений и низкотемпературной адсорбции (IV-a, табл. 2);
- получение водорода и извлечение гелиевого концентрата методом ректификации на температурном уровне 23...33 К (IV-b).

Достоинством схем, представленных на рисунках 6 и 7 и в табл. 1, является относительно низкие уровни температур фазового равновесия в СПР (65...67

К), близкие к температуре тройной точки N₂ (63,15 К). Непрерывное конденсационное извлечение метана, аргона и азота из смеси уменьшает нагрузку на аппараты окончательной очистки, снижает их габариты и энергопотребление.

К недостаткам рассмотренных установок относится следующее:

- Первая схема (рис. 5) отличается относительно высокими температурами в СПР. Это не позволяет достичь приемлемой концентрации примесей в H₂-He-фракции. Несмотря на присутствие дополнительной колонны в составе СПР, нагрузка на контур окончательной очистки остаётся значительной. Это приводит к росту габаритов используемого для этих целей адсорбера и увеличивает энергопотребление установки.

• Из-за высоких давлений в СПР в схемах, представленных на рисунках 6 и 7, степень извлечения гелия не превышает 90 %. Это объясняется повышенной растворимостью водорода и гелия в жидкой фракции фазовых конденсаторов (ДФ, ФС1).

• Ни одна из рассмотренных установок не ориентирована на получение в качестве товарного продукта водорода высокой чистоты (99,999 %).

4. ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДОГЕЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

4.1. Требования к ступени предварительного разделения

Как уже отмечалось ранее, содержание примесей в водородогелиевой смеси зависит от эффективности работы ступени предварительного разделения, изображённой на рис. 1. Анализ реализуемых в СПР процессов позволяет сформулировать следующие требования к ней: для минимизации доли высококипящих

примесей на выходе из ступени II необходимо вместо простейших аппаратов (фазо-

Таблица 1. Способы подготовки водородогелиевой смеси

| № рис., [ист.] | Очистка газовой фазы от высококипящих примесей | |
|----------------|--|-----------------------------------|
| | Предварительная | Окончательная |
| 5 [9] | Фазовая сепарация при T=85 К; P=4,5 МПа | Адсорбция (T=85 К; P=4,5 МПа) |
| 6 [8,9] | Дефлегмация при T=67 К; P=4,5 МПа | Вымораживание (T=30 К; P=0,7 МПа) |
| 7 [8,9] | Фазовая сепарация при T=70 К; P=5 МПа | Адсорбция при T=70 К; P=5 МПа |

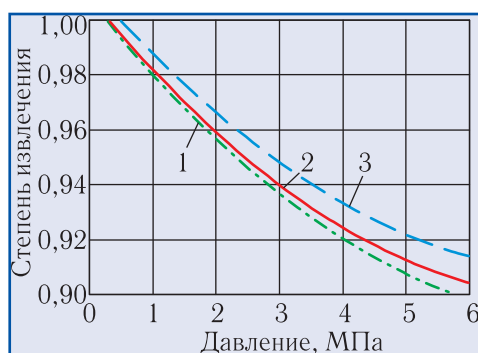
Таблица 2. Способы получения, обогащения и очистки гелия

| № рис., [ист.] | Обогащение отдувки колонны КВ | Окончательная очистка от водорода и побочных продуктов | Качество продуктов, % | |
|----------------|---|--|---------------------------|----------------|
| | | | He | H ₂ |
| 5 [9] | Сепаратор + теплообменник, охлаждаемый кубовой фракцией (H ₂) | He предусмотрена | 50 | 99 |
| 6 [8,9] | То же + охлаждение внешним холодильным циклом (H ₂) | | 60 | 97 |
| 7 [8,9] | Встроенный дефлегматор, охлаждаемый кубовой фракцией (H ₂) | Каталитическое гидрирование | Адсорбция при P=1,2 МПа | 99,999 |
| | | | T=300 К T=80 К T=40 К | 99,99 |

