

УДК 661.93

В.И. Файнштейн

ОАО «Криогенмаш», пр. Ленина, 67, г. Балашиха Московской области, РФ, 143907

e-mail: fainshtein@cryogenmash.ru

БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА КРИПТОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И СЫРОГО КРИПТОНА

Непрерывно растёт применение криптона и ксенона в различных отраслях от электроники и медицины до ракетно-космической техники. Соответственно, расширяется производство на воздухоразделительных установках первичного криптонового концентрата, единственного продукта для получения таких газов, а также сырого криптона. Производство этих газов является высокорентабельным и поэтому на крупных воздухоразделительных установках всегда предусматривается извлечение первичного криптонового концентрата. В течение последнего года введены в эксплуатацию шесть крупных установок, производящих первичный криптоновый концентрат. Получение первичного криптонового концентрата и последующее его разделение на криптон и ксенон связано с рядом специфических факторов, пренебрежение которыми крайне опасно. К таким факторам относится рассматриваемая в статье возможность образования взрывоопасных смесей.

Ключевые слова: Воздухоразделительная установка. Криптон. Ксенон. Первичный криптоновый концентрат. Сырой криптон. Потери. Метан. Безопасность.

V.I. Fajnshtejn

SAFETY OF MANUFACTURE KRYPTON CONCENTRATE AND CRUDE KRYPTON

The application of krypton and xenon in various branches from electronics and medicine up to space-rocket engineering continuously grows. Accordingly, manufacture at air separation plant of primary krypton concentrate, an unique product for reception of such gases, and also crude krypton are extends. Manufacture of these gases is highly profitable and so on tonnage air separation plants the manufacture of primary krypton concentrate is extracted. Within last year six tonnage plants, making primary krypton concentrate are entered into operation. Reception of primary krypton concentrate and its subsequent separation on krypton and xenon is connected with number of specific factors, the neglect with which is the extremely dangerous. Concerns to such factors the opportunity of formation of explosive mixtures are considered in the article.

Keywords: Air separation plant. Krypton. Xenon. Primary krypton concentrate. Crude krypton. Losses. Metane. Safety.

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы получения первичного криптонового концентрата (ПКК), а затем сырого криптона, обеспечивают повышение его концентрации от $1,14 \cdot 10^{-6}$ мол. долей (в атмосферном воздухе) до 0,1-0,2 % в ПКК и до 0,95 мол. долей и более в сыром криптоне. Таким образом, ПКК обогащается криптоном по отношению к его содержанию в воздухе в 1000-2000 раз, а сырой криптон — почти в миллион раз.

Одновременно с концентрированием криптона происходит концентрирование в аппаратах других содержащихся в перерабатываемом воздухе высококипящих примесей, включая и метан. В связи с этим при получении ПКК и сырого криптона необходимо особое внимание уделять обеспечению надлежащей

очистки потоков от взрывоопасных примесей и пред-отвращению их опасного накопления в аппаратах.

2. ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ

Метан практически не задерживается средствами очистки, которыми оснащены воздухоразделительные установки (ВРУ). Он имеет сравнительно высокую летучесть (более высокую, чем у криптона) и поэтому его значительное количество выносится с газообразными потоками. Ввиду этого концентрация метана в первичном криптоновом концентрате в сотни раз оказывается выше, чем в воздухе, поступающем в установку.

Одновременно с этим нужно учитывать, что со-

© В.И. Файнштейн

держание метана в перерабатываемом воздухе изменяется в весьма широких пределах в зависимости от места расположения ВРУ и метеорологических условий. Загрязнение атмосферы метаном, в основном, обусловлено природными источниками. Это выбросы его из разломов земной коры, водоёмов и из подземных сооружений.

Наряду с этим, значительное загрязнение воздуха метаном может быть и техногенным. Обычно содержание метана в воздухе находится на уровне 1-5 млн⁻¹. Однако на некоторых предприятиях оно может повышаться до 8 млн⁻¹ и более [1].

Как показывает статистическая обработка имеющихся материалов, на основной массе кислородных производств среднее содержание метана в ПКК превышает содержание криптона в 1,25-3,25 раза. На некоторых производствах указанное отношение не превышает 0,2. Доля метана в общем содержании углеводородов на металлургических предприятиях обычно составляет 90-95 %.

На современных воздухоразделительных установках ПКК получают из жидкого кислорода, отбираемого из основных конденсаторов-испарителей или из конденсаторов колонны технического кислорода. При этом ректификационные колонны и технологическая схема проектируются так, чтобы наряду с высоким коэффициентом извлечения криптона обеспечивалось максимально возможное удаление метана с газообразным кислородом.

