

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА С ПОМОЩЬЮ КРИОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ МАШИНЫ И АДСОРБЦИОННОЙ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Ю.В. Никифоров, С.Д. Глухов, А.А. Казакова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: crio@power.bmstu.ru; 2367817@mail.ru

Рассмотрен способ производства жидкого кислорода с помощью адсорбционной воздуходелительной установки для получения газообразного кислорода и криогенной газовой машины. Данная установка позволяет производить жидкий кислород с чистотой до 98,5%. Предлагаемый способ получения жидкого кислорода может быть полезен при изготовлении установок малой производительности (менее 1 кг/ч или менее 15 дм³ж/ч).

Ключевые слова: воздух, кислород, адсорбция, машина “Филипс”, холодильный коэффициент, цикл Стирлинга.

USING CRYOGENIC GAS MACHINE AND LIQUID OXYGEN PRODUCTION AIR SEPARATION PLANT WITH PRESSURE SWING ADSORPTION

Yu.V. Nikiforov, S.D. Glukhov, A.A. Kazakova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: crio@power.bmstu.ru; 2367817@mail.ru

The article presents the method of producing liquid oxygen by means of air separation plant with pressure swing adsorption for production oxygen gas, and cryogenic gas machine. This unit allows to produce liquid oxygen with the purity up to 98.5%. The proposed method of production liquid oxygen may be useful in the manufacture of the units with low capacity (less than 1 kg/h or 15 dm³/h).

Keywords: air, oxygen, adsorption, machine “Philips”, refrigerating factor, Stirling cycle.

Известен способ получения жидкого азота в небольших количествах (50...60 дм³/ч) с помощью воздуходелительной установки (ВРУ) типа Аж-0,05 [1], включающей в себя криогенную газовую машину (КГМ) и азотную ректификационную колонну. Ранее был рассмотрен [2] альтернативный вариант получения жидкого азота с помощью адсорбционной ВРУ (АВРУ-А), выдающей азот в газовой фазе, и сжижения азота с помощью КГМ. Были рассмотрены достоинства и недостатки предлагаемой схемы. В настоящее время выпускаемые КГМ отличаются значительным разнообразием. В РФ эти машины производят ОАО “Машиностроительный завод “Арсенал” и ОАО “НПО Гелиймаш”, а за рубежом — фирмы “Филипс” (Голландия и США), “Верк-спор” (Голландия) и др.

Аналогично можно организовать получение жидкого кислорода, который в газообразном виде производится на АВРУ-К, методом ожижения на холодной головке КГМ (типа “Филипс”), например

ЗИФ-1000 и КГМ-900/80 [3] с ожидаемой производительностью порядка 10 и 65 л/ч жидкого кислорода. Поскольку в АВРУ-К процесс разделения воздуха осуществляется на цеолитах, то в продукционном кислороде обеспечивается низкое содержание паров воды и двуокси углерода. Расчеты и опыт работы подобного ожижителя метана (природного газа) [3] показывают, что эти примеси переходят при охлаждении в твердое состояние и вымерзают на холодной головке КГМ, покрывая ее поверхность льдо-снеговой шубой, создающей дополнительное термическое сопротивление. В результате после нескольких часов работы производительность установки существенно снижается, поэтому длительность работы ожижителя метана (природного газа) определена в 8 ч [3], после чего ее необходимо ставить на обогрев и осушку, и только после этого снова включать в работу. Это обстоятельство требует проверки концентрации примесей (CO_2 и H_2O) в кислороде после АВРУ-К и, при необходимости, производства доочистки, чтобы обеспечить непрерывность работы ожижителя.

Для оценки удельных затрат электроэнергии по сжижению кислорода на холодной головке КГМ можно использовать зависимость отношения холодильных коэффициентов цикла Карно (ε_x) и действительного цикла (ε_d) от температуры T_x на головке КГМ “Филипс” [4, 5]. Для одноступенчатой КГМ в интервале температур $70 \text{ K} < T_x < 120 \text{ K}$ эту зависимость можно представить в виде

$$\psi = \frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_d} = -0,045 \left(\frac{T_x}{100} \right)^{-1,5} + 0,100 \left(\frac{T_x}{100} \right) + 0,330. \quad (1)$$

Соотношение (1) позволяет оценить значение удельных затрат электроэнергии на получение одного кубического метра жидкого кислорода в зависимости от температуры охлаждения КГМ (или давления кислорода, поступающего на ожижение — $P_{\text{пр}}$).