Таблица 3. Сравнение удельных показателей конденсационного и адсорбционного методов очистки от высококипящих примесей (N_2 , Ar, CH_4) при начальной концентрации примесей 11 % (83 К, 3,5 МПа)

| Параметры после фазового сепаратора | Температура | К | Удельные показатели приведены к 1 nm^3 (H_2 -He)-продукт а | Входной сепаратор (см. рис. 9) | |
|---|----------------------------|--------------------|---|--------------------------------|----------------------|
| | Концентрация | % | | Адсорбционная очистка | Вымораживание |
| Холодопроизводительность | | кДж/м ³ | | 64 | |
| Расход жидкого хладагента (азота) | | кг/м ³ | | 1,9 | |
| Расход энергии на конденсацию N_2 | | кДж/м ³ | | 5 | |
| Адсорбционная очистка без входного сепаратора | | | | 0,025 | 110 |
| Концентрация азота на выходе из аппарата | % | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Адсорбционная способность по азоту | дм ³ /кг | 230 | 65 | — | — |
| Объём аппарата на единицу расхода продукта | $\frac{дм^3 \cdot ч}{м^3}$ | 1,2 | 0,7 | 0,8 | 0,8 |
| Холодопроизводительность | | кДж/м ³ | 195 | 97 | 9,8 |
| Хладагент | | | Азот жидкий ($P=0,1$ МПа) | Азот жидкий ($P=0,02$ МПа) | Водород газообразный |
| Температурный уровень | К | 78 | 64 | 40 | 40 |
| Расход хладагента | кг/м ³ | 1 | 0,5 | 0,01 | 0,01 |
| Потребление энергии с учётом регенерации | кДж/м ³ | 4200 | 2100 | 1200 | 1200 |

разделителя, дефлегматора) использовать ректификационную колонну, например, как РК на рис. 5; температура отдувочного потока упомянутой колонны должна быть понижена с 78...85 К до 67...69 К (см. рис. 8); для обеспечения приемлемой степени извлечения H_2 и He (снижения их концентрации в кубовой фракции ступени II) рабочее давление в колонне не должно превышать 4 МПа.

**Рис. 8.** Степень извлечения водородной фракции в зависимости от рабочего давления и температуры в дефлегматоре колонны РК (см. рис. 5), К: 1 — 83; 2 — 73; 3 — 64

4.2. Выбор процесса очистки водорода от высококипящих примесей

Использование адсорбционного способа очистки в крупнотоннажных установках обусловлено значительными техническими сложностями и ощутимыми затратами энергии на криогенное обеспечение процессов извлечения H_2 -He-концентрата. Результаты технико-экономического анализа ступени IV-а показывают, что температурный уровень фазового равновесия водородной фракции в колонне РК (ступень II) существенно влияет на показатели блока очистки.

Понижение температуры потока с 83 К до 64 К приводит к снижению эксплуатационных затрат на адсорбционную очистку концентрата на 60 % (табл. 3). Верхний уровень указанных температур (с учётом недорекуперации) может обеспечиваться кипением азота при давлении, близком к атмосферному. Нижний — достигается путём откачки паров криоагента (азота), кипящего в конденсаторе колонны РК. Дальнейшее понижение температуры фазового равновесия для уменьшения концентрации примесей и затрат на их извлечение затруднено близостью температуры тройной точки N_2 .

Таблица 4. Содержания компонентов в точках технологической схемы ступени IV

| № точки | P, МПа | T, К | Концентрация, % | | | |
|----------------|--------|---------|-----------------|---------|-------|---------|
| | | | гелий | водород | азот | |
| 1 ^v | 3,5 | 83 | 0,4 | 88,6 | 11 | |
| 1 ^l | | | <0,001 | 10 | 90 | |
| 2 ^v | | 64 | 0,44 | 97,7 | 1,9 | |
| 2 ^l | | | <0,001 | 9 | 91 | |
| 3 | | 1 | 40 | 0,45 | 99,55 | <0,0001 |
| 4 | | | 33 | | | |
| 5 | 31 | | | | | |
| 6 ^v | 26 | 45 | 55 | | | |
| 6 ^l | | 1,7 | 98,3 | | | |
| 7 | 31 | 0,001 | 99,999 | | | |
| 8 | 0,25 | | | 24 | | |
| 9 | | | | 60 | | |
| 10 | | | | 78 | | |
| 11 | 1 | 17...23 | 95...72 | 5...28 | | |

Расчёты показывают, что даже при минимальной концентрации примесей ($y=1,9$ %) для очистки 1 м³ H_2 -He-смеси требуется отвести 97 кДж/м³ тепла на

