

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г.М. КРЖИЖАНОВСКОГО»

На правах рукописи

Паянен Рейно Игоревич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕГЕНЕРАТИВНЫХ
ЦИКЛОВ НА ЭЛЕГАЗЕ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук
Мазурин И.М.

МОСКВА – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ:

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	3
Глава 1. НАКОПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕГАЗЕ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИИ.....	9
Раздел 1.1. Примеси в элегазе	9
Раздел 1.2. Актуальность задачи рецикла с точки зрения международных нормативов качества	13
Раздел 1.3. Способы очистки элегаза	19
Раздел 1.3.1. Способы очистки элегаза после синтеза.....	19
Раздел 1.3.2. Способы очистки элегаза, применяемые..... в системах газообеспечения	23
Раздел 1.4. Контроль качества элегаза	32
Глава 2. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕГАЗА	35
Раздел 2.1. Принципиальная схема регенерации элегаза.....	35
Раздел 2.2. Влияние конвекции на скорость процесса дистилляции	63
Глава 3. ПРОМЫШЛЕННАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕГАЗА	70
Раздел 3.1. Схема непрерывной очистки элегаза	70
Раздел 3.2. Схема регенерации элегаза в промышленных объёмах.....	89
Раздел 3.3. Диагностика наличия азота (воздуха) в элегазе при минимальном наборе оборудования	97
Раздел 3.4. Элегаз как хладагент холодильного цикла.....	99
Раздел 3.4.1. Холодильный цикл на элегазе с жидкофазным испарителем ...	103
Раздел 3.4.2. Холодильный цикл на элегазе с твёрдофазным испарителем...	108
Раздел 3.4.3. Сравнение элегаза с другими хладагентами	112
Заключение	119
Список использованной литературы.....	120
Приложение А. Результаты экспериментальных исследований фазового равновесия бинарной смеси «азот-элегаз»	132

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время элегаз нашел широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Среди них стоит отметить следующие:

- Техника высоких напряжений. 90% выпускаемого элегаза используется в качестве дугогасящей среды и газа-изолятора.
- Медицинская отрасль. Использование элегаза при хирургических внутриполостных операциях и при операциях на глазах.
- Строительный комплекс. Элегаз используется как теплоизолятор в стеклопакетах.
- Технология микросхем. Элегаз является удобным фторирующим агентом.
- Лазерная техника. Элегаз используется как усилитель мощности лазера.
- Холодильная техника. Используется в качестве хладагента. Компрессоры на элегазе обладают высокой объёмной холодопроизводительностью.
- Металлургическая промышленность. Элегаз используется при литье лёгких сплавов в качестве газового флюса.
- Пожаротушение. Огнегасящая концентрация элегаза - 9% объёмных, кардиотоксичность ~ 30%. Возможно тушение пожара в присутствии человека.

Почти 90% мирового производства элегаза используется именно на высоковольтных электроподстанциях. На данный момент в России доля электрических подстанций на элегазе составляет около 5%. В то же время практически все высоковольтные электрические подстанции в Европе используют элегаз в качестве изоляции. Однако сейчас в нашей стране проводится активная замена электрических подстанций с маслонаполненным высоковольтным электрооборудованием на подстанции на элегазе, т.к. элегаз, в

качестве дугогасящей среды и газа-изолятора, обладает рядом преимуществ по сравнению с маслом. Среди них стоит отметить следующие основные:

- токсическую и пожарную безопасность;
- практически полную рекомбинацию после высоковольтного пробоя;
- изоляционные и дугогасящие свойства;
- малый объём высоковольтных аппаратов при более высокой надёжности в сравнении с маслонаполненным оборудованием.

Несмотря на очевидные преимущества, элегаз в течение длительной эксплуатации (за 5-10 лет) загрязняется продуктами разложения элегаза и компонентами воздуха, которые неизбежно проникают во внутренние полости аппаратов из-за большой разницы парциальных давлений. По этой причине раз в три-пять лет производится осушка элегаза, а удаление других примесей воздуха производится при ревизии аппаратов, необходимой для замены контактных пар с периодичностью 5-10 лет в зависимости от конструкции аппаратов.

Среди высоковольтного элегазового оборудования наиболее чувствительными к загрязнениям являются коммутирующие устройства с гашением электрической дуги. Их называют выключателями электрической мощности. Для этих аппаратов существует расчётное количество отключений, после чего они подлежат ревизии с заменой полюсных наконечников. При этом происходит утилизация элегаза и, одновременно с ревизией аппаратов, выполняется регенерация элегаза для повторного использования.

По причине большого количества разнородных примесей универсального метода для очистки элегаза пока не найдено. Чаще всего используется последовательность элементарных способов, которая обеспечивает очистку примесей по группам.

При этом используется сочетание нескольких способов очистки элегаза:

- гидролиз - каталитическая очистка – сорбция – ректификация [1, 2];
- сорбция - каталитическая очистка - сорбция – кристаллизация и другие [3, 4].

Необходимость в осуществлении сочетания элементарных способов очистки и регенерации элегаза до сегодняшнего дня исключала возможность

создания простой установки для выполнения регенерации небольших количеств элегаза непосредственно на подстанциях. По этой причине в настоящее время вопрос о создании простого способа рецикла элегаза является актуальным, т.е. речь идёт о восстановлении его первоначальных свойств при ревизии высоковольтных элегазовых аппаратов. Причём такой способ должен быть легко исполним в условиях высоковольтной электроподстанции.

Цель работы заключается в разработке простых и надёжных способов рецикла элегаза, позволяющих получать на выходе продукт, отвечающий по качеству принятым международным нормам. Для достижения цели автором работы решены следующие задачи:

- разработаны способы очистки элегаза;
- созданы макеты экспериментальных установок для реализации разработанных способов очистки элегаза;
- определены оптимальные параметры функционирования разработанных макетов установок рецикла элегаза;
- исследован холодильный цикл с использованием элегаза, позволяющий осуществлять фазовый переход «жидкость – твердое тело» с целью получения низких температур (от минус 70 до минус 50 °С) при одноступенчатом сжатии, а также обеспечивать условия для массовой кристаллизации - основного процесса в высокопроизводительном способе получения чистого элегаза.

Основные результаты и их научная новизна:

1. Разработан упрощённый способ очистки элегаза, который рассчитан на небольшие объёмы регенерируемого вещества.
2. Разработан способ очистки и регенерации элегаза на основе метода массовой кристаллизации, позволяющий получать высокочистый продукт в непрерывном процессе и в широком диапазоне производительности.
3. Разработана и испытана простая технология регенерации элегаза, предназначенная для небольших высоковольтных подстанций с использованием холода окружающей среды.

4. Равновесные концентрации бинарной смеси «азот - элегаз» определены на основе экспериментальных исследований фазового равновесия этой бинарной смеси.

5. Исследован холодильный цикл с использованием элегаза, позволяющий осуществлять фазовый переход «жидкость – твердое тело» с целью эффективной очистки элегаза от низкокипящих примесей, а также получения низких температур (от минус 70 до минус 50 °С) при одноступенчатом сжатии.

Лично автором получены следующие результаты исследований:

- Равновесные концентрации бинарной смеси «азот - элегаз» для паровой и жидкой фаз.
- Способ непрерывной очистки элегаза на основе массовой кристаллизации, осуществляемой при дросселировании элегаза.
- Холодильный цикл с использованием элегаза, позволяющий осуществлять фазовый переход «жидкость – твердое тело» с целью получения низких температур (от минус 70 до минус 50 °С) при одноступенчатом сжатии.

Основные результаты экспериментальных исследований, представленные в диссертационной работе, обладают научной новизной.

Это прежде всего относится к определению равновесных концентраций бинарной смеси «азот - элегаз» для паровой и жидкой фаз. Принципиально новым решением при создании упрощённой установки рецикла элегаза является использование дистилляции, как основного метода регенерации элегаза.

Результатом всех научных исследований автора является разработка технологии рецикла элегаза для малых высоковольтных подстанций, а также экспериментальное исследование холодильного цикла на элегазе, позволяющего решать две сложные технические задачи:

1. получать высокочистый элегаз в непрерывном процессе;
2. генерировать холод в диапазоне от минус 70 до минус 50 °С.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные дают возможность решать задачу рецикла элегаза на простейшем оборудовании. Не менее значимы также и результаты исследования холодильного цикла на

элегазе с фазовым переходом «жидкость - твёрдое тело», позволяющего в одноступенчатом цикле получать низкие температуры в диапазоне от минус 70 до минус 50 °С. В то же время значимость результатов выполненных работ обусловлена отсутствием в настоящий момент простых и удобных в эксплуатации установок регенерации элегаза, которые позволяли бы получать элегаз с содержанием примесей на уровне нормативных показателей.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных калиброванных измерительных приборов (в первую очередь датчиков температуры и давления), а также применением тщательно отработанных методик анализа состава вещества масс-спектрометрическим способом. В то же время результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, с высокой степенью точности согласуются с данными, имеющимися в литературе.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Разработанная и испытанная автором простая технология регенерации элегаза на основе дистилляции, предназначенная для небольших высоковольтных подстанций с использованием холода окружающей среды.

2. Экспериментально исследованный автором способ очистки и регенерации элегаза на основе метода массовой кристаллизации, позволяющий получать высокочистый продукт в непрерывном процессе и в широком диапазоне производительности.

3. Экспериментально исследованный автором холодильный цикл с использованием элегаза, позволяющий осуществлять фазовый переход «жидкость – твердое тело» с целью получения низких температур (от минус 70 до минус 50 °С).

4. Результаты, полученные автором в ходе экспериментальных исследований равновесных концентраций бинарной смеси «азот - элегаз» для паровой и жидкой фаз.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались автором на 13 научно-технических конференциях и семинарах,

среди которых: международная конференция по инновационным проектам в электросетевом комплексе IPNES – 2010; конференция в рамках выставки «Электрические сети России - 2010»; XVII и XVIII ежегодные международные научно-технические конференции студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, Электротехника и Энергетика"; I и III международные конференции «Промышленные газы»; международная конференция «Инновации в холодильной технике»; IX международная научно-практическая конференция «Производство и потребление озонобезопасных хладонов и их заменителей в России. Проблемы, решения, перспективы»; XII международная конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики»; VII ежегодная международная научно-практическая конференция «Повышение эффективности энергетического оборудования - 2012»; международная научно-техническая конференция «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики»; научно-технический семинар «Газотехнологические задачи при работе с элегазом»; международная конференция «Промышленные газы» в рамках 12-ой международной специализированной выставки «Криоген-Экспо».

Основное содержание работы изложено в 10 публикациях, 3 из которых представлены в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из вводной части, трёх глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Объём работы составляет 141 страницу, в том числе основная часть из 119 страниц. Список литературы включает 114 наименований. Диссертация содержит 30 рисунков и 14 таблиц.

Методология исследования базируется на основных положениях тепломассообмена и термодинамики бинарных смесей. Практические исследования основаны на экспериментальных измерениях и тепловых расчётах.

Глава 1. НАКОПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕГАЗЕ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИИ

Раздел 1.1. Примеси в элегазе

Производство элегаза осуществляется в результате прямой реакции между расплавленной серой и газообразным фтором, полученным при электролизе, хотя известны и другие способы. При синтезе элегаза образуются и другие фториды - S_2F_2 , SF_2 , SF_4 и S_2F_{10} , а также примеси, возникшие из-за присутствия влаги, воздуха и угольных анодов, используемых для электролиза фтора [5, 6]. Концентрация этих веществ невелика, в среднем составляет 0,01 – 0,1% по объёму. Но если химически чистый элегаз нетоксичен и является весьма инертным соединением, которое до температуры 300 °С не реагирует с конструкционными материалами, применяемыми в высоковольтном оборудовании [7], то примеси могут изменить свойства продукта и даже сделать его непригодным для использования. Поэтому необходима тщательная очистка производимого элегаза, тем более, что состав чистого элегаза регламентируется на национальном уровне – ТУ 6-02-2-686-82 [8]. В отечественных Технических Условиях отсутствие токсичных примесей, имеющих место в технологии его производства, гарантируется заводом-изготовителем на основе биологического контроля партии.

Международный стандарт, принятый в США и Европе в 2005 году, МЭК 60376 [9], для элегаза более "мягок", о чем ниже будет сказано более подробно.

Во время эксплуатации аппаратов, утечки элегаза и содержащихся в нем примесей различного происхождения представляют особый интерес с точки зрения безопасности человека и окружающей среды. Утечкам элегаза может способствовать проницаемость корпусов оборудования, недостаточная герметичность или несоответствующее обращение с оборудованием, в том числе во время заправки. Данный аспект регулируется законодательно – по

международным стандартам утечки из высоковольтных аппаратов должны составлять не более 1% в год от массы заправки. Ежегодное мировое производство элегаза составляет примерно 7000 т/год. Количество утечек из действующих аппаратов оценивается в 5000 т/год [10].

Если посчитать теоретически возможную концентрацию элегаза в атмосфере, то она окажется на 7 порядков меньше количества углекислого газа (0,035% объёмных), поэтому нет оснований утверждать, что такая концентрация является значимой с точки зрения влияния на парниковый эффект.

Тем не менее, полная утилизация отработанного элегаза с обязательным повторным его использованием является экономически выгодной и экологически необходимой технологией. Но, с точки зрения токсических свойств фторидов, а также в случае непредвиденной аварии, когда происходит утечка большого количества бывшего в употреблении элегаза, может возникнуть угроза здоровью работающего персонала и окружающей биосфере.

Уровень загрязнения элегаза зависит от качества исходного продукта и от времени его эксплуатации. В аппаратах рекомендуется использовать элегаз не более 10 лет, поскольку со временем в нем может накапливаться довольно значительное количество различных примесей, опасных как для живых организмов, так и для функционирования самого оборудования [11, 12]. Образование примесей в элегазе может происходить из-за неправильного обращения с элегазом; негерметичности оборудования; десорбции частиц с поверхностей и сорбентов; разложения при электрических разрядах и перегруппировки образовавшихся частиц; а также механического распыления частиц металла электродов при разрядах [13].

Таким образом, в результате действия дугового, искрового, тлеющего, коронного и частичных разрядов, а также под влиянием работ с открытым пламенем, элегаз разлагается с образованием низших фторидов серы, оксифторидов серы, фторидов и сульфидов металлов, входящих в состав материалов, на которых формируется разряд [14, 15, 16]. Низшие фториды серы являются реакционно способными соединениями и могут вступать во

взаимодействие с кислородом, водой и другими соединениями, образуя ряд сера- и фторсодержащих соединений [17, 18].

Токсичные свойства продуктов разложения элегаза определяются как самими низшими фторидами, так и продуктами их гидролиза. Низшие фториды серы и продукты их гидролиза обладают резким специфическим запахом и в связи с этим их наличие можно обнаружить органолептически (т.е. по запаху) в концентрациях ниже опасных.

Длительная работа коммутационного элегазового аппарата приводит к образованию газообразных низших фторидов серы и твердых продуктов, выделяющихся в виде пыли [19]. Твердые продукты, представляющие собой фтористые, серные и сернистые соли металлов, входящих в состав материалов контактных пар, представляют опасность при вдыхании. Являясь мелкодисперсными аэрозолями, они также могут содержать в адсорбированном состоянии газообразные токсичные компоненты [20].

Таким образом, во время обслуживания, ремонта и ревизии элегазового оборудования приходится сталкиваться с загрязненным элегазом, который может содержать примеси различного происхождения и различных уровней токсичности. В таких случаях, с точки зрения охраны здоровья персонала, окружающей среды и по экономическим причинам, целесообразнее проводить очистку этого газа для повторного использования.

В Российской Федерации вопрос обязательности рецикла элегаза не закреплен юридически, поэтому рабочий персонал подстанций, часто не имея возможности проводить необходимую очистку использованного элегаза, выпускает его в атмосферу без особых санкций со стороны надзорных органов.

Исследование продуктов разложения элегаза под воздействием различных разрядов и импульсных тепловых нагрузок в высоковольтном оборудовании представляет большой практический интерес. Это связано как с решением задач по коррозии, поскольку продукты разложения вступают в реакцию с другими веществами, образуя вторичные продукты, так и с задачами безопасной эксплуатации и выбора оптимальных конструкционных материалов.

В целом примеси в элегазе принято классифицировать на две основные группы: низкокипящие и высококипящие. Что касается последних, то с их удалением особых проблем не было. В силу своей активности, они относительно просто удаляются хемосорбцией на щелочах (удаление кислых фторидов при использовании 40%-ных растворов или гранулированных КОН, NaOH) и алюмогеле, сорбционной сушкой на цеолитах [21, 22], а так же фильтрацией. Основной проблемой было удаление низкокипящих примесей, и, в первую очередь, азота и кислорода.

Если более широко посмотреть на классификацию примесей, которые образуются в элегазе во время его эксплуатации, то их можно разделить на 5 основных групп [23] (таблица 1.1). В данной таблице также приведены основные причины появления каждой группы примесей и методы их анализа [24, 25, 26].

Таблица 1.1. Классификация примесей в элегазе.

Группа примесей	Причины появления	Метод анализа
Из состава воздуха: $N_2, O_2, CO_2, H_2O, Ar, H_2$	Технология синтеза из в/вольтных аппаратов	Хроматография, масс-спектрометрия, гравиметрия
Фториды: HF, SF_4 , SOF_2 , F_2O , MF_n , SiF_4 , S_2F_{10} , SO_2F_2 , SOF_4 , COF_2	В/вольтный разряд в SF_6 Нагрев SF_6 Технология синтеза	Масс-спектрометрия ИК-спектрометрия Титрование
Фторуглероды: $C_n F_{2n+2}$, $C_n F_m$	Технология синтеза SF_6 В/вольтные аппараты	Масс-спектрометрия Хроматография
Масла минеральные $C_n H_m$	Технология заполнения баллонов	Масс-спектрометрия ИК-спектрометрия
Прочие: CS_2 , SO_2 , COS Пыль механическая	Технология синтеза SF_6 Коррозия	Масс-спектрометрия ИК-спектрометрия

Накопление примесей в объёме электрических аппаратов происходит за счёт разности парциальных давлений таких примесей, как кислород, влага,

углекислота и аргон [27]. Этот процесс происходит как через уплотнения в стыковых соединениях, так и через компаундные изоляторы.

В таблице 1.2 представлены данные по образованию примесей в элегазе при различных типах разрядов, а также количество разложившегося элегаза на 1 кДж введённой энергии [28].

Таблица 1.2. Накопление примесей при возникновении разрядов

Вид разряда	SF ₄ , SOF ₂	SO ₂ F ₂ , SOF ₄	S ₂ F ₁₀	S ₂ F	S ₂ F ₂	SO ₂	Кол-во разложивш. SF ₆ , мл на 1 кДж энергии
Дуговой	+				+		2,7
Искровой	+	+	+	+			0,35
Коронный	+	+	+			+	0,07
Частичный	+		+				0,03

Главной причиной образования нерекombинирующих продуктов разложения являются примеси воздуха и влаги в элегазе. Поэтому для обеспечения длительной эксплуатационной надёжности высоковольтного оборудования необходимо обеспечивать предельно низкое содержание влаги и компонентов воздуха в рабочих отсеках элегазовых аппаратов.

Раздел 1.2. Актуальность задачи рецикла с точки зрения международных нормативов качества

Характерной чертой рынка высоковольтной техники в последнее десятилетие стало широкое внедрение малых высоковольтных элегазовых аппаратов для рабочих напряжений 10-24 кВ. Корпуса этих аппаратов изготавливаются как из тонких листов нержавеющей стали, так и эпоксидных компаундов методом отливки. Рабочее давление элегаза в этих аппаратах составляет не более 1,5 атм. [29]. Объёмы элегаза в стальных аппаратах около 500 литров, а в эпоксидных – около 20 литров [30]. В сравнении с аппаратами

класса 110-500 кВ это на 1-2 порядка меньше. Кроме того, требования к качеству элегаза в этих аппаратах существенно мягче, в сравнении с хорошо известными КРУЭ 220 кВ. Малые высоковольтные элегазовые аппараты не предназначены для ревизии, характерной для больших КРУЭ. По данным изготовителей, эксплуатационный ресурс таких аппаратов составляет 15-25 лет без вскрытия для замены полюсных наконечников и смены газа [31, 32]. Теоретически такие показатели возможны, если количество выключений будет невелико (1-2 выключения за год), а герметичность аппарата будет на уровне потерь газа 0,1-0,3 % в год по массе [33, 34]. Практика всегда вносит свои поправки, но, несомненно и то, что качество изготовления современных аппаратов довольно высокое (если судить, например, по аппаратам компании «Шнейдер Электрик», с которыми приходилось непосредственно иметь дело).

Несмотря на особенности конструкции, необходимость ревизии и ремонта даже для неремонтопригодных аппаратов всё же иногда возникает. Учитывая необъятные просторы России и длительный зимний период в приполярных районах, эксплуатационные службы вполне могут оказаться наедине с проблемой ремонта высоковольтных элегазовых аппаратов, которые закупают в Европе. Простейшим выходом здесь может быть дублирование аппарата или КРУЭ, однако и это не всегда спасает от проблем.

Причин выхода аппарата из строя может быть несколько. Аппараты могут потерять избыточное давление элегаза по естественным причинам, связанным со сверхнормативным перепадом температур или старением уплотнений [35]. Могут быть и иные причины.

Однако, дополнить малый аппарат свежим элегазом в условиях подстанции до нормативного давления довольно сложно, поскольку малые аппараты не имеют входного газового патрубка (корпус аппарата имеет коробчатую форму и выполнен из тонкого листа нержавеющей стали). Правильным решением такой задачи является вызов специалиста из сервисной службы фирмы-изготовителя. Но в условиях аварии, когда нет возможности

своевременного прибытия сервисного мастера, а последствия отключения могут быть катастрофическими, необходимо действовать самостоятельно.

В простейшем случае, при падении давления элегаза в аппарате до атмосферного, между показывающим манометром и патрубком, соединяющим его с аппаратом, устанавливается трёхходовой кран. Через него можно подать элегаз в аппарат до необходимого уровня, после чего можно найти причину и место утечки газа из аппарата. Для этого подойдут либо отечественный галоидный течеискатель ГТИ-3, или зарубежный, которым пользуются холодильщики для определения герметичности холодильников и кондиционеров. Решив аварийную задачу, можно без спешки вызывать сервисного мастера.

Теперь рассмотрим задачу рецикла элегаза с точки зрения требований, предъявляемых международными нормативами качества.

В этом вопросе с 2005 года в мире возникла принципиально новая ситуация. Появились новые, более мягкие нормативные требования, принципиально отличающиеся от прежних, выпущенных в 1973 году. Важно, что появление новых нормативов не отменяет прежних технических условий на эксплуатацию работающих высоковольтных аппаратов, особенно выключателей класса 110-500 кВ и выше. Для них требования к качеству изолирующей среды остаются неизменными, и вряд ли кто возьмёт на себя смелость их снижать при обслуживании аппарата в процессе эксплуатационного периода.

Сегодня известны два вида международных нормативов на качество нового элегаза - МЭК 376 (1973 г.) [36] и МЭК 60376 (2004 г.) [9]. Им соответствуют два вида нормативов для элегаза, предназначенных для повторного применения: МЭК 480 [37] и МЭК 60480 [38]. В России с 01.01.2013 года введён ГОСТ 3 54426-2011 [39] для добровольного применения. Этот ГОСТ является переводом на русский язык стандарта МЭК 60480-2004.

Важной чертой стандартов МЭК выпуска 1973-1974 годов является их соответствие национальным стандартам и ТУ России, а также не противоречие конституционному требованию по безопасности обслуживающего персонала.

Новые стандарты не обладают этим качеством. Более того, у этих стандартов очень узкий диапазон применимости. Они пригодны для использования на аппаратах с низкими коммутационными нагрузками, поскольку в составе примесей нового газа разрешены в увеличенном количестве кислород и азот, а также увеличено разрешённое количество влаги. В результате нововведений неизбежно понижается надёжность аппаратов, и сокращаются межревизионные периоды.

Для новых аппаратов класса 10-24 кВ (есть и до 40 кВ) для дозаправки должен использоваться элегаз по новым требованиям МЭК 60376, хотя на самом деле элегаз низкого качества, соответствующий новым нормативам, опытный эксплуатационник не станет использовать для дозаправки работающих аппаратов, поскольку уменьшится их надёжность.

Кроме описанных выше стандартов, существует еще один документ, касающийся элегаза, на который ссылаются оба стандарта – это «Руководство по рециклированию. Повторное использование элегаза в электрическом оборудовании и утилизация отходов». (CIGRE, Technical Brochure №117) [40]. Этот документ является проектом непринятого стандарта МЭК и расходится с обоими международными стандартами от 2004 г. Так, в предельно допустимых уровнях примесей Руководство и IEC 60376 сходятся только по воздуху (1% объема).

Ниже приведены таблицы, в которых представлены данные по международным стандартам для производимого элегаза (Таблица 1.3) и для рециклируемого элегаза (Таблица 1.4), а также сравнительная таблица стандартов МЭК 480 и МЭК 60480 (Таблица 1.5).

Таблица 1.3. Сравнительная таблица стандартов CIGRE (ТВ 117) и IEC 60376 по качеству нового элегаза.

Примеси	Максимально допустимый уровень	
	CIGRE (ТВ 117)	IEC 60376

Воздух	1%	1%
CF ₄	1%	0,4%
Влага	120ppmv	200ppmv
Общая кислотность, выраженная в HF	50ppmv	1ppmv
Масло	Не должно быть	10ppmv

Таблица 1.4. Сравнительная таблица стандартов CIGRE (ТВ 117) и IEC 60480 по качеству элегаза, бывшего в употреблении.

Примеси	Максимально допустимый уровень	
	CIGRE, ТВ 117	IEC 60480
Воздух	3%	3%
CF ₄	3%	3%
Влага	4000ppmv	750ppmv
Общая кислотность, выраженная в HF	1000ppmv	50ppmv
Масло	низкий	10ppmv

Таблица 1.5. Сравнительная таблица стандартов МЭК 480 и МЭК 60480 по качеству элегаза.

Примеси после рецикла элегаза	МЭК 480, ppm (масс.)	МЭК 60480, ppm (масс.)
Воздух	500 (в жидкой фазе)	3% об. (в паровой фазе)
Тetraфторид углерода	500 (в жидкой фазе)	17,7
Влага	15 (в жидкой фазе)	25
Минеральное масло	10	10
Кислотность в HF	12,9	12,9
Гидролизуемые фториды	1	-

Сульфурилфторид (SO_2F_2), сернистый газ (SO_2)	-	50
Тетрафторид кремния (SiF_4), декафторид дисеры (S_2F_{10}), сероуглерод (CS_2)	-	-
Элегаз (SF_6)	99,8975 % масс.	96,99 % об.

Коррозия аппарата всегда прямо пропорциональна концентрации этих примесей, поэтому инженер - эксплуатационник оказывается перед непростым выбором. В таком широком диапазоне нормативов ему следует опираться только на здравый смысл и собственный опыт, если таковой имеется.

С точки зрения безопасности и экологии особое внимание необходимо уделить окончательной утилизации элегаза. IEC 60480 в пункте С.3 по вопросам переработки отсылает нас к руководству CIGRE. В пункте 7 Руководства прописано, что, когда элегаз не может быть рециклирован или больше не нужен, он может быть утилизирован экологически безопасно посредством термического нагрева выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, ввиду отсутствия службы по обработке такого элегаза, и исключительной опасности термического уничтожения элегаза, содержащего в молекуле почти 80% фтора [41], элегаз в большинстве случаев просто выбрасывают в окружающую среду [42]. Данный факт лишний раз доказывает актуальность разработки схемы рецикла элегаза.

Проблемы с очисткой элегаза до первоначального уровня существовали в виде необходимости рецикла элегаза после его сбора при ревизии аппаратов. В Европе до 90-х годов прошлого века существовала служба утилизации и рецикла элегаза [43]. Эти операции выполняла фирма «АКК», имеющая в то время централизованную сеть сервисных служб. В начале 90-х годов вся структура исчезла под мощным натиском "зелёных" движений, посчитавшим элегаз виновником глобального потепления. Сегодня вопрос с потеплением немного утих и элегазовые аппараты "зелёные" уже не пытаются запретить [44]. Однако централизованные службы утилизации и рецикла пока не восстановлены, и, в

связи с этим, рецикл элегаза каждый пользователь выполняет самостоятельно. Чаще всего выбрасывая его в атмосферу. В России сегодня примерно аналогичная ситуация, хотя задача рецикла была полностью решена в начале 80х годов прошлого века [45]. Однако те методы регенерации элегаза были довольно энергоёмкими и нерентабельными, поскольку из-за отсутствия малых "сухих" компрессоров приходилось использовать жидкий азот, что сужало возможности применения таких установок.

Несмотря на сложности в организации централизованной службы сбора и регенерации элегаза, необходимость в рецикле возникает всякий раз при ревизии аппаратов. Если для малых аппаратов потеря заправки элегаза при ревизии не столь убыточна, то для средних и больших аппаратов при заправке 100-1000 кг элегаза цена вопроса уже заметна, учитывая его цену от 15 до 20 долларов за 1 кг. Кроме того, можно понести убытки из-за штрафа за выброс в атмосферу. Не имея устройств регенерации, приходится платить за его уничтожение, которое якобы выполняют специализированные организации. Как они это делают, и на каких установках - остаётся секретом. Но справку дают.

На самом деле вопрос рецикла элегаза можно решить даже в полевых условиях. И природа средней полосы России способствует этому. Речь об этом пойдёт в Главе 3.

Раздел 1.3. Способы очистки элегаза

Раздел 1.3.1. Способы очистки элегаза после синтеза

В наше время известно несколько способов синтеза элегаза [46, 47]:

1. Сжигание серы в потоке фтора.
2. Реакция фтора с четырёхфтористой серой SF_4 . Процесс осуществляется в присутствии катализатора.
3. Термическое разложение SF_5Cl (при температуре 200 - 300 °C).

4. Фторирование соединений серы (например: COS).

Наиболее распространённым промышленным способом синтеза элегаза является сжигание серы в потоке фтора. Однако у данного метода есть существенный недостаток, который заключается в том, что в процессе синтеза самого элегаза так же образуются такие примеси как HF, SF₂, S₂F₁₀, S₂F₂ и другие низшие фториды серы [48, 49]. Концентрация этих примесей довольно мала и в среднем составляет 0,01 - 0,1% объёмных. Однако если химически чистый элегаз является нетоксичным и инертным соединением, которое до температуры 300°C не реагирует с конструкционными материалами, то указанные выше примеси могут изменить упомянутые свойства продукта и даже сделать его непригодным для использования. Поэтому необходима тщательная очистка производимого элегаза.

Первые патенты по очистке элегаза от указанных примесей принадлежат исследователям Джону Ф. Галлу и И. Массону. Рассмотрим предложенные ими способы более подробно.

1. Дж. Галл, 1947г [2].

Данный метод предусматривает три стадии очистки элегаза.

На начальной стадии осуществляется промывка элегаза щелочным раствором КОН (или другой щелочи) с концентрацией 0-50% вес. Данная операция позволяет довольно быстро удалить примеси F₂, HF, низшие фториды серы SF₄ и S₂F₂, а также пары и частицы свободной серы.

На второй стадии осуществляется термообработка элегаза. При этом он поступает на колонну, в которой находятся медная насадка или уголь, нагретый до температуры 250 - 400 °С. Такая термообработка позволяет достичь разложения примеси димера пентафторида серы S₂F₁₀ на SF₄ и SF₆.

Третий этап очистки заключается в повторной промывке элегаза раствором КОН с концентрацией 30-35% вес. При этом удаляется весь SF₄, который образовался при распаде S₂F₁₀ на SF₄ и SF₆.

После этого элегаз направляется в скруббер, где, за счёт реакции с

концентрированной серной кислотой и последующим пропусканием его через слой активированного алюмогеля, осуществляется его осушка.

2. Дж. Галл , 1953 г., Патент Канады [3].

Предлагаемый метод очистки элегаза представляет собой некую модификацию предыдущего метода, касающуюся состава промывочного раствора. По всей видимости, Дж. Галл не проводил детального анализа состава примесей в элегазе по предлагаемому способу очистки, однако выдвинул предположение о том, что таким путем можно удалить упомянутые примеси до высокой степени очистки конечного продукта.

Особенностью данного метода является наличие стадии пиролиза S_2F_{10} . Однако это, в свою очередь, является и недостатком данного способа очистки, т.к. для осуществления этой стадии требуется температура ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$), что интенсифицирует коррозию оборудования и приводит к частичному разложению элегаза. Как следствие снижается выход конечного продукта, т.к. продукты разложения высаживаются на щелочах. Кроме того, существенным недостатком предлагаемого способа является то, что он не позволяет удалять такие примеси, как N_2 , O_2 , CF_4 и его гомологи.

3. И.Массон, 1966г., ФРГ [50]

Данная работа в большей степени посвящена способу удаления SO_2F_2 из элегаза. Согласно предлагаемому методу осуществляется реакция примеси SO_2F_2 с оксидом алюминия, цеолитом или окисями, гидроокисями или карбонатами элементов I и II групп периодической системы элементов, а также со смесью этих веществ. Процесс реализуется в диапазоне температур от 0 до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Позднее, в 1968 г., Массон разработал новый способ очистки элегаза от SO_2F_2 [51]. Автор предлагает удалять примесь SO_2F_2 из элегаза с помощью сорбции. Для этого используется Al_2O_3 , сода или твердые CaO , MgO , $MgCO$.

Очистка в паровой фазе реализуется при температуре от 0 до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, очистку в жидкой фазе - при температуре от минус 50 до $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Примеси HF и SiF_4 было предложено удалять из элегаза путём промывки

водным соляным раствором (например: сульфат, хлорид, нитрат калия или сульфат аммония). Температура раствора должна быть в диапазоне 10 - 90 °С.

Позже, в 1977 г. Массон разработал способ очистки элегаза, который объединён с технологическим процессом его синтеза [52]. Главной особенностью данного метода является его замкнутость.

Предлагаемая схема очистки элегаза в совокупности с новым способом синтеза элегаза [53] дала возможность итальянским исследователям получить элегаз высокой чистоты, а именно, 99,994-99,9997% вес. Очистка элегаза включала в себя следующие стадии: первичная промывка водой и водным раствором поташа или каустической соды. При этом происходит удаление примесей, растворимых в воде, и примесей, гидролизуемых в щелочах, таких как HF, F₂, SF₄, S₂F₂, SO₂F₂. Затем элегаз поступает сначала в адсорбер с активированным углем, где осуществляется очистка от высококипящих примесей, таких как S₂F₁₀, SF₅-O-SF₅, а затем в осушитель, наполненный хлопьями соды или цеолитом. Затем производится сжатие элегаза, и он направляется в ректификационную колонну.

4. D. Reigher, 1972 г. [54].

Автор предложил адсорбционно - десорбционный метод очистки элегаза. По замыслу автора данный метод может быть применим как для сырого элегаза после синтеза, так и для элегаза, загрязнённого продуктами разложения, которые накапливаются при размыкании электрической дуги или возникновении какого-либо разряда.

Существенным недостатком данного метода является то, что он позволяет лишь избавиться от низкокипящих несорбируемых примесей в элегазе.

Резюмируя обзор патентов по способам очистки элегаза, следует отметить их общее свойство – многостадийность. В первую очередь это касается патента Массона [50].

С практической точки зрения важной особенностью задачи очистки элегаза является практически идентичный набор примесей, образующихся в

процессе производства элегаза и при его разложении в случае возникновения высоковольтного разряда. Важно заметить, что различные области применения элегаза диктуют и различные требования к его качеству. В сравнении с промышленной энергетикой, в микроэлектронике и лазерной технике необходим элегаз гораздо более чистый. Повышенные требования к чистоте элегаза предъявляются в медицинской отрасли. Здесь особенно остро стоит вопрос не только по достоверному анализу состава примесей, но и по надёжному способу получения высокочистого элегаза.

В итоге в конце 70х годов прошлого столетия задача регенерации элегаза стала ещё более актуальна в силу появления новых областей использования элегаза.

Раздел 1.3.2. Способы очистки элегаза, применяемые в системах газообеспечения

В силу того, что состав примесей в элегазе после его синтеза схож с составом примесей в элегазе, бывшем в употреблении в высоковольтном оборудовании (за исключением паров масел, присутствующих в отработанном газе), то и способы очистки элегаза после его производства идентичны тем, которые используются для удаления примесей из элегаза, бывшего в употреблении.

В настоящее время элегазовые системы газообеспечения (СГО) принято классифицировать на три типа: простейшие, сервисные и полные.

В 70е годы за рубежом существовала специализированная централизованная схема газообслуживания. Такие операции как заправка аппаратов и утилизация элегаза перед ревизией выполнялись непосредственно на подстанциях, используя сервисные тележки [55, 56]. Очистка элегаза осуществлялась по заказу эксплуатирующих служб подстанций специализированными предприятиями, которые выполняли сбор элегаза,

бывшего в употреблении, и взамен поставляли чистый элегаз [57]. Как следствие эксплуатационным службам подстанций не требовалось иметь дорогостоящее оборудование для очистки элегаза. Сейчас такой централизованной схемы в Европе нет.

Частота смены элегаза для экспериментальных аппаратов составляет 10-20 циклов в год [58]. Поэтому создание полной СГО оправдано как с технической, так и с экономической точек зрения при объемах экспериментальных аппаратов около 100 м³.

Что касается промышленных аппаратов, то их межревизионный интервал составляет 10-15 лет [59]. Для данного типа оборудования наличие централизованной СГО может быть обосновано только в том случае, когда мы имеем дело со сравнительно большим количеством аппаратов. При этом годовая программа по рециклу элегаза из высоковольтных аппаратов должна быть на уровне 1500-2000 м³ (9-12 тонн элегаза) [60]. Как следствие возникает принципиальная заинтересованность современной электроэнергетики в разработке универсального способа регенерации элегаза, пригодного для реализации как на самом заводе-изготовителе, так и для очистки элегаза после его утилизации из высоковольтного оборудования.

Проводя анализ способов регенерации элегаза следует отметить ключевое влияние электротехнических потребителей на постановку задачи очистки элегаза, поскольку они и на настоящий момент являются покупателями 80-90% выпускаемого элегаза. Для сравнительно небольших подстанций с надежным оборудованием нужны упрощенные СГО, способные выполнять минимальный набор необходимых операций, таких как: дозаправка аппаратов элегазом, периодическая осушка элегаза, аварийный сбор, контроль влажности элегаза.

Зарубежные сервисные тележки предназначены для выполнения только основных операций. Иногда добавляются еще несколько дополнительных. Рассмотрим их подробнее.

Основная операция заключается в подаче элегаза в аппарат. Данный процесс как правило осуществляется из баллонов с товарным элегазом либо в

жидком виде через испаритель, либо в газообразном при нагреве баллона [61, 62, 63]. В обоих случаях контроль подачи элегаза производится весовым способом [64]. В силу того, что за рубежом поставка некачественного газа в заводском баллоне до 2005 года была маловероятна, входные фильтры по маслу и влаге как правило отсутствовали. При использовании отечественного элегаза, выпускаемого по ТУ 6-02-1249-83, или по новым стандартам МЭК 60376, наличие входных фильтров является обязательным условием, особенно по маслам, влаге и пыли.

Второй основной операцией является удаление элегаза из высоковольтного оборудования. Данный процесс как правило реализуется с использованием бесмасляных (сухих) компрессоров, которые, как правило, подключаются в линию через фильтры активных фторидов [65]. Это делается для того, чтобы продлить срок службы клапанов компрессоров, которые в противном случае быстро выйдут из строя. После компрессоров устанавливают фильтры для удаления пыли.

Хранение газа осуществляют в жидкой фазе. Поэтому сжатый газ конденсируют в специальные ёмкости. Как правило, в схемах сервисных тележек используется дополнительная холодильная машина, предназначенная для более эффективной конденсации [66, 67]. По мере конденсации количество неконденсируемых примесей растёт, что влечёт за собой повышение давления паров. При этом дополнительное охлаждение элегаза является необходимым условием. В крайнем случае, осуществляется сброс в атмосферу части пара, обогащенного низкокипящими примесями из состава воздуха.

При удалении элегаза из аппаратов оптимальным давлением является 40-60 мм рт. ст. [68]. В связи с этим на сервисных тележках используются вакуум - компрессоры, либо перед компрессором дополнительно устанавливаются вакуум - насосы.

Обобщенная схема большинства зарубежных сервисных тележек представлена на рисунке 2.1 [66].

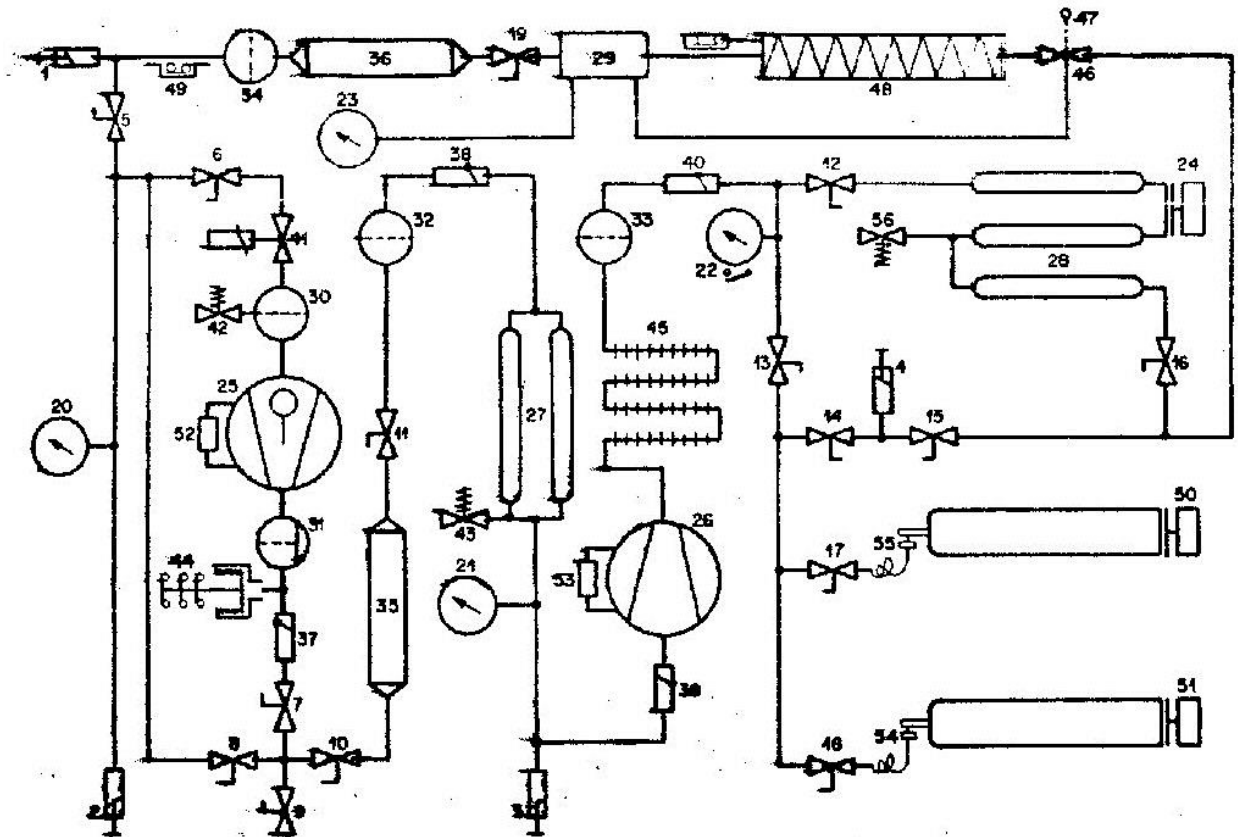


Рисунок 1.1. Принципиальная схема сервисной тележки

Наиболее распространёнными примерами сервисных тележек, иллюстрирующих принципиальную схему, являются тележки фирмы DILO, самая известная из которых ELKZC typ. 3-005-C. Она поставляется в комплекте с высоковольтными аппаратами. Схожие схемы имеют тележки фирм Macafil AG Zurich, Sweiz, Limco; KAYI IRON WORKS ltd., Pennwalt Corp USA, Syst. Stokes, а также фирмы Siemens [69]. В России в настоящий момент эксплуатируется только половина из перечисленных тележек: Limco, DILO и Siemens.

Практически все современные сервисные тележки обладают возможностью заправки аппаратов смесями азота и элегаза весовым и объёмным способом. Удаление смесей из высоковольтного оборудования тележки могут проводить в виде газа в емкости, сжимая его до давления 2-3 МПа (Рисунок 2.2). При этом вакуумный насос позволяет в откачиваемом объёме достичь давления менее 1 мБар. В тоже время выделение чистого элегаза из смесей не осуществляется ни в одной из тележек.

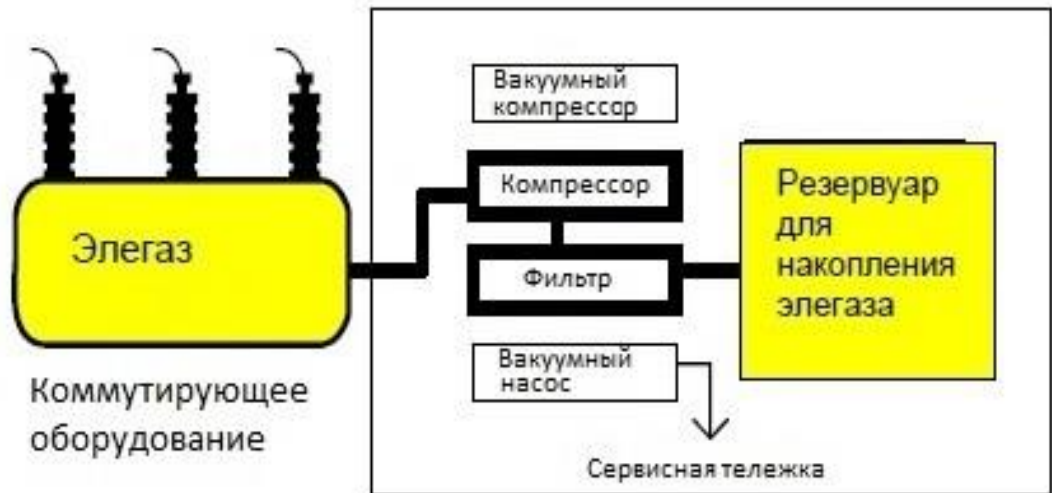


Рисунок 1.2. Схема эвакуации элегаза из высоковольтного оборудования.

Важно заметить, что вакуумирование внутренних объемов целесообразно для сравнительно небольших аппаратов. Для более крупного высоковольтного оборудования применяется вытеснительное заполнение аппарата при постоянном контроле влажности, наличия кислорода и масел, пыли, активных фторидов и т.д. Сначала, для осушки внутренних объемов, аппарат продувается сухим отпарным азотом с помощью газификатора жидкого азота низкого давления. Затем производится непосредственное вытеснительное заполнение элегазом. При этом кратной циркуляции элегаза во внешнем контуре азота должна составлять 2 -5 единиц. Здесь главным вопросом является возврат элегаза из оборудования и замена его азотом, например, при ревизии. Собранный элегаз необходимо очистить от азота, перевести в жидкое состояние и передать на хранение.

В коммутающем оборудовании имеет место иная картина. При его нормальном функционировании происходит образование продуктов разложения элегаза. Скорость их наработки пропорциональна вводимой энергии. Поэтому после разрядников продукты разложения должны удаляться во избежание увеличения средней концентрации фторидов.

Для удаления примесей из элегаза в сервисных тележках типа DIL0, Limco и др. используется адсорбционный метод очистки. Так, в сервисной

тележке тип. 3-005-С (ELKZC) для осушки и очистки элегаза имеется фильтр, который заполнен 5 кг окиси алюминия (Al_2O_3) и 2 кг молекулярного сита.

Одной из последних разработок фирмы DILCO является сервисная тележка B058R01 [70]. Помимо фильтра - уловителя твердых примесей в данной модели предусмотрен фильтр, предназначенный для осушки и очистки элегаза. Он наполнен 1,6 кг Al_2O_3 (с зернением от 2 до 5 мм) и 0,4 кг молекулярного сита, имеющего размер входных пор 4 нм, т.е. цеолитом типа NaA. Этот фильтр способен сорбировать 15 г влаги на 1 кг Al_2O_3 , а остаток H_2O адсорбируется молекулярным ситом. В результате остаточная влажность элегаза составляет не превышает 10 ppm. Фильтр рассчитан на обработку 860 кг элегаза. Он позволяет задерживать такие продукты разложения элегаза как SF_4 , SO_2F , SOF_2 , HF , SO_2 , WF_6 .

На данный момент существует множество СГО, в которых используют физико - химические способы очистки элегаза, такие как: адсорбция, хемосорбция, химическое взаимодействие [71, 72]. Однако, есть и другие методы очистки, в основе которых лежит использование более низких температур. К таким методам относятся дистилляция, ректификация и сублимация.

Наиболее известными в этой области можно считать исследования советских ученых [73, 74, 75], несмотря на то, что разработанные ими методы носили препаратный (т.е. малообъемный) характер.

Одна из первых зарубежных работ по созданию метода очистки элегаза с использованием дистилляции, ректификации и сублимации для промышленных целей принадлежит Джону Вильямсу [76].

Автор предлагает метод очистки элегаза, загрязненного воздухом, который состоит из следующих стадий: охлаждение загрязненного элегаза от минус 64 до минус 210 °С (чтобы отвердить элегаз), отделение затвердевшего SF_6 от оставшихся газообразных веществ и после этого - превращение в газообразную фазу.

Предпочтительным считается охлаждать элегаз от минус 64 до минус 183 °С, пропуская его через закрытый теплопроводящий сосуд, погруженный в

жидкий азот. В этом сосуде происходит частичная десублимация газообразного элегаза на холодной поверхности, а оставшийся воздух отделяется от твердого элегаза и вытесняется из сосуда новой порцией газа. После этого охлаждающая среда убирается, сосуд отогревается и твердый элегаз выпаривается.

Особого внимания заслуживает примесь димера пентафторида серы (S_2F_{10}). Для элегаза данная примесь является высококипящей. Отличительной особенностью S_2F_{10} является его высокая токсичность [77, 78]. При этом он не обладает запахом. Т.е. появление данной примеси во вдыхаемом персоналом подстанции воздухе может привести к нежелательным последствиям. Предельная допустимая концентрация для S_2F_{10} составляет всего $0,5 \text{ мг/м}^3$ [79, 80]. Для сравнения, S_2F_{10} в 4 раза токсичнее фосгена. При контакте с димером пентафторида серы у человека происходит поражение слизистых оболочек и дыхательных путей.

По этой причине удаление данной примеси крайне важно при регенерации элегаза, бывшего в употреблении. Работы по очистке элегаза от S_2F_{10} проводились учёными Peter Jannik и Michael Pittroff (Solvay Fluor) [81]. Авторы предлагают проводить деструкцию данной примеси методами пиролиза (термическое разложение) и фотолиза (разложение под действием поглощённого света). По своей сути, пиролитическая очистка, о которой говорят авторы в своей работе, это ничто иное, как второй этап метода очистки, предложенного Дж. Галлом (Глава 2, Раздел 2.1).

Помимо разработки метода удаления димера пентафторида серы учёные упоминают в своих статьях возможность очистки элегаза от диоксида серы (SO_2) и сульфурилфторида (SO_2F_2) с помощью газового скруббера. Данный метод можно легко реализовать, поскольку SO_2 и SO_2F_2 имеют высокую растворимость в воде в сравнении с элегазом. Более эффективное разделение можно осуществить, используя щелочные растворы. В процессе барботажа элегаза через раствор примеси SO_2 и SO_2F_2 остаются в растворе.

Таким образом, анализируя предлагаемые авторами методы очистки элегаза от различных примесей, можно сделать вывод о том, что для удаления

примеси S_2F_{10} может быть использован метод фотолитической очистки. В то же время он позволяет проводить очистку от SO_2 и SO_2F_2 , которые, в свою очередь, можно удалять путём барбатирования через щелочные растворы. В тоже время пиролизическая очистка позволяет удалять примесь SO_2F_2 [82].

Для условий высоковольтных электроподстанций здесь наиболее приемлемым видится метод барбатажа через щелочной раствор. Иные методы требуют наличия дополнительного оборудования и существенных энергозатрат. В тоже время, предлагаемые методы не позволяют очищать элегаз от низкокипящих примесей. Соответственно, вопрос с удалением низкокипящих примесей по-прежнему остаётся открытым.

При поиске оптимального метода очистки и регенерации элегаза особое внимание было уделено тому факту, что все примеси, кроме CO_2 , имеют точки кристаллизации значительно ниже по давлению в сравнении с элегазом. Данное свойство стало основой метода очистки элегаза, разработанного в лаборатории высоких напряжений ЭНИН им. Кржижановского совместно с сотрудниками МВТУ им. Баумана и ОКБ-1 ЭНИН в 1971-1990 гг. [83, 84, 85].

Суть предложенного метода заключается в использовании метода кристаллизации со скоростью перемещения межфазной границы от 1 до 50 мм/час при температуре 217-222,2 К. Кристаллизация в данном методе является одним из ключевых этапов процесса очистки.

На рисунке 1.3 представлена схема метода очистки по патенту США и Франции [86, 87].

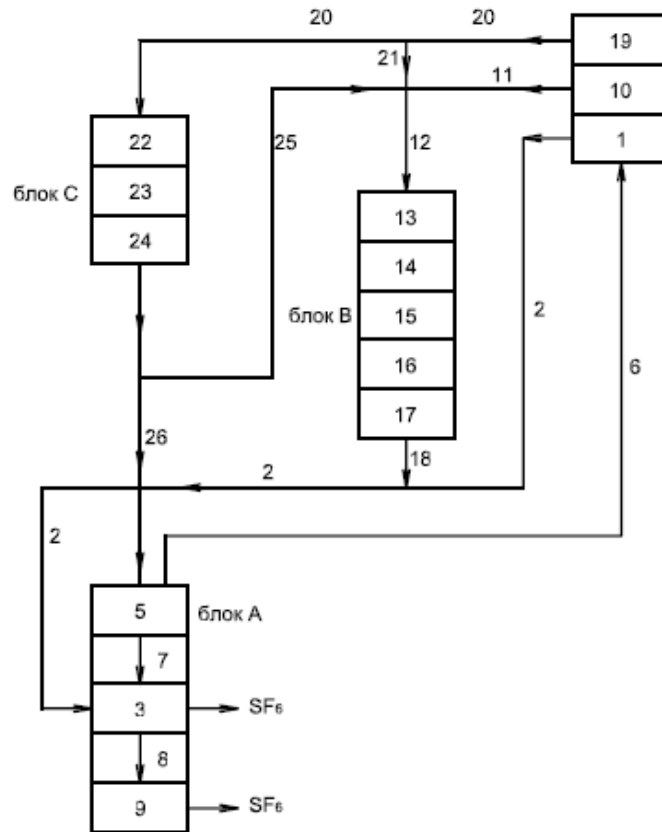


Рисунок 1.3. Принципиальная схема очистки.

Отличительной особенностью метода является многовариантность его реализации. Подготовительные этапы очистки реализуются в блоках сорбционно-каталитической очистки. Заключительные стадии выполняются при пониженных температурах в отдельном блоке, в котором можно реализовать четыре сочетания заключительных стадий очистки:

1. Дистилляция - кристаллизация - сублимационная очистка.
2. Дистилляция - кристаллизация.
3. Кристаллизация - сублимационная очистка.
4. Кристаллизация.

Реализация требуемого способа очистки осуществляется с помощью использования трёх блоков:

Блок «А» - блок массообмена.

Блок «В» - сорбционно-каталитический блок.

Блок «С» - предварительный блок очистки.

Выбор варианта заключительной стадии очистки определяется требуемой

чистотой конечного продукта и исходным сырьем.

Большинство совокупностей различных этапов очистки элегаза были реализованы в ряде очистных установок, изготовленных в период 1971-1989 г. Среди них стоит отметить "УТРО-3", "УТРО-3М-1", "УТРО-4", "УТРО-5", "Ожерелье-3", "Гротеск-2", и др.

Анализируя вышесказанное, важно заметить, что в работах 70 - 80-х годов направленная кристаллизация являлась основным способом получения высокочистого элегаза, поскольку удаление низкокипящих примесей из элегаза другими методами крайне неэффективно. Необходимо также отметить, что выбор направленной кристаллизации в качестве базового процесса был обусловлен необходимостью использования жидкого азота в процессах очистки элегаза из-за отсутствия возможности приобретения в СССР небольших "сухих" и герметичных компрессоров. Поэтому вся технологическая схема работы с элегазом в 70 - 80-е годы разрабатывалась по безмашинному способу с использованием жидкого азота.

Новые возможности по технологии работы с элегазом в России появились после 90-х годов, когда в свободной продаже появились "сухие" компрессоры, не загрязняющие элегаз маслом при сжатии.

Однако неизменным остался вывод о том, что очистка и регенерация элегаза может эффективно осуществляться только в многостадийном процессе.

Раздел 1.4. Контроль качества элегаза

На подстанциях контроль качества элегаза практически выполняют только по влаге. В России может и найдётся 5-10 высоковольтных подстанций, где выполняют анализ состава всех примесей в элегазе. Раньше надеялись на ТУ, по которым выпускался элегаз. Сегодня всю работу по аттестации элегаза возложили на пользователя, который у дилера покупает продукт по документам, которые должны сопровождать баллоны с элегазом. Как показывает многолетняя

практика, отклонений по качеству не было только у фирмы «Solvay» [88]. Все остальные поставщики элегаза допускали отклонения.

Потребитель обязан иметь аналитическую службу для решения двух основных задач. Необходим входной контроль для нового газа и сопровождающий контроль при эксплуатации и ревизии аппаратов. В первом случае ради безопасности аппаратов, во втором случае ради безопасности людей.

Опасными для аппаратов примесями в элегазе являются влага, кислород, масла и механические примеси определённого размера [89]. Опасными для человека примесями в элегазе являются продукты разложения элегаза. Среди них SOF-соединения, металлофториды (FeF_3 , CuF_3 , NiF_3), SF_4 , S_2F_2 , S_2F_{10} .

Примеси можно определять как на специальном аналитическом оборудовании с точным указанием примеси каждого вида, так и с помощью индикаторов по группам примесей.

Наиболее важной информацией по качеству нового элегаза перед подачей его в аппарат является содержание в нём влаги. Сегодня для определения влажности элегаза в России есть довольно простой и надёжный измеритель влажности газов ИВГ-1, выпускаемый в г. Зеленограде. Раньше использовали КИВГ «Байкал» разных моделей, однако для подстанций он оказался слишком сложным и ненадёжным.

При измерении влажности элегаза в баллонах необходимо помнить, что влагосодержание паровой фазы элегаза несколько выше аналогичного показателя в жидкости. Поэтому истинная влажность элегаза в полном баллоне должна измеряться при отборе пробы из жидкой фазы. Об этом сказано в нормах МЭК 376, но никак не отражено в новых стандартах.

Анализ фтористых соединений в элегазе можно выполнять по методике, изложенной в МЭК 376, используя метод титрования. Но в условиях неоснащённой лаборатории наличие фтористых соединений в элегазе можно обнаружить, используя индикатор «бромкрезоловый пурпуровый». Для применения его растворяют в спирте, затем раствор наносят на алюмогель или цеолиты. Они при этом окрашиваются в жёлто-коричневый цвет. Затем их сушат

и помещают в стеклянную трубку. При продувке элегаза через окрашенный сорбент, цвет сорбента меняется на красный, что свидетельствует о наличии активных фторидов в газе. Метод прост в исполнении. Индикатор «бромкрезоловый пурпуровый» относительно недорог и свободно продаётся. Обязательным условием анализа является наличие вытяжного шкафа, поскольку среди фтористых соединений, отличающихся по составу от элегаза, могут быть и ядовитые. Наличие запаха у элегаза - первый признак его опасности для человека. Вдыхание такого газа может привести к отравлению.

Глава 2. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕГАЗА

Задача регенерации элегаза, собранного из высоковольтного оборудования при ревизии рассматривается для выполнения как на высоковольтных подстанциях, оснащённых необходимым газотехнологическим оборудованием, так и для полевых условий, когда специального оборудования практически нет. Поэтому простота технического решения является главным условием решения такой задачи.

Как отмечено в предыдущей главе, наиболее сложным вопросом в задаче регенерации элегаза, собранного из аппаратов при ревизии, является его очистка от низкокипящих примесей до необходимых концентраций.

Сегодня задача создания системы регенерации элегаза является крайне актуальной, так как объёмы операций с элегазом каждый год только увеличиваются. Это связано с постепенным переходом отечественной электроэнергетики на массовое использование элегазового оборудования из-за его явного преимущества перед маслonaполненным и воздушным. Эта тенденция для сильноточного высоковольтного оборудования очевидна.

Не менее важным аргументом является децентрализация структуры энергетики России, выполненная в начале 2000 годов. В этой схеме отношений создание централизованной службы регенерации элегаза стало менее вероятно, чем прежде. По этой причине малообъёмные автономные системы регенерации элегаза пока более перспективны, чем централизованные.

Раздел 2.1. Принципиальная схема регенерации элегаза

С целью поиска подходящего для новых условий метода очистки элегаза от низкокипящих примесей было предложено исследовать бинарную смесь «азот

- элегаз» в состоянии равновесия. Методы удаления высококипящих примесей на сегодня довольно подробно изучены и не так актуальны. В общем случае, наиболее полную очистку можно выполнить, используя метод ректификации. Но этот способ применяют в основном для крупнотоннажного непрерывного производства, а для малых количеств очищаемого вещества он разорителен и неэффективен.

При более подробном рассмотрении задачи, надо отметить, что в отличие от ситуации 60-80х годов прошлого века, сегодня в распоряжении подстанционных служб имеется довольно современное газотехнологическое оборудование по заполнению аппаратов элегазом и сбору его при ревизии. В отличие от ранних проблем работы с элегазом, сегодня уже не стоят вопросы о его замасливании компрессорным маслом, или чрезмерным загрязнением воздухом, или продуктами разложения. Адсорберы на линии приёма элегаза и сухие компрессоры позволяют получать собранный элегаз достаточно чистым, в сравнении с тем, что наблюдалось полвека назад. Однако проблема излишнего количества азота и кислорода в элегазе не исчезла, поскольку их удаление требует низких температур.

Если обратить внимание на кривые насыщения элегаза и некоторых примесей [90], которые образуются при его синтезе и эксплуатации в высоковольтном оборудовании, то нетрудно заметить их принципиальное отличие (рисунок 2.1).

В первую очередь особого внимания заслуживают примеси азота и кислорода. Это связано с тем, что наличие азота в элегазе приводит к значительному увеличению температуры дуги, возникающей в выключателе при коммутации или в случае пробоя в высоковольтном аппарате.

В то же время наличие кислорода в элегазе приводит к образованию нерекомбинирующих примесей. Для элегаза кислород и азот являются низкокипящими примесями, которые находятся в закритическом состоянии. Их растворимость в жидком элегазе с понижением температуры будет неизбежно уменьшаться. Этот физический эффект и послужил основой для выбора простого

способа удаления из элегаза низкокипящих примесей из состава воздуха. Выбор пал на дистилляцию.

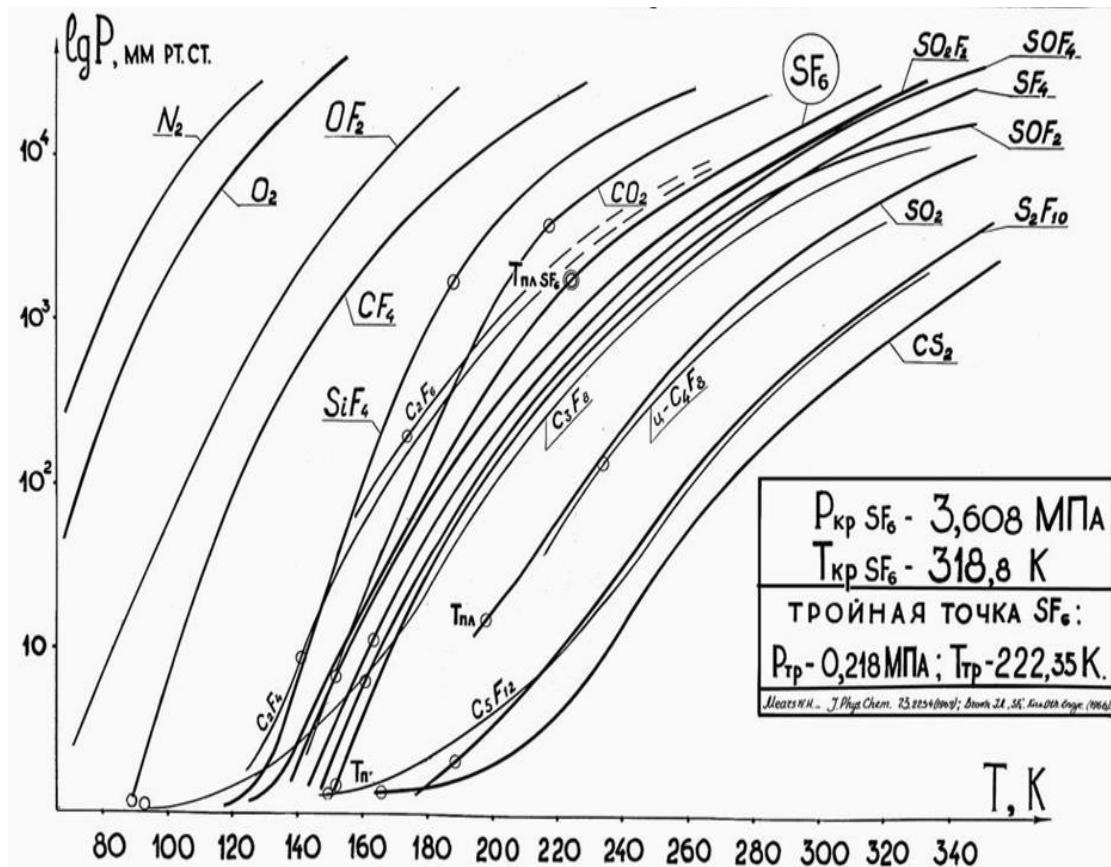


Рисунок 2.1. Кривые насыщения элегаза и некоторых примесей.

Для исследования возможностей дистилляции необходимо иметь кривые равновесия азот - элегаз в диапазоне равновесных концентраций. Кроме того, необходимо иметь физическую модель процесса удаления паровой фазы элегаза из баллона, когда в нём содержатся низкокипящие примеси.

Что же происходит при удалении пара из баллона с жидким элегазом?

В процессе удаления части пара из баллона происходит кратковременное падение давления пара над жидкостью. Затем давление пара возвращается на уровень, который несколько ниже предыдущего, поскольку потеря пара была восполнена за счёт испарения с поверхности жидкой фазы, контактирующей с паром. При этом теплота испарения осталась внутри баллона распределилась между жидкой и паровой фазами пропорционально их массам. При этом давление пара незначительно уменьшилось пропорционально понижению

температуры всей системы.

Концентрационная картина при удалении пара выглядит иначе. Пар при сбросе давления быстрее теряет низкокипящие примеси, поскольку из жидкости в начальный момент приходит испарённое газообразное вещество с меньшим содержанием низкокипящих примесей. Затем, через какой-то промежуток времени, концентрация низкокипящих примесей увеличится, но будет чуть меньше первоначального значения, поскольку с паром удаляется более богатая по низкокипящим примесям часть вещества, в сравнении с концентрацией всей системы. В итоге при сбросе части пара происходит одновременное понижение температуры внутри баллона и уменьшение концентрации низкокипящих примесей.

Скорость падения давления можно довольно точно рассчитать, зная теплоту испарения вещества вдоль кривой насыщения и начальные условия процесса.

Скорость изменения концентрации низкокипящей примеси в остающейся жидкой фазе вычислить сложнее, поскольку неизвестны скорости диффузии примеси из жидкой фазы к поверхности испарения, которая в баллоне невелика, в сравнении с массой жидкости. Здесь неизбежно возникает предложение по увеличению поверхности испарения и уменьшению высоты столба жидкости для уменьшения времени диффузионного перемешивания. Простейший приём - наклон баллона.

Однако главным параметром при расчёте скорости изменения концентрации низкокипящей примеси при удалении части пара является диаграмма фазового равновесия «азот – элегаз». По этой диаграмме можно рассчитать количество удаляемого пара в первом приближении для достижения заданной концентрации, т.е. без учёта времени диффузии примесей через жидкую фазу к поверхности испарения. Время диффузии будет смещать картину очистки в сторону ухудшения показателя полноты удаления примеси.

На данный момент известны лишь данные по равновесным концентрациям азота в жидкой фазе элегаза [91]. Чтобы получить недостающие

данные по кривым фазового равновесия бинарной смеси «азот – элегаз» было решено провести ряд экспериментальных исследований.

Основной целью данных экспериментов являлось определение равновесных концентраций азота в паровой фазе элегаза при разных давлении и температуре.

Перед проведением аналитических исследований проводилась калибровка масс-спектрометра, на котором позднее определялись равновесные концентрации азота в элегазе. Для калибровки приготавливается смесь азота с элегазом в отдельном сосуде. Можно использовать как весовой, так и объёмный методы. Обычно используют весовой, как наиболее точный. Для этого используют прецизионные весы и ёмкость, которую предварительно вакуумируют. Нами использовались стеклянные ёмкости объёмом 1-2 литра.

Газы для приготовления смеси должны быть достаточно чистыми. После приготовления смеси выполняется суточная выдержка для диффузионного перемешивания газов. После чего смесь подаётся в систему напуска прибора и выполняется несколько записей пробы. На основе записанного масс-спектра вычисляются коэффициенты интенсивности пиков масс-спектра двух исследуемых газов, соответствующие приготовленной концентрации. Эти коэффициенты будут справедливы и для записи последующих проб близкой концентрации.

Было известно, что азот, присутствующий в виде примеси в жидком элегазе, с увеличением концентрации увеличивает давление пара над жидкой фазой элегаза. Известно, что растворимость азота в элегазе ограничивается массовой концентрацией 0,8%. Однако данных по равновесным концентрациям азота в элегазе для жидкости и пара во всём диапазоне концентраций найти не удалось. Для получения недостающих данных была выполнена экспериментальная оценка концентраций азота в паровой фазе для разных концентраций азота в жидкости (Приложение А).

Пробы газа из баллона с жидким элегазом отбирались из жидкой и паровой фаз, и затем анализировались на масс-спектрометре после

предварительной калибровки. При отборе пробы из различных баллонов отмечен разброс значений давления пара в зависимости от концентрации примесного азота.

Ниже приведены полученные нами экспериментальные данные, характеризующие растворимость азота в паровой и жидкой фазах элегаза (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Растворимость азота в паровой и жидкой фазах элегаза при разном давлении.

№ эксперимента	Давление в баллоне, атм.	Концентрация азота в жидкой фазе, %	Концентрация азота в паровой фазе, %
1	20,48	0,101	0,49
2	21,23	0,32	1,12
3	21,84	0,46	1,78
4	22,58	0,64	2,91
5	23,05	0,72	3,74

Давление в баллоне измерялось образцовым манометром класса 0,25.

Полученные значения по растворимости азота в жидкой фазе элегаза полностью совпали с известными данными [91] (рисунок 2.2). На диаграмме синим цветом отмечены ранее известные значения. Данные по жидкой фазе, полученные в ходе эксперимента, показаны красным цветом. Зелёным цветом показана кривая фазового равновесия для паровой фазы смеси «азот - элегаз».

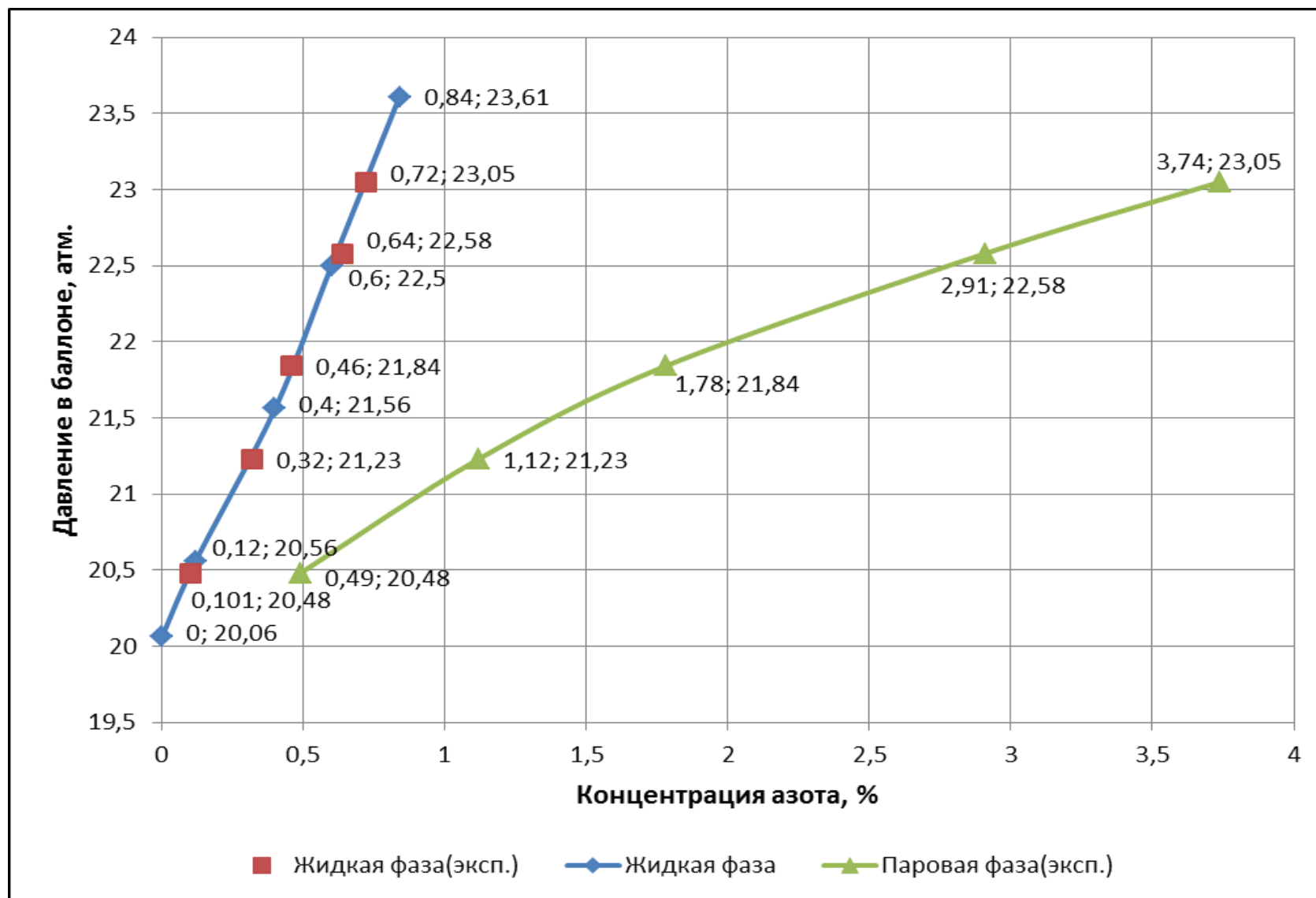


Рисунок 2.2. Диаграмма фазового равновесия «элегаз-азот»

Полученные оценочные данные подтвердили ранее известную растворимость азота в жидком элегазе на уровне 0,84% массовых. При этом давление пара загрязнённого элегаза существенно отличается от давления пара чистого элегаза. На уровне 20 °С различие в давлении пара для чистого (от азота) элегаза и предельно загрязнённого (0,84% масс.) составляет 3,5 атм. С понижением температуры это различие будет уменьшаться. Такое существенное отличие крайне удобно для оценки качества элегаза по степени его загрязнённости азотом.

Выполненная экспериментальная оценка позволила определить растворимость азота в паровой фазе элегаза, поскольку именно этот показатель является главным критерием возможности использования дистилляции для удаления низкокипящих примесей из элегаза.

Так же важно заметить, что аналогичная картина наблюдалась при анализе растворимости кислорода в элегазе (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Растворимость кислорода в паровой и жидкой фазах элегаза при разном давлении.

№ эксперимента	Давление в баллоне, атм.	Концентрация кислорода в жидкой фазе, %	Концентрация кислорода в паровой фазе, %
1	20,48	0,0065	0,032
2	21,23	0,009	0,044
3	21,84	0,0113	0,053
4	22,58	0,0162	0,076
5	23,05	0,019	0,102

Полученные данные подтвердили возможность использования дистилляции как удобного метода очистки элегаза от низкокипящих примесей.

Дистилляция, как процесс разделения бинарных и многокомпонентных смесей, известна давно и ныне широко используется. Основу способа составляет

различное содержание в паре и жидкости низко и высококипящих компонентов смеси. При отборе пара в его составе больше низкокипящего компонента, а в жидкости при этом происходит обогащение по высококипящему компоненту. При исключительной простоте осуществления дистилляции, у неё есть очень существенный недостаток. Он состоит в том, что процесс идёт при непрерывно изменяющейся концентрации компонентов в паре и жидкости.

Помимо непостоянства концентрации компонентов, дистилляция имеет и другие недостатки и ограничения. В первую очередь это невозвратные потери вещества. Кроме того, есть граница эффективного применения дистилляции по концентрации азота в элегазе. Есть выгодный, для осуществления процесса, диапазон температур окружающей среды. При зимних отрицательных температурах потери элегаза во время выполнения процесса существенно сокращаются. Однако эти недостатки нивелируются низкими энергозатратами и высокой степенью очистки продукта.

Для количественного анализа процесса дистилляции принято использовать некоторые основные характеристики. Одной из наиболее главных является коэффициент разделения α , который определяется как отношение концентрации компонента смеси в паровой фазе к концентрации в жидкой фазе [92]:

$$\alpha = \frac{C_{\text{п.фаза}}}{C_{\text{ж.фаза}}}, \quad (1)$$

Коэффициент разделения зависит от природы разделяемых компонентов и режима дистилляции.

Режимы дистилляции характеризуются температурой испарения и степенью отклонения от фазового равновесия «жидкость – пар». Обычно в дистилляционном процессе справедливо равенство:

$$n = n_1 + n_c, \quad (2)$$

Где

n - число частиц вещества, переходящих в единицу времени из жидкости в пар,

n_1 - число частиц, возвращающихся в это же время из пара в жидкость,

n_c - число частиц, переходящих в это время в конденсат.

Отношение n_c/n является показателем отклонения процесса от равновесного. Предельными являются режимы, в которых $n_c = 0$ (равновесное состояние системы «жидкость - пар»), и $n_c = n$ (режим молекулярной дистилляции).

Экспериментальные исследования ограничивались объёмной концентрацией азота в элегазе 4,38 % об. (0,84% массовых). Это связано с тем, что азот при температуре 20 °С растворяется в жидком элегазе до концентрации 0,84% массовых. При более высокой концентрации избыточный азот уже не будет растворяться в элегазе, и потому будет резко повышать давление пара над жидкой фазой. В связи с чем дистилляция при высоких концентрациях азота будет связана с большими потерями элегаза, который будет уходить вместе с удаляемым азотом практически без эффекта разделения. Ниже концентрации азота 0,84% масс., возможен эффект разделения элегаза и азота за счёт более высокой концентрации азота в паровой фазе, в сравнении с жидкостью.

При понижении температуры процесса, растворимость азота в элегазе уменьшится и разделение смеси элегаза и азота будет более эффективным. При температуре минус 30 °С давление пара понизится до 6-7 атм., а коэффициент разделения « $\alpha_{\text{азота}}$ » азота и элегаза в паре и жидкости достигнет значения 4...4,5 (формула 1).

При этом удаление пара приведёт к эффективному понижению общей концентрации азота в оставшемся элегазе. Температура жидкой фазы при удалении части пара будет понижаться, поскольку вся теплота испарения останется в жидкости. С понижением температуры растворимость азота в элегазе будет понижаться. Следующие порции удаляемого пара будут только увеличивать коэффициент разделения азота и элегаза.

Таким образом, простым удалением части пара над жидкостью, в зимний период при температурах от минус 30 до минус 25 °С, можно в обычном баллоне осуществлять более эффективную очистку элегаза от воздуха до приемлемых значений. При этом потери элегаза могут составить 5-15% от массы исходного вещества, если речь идёт о достижении остаточной концентрации воздуха в элегазе на уровне 0,1-0,05 % масс. Допустимая начальная концентрация воздуха в элегазе не более 0,84% масс.

В летний период дистилляцию элегаза можно выполнять с использованием искусственного охлаждения баллона с элегазом с использованием «сухого» (т.е. с несмазываемой гильзой цилиндра) компрессора для перекачивания сбросного пара, обогащённого азотом, в приёмный баллон (об этом речь пойдет ниже). При этом потери элегаза вообще исключаются.

Рецикл элегаза на высоковольтной подстанции можно выполнять как собственными силами, так и пользуясь услугами специализированных организаций. От количества газа в обработке зависит выбор способа рециклирования. Малые количества элегаза (20-50 кг) можно обрабатывать непосредственно в баллоне. При этом трудозатраты и потери могут быть незначительными, если использовать обычную перекачку газовой фазы из баллона в баллон.

Для относительно больших количеств элегаза (1-2 тонны) разработан специальный процесс очистки, который позволяет получать высокочистый элегаз при малых потерях (речь об этом пойдет в Главе 3).

В то же время, по международным стандартам МЭК 60376 концентрация воздуха в элегазе, предназначенном для использования в качестве газа-изолятора в высоковольтном оборудовании, не должна превышать 3% объёмных. По нормативам для эксплуатации коммутирующих элегазовых устройств (высоковольтных выключателей) концентрация азота не должна быть выше 0,05% массовых, (или 0,26% объёмных), а наличие кислорода вообще не допускается. Данный факт лишний раз подтверждает актуальность исследований

в области малых концентраций азота в элегазе, если речь идёт о коммутирующем высоковольтном элегазовом оборудовании. При этом доведение элегаза до необходимых кондиций стало обязанностью эксплуатирующих служб.

Результаты исследований равновесных концентраций в жидкой и паровой фазах для бинарной смеси «азот – элегаз» позволили сделать предположение о том, что для высоких концентраций азота в элегазе более предпочтителен криогенный метод. Это связано с тем, что при больших концентрациях азота в элегазе дистилляция не столь эффективна, поскольку смесь элегаза и азота при концентрации выше 0,84% масс. по азоту приобретает свойства сверхкритического газа с единой концентрацией. По этой причине удаление части пара не меняет концентрацию оставшейся смеси. Разделение компонентов такой смеси возможно лишь методом криогенной десублимации, называемой иногда криопосадкой.

Выделение элегаза из разбавленных смесей с азотом выполнялось в ЭНИН им. Г.М. Кржижановского в 70-80 годах прошлого века [45]. Суть способа заключалась в десублимации (криопосадке) элегаза на твёрдую поверхность (криопанель). В качестве твёрдой поверхности использовалась медь, которая предварительно охлаждалась жидким азотом. При этом решалась задача выделения элегаза из смеси с азотом при концентрациях азота 10-20% объёмных. Азот в процессе криопосадки практически не задерживался в кристаллах твёрдого элегаза.

Экспериментальная проверка упрощённого варианта дистилляционной очистки элегаза в баллоне ёмкостью 40 литров.

Порядок проведения эксперимента:

Баллон, в котором находилась бинарная смесь «азот - элегаз» в жидком состоянии, соединялся через «сухой» компрессор с принимающим баллоном. Важно заметить, что наличие «сухого» компрессора является обязательным условием проведения данного эксперимента. Это связано в первую очередь с

тем, что элегаз прекрасно растворяет масло. Поэтому компрессоры с масляной смазкой для данного эксперимента никак не подходят.

Принципиальная схема проводимого эксперимента показана на рисунке 2.3.

Перед началом эксперимента осуществлялся отбор пробы по жидкой фазе из отдающего баллона с целью определения начальной концентрации азота в элегазе (Приложение А, таблица А.7). Анализ пробы проводился масс-спектрометрическим методом.

Учитывая тот факт, что растворимость азота в жидкой фазе элегаза падает с понижением температуры, отдающий баллон предварительно охлаждался. А поскольку эксперименты проводились в зимний период, было решено поместить отдающий баллон на улицу на сутки, тем самым, используя холод окружающей среды. Так же перед началом эксперимента производилось вакуумирование принимающего баллона до давления 1 атм.

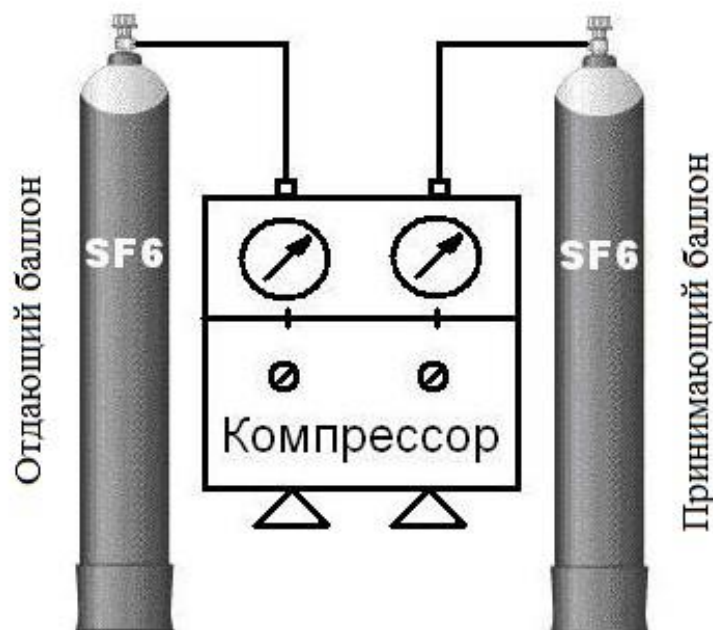


Рисунок 2.3. Принципиальная схема эксперимента

После охлаждения отдающего баллона до минус 20 °С начиналась основная стадия эксперимента.

Вначале производилась откачка паровой фазы в принимающий баллон.

Процесс прекращался после того, как давление в отдающем баллоне становилось равным 1 атм. При данном значении давления элегаз имеет температуру минус 63 °С и находится в твёрдом состоянии. Затем осуществлялся отогрев отдающего баллона и производился отбор пробы из жидкой фазы для последующего определения концентрации оставшегося азота в элегазе (Приложение А, таблица А.8).

Результаты экспериментов, а также их основные характеристики представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Основные параметры эксперимента.

Параметр	До эксперимента	После эксперимента
Давление в отдающем баллоне, атм.	7	1
Давление в принимающем баллоне, атм	1	20
Температура в отдающем баллоне, °С	-20	-63
Температура в принимающем баллоне, °С	20	20
Масса отдающего баллона (нетто, по паспорту), кг	50,4	50,4
Масса отдающего баллона (брутто), кг	102,2	73,7
Масса принимающего баллона (брутто), кг	51,5	79
Концентрация азота в отдающем баллоне, %	0,25	0,05

Можно заметить, что коэффициент разделения азота по жидкости, рассчитанный по формуле 1, составляет:

$$\alpha_{\text{азота}} = \frac{C_{\text{азота нач}}}{C_{\text{азота кон}}} = \frac{0,25}{0,05} = 5.$$

Данное значение было примерно одинаковым для всей серии экспериментов.

Так же одной из главных характеристик процесса дистилляции является коэффициент выхода «k», который определяется как отношение масс конечного продукта и исходного вещества до и после процесса дистилляции (формула №3).

$$k = \frac{M_{\text{кон}}}{M_{\text{нач}}}, \quad (3)$$

Рассчитаем коэффициент выхода «k» для нашего эксперимента. Массу конечного продукта можно рассчитать из разности массы отдающего баллона (брутто) после проведения эксперимента и его массы (нетто) по паспорту.

$$M_{\text{кон}} = M_{\text{отд.кон}} - M_{\text{отд.нетто}} = 73,7 - 50,4 = 23,3 \text{ кг.}$$

Начальная масса жидкого элегаза рассчитывается аналогично, как разность массы отдающего баллона (брутто) до начала эксперимента и его массы (нетто) по паспорту.

$$M_{\text{нач}} = M_{\text{отд.нач}} - M_{\text{отд.нетто}} = 102,2 - 50,4 = 51,8 \text{ кг.}$$

Таким образом коэффициент выхода «k», рассчитанный по формуле 3, для данного эксперимента составит:

$$k = \frac{M_{\text{кон}}}{M_{\text{нач}}} = \frac{23,3}{51,8} = 0,45.$$

Стоит отметить, что данное значение коэффициента выхода сохранялось для всей серии проводимых экспериментов.

Так же важно заметить, что дополнительное охлаждение отдающего баллона перед началом эксперимента позволяет не только понизить концентрацию азота в жидкой фазе элегаза, но и получить большее количество чистого продукта после окончания эксперимента. Объяснить данный факт можно взглянув на диаграмму состояния элегаза в координатах $h - \lg p$ [93] (рисунок 2.4).

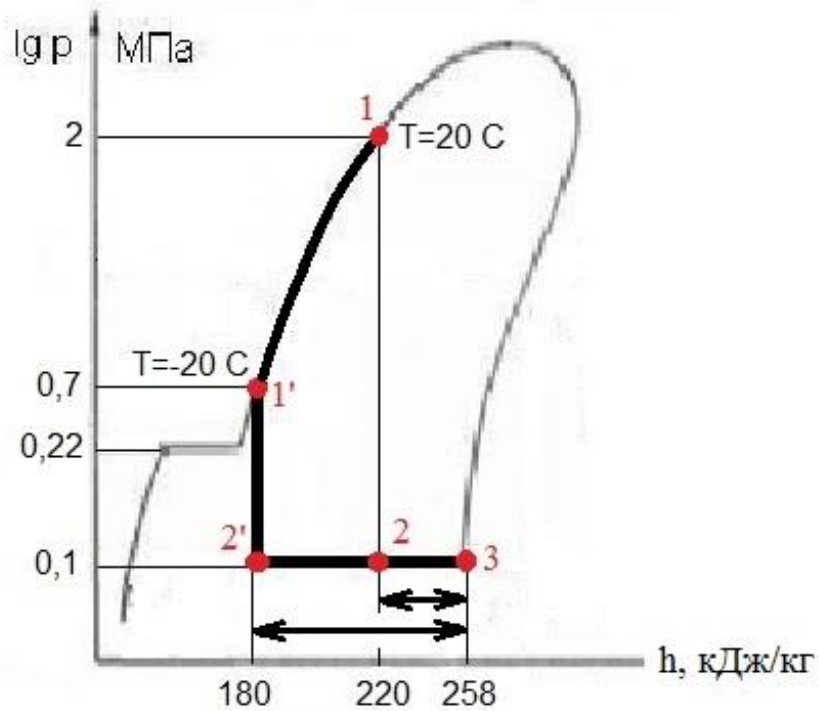


Рисунок 2.4. Диаграмма состояния азота ($h - \lg p$).

Спускаясь по кривой насыщенной жидкости от температуры $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка 1) до минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка 1'), точка начала эксперимента (точка 2) смещается влево (точка 2') относительно оси энтальпии. На рисунке 3.4 так же показаны значения энтальпий для каждой точки. Двойные стрелки на диаграмме характеризуют количество твердой фазы, получаемой после проведения эксперимента. Очевидно, что при дросселировании с меньшей температуры удастся получить большее количество твердого продукта на выходе.

Учитывая, что энтальпия h_1 в точке 1 равна энтальпии h_2 в точке 2 (аналогично $h_{1'} = h_{2'}$), нетрудно рассчитать соотношение масс твердого продукта при дросселировании с температуры $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$\Delta = \frac{\Delta h'}{\Delta h} = \frac{h_3 - h_{2'}}{h_3 - h_2},$$

Где

h_3 – энтальпия азота в точке 3, находящейся на пограничной кривой насыщенного пара при давлении $p_3 = 0,1\text{ МПа}$. $h_3 = 258\text{ кДж/кг}$,

h_2 – энтальпия элегаза в точке 2 после дросселирования с давления $p_1 = 2$ МПа до давления $p_2 = 0,1$ МПа, $h_2 = 220$ кДж/кг,

$h_{2'}$ – энтальпия элегаза в точке 2' после дросселирования с давления $p_{1'} = 0,7$ МПа до давления $p_{2'} = 0,1$ МПа, $h_{2'} = 180$ кДж/кг.

Таким образом:

$$\Delta = \frac{h_3 - h_{2'}}{h_3 - h_2} = \frac{258 - 180}{258 - 220} = 2,05.$$

Следовательно, в данном случае предварительное охлаждение отдающего баллона позволяет получить более чем в 2 раза больше продукта после проведения эксперимента, чем в случае без предварительного охлаждения.

Важно заметить, что все эксперименты данной серии проводились при постоянной скорости откачки. Однако стоило изменить её значение, и были отмечены существенные отличия конечной концентрации азота в очищенном элегазе.

Для того чтобы определить степень влияния скорости откачки на определённые характеристики (масса чистого продукта в конце эксперимента, концентрация примесей в чистом продукте) был проведён ряд экспериментов, в которых скорость откачки отличалась в 2 раза.

Ниже представлены основные характеристики экспериментов, проведённых с разными скоростями откачки паровой фазы элегаза.

Эксперимент №1:

Начальные условия:

- Отдающий баллон №9603809.

Предварительно охлаждён в холодильной камере до температуры

$$T_{\text{нач.}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}, p_{\text{нач.}} = 12 \text{ атм.}$$

Масса пустого баллона – 51 кг. Масса брутто- 95 кг.

Масса жидкого элегаза в отдающем баллоне составляет 44 кг.

- Принимающий баллон №9603164.

Температура баллона $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$.

Общая масса баллона перед началом эксперимента 64,8 кг.

$p_{\text{отд}}$ – давление в отдающем баллоне,

$m_{\text{прин}}$ – масса принимающего баллона,

$\Delta m_{\text{прин}}$ – прирост массы принимающего баллона между измерениями.

Ниже приведена таблица изменения параметров эксперимента в зависимости от времени (таблица 2.4).

Таблица 2.4. Основные характеристики эксперимента.

Время, мин	$p_{\text{отд}}$, атм	$m_{\text{прин}}$, кг	$\Delta m_{\text{прин}}$, кг
0	12	64,8	0
5	10	66,85	0,15
10	8,5	68	0,945
20	7,5	70,95	0,885
30	5,5	73,8	0,855
36	5	75,6	0,9
36	5	75,6	0,9
46	4,5	78,2	0,735
46	4,5	78,2	0,735
56	3,5	80,35	0,645
66	2,9	82,15	0,54
76	2,5	83,45	0,39
79	2,4	83,85	0,4
90	1,8	85,43	0,431
103	1,4	86,95	0,351
108	1,2	87,39	0,264
116	1	88,05	0,2475
127	0,9	88,95	0,2455
137	0,9	89,69	0,222

Эксперимент продолжался 2 часа 17 мин до того момента, когда давление в отдающем баллоне стало колебаться в пределах 0,8-1 атм. При этом масса отбираемой паровой фазы из отдающего баллона становится пренебрежимо мала и целесообразность продолжения эксперимента отпадает сама собой.

В ходе эксперимента были взяты 2 пробы: в начале и в конце из отдающего баллона из жидкой фазы.

Начальная концентрация азота в элегазе составляла 0,319% масс.

Конечная концентрация азота в элегазе составила 0,07% масс.

Таким образом коэффициент разделения, рассчитанный по формуле (1), будет равен:

$$\alpha_{\text{азота}} = \frac{C_{\text{азота нач}}}{C_{\text{азота кон}}} = \frac{0,319}{0,07} = 4,56.$$

После завершения эксперимента в отдающем баллоне осталось 18,69 кг. чистого элегаза (в твёрдом состоянии). Рассчитав коэффициент выхода продукта по формуле (3) для данного эксперимента получим значение:

$$k = \frac{M_{\text{кон}}}{M_{\text{нач}}} = \frac{18,69}{44} = 0,43.$$

Эксперимент №2:

Начальные условия:

- Отдающий баллон №9603672.

Предварительно охлаждён в холодильной камере до температуры

$$T_{\text{нач.}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}, p_{\text{нач.}} = 12 \text{ атм.}$$

Масса пустого баллона– 51 кг. Масса брутто –95 кг.

Масса жидкого элегаза в отдающем баллоне составляет 44 кг.

- Принимающий баллон №9603675.

Температура баллона $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм.}$

Общая масса баллона перед началом эксперимента 54,36 кг.

$p_{\text{отд}}$ – давление в отдающем баллоне,

$m_{\text{прин}}$ – масса принимающего баллона,

$\Delta m_{\text{прин}}$ – прирост массы принимающего баллона между измерениями.

Ниже приведена таблица изменения параметров эксперимента в зависимости от времени (таблица 2.5).

Таблица 2.5. Основные характеристики эксперимента.

Время, мин	$p_{\text{отд.}}$, атм	$m_{\text{прин.}}$, кг	$\Delta m_{\text{прин.}}$, кг.
0	12	54,36	0
3	11,5	55,24	0,88
6	11	56,06	0,82
9	10,5	56,54	0,78
12	10	57,04	0,76
18	9,5	57,92	0,44
23	8	58,64	0,432
28	7,8	59,34	0,42
33	7,5	60	0,396
38	7	60,6	0,36
43	7	61,25	0,39
48	6,5	61,85	0,36
56	6,4	62,9	0,36
66	6	63,95	0,33
76	5,5	65,5	0,3
91	4,8	66,7	0,33
91	4,8	66,7	0,33
98	4,4	67,54	0,249
103	4,2	68,18	0,384
108	3,9	68,88	0,42
113	3,7	69,48	0,36
118	3,5	70,14	0,396

128	3,1	71,08	0,288
138	2,9	72,26	0,366
148	2,5	73,34	0,324
158	2	74,34	0,3
168	1,9	75,42	0,324
178	1,5	76,22	0,24
188	1,35	77,12	0,27
193	1,2	77,57	0,27
203	1,1	77,82	0,15
208	1	78,12	0,18
213	1	78,37	0,15

Эксперимент продолжался 3 часа 33 мин до того момента, когда давление в отдающем баллоне стало колебаться в пределах 0,8-1 атм. При этом масса отбираемой паровой фазы из отдающего баллона становится пренебрежимо мала и целесообразность продолжения эксперимента отпадает сама собой.

В ходе эксперимента были взяты 2 пробы: до и после окончания эксперимента из жидкой фазы отдающего баллона.

Начальная концентрация азота в элегазе составляла 0,245% масс.

Конечная концентрация азота в элегазе составила 0,022% масс.

Таким образом, коэффициент разделения, рассчитанный по формуле (1), будет равен:

$$\alpha_{\text{азота}} = \frac{C_{\text{азота нач}}}{C_{\text{азота кон}}} = \frac{0,245}{0,022} = 11,14.$$

После завершения эксперимента в отдающем баллоне осталось 20,81 кг. чистого элегаза (в твёрдом состоянии). Рассчитав коэффициент выхода продукта по формуле (3) для данного эксперимента получим значение:

$$k = \frac{M_{\text{кон}}}{M_{\text{нач}}} = \frac{20,81}{44} = 0,47.$$

На основе данных, полученных в ходе описанных выше экспериментов, можно сделать следующий вывод: при меньшей скорости откачки паровой фазы элегаза из отдающего баллона, можно получить на выходе более чистый продукт, чем при более высокой скорости откачки. Так же меньшая скорость откачки ведёт к меньшим потерям самого элегаза, который удаляется вместе с паровой фазой.

Ниже приведены графики основных экспериментальных зависимостей, характеризующих проведённые исследования.

1. Зависимость давления в отдающем баллоне от времени (рисунок 2.5).
2. Зависимость массы принимающего баллона от времени (рисунок 2.6).
3. Зависимость изменения массы принимающего баллона от времени (рисунок 2.7).

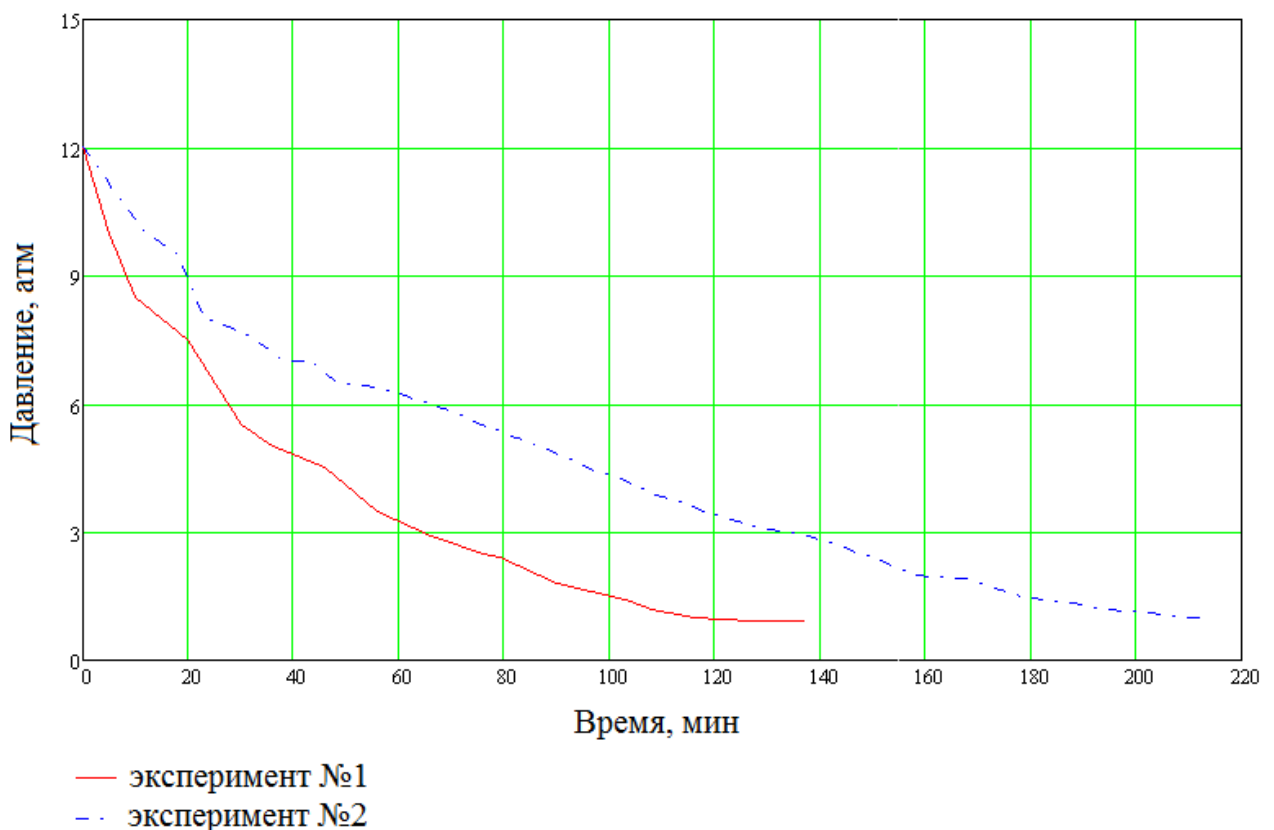


Рисунок 2.5. Зависимость давления в отдающем баллоне от времени

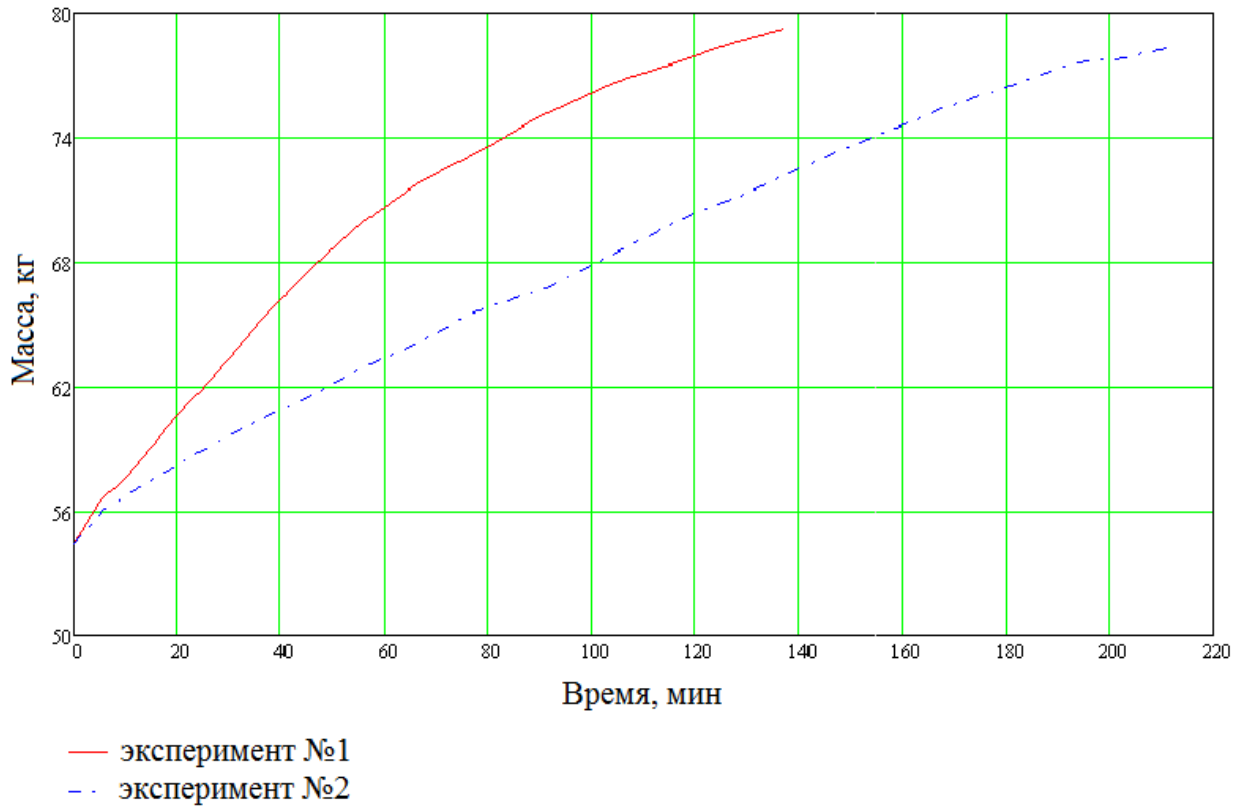


Рисунок 2.6. Зависимость массы принимающего баллона от времени

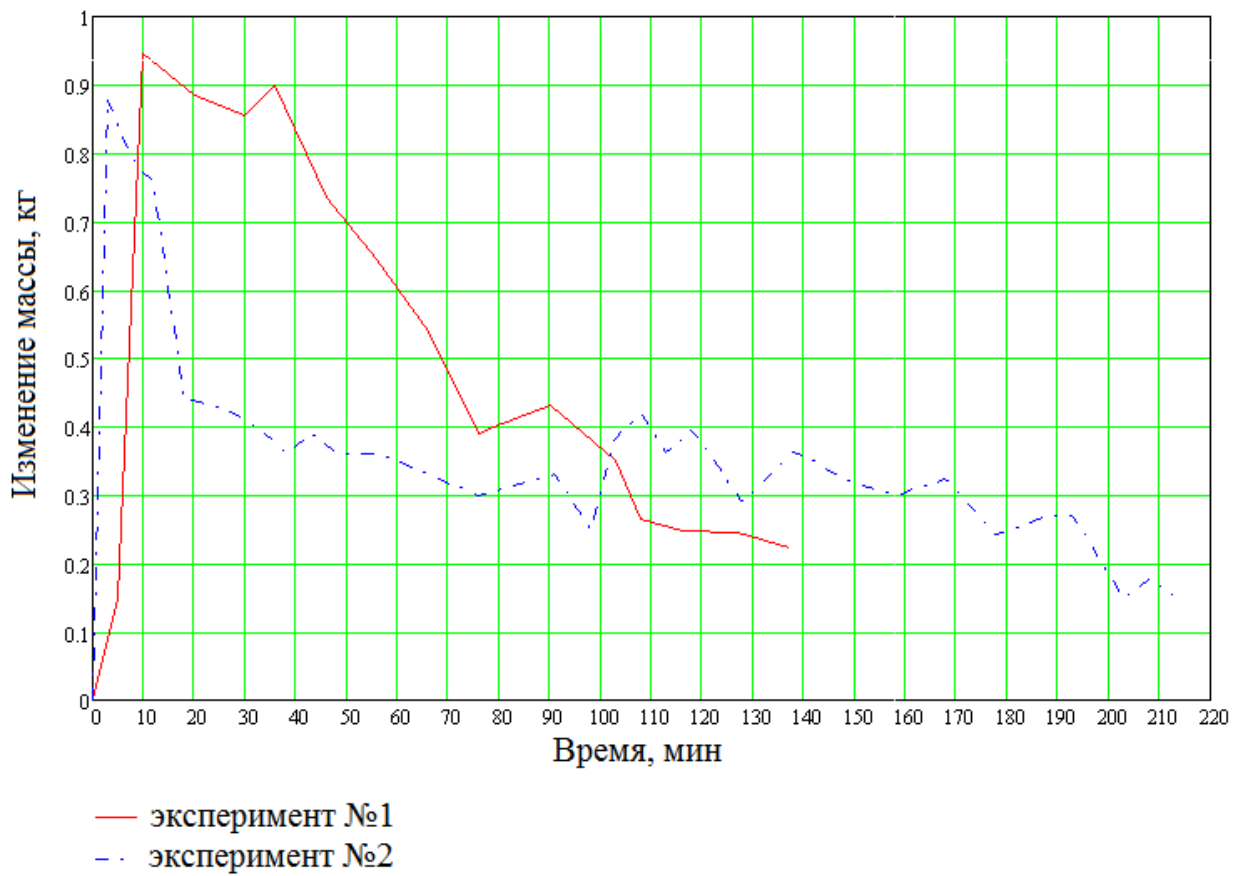


Рисунок 2.7. Зависимость изменения массы принимающего баллона от времени

Так же ниже приведена таблица с основными характеристиками экспериментов для сравнительного анализа (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Основные характеристики экспериментов.

Параметры эксперимента	Эксперимент №1	Эксперимент №2
Время, мин	137	213
Начальная концентрация азота, %	0,319	0,245
Конечная концентрация азота, %	0,07	0,022
Коэффициент разделения	4,56	11,14
Коэффициент выхода продукта	0,43	0,47

Из рисунка 3.7 и таблицы 3.5 видно, что скорость откачки во втором эксперименте значительно ниже, чем в первом (в 2 раза). Однако и время откачки во втором эксперименте превысило аналогичный показатель в первом эксперименте более чем в 1,5 раза. Но главным критерием здесь является степень очистки, которая во втором эксперименте оказалась выше, чем в первом. Об этом свидетельствует значительно большее значение коэффициента разделения (11,14 против 4,56).

Такая существенная разница в степени очистки элегаза при разной скорости откачки заключается в следующем. На первом этапе, когда мы только начинаем удалять паровую фазу из баллона, в котором находится элегаз в жидком состоянии, распределение примесей по всему объёму жидкой фазы примерно одинаковое. По ходу откачки концентрация примесей в жидкой фазе в области, близкой к границе раздела фаз, постепенно уменьшается, т.к. они переходят в паровую фазу. Это обусловлено тем, что концентрации примесей в паровой и жидкой фазах будут стремиться к состоянию равновесия и часть примесей будет уходить из жидкой фазы в паровую и затем удаляться в процессе откачки. В результате этого, в той области жидкости, которая участвует в массообмене с паровой фазой, концентрация примесей будет меньше, чем в

нижней части баллона. Следовательно, по всему объёму жидкой фазы установится градиент по концентрации низкокипящих примесей.

Теперь рассмотрим два варианта проведения эксперимента: с высокой и низкой скоростями откачки паровой фазы.

1. Если скорость откачки будет настолько велика, что концентрация примесей по всему объёму жидкой фазы не будет успевать выравниваться, то коэффициент разделения в конце эксперимента будет сравнительно невысоким. Это связано с тем, что большая часть примесей будет сконцентрирована в нижней части баллона, а само разделение, как следствие, будет менее эффективным. Прогнозируемое распределение примесей по высоте баллона представлено на рисунке 2.8 «а».

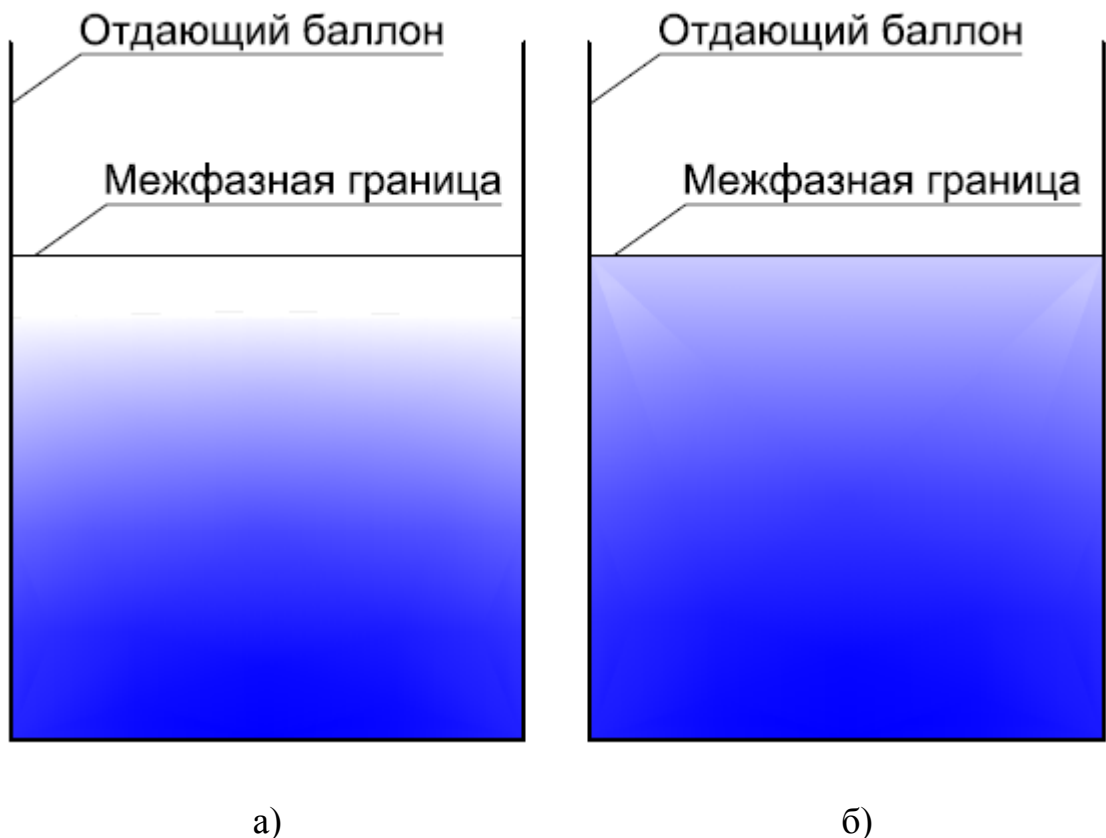


Рисунок 2.8. Распределение примесей в баллоне при высокой (а) и низкой (б) скоростях откачки паровой фазы.

Соответственно, когда элегаз перейдёт в твёрдое состояние, удаление примесей из него будет возможно исключительно с помощью сублимационной

очистки. Она, в свою очередь, уступает дистилляции с точки зрения эффективности, если твёрдая структура не будет иметь пор и каналов выхода примесей из массы твёрдой фазы. В таком случае примеси в твёрдой фазе могут оказаться зажаты в кристаллической решётке элегаза. Поэтому наиболее оптимальным является удаление большей части примесей методом дистилляции, а уже потом оставшуюся часть целесообразно удалять с помощью сублимации при условии развития поверхности.

Так же стоит обратить особое внимание на сам процесс перехода в твёрдую фазу. Его можно осуществить скачкообразно, а можно и плавно. Первый вариант осуществляется резким удалением (сбросом) паровой фазы над жидким элегазом, второй – постепенным отводом пара. В первом случае произойдёт вспенивание и, после полного перехода в твёрдую фазу, её площадь поверхности окажется довольно существенной. Более плавный процесс кристаллизации приведёт к образованию однородной структуры, площадь поверхности которой будет равна площади поперечного сечения баллона, из которого производится откачка. Сам процесс, тем не менее, имеет скачкообразный характер. Это связано с тем, что при медленной скорости откачки мы будем иметь образование твёрдой фазы на границе раздела «пар - жидкость» (рисунок 2.9 «а»). Соответственно, на некоторое время тепло- и массообмен между жидкой фазой и паром будет отсутствовать. Однако, это будет происходить до тех пор, пока разность между давлением пара над твёрдой фазой и давлением жидкости под твёрдой фазой не станет достаточной для того, чтобы произошло разрушение твёрдой фазы и снова образовалась межфазная граница «пар - жидкость» (рисунок 2.9 «б»). Затем процесс образования твёрдой границы повторяется. И так до полного перехода всей жидкой фазы в твёрдое состояние.

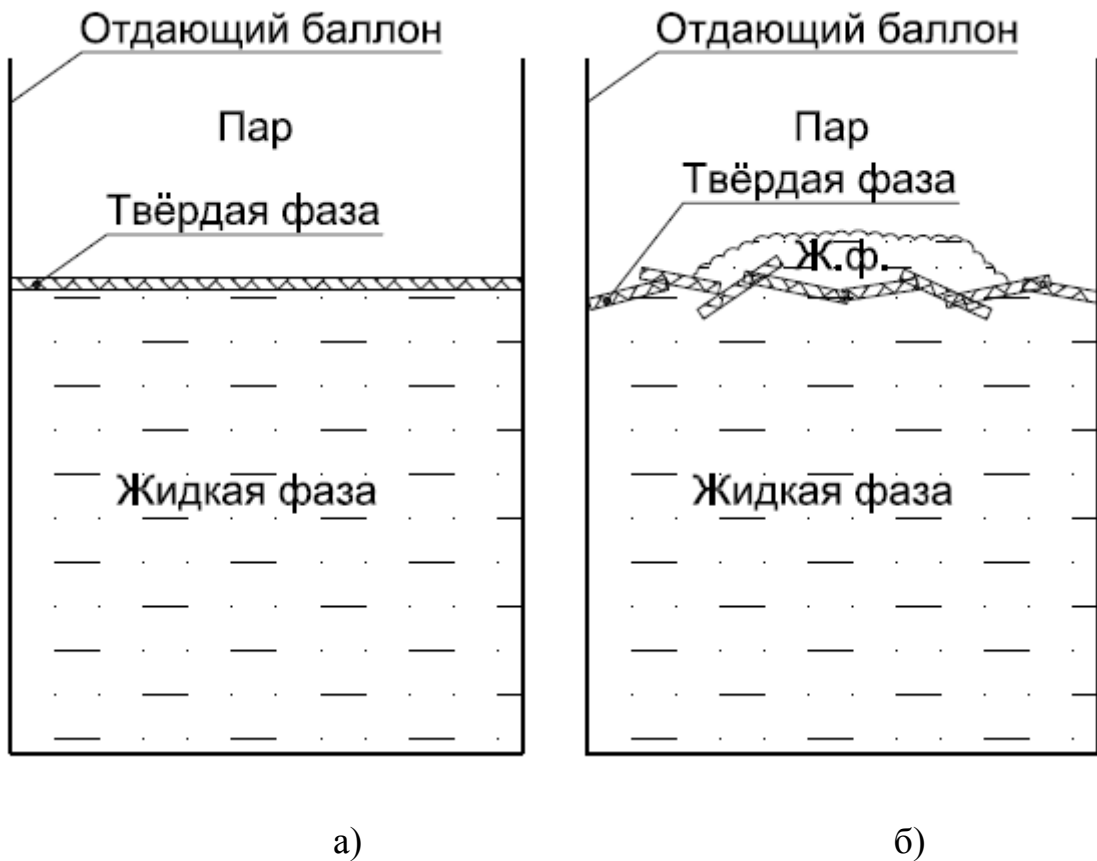


Рисунок 2.9. Образование (а) и разрушение (б)
твёрдой фазы элегаза

Разумеется, оба варианта перехода в твёрдую фазу имеют свои преимущества и недостатки. Процесс резкого сброса паровой фазы предполагает и большую потерю самого продукта (элегаза). В то же время, реализация более плавного процесса кристаллизации приводит к образованию межфазной поверхности «твёрдое тело - пар», площадь которой будет значительно уступать той, которая получается при резком сбросе давления в откачиваемом баллоне. Как следствие, процесс сублимационной очистки будет во втором варианте значительно затруднён и потребует большего времени для достижения необходимой степени очистки.

Теперь вернёмся ко второму варианту откачки паровой фазы элегаза над жидкой фазой.

2. При меньшей скорости откачки пара над жидкостью, концентрация примесей в области, близкой к границе раздела фаз, будет незначительно

отличаться от концентрации в нижней части баллона (рисунок 2.8 «б»).

Соответственно, откачка пара будет одновременно сопровождаться удалением большего количества примесей, нежели в варианте с высокой скоростью откачки. Основным критерием здесь является коэффициент диффузии низкокипящих примесей в жидкой фазе элегаза. Именно он и определяет градиент по всему объёму жидкой фазы и в конечном счёте оптимальную скорость откачки пара над жидкостью. Разумеется, даже при самой минимальной скорости сброса паровой фазы, градиент по концентрации примесей будет иметь место во всём объёме. Поэтому, с точки зрения получения высокочистого вещества, целесообразно проводить процесс дистилляции максимально медленно. Но если имеется необходимость оперативной очистки элегаза от низкокипящих примесей, то придётся значительно ускорять процесс отвода паровой фазы из баллона.

То же самое касается и выбора оптимального перехода на твёрдую фазу. Если время ограничено, то следует осуществлять вспенивание (резкий переход). В противном случае лучше воспользоваться плавным снижением давления над жидкой фазой, что позволит сохранить большее количество самого элегаза. После осуществления процесса кристаллизации, в обоих случаях проводится сублимационная очистка.

В итоге главным критерием является требуемая степень очистки.

Результаты проведённых экспериментов доказали предположение о том, что растворимость азота в элегазе в твёрдом состоянии значительно меньше растворимости в жидкой фазе. Отношение растворимостей в твёрдой и жидкой фазах составило около 2 единиц.

Полученные значения доказали предположение о целесообразности использования кристаллизации, как основного способа удаления низкокипящих примесей, если речь идёт о получении элегаза на уровне 99.95% и ниже по азоту.

Важно заметить, что для увеличения коэффициента выхода чистого продукта целесообразно предварительно охладить отдающий баллон. Этот

процесс можно легко реализовать, используя низкие температуры окружающей среды в зимний период.

Данная схема рецикла элегаза может оказаться довольно полезной для электроподстанций, расположенных в труднодоступных регионах нашей страны, а также для подстанций с относительно небольшой заправкой элегазом (порядка 50...300 л.).

Раздел 2.2. Влияние конвекции на скорость процесса дистилляции

Теперь необходимо уделить отдельное внимание тем процессам, которые происходят вблизи границы раздела фаз. Большой практический интерес вызывает изучение процесса конвекции, которая имеет место во всём объёме жидкой фазы элегаза. Вызвана она следующими факторами: при отборе пара над жидкостью, происходит охлаждение последней и, как следствие, возникает температурный градиент по высоте жидкой фазы. Как результат, появляется разность плотностей жидкости в области, прилегающей к межфазной границе, и в остальном объёме жидкой фазы. Разумеется, естественная конвекция играет немаловажную роль в проводимом эксперименте, поскольку она значительно увеличивает скорость выравнивания концентраций низкокипящих примесей по всему объёму жидкой фазы. Если до этого говорилось, что ключевым фактором здесь является коэффициент диффузии, то теперь появляется ещё один аргумент в виде интенсивности конвекции.

Теперь следует обратить пристальное внимание непосредственно на сам механизм возникновения свободной конвекции в отдающем баллоне. Его изучение имеет существенную практическую значимость с той точки зрения того, что скоростью конвекции можно научиться управлять, меняя определённые параметры эксперимента. Разумеется, чем выше интенсивность конвекции, тем быстрее низкокипящие примеси будут перемещаться в межфазную область, где будет осуществляться их удаление из жидкой фазы элегаза. Поэтому,

научившись управлять интенсивностью конвекции в отдающем баллоне, можно значительно сократить время, требуемое на очистку элегаза.

Рассмотрим 2 варианта развития естественной конвекции в отдающем баллоне.

1. Рассмотрим случай, когда осуществляется принудительное охлаждение отдающего баллона (рисунок 2.10).

На рисунке изображён разрез баллона с находящимся в нём жидким элегазом в контакте со своим паром. Стрелками указано направление конвекции в отдающем баллоне для рассматриваемого случая.

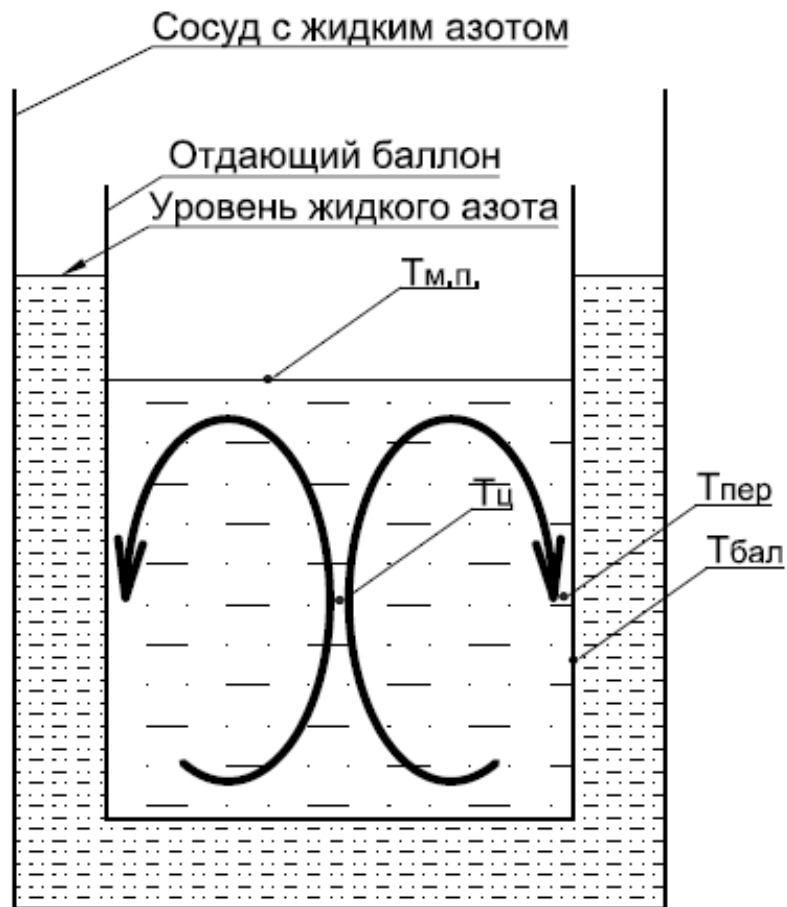


Рисунок 2.10. Конвекция в баллоне при его дополнительном охлаждении жидким азотом.

На практике этот процесс реализуется с помощью погружения баллона в сосуд с жидким азотом. На периферии в пристенной области элегаз будет иметь температуру $T_{пер}$ меньшую, чем в середине баллона $T_{ц}$ (за счёт теплообмена с

охлаждаемой стенкой). Как следствие, охлаждаемый жидкий элегаз, имея большую плотность, будет опускаться с межфазной границы вдоль стенки баллона в направлении дна, а более тёплый элегаз будет подниматься вдоль центральной части баллона в сторону межфазной границы.

Таким образом, в отдающем баллоне возникает перемешивание потоков более тёплого и охлаждённого жидкого элегаза. Как видно, в данном случае движущей силой конвекции является разность температур ($T_{пер} - T_{ц}$). Именно её значение и определяет скорость конвективного перемещения масс жидкого элегаза. В свою очередь, эта разность напрямую зависит от температуры самого баллона $T_{бал}$. Чем ниже будет её значение, тем больше будет разность температур ($T_{пер} - T_{ц}$) и интенсивность конвекции.

2. Теперь рассмотрим тот случай, когда отдающий баллон находится при температуре окружающей среды (рисунок 2.11)

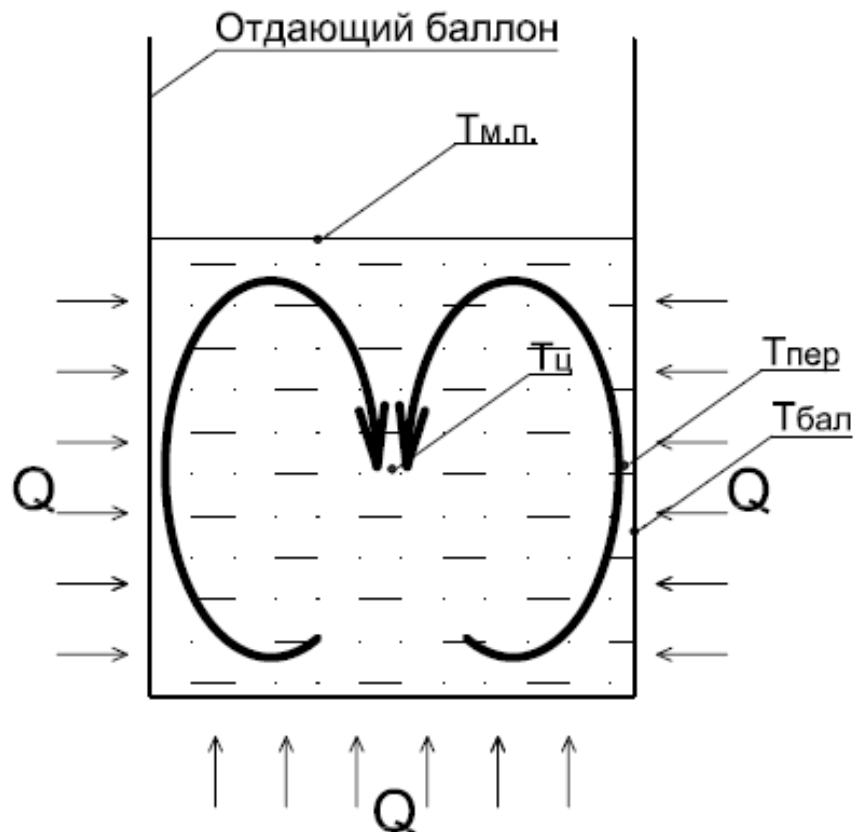


Рисунок 2.11. Конвекция в баллоне при его контакте с окружающей средой.

В данном варианте, разность температур ($T_{\text{пер}} - T_{\text{ц}}$) будет положительной. Как следствие, жидкий элегаз, находящийся в контакте со стенкой сосуда будет нагреваться. При этом его плотность окажется меньше, чем плотность элегаза, находящегося вблизи межфазной границы «жидкость - пар». Соответственно, более тёплый элегаз будет подниматься вверх вдоль стенок баллона. В свою очередь, охлаждённый элегаз будет спускаться от межфазной поверхности через центр в направлении дна баллона. Таким образом возникнет перемешивание потоков.

Теперь проанализируем оба механизма образования и развития свободной конвекции в отдающем баллоне.

В случае с неохлаждаемым баллоном в самом начале эксперимента конвекция будет слабо выражена. Связано это с тем, что, как и сам баллон, жидкий элегаз, находящийся в нём, будет иметь ту же температуру $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Т.е. разность температур между стенкой баллона и элегазом, находящимся в пристенной области, будет отсутствовать. Своё влияние теплоприток от окружающей среды начнёт оказывать только тогда, когда температура в баллоне (в жидкой фазе) будет ниже температуры стенок самого баллона. Тогда начнёт проявляться свободная конвекция.

Что касается варианта с охлаждаемым баллоном, то в нём конвекция начнётся практически сразу же после его погружения в сосуд с жидким азотом. Это связано с разницей температур ($T_{\text{пер}} - T_{\text{бал}}$), которая будет значительно больше, чем в случае с неохлаждаемым баллоном. Учитывая тот факт, что минимальная температура, которую имеет элегаз в ходе эксперимента, составляет минус $63\text{ }^{\circ}\text{C}$, легко заметить, что, в случае с охлаждаемым баллоном, минимальная разность температур ($T_{\text{пер}} - T_{\text{бал}}$) будет равна $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (если пренебречь температурным сопротивлением стенки и принять температуру кипения азота минус $195\text{ }^{\circ}\text{C} = 78\text{ K}$). В то же время, в случае с неохлаждаемым баллоном, максимальная разность температур ($T_{\text{пер}} - T_{\text{бал}}$) может достичь лишь $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ в самом конце процесса. В начальной стадии она будет на порядок меньше. На основе этих цифр можно сделать вывод, что использование дополнительного

охлаждения отдающего баллона позволит достичь большей интенсивности конвекции, чем в случае с неохлаждаемым баллоном.

Качественный анализ интенсивности естественной конвекции осуществляют на основе критерия Рэлея [94, 95]. Переход от режима чистой теплопроводности к режиму ламинарной конвекции соответствует первому критическому числу Рэлея – Ra_1 , а переход от ламинарного режима к турбулентному - второму критическому числу Рэлея - Ra_2 .

Расчёт различных режимов конвекции имеет ряд особенностей. В первую очередь это касается определения основного параметра – числа Рэлея. Как правило подобные расчёты основываются на результатах экспериментальных исследований. В основном это связано с тем, что в ходе экспериментов исследователям приходится иметь дело с переохлаждением жидкой фазы исследуемых веществ. Таким образом они находятся в метастабильном состоянии. При этом сам процесс охлаждения зависит от факторов, которые не учитываются теорией теплообмена, но в то же время они могут оказать существенное влияние на ход процесса. К таким факторам можно отнести: присутствие механических частиц и высококипящих примесей сверх определенной концентрации, вибрацию и иные виды воздействия, которые могут вывести из состояния равновесия переохлажденную жидкость.

Критерий Рэлея рассматривается как безразмерная величина, которая характеризует отношение подъёмных сил к силам вязкости в процессах подвода или отвода тепла к жидкости, находящейся в естественном конвективном движении. Число Рэлея определяется по следующей формуле (4):

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T}{\lambda\mu} l^3 \rho^2 C_p, \quad (4)$$

Где

$\rho = 1850 \text{ кг/м}^3$ – плотность жидкой фазы элеза перед кристаллизацией,

$g = 9,81 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения,

$C_p = 745,2$ Дж/К – теплоёмкость жидкого элегаза,

$\beta = 3 \cdot 10^{-3}$ 1/К – коэффициент объёмного расширения,

ΔT – перепад температур в жидкой фазе,

$l = 1$ м – высота столба жидкости,

$\mu = 0,5 \cdot 10^{-3}$ Н*сек/м² - коэффициент динамической вязкости,

$\lambda = 8,13 \cdot 10^{-2}$ Вт/м*К – коэффициент теплопроводности.

Проведем расчёт для обоих режимов конвекции (с охлаждением стенок баллона и без него).

В случае с охлаждаемым баллоном, как уже упоминалось, разница температур стенки и элегаза в центре баллона может достигнуть 132 °С. При этом значение критерия Рэлея, рассчитанное по формуле (4) будет иметь значение:

$$Ra = \frac{9,81 * 0,003 * 132}{0,0005 * 0,0813} 1^3 * 1850^2 * 745,2 = 2,44 * 10^{14} ,$$

В случае с неохлаждаемым баллоном (примем $\Delta T = 1$ К), значение критерия Рэлея будет составлять:

$$Ra = \frac{9,81 * 0,003 * 1}{0,0005 * 0,0813} 1^3 * 1850^2 * 745,2 = 1,85 * 10^{12} ,$$

Очевидно, что в случае с охлаждаемым баллоном, конвекция, возникающая в баллоне, будет значительно интенсивнее, чем в случае с неохлаждаемым баллоном. Два порядка отличия в температуре дают два порядка отличия по величине критерия Рэлея.

Более того, не стоит забывать о том, что растворимость примесей в жидкой фазе элегаза уменьшается с понижением температуры (Глава 2, Раздел 2.1). Из этого факта вытекает еще одно явное преимущество дополнительного охлаждения отдающего баллона, которое заключается в увеличении коэффициента выхода чистого продукта в конце эксперимента.

Таким образом, можно сделать важный вывод о том, что управлять свободной конвекцией при реализации очистки методом дистилляции можно. Более того, дополнительное охлаждение отдающего баллона позволит не только интенсифицировать конвекцию в баллоне, которая значительно ускоряет процесс удаления низкокипящих примесей, но и получить большее количество чистого продукта на выходе. Необходимо отметить технические ограничения при использовании жидкого азота. Жидким азотом можно охлаждать только баллоны из нержавеющей стали аустенитного класса.

Глава 3. ПРОМЫШЛЕННАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕГАЗА

В предыдущей главе рассматривалась задача регенерации небольших количеств элегаза применительно к небольшим высоковольтным подстанциям, на которых периодически осуществляют ревизию элегазовых аппаратов с объёмом элегаза 10-50 м³ (60-300 кг). Однако этот вариант регенерации не единственный, с которым сталкиваются эксплуатирующие службы. Существуют и крупные высоковольтные подстанции с разовой заправкой 15-25 тонн элегаза. В этом случае простой вариант регенерации элегаза будет слишком длительным и малопригодным.

Раздел 3.1. Схема непрерывной очистки элегаза

Для регенерации больших объёмов элегаза в заводских условиях был исследован непрерывный цикл очистки с использованием массовой кристаллизации при фазовом переходе жидкость – твёрдое тело (рисунок 3.1).

Данный цикл может быть воспроизведён в виде промышленной установки, предназначенной для получения элегаза необходимой чистоты без сверхнормативных примесей воздуха и без использования жидкого азота.

Необходимый набор оборудования для практической реализации цикла непрерывной очистки:

1. «Сухой» (бессмазочный) охлаждаемый компрессор.
2. Блок, теплообменного оборудования, состоящий из теплообменного аппарата и конденсатора.
3. Дистиллятор.
4. Дроссель.
5. Сублиматор (кристаллизатор).

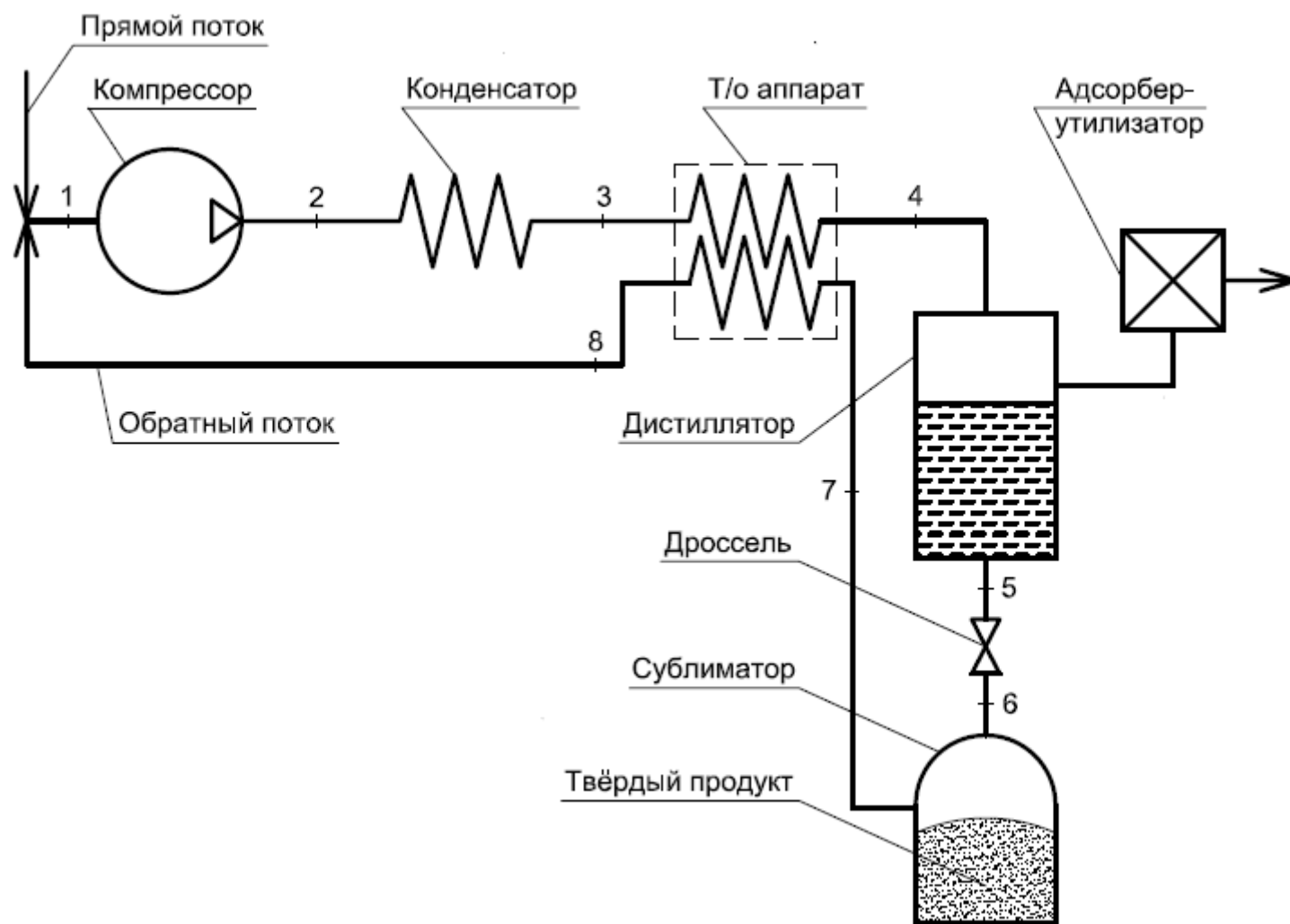


Рисунок 3.1. Принципиальная схема непрерывной очистки элегаза.

Принцип работы установки заключается в следующем: на всасывание в компрессор подаётся элегаз температурой 20 °С и давлением 1 атм. В компрессоре осуществляется сжатие элегаза до 20 атм. Затем прямой поток элегаза поступает в конденсатор, где происходит его полная конденсация при температуре окружающей среды. После этого прямой поток жидкого элегаза проходит через теплообменный аппарат, в котором осуществляется его предварительное охлаждение. Данный процесс реализуется за счёт теплообмена с более холодным обратным потоком элегаза. Затем элегаз в жидком состоянии собирается в дистилляторе, после которого подаётся на дроссель. После дросселирования до 1 атм. элегаз переходит в твёрдое состояние и вылетает из сопла в виде мелкодисперсных кристаллов, которые скапливаются на дне кристаллизатора. При этом отбираемый пар из кристаллизатора существенно богаче по низкокипящим примесям, в сравнении с твёрдой фазой. Обогащённый пар в виде обратного потока проходит через блок теплообменного оборудования и подаётся на компрессор вместе с прямым потоком.

Избыток низкокипящих примесей, накапливающийся в паровой фазе элегаза в дистилляторе, периодически выводится наружу через адсорбер-утилизатор, в котором элегаз отделяется от низкокипящих примесей за счёт сорбции на углях. Сами низкокипящие примеси сбрасываются в атмосферу. Пополнение цикла, необходимое для компенсации той части элегаза, которая скопилась в виде твёрдого продукта в кристаллизаторе, осуществляется из прямого потока на входе в компрессор. Продукт - очищенный элегаз, скапливается в твердом состоянии в кристаллизаторе. Его температура минус 63 °С при давлении 1 атм.

Диаграмма цикла в координатах (h - $\lg p$) представлена на рисунке 3.2.

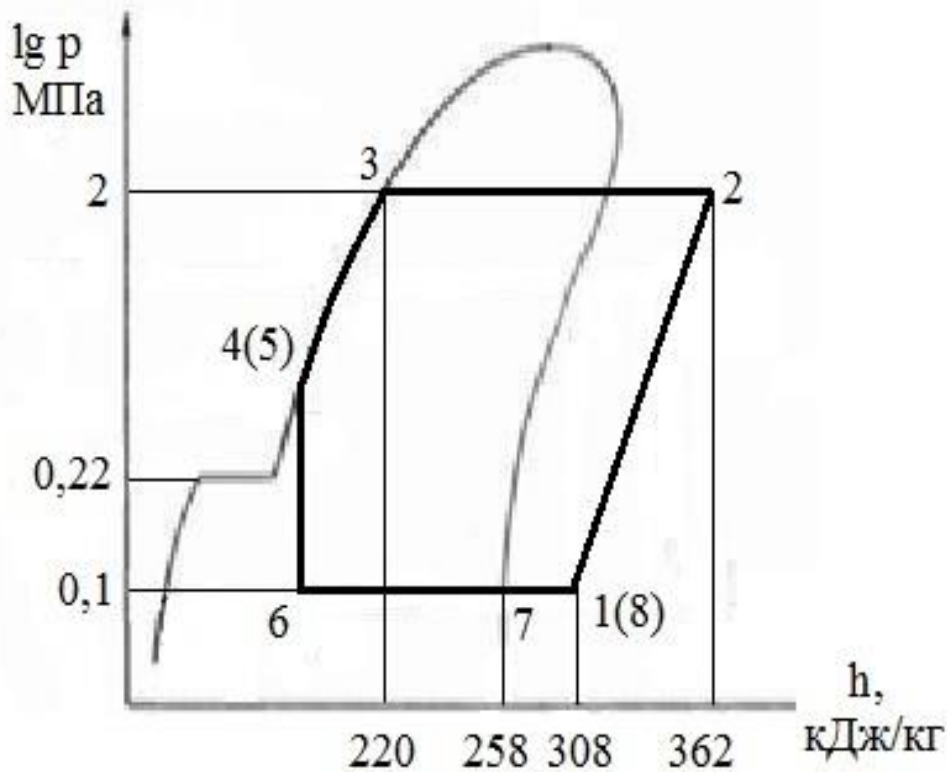


Рисунок 3.2. Диаграмма цикла непрерывной очистки элегаза.

- 1 - 2 - сжатие в компрессоре
- 2 - 3 - конденсация
- 3 - 4(5) - дополнительное охлаждение перед дросселированием
- 4(5) - 6 - дросселирование с переходом в твёрдую фазу
- 6 - 7 - сублимация твёрдой фазы
- 7 - 8 - нагрев обратного потока в рекуперативном теплообменнике

На диаграмме параметры точек 4 и 5 идентичны, т.к. в дистилляторе не происходит процессов теплообмена. В тоже время на диаграмме не указаны параметры этих точек, т.к. их характеристики могут меняться в зависимости от мощности теплообменного аппарата (речь об этом пойдёт ниже).

Точки 1 и 8 совпадают в том случае, когда мы рассматриваемый замкнутый цикл, т.е. при отсутствии пополнения на всасывании в компрессоре. В случае с пополняемым циклом, параметры точки 8 будут иными, нежели точки 1. Они так же будут рассчитываться исходя из мощности теплообменного аппарата. В цикле происходит 3 фазовых перехода рабочего тела: пар – жидкость

(конденсация), жидкость – твёрдое тело (кристаллизация), твёрдое тело – пар (сублимация).

Таким образом, в схеме установки, работающей по предлагаемому циклу, осуществляются 3 стадии очистки элегаза:

1. Дистилляция. В дистилляторе происходит удаление низкокипящих примесей с паром элегаза, который поглощается сорбентом на выходе из аппарата.

2. Фазовый переход «жидкость – твёрдое тело». Процесс происходит при образовании твёрдой фазы на дросселе в сублиматоре. За дросселем остаётся твёрдая фаза в равновесии с паром. В паровой фазе концентрация низкокипящих примесей существенно выше, чем в твёрдой фазе.

3. Сублимационная очистка. Из кристаллизатора осуществляется отбор пара в обратный поток. При этом с твёрдофазной поверхности удаляются остатки низкокипящих примесей. Очищенный продукт остаётся на дне сублиматора в виде мелких кристаллов твёрдой фазы.

Проведём тепловой расчёт данного цикла (рисунок № 3.2) [96, 97].

Рассмотрим теплообменный аппарат. В него поступает жидкий элегаз после конденсатора. Для расчётов было предложено задаваться температурой конденсации $T_2 = T_3 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом давление элегаза составляет $p_2 = p_3 = 20$ атм.

Уравнение теплового баланса для теплообменного аппарата имеет следующий вид:

$$G_1 * (h_4 - h_3) = G_2 * (h_8 - h_7), \quad (5)$$

Где

G_1 – расход прямого потока элегаза.

G_2 – расход обратного потока элегаза.

h_3 – энтальпия прямого потока элегаза на входе в теплообменный аппарат (точка 3 на диаграмме находится на кривой насыщенной жидкости). Её энтальпия при температуре $T_3 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ составляет: $h_3 = 220\text{ кДж/кг}$.

h_4 – энтальпия жидкого элегаза на выходе из теплообменного аппарата (точка 4 на диаграмме находится на кривой насыщенной жидкости).

h_8 - энтальпия газообразного элегаза на входе в компрессор. При температуре $T_8 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $p_8 = 1\text{ атм.}$, энтальпия точки «8» составит: $h_8 = 308\text{ кДж/кг}$.

h_7 – энтальпия обратного потока элегаза на входе в теплообменный аппарат (точка 7 на диаграмме находится на кривой насыщенного пара). Её энтальпия при давлении $p_7 = 1\text{ атм.}$, составляет: $h_7 = 258\text{ кДж/кг}$.

В данном и последующих расчётах принято допущение о том, что потери по давлению и температуре в трубопроводах, соединяющих различные элементы схемы, пренебрежительно малы. Зная необходимую производительность цикла, можно легко подобрать трубопроводы такого диаметра, потери в которых будут настолько минимальны, что ими можно пренебречь. Более того, поскольку потери в жидкостной линии в холодильных установках значительно меньше потерь в линии всасывания, последнюю, как правило, теплоизолируют. В связи с этим, можно сделать вывод о том, что на реальной установке оптимальный выбор диаметров трубопроводов и использование изоляции позволит избежать каких-либо тепловых и гидравлических потерь в трубопроводах. Поэтому в данном расчёте предполагается, что параметры обратного потока газообразного элегаза на выходе из сублиматора будут равны параметрам на входе в теплообменный аппарат. Аналогичное правило распространяется и на жидкостную линию, соединяющую теплообменный аппарат с дистиллятором.

Таким образом, при температуре $T_7 = -63\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $p_7 = 1\text{ атм.}$, энтальпия точки «7» равна: $h_7 = 258\text{ кДж/кг}$.

$G_1 * (h_3 - h_4)$ – теплота охлаждения сконденсированного элегаза в теплообменном аппарате.

$G_2 * (h_8 - h_7)$ – теплота нагрева обратного потока элегаза из сублиматора за счёт регенерации с прямым потоком.

Выполнив определённые математические преобразования уравнения (5), получим зависимость энтальпии в точке «4» от отношения расходов обратного и прямого потоков G_2/G_1 .

Зависимость h_4 (G_1/G_2) будет иметь следующий вид:

$$h_4 = h_3 - G_2/G_1 * (h_8 - h_7),$$

В случае равенства расходов прямого и обратного потоков ($G_2/G_1 = 1$) значение энтальпии в точке «4» составит:

$$h_4 = 220 - 1 * (308 - 258) = 170 \text{ кДж/кг.}$$

Для данного значения энтальпии температура точки «4» имеет значение $T_4 = -35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Важно заметить, что на реальных установках равенство расходов ($G_2 = G_1$) характерно только для пускового режима. Т.е. в тот период времени, когда установка выходит на рабочий режим, и после дросселирования не происходит образования твёрдой фазы. Результаты проведённых нами экспериментов, о которых речь пойдёт ниже, показали, что соотношение расходов в таком цикле на рабочем режиме колеблется около значения $G_2/G_1 = 0,5$.

Поэтому проведём расчёт при условии, что половина прямого потока переходит в твёрдую фазу и скапливается в сублиматоре, а вторая половина уходит в качестве обратного потока газообразного элегаза.

В таком случае (при $G_2/G_1 = 0,5$):

$$h_4 = 220 - 0,5 * (308 - 258) = 195 \text{ кДж/кг.}$$

Для данного значения энтальпии температура точки «4» имеет значение $T_4 = -7 \text{ }^\circ\text{C}$.

При этом нагрузка на конденсатор составит:

$$N_{\text{кд}} = h_2 - h_3 = 362 - 220 = 142 \text{ кДж/кг.}$$

Если рассматривать данный цикл с точки зрения его практической реализации, то понятно, что бесконечно накапливать твёрдый продукт в сублиматоре не получится и его надо каким-то образом оттуда удалять. Этот процесс можно реализовать путём отогрева сублиматора с последующим сливом уже жидкого элегаза в резервуар. Однако можно поступить иначе, используя холод твёрдой фазы для минимизации расходов на оборудование и энергозатраты. Для этого необходимо предусмотреть дополнительный теплообменный аппарат, который будет использоваться для охлаждения прямого потока элегаза за счёт отбора холода твёрдой фазы. При этом твёрдая фаза будет переходить в жидкую, что позволит избежать перерыва в работе установки, который необходим для отогрева твёрдой фазы и её слива.

В связи с этим принципиальная схема установки претерпит определённые изменения и будет выглядеть следующим образом (рисунок 3.3).

При такой схеме реализации цикла в конденсаторе происходит лишь охлаждение газообразного элегаза, поступающего из компрессора. После конденсатора газообразный поток элегаза поступает в первый теплообменный аппарат, в котором происходит его дополнительное охлаждение и частичная конденсация. Процесс конденсации завершается во втором теплообменном аппарате, который находится в сублиматоре. Так же в нём осуществляется охлаждение прямого потока жидкого элегаза.

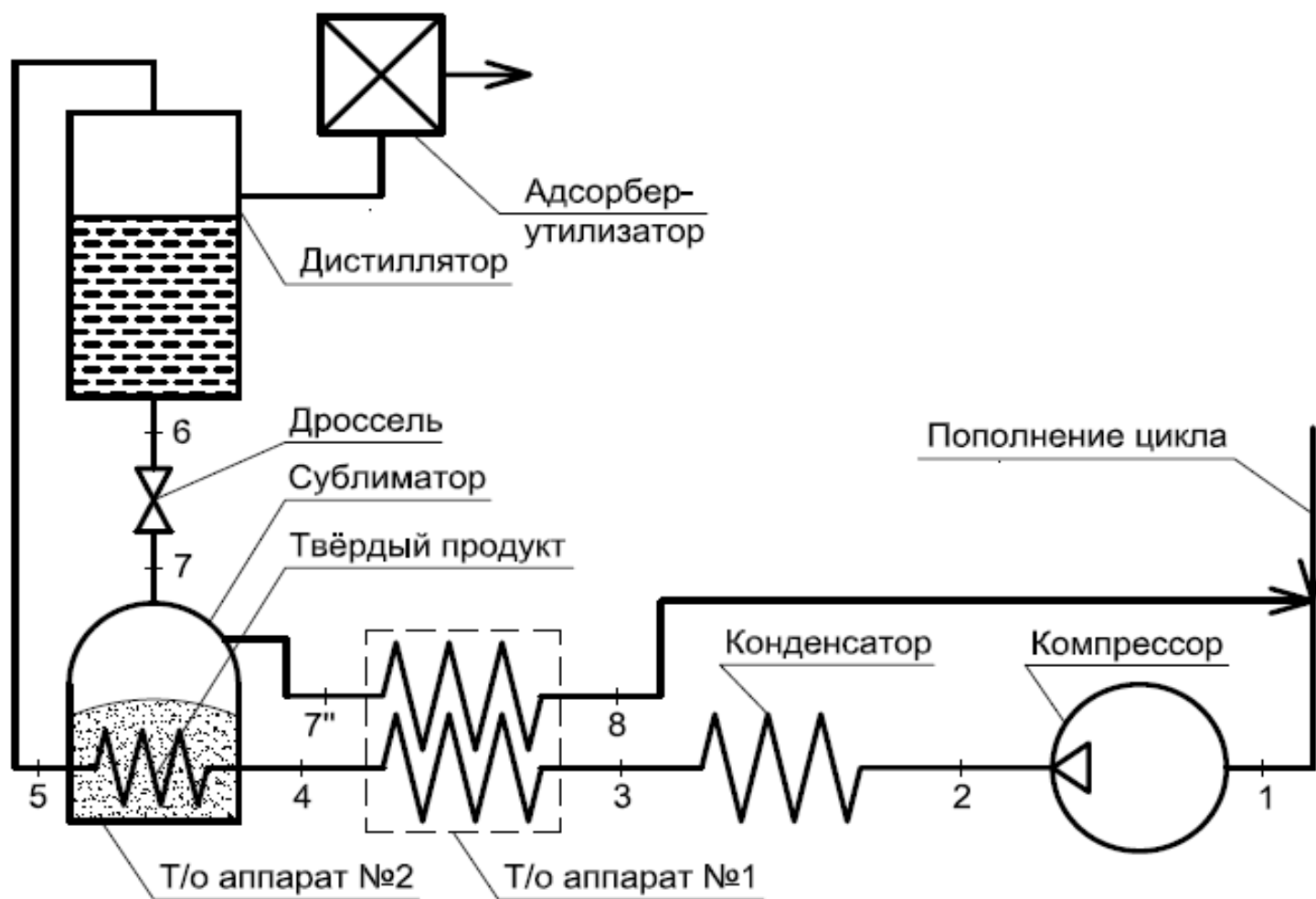


Рисунок 3.3. Схема рецикла аргона с рекуперацией тепла прямого потока.

Диаграмма цикла не претерпит существенных изменений (рисунок 3.4).

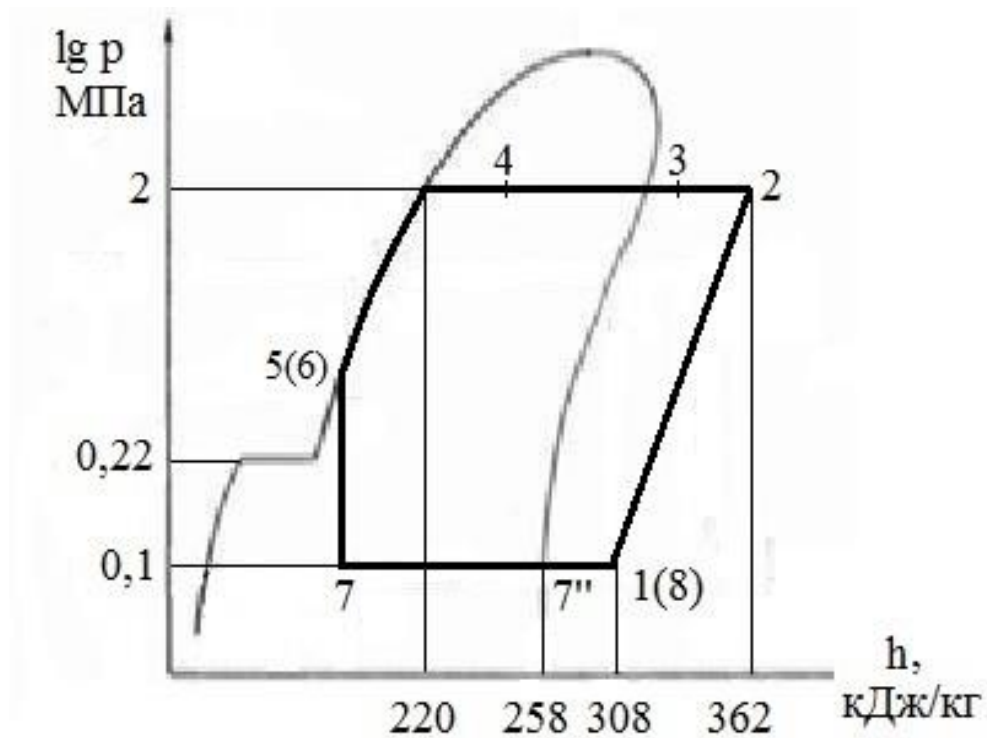


Рисунок 3.4. Диаграмма цикла непрерывной очистки с рекуперацией тепла в сублиматоре.

- 1 – 2 : сжатие газообразного элегаза в компрессоре
- 2 – 3 : предварительное охлаждение газообразного элегаза в конденсаторе
- 3 – 4 : дополнительное охлаждение газообразного элегаза в первом теплообменном аппарате
- 4 – 5(6) : конденсация элегаза и предварительное охлаждение жидкой фазы перед дросселированием во втором теплообменном аппарате
- 5(6) – 7 : дросселирование с переходом в твёрдую фазу
- 7 – 7'' : сублимация твёрдой фазы в сублиматоре
- 7'' – 1(8) : нагрев обратного потока газообразного элегаза за счёт теплообмена с прямым потоком в первом теплообменном аппарате.

Проведём тепловой расчёт цикла обновлённой схемы установки.

Параметры точек 3, 4, 5(6) и 7 на диаграмме не указаны, поскольку их характеристики зависят от мощности теплообменного оборудования, применяемого в данной схеме.

Важно заметить, что в данной схеме, по сравнению с предыдущей, конденсатор выполняет лишь роль теплообменного аппарата. Это обусловлено тем, что, как таковой, конденсации в нём не происходит. Имеет место лишь дополнительное охлаждение прямого потока газообразного элегаза после компрессора. Очевидно, что нагрузка на конденсатор в такой схеме уменьшится ровно на то количество холода, которое мы отберём от твёрдой фазы элегаза, переводя её в жидкое состояние.

Рассчитаем эту теплоту при дросселировании с температуры минус 7 °С (как это реализовано в вышеупомянутой схеме). Таким образом, учитывая равенство энтальпий $h_5 = h_7$:

$$Q = h_{7''} - h_7 = 258 - 195 = 63 \text{ кДж/кг}$$

Следовательно, получим, что в данной схеме нагрузка на конденсатор составит:

$$N_{\text{кд2}} = N_{\text{кд1}} - Q = 142 - 63 = 79 \text{ кДж/кг.}$$

Таким образом нам удалось снизить нагрузку на конденсатор на 44,4 %:

$$\frac{Q}{N_{\text{кд1}}} = \frac{63}{142} = 0,444.$$

Таким образом, использование холода твёрдой фазы элегаза даёт возможность сэкономить на энергозатратах, а так же использовать менее мощный конденсатор.

Для проверки работоспособности описанной выше схемы нами был проведён ряд экспериментов, основной целью которых было определение балансовых соотношений, что в конечном счёте позволило бы сделать вывод о

возможности использования предлагаемой схемы для непрерывной очистки элегаза от низкокипящих примесей.

Схема эксперимента выглядит следующим образом (рисунок 3.5):

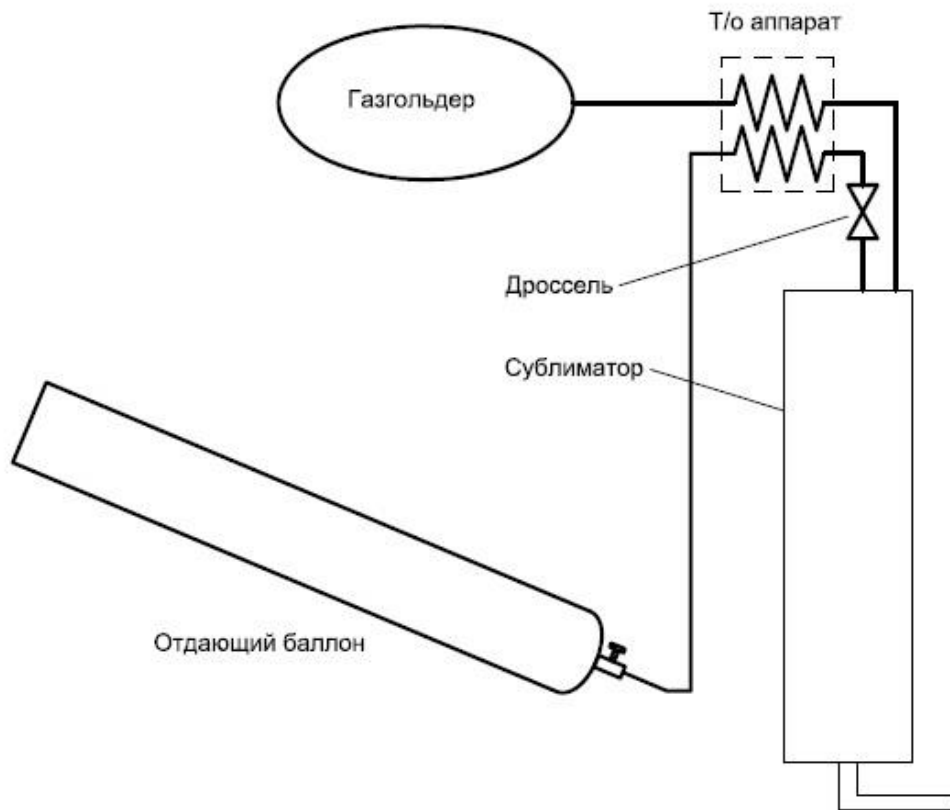


Рисунок 3.5. Принципиальная схема эксперимента.

Для реализации данной схемы необходим следующий состав оборудования:

1. Сублиматор. Представляет собой двустенный резервуар в пенопластовой изоляции (толщина 50 мм), изготовленный из нержавеющей стали. Внутренний объем сублиматора составляет 20 л. Высота - 1400 мм. Внутренний диаметр - 150 мм. Внешний диаметр - 210 мм. Внешний диаметр изоляции - 310 мм.

2. Отдающий баллон с элегазом в жидкой фазе.

Его параметры: температура – минус 43°С

масса общая - 84,8 кг.

масса баллона - 54,1 кг.

3. Теплообменный аппарат типа «труба в трубе». Материал: медь. Диаметр трубы прямого потока 10 мм., обратного – 6 мм.

4. Дроссель. Сопло с диаметром 1,5 мм. Расположено в верхней части сублиматора.

5. Манометр на сублиматоре.

6. Ртутный термометр.

7. Газгольдер. Объём - 6 м³.

Чертёж сублиматора представлен на рисунке 3.6.

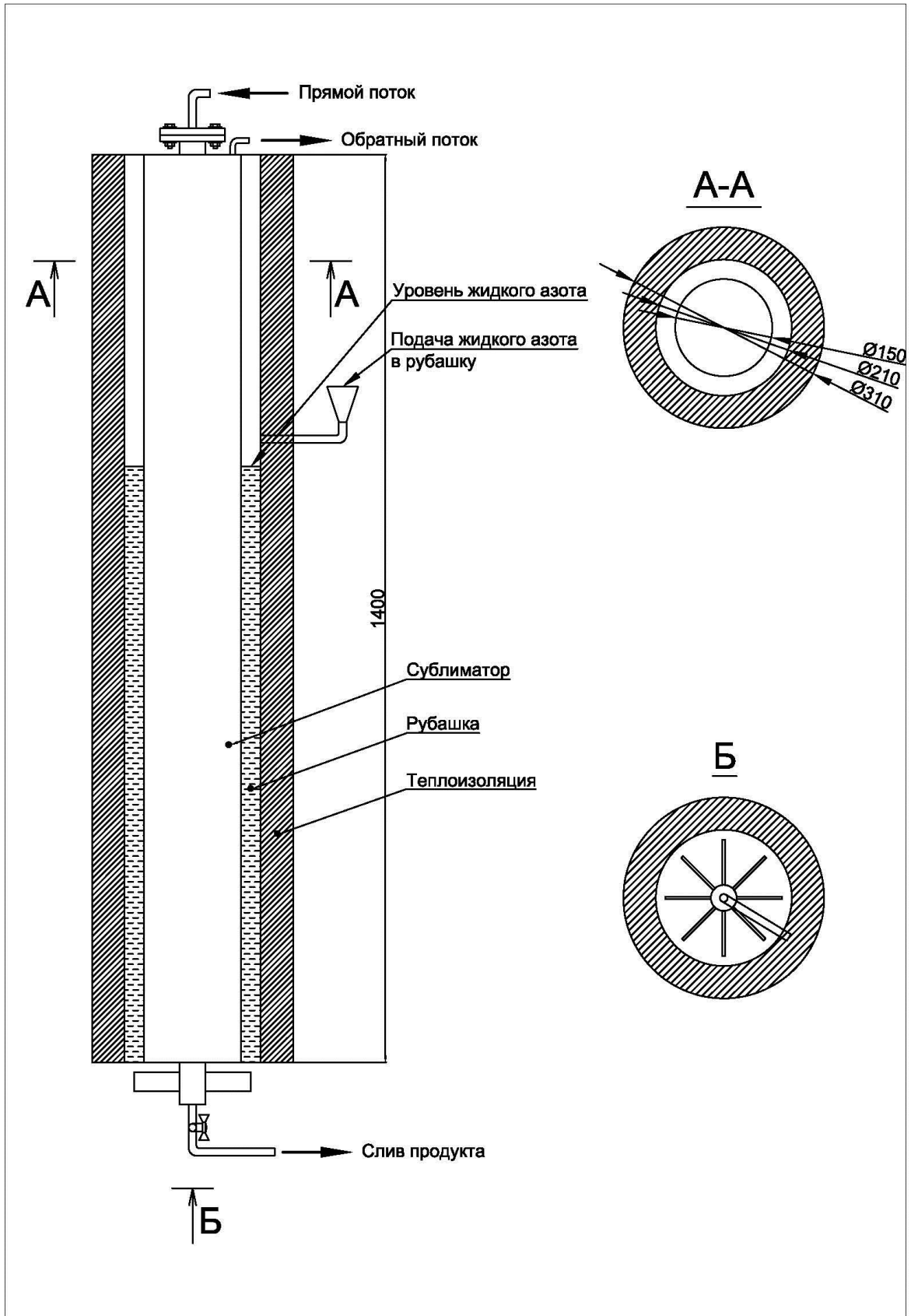


Рисунок 3.6. Чертёж сублиматора.

Изображение сублиматора в реальности представлено на рисунке 3.7



Рисунок 3.7. Внешний вид сублиматора.

Ниже представлена фотография, на которой изображён распыл твердого элегаза через сопло, используемое в эксперименте. Диаметр сопла - 1,5 мм. (рисунок 3.8)

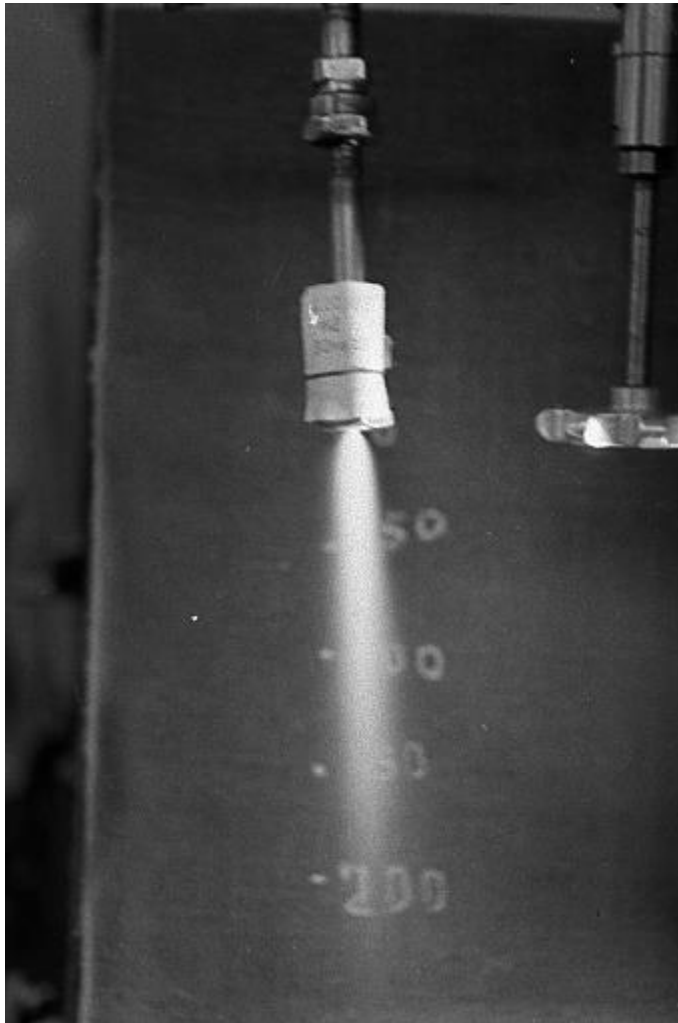


Рисунок 3.8. Изображение распыла (дросселирования) элегаза через сопло (диаметр – 1,5 мм).

На начальном этапе в рубашку сублиматора в течение двух часов подавался жидкий азот для охлаждения корпуса сублиматора. После окончания подачи жидкого азота были зафиксированы температуры верхней части сублиматора ($+6,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) и средней части сублиматора (минус $35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Высота верхнего патрубка, где осуществлялся замер температуры составляла 1200 мм., среднего - 550 мм. В момент начала эксперимента высота столба жидкого азота в рубашке сублиматора составила 400 мм. Перед стартом продувки производится отбор пробы жидкой фазы элегаза из отдающего баллона для определения начальной концентрации низкокипящих примесей.

Эксперимент начинался с подачи на дроссель жидкого элегаза при температуре минус 43 °С и давлении 3 атм. После дросселирования элегаз переходил в твёрдую фазу в виде мелкодисперсных гранул, которые скапливались на дне сублиматора. Дросселирование осуществлялось до давления 1 атм., при котором элегаз имел температуру минус 63 °С. Из сублиматора осуществлялся отбор паровой фазы элегаза, обогащённой низкокипящими примесями. Далее газообразный элегаз проходил через медный регенеративный теплообменник «труба в трубе», тем самым охлаждая прямой поток жидкой фазы, идущий в сублиматор. После теплообменного аппарата паровая фаза поступала в газгольдер, где осуществлялся её сбор.

После окончания эксперимента, твёрдый элегаз, скопившийся на дне сублиматора, отогревался. После отогрева твёрдого элегаза и его перехода в жидкое состояние, осуществлялся его слив в принимающий баллон, который был предварительно охлаждён. В заключительной стадии эксперимента производился отбор пробы жидкой фазы из принимающего баллона для определения в нём концентрации низкокипящих примесей.

Продувка жидкого элегаза длилась 27 минут. За это время из отдающего баллона было отобрано 29 кг элегаза. В конце эксперимента удалось собрать чистого элегаза - 12 кг жидкой фазы. Таким образом, коэффициент выхода для данного эксперимента составит:

$$k = \frac{M_{кон}}{M_{нач}} = \frac{12}{29} = 0,41.$$

Массовый расход при дросселировании элегаза составил:

$$G = \frac{M}{t} = \frac{29_{кг}}{27 * 60_{сек}} = 0,0179 \text{ кг/сек} = 17,9 \text{ г/сек}.$$

Ниже приведен график зависимости давления в сублиматоре от времени (рисунок 3.9).

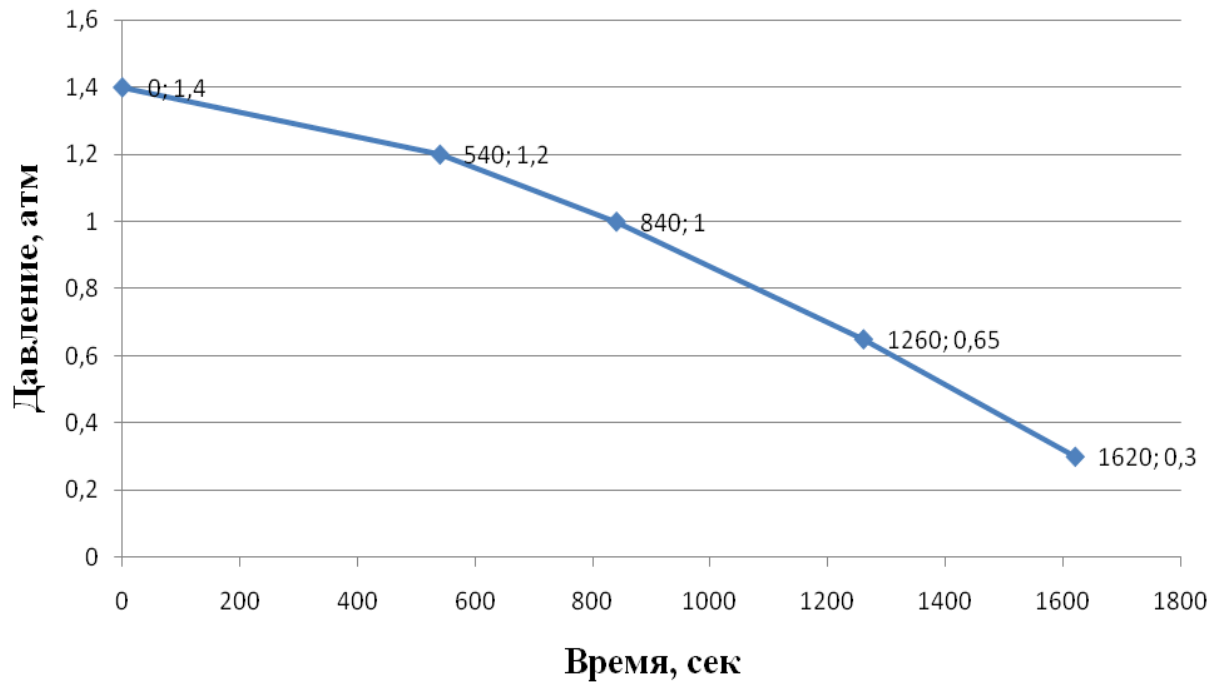


Рисунок 3.9. Зависимость давления в сублиматоре от времени.

Начальная концентрация низкокипящих примесей (в отдающем баллоне) составляла 0,5%. масс.

Конечная концентрация низкокипящих примесей (в принимающем баллоне) после проведения эксперимента составила 0,08%. масс.

Как видно из полученных значений концентраций предположение о целесообразности использования метода массовой кристаллизации для удаления низкокипящих примесей оказалось верным. Дросселирование с получением твёрдой фазы позволило получить более высокие коэффициенты разделения по сравнению с дистилляцией. Если в случае с дистилляцией коэффициент разделения составлял около 5 ед., то при массовой кристаллизации его значение составляет:

$$\alpha_{\text{азота}} = \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} = \frac{0,5}{0,08} = 6,25.$$

Таким образом можно сделать вывод о том, что использование способа очистки элегаза с фазовым переходом «жидкость - твёрдое тело» оказывается более предпочтительным в сравнении с методом дистилляции.

Возвращаясь к разработанному нами циклу очистки (рисунок 3.3), важно заметить существенные отличия, которыми он обладает по сравнению с циклом «Гротеск-2», разработанным российскими учёными в 90-х годах [45]. В первую очередь, нам удалось избежать необходимости использования дополнительной холодильной машины, которая предназначалась в цикле «Гротеск-2» для конденсации прямого потока элегаза при температуре минус 10 °С. В предлагаемой нами схеме конденсация происходит при температуре +20 °С за счёт использования холода твёрдого продукта, а также теплообмена между прямым и обратным потоками в регенеративном теплообменном аппарате.

Вторым существенным отличием является наличие дополнительной стадии очистки, которая осуществляется методом дистилляции. Она реализуется за счёт отбора паровой фазы в дистилляторе. Таким образом, в отличие от схемы «Гротеск-2», в нашем цикле на дроссель поступает предварительно очищенный элегаз, что позволяет на выходе получить более чистый продукт.

Если сравнивать эти две схемы с точки зрения энергоэффективности, то предлагаемая нами схема отличается более низким уровнем потребления электроэнергии в пересчёте на 1 кг чистого продукта. Очевидно, что при одинаковых параметрах (расход, температура кипения на компрессоре, температура конденсации и пр.), потребление электроэнергии в каскадной схеме, коей является «Гротеск-2», будет больше, чем в схеме, состоящей из одного контура.

Теперь сравним схемы с точки зрения термодинамических параметров. В цикле «Гротеск-2» дросселирование осуществлялось с температуры минус 46 °С и давления 2,8 атм. Соответственно, проведём расчёт предлагаемой нами схемы при тех же характеристиках.

Энтальпия точки «5(6)» (рисунок 3.4) при температуре минус 46 °С и давлении 2,8 атм составляет 158 кДж/кг. Тогда суммарная удельная нагрузка на всё теплообменное оборудование для регенерации тепла между прямым и обратным потоками элегаза составит:

$$N_{\text{то}} = h_1 - h_5 = 362 - 158 = 204 \text{ кДж/кг.}$$

В цикле «Гротеск-2» аналогичный показатель для контура очистки составляет 190 кДж/кг. Большая нагрузка в предлагаемой нами схеме обусловлена более высокой температурой конденсации (+20 °С). Однако не стоит забывать о наличии дополнительной холодильной машины в цикле «Гротеск-2», что, в свою очередь, предполагает использование дополнительного воздушного конденсатора.

Таким образом, использование теплообменного аппарата в сублиматоре позволяет нам отказаться от применения дополнительной холодильной машины и снизить энергопотребление цикла. В свою очередь, использование методов дистилляции и массовой кристаллизации в совокупности друг с другом позволяет получить ещё более чистый продукт на выходе.

Раздел 3.2. Схема регенерации элегаза в промышленных объёмах

После разработки схемы регенерации элегаза обязательно возникает вопрос о практической реализации данной схемы, которая может быть рассчитана на очистку больших объёмов элегаза. В данном случае речь идёт об очистке нескольких десятков тонн элегаза. Причём данный процесс должен осуществляться в непрерывном режиме.

В связи с этим возникают конкретные задачи, связанные с определением оптимальной конструкции сублиматоров и оптимального технологического режима работы, созданием методов удаления чистого продукта из сублиматоров, управлением процессом очистки в целом и т.д.

Для организации непрерывного процесса очистки элегаза в промышленных условиях с использованием метода массовой кристаллизации, была разработана схема, представленная на рисунке 3.10.

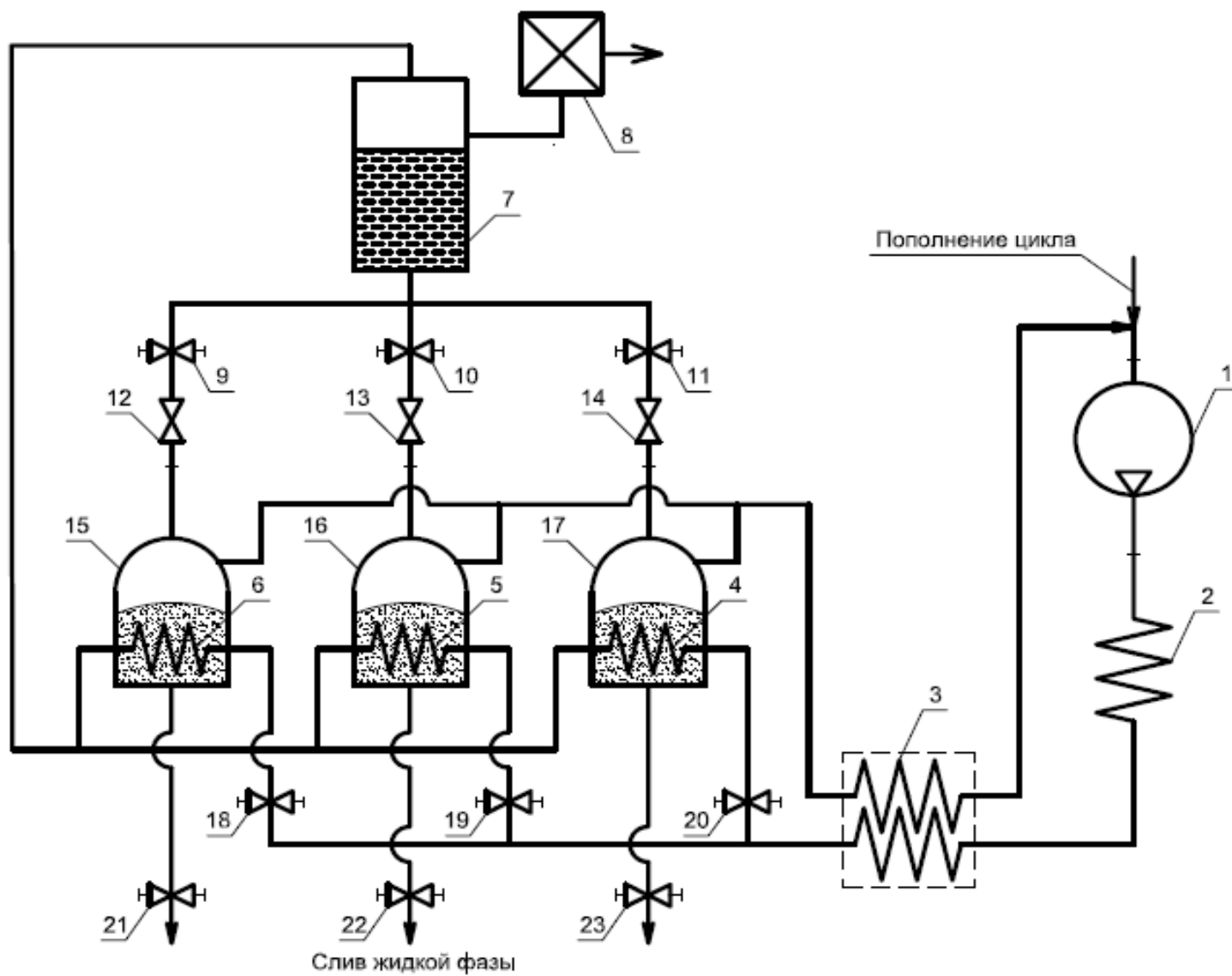


Рисунок 3.10. Промышленная схема рецикла элегаза.

Где

1 – компрессор,

2 – конденсатор,

3 – теплообменный аппарат, в котором происходит теплообмен между прямым и обратным потоком элегаза,

4 – теплообменный аппарат в сублиматоре 17,

5 – теплообменный аппарат в сублиматоре 16,

6 – теплообменный аппарат в сублиматоре 15,

7 – дистиллятор,

8 – адсорбер-утилизатор,

9 – вентиль подачи элегаза на дроссель 12,

10 – вентиль подачи элегаза на дроссель 13,

11 – вентиль подачи элегаза на дроссель 14,

12 – дроссель на входе в сублиматор 15,

13 – дроссель на входе в сублиматор 16,

14 – дроссель на входе в сублиматор 17,

15, 16, 17 – сублиматоры,

18 – вентиль подачи прямого потока газообразного элегаза в теплообменный аппарат 6,

19 – вентиль подачи прямого потока газообразного элегаза в теплообменный аппарат 5,

20 – вентиль подачи прямого потока газообразного элегаза в теплообменный аппарат 4,

21 – вентиль слива жидкого продукта из сублиматора 15,

22 – вентиль слива жидкого продукта из сублиматора 16,

23 – вентиль слива жидкого продукта из сублиматора 17.

Особенность данной схемы заключается в том, что при заполнении одного из сублиматоров чистым продуктом, не требуется прерывать работу всей

установки и ждать, когда весь твёрдый продукт перейдёт в жидкую фазу и его можно будет слить.

Основной принцип работы данной схемы заключается в следующем: перед пуском установки должны быть закрыты все вентили на линии слива жидкого продукта (вентили 21, 22 и 23), а так же вентили 9, 10, 19 и 20. Открытыми остаются вентили 11 и 18. При запуске установки, сначала заполняется сублиматор 17. Когда он становится полностью заполненным твёрдым продуктом, закрывается вентиль 11, и открывается вентиль 10. Начинается заполнение сублиматора 16. В этот момент закрывается вентиль 18, и открывается вентиль 20. Таким образом в теплообменном аппарате 4 начинает происходить теплообмен между газообразным элегазом линии нагнетания и твёрдой фазой чистого элегаза, находящегося в сублиматоре 17. Твёрдый продукт постепенно отогревается и переходит в жидкую фазу. В это время происходит накопление твёрдой фазы элегаза в сублиматоре 16. После его полного заполнения, закрывается вентиль 10 и открывается вентиль 9. Начинается заполнение твёрдой фазой элегаза сублиматора 15. К этому моменту осуществляется полное оттаивание твёрдой фазы элегаза в сублиматоре 17. Соответственно, закрывается вентиль 20 и открывается вентиль 19. Теперь теплообмен газообразного потока элегаза и твёрдой фазой происходит за счёт теплообменного аппарата 5. Так же в этот момент открывается вентиль 23, и начинается слив жидкой фазы из сублиматора 17. После заполнения сублиматора 15 цикл повторяется.

В сравнении со схемой с одним сублиматором, предлагаемая схема имеет большие преимущества, которые, главным образом, заключаются в снижении энергозатрат в расчёте на единицу массы получаемого продукта.

Итак, данная схема реализации процесса очистки элегаза позволяет:

1. Значительно сократить время накопления чистого продукта. Если в схеме с одним сублиматором требовалось около 70% холода твёрдой фазы

отправлять на охлаждение прямого потока элегаза, то в данной схеме накапливаемый продукт никак не участвует в теплообмене.

2. Существенно сократить время, требуемое для ожижения твёрдого элегаза в двух других сублиматорах, которые участвуют в теплообмене с прямым потоком элегаза после компрессора.

3. Поддерживать рабочую температуру на уровне минус 63 °С во всех трёх сублиматорах.

4. Избежать периодической остановки машины и, как следствие, выхода её на рабочий режим при повторных запусках.

Схема, представленная на рисунке 3.10 может быть видоизменена в зависимости от требуемой производительности всего цикла, а так же в зависимости от производительностей сублиматоров, которые входят в данную схему.

Цикл функционирования сублиматора принято разделять на два периода: основной, длительностью t_1 и вспомогательный, длительностью t_2 [98].

При необходимой производительности всей схемы $Q_{\text{общ}}$ и производительности одного сублиматора Q_0 можно определить минимальное число сублиматоров N_{min} , которые должны работать одновременно, чтобы обеспечить необходимую производительность $Q_{\text{общ}}$.

N_{min} определяется по следующей формуле.

$$N_{\text{min}} = A(Q_{\text{общ}} / Q_0),$$

Где $A(x)$ – минимальное целое число, не меньшее x .

Однако, т.к. цикл работы включает в себя и вспомогательный период t_2 , во время которого сублиматор не работает на накопление продукта, суммарное количество сублиматоров $N_{\text{суб}}$ будет превышать минимальное количество N_{min} . $N_{\text{суб}}$ рассчитывается по формуле:

$$N_{\text{суб}} = A[N_{\text{min}} (t_2/t_1 + 1)].$$

Время t_1 можно рассчитать, зная объём сублиматора и соотношение расходов прямого и обратного потоков.

Для примера определим t_1 для сублиматора, который рассматривался в цикле, представленном на рисунке 3.4. В данной схеме отношение расходов прямого и обратного потоков $G_2/G_1 = 0,5$.

Объём сублиматора составляет 20 л. Коэффициент заполнения сублиматора твёрдым элегазом $k = 0,7$. Таким образом, объём твёрдого элегаза в полностью заполненном сублиматоре составит:

$$V_{\text{эл}} = V_0 * k = 20 * 0,7 = 14 \text{ л.}$$

В таком случае масса твёрдого элегаза в сублиматоре будет иметь значение:

$$M_{\text{эл}} = V_{\text{эл}} * \rho_{\text{эл}} = 14 * 2,54 = 35,56 \text{ кг.}$$

Зная расход прямого потока $G_1 = 15$ г/сек, можно рассчитать расход элегаза, переходящего в твёрдую фазу:

$$G_3 = G_1 - G_2 = G_1 - 0,5 * G_1 = 15 - 15 * 0,5 = 7,5 \text{ г/сек} = 0,0075 \text{ кг/сек.}$$

Теперь рассчитаем время, которое необходимо для полного заполнения пустого сублиматора твёрдым элегазом. Это есть ничто иное, как t_1 :

$$t_1 = \frac{M_{\text{эл}}}{G_3} = \frac{35,56}{0,0075} = 4741 \text{ сек.}$$

Таким образом, получаем, что продолжительность основного периода t_1 составляет 79 минут.

Так же важно заметить, что во время выхода установки на рабочий режим время t_1 будет больше. Это связано с тем, что перед накоплением твёрдого продукта сублиматор должен охладиться до уровня температур минус 63 °С. Уже после выхода на рабочий режим время основного периода может быть рассчитано по вышеприведённой методике.

Теперь рассчитаем длительность вспомогательного периода t_2 . Он состоит из двух этапов: плавление твёрдого продукта в сублиматоре ($t_{пл}$) и слив жидкого продукта в резервуар ($t_{сл}$). Таким образом, длительность вспомогательного периода рассчитывается как:

$$t_2 = t_{пл} + t_{сл}.$$

Для примера определим $t_{пл}$ и $t_{сл}$ для сублиматора, который рассматривался в цикле, представленном на рисунке 3.4.

Сначала определим удельную мощность теплообменного аппарата №2, т.е. то количество теплоты, которое передаётся твёрдому продукту в сублиматоре от прямого потока газообразного элегаза линии нагнетания.

$$q_{то2} = h_4 - h_5 = 258 - 194,5 = 63,5 \text{ кДж/кг.}$$

При расходе $G = 15 \text{ г/сек} = 0,015 \text{ кг/сек}$, полная мощность теплообменного аппарата №2 составит:

$$Q_{то2} = G * q_{то2} = 0,015 * 63,5 = 0,95 \text{ кВт.}$$

Таким образом для плавления твёрдого элегаза в сублиматоре необходимо подвести следующее количество теплоты:

$$Q = M_{эл} * L_{эл},$$

Где $L_{эл}$ – теплота плавления элегаза при температуре минус 63 °С и давлении 1 атм. Таким образом:

$$Q = 35,56 * 63,5 = 2258,06 \text{ кДж.}$$

Теперь рассчитаем время $t_{пл}$, необходимое для оттаивания твёрдого элегаза в сублиматоре:

$$t_{пл} = Q / Q_{от2} = 2258,06 / 0,95 = 2377 \text{ сек.}$$

Таким образом время, за которое твёрдый продукт перейдёт в жидкое состояние составляет 40 минут.

Теперь рассчитаем время $t_{\text{сл}}$, за которое удастся полностью слить жидкую фазу из сублиматора в резервуар. В общем случае расчёт производится по следующей формуле [99]:

$$t_{\text{сл}} = - \frac{1}{\mu S_0 \sqrt{2g}} \int_{h \rightarrow H}^{h \rightarrow 0} S \frac{dh}{\sqrt{h}}$$

Где

μ - коэффициент расхода,

S – площадь поперечного сечения сублиматора,

S_0 – площадь сливного отверстия,

g – ускорение свободного падения (9,81 м/с²),

h – высота столба жидкого элегаза в сублиматоре в конкретный момент времени,

H – внутренняя высота сублиматора. Составляет 1130 мм.

Поскольку в нашем случае сублиматор имеет форму цилиндра (площадь поперечного сечения S постоянна во высоте), то время $t_{\text{сл}}$ будет рассчитываться по формуле:

$$t_{\text{сл}} = \frac{2SH}{\mu S_0 \sqrt{2gH}},$$

Коэффициент расхода μ зависит от геометрии отверстия. В нашем случае отверстие представляет собой круг диаметром 2 см. Для такого типа отверстий значений числа μ берётся в диапазоне 0,6...0,62. Примем среднее значение $\mu = 0,61$.

Площадь сливного отверстия составляет:

$$S_0 = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 * 0,02^2}{4} = 0,000314 \text{ м}^2,$$

Теперь рассчитаем площадь поперечного сечения S (внутренний диаметр сублиматора $d = 0,15$ м).

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 * 0,15^2}{4} = 0,0177 \text{ м}^2,$$

Таким образом, значение времени $t_{\text{сл}}$ составит:

$$t_{\text{сл}} = \frac{2SH}{\mu S_0 \sqrt{2gH}} = \frac{2 * 0,0177 * 1,13}{0,61 * 0,000314 \sqrt{2 * 9,81 * 1,13}} = 44 \text{ сек},$$

Теперь зная значения $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{сл}}$ можно определить продолжительность вспомогательного периода t_2 .

$$t_2 = t_{\text{пл}} + t_{\text{сл}} = 2377 + 44 = 2421 \text{ сек.}$$

Таким образом, зная продолжительности основного (t_1) и вспомогательного (t_2) периодов, а так же производительности сублиматора и всей схемы в целом, можно вычислить необходимое количество сублиматоров для конкретной схемы.

Раздел 3.3. Диагностика наличия азота (воздуха) в элегазе при минимальном наборе оборудования

Помимо создания установок очистки элегаза, крайне актуальным вопросом является анализ бывшего в употреблении элегаза на предмет наличия в нём примесей. В первую очередь, это может быть интересно сервисным инженерам, которые обслуживают высоковольтные электроподстанции в труднодоступных регионах. Создание такого метода диагностики качества элегаза значительно сократит время, требуемое на проведение анализа степени загрязнения элегаза.

Ниже предлагается простая, но эффективная схема диагностики элегаза на предмет наличия в нём азота.

Необходимы:

1. Баллон с заведомо чистым газом при условии наличия в нём жидкой фазы. В качестве эталона подойдёт новый элегаз от фирмы «Solvey», ФРГ.
2. Образцовый манометр (класса 0,25) с диапазоном 0-25 атм.
3. Точный термометр (термопара или ртутный термометр).
4. Таблица упругости пара элегаза в диапазоне от 15 до 25 °С

Порядок выполнения:

- Исследуемый и эталонный баллоны ставятся на сутки в отапливаемое помещение с малыми колебаниями температуры. Затем поочерёдно измеряется давление пара в эталонном и исследуемом баллонах. Схема процесса представлена на рисунке 3.11. В диапазоне температур от 18 до 22 °С отличие в 0.5 атм. эквивалентно отличию в концентрации азота в элегазе 0,12-0,14% масс.

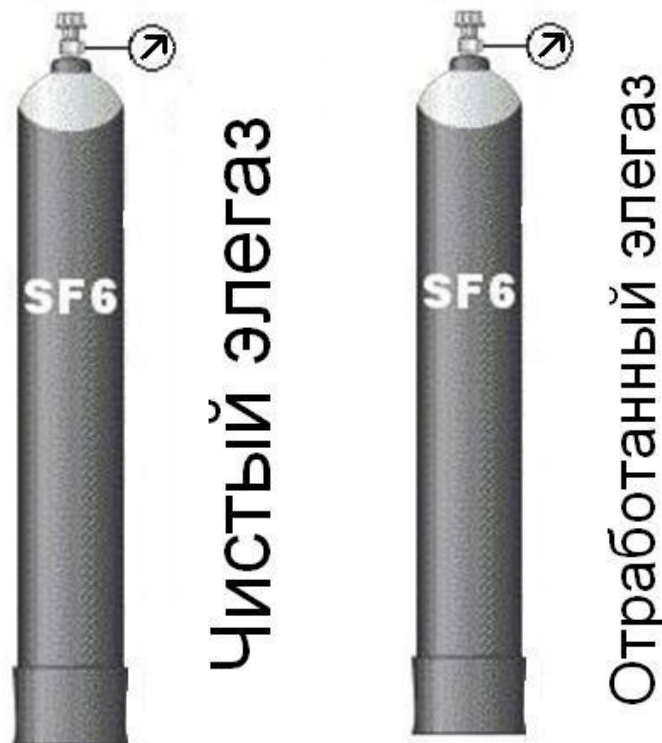


Рисунок 3.11. Простая схема диагностики наличия азота (воздуха) в элегазе

$\Delta p = k\alpha$, где

Δp – разница давлений

α – степень загрязнения

Предельное отклонение для элегаза по МЭК 60 376 не должно превышать 0,75 атм при 20 °С (1% об.)

По МЭК 60480 это отклонение не должно быть больше 2,8 атм. при 20 °С (3% об.)

По МЭК 376 это отклонение должно быть не более 0,015 атм. (0,2% об. или 0,05% масс.)

Очистка элегаза от опасных продуктов разложения при его утилизации осуществляется в адсорбере, заполненном алюмогелем (Al_2O_3) и щелочью (раствор или гранулы KOH).

Итак, имея всего лишь эталонный баллон с чистым элегазом и точный манометр, персонал, работающий с высоковольтным оборудованием, может быстро и качественно произвести анализ наличия в элегазе азота, как основного компонента примесного воздуха. Данный метод может сократить не только время, требуемое на анализ, но и денежные средства, которые тратятся на вызов сервисных служб для диагностики качества элегаза.

Раздел 3.4. Элегаз как хладагент холодильного цикла

В настоящее время актуальной задачей для современной энергетики является разработка новых хладагентов. Это связано в первую очередь с тем, что многие фреоны, широко используемые в действующих холодильных установках, постепенно выводятся из оборота. Вызвано это введением ограничений на их производство по причине их негативного влияния на озоновый слой и окружающую среду в целом. Более того, ряд хладагентов уже долгие годы

запрещено использовать из-за запретов, введённых международными соглашениями.

Таким образом, рассматривая задачу поиска хладагентов, альтернативных запрещённым, можно отметить довольно сложный характер сложившейся ситуации. Диапазон разрешённых к применению веществ сузился до десятка с перспективой дальнейших запретов. Для России сегодня действительны запреты на хлорсодержащие и бромсодержащие фреоны в соответствии с приложением к Монреальскому протоколу. Последний документ правительства РФ от 24 марта 2014 года содержит перечень запрещённых веществ, насчитывающий 96 наименований [100]. Незапрещёнными в России пока являются гидрофторуглероды, фторуглероды, углеводороды, аммиак, углекислота, компоненты воздуха и вода. Мировая тенденция по запретам такова, что в Северной Европе (Швеция, Норвегия, Нидерланды) готовы запретить всё, кроме воды, аммиака и компонентов воздуха по признаку парниковой опасности [101]. Поэтому гидрофторуглероды так же готовят к запрету.

В итоге поиск альтернатив запрещённым хладагентам для России и других стран-производителей холодильной техники превратился в сложную задачу, меняющуюся во времени.

Выход из такой ситуации может быть основан на анализе секторов применения холодильной техники. В этом случае на смену запрещённым фреонам могут прийти ранее малоизвестные, пока незапрещённые сегодня хладагенты. Разумеется, при выборе рабочего тела холодильного цикла, основополагающим фактором, помимо энергоэффективности, является безопасность хладагента для человека. В категории безопасности рассматривается токсическая, пожарная, взрывоопасная, радиационная и экологическая безопасности. Особое место занимает токсическая безопасность хладагентов при внедрении их в пищевые продукты, поскольку абсолютно герметичных испарителей не существует.

Безопасность хладагентов для машин выражается в коррозионной активности, термической и циклической стабильности рабочего тела,

растворимости в хладагентах смазывающих масел, скорости окисления и гидратообразования от примесей воды и продуктов деструкции. Эти параметры определяют эксплуатационный ресурс машин. До введения запретов длительность эксплуатации холодильных машин на хлорсодержащих фреонах была не менее 30 лет [102]. На гидрофторуглеродах эксплуатационные сроки холодильных машин сократились втрое. Сегодня гарантии по времени эксплуатации холодильных машин на смесевых хладагентах находятся на уровне 3-5 лет [103].

Не менее важны и другие факторы, такие как: цена хладагента, масел для смазки, наличие собственного производства в стране и сырьевая база для производства.

В настоящее время известен ряд областей, в которых неприемлемо использование гидрофторуглеродов. В качестве примера можно привести автомобильные кондиционеры. Утечки гидрофторуглеродов в горячей зоне автомобильного двигателя неизбежно вызывают разложение этих термически нестабильных фторсодержащих соединений и приводят к отравлению пассажиров. По этой же причине в 80-90 годы для автомобильных кондиционеров был запрещён фреон R-22, но разрешён более стабильный фреон-12 [104]. Элегаз по термостабильности на 100-150 °С превосходит эти соединения и в кондиционерном цикле вполне применим при условии добавления к нему любого высококипящего фторуглерода.

Таким образом, рассматривая совокупность различных факторов выбора того или иного рабочего тела холодильного цикла, можно сделать вывод о том, что элегаз имеет широкие перспективы применения в качестве хладагента. В первую очередь это обусловлено уникальным сочетанием свойств в отношении безопасности человека, коррозионных свойств, термической стабильности и наличия пожаротушающих свойств.

Если обратить внимание на свойства элегаза, как рабочего тела, можно заметить и его слабые стороны. Прежде всего довольно низкую критическую температуру - всего 45,56 °С при давлении 37,7 атм. Таким образом, в чистом

виде элегаз пригоден для судовых установок, где конденсатор охлаждается забортной водой. Но и вода в тропиках может быть на уровне $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь на выручку приходят фторуглероды, которые прекрасно растворяются в элегазе и, в свою очередь отлично растворяют минеральные и синтетические масла. Элегаз в паре с фторуглеродами может дать любое удобное давление в холодильном цикле, прекрасно заменяя любой из трёх известных на сегодня хладагентов широкого применения - фреон R-12, фреон R-22 и фреон R-134a.

Вторым слабым местом в свойствах элегаза является сравнительно невысокая теплота испарения - всего 110 кДж/кг при минус $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $2,2\text{ атм}$. Однако при атмосферном давлении над твёрдой фазой данная величина составляет 154 кДж/кг . Таким образом при фазовом переходе жидкость - твёрдое тело значение теплоты испарения над твёрдой фазой в $1,4$ раза выше, что в низкотемпературном цикле делает элегаз довольно перспективным по энергетическим показателям, поскольку у конкурентов для этих температур используется каскадный двухступенчатый цикл.

Элегаз, в качестве рабочего тела холодильных циклов, давно позиционируется как хладагент с хорошими рабочими характеристиками. Еще во второй половине прошлого столетия перспективность использования элегаза как рабочего тела в холодильных циклах отмечал И.И.Перельштейн [105]. Более того, следует особо отметить его безопасность для человека и хорошие пожаротушающие свойства, что важно для морских судов.

В связи с этим было решено по иному взглянуть на некоторые параметры установки регенерации элегаза, описание которой приведено в Главе 3 (рисунок 3.1).

В первую очередь обращают на себя внимание температурные характеристики цикла. Тот уровень температур (от минус 70 до минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), который имеет чистый элегаз, скапливающийся на дне сублиматора в виде мелкодисперсных кристаллов, характерен для температур в испарителе низкотемпературной установки.

По своей сути цикл данной установки является аналогом холодильного цикла на углекислом газе. Отличие состоит в том, что после дросселирования на 1 атм. углекислый газ даёт твёрдую пену [106], а элегаз – мелкодисперсные кристаллы в виде мелкой крупы.

Высокая тройная точка, характерная для элегаза (2,17 атм.) позволяет использовать данный цикл в двух вариантах [107]:

- с дросселированием на жидкую фазу. При этом реализуется обычный холодильный цикл для получения температур в испарителе выше минус 50,8 °С;
- с дросселированием на твёрдую фазу. В этом случае удаётся достичь температуру ниже минус 50,8 °С, если давление после дросселирования ниже тройной точки.

Ниже будут приведены 2 варианта решения холодильного цикла:

1. Жидкофазный, без перехода «жидкость – твёрдое тело» после дросселя, т.е. с жидкофазным испарителем.
2. Твёрдофазный. После дросселя образуется твёрдая фаза элегаза в виде мелкодисперсных кристаллов.

Раздел 3.4.1. Холодильный цикл на элегазе с жидкофазным испарителем

Рассмотрим схему с жидкофазным испарителем (рисунок 3.12). Цикл предполагает регенерацию холода за счёт теплообмена прямого и обратного потоков.

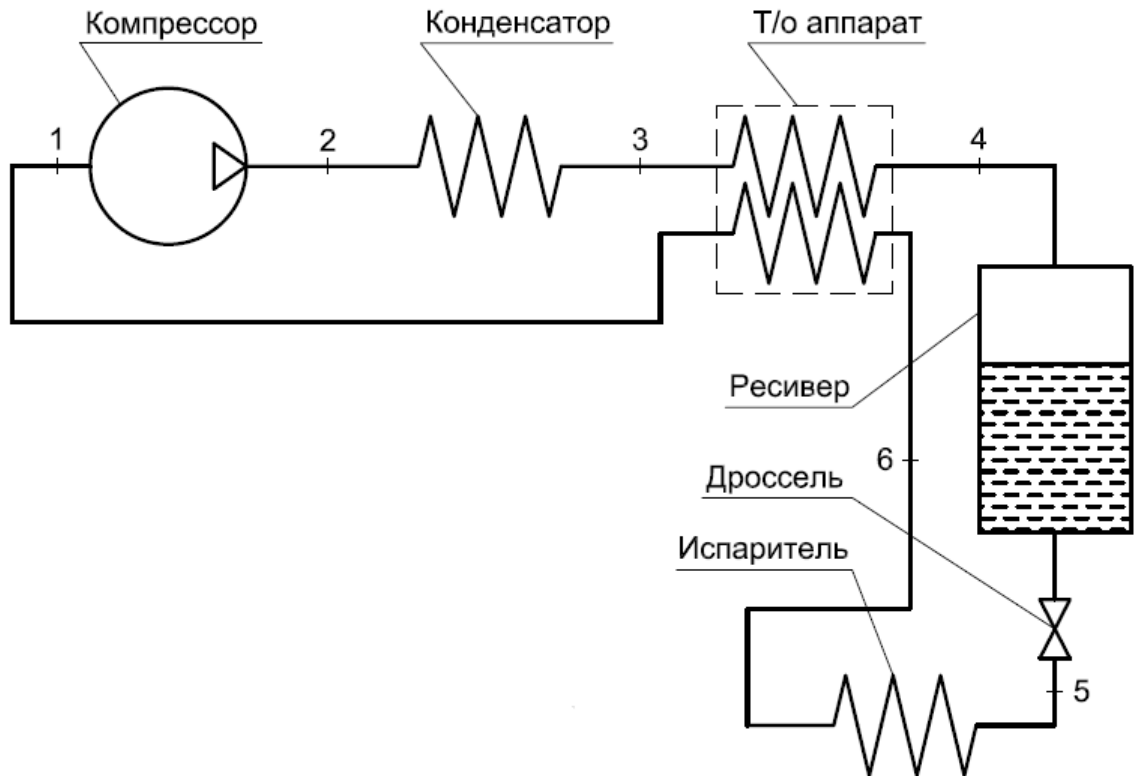


Рисунок 3.12. Схема холодильного цикла на элегазе с жидкофазным испарителем

На начальном этапе в компрессоре осуществляется изоэнтропное сжатие элегаза ($S = \text{const}$) от давления $p_1 = 2,4$ атм. до $p_2 = 20$ атм. Затем в конденсаторе происходит конденсация элегаза при температуре $T_2 = 20$ °С. После этого жидкий элегаз поступает в теплообменный аппарат, который предназначен для охлаждения прямого потока жидкого элегаза обратным потоком холодного газообразного элегаза из испарителя. В данном теплообменном аппарате жидкий элегаз отдаёт часть тепла обратному потоку и охлаждается до температуры $T_4 = -40$ °С. При этом он имеет давление $p_3 = 3,5$ атм. Затем элегаз поступает в ресивер, после чего подаётся на дроссель, где его давление падает до $p_5 = 2,4$ атм. Точка 5 находится в парожидкостной области. Температура $T_5 = -50$ °С. Затем в испарителе происходит вскипание хладагента (при температуре минус 50 °С и давлении 2,4 атм.). После этого газообразный элегаз поступает в теплообменный аппарат. При этом обратный поток элегаза охлаждает прямой поток и поступает на всасывание в компрессор. Цикл замыкается.

Диаграмма данного цикла представлена на рисунке 3.13.

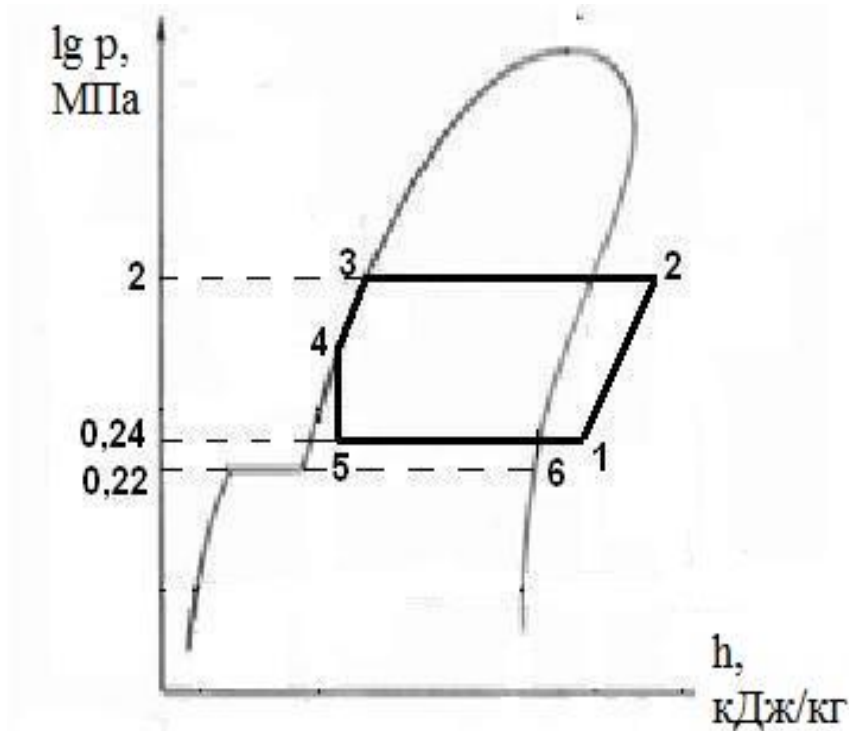


Рисунок 3.13. Диаграмма ($h - \lg p$) холодильного цикла на элегазе с жидкофазным испарителем

- 1 – 2 : изоэнтропное сжатие в компрессоре
- 2 – 3 : конденсация в конденсаторе
- 3 – 4 : предварительное охлаждение прямого потока в теплообменном аппарате
- 4 – 5 : дросселирование
- 5 – 6 : кипение в испарителе
- 6 – 1 : нагрев обратного потока прямым в в теплообменном аппарате

По своей сути данная схема холодильного цикла предполагает наличие того же набора оборудования, который требовался для реализации схемы непрерывной очистки элегаза (рисунок 3.1). Отличие заключается лишь в том, что вместо предохладителя, который использовался в схеме очистки, в холодильном цикле используется ресивер. Он, в первую очередь, предназначен для накопления жидкого хладагента, поступающего из теплообменного аппарата, что обеспечивает непрерывную и равномерную подачу хладагента в испаритель

в зависимости от тепловой нагрузки. Так же ресивер используется для накопления хладагента, когда требуется провести ревизию какого-либо элемента оборудования.

Так же вместо сублиматора, который использовался в схеме очистки элегаза, в холодильном цикле используется испаритель, который предназначен для отбора тепла от охлаждаемого объёма.

Ниже представлены все основные параметры цикла данной холодильной установки (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Параметры холодильного цикла на элегазе с жидкофазным испарителем

Точка цикла, №	Температура, °С	Давление, атм.	Энтальпия, кДж/кг
1	- 50	2,4	316
2	20	20	358
3	20	20	220
4	- 40	3,5	166
5	- 50	2,4	166
6	- 50	2,4	262

Основные характеристики данной схемы по диаграмме h-lgP представлены ниже:

- Удельная холодопроизводительность:
 $q_0 = h_6 - h_5 = 262 - 166 = 96 \text{ кДж/кг}$
- Удельная работа компрессора:
 $l_{\text{км}} = h_2 - h_1 = 358 - 316 = 42 \text{ кДж/кг}$
- Удельная нагрузка на теплообменный аппарат:
 $q_{\text{то}} = h_3 - h_4 = 220 - 166 = 54 \text{ кДж/кг}$
- Удельная производительность конденсатора:
 $l_{\text{кл}} = h_2 - h_3 = 358 - 220 = 138 \text{ кДж/кг}$

- Степень повышения давления:

$$\pi = p_2/p_1 = 20 / 2,4 = 8,33$$

- Холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = q_0/i_{km} = 96 / 40 = 2,4$$

Важно заметить, что в данном случае и при последующих расчётах параметры точки 4 подбирались таким образом, что бы можно было получить максимальное значение холодопроизводительности. Для расчётов использовалось значение расхода 15 г/сек. При меньшем расходе в схеме с твёрдофазным испарителем наблюдался срыв режима на дросселе. Поэтому для возможности объективного сравнения обеих схем было предложено производить все расчёты именно на данное значение расхода.

Итак, при массовом расходе элегаза $G_M = 15$ г/сек = 54 кг/час, объёмный расход будет равен:

$$G_{об} = G_M / \rho = 54 / 6,1 = 8,85 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Полная работа компрессора составит:

$$L_{km} = i_{km} * G_M = 42 * 0,015 = 630 \text{ Вт}.$$

Полная холодопроизводительность будет равна:

$$Q_0 = q_0 * G_M = 96 * 0,015 = 1440 \text{ Вт}.$$

Нагрузка на конденсатор составит:

$$L_{кд} = i_{кд} * G_M = 138 * 0,015 = 2070 \text{ Вт}.$$

Нагрузка на теплообменный аппарат:

$$Q_{то} = q_{то} * G_M = 54 * 0,015 = 810 \text{ Вт}.$$

При этом температура за компрессором будет иметь значение $T_2 = 105$ °С.

Раздел 3.4.2. Холодильный цикл на элегазе с твёрдофазным испарителем

Теперь рассмотрим схему с твёрдофазным испарителем (при переходе после дросселя на твёрдую фазу).

Цикл данной установки так же предусматривает регенерацию холода (рисунок 3.14).

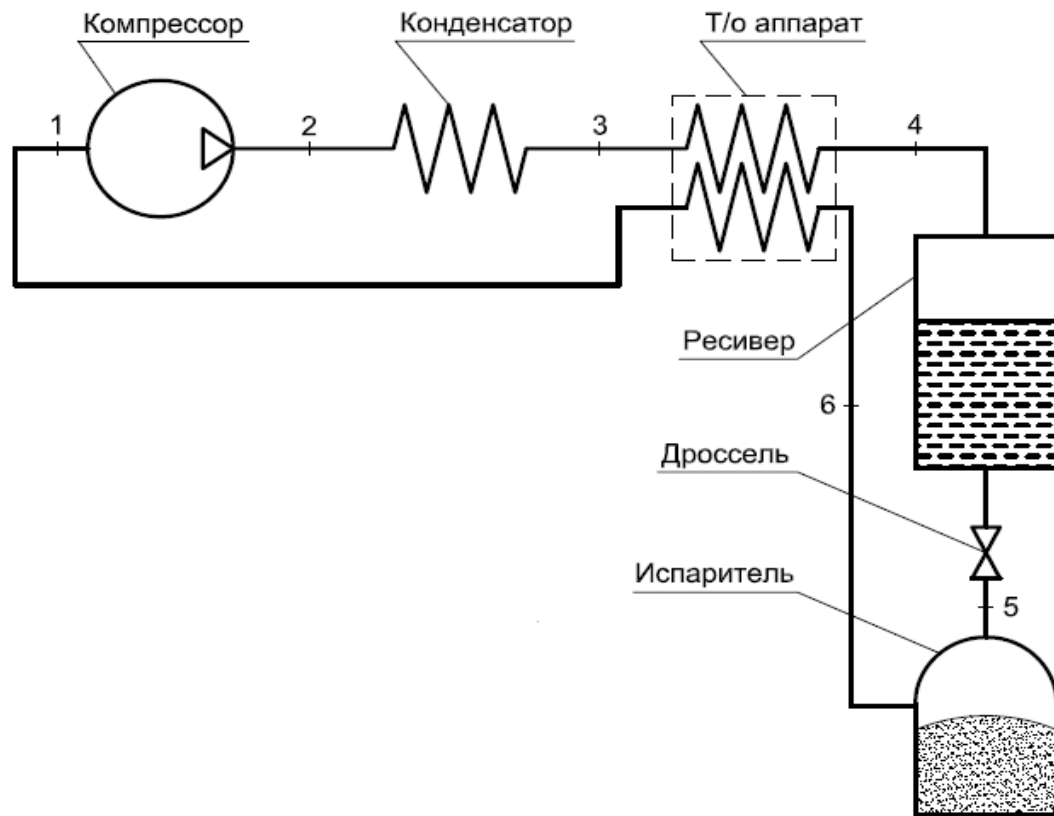


Рисунок 3.14. Схема холодильного цикла на элегазе с твёрдофазным испарителем.

По принципу работы твёрдофазный цикл мало чем отличается от жидкофазного. Различия следующие:

1. На начальном этапе в компрессоре осуществляется изоэнтропное сжатие ($S = \text{const}$) элегаза от давления $p_1 = 1$ атм. до $p_2 = 20$ атм.

2. В теплообменном аппарате жидкий элегаз отдаёт часть тепла обратному потоку и охлаждается до температуры $T_4 = -50$ °С. При этом он имеет давление $p_3 = 2,3$ атм.

3. Затем элегаз поступает на дроссель, где его давление падает до $p_5 = 1$ атм. При этом он имеет температуру $T_5 = -63$ °С.

4. Затем в испарителе происходит сублимация хладагента (при температуре минус 63 °С и давлении 1 атм.).

Диаграмма данного цикла представлена на рисунке 3.15.

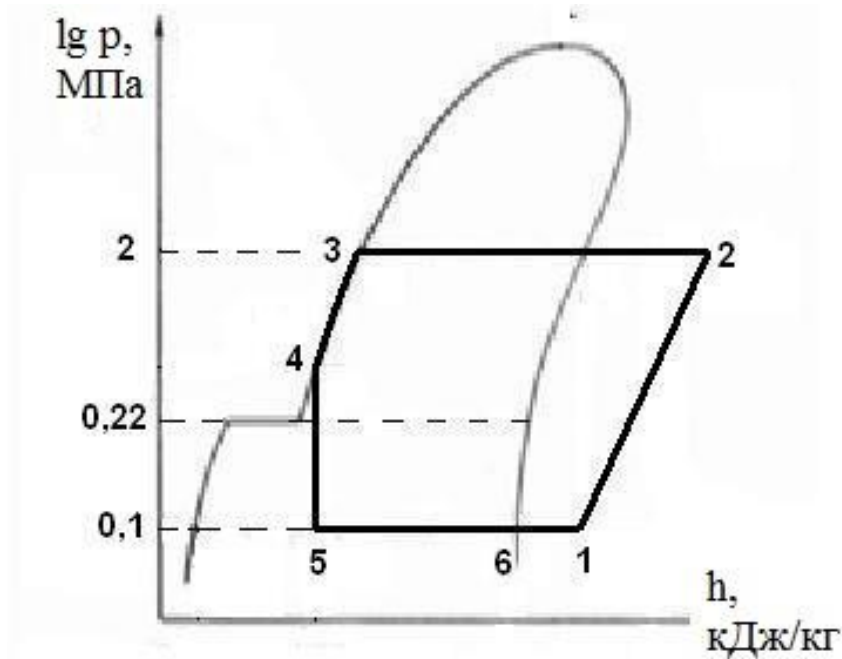


Рисунок 3.15. Диаграмма ($h - \lg p$) холодильного цикла на элегазе с твёрдофазным испарителем.

- 1 - 2 – изоэнтальпное сжатие в компрессоре
- 2 - 3 – конденсация в конденсаторе
- 3 - 4 – предварительное охлаждение прямого потока в теплообменном аппарате
- 4 - 5 – дросселирование
- 5 - 6 – сублимация в испарителе
- 6 - 1 – нагрев обратного потока прямым в теплообменном аппарате

Ниже представлены все основные параметры цикла данной холодильной установки (таблица 5.2).

Таблица 3.2. Параметры холодильного цикла на элегазе с твёрдофазным испарителем.

Точка цикла, №	Температура, °С	Давление, атм.	Энтальпия, кДж/кг
1	- 63	1	323
2	20	20	383
3	20	20	220
4	- 50	2,3	155
5	- 63	1	155
6	- 63	1	258

Основные характеристики данной схемы представлены ниже:

- Удельная холодопроизводительность:
 $q_0 = h_6 - h_5 = 258 - 155 = 103 \text{ кДж/кг}$
- Удельная работа компрессора:
 $l_{\text{км}} = h_2 - h_1 = 383 - 323 = 60 \text{ кДж/кг}$
- Удельная нагрузка на теплообменный аппарат:
 $q_{\text{то}} = h_3 - h_4 = 220 - 155 = 65 \text{ кДж/кг}$
- Удельная производительность конденсатора:
 $l_{\text{кд}} = h_2 - h_3 = 383 - 220 = 163 \text{ кДж/кг}$
- Степень повышения давления:
 $\pi = p_2/p_1 = 20 / 1 = 20$
- Холодильный коэффициент:
 $\varepsilon = q_0/l_{\text{км}} = 103 / 58 = 1,78$

При массовом расходе элегаза $G_M = 15 \text{ г/сек} = 54 \text{ кг/час}$, объёмный расход будет равен:

$$G_{\text{об}} = G_M / \rho = 54 / 6,1 = 8,85 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Полная работа компрессора составит:

$$L_{km} = i_{km} * G_M = 60 * 0,015 = 900 \text{ Вт.}$$

Полная холодопроизводительность будет равна:

$$Q_0 = q_0 * G_M = 103 * 0,015 = 1545 \text{ Вт.}$$

Нагрузка на конденсатор составит:

$$L_{кд} = i_{кд} * G_M = 163 * 0,015 = 2445 \text{ Вт.}$$

Нагрузка на теплообменный аппарат:

$$Q_{то} = q_{то} * G_M = 65 * 0,015 = 975 \text{ Вт.}$$

При этом температура за компрессором будет иметь значение $T_2 = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Несмотря на крайне низкий коэффициент адиабаты у элегаза (1,02-1,04) реализация твёрдофазной схемы потребует использование двухступенчатого компрессора. Также реализация схемы с переходом на твёрдую фазу потребует более мощного теплообменного аппарата. Это связано с большей тепловой нагрузкой при теплообмене прямого и обратного потоков.

Очевидно, что холодопроизводительность схемы с твёрдофазным испарителем больше, чем у схемы с дросселированием на жидкую фазу. Однако, это предполагает и большие энергозатраты. Поэтому ключевым параметром при выборе между двумя данными схемами является требуемый уровень температур. Если в случае с жидкофазной схемой минимальная температура, которую мы можем получить, составит всего лишь минус $50 \text{ }^\circ\text{C}$, то в схеме с твёрдофазным испарителем удастся достичь уровня температур порядка минус $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Это можно реализовать за счёт того, что компрессор может обеспечивать небольшой вакуум на всасывании. Как следствие, давление за дросселем будет составлять не 1 атм., а 0,7 - 0,8 атм., что и позволит достичь в сублиматоре уровень температур вплоть до минус $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Раздел 3.4.3. Сравнение элегаза с другими хладагентами

В настоящее время широко используется большое количество различных хладагентов, как чистых веществ, так и смесевых. Для того чтобы оценить насколько могут быть пригодны предложенные выше схемы холодильных циклов на SF_6 , было решено произвести сравнительный расчёт простейшей холодильной установки для наиболее распространенных в наше время хладагентов.

Для сравнения были выбраны следующие хладагенты: 1. Аммиак, 2. Фреон R-12, 3. Фреон R-22, 4. Фреон R-23, 5. Фреон R-134а, 6. Фреон R-152а, 7. Фреон R-404, 8. Фреон R-410а, 9. Углекислый газ, 10. Фреон R-407, 11. Фреон R-507, 12. Сам элегаз.

Рассматривался обычный холодильный цикл без регенерации тепла. В качестве расширительного устройства используется дроссель. Предполагается, что процесс дросселирования осуществляется по изоэнтальпе ($h = \text{const}$), процесс сжатия в компрессоре - по изоэнтропе ($S = \text{const}$). Процессы кипения и конденсации хладагента протекают при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Схема цикла представлена на рисунке 3.16.

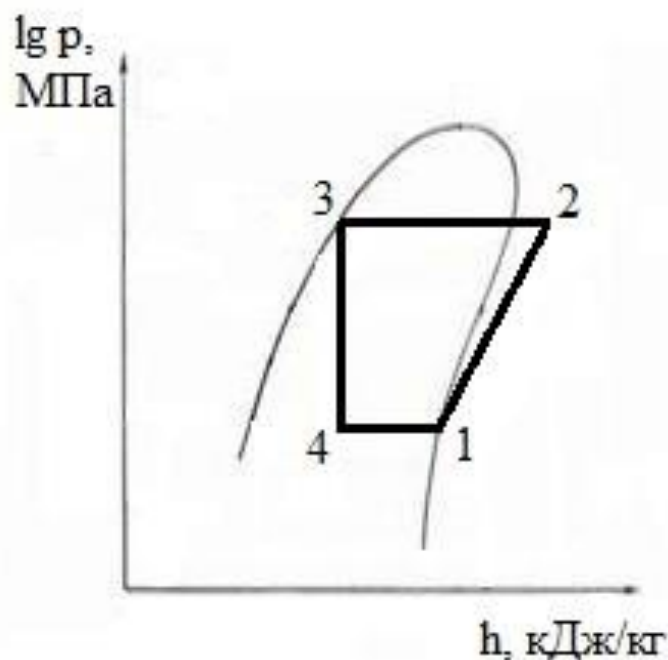


Рисунок 3.16. Схема рассматриваемого холодильного цикла.

1-2: сжатие ($S = \text{const}$)

2-3: конденсация ($p = \text{const}$)

3-4: дросселирование ($h = \text{const}$)

4-1: кипение ($p, T = \text{const}$)

Рассматривается цикл, в котором дросселирование осуществлялось непосредственно после конденсации хладагента, т.е. без дополнительного охлаждения жидкости.

Изначально задавались следующие параметры точек цикла:

Точка 1: $p_1 = 1 \text{ атм.}$

Точка 2: $S_2 = S_1$.

Точка 3: $T_3 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_2 = p_3$.

Точка 4: $p_4 = p_1 = 1 \text{ атм.}$, $h_4 = h_3$.

Для каждого хладагента по известному заранее давлению точки 1 определяется её температура по диаграмме p - T . Как следствие становится известна и энтропия S_1 точки 1. В цикле T_1 является температурой кипения. По известной температуре точки 3 определяется её давление, которое в цикле является давлением конденсации. По известным значениям давления конденсации ($p_2 = p_3$) и энтропии S_1 определяется температура T_2 точки 2. Данная температура несёт большую значимость с той точки зрения, что если она будет достаточно высокой, то потребуются устанавливать на компрессор дополнительный маслоохладитель во избежание зашлаковывания масла. Дополнительное оборудование, разумеется, влечет за собой ненужные финансовые вложения и удорожание установки в целом.

Крайне важным критерием является степень повышения давления в цикле. Поскольку в рассматриваемой схеме сжатие осуществляется от давления 1 атм., то в сводной таблице (таблица 3.3) по всем хладагентам присутствует только столбец, содержащий данные по самому значению давления точки 2 для

каждого рассматриваемого хладагента, что одновременно является значением степени повышения давления.

Точка 3 лежит на левой пограничной кривой (кривая насыщенной жидкости). На основе этого определяется энтальпия h_3 точки 3. Как следствие, становится известна энтальпия $h_4 = h_3$ точки 4.

На заключительном этапе определяется холодопроизводительность, которая, по сути, является основной характеристикой, влияющей на выбор того или иного хладагента. Рассчитывается она следующим образом:

$$q_0 = h_1 - h_4.$$

Ниже представлена сводная таблица (таблица 3.3) по всем основным характеристикам, которые учитываются при подборе хладагента для конкретного цикла.

Таблица 3.3. Сравнение характеристик различных хладагентов.

Хладагент	T_{\min} (при 1 атм), °С	Давление (при $T=20$ °С), атм	T за компрессором, °С	Энтальпия т.1	Энтальпия т.4	Холодопроизводительность Q_0 , кВт
Аммиак	-33,59	8,57	118,56	1417,12	292,19	1124,93
R-12	-30,1	5,67	32,21	338,11	218,83	119,28
R-22	-41,03	9,1	60,7	388,14	224,07	164,07
R-23	-82,26	41,83	103,69	325,81	242,55	83,26
R-23	-63 (при $p=2,73$ атм)	41,83	77,3	333,08	242,55	90,53
R-23	-50,9 (при $p=4,64$ атм)	41,83	64,87	336,79	242,55	94,24
R-134a	-26,43	5,72	28,5	381,32	227,23	154,09
R-152a	-25,3	5,15	37,98	485,11	230,72	254,39
R-404	-46	10,86	30,06	339,92	229,87	110,05
R-410a	-52,53	14,35	65,13	396,75	232,64	164,11
R-410a	-50,9 (при $p=1,09$ атм)	14,35	63,55	397,74	232,64	165,1
CO ₂	-94,55	57,24	185,32	409,96	255,53	154,43
CO ₂	-63 (при $p=3,88$ атм)	57,24	125,92	427,67	255,53	172,14
CO ₂	-50,9 (при $p=6,59$ атм)	57,24	101,85	432,24	255,53	176,71
R-407a	-38,81	9,32	39,84	375,75	229,87	145,88
R-507	-46,99	11,26	43,61	342,75	224,87	117,88
SF ₆	-63	18,12	130	256,89	220,11	36,78
SF ₆	-50,9 (при $p=2,2$ атм)	18,12	105	262,09	220,11	41,98

Для некоторых хладагентов производился дополнительный расчёт, при котором параметры точки 1 определялись не исходя из давления кипения (в общем случае оно равно 1 атм.), а исходя из температуры кипения. Это связано с тем, что ряд хладагентов позволяют при дросселировании до давления 1 атм. получить более низкую температуру, чем минус 63 °С, которую имеет элегаз при данном давлении. Для того, чтобы можно было провести корректные оценки параметров цикла, было решено рассматривать их при одинаковой температуре кипения в испарителе. Поскольку одновременно производилось сравнение как с жидкофазной схемой реализации холодильного цикла на элегазе (раздел 1, Глава 5), так и с твёрдофазной (раздел 2, Глава 5), было предложено так же проводить расчёт при температуре кипения минус 50,9 °С, которая характерна как раз для схемы с жидкофазным испарителем.

Из приведённой выше таблицы видно, что ряд хладагентов, имея более предпочтительные показатели с точки зрения холодопроизводительности, в то же время имеют и существенный недостаток: они не позволяют достичь в цикле даже температуры минус 50,9 °С, которая характерна для жидкофазного цикла на элегазе. К таким хладагентам относятся: аммиак, R-12, R-22, R-134a, R-152a, R-404, R-407a, R-507.

Теперь рассмотрим хладагенты, которые позволяют достичь уровень температур минус 50,9° С и минус 63° С.

Фреон R-23 является хладагентом высокого давления [108]. Как правило он используется в низкотемпературных каскадных холодильных установках, уровень температур в которых составляет порядка минус 100° С. Существенным недостатком фреона R-23 является его высокое давление нагнетания (при $T = 20$ °С, $p = 41,83$ атм.) [109]. Этот факт исключает возможность его использования в классическом холодильном цикле с конденсацией на уровне температур окружающей среды. Аналогичная ситуация и с фреоном R-508 [110], который в некоторых случаях используется в качестве замены R-23 (в сводной таблице данные по фреону R-508 не представлены, поскольку они незначительно отличаются от характеристик фреона R-23).

Что касается углекислого газа, то он, как и элегаз, при атмосферном давлении сублимирует, переходя в паровую фазу. При $p = 1$ атм. CO_2 имеет температуру сублимации минус 78°C . Однако, помимо крайне высокого давления нагнетания, CO_2 имеет следующий существенный недостаток: при дросселировании на 1 атм. он даёт не мелкодисперсные кристаллы, как элегаз, а пену. Поскольку его вспенивание приводит к моментальному заполнению всего объёма испарителя, данное свойство исключает возможность использования углекислого газа как хладагента в классическом холодильном цикле. Как следствие, эффективность такой установки будет крайне низкой.

Фреон R-22, а так же популярные в настоящее время R-404, R-407a и R-507 при своих температурах кипения при 1 атм. значительно превосходят элегаз по холодопроизводительности [111, 112], имея при этом неплохие показатели по давлению нагнетания и температуре за компрессором. Однако, всё же минимальная температура, которую можно получить, используя упомянутые хладагенты, не дотягивает даже до уровня температур холодильного цикла на элегазе с жидкофазным исполнением испарителя. Более того, фреон R-22 согласно Монреальскому протоколу к 2020 году должен быть полностью выведен из эксплуатации.

Из оставшихся хладагентов, только фреон R-410 может конкурировать с элегазом, и то только до уровня температур около минус 50°C . Это связано с тем, что он имеет температуру кипения всего лишь минус $51,5^\circ\text{C}$.

Из изложенных выше статистических выкладок можно сделать вывод о целесообразности использования элегаза в качестве хладагента в установках, рассчитанных на уровень температур от минус 60 до минус 70°C . Особенности конструирования такого типа установок были изложены выше (Глава 3).

Продолжая сравнения хладагентов по параметру стабильности свойств, важно отметить стабильность элегаза во времени эксплуатации и низкую стабильность хладагентов C-H-F-группы, к которым относятся R-134a и все смеси 400-х номеров, в которых R-134a является обязательным компонентом [113, 114]. Из-за их нестабильности приходится применять дорогие

синтетические масла, а машины на этих хладагентах имеют рабочий ресурс не более 10 лет, что втрое меньше прежних машин.

Наиболее широкое применение элегаза в качестве хладагента видится на кораблях. Это обуславливается, в первую очередь, тем, что элегаз обладает прекрасными пожаротушащими свойствами и нетоксичен.

Заключение

1. Получены данные фазового равновесия бинарной смеси «азот - элегаз» в области малых концентраций (до 0,84% массовых) в жидкой и паровой фазах.
2. Разработан упрощённый способ очистки, рассчитанный на регенерацию небольших объёмов (10 – 50 м³) элегаза.
3. Исследован способ очистки и регенерации элегаза на основе метода массовой кристаллизации. Данный способ позволяет получать высокочистый продукт в непрерывном цикле и в широком диапазоне производительности.
4. Разработана и испытана простая технология регенерации элегаза. Предложенная схема очистки рассчитана для реализации на небольших высоковольтных подстанциях с использованием холода окружающей среды.
5. Испытана технология регенерации элегаза, рассчитанная на очистку элегаза в промышленных объёмах. Данная схема предназначена для централизованной системы сбора и регенерации больших объёмов элегаза.
6. Экспериментально доказана работоспособность разработанных схем очистки элегаза.
7. Исследован холодильный цикл с использованием элегаза, позволяющий осуществлять фазовый переход «жидкость – твердое тело» с целью получения низких температур (от минус 70 до минус 50 °С) при одноступенчатом сжатии.

Список использованной литературы

1. Becher, W. The Decomposition of SF₆ in Electric Arcs and Sparks / W. Becher, J. Massonne // ETZ. - A91. - 1970. - N11. - P. 605 -610.
2. Процесс очистки шестифтористой серы от примесей принадлежит [Текст] : пат. № 2.462.379 (США): МПК US 2462379 А / Джон Ф. Галл ; заявитель и патентообладатель Pennsylvania Salt Mfg Co ; заявл. 28.06.1947 ; опубл. 22.02.1949, Кл. 23-205.
3. Production of Sulfur Hexafluoride [Текст] : пат. № 493556 (Канада) : МПК C01B 17/45 (2006.01) / Джон Ф. Галл ; заявитель и патентообладатель The Pennsylvania Salt Manufacturing Company (Afghanistan); заявл. 23.06.1948; опубл. 09.06.1953.
4. Process for the Preparation of Sulphur Hexafluoride [Текст] : пат. №1175774 (Великобритания) : МПК C01B17/45; C01B17/46 / заявитель и патентообладатель Montedison S.P.A. ; заявл. 29.01.1968; опубл. 23.12.1968.
5. Надёжность комплектных распределительных устройств с элегазовой изоляцией. Анализ зарубежного опыта / А.М. Абдурахманов [и др.] // Электро. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. – 2013. – Вып. 1. – С. 16-21.
6. A twenty-five years review of experience with SF₆ gas insulated substations (GIS) / D. Kopejtkova [et al.] // The Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE). - Paris, France, 1992. - P. 23-101.
7. Полтев, А.И. Конструкции и расчет элегазовых аппаратов высокого напряжения / А.И. Полтев. – Л. : Энергия, Ленинградское отделение, 1979. – 240 с.
8. ТУ 6-02-1249-83. Элегаз повышенной чистоты. Фториды. Сера. Нормативно-технический документ. – М. : Стандартинформ, 1983. – 12 с.
9. IEC 60376:20005 Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF₆) for use in electrical equipment. International Standard. – Switzerland: International Electrotechnical Commission. – М. : Standardinform, 2005. – 23 p.

10. Барабанов, В.Г. Озонобезопасные альтернативы и заменители. Пропелленты, хладагенты, вспениватели, растворители, огнегасящие средства : Учебное пособие / В.Г. Барабанов [и др.]. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2003. – 304 с.

11. Solver, С.-Е. Intermediate results from on-going CIGRE enquire on reliability of high voltage equipment / С.-Е. Solver [et al.] // Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE), SC A3 Colloquium. - Rio de Janeiro, Brazil, 2007. – 106 p.

12. Cheung, C.N. Report on the second international survey on high voltage gas insulated substations (GIS) service experience. Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE) / C.N. Cheung [et al.] // Paris, France, 2000. – 74 p.

13. Cheung, C.N. Report on the second international survey on high voltage gas insulated substations (GIS) service experience/ C.N. Cheung [et al.] // Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE). – Tech. Brochure 150. – Paris, France, 2000. – 67 p.

14. Мисриханов, М.Ш. О надёжности КРУЭ и коммутационных аппаратов с традиционной изоляцией / М.Ш. Мисриханов, К.В. Мозгалев, А.В. Шунтов // Электрические станции. – 2003. – Вып. № 11. – С. 32-39.

15. Cheung, C.N. Report on the second international survey on high voltage gas insulated substations (GIS) experience in the expectancy, maintenance and invironmental issues / C.N. Cheung [et al.] // Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE), London, U.K., 1999. – Paper 500-05.

16. Абдурахманов, А.М. Влияние продолжительности эксплуатации на отказы выключателей в высоковольтных электрических сетях / А.М. Абдурахманов, М.Ш. Мисриханов, А.В. Шунтов // Электрические станции. – 2007. – Вып. № 7. – С. 59-63.

17. Istad, M. Thirty-six years of service experience with a national population of gas-insulated substations / M. Istad, M. Runde // IEEE Transaction of Power Delivery, 2010. – vol. 25, no. 4. – P. 2448 - 2454.

18. О надёжности ячеек элегазовых выключателей 110 – 750 кВ подстанций / А.М. Абдурахманов [и др.] // Электрические станции. – 2011. – Вып. №1. – С. 51-54.

19. Bolin, P. Reuse of SF₆ gas in electrical power equipment and final disposal / P. Bolin // Report on the conference Emission Reduction Strategies, Electra, San Diego, 2000. – P. 43-71.

20. Jannik, P. Das SF₆-reuse-konzept als beispiel weltweiter productverant wortlichkeit / P. Jannik // ETG congress, Hamburg, 2003. – 54 p.

21. Процесс тонкой очистки шестифтористой серы (Process for fine purification of sulphur hexafluoride) [Текст] : пат. №2103195 (Великобритания) : МПК C01B17/45 ; H01B3/16; (IPC1-7): C01B17/45 / Мазурин И. М. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «ЭНИН им. Г.М. Кржижановского» ; заявл. 01.07.1980, опубл. 20.07.1983.

22. Процесс очистки шестифтористой серы [Текст] : пат. № 4039646 (США) : МПК C01B17/45; C01B17/46; (IPC1-7): C01B17/45/ Массон И. (США) Бехер В. (США) ; заявитель и патентообладатель Кали Хеми АГ (Ганновер, ФРГ) ; заявл. 14.02.1975 ; опубл. 02.08.1977, Кл. 423-469.

23. Мазурин, И.М. Направленная кристаллизация - как основной процесс очистки и регенерации элегаза : дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.14/ Мазурин Игорь Михайлович ; Москва, - 2006. - 290 л. - РГБ ОД, - 71:07 -5/260.

24. Аракелян, В.Г. Элегазовое электротехническое оборудование. Технические требования к производству для обеспечения качества элегаза в оборудовании и меры обеспечения санитарно-гигиенической и экологической безопасности / В.Г. Аракелян // Руководящий документ. - 16.066 – 05. – 101 с.

25. Alms, L. Sulfur hexafluoride (SF₆) Recycling program for out of service equipment / Lorinda Alms, Chad Tameling // 4th Int. conference on SF₆ and environmental, San Antonio, Texas, 2006. – P. 17-21.

26. Rothlisberger, L. SF₆ emissions reductions through recovery/recycling/reuse / L. Rothlisberger // EPA SF₆ workshop, Phoenix, 2009. – P. 5-8.

27. Bartakova, B. Electrotech. / B. Bartakova, J.Klump // Obsor: 1978, - V.67. - N4. – P. 230-233.

28. Van Brunt, R. Physics and chemistry of partial discharge and corona / R. Van Brunt // IEEE Trans. On Diel. and Electr. Insul. – No. 1. - 1994. – 48 p.
29. Balzer, G. German utilities, experience with the service performance of GIS / Balzer G., Neumann C., Strnad A. // Rev. l'ectrecite l'electronique, Feb. 2002. – P.45-50.
30. Lauzon, D.C. A novel purification process for used SF₆ from electrical installations / D.C. Lauzon // Int. conference on SF₆ and environmental, Scottsdale, 2004. – P. 24-30.
31. КРУЭ типоряда 8DN8 // Каталог Siemens AG. Energy Sector. – М., 2011. – 22 с.
32. Линии электропередачи с газовой изоляцией // Каталог Siemens AG. Energy Sector. – М., 2012. – 18 с.
33. Дементьев, Ю.А. Основные требования к силовым трансформаторам с элегазовой изоляцией / Ю.А. Дементьев, А.Е. Филиппов, А.А. Дробышевский // Энергоэксперт. – 2012. – Вып. №4. – С. 56-60.
34. Piemontesi, M. Sorption of SF₆ and SF₆ decomposition products / M. Piemontesi // IEEE International symposium on electrical insulation, Montrael, Canada, 1996. – P. 43-47.
35. Glaubitz, P. Gas-insulated-substations SF₆ gas handling / P. Glaubitz // EPA's workshop on SF₆-emissions reduction strategies, Atlanta, Georgia, 2012. – P. 34-38.
36. IEC 60376:1973 Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF₆) for use in electrical equipment. International Standard. – Switzerland: International Electrotechnical Commission. – М. : Standardinform, 1973. – 16 p.
37. IEC 60480:1974 Guidelines for the checking and treatment of sulphur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use. – М. : Standardinform, 1974. – 44 p.
38. IEC 60480:2004 Guidelines for the checking and treatment of sulphur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use. – М. : Standardinform, 2004 – 70 p.

39. ГОСТ Р 54426-2011 (МЭК 60480:2004). Руководство по проверке и обработке элегаза (SF₆), взятого из электрооборудования, и технические требования к его повторному использованию. – М. :Стандартинформ, 2011. – 28 с.

40. CIGRE TF 23.10.01: SF₆ Recycling Guide – Re-Use of SF₆ Gas in Electrical Power Equipment and Final Disposal., 1) Electra No 173 (1997). - Technical Brochure No 117, 1997. - P. 43-71.

41. Nitta, T. Factors controlling surface flashover in SF₆ gas insulated systems / Nitta T., Shibuya Y. // IEEE-PAS, 2004. – P. 12-15.

42. Мазурин, И.М. Прикладные вопросы использования элегаза в промышленности / И.М. Мазурин, Р.Л. Герасимов, Е.Н. Безбородова // Энерго-
info. – 2010. – Вып. № 1. – С.10-14.

43. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М. : Химия, 1974. - 408 с.

44. Piemontesi, M. Analysis of decomposition products of sulphur hexafluoride by spark discharges at different spark energies / Piemontesi M., Zaengi W. // 9th International Sympos. on High. Voltage Engineering, Graz, 1995. – P. 9-12.

45. А.с. 794963 СССР, МПК С 01 В 17/45. Способ регенеративной очистки шестифтористой серы [Текст] / Мазурин И.М., Нетупский М.Л. (СССР). - 296730/23-26; заявитель Государственный научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского; заявлено 01.09.80; опубл. 07.10.84, Бюл. 37.

46. Boudene, C. Identification and study of some properties of compounds resulting from the decomposition of SF₆ under the effect of electrical arcing in circuit breakers / C. Boudene, J.I. Clouet // Rev. Gen.d, Electricite, Special issue, 1974. – P. 34-36.

47. Cady, G.H. Hydrolisys of sulfuryl fluoride / G.H. Cady, S. Misra // Inorganic chemistry, 1974. – 73 p.

48. Tominaga, S. SF₆ gas equipment / S. Tominaga, H. Kuwahara // IEEE-PAS-100, 1981. – P. 18-21.

49. Pitroff, M. Product Stewardship for SF₆ / M. Pitroff, H. Krahling, I. Preisseger // Int. Simp. On Electrical insulate materials, Himeji, 2001. – P. 3-6.
50. Способ удаления SO₂F₂ из гексафторида серы [Текст] : пат. № 1212245 (ФРГ) : МПК C01B17/45 / Массон И. ; заявитель и патентообладатель Кали Хеми АГ (Ганновер, ФРГ) ; заявл. 17.08.1963 ; опубл. 24.03.1966.
51. Очистка шестифтористой серы (SF₆) [Текст] : пат. № 3.361.532 (ФРГ) : МПК C01B, 17/45; Массон И. ; заявитель и патентообладатель Кали Хеми АГ (Ганновер, ФРГ) ; заявл. 07.07.1965 ; опубл. 02.01.1968.
52. Процесс очистки шестифтористой серы [Текст] : пат. № 4039646 (США) : МПК C01B17/45; C01B17/46; (IPC1-7): C01B17/45 ; Кл. 423-469/ Массон И. (США) Бехер В. (США) ; заявитель и патентообладатель Кали Хеми АГ (Ганновер, ФРГ) ; заявл. 14.02.1975 ; опубл. 02.08.1977.
53. Method for the preparation of sulphur hexafluoride of high purity [Текст] : пат. № US 4186180 А. (США) ; МПК C01B17/45, C01B17/46 ; Кл. 423-469/ Alberto Di Gioacchino, Giulio Tommasi, Mario de Manuele (ИТ) ; заявитель и патентообладатель Montedison S.P.A. ; заявл. 17.04.1978; опубл. 29.01.1980.
54. Адсорбционно-десорбционный метод очистки SF₆ [Текст] : пат. №3.675.392. (США) : МПК B01d 53/14 / Райтер Д. (США) ; заявитель и патентообладатель I-T-E Imperial Corporation (Филадельфия, США) ; заявл. 30.01.1970 ; опубл. 11.07.1972, Кл. 55/25.
55. Chu, F.Y. SF₆ Decomposition in gas insulated equipment / F.Y. Chu // IEEE Transactions on electrical insulation, Vol. EE-21, No.5, 1986. – P. 20-25.
56. Hampton, B.F. Diagnostic Measurements at UHF in Gas Insulated Substations / B.F. Hampton, R.J. Meats // IEE Proceedings, Vol. 135, Pt. C, No. 2, 1988. – P. 137-144.
57. Gulski, E. Digital Analysis of Partial Discharges / E. Gulski // IEEE Trans. on Dielectrics and Elec. Insulation, Vol. 2 No. 5, 1995, - P. 822-837.
58. CIGRE : Long-term Performance of SF₆ insulated systems, Task Force 15.03.07. Int. Council Large Elektric Systems (CIGRE), Paris, France, 2002. – P. 45-49.

59. Boeck, W. Effect of Surface Roughness and Curvature on Streamer Inception and Breakdown N₂/SF₆ Mixtures / W. Boeck, R. Graf, M. Finkel // 7th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, 2003. – Pp. 543-546.

60. SF₆ properties, and use in MV and HV switchgear. Cahier technique No. 188. Schneider Electric, 2003. – 81 p.

61. Инструкции по расследованию и учёту технологических нарушений в работе энергосистем, электростанций, котельных, электрических и тепловых сетей, М.: Энергосервис, 2003. – 98 с.

62. Niemeyer, I. S₂F₁₀ in SF₆ insulated equipment / I. Niemeyer // VIIth Intern. Sympos, Knoxville, 2006. – P. 42-45.

63. CIGRE : SF₆ recycling guide – Re-use of SF₆ gas in electrical power equipment and final disposal, Task Force 23.10.01. Electra №173. Paris, 1997. – P. 12-18.

64. Pitroff, M. Separation of SF₆-N₂ mixtures / M. Pitroff // 2nd European conference on industrial electrical equipment and environment, Paris, 2000. – P. 61-68.

65. Neumann, C. PD measurements on GIS of different designs by nonconventional UHF sensors / C. Neumann [et al.] // Int. Council Large Electric Systems (CIGRE). – Paris, France, 2000. – 98 p.

66. SF₆ – оборудование и приборы для работы с элегазом // Каталог оборудования DILO. – М., 2011. – 114 с.

67. SF₆ оборудование и приборы для работы с элегазом // Каталог оборудования DILO. – М., 2012. – 126 с.

68. Stuckless, H.A. Degradation of silica-filled epoxy spacers by arc contaminated gases in SF₆ insulated equipment / H.A. Stuckless, J.M. Braun, F.Y. Chu // IEEE-PAS-104. – 2005. – 102 p.

69. Solvay fluor und derivate gmbh: concept for the reuse of used SF₆ / Каталог оборудования Solvay. – GmbH., 2003. – Вып. №8 – 38 с.

70. SF₆ – оборудование и приборы для работы с элегазом // Каталог оборудования DILO. – М., 2013. . – 132 с.

71. Pedersen, A. HV Breakdown in sulfur hexafluoride / A. Pedersen // Proc. XVth international conference on phenomena in ionized gases, Academy of sciences Minsk USSR, 1981. - P. 301-310.
72. Graf, R. Defect Sensibility of N₂-SF₆ Gas Mixtures with Equal Dielectric Strength / R. Graf, W. Boeck // Annual Report CEIDP 2000, Victoria, Vol. 1. – P. 422-425.
73. Перельштейн, И.И. Термодинамические свойства шестифтористой серы / И.И. Перельштейн. - М. : Госторгиздат, 1961. – 47 с.
74. Рапопорт, Ф.М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М. Рапопорт, А.И. Ильинская. – М. : Изд.хим.лит., 1963. – 420 с.
75. Мюллер, Г. Газы высокой чистоты / Г. Мюллер, Г. Гнаук ; пер. с нем. под ред. С. С. Бердоносова, А. Н. Несмеянова. – М. : Мир, 1968. - 236 с.
76. Метод очистки элегаза с использованием дистилляции, ректификации и сублимации [Текст] : пат. №44-44654 (Япония) : МПК C01B 17/45 / Джон Вильямс; заявитель и патентообладатель J.Williams; заявл. 01.04.1967 ; опубл. 09.06.1969.
77. Устройство регенерации газа для выключателей тока газонаполненного типа [Текст] : пат. № 3.210.952 (США) : МПК H01H33/57 / Стром А. П. (США) ; заявитель и патентообладатель Westing-house Electric Corporation (Питсбург, США) ; заявл. 11.12.1961 ; опубл. 12.10.1965.
78. Mc Allister, I.W. Electric Fields and Electrical Insulation / I.W. Mc Allister // IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 9, No 5, 2002. – P. 672-696.
79. Herron, J.T. A Critical Review of the Chemical Kinetics of SF₄, SF₅, and S₂F₁₀ in Gas Phase / J.T. Herron // Int. J. Chem. Kinet., Vol. 19, 1987. – P. 129-142.
80. Morison, H.D. Production and decay of S₂F₁₀ in a disconnect switch / H.D. Morison, V.P. Cronin // Gaseous Dielectrics VII ed LG Christophoron, Phenum Press New York, 1994. – P. 21-24.
81. Jannik, P. INTRODUCTION OF A NEWLY DEVELOPED PURIFICATION PROCESS FOR USED SF₆ FROM ELECTRICAL EQUIPMENT / Peter Jannik, Michael Pittroff // Solvay Fluorides LLC, Arizona, 2007. – P. 13-17.

82. Piemontesi, M. Generation and decay of $S_2O_2F_{10}$ in SF_6 insulation / M. Piemontesi, L. Niemeyer // 9th International Sympos. on High. Voltage Engineering, Graz, 1995. – P. 42-45.

83. А.с. 545578 СССР, МПК С 01 В 17/45. Способ очистки шестифтористой серы [Текст] / Мазурин И.М., Поляков А.В., Борисоглебский В.П., Шевцов А.В. (СССР). - 2015408/26; заявитель Государственный научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского; заявлено 18.04.74; опубл. 05.02.77, Бюл. № 5.

84. А.с. №794962 СССР, МПК С 01 В 17/45. Способ очистки шестифтористой серы [Текст] / Мазурин И.М., Поляков А.В., Борисоглебский В.П., Шевцов А.В. (СССР). - 2015408/26; заявитель Государственный научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского; заявлено 18.04.74; опубл. 07.09.80, Бюл. № 5.

85. А.с. 911853 СССР, МПК С 01 В 17/45. Способ регенеративной очистки шестифтористой серы [Текст] / Мазурин И.М., Нетупский М.Л. (СССР). - 296730/23-26; заявитель Государственный научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского; заявлено 01.09.80; опубл. 07.10.84, Бюл. 37.

86. Procédé de purification fine de l'hexafluorure de soufre et hexafluorure de soufre ainsi purifié [Текст] : пат. № 2509712 (Франция) : МПК С01В17/45; Н01В3/16; (IPC1-7): С01В17/45; Н01В3/16 / Dmitriev N.A. [et al.] ; заявитель и патентообладатель Gosudarstvenny Energetichesky ; заявл. 21.01.1983 ; опубл. 03.06.1985.

87. Process for fine purification of sulphur hexafluoride from impurities [Текст]: пат. № 4380532 (США) : МПК С01В17/45 / Igor M. Mazurin [et al.], заявитель и патентообладатель Igor M. Mazurin [et al.], заявл. 01.07.1981; опубл. 19.04.1981.

88. Lauzon, D.C. A novel purification process for used sf_6 from electrical equipment / D.C. Lauzon, P. Jannik // Solvay Fluorides LLC, Arizona, 2004. – P. 61-64.

89. Паянен, Р.И. Исследование теплообмена SF_6 в обратном цикле Ренкина с фазовым переходом «жидкость-твёрдое тело / Р.И. Паянен, И.М. Мазурин // Теплоэнергетика. Энергия-2012: материалы VII региональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. В 7-и т. / Иваново: ФГБОУ ВПО Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2012. – Том 1. Часть 2. – С.120-125.

90. Sauers, I. On S_2F_{10} formation in spark breakdown of SF_6 / I. Sauers // IEEE symposium on electrical insulation, 1988. – P. 31-35.

91. Gmelin, L. Handbuch der Anorganischen Chemie / L. Gmelin. - Springer-Verlag. - Vol. 9, 8th Edition, 1978. – Pp. 33-201, Vol. 14, 1974, P. 131-132, Vol. 3, 1958, P. 639-643.

92. Паянен, Р.И. Схемы регенерации элегаза из высоковольтных аппаратов / Р.И. Паянен, И.М. Мазурин // Электро. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. – 2014. – Вып. №3. – С. 24-27.

93. Гельперин, Н.И. Основы техники кристаллизации расплавов / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. - М. : Химия, 1975. - 351 с.

94. Graf, R. Determination of Inception and Breakdown Voltages of N_2/SF_6 Gas Mixtures in Strong Inhomogeneous Fields / R. Graf, G. Schoffner // Gaseous Dielectrics IX, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, ISBN 0-306-46704-4. - P. 511-516.

95. Хитц, Х. Критические числа Рэлея для естественной конвекции воды / Х. Хитц, У. Уэстуотер // Теплопередача. Мир. - 1971. - Вып. №2. – С. 30-33

96. Боджер, Б. Влияние подъёмных сил на процессы плавления и затвердевания // Б. Боджер, У. Уэстуотер // Теплопередача. Мир. – 1971. – Вып. №1. – С. 21-25.

97. Григорьев, В.А. Тепло- и массообменные аппараты криогенной техники / В.А. Григорьев, Ю.И. Крохин. - М. : Энергоиздат, 1982. – 312 с.

98. Горелик, А.Г. Десублимация в химической промышленности (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / А.Г. Горелик, А.В. Амитин - М.: Химия, 1986. – 272 с.

99. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин – Л.: Химия, 1971. – 824 с.

100. О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой : Постановление Правительства РФ от 24.03.2014 N 228 [Электронный ресурс] – М., 2014. – Режим доступа: <http://www.pravo.gov.ru>, 26.03.2014. , свободный – Загл. с экрана.

101. Маке В. Учебник по холодильной технике / В. Мааке, Г.-Ю. Эккерт, Ж.-Л. Кошпен ; пер. с фр. под ред. д-ра техн. наук В. Б. Сапожникова. – М. : Изд-во Московского университета, 1998. – 1142 с.

102. Лыков, А.В. Тепломассобмен : справочник / А.В. Лыков. - М.: Энергия, 1972. - 560 с.

103. Паянен, Р.И. Холодильный цикл для восстановления свойств элегаза / Р.И. Паянен, И.М. Мазурин // Холодильная техника. – 2013. – Вып. № 5. – С. 30-33.

104. Цуранов, О.А. Холодильная техника и технология: учебник для вузов / О.А.Цуранов, А.Г.Крысин. - СПб. : Санкт-Петербург, 2004. - 448 стр.

105. Перельштейн, И.И. Шестифтористая сера / И.И. Перельштейн. – М. : Пищевая промышленность, 1962. – 47 с.

106. Брайдерт, Г.-Й. Проектирование холодильных установок / Г.-Й. Брайдерт ; пер. с нем. под ред. Л.Н. Казанцева. – М. : Техносфера, 2006. – 336 с.

107. Румянцев, Ю.Д. Холодильная техника : учебник для вузов / Ю.Д. Румянцев, В.С. Калюнов. – СПб. : Изд-во Профессия, 2005 - 360 с.

108. Полевой, А. А. Холодильные установки / А. А. Полевой. – СПб. : Профессия, 2011. – 472 с.

109. Курылёв, Е.С. Холодильные установки / Е.С. Курылёв, В.В. Оносовский, Ю.Д. Румянцев. – СПб. : Политехника, 1999. – 576 с.

110. Полевой, А. А. Монтаж холодильных установок / А. А. Полевой. – СПб. : Профессия, 2011. – 264 с.

111. Данзанов, В.Д. Основы хладотехники [Электронный ресурс] / В.Д. Данзанов. – СПб. : Профессия, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

112. Brown, J. S. Evaluation of potential R-22 substitute refrigerants using fundamental thermodynamic parameters / J. Steven Brown // International Congress of Refrigeration 2007, Beijing. – P. 13-17.

113. Лебедев, Д. П. Тепло- и массообмен в процессах сублимации в вакууме / Д.П. Лебедев, Т.Л. Перельман. – М. : Энергия, 1973. – 336 с.

114. Сывороткин, В.Л. Глубинная дегазация земли и глобальные катастрофы / В.Л. Сывороткин. - М. : Геоинформцентр, 2002. – 250 с.

**Приложение А. Результаты экспериментальных исследований
фазового равновесия бинарной смеси «азот-элегаз»**

В данном приложении приводятся экспериментальные данные по масс-спектрометрическому анализу состава бинарной смеси «азот – элегаз». В нижеприведённых таблицах представлены данные по концентрациям различных примесей в изучаемой смеси в паровой и жидкой фазах.

Таблица А.1 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз» в паровой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	1,186
108	SF_4^+	0,086
89	SF_3^+	0,275
70	SF_2^+	0,127
51	SF^+	0,136
32	S^+	0,073 (*)
19	F^+	0,009
54	SF_4^{++}	0,041
44,5	SF_3^{++}	0,005
35	SF_2^{++}	0,019
25,5	SF^{++}	0,004
Расчётная база	Итого:	1,961

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,0733 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация азота: } C_{\text{об}} = \frac{0,0733}{1,961} * 100\% = 3,74 \% \text{ (объёмных),}$$

$$\text{Массовая концентрация азота: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M_{\text{азота}}}{M_{\text{элегаза}}} = 3,74 * \frac{28}{146} = 0,72 \% \text{ (массовых).}$$

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,002 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация кислорода: } C_{\text{об}} = \frac{0,002}{1,961} * 100\% = 0,102 \%$$

(объёмных),

$$\text{Массовая концентрация кислорода: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M_{\text{кислорода}}}{M_{\text{элегаза}}} = 0,102 * \frac{32}{146} = 0,022 \%$$

(массовых).

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона $^{32}\text{S}^+$.

Таблица А.2 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз» в жидкой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	1,263
108	SF_4^+	0,093
89	SF_3^+	0,295
70	SF_2^+	0,139
51	SF^+	0,148
32	S^+	0,075 (*)
19	F^+	0,010
54	SF_4^{++}	0,044
44,5	SF_3^{++}	0,006
35	SF_2^{++}	0,020
25,5	SF^{++}	0,004
Расчётная база	Итого:	2,096

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,015 мА. (**)

Объёмная концентрация азота: $C_{об} = \frac{0,015}{2,096} * 100\% = 0,715\%$ (объёмных),

Массовая концентрация азота: $C_{мас} = C_{об} * \frac{M_{азота}}{M_{элегаза}} = 0,715 * \frac{28}{146} = 0,137$

% (массовых).

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,0004 мА. (**)

Объёмная концентрация кислорода: $C_{об} = \frac{0,0004}{2,096} * 100\% = 0,019\%$

(объёмных),

Массовая концентрация кислорода: $C_{мас} = C_{об} * \frac{M_{кислорода}}{M_{элегаза}} = 0,019 * \frac{32}{146} =$

0,0042 % (массовых).

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона $^{32}S^+$.

Таблица А.3 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз» в паровой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	1,173
108	SF_4^+	0,077
89	SF_3^+	0,265
70	SF_2^+	0,121
51	SF^+	0,131
32	S^+	0,067 (*)
19	F^+	0,007
54	SF_4^{++}	0,033
44,5	SF_3^{++}	0,004
35	SF_2^{++}	0,013
25,5	SF^{++}	0,003

Расчётная база	Итого:	1,894
----------------	--------	-------

(*) – расчётная величина. Ионный пик ${}_{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп ${}_{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,0337 мА. (**)

Объёмная концентрация азота: $C_{\text{об}} = \frac{0,0337}{1,894} * 100\% = 1,78\%$ (объёмных),

Массовая концентрация азота: $C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ азота}}{M \text{ элегаза}} = 1,78 * \frac{28}{146} = 0,341\%$

(массовых).

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,001 мА. (**)

Объёмная концентрация кислорода: $C_{\text{об}} = \frac{0,001}{1,894} * 100\% = 0,053\%$

(объёмных),

Массовая концентрация кислорода: $C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ кислорода}}{M \text{ элегаза}} = 0,053 * \frac{32}{146} =$

0,012 % (массовых).

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона ${}_{32}\text{S}^+$.

Таблица А.4 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз» в жидкой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ${}_{32}\text{S}$	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	1,253
108	SF_4^+	0,084
89	SF_3^+	0,284
70	SF_2^+	0,129
51	SF^+	0,141
32	S^+	0,069 (*)

19	F ⁺	0,008
54	SF ₄ ⁺⁺	0,039
44,5	SF ₃ ⁺⁺	0,004
35	SF ₂ ⁺⁺	0,015
25,5	SF ⁺⁺	0,003
Расчётная база	Итого:	2,029

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,0093 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация азота: } C_{\text{об}} = \frac{0,0093}{2,029} * 100\% = 0,46\% \text{ (объёмных),}$$

$$\text{Массовая концентрация азота: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ азота}}{M \text{ элегаза}} = 0,46 * \frac{28}{146} = 0,088\%$$

(массовых).

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,00023 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация кислорода: } C_{\text{об}} = \frac{0,00023}{2,029} * 100\% = 0,0113\%$$

(объёмных),

$$\text{Массовая концентрация кислорода: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ кислорода}}{M \text{ элегаза}} = 0,0113 * \frac{32}{146} = 0,0025\% \text{ (массовых).}$$

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона $^{32}\text{S}^+$.

Таблица А.5 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз» в паровой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF ₅ ⁺	1,166

108	SF ₄ ⁺	0,072
89	SF ₃ ⁺	0,261
70	SF ₂ ⁺	0,117
51	SF ⁺	0,128
32	S ⁺	0,063 (*)
19	F ⁺	0,006
54	SF ₄ ⁺⁺	0,032
44,5	SF ₃ ⁺⁺	0,003
35	SF ₂ ⁺⁺	0,011
25,5	SF ⁺⁺	0,003
Расчётная база	Итого:	1,862

(*) – расчётная величина. Ионный пик ${}_{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп ${}_{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,0091 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация азота: } C_{\text{об}} = \frac{0,0091}{1,862} * 100\% = 0,49\% \text{ (объёмных),}$$

$$\text{Массовая концентрация азота: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ азота}}{M \text{ элегаза}} = 0,49 * \frac{28}{146} = 0,094\%$$

(массовых).

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,0006 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация кислорода: } C_{\text{об}} = \frac{0,0006}{1,862} * 100\% = 0,032\%$$

(объёмных),

$$\text{Массовая концентрация кислорода: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M \text{ кислорода}}{M \text{ элегаза}} = 0,032 * \frac{32}{146} =$$

0,007% (массовых).

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона ${}_{32}\text{S}^+$.

Таблица А.6 – Концентрации примесей в бинарной смеси «азот – элегаз»

в жидкой фазе (температура 17,3 °С).

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	1,246
108	SF_4^+	0,078
89	SF_3^+	0,278
70	SF_2^+	0,126
51	SF^+	0,139
32	S^+	0,067 (*)
19	F^+	0,007
54	SF_4^{++}	0,036
44,5	SF_3^{++}	0,004
35	SF_2^{++}	0,013
25,5	SF^{++}	0,003
Расчётная база	Итого:	1,997

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}\text{S}^+$.

1. Азот. Величина ионного пика – 0,002 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация азота: } C_{\text{об}} = \frac{0,002}{1,997} * 100\% = 0,101\% \text{ (объёмных),}$$

$$\text{Массовая концентрация азота: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M_{\text{азота}}}{M_{\text{элегаза}}} = 0,101 * \frac{28}{146} = 0,019$$

% (массовых).

2. Кислород. Величина ионного пика – 0,00013 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация кислорода: } C_{\text{об}} = \frac{0,00013}{1,997} * 100\% = 0,0065\%$$

(объёмных),

$$\text{Массовая концентрация кислорода: } C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M_{\text{кислорода}}}{M_{\text{элегаза}}} = 0,0065 * \frac{32}{146}$$

= 0,0014 % (массовых).

(**) – величины пиков N_2^+ и O_2^+ даны с учётом поправочных коэффициентов; значение пика O_2^+ вычислено с учётом величины иона $^{32}S^+$.

Таблица А.7 – Масс-спектрометрический анализ состава жидкой фазы элегаза до начала эксперимента.

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	4,158
108	SF_4^+	0,31
89	SF_3^+	0,941
70	SF_2^+	0,354
51	SF^+	0,363
32	S^+	0,186 (*)
19	F^+	0,018
54	SF_4^{++}	0,155
44,5	SF_3^{++}	0,021
35	SF_2^{++}	0,062
25,5	SF^{++}	0,013
Расчётная база	Итого:	6,581

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}S^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}S^+$.

Азот. Величина ионного пика – 0,0163 мА. (**)

$$\text{Объёмная концентрация азота: } C_{об} = \frac{0,0163}{6,581} * 100\% = 0,25 \text{ \% (объёмных),}$$

$$\text{Массовая концентрация азота: } C_{мас} = C_{об} * \frac{M \text{ азота}}{M \text{ элегаза}} = 0,25 * \frac{28}{146} = 0,048 \text{ \%}$$

(массовых).

(**) – величина пика N_2^+ дана с учётом поправочного коэффициента.

Таблица А.8 – Масс-спектрометрический анализ состава жидкой фазы элегаза после проведения эксперимента.

Массовое число ионного пика	Ионный пик по изотопу ^{32}S	Величина ионного пика, мА
127	SF_5^+	4,305
108	SF_4^+	0,318
89	SF_3^+	0,985
70	SF_2^+	0,387
51	SF^+	0,404
32	S^+	0,209 (*)
19	F^+	0,021
54	SF_4^{++}	0,154
44,5	SF_3^{++}	0,021
35	SF_2^{++}	0,062
25,5	SF^{++}	0,011
Расчётная база	Итого:	6,877

(*) – расчётная величина. Ионный пик $^{32}\text{S}^+$ рассчитывался с учётом пика O_2^+ через изотоп $^{34}\text{S}^+$.

Азот. Величина ионного пика – 0,0034 мА. (**)

Объёмная концентрация азота: $C_{\text{об}} = \frac{0,0034}{6,877} * 100\% = 0,05\%$ (объёмных),

Массовая концентрация азота: $C_{\text{мас}} = C_{\text{об}} * \frac{M_{\text{азота}}}{M_{\text{элегаза}}} = 0,05 * \frac{28}{146} = 0,01\%$

(массовых).

(**) – величина пика N_2^+ дана с учётом поправочного коэффициента.