Характерно, что в эксплуатационных условиях коэффициент извлечения криптона наиболее просто оценивать по соотношению содержаний криптона и ксенона в ПКК или, если это необходимо, в криптоно-ксеноновой смеси. Это становится возможным, так как содержание этих примесей в атмосферном воздухе постоянно, а потери ксенона во много раз меньше потерь криптона. Поэтому указанное отношение с достаточной точностью определяет потери криптона, что следует из таблицы.

Потери криптона в зависимости от отношения содержаний криптона к ксенону в ПКК

Отношение $C_{кр}/C_{хе}$	11	10	9	8,5	8	7	6
Потери криптона, % (не более)	16	24	31	35	39	46	52

Наиболее безопасно производить двухступенчатое упаривание криптоносодержащей жидкости и окончательно упаривать ПКК в испарителях-конденсаторах витого типа. Этим аппаратам присущи высокие скорости пара в трубках, а объём жидкости в верхней части испарителя-конденсатора, наиболее обогащённой метаном, весьма мал. В таких условиях стало возможным нормировать содержание метана (суммарного содержания углеводородов) только в первичном криптоновом концентрате, а в жидкости, поступающей из конденсатора криптоновой колонны, нормировать только содержание отдельных углеводородов.

На некоторых кислородных производствах возможности оборудования по переработке ПКК значительно меньше имеющегося количества концентрата. В связи с этим появляется необходимость максимально возможного (из условий обеспечения безопасности) повышения содержания криптона в концентрате, что достигается уменьшением его расхода. Расчёты показывают, что содержание криптона в ПКК, выводимом из установки, практически обратно пропорционально его расходу. При этом переходный процесс установления содержания криптона, достаточно близко соответствующего новому значению расхода концентрата, продолжается несколько десятков часов.

Очевидно, что повышение содержания криптона в ПКК не должно быть самоцелью, так как оно всегда сопровождается повышением потерь криптона, что весьма накладно. Следует также иметь в виду, что одновременно с повышением содержания криптона в концентрате и в других технологических потоках криптоновой колонны соответственно повышается содержание диоксида углерода, что может негативно сказаться на работе аппаратов.

В то же время, безусловно, основным аспектом, определяющим в конкретных условиях возможность повышения содержания криптона в ПКК, являются проблемы обеспечения взрывобезопасности. Взрывоопасные условия при накоплении метана и других углеводородов, растворённых в жидком кислороде, возникают тогда, если концентрация этих примесей в сумме достигает 5 % (мол.) [2-4]. Это соответствует концентрации 28600 мг/дм³ жидкости или 23000 мг/дм³ жидкости в пересчёте на углерод. При таких и более высоких концентрациях углеводородов взрывоопасной становится вся масса жидкости, находящейся в аппарате, и в случае взрыва последствия могут быть крайне тяжёлыми. Например, взрыв сосуда, в котором находится 50 дм³ жидкого кислорода, содержащего 5 % (мол.) метана, эквивалентен взрыву примерно 36 кг тринитротолуола [5]. Именно поэтому необходимо очень внимательно относиться к вопросам, связанным с накоплением метана в оборудовании, предназначенном для получения ПКК и криптоно-ксеноновых смесей.

Несмотря на достаточно высокие значения предела взрываемости, предельное содержание метана (суммы углеводородов) в ПКК несколько десятилетий было повсеместно принято на весьма низком уровне и составляло 1500 мг/5 дм³ в пересчёте на углерод [6]. Это было связано, в первую очередь, с отсутствием надёжных данных по нижнему пределу взрываемости метана в жидком кислороде и тем, что анализ производился не очень надёжным титрометрическим методом.

Установленные в настоящее время нормативы на предельное содержание углеводородов в кислородсодержащих средах допускают при непрерывном контроле за содержанием метана повышать его концентрацию до 6800 мг в литре жидкого концентрата в пересчёте на углерод [6]. При этом в случае двухступенчатого упаривания криптоносодержащей жидкости содержание метана в жидкости из конденсатора крипто-

новой колонны не лимитируется. При упаривании этой жидкости только в конденсаторе криптоновой колонны нормативы содержания метана в нём необходимо значительно понизить.

При уменьшении расхода ПКК содержание метана повышается значительно медленнее, чем содержание криптона. Например, на установке КААр-32 при уменьшении расхода концентрата в 5 раз содержание метана при постоянном его содержании в перерабатываемом воздухе возрастает примерно в два раза, а на установке КтК-35-3 более чем в 3 раза, что связано с особенностями её технологической схемы.

Расчёты динамики изменения содержания метана в аппаратах узлов получения ПКК отечественных установок при изменении содержания метана в перерабатываемом воздухе показывают, что кратковременное (до 2-8 ч) десятикратное повышение содержания метана в воздухе приводит к возрастанию содержания метана в концентрате не более чем в 2-3 раза [6].