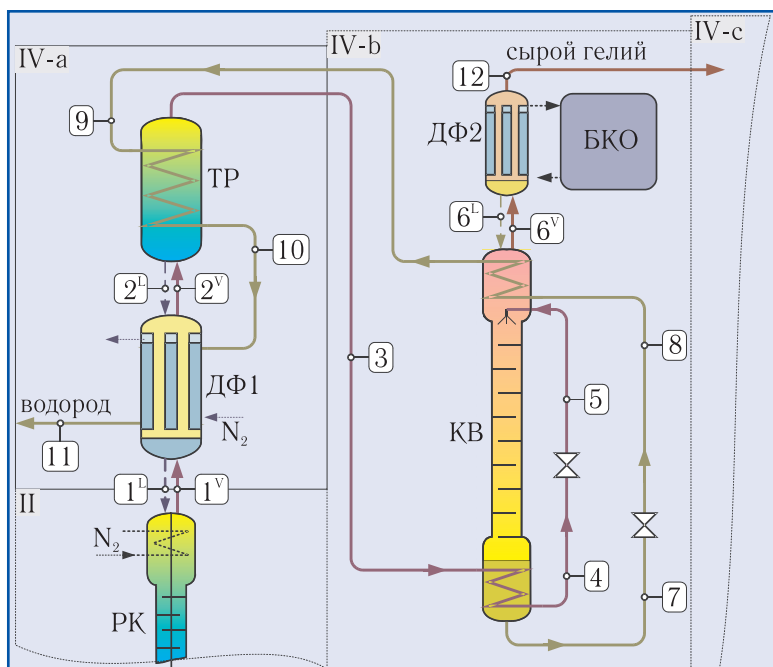


Рис. 9. Предлагаемая схема ступени извлечения водородгелиевого концентрата: РК — колонна предварительного разделения; ДФ1 — дефлегматор азота; ТР — теплообменники-вымораживатели азота (показана только одна из двух секций); КВ — водородная колонна; ДФ2 — дефлегматор водорода;

уровне 64 К. Это эквивалентно расходу жидкого азота свыше 0,5 кг/м³.

Естественным шагом на пути снижения энергозатрат в процессе очистки неонгелиевого потока является переход к процессам, основанным на фазовых превращениях. В ходе анализа возможных схемных решений выявлено, что одним из резервов повышения их эффективности является снижение нагрузки путём последовательного включения конденсатора и вымораживателя. Схема ступени IV-а с такой системой очистки показана на рис. 9, а параметры точек приведены в табл. 4.

4.3. Особенности технологии и криогенное обеспечение

Первичный водородгелиевый концентрат отбирается в виде газовой фракции из колонны РК, входящей в состав СПР. Содержание азота в потоке при условиях фазового равновесия в колонне составляет 11 % (рис. 3, точка 1^л). Дальнейшее (непрерывное) по-

нижение концентрации примесей достигается в дефлегматоре ДФ1 за счёт охлаждения смеси до температуры, близкой к температуре замерзания азота (рис. 9). Тепло конденсации азота отводится к обратному потоку чистого водорода. Дополнительное охлаждение обеспечивается кипением в рубашке ДФ1 внешнего криоагента (N₂) под вакуумом либо за счёт использования водородного рефрижераторного цикла. Как видно из рис. 3 (точка 2^л), при понижении температуры с 83 К до 64 К содержание примесей в потоке смеси уменьшается на порядок.

Дальнейшее извлечение азота возможно только в периодически действующих аппаратах — теплообменниках-вымораживателях ТР (для простоты на схеме показана только одна их секция). Рабочая температура на выходе из аппарата в точке 3 поддерживается на уровне 40 К обратным потоком товарного водорода и внешним криоагентом (например, потоком водорода из ожижителя Н₂). При этих условиях содержание азота в смеси Н₂-Не на выходе из ТР не превышает 0,0006 %. Важнейшим эксплуатационным преимуществом процесса является относительно

узкий диапазон рабочих температур. В отличие от адсорберов, для эвакуации примесей из вымораживателя ТР, достаточно прогреть аппарат до T>64 К. При показанном на рис. 9 расположении блоков достигается «безмашинная» утилизация N₂, при которой азотный конденсат из ТР выводится под действием гравитации непосредственно в дефлегматор ДФ1 и, далее, в колонну РК. Этот поток (1^л) способствует снижению холодопроизводительности, необходимой для обеспечения работы ступени II.

Для рассмотренных в примере эксплуатационных режимах схемы (рис. 9) окончательная очистка потока в вымораживателе при температуре 64 К в 1,7 раз менее энергоёмка, чем в адсорбере (см. табл. 3). Кроме этого, в процессе вымораживания отсутствуют потери продукта: всё вещество (сконденсировавшаяся и замороженная фракции) возвращается в аргоновый контур.