Ранее [2] было показано, что удельные энергозатраты на получение одного кубического метра жидкого азота с помощью АВРУ-А и КГМ “Филипс” несколько ниже (до 20...30%), чем при использовании КГМ с азотной колонной (Аж-0,05).

Представляет интерес вопрос о чистоте получаемого жидкого кислорода. Большинство современных АВРУ-К производят кислород с концентрацией 92...94%. Учитывая, что коэффициент разделения смеси O_2 -Ar на цеолитах, используемых в АВРУ-К, близок к единице, состав получаемого газа будет: 92% — кислород; 4% — аргон; 4% — азот [6]. В процессе ожижения такой смеси при условии фазового равновесия содержание аргона и азота в жидком кислороде будет невелико, поэтому для оценки остаточного содержания азота и аргона можно использовать закон Рауля:

$$P_i = x_i p_{si}, \quad (2)$$

где P_i — парциальное давление, i — компонента; x_i — мольная доля i — компонента в жидкой фазе; p_{si} — давление насыщенного пара чистого i — компонента над раствором.

Результаты расчета состава жидкой фазы в зависимости от давления ожижаемого обогащенного кислорода из АВРУ-К приведены в таблице.

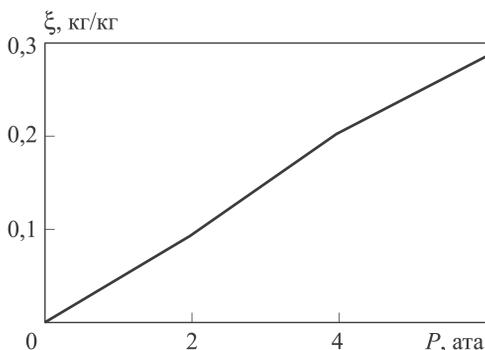
Мольный состав жидкой фазы получаемого после КГМ продукта

Параметры		Мольная доля компонентов, %					
		в газовой фазе			в жидкой фазе		
$P_{пр}$, МПа	T_x , К	y_{O_2}	y_{Ar}	y_{N_2}	x_{O_2}	x_{Ar}	x_{N_2}
0,1	90,2	92	4	4	94,93	3,94	1,13
0,2	97,8				97,48	1,87	0,65
0,3	102,5				98,33	1,24	0,43
0,4	106,2				98,73	0,93	0,34

Как следует из таблицы, увеличение давления ожижаемого газа способствует повышению чистоты кислорода. Однако повышение давления неизбежно ведет к потере части жидкого кислорода при дросселировании жидкости (до атмосферного давления) во время заправки сосудов Дьюара перед транспортировкой. С другой стороны, при увеличении давления ожижения (если позволяют прочностные характеристики конденсатора КГМ) увеличивается производительность ожижителя.

В качестве примера коэффициент потерь жидкого азота (ξ) при его дросселировании до атмосферного давления показан на рисунке.

При использовании данного метода получения жидкого кислорода, на наш взгляд, важны следующие два показателя: необходимый объ-



Коэффициент потерь жидкого азота при его дросселировании до атмосферного давления

ем слоя адсорбента АВРУ для получения 1 кг/ч жидкости и чистота получаемого продукта.

Результаты ожидаемых значений объема адсорбента, необходимо для получения 1 кг/ч жидкости, с учетом реальной удельной производительности адсорбента АВРУ ($\text{дм}^3/\text{дм}^3_{\text{сл}} \cdot \text{мин}$) и коэффициента $\xi(P)$ (см. рисунок) составляют:

2,5...3,5 $\text{дм}^3_{\text{сл}}/(\text{кг}_{\text{жN}_2} \cdot \text{ч}^{-1})$ — по азоту;

8...12 $\text{дм}^3_{\text{сл}}/(\text{кг}_{\text{жO}_2} \cdot \text{ч}^{-1})$ — по кислороду.

Эти значения дают предварительную оценку массогабаритных параметров слоя адсорбента АВРУ в зависимости от количества получаемой жидкости в единицу времени.