Анализ имеющихся данных по реальным содержаниям метана в воздухе и в аппаратах узлов получения криптонового концентрата, а также результатов расчётов показывает, что при работе установок по штатной схеме получения концентрата и надлежащем непрерывном контроле за концентрацией метана содержание криптона в концентрате может быть повышено до 0,6-0,8 %, а иногда и более. Хотя необходимо особо подчеркнуть, что получение ПКК с содержанием криптона в нём более 0,2 % допустимо только при двухступенчатом упаривании криптоносодержащей жидкости и при непрерывном контроле за содержанием метана в концентрате.

Учитывая, что дальнейшее повышение содержания криптона в концентрате ограничивается содержанием метана, на некоторых установках предусмотрены технологические возможности для уменьшения коэффициента извлечения метана в криптоновой колонне без заметного снижения коэффициента извлечения криптона. Это достигается снижением флегмового отношения в различных частях криптоновой колонны путём перераспределения поступающих в неё газовых или жидкостных потоков.

Расчёты и опыт показывают, что на установках, вырабатывающих ПКК, должна быть предусмотрена также возможность экстренного сброса пара, выходящего из конденсаторов-испарителей криптоновой колонны, минуя колонну. Это позволяет обеспечить безопасность в случаях резкого повышения содержания метана в воздухе и невозможности обычными методами удержать содержание метана в концентрате в пределах рекомендуемых нормативов. На установках, где такой возможности нет, работа с повышенными содержаниями криптона требует особого внимания и желательно, чтобы в нормальных условиях содержание метана в концентрате не превышало 3000-4000 мг/дм³.

Если по результатам анализов концентрация метана или сумма углеводородов в ПКК превысила нормы, необходимо уменьшить степень концентрирования метана. С этой целью наиболее целесообразно снизить коэффициент извлечения метана, что может

быть достигнуто уменьшением расхода жидкости, подаваемой в верхнюю часть криптоновой колонны, вплоть до полного его прекращения. Это приведёт к уменьшению флегмового отношения в верхней части криптоновой колонны и, соответственно, к снижению коэффициента извлечения не только метана, но и криптона.

На установках с одним вводом жидкости в криптоновую колонну при повышенных концентрациях метана (суммы углеводородов) необходимо сбросить в теплообменники или регенераторы пар, выходящий из конденсаторов криптоновой колонны.

Концентрация метана (суммы углеводородов) в ПКК может быть резко снижена путём увеличения отбора концентрата или слива достаточно большого количества жидкости из конденсатора криптоновой колонны. Последний способ, приводящий к большим потерям концентрата, рекомендован РЭ некоторых зарубежных установок в связи с тем, что в технологических схемах установок не предусмотрены другие возможности для уменьшения концентрирования метана в узле получения концентрата.

С целью уменьшения потерь криптона при выполнении указанных мер необходимо постоянно следить за изменением концентрации метана. После её уменьшения ниже нормативной следует немедленно перевести блок на нормальную схему работы. Расчёты показывают, что продолжительность такой операции не более 2-3 ч.

Для предотвращения опасного накопления углеводородов на парогенерирующих поверхностях конденсатора криптоновой колонны необходимо регулярно контролировать содержание углеводородов в жидкости, выводимой из этого конденсатора, и обеспечивать выполнение действующих нормативов.

На большинстве установок испарение жидкого ПКК производится в тёплых испарителях, обогреваемых горячей водой. Для безопасной работы таких испарителей необходимо, чтобы температура воды в них не понижалась ниже 363-358 К (90-85 °С). При снижении температуры воды внутри испарителя накапливаются значительные количества жидкого кислорода, в котором бесконтрольно концентрируются углеводороды (концентрация углеводородов в газе, выходящем из испарителя, при этом снижается), что может привести к образованию взрывоопасных смесей. Известно несколько взрывов, в результате которых испарители были полностью разрушены [5]. Отключение подачи пара или горячей воды на испарители допустимо только при одновременном прекращении подачи на испаритель криптонового концентрата.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс получения криптоноксеноновой смеси из концентрата предусматривает очистку последней от метана и других углеводородов путём их окисления на катализаторе. На установках типа УСК-1 и УСК-1М выжигание углеводородов проводят на активном окси-

де алюминия при температуре в печах выжигания 933-903 К (660-630 °С).

В НИИАП (г. Новомосковск) созданы катализаторы, использование которых позволило понизить температуру в реакторах выжигания метана до 400-450 °С. Этот катализатор уже много лет используется в установках УСК-0,45 [7].

Требования к процессу выжигания углеводородов весьма жёсткие. Суммарное содержание углеводородов в ПКК за печами выжигания не должно превышать 12,5 мг/дм³ в пересчёте на углерод.

