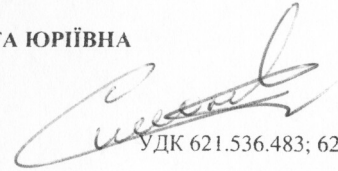


ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

На правах рукопису

СИМОНЕНКО ОЛЬГА ЮРІЇВНА


УДК 621.536.483; 621.593

**ДОСЛІДЖЕННЯ КРІОГЕННИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИДОБУВАННЯ
РІДКІСНИХ ГАЗІВ З ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ
АМІАЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

Спеціальність **05.05.14** – Холодильна, вакуумна і компресорна техніка,
системи кондиціонування

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській державній академії холоду

Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор
Бондаренко Віталій Леонідович,
завідувач кафедри криогенної техніки
Одеської державної академії холоду МОН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Мазур Віктор Олександрович,
завідувач кафедри технічної термодинаміки
Одеської державної академії холоду МОН України

кандидат технічних наук, професор
Шмалько Юрій Федорович,
завідувач кафедри фізики нетрадиційних енерготехнологій та
екології Харківського національного університету
ім. В.Н. Каразіна МОН України

Захист дисертації відбудеться « 26 » травня 2008 р. в 11 у ауд. 108 на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.087.01 при Одеській державній академії холоду
за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, Україна, 65082.

Дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОДАХ.

Завдання " 19 " 04 2008 р.

Завдання ОПТ
(прізвище)
П'ятикласник

ОУ ВН КІЄНІП
(підприємство)

Підприємство

Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

ПЕРЕОБЛІК

Актуальність теми. Рідкісні гази знаходять широке використання в самих різних сферах промисловості і науки. Без них немислимий прогрес криогеніки, ракетно-космічної техніки, атомної галузі, електроніки і медицини. Неон, криптон і ксенон переважно здобуваються у вигляді побічних продуктів кисневих установок на металургійних підприємствах. Носіями гелію є природні і попутні гази. Проте в більшості родовищ України частка гелію надзвичайно мала. Тому потреба нашої промисловості в «сонячному газі» в значній мірі перекривається за рахунок експорту.

Альтернативними джерелами інертних газів можуть стати побічні продукти аміачних виробництв. Хімічний комплекс України включає шість потужних комбінатів, на яких в процесі синтезу NH_3 утворюються більше $8 \cdot 10^8$ м³/рік віддугтевих газів. Ці потоки містять величезні об'єми цінних продуктів, зокрема – десятки мільйонів м³ аргону і мільйони м³ гелію. Розвиток криогенних технологій переробки віддугтевих сумішей сприятиме зміцненню сировинного потенціалу України у сфері виробництва рідкісних газів.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Представлені в дисертації матеріали використані в науково-дослідних роботах, виконаних в рамках програм «Новітні і ресурсосберегаючі технології в енергетиці, промисловості і АПК», згідно Закону України про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки від 11.07.2001 №2623-III. Зокрема: №07/08 «Техніко-економічне обґрунтування технологічного процесу та комплексу установок для одержання інертних газів з віддугтевих потоків аміачного виробництва», номер державної реєстрації 0107U011849 і № 03022, «Розробка принципових положень, вибір обладнання та створення схеми комплексу криогенної технології для утилізації і очищення продуктів з потоку віддугтевих газів», номер державної реєстрації 0103U004902.

Мета і завдання досліджень. Мета роботи полягає в розробці технологій отримання рідкісних газів, спрямованих на освоєння нових сировинних джерел. При реалізації поставленої мети розв'язувалися окремі завдання:

- систематизація даних про об'єми і склад віддугтевих потоків на аміачних підприємствах України;
- розробка схемних рішень і технологій комплексної переробки побічних газових продуктів;
- енергетичний аналіз контурів криогенного забезпечення сепараторів;
- експериментальне дослідження процесів збагачення і очищення одержуваних інертних газів.

Методи досліджень: - розробка розрахункових моделей апаратів, в яких здійснюються процеси періодичної сорбції і фазової сепарації;

- зіставлення енергетичних витрат при різних технологіях розділення багатоконпонентних сумішей;

XV 711
ІНСТИТУТ ХОЛОДУ
ОНАХТ

- експериментальне дослідження процесу очищення гелію в адсорберах з відношенням $L/D > 50$;

- використання високочувливих засобів газового аналізу для дослідження поля концентрацій в насадочній колоні при отриманні Kr і Xe.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше розроблені методики оцінки об'ємів ксенону, криптону, неону і гелію в віддугтєвих сумішах;

- запропонована нова послідовність процесів сепарації і засобів криогенного забезпечення в діапазоні температур 15...170 К;

- обґрунтовані переваги ступінчастого очищення водневої фракції в дефлегматорі і виморожувачі при температурах 64 і 40 К, відповідно;

- розроблена технологія отримання гелію високої чистоти (99,999%) в рідкому і газоподібному вигляді;

- доказана економічна ефективність комплексної переробки багатокомпонентних потоків.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів підтверджується: збігом потенційних об'ємів інертних газів, розрахованих за двома незалежними методиками; задовільним узгодженням отриманих результатів з даними інших авторів, зокрема згаданих на стор. 6 даного реферату; експериментальним доказом можливості отримання з віддугтєвих сумішей чистих інертних газів.

Наукове значення мають наступні результати:

- розробка послідовності розділення багатокомпонентного потоку, що містить цінні продукти в кількості 0,00005...0,4%, при якій забезпечуються коефіцієнти видобування речовин $K=0,9...0,98$;

- виявлення загальних фізичних принципів очищення H_2 -He фракції від азоту і сирого гелію від водню на температурних рівнях 64 К і 14 К, відповідно;

- обґрунтування глибини попереднього очищення сирого гелію методом виморожування;

- розробка технології збагачення криптоно-ксенонової фракції на основі CH_4 , що супроводжується заміщенням метану азотом в адсорберах;

- підбір робочих речовин, що використовуються як проміжні хлородагенти в конденсаторі криптонової колони в діапазоні температур 80...200К;

- отримання поля концентрацій по висоті колони, що містить насадку, в різних експлуатаційних режимах.

Практична цінність отриманих результатів.

Визначений потенціал аміачних виробництв по отриманню інертних газів. Проведено зіставлення продуктивності по інертам хімічних і металургійних підприємств України.

Створені схемні рішення, що дозволяють на існуючих аргонових виробництвах одержувати гелій і водень високої чистоти, а також концентрати неону, криптону і ксенону.

Розроблені конструкції апаратів, призначених для очищення окремих фракцій і збагачення продуктів.

Запропонована методика оцінки динамічної поглинаючої здатності сорбентів, яка базується на аналізі складу суміші на виході з адсорбера.

Рекомендовані сприятливі експлуатаційні режими отримання концентрату Kr в насадочних колонах при $T=120...170$ К.

Сформовані рекомендації відносно вибору циклів і апаратів криогенного забезпечення процесів сепарації.

Результати роботи представляють практичний інтерес для виробників технічних і інертних газів. Вони дозволяють розширити число сировинних джерел. Реалізація роботи сприятиме зміцненню експортного потенціалу України, яка забезпечує від 30 до 60% світового об'єму виробництва рідкісних газів.

Особистий внесок автора підтверджується підготовленими в співавторстві науковими працями, які відображають результати дисертаційної роботи. Безпосередньо здобувачем зокрема:

[1] – вивчені технології розділення неону і гелію методом фронтальної адсорбції при 78К в подовжених каналах ($L/D > 50$), виконані розрахунки поглинаючої місткості сорбентів в умовах «витиснувальної» адсорбції і одержані коефіцієнти модифікованого рівняння Ленгмюра;

[2] – обґрунтовані економічні способи зберігання і перевезення інертних газів; проведено зіставлення корисного навантаження і маси тари;

[3] – розглянуті загальні принципи розділення побічних потоків аміачного виробництва, виконані розрахунки потенційної кількості рідкісних газів в віддугтєвих потоках;

[4] - запропонована технологія ступінчастого очищення і розділення водневої фракції і отримання гелієвого концентрату, проведений інформаційний пошук наукових джерел і схемних рішень, виконані розрахунки енергетичних витрат на забезпечення адсорбції і виморожування азоту з суміші.

Постановка завдання, вибір методів досліджень і узагальнення отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником доктором технічних наук, професором Бондаренко В.Л. Комплекс експериментів по вивченню адсорбційних процесів і ректифікації в насадочних колонах виконаний з використанням лабораторно-аналітичної бази ТОВ «Айсблік», м. Одеса.

Апробація результатів дисертації. Основні положення, результати і висновки дисертації представлялися на 4-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології» в 2005р. (Одеса), [5]; XI-й Російській конференції з теплофізичних властивостей речовин в 2005р. (Санкт-Петербург), [6]; 9-й

міжнародній конференції «Cryogenics 2006» (Прага) [7]; 22-му міжнародному конгресі з холоду, 2007р. (Пекін), [8].

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 наукових праць. З них 4 – в спеціалізованих виданнях, затверджених переліком ВАК і 4 – в матеріалах науково-технічних конференцій.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, списку використаних джерел з 116 найменувань і додатків. Робота містить 179 сторінок основного тексту, включаючи 39 таблиць і 91 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність і практична значимість теми дисертації.

Перший розділ присвячений аналізу ринку технічних і інертних газів, що містяться в віддугтевих потоках. Показана роль водню в енергетиці майбутнього і розглянуті перспективні сфери застосування рідкісних газів. Відзначено, що в найближчі десятиліття людство зіткнеться з проблемою виснаження природних запасів планети. Розвинені країни змушені будуть направляти все більшу частку свого фінансового, наукового і виробничого потенціалу на забезпечення сировиною і енергією.

Наприклад, пік споживання гелію – унікального і незамінного газового продукту очікується в другій половині XXI століття. До того часу на Землі залишаться виснажені родовища природного газу зі змістом гелію менше 0,005%. Тому для наших нащадків основним носієм He (і інших рідкісних газів) залишиться атмосфера. З цього джерела вже сьогодні ведеться видобування неону, аргону, криптону і ксенону. Проте із-за надзвичайно низької концентрації рідкісних газів в повітрі вони отримуються тільки у вигляді побічних продуктів кисневого виробництва переважно на металургійних підприємствах. Темпи зростання цієї галузі істотно відстають від динаміки споживання інертних газів.

Крім традиційних областей застосування (світлотехніка, криогеніка і зварювання), рідкісні гази широко використовуються в науковосмічних технологіях. Серед них: виробництво плазмових телевізійних екранів, лазерна техніка, медицина, будівництво і космонавтика. У ряді країн плануються польоти до дальніх планет із застосуванням іонних ксенонових двигунів. Стрімко росте попит на газонаповнені склопакети в будівництві. Із-за дефіциту інертних газів назріла необхідність переходу до альтернативних технологій їх виробництва. Не зважаючи на розвинений металургійний комплекс, ця проблема властива і нашій країні, яка традиційно є провідним постачальником неону, криптону і ксенону на світовому ринку.

Розширенню сировинного сектора може сприяти подолання «киснево-металургійної монополії» у виробництві рідкісних газів. Один з резервів нарощування випуску даних речовин – утилізація побічних продуктів на хімічних підприємствах. При випуску аміаку отримують водень завдяки конверсії природного газу. На забезпечення даної реакції витрачаються величезні об'єми атмосферного повітря, яке «вносить» в установку значні кількості інертних домішок. Вони не

беруть участі в реакції, накопичуються в контурі синтезу і вимушено виводяться в атмосферу у вигляді віддугтевого потоку (рис. 1). Ця суміш, крім рідкісних газів, містить цінні супутні продукти – водень і метан. Тому комплексна технологія переробки побічних потоків економічно приваблива і актуальна.

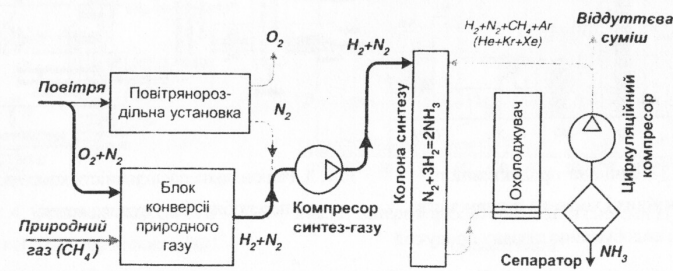


Рис. 1. Спрощена схема установки синтезу аміаку

Газовий аналіз проб, відібраних з віддугтевих потоків (табл. 1), дозволяє оцінити сумарний потенціал шести українських виробників аміаку (рис. 2). На жаль, на вказаних підприємствах переробка побічних газових продуктів проводиться лише частково. Використовувані процеси орієнтовані переважно на утилізацію воднево-азотної суміші і забезпечення екологічних нормативів повітряного басейну. В деяких випадках одержують тільки один з інертних газів – аргон.

Таблиця 1

ПІДПРИЄМСТВО	Об'ємний вміст компонентів в віддугтевих потоках, %							
	Продукт	NH ₃	Xe+Kr	CH ₄	Ar	N ₂	H ₂	He
Севродонецьке об'єднання Азот		1,7	<0,001	13,0	5,3	20,7	59	0,3
Одеський припортовий завод		2		8,6	5,6	19	64,4	0,4

Комплексне розділення багатоконпонентної суміші (див. табл. 1) базується на сукупності криогенних процесів. Окремі елементи такого технологічного ланцюжка різною мірою представлені у відомій літературі. Більшість наукових робіт присвячена проблемі отримання аргону, гелію і водню. Інформація, що відноситься до виділення неону і важких інертних газів, дуже обмежена. Системний аналіз існуючих схемних рішень ускладнюється із-за впливу супутніх технологій. Не зважаючи на названу перешкоду, з наявної інформації вдалося виділити ряд загальних ознак. На перший погляд, склад газового потоку допускає багатоваріантність розділення. Але, в дійсності простежується цілком певна послідовність процесів (рис. 3).

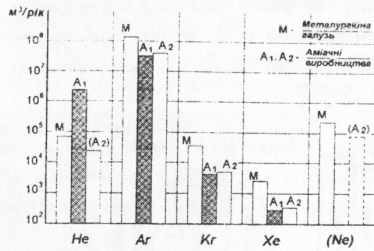


Рис. 2. Потенційна продуктивність металургійних і хімічних підприємств України по видобуванню газових продуктів

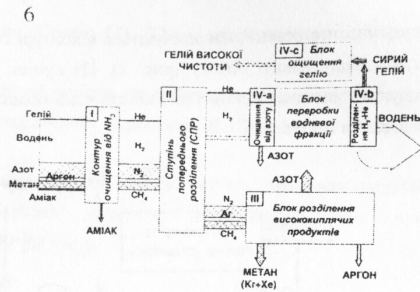


Рис. 3. Рациональна послідовність комплексної переробки віддугтєвого потоку

Окремим завданням інформаційного пошуку будо накопичення і систематизація даних в області фазової рівноваги сумішей, що утворюються на кожному ступені сепарації. У своїх дослідженнях автор, в першу чергу, спирався на роботи Акулова Л.А. «Установки для розділення газових сумішей». // Л.: Машинобудування.- 1983.- 215 с. Ключовою роботою в даній області є також стаття: «Фазова рівновага віддугтєвих газів циклу синтезу аміаку» / Дячків М.Р., Фрейфельд С.Э., Калініна С.Е., Гельперін І.І. / У кн. Хімія і технологія азотних добрив. Тр. ГІАП, Вип. XXV.- 1974.- С.20-26. Представлені в цій публікації дані про фазу рівновагу п'ятикомпонентної суміші дозволили прогнозувати склад потоків на окремих етапах розділення.

Другий розділ дисертації присвячений аналізу процесів переробки однієї з глобальних фракцій – воднево-гелієвого концентрату. Ця суміш складає 2/3 від об'єму початкового продукту. Крім гелію, в ній також містяться сліди неону. Частка інертів в потоці H_2 в значній мірі визначається способом попередньої сепарації суміші на водневу і азотно-метанову фракції (контур II, рис. 3). З урахуванням цього, на першому етапі досліджень розглянутий набір можливих прийомів розділення даного потоку. Вони включали процеси фазової конденсації, дефлегмації, ректифікації, виморожування і адсорбції. Вивчення особливостей кожного з методів дозволило виявити доцільні умови їх використання у технологічному ланцюжку отримання легких інертних газів.

Показано, що схеми орієнтовані на випуск аргону, у багатьох випадках непридатні для ефективного виділення Ne і He. Для забезпечення високого коефіцієнту видобування даних речовин ступінь попереднього розділення (СПР) повинна базуватися на ректифікаційній колоні (рис. 4). Використання фазових сепараторів або дефлегматорів у ролі СПР приводить до втрати легких інертних газів і значної частини H_2 , що переходять в рідку азотно-метанову фракцію.

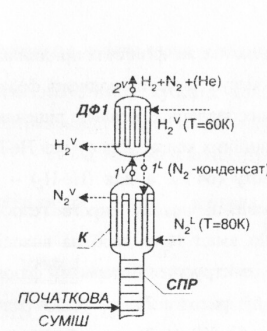


Рис. 4. Фрагмент колони СПР. К – конденсатор колони; ДФ1 – допоміжний дефлегматор

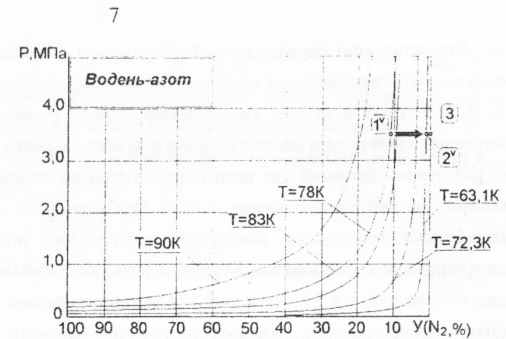


Рис. 5. Ізотерми фазової рівноваги системи H_2-N_2 в області пари. → - «вектор» збагачення H_2 в допоміжному дефлегматорі

Інша, не менш важлива функція колони СПР, часткове зниження концентрації висококиплячих домішок (N_2) в її газовій фракції, що складається переважно з водню. Як впливає з рис. 4 і 5, ефективним засобом збагачення воднево-гелієвого концентрату є пониження температури на виході з колони СПР. Але, температурний рівень конденсатора К у складі колони, як правило, заданий умовами роботи азотного рефрижераторного циклу. Наявність окремого апарату (ДФ1) допускає використання альтернативних засобів охолодження без втручання в базову схему. Це, наприклад, азот, киплячий при зниженому тиску ($P=0,02$ МПа, $T=66$ К) або зворотний потік газоподібного водню ($T=24$ К) після розділення в контурі (IV-b, рис. 3). Як показано на діаграмі рис. 5, за рахунок зниження температури фазової рівноваги в ДФ1 з 83 до 64 К в безперервному режимі вдається сконденсувати і повернути в колону до 70% висококиплячих фракцій (перш за все – азоту). За рахунок цього істотно знижується навантаження на ступінь остаточного очищення (IV-a).

Проведено порівняльний аналіз способів підготовки водневого потоку до розділення. Розглянуті адсорбційні процеси при $T=69...83$ К і виморожування домішок при $T=40$ К. Виявлені очевидні переваги другого варіанту, при якому однаковий результат досягається при менших (на 45%) витратах енергії на криогенне забезпечення. Ці експлуатаційні властивості обумовлені відносно вузьким інтервалом робочих температур виморожувача. На відміну від адсорберів, для евакуації домішок в цьому апараті досить підвищити температуру від 40 до ≈ 65 К. Запропоновані конструкції пластинчато-ребристого виморожувача і допоміжного дефлегматора. Рекомендовано варіант їх компонування, при якому досягається «безмашинна» утилізація N_2 : азотний конденсат при відігріванні намороженого шару виводиться під дією сил гравітації в дефлегматор ДФ1 і, далі, в колону СПР. За рахунок ексергії переохолодженої рідини може бути зменшена холодопродуктивність азотного циклу і понижені енерговитрати в контурі СПР.

Створення контуру розділення H_2 -He частково базувалося на тих же фізичних принципах і технологічних прийомах, які властиві розглянутому раніше процесу очищення водневої фракції від N_2 (контур IV-а, рис. 3). Не зважаючи на різні умови, у цих завдань є загальне рішення – пониження температури фазової рівноваги за межами ректифікаційних колон. Для суміші He- H_2 - N_2 цей рівень близький до температури потрійної точки азоту (64 К), а для (He- H_2) – до температури замерзання водню (14 К). Необхідність в збагаченні потоку сирого гелію в допоміжному дефлегматорі контуру IV-b обумовлена тим, що вміст H_2 в гелії на виході з навантаженої водневої колони буде не нижчий 50%. Цей факт ілюструється ізотермами фазової рівноваги на рис. 6-а. Незадовільний склад потоку колони (т. 6^v, рис. 6 і 7) диктується рядом технологічних обмежень, зокрема, прагненням одержати в кубі KB (т. 7) чистий водень і відносно високою температурою в конденсаторі (т. 8).

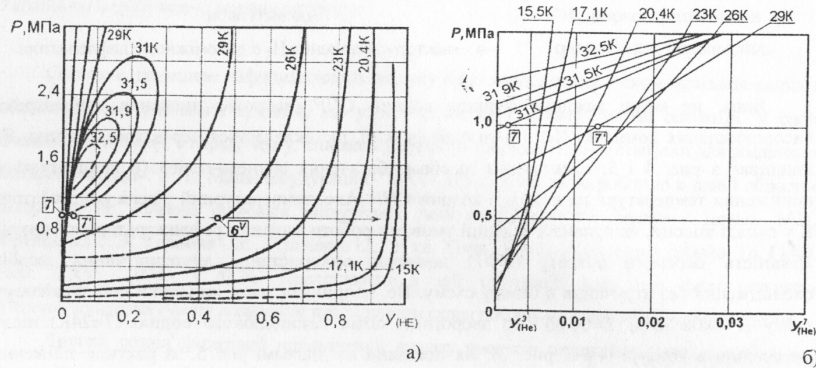


Рис. 6. Ізотерми рівноваги суміші H_2 -He. Точки «6^v» і «7» відображають склад потоків на виході з колони KB (рис. 7). Стрілкою вказано напрям процесу подальшого збагачення He в контурі IV-с

Крім основної частки гелію, що виводиться з KB у вигляді газової отдувки (т. 6^v, рис. 7), частина He розчиняється в кубовій фракції і переходить в потік водню (т. 7-11). Процес ректифікації в колоні KB характеризується взаємопов'язаними факторами: коефіцієнтом видобування He і складом потоків, що відбираються в точках 6^v і 7.

Коефіцієнт видобування гелію у водневій колоні може бути виражений через концентрації продуктів у вигляді

$$K_{(He)} = \frac{Y_{(He)}^6}{Y_{(He)}^3} \cdot \frac{Y_{(He)}^3 - Y_{(He)}^7}{Y_{(He)}^6 - Y_{(He)}^7} \quad (1)$$

На підставі (1) сформульовано умову експлуатаційного режиму колони KB: отримання гелію з водневої суміші ($K_{(He)} > 0$) можливо тільки у разі, коли розчинність гелію в кубі не

перевищує вмісту гелію у водні на вході в колону $Y_{(He)}^7 < Y_{(He)}^3$. Наприклад, для $Y_{(He)}^3 = 0,4\%$, поле допустимих кубових концентрацій показано на діаграмі фазової рівноваги у вигляді заштрихованої області на рисунку 6-б. Аналіз співвідношення (1) показує також, що:

- склад гелієвого концентрату в точці «6^v» практично не позначається на величині $K_{(He)}$,

оскільки $Y_{(He)}^6 \gg Y_{(He)}^7$ і, отже, $\frac{Y_{(He)}^6}{Y_{(He)}^6 - Y_{(He)}^7} \rightarrow 1$.

- граничні значення $K_{(He)} \rightarrow 1$ і максимальна чистота одержуваного в точці «7» водню $Y_{(H_2)}^7 = 1 - Y_{(He)}^7$ досягаються при $Y_{(He)}^7 \rightarrow 0$ (рис. 6-б).

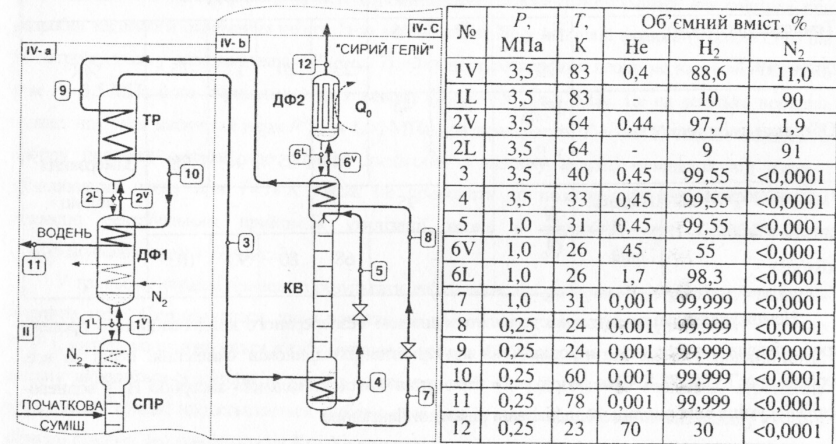


Рис. 7. Схема видобування H_2 -He концентрату і параметри потоків в характерних точках. СПР – ступінь попереднього розділення; ДФ1 – дефлегматор азоту; TR – теплообмінники-виморожувачі (показана одна з двох секцій); KB – воднева колона; ДФ2 – дефлегматор водню. (Позначення контурів II, IV – відповідно рис. 3)

Остання умова не може бути забезпечена процесами сепарації в простіших апаратах – дефлегматорах і фазових конденсаторах. Єдиним можливим засобом для розділення суміші H_2 -He залишається ректифікація, яка супроводжується інтенсивним підведенням тепла в куб колони KB і випаровуванням гелію з рідкої фази.

Продуктивність по гелію даної установки виражається десятками м³/ч. Тому, навіть в суміші з воднем, об'єм сирого гелію на два порядки менше, ніж навантаження колони KB ($G^6 \ll G^3 = G^7$). Відносно малий рівень холодопродуктивності допускає використання широкого спектру рефрижераторів (табл.2) для пониження температури даного маловитратного потоку в апараті ДФ2 (т. 6→12).

Таким чином, з урахуванням застосованих для охолодження систем, можна умовно призначити три інтервали якості сирого гелію: I – при охолодженні конденсатора *KB* «власним» товарним H_2 $Y_{(HE)}^6 < 45\%$; II – у разі криогенного забезпечення зовнішнім водневим контуром $45\% < Y_{(HE)}^{12} < 70\%$; III – при застосуванні гелієвих рефрижераторів $70\% < Y_{(HE)}^{12} < 98\%$.

Таблиця 2

Вплив температури в дефлегматорі ДФ2 (т. 12) на склад отриманого концентрату ($P = 1,0$ МПа)

Апарати		Колона KB		Дефлегматор ДФ2				14К
Температура фазової рівноваги, К	T_6 T_{12}	29	26	23	20	17	15	
Об'ємний вміст гелію, %	$Y_{(HE)}^6$	19	45					
	$Y_{(HE)}^{12}$			70	85	94	98	
Питома витрата енергії в циклі, кВт/кВт	Водень	$\frac{N}{Q_0}$		95		–		Замерзання водню
	Гелій	–		68	80	93	103	

Неможливість отримання чистого гелію шляхом безперервного конденсаційного процесу продиктувала необхідність використання альтернативних прийомів очищення, перш за все, сорбції при $T=28...78$ К. Для розрахунку параметрів «витиснувальної» адсорбції H_2 у воднево-гелієвій суміші використані модифіковані рівняння Ленгмюра

$$a_{H_2} = a_{H_2}^m \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{HE} \cdot P_{HE} + K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \quad (2)$$

$$a_{HE} = a_{HE}^m \cdot \frac{K_{HE} \cdot P_{HE}}{1 + K_{HE} \cdot P_{HE} + K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \quad (3)$$

де $p_{(H_2)} = P_{\Sigma} \cdot Y_{(H_2)}$ і $p_{(HE)} = P_{\Sigma} \cdot Y_{(HE)}$ – парціальний тиск компонентів суміші;

$a_{H_2}^m$, K_{H_2} , a_{HE}^m і K_{HE} – емпіричні коефіцієнти, що характеризують поглинання чистих речовин.

Зіставлення апаратів, що працюють при 28 і 78 К, показало, що адсорбційна здатність a_{H_2} при переході на азотний рівень падає в 2...2,5 рази. Відповідно росте об'єм апарату. Разом з цим, питома витрата енергії на забезпечення адсорбції при $T=78$ К виявляється в 7...8 разів меншою, ніж на неоновому рівні температур. Ще більшу економію при очищенні гелію дає сукупне використання реакції каталітичного гідрування ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$) і процесів сорбції при азотних температурах.

Співвідношення (2) і (3) відображають повну (статичну) поглинаючу здатність сорбентів. У разі отримання в адсорбері чистих продуктів (низького порогу домішки) величина насичення

шару значно нижче за теоретичну $a_{H_2}^l < a_{H_2}$. Для прогнозування характеристик адсорбції в реальних умовах проведена серія випробувань адсорберів. Розроблена методика визначення a^l на підставі аналізу складу суміші на виході з адсорбера після появи там слідів домішки. Узагальнення результатів випробувань дозволило сформулювати експлуатаційні умови, при яких забезпечується безперервне очищення суміші в багатоапаратних блоках. Запропоновано варіант конструктивного виконання адсорбера із збільшеним відношенням довжини до діаметру $L/D > 50$. Такий прийом дозволить зменшити відносну протяжність «працюючого» шару і наблизити величину $a_{H_2}^l \rightarrow a_{H_2}$.

Накопичена інформація у області сорбції багатокомпонентних сумішей використана при розробці технології отримання неону. Із-за малої частки Ne у водневій фракції ($Y_{Ne} < 0,015\%$) він не затримується у виморожувачі *TP* (рис. 7). Фазове перетворення неону не настає, оскільки при $P_3=3,5$ МПа його парціальний тиск всього $P_{(Ne)} = P_3 \cdot Y_{(Ne)} = 525$ Па. Це на декілька порядків нижче, ніж тиск насиченої пари $P_{(Ne)}^s = 1,04$ МПа при температурі $T_3 = 40$ К. Аналіз можливого набору процесів показав, що спроба поєднання в одному апараті очищення від азоту і уловлювання неону при $T=78$ К також не приводить до позитивного результату. Єдиним відносно рентабельним прийомом утилізації неону є адсорбція при $T_3 \leq 40$ К після виморожування азоту в *TP* (рис. 7).

У **третьому розділі** приведені результати досліджень, направлених на отримання «важких» інертних газів. Передбачалося, що з початкової суміші вони переходять в рідку фазу ступеню *СПР* і, надалі, концентруються в кубі метанової колони *KM* (рис. 8) в той час, як основний потік метану виводиться з колони у вигляді пари по лінії «V». Доступним варіантом отримання криптенової суміші представляється відбір рідкої фази в точці «L». Проте аналіз складу кубової фракції показав, що концентрація Kr і Xe в метані надзвичайно мала (табл. 3). Система CH_4 -Kr за типових умов в колоні ($T_{KM} = 150$ К) характеризується низьким коефіцієнтом летючості $\alpha < 1,6$. Спроба простого відбору рідкої фази, з метою отримання Kr і Xe, не приводить до бажаного результату, оскільки для досягнення ступеня витягання $K_{(Kr)} \geq 70\%$ потрібно буде виводити у вигляді рідини більше 60% кубової фракції по лінії «L» (рис. 9).

Зіставлення рівноважних складів сумішей Kr- CH_4 і Kr- O_2 (рис. 9-в) показує, що летючість другої пари речовин майже в 20 разів вища. З цієї причини метод фракційного випаровування, що практикується для збагачення Kr- O_2 на повітрянорозподільних установках, також не забезпечує концентрації в системі Kr- CH_4 . Таким чином, для первинного збагачення криптону необхідно використовувати окремий ступінь «V» на базі ефективніших процесів сепарації. У якості таких варіантів досліджено ректифікацію і адсорбцію. Проведено розрахунок процесу в колоні первинного збагачення до рівня $Y_{(Kr)} = 1...5\%$ і визначено конструктивні і експлуатаційні характеристики апарату для одного з конкретних режимів. Розглянуті декілька способів охолодження колони і розраховано рівень енерговитрат на криогенне забезпечення. Показано, що більш економічним є дросельний метановий цикл високого тиску.

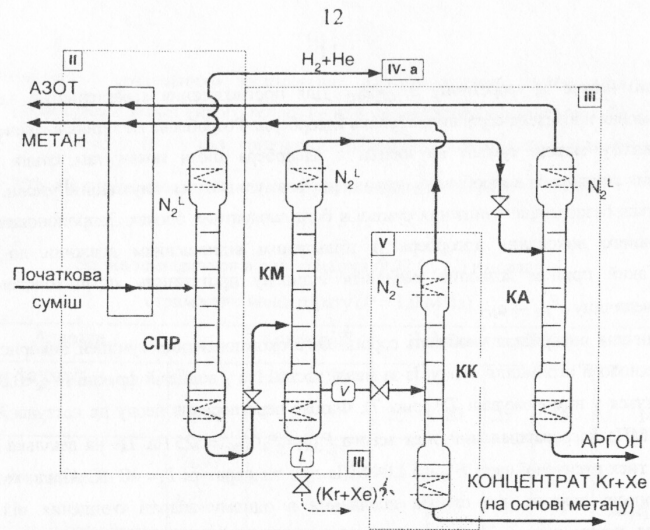


Рис. 8. Спрощена схема блоку отримання «важких» інертних газів.
СПР – колона ступенно попереднього розділення; КМ, КА – метанова і аргонна колони;
КК – колона збагачення криптонового концентрату.
(Позначення контурів II – IV відповідно рисункам 3 і 7)

Таблиця 3
Процентний вміст висококиплячих компонентів в початковій суміші і кубовому продукті метанової колони («Сверодонецьке об'єднання Азот»)

Потік	Компонент			
	Метан	Криптон	Ксенон	Важкі вуглеводні
Початкова віддугтева суміш	9...13	0,0007	0,00005	0,07
Метанова фракція (точка «L», рис. 8)	95	0,005	0,0004	0,52

Разом з ректифікацією проведено аналіз адсорбційних методів отримання криптону і ксенону. Розглянуто цикли роботи одно- і двоступеневих апаратів для безперервного накопичення Kr і Xe. Показано, що адсорбційна техніка здатна виступати, як в ролі засобу первинного збагачення (замість колони в блоці V), так і працювати в сукупності з даною колоною. У другому випадку сорбція дозволяє понизити вміст метану в суміші з 95 до 3...5%. Цей ефект досягається за рахунок заміщення CH₄ азотом. Такий прийом дозволяє спростити подальшу переробку криптонового концентрату.

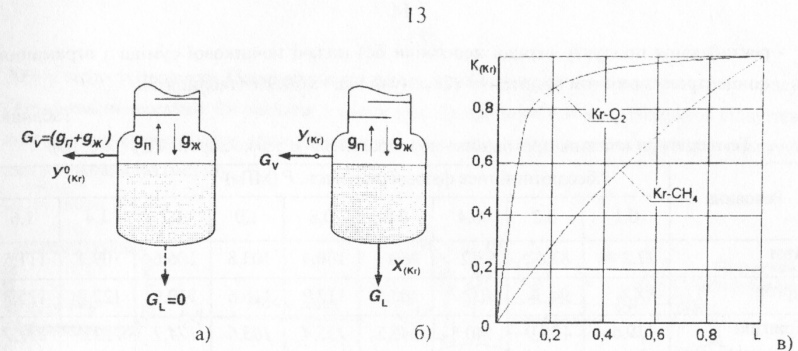


Рис. 9. Вплив відносної частки фракції, що відібрана в рідкому вигляді
 $\left(L = \frac{G_L}{G_L + G_V} \right)$, на коефіцієнт отримання криптону $\left(K_{(Kr)} = \frac{G_L \cdot X_{(Kr)}}{(G_L + G_V) \cdot Y^0_{(Kr)}} \right)$
 а) – штатна робота колони КМ без відбору рідини ($L=0$; $V=1$);
 б) – відбір метано-криптонової фракції з куба КМ у вигляді рідини і пари ($L>0$; $V=1-L$);
 в) – $K_{(Kr)}=f(L)$. Позначення «КМ», «L» і «V» відповідають рис. 8.

З метою підтвердження можливості вторинного збагачення і отримання в чистому виді криптону і ксенону проведено випробування маломасштабної насадочної колони (рис. 10). Для забезпечення досліджень в широкому інтервалі температур дефлегматор колони складався з трьох ізольованих порожнин, розділених між собою розвиненими теплообмінними поверхнями TC_A і TC_K . Поверхня TC_K служить для відведення тепла конденсації від потоку пари в порожнині колони. У трубках дефлегматора TC_K кипить проміжний холодоагент. Ця пара за рахунок ефекту термосифону переносить тепло у верхній апарат (TC_A). Зовнішня поверхня трубок TC_A омивається киплячим азотом. Пар проміжного холодоагенту в термосифоні конденсується і під дією гравітації знову повертається в апарат TC_K . Залежно від вирішуваної задачі порожнина термосифону заправлялася одним з продуктів (табл. 4). Тиск проміжного холодоагенту, вимірюваний манометром $P_{п}$, однозначно свідчить про температуру верхньої частини колони. За рахунок цього вдалося уникнути намерзання компонентів суміші (перш за все, ксенону $T_{п}=161,4K$ при температурі азоту $T_{N_2} \approx 80K$, киплячого в секції TC_A).

В результаті експериментів вивчено розподіл концентрацій продуктів по висоті колони, як при збагаченні, так і в режимі отримання суміші (Kr-Xe).. Запропонована раціональна послідовність отримання криптонового концентрату:

- у режимі безперервної ректифікації звільнення суміші від основної частки низькокиплячих домішок (N_2 і CH_4) і накопичення у вигляді кубової рідини до 90...99% (Kr+Xe);

- ректифікація продукту першої перегонки без подачі початкової суміші з отриманням концентрату з вмістом криптону і ксенону більш як 99,9% (таблиця 5).

Таблиця 4

Температури кипіння проміжних «холодоагентів» в термосифоні TC_k (рис. 10)

Речовина	Абсолютний тиск фазової рівноваги, P (МПа)								
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
Азот	77,2	83,6	91,2	96,4	100,4	103,8	106,6	109,2	111,5
Аргон	87,2	94,3	102,7	108,5	112,9	116,6	119,9	122,7	125,3
Криптон	119,6	128,9	140,8	148,5	155,4	163,6	174,7	191,2	217,7
Тetraфтор-метан (R-14)	144,9	155,6	168,1	176,5	183,0	188,4	193,1	197,2	200,9

Таблиця 5

Концентрації початкового продукту і фракцій, що одержуються в колоні

Режим роботи колоні	Збагачення Kr+Xe			Очищення		
	Потік	Kr+Xe	CH ₄	N ₂	Kr+Xe	CH ₄
Концентрація на вході в колону, %	1...5	2...20	97...85	90...99	10...1	
Кубовий продукт, %	90...99	10...1	-	99,9	0,1	
Газова (верхня) фракція, %	0,01...0,1	2...25	98...75	34	66	
Об'єм на вході, м ³ /ч		10...14		1...2		
Коефіцієнт видобування		0,99		0,99		

Таким чином, можна зробити висновок, що при збагаченні сирого криптону в колонах, що містять насадку, сумарний коефіцієнт видобування цільових продуктів становить 98...99%. Виявилось, що для отримання суміші Kr+Xe з концентрацією 99,9% потрібно, як мінімум, два ступені ректифікації. На рисунку 11 показані хроматограми, що ілюструють процес отримання цього продукту.

У **четвертому** розділі розглядаються економічні аспекти отримання рідкісних газів і супутніх продуктів з віддугтєвих потоків. Детально проаналізована робота найбільш поширеної ланки технологічного ланцюжка – виробництва для отримання аргону (контури II і III, рис. 3). Вивчені режими роботи установки при видачі Ar в газоподібному і