Режим охлаждения водородной колонны обеспечивается за счёт двухступенчатого дросселирования

Таблица 5. Влияние температуры в водородном дефлегматоре ДФ2 (точка 12) на состав получаемого концентрата (P=1 МПа) [11]

| Температура фазового равновесия, К | | | | | |
|---|------|------|------|------|-------|
| 29 | 26 | 23 | 20 | 17 | 15 |
| Объёмное содержание Не на выходе из ДФ2, % | | | | | |
| 19 | 45 | 70 | 85 | 94 | 98 |
| Рабочее тело в рефрижераторном цикле (удельный расход энергии N/Q ₀ , кВт/кВт) | | | | | |
| Водород (95) | | | — | | |
| Гелий | | | | | |
| (54) | (65) | (68) | (80) | (93) | (103) |

H_2 с 3,5 МПа до 1 МПа и затем до 0,25 МПа. Средний уровень давлений характерен для самой колонны, а верхний поддерживается в кубовом конденсаторе-испарителе. Минимальные температуры и давления наблюдаются после дросселирования чистого водорода (точка 8).

При температуре потока в точке 6, равной 26 К, в отдувке колонны КВ гелий составляет не более половины потока. Обогащение этого концентрата гелием (см. рис. 4) возможно только в отдельном аппарате (дефлегматоре ДФ2) с помощью внешнего низкотемпературного цикла. Состав гелия, в зависимости от используемого типа охладителя, характеризуется данными табл. 5.

Выбор уровня концентрирования He в ступени IV-b должен проводиться с учётом технологии дальнейшей переработки гелия, его конечной чистоты и стоимости, возможной удаленности блока IV-c от основного производства. Решение этой задачи во многом должно базироваться на экономических показателях.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее эффективное извлечение концентрата гелия из отдувочного потока достигается в ступени предварительного разделения с помощью ректификационной колонны.

2. На выходе газовой фракции из этой колонны необходим дополнительный дефлегматор (ДФ1), в котором поддерживается температура, близкая к температуре тройной точки азота.

3. Переход от процесса адсорбции к совокупному использованию дефлегмации и вымораживания значительно снижает энергозатраты на очистку водородогелиевой смеси.

4. Минимальные энергозатраты в процессе выделения гелиевого концентрата достигаются при использовании азотного цикла пониженного давления в сочетании с оживителем водорода.

5. Извлечение гелия и его окончательную очистку целесообразно проводить в отдельной установке, напрямую несвязанной с производством концентрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы получения редких газов из отдувочных потоков производства аммиака/ **Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В. и др.**// Холодильная техника и технология. — 2007. — № 2. — С. 5-9.
2. **Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Комплекс криогенных технологий для извлечения и разделения неон-гелиевой смеси// Материалы XI-ой Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Том 1. — Санкт-Петербург, 2005. — С. 143.
3. Ежемесячный мониторинг: ситуация на рынке неорганической продукции. Рынок неорганических химикатов// Химия Украины. — 2003. — № 20.
4. **Риттер Р.** Установки для получения водорода и аргона из продувочных газов синтеза аммиака// Технические газы. — 2004. — № 1. — С. 22-30.
5. **Волохов И.В., Тишаков А.П., Букаров Ю.А.** Опыт эксплуатации и совершенствования криогенной установки разделения газообразных отходов производства аммиака// Технические газы. — 2002. — № 2. — С. 51-56.
6. **Волков А.Е.** Извлечение азото-водородной смеси из газов продувки синтеза аммиака с одновременным получением аргона// Азотная и кислородная промышленность. — 1964. — № 2. — С. 8-16.
7. АС № 362178 СССР, МКИ F 25 J 3/00 (С 01В 1/32). Способ получения водорода, азота, аргона, метана и аммиака.
8. **Усюкин И.П.** Установки, машины и аппараты криогенной техники. Ч.1. — М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1976. — 343 с.
9. **Акулов Л.А.** Установки для разделения газовых смесей. — Л.: Машиностроение, 1983. — 215 с.
10. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. **М.П. Малкова.** — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 431 с.
11. **Алтуний В.В.** Исследования термодинамических свойств бинарных растворов с гелием, неоном, аргоном, криптоном и ксеноном. Обзор экспериментальных данных// Теплофизические свойства веществ и материалов. — 1975. — Вып. 10. — С. 177-205.