



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лаборатория высоких энергий

Ю.К. Пилипенко

1092

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ
В ВОДОРОДНОЙ ЧАСТИ
ОЖИЖИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ВГО 1**

Дубна 1962 год

Ю.К. Пилипенко

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ
В ВОДОРОДНОЙ ЧАСТИ
ОЖИЖИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ВГО ^{x/}

1633/5 нр.

Объединенный инст
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

^{x/} Работа докладывалась на IX Всесоюзном совещании по физике низких температур. Ленинград 1962г.

Переход к ожижителям большой производительности, удлинение сроков их кампаний приводит к значительным накоплениям твердых примесей в ожижителе. Кислород, накапливаемый в аппарате, создает опасность взрыва установки. Имеются данные ^{1/1/}, указывающие, что причиной взрывов нескольких водородных ожижительных установок явились электростатические заряды, возникающие на кристаллах твердого кислорода. Кроме того накопление примесей нарушает нормальную работу, вызывая забивку теплообменной аппаратуры. Поэтому для обеспечения надежной и безопасной работы установки необходимо добиваться увеличения чистоты охлаждаемого водорода, изучив вопрос распределения примесей в различных точках холодильного цикла.

Настоящая работа по определению содержания кислорода и суммы примесей $N_2 + O_2$ в водороде проведена на водородной части ожижительной установки ВГО1.^{х/}

Примеси поступают в установку следующими путями:

1. С водородом, поступающим на ожижение, взамен выведенной жидкости.
2. Вследствие загрязнения водорода при сжатии в компрессоре.
3. Из-за диффузии воздуха через масляный затвор газгольдера.

Удаление примесей из установки происходит одновременно со сливом жидкого водорода. Кислород, кроме того, удаляется путем сжигания на катализаторе.

Обследуемая установка состоит из следующего оборудования /рис. 1/:

- а/ водородная часть ожижителя ВГО1;
- б/ компрессор 2РГ 3/350;
- в/ блок маслоочистки, включающий в себя палладиевый катализатор /130 л/;
- г/ блок очистки водорода БОВ, производительностью 50 м³/час;
- д/ газгольдер с масляным затвором емкостью 6 м³.

Анализы производились с помощью следующих газоанализаторов:

1. Непрерывного газоанализатора на сумму примесей по теплопроводности ^{/2/} имеющего чувствительность до $5 \cdot 10^{-3}$ молярной доли.^{хх/}
2. Периодического анализатора на сумму примесей адсорбционного типа МКЗ ^{/3/} с чувствительностью до 10^{-9} .
3. Анализатора на кислород АКШ ^{/4/} с пределом чувствительности до 10^{-9} .

^{х/} Водородная часть ВГО1, если она используется в виде самостоятельной установки, именуется ВО1.

^{хх/} Все данные в работе приводятся в молярных долях.

Все примеси, вымерзающие до температуры жидкого азота / H_2O , CO_2 , масло и др./, оседали в ловушке, установленной перед анализаторами и поэтому не замерялись.

Обследование может быть разделено на два этапа. Первый этап относится к периоду наладки установки. Второй этап соответствует нормальной работе установки со сливом жидкого водорода.

Во время первого этапа установка работала с малым блоком очистки /типа ВОС, ГС/. Результаты анализов представлены в таблице № 1.

Как видно из таблицы, водород, поступающий в ожижитель, ~ в 10 раз грязнее водорода после блока очистки, т.е. газ мог загрязниться только в компрессоре и газгольдере.

Было установлено, что компрессор 2РГ-3/350 дает загрязнение водорода, эквивалентное подсосу воздуха 1 - 2 л/час. Методически это удалось определить по среднему накоплению примесей в известном количестве циркулирующего водорода за определенный промежуток времени. Основной причиной подсоса являются мгновенные разрежения, возникающие в бустерных полостях компрессора, из-за узких щелевых каналов, связывающих бустер-полость со всасывающим патрубком.

После проверки и уплотнения фланцевых соединений компрессора подсос исчез и обнаружить загрязнение водорода по вышеприведенной методике не удалось.

Второй возможный источник загрязнений водорода - газгольдер был заполнен до уровня $3м^3$ испарившимся из дюзера водородом, который периодически подвергался анализу. Было установлено, что загрязнение водорода в газгольдере при статическом режиме составляет $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ л/час.