Если концентрация суммы углеводородов после печей выжигания начала постепенно повышаться или превысила указанную величину, необходимо увеличить частоту отбора проб для анализа, выяснить причину повышенного проскока углеводородов и устранить её. Причинами повышенного проскока углеводородов за печи выжигания могут быть пониженная температура в печах выжигания, повышенный расход концентрата, переток газа в печи, минуя катализатор.

При запуске установок типа УСК концентрат после печей выжигания может быть подан на дальнейшую переработку только после того, как будет показано, что обеспечивается надлежащая его очистка от углеводородов.

Наряду с изложенным, определённую опасность при производстве ПКК и сырого криптона может

представлять накопление и распад радона — постоянной примеси атмосферного воздуха. Эта опасность, как и рекомендуемые меры, будут рассмотрены отдельно в следующей публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исидоров В.А.** Органическая химия атмосферы/ Под ред. **Б.В. Иоффе.** — Л.: Химия, 1985. — 265 с.
2. **Иванов Б.А., Розовский А.С.** Безопасность работы с жидким кислородом. — М.: Химия, 1989. — 190 с.
3. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. под ред. **К.И. Щелкина, А.А. Борисова.** — М.: Мир, 1968. — 592 с.
4. **Klein G.** Ueber die Brennbarkeit einiger Metalle in Sa-uerstoff// Berichte aus Technik und Wissenschaft. — 1972. — № 31. — S. 55-63.
5. **Файнштейн В.И.** Безопасность при производстве и применении продуктов разделения воздуха. — М.: Металлургия, 1996. — 219 с.
5. Взрывобезопасность воздуходелительных установок/ Под ред. **В.П. Белякова и В.И. Файнштейна.** — М.: Химия, 1986. — 224 с.
7. **Файнштейн В.И.** Криптоновый концентрат: больше, крепче, безопаснее// Холодильное дело. 1997. — № 6. — С. 35-38.

ВСЕ О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗАХ И ПРОДУКТАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА — В ОДНОМ ЖУРНАЛЕ!

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

“ТЕХНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ”

ИЗДАТЕЛЬ — УКРАИНСКАЯ АССОЦИАЦИЯ
ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ ТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОВ “УА-СИГМА”

ЖУРНАЛ ЗАРЕГИСТРИРОВАН В ГОСКОМИТЕТЕ ИНФОРМАЦИОННОЙ
ПОЛИТИКИ, ТЕЛЕ- И РАДИОВЕЩАНИЯ УКРАИНЫ —
СВИДЕТЕЛЬСТВО КВ № 4943 ОТ 16.03.2001 Г.
С 2006 Г. — ОФИЦИАЛЬНОЕ ИЗДАНИЕ ВАК УКРАИНЫ.
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗДАНИЯ — 6 ВЫПУСКОВ В ГОД.
ОБЪЁМ КАЖДОГО ВЫПУСКА — 72 СТР.
ПУБЛИКУЕМЫЕ СТАТЬИ РЕФЕРИРУЮТСЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЖУРНАЛАХ
И БАЗАХ ДАННЫХ ВИНТИ РАН (Г. МОСКВА)

ЖУРНАЛ ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ, ЗАНИМАЮЩИХСЯ СОЗДАНИЕМ,
ИЗГОТОВЛЕНИЕМ И ЭКСПЛУАТАЦИЕЙ ХОЛОДИЛЬНЫХ И КРИОГЕННЫХ УСТАНОВОК,
СИСТЕМ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОВ (Гелия, водород, диоксида углерода, сжиженного природного газа и др.),
ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА, А ТАКЖЕ НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ И СТУДЕНТОВ

РУБРИКИ ЖУРНАЛА

<ul style="list-style-type: none"> – ПРОБЛЕМЫ КРИОГЕННОГО, КИСЛОРОДНОГО, КОМПРЕССОРНОГО И УГЛЕКИСЛОТНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ – ПРОЦЕССЫ, ЦИКЛЫ, СХЕМЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХОЛОДИЛЬНЫХ И КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ – УСТАНОВКИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА, КОМПРИМИРОВАННОГО И СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА; ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ДР. ТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОВ 	<ul style="list-style-type: none"> – ТЕХНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ – ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМАХ – ЭКОНОМИКА ПРЕДПРИЯТИЙ, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, БЕЗОПАСНОСТЬ – ПРАКТИКА, НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ
--	---

Приглашаем к сотрудничеству производителей, учёных, аспирантов и докторантов

Для оформления подписки и размещения рекламы нужно связаться с редакцией журнала по телефону или e-mail.
Адрес редакции: а/я 271, г. Одесса-26, Украина, 65026
Тел./факс: +380 (48) 777-00-87; e-mail: uasigma@paco.net; http://www.uasigma.odessa.ua