Рассмотренный способ получения жидкого кислорода может быть полезен при изготовлении установок малой производительности (менее 10 $\text{дм}^3_{\text{ж}}/\text{ч}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Криогенные системы*. Т. 2. / под ред. А.М. Архарова, А.И. Смородина. М.: Машиностроение, 1999. 720 с.
2. *Никифоров Ю.В., Глухов С.Д., Казакова А.А.* Получение жидкого азота с помощью адсорбционной воздухоразделительной установки и криогенной газовой машины // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. Спец. вып. “Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения”. С. 202–205.
3. *Акулов Л.А.* Установки и системы низкотемпературной техники. СПб., 2006. 175 с.
4. *Van der Sterp, Kellner.* Установка для получения жидкого азота с газовой холодильной машиной “Филипс”: В сб. Вопросы глубокого охлаждения / пер. с англ. под ред. М.П. Малкова. М.: Изд-во иностранной литературы. 1961. 430 с.
5. *Марфенина И.В.* Машина “Филипс” с азотной колонной. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1967. 42 с.
6. *Справочник по разделению газовых смесей* / под ред. Н.И. Гельперина. М.: ГИХЛ, 1963. 512 с.

REFERENCES

- [1] Arkharov A.M., Smorodin A.I., eds. Kriogennyye sistemy: v 2 t. T. 2. Osnovy proektirovaniya apparatov, ustanovok i sistem [Cryogenic systems. Engineering foundation of apparatus, machine and systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., vol. 2, 1999. 720 p.
- [2] Nikiforov Yu.V., Glukhov S.D., Kazakova A.A. Preparation of the liquid nitrogen by means of the adsorption cryogenic air separation plant and the gas machines. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Mashinostr. Spetsvyyp. “Kholodil’naya i kriogennaya tekhnika, sistemy konditsionirovaniya i zhizneobespecheniya”* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng., Spec. Iss. “Refrigeration and Cryogenic Engineering, Air Conditioning Systems and Life Support”], 2012, iss. 8, pp. 202–205 (in Russ.).
- [3] Akulov L.A. Ustanovki i sistemy nizkotemperaturnoy tekhniki. Ozhizhenie prirodnogo gaza i utilizatsiya kholoda szhizhennogo prirodnogo gaza pri ego regazifikatsii [Installations and systems of low-temperature technology. Liquefaction of natural gas and recycle of cold liquefied natural gas at its regasification]. St. Petersburg, SPbGUNIPT Publ., 2006. 175 p.

- [4] Van der Ster, Keller, Ustanovka dlya polucheniya azota s gazovoy kholodil'noy mashinoy "Filips" [Apparatus for producing liquid nitrogen gas by machine "Philips"]. Sb. "Voprosy glubokogo okhlazhdeniya". Per. s angl. [Collect. Pap. "Questions of Deep Cooling"]. Transl. from Engl., ed. Prof. Malkov M.P., Moscow, IL Publ., 1961. 430 p.
- [5] Marfenina I.V. Mashina "Filips" s azotnoy kolonnoy [Machine "Philips" with nitric column]. Moscow, MGTU im. N.E. Baumana Publ., 1967. 42 p.
- [6] Gel'perin N.I. eds. Spravochnik po razdeleniyu gazovykh smesey [Handbook for the separation of gas mixtures]. Moscow, GIKhL Publ., 1963. 512 p.

Статья поступила в редакцию 15.07.2014

Никифоров Юрий Валентинович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры "Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения" МГТУ им. Н.Э. Баумана, академик Международной академии холода. Автор более 40 научных работ и 20 изобретений в области разделения и очистки сложных смесей, адсорбционных процессов в криотехнологии и системах жизнеобеспечения, теории процессов в блоках систем жизнеобеспечения. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Nikiforov Yu.V. — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of "Refrigeration, Cryogenic Engineering, Air Conditioning and Life Support Systems" department of the Bauman Moscow State Technical University. Member of the International Academy of Refrigeration. Author of more than 40 publications and more than 20 inventions in the field of separation and purification of complex mixtures, adsorption processes in cryology and life support systems, theory of processes in blocks of the life support systems. Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Глухов Станислав Дмитриевич — канд. техн. наук, доцент кафедры "Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения" МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 100 научных работ и 30 патентов и изобретений в области криогенной и холодильной техники. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Gluchov S.D. — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of "Refrigeration, Cryogenic Engineering, Air Conditioning and Life Support Systems" department of the Bauman Moscow State Technical University. Member of the International Academy of Refrigeration. Author of more than 100 publications, 30 patents and inventions in the field of the refrigeration and cryogenic engineering. Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Казакова Анастасия Александровна — канд. техн. наук, доцент кафедры "Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения" МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор восьми научных работ в области химии поверхностных явлений (адсорбции), разделения газовых смесей. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Kazakova A.A. — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of "Refrigeration, Cryogenic Engineering, Air Conditioning and Life Support Systems" department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 8 publications in the field of surface chemistry (the adsorption), separation of gas mixtures. Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.