Во время второго этапа ожижитель работал ежедневно по 10-12 часов, а затем отсекался от системы и естественно отеплялся до температур $100-120^{\circ}K$. Примеси, накопившиеся в ожижителе во время работы, выпаривались при отеплении в специальный газгольдер. Оставшиеся в ожижителе примеси удалялись продувкой водорода из системы. После этого установка запускалась вновь. Обследование проводилось в течение 12 рабочих кампаний, причем анализы, на основе которых составлены средние данные, относятся к 4 - 12 кампаниям. Таким образом была исключена возможность получения неверных результатов анализов из-за наличия примесей в различных тупиковых участках трубопроводов. Опыт показывает, что если установка длительное время не работает, то водород системы загрязняется и в первые две-три кампании в ожижителе накапливается несколько большее количество примесей.

В таблице 2 представлены средние и крайние результаты замеров, полученных в период второго этапа.

Из таблиц 1 и 2 видно, что концентрация примесей в водороде, поступающем на ожижение, и сливаемой жидкости примерно равны. В это же время водород обратного потока и после блока очистки гораздо чище, чем после компрессора, т.е. компрессор в меньшей степени, чем вначале, но все же загрязняет водород в количестве 0,3 л/час.

Для выяснения места накопления примесей в ожижителе результаты анализов водо-

рода до и после ожижителя нанесены на кривые равновесия $N_2 - H_2$ /рис. 2/. Из графика видно, что во всех наших случаях концентрация примесей в водороде высокого давления гораздо меньше равновесной и поэтому отложения примесей в линии высокого давления не должны иметь места. После дросселирования водорода равновесная концентрация примесей резко снижается, что приводит к образованию суспензий и отложению твердых кристаллов. Часть из выпавших в аппарате твердых примесей выносятся со сливаемой жидкостью, а часть уносится в обратный поток. В случае, если водород, поступающий в ожижитель, грязнее, унос примесей обратным потоком возрастает.

Для большей наглядности результатов обследования произведен расчет баланса примесей на основе средних значений анализов. В расчете принята длительность кампании 12 часов, производительность компрессора $143 \text{ м}^3/\text{час}$.

Баланс примесей компрессора и блока маслоочистки

№	Пути поступления примесей	Σ прим, ($N_2 + O_2$)		Кислород		Примечание
		%	НСМ^3	%	НСМ^3	
1.	С обрат. потоком из ожижителя [$\Sigma \text{ пр.} = 0,32 \cdot 10^{-6}; O_2 = 2,18 \cdot 10^{-6}$]	9,7	416	7,1	28,3	
2.	С водородом после блока очистки [$\Sigma \text{ пр.} = 0,37 \cdot 10^{-6}; O_2 = 5,7 \cdot 10^{-6}$]	3,6	155	6,0	23,9	Примеси, вносимые в компрессор и БМО
3.	Загрязнение в газ-гольдере	2,9	125	6,6	26,2	
4.	Загрязнение в компрессоре	83,8	3580	80,3	321,6	
1.	Кислород, сжигаемый на палладиевом катализаторе	7,4	316	78,9	315,7	Примеси, выносимые из компрессора и БМО
2.	Поступающие в ожижитель [$\Sigma \text{ пр.} = 2,3 \cdot 10^{-6}; O_2 = 4,9 \cdot 10^{-6}$]	92,6	3960	21,1	84,3	

Из материального баланса видно, что палладиевый катализатор работает недостаточно эффективно, оставляя в водороде свыше 20% O_2 .

Возможно, активность катализатора можно повысить, если реактор будет работать с подогревом. Известно /6/, что лучшие результаты достигаются при использовании хромоникелевого катализатора.

Баланс примесей ожижителя

№	Наименование примесей	Σ прим. ($N_2 + O_2$)		К и с л о р о д	
		%	нсм ³	%	нсм ³
1.	Вносимые с сжат. H_2 [$\Sigma_{пр.} = 2,3 \cdot 10^{-6}$; $O_2 = 4,9 \cdot 10^{-8}$]	100	3960	100	84,3
1.	Выносимые с обратным H_2 [$\Sigma_{пр.} = 0,32 \cdot 10^{-6}$; $O_2 = 2,18 \cdot 10^{-8}$]	10,5	416	83,6	28,3
2.	Выносимые со слив. жидким H_2 [$\Sigma_{пр.} = 1,54 \cdot 10^{-6}$; $O_2 = 5,3 \cdot 10^{-8}$]	16,4	647	26,3	22,2
3.	Накапливаемые в ожижителе	73,1	2897	40,1	33,8

Приведенные выше расчеты показывают, что количество примесей, вносимых с водородом после блока очистки, гораздо меньше, чем количество примесей, выносимых со сливаемой жидкостью.

Если основное загрязнение производится компрессором, как это имело место в обследуемой установке, режим работы с выдачей жидкости без возврата газа от потребителя является более легким.

В ы в о д ы

1. Основное загрязнение водорода происходит в компрессоре и составляет 0,3 л/час. Поэтому требуется контролировать работу компрессора в каждом случае отдельно.

2. Содержание примесей в водороде после блока очистки равно $4 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-7}$ и зависит от чистоты водорода, заполняющего адсорбер до начала работы.

3. В ожижителе накапливается около 75% всех поступающих примесей и 40% кислорода при чистоте поступающего водорода $2 \cdot 10^{-6}$ примесей.

4. Концентрация примесей в поступающем на ожижение водороде и в сливаемой жидкости примерно равны.

В заключение автор выражает благодарность Зельдовичу А.Г. за ценные советы и плодотворные обсуждения работы, Котовой Л.С., Писаревой М.Г., Максимовой Т.К., Рубиной О.Г. за помощь в проведении анализов, Баландикову Н.И. и всему эксплуатационному персоналу криогенного отдела, обеспечившим бесперебойную работу установки в период обследования.

1. Дентон, Шоу, Уорд. Очистка газов перед ректификацией. Сборник статей "Вопросы глубокого охлаждения" под редакцией М.П. Малкова. ИИЛ 1961 г, 111.
2. Д.И. Васильев, А.И. Шальников. ПТЭ, № 4, 106 /1958/.
3. К.Н. Зиновьева. Заводская лаборатория. 21, № 1, 30 /1955/.
4. Ю.В. Шарвин, В.П. Андрианов, Е.А. Шарова. Заводская лаборатория, № 7 /1955/.
5. Дентон, Шоу, Уорд. Очистка газов перед ректификацией. Сборник статей "Вопросы глубокого охлаждения" под редакцией М.П. Малкова. ИИЛ, 1961, 101.
6. Г.К. Боресков, М.Г. Слинко. Хим.пром. № 2,5 /1956/.

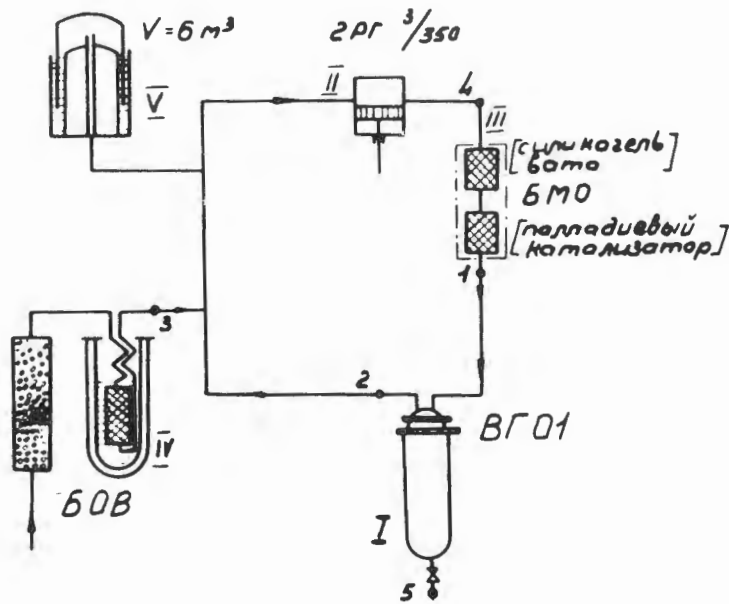
Рукопись поступила в издательский отдел
20 сентября 1962 года.

Т а б л и ц а 1

/рис. 1/ Точки	Точка отбора анализа	Σ примесей в молярных долях	Примечание
1.	После блока маслоочистки	$1,3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-5}$	Количество примесей постепенно снижалось после начала ожижения.
2.	После ожижителя	$3 \cdot 10^{-5} - 3,5 \cdot 10^{-6}$	
3.	После блока очистки	$\sim 4 \cdot 10^{-6}$	Регенерация блока велась с откачкой и подогревом. После тренировки блок наполнялся водородом чистотой $10^{-3} - 10^{-4}$ молярной доли.
4.	Сливаемый жидкий водород	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	

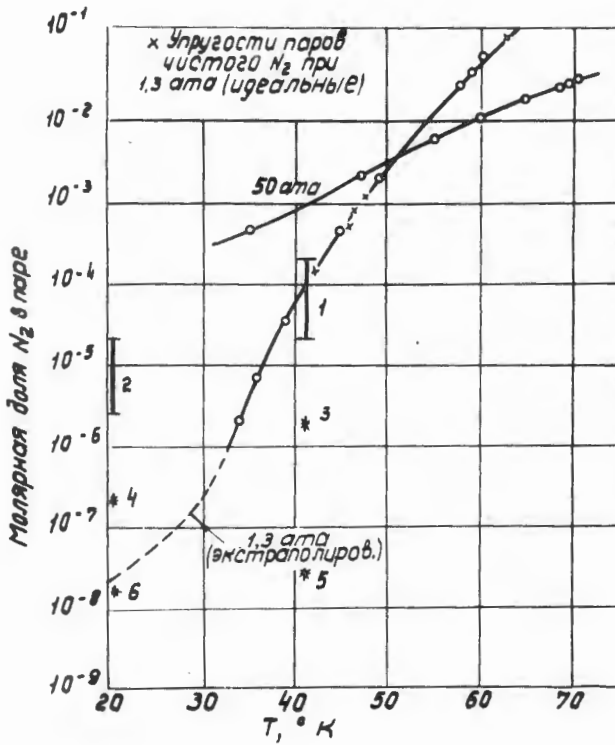
Т а б л и ц а 2

№ точки /рис. 1/	Точка отбора анализа	Σ примесей в молекулярных долях		O ₂ в молярных долях		Примечание
		среднее	предельные	среднее	предельные	
1.	После блока масло- очистки /БМО/	2,3 · 10 ⁻⁶	1,23 · 10 ⁻⁶ 3,67	4,9 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁸ 8,1	
2.	После ожигателя	0,32 · 10 ⁻⁶	0,17 · 10 ⁻⁶ 0,53	2,18 · 10 ⁻⁸	0,72 · 10 ⁻⁸ 4,58	
3.	После блока очистки	0,37 · 10 ⁻⁶	0,25 · 10 ⁻⁶ 0,54	5,7 · 10 ⁻⁸	0,9 · 10 ⁻⁸ 8,8	Блок очистки ре- генерировался го- рячим азотом T=100-150°C с последующей про- дувкой 1000-1200л H ₂ чистотой 10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻⁶ .
4.	Перед блоком масло- очистки /БМО/.			2,32 · 10 ⁻⁷	1,97 · 10 ⁻⁷ 3,0	
5.	Сливаемый жидкий H ₂	1,54 · 10 ⁻⁶	0,72 · 10 ⁻⁶ 3,78	5,3 · 10 ⁻⁸	0,36 · 10 ⁻⁸ 13,5	



Р и с. 1. Блок-схема водородной части ожижительной установки ВГО1.

- а) Водородная часть ожижителя ВГО1.
- б) Компрессор 2PG-3/350.
- в) Блок маслоочистки БМО.
- г) Блок очистки водорода БОВ.
- д) Газгольдер с масляным затвором емкостью 6 м^3 .



Р и с. 2.

Кривые фазового равновесия системы $N_2 - H_2$ и значения концентраций примесей до ожижителя /отнесенные к температуре перед дроссельным вентилем $41^\circ K$ / и после ожижителя /отнесенные к температуре водорода в сборнике $20,5 \text{ K}$ /.

- 1,2 - содержание суммы примесей до и после вентилем во время первого этапа;
- 3,4 - то же для второго этапа;
- 5,6 - содержание кислорода для второго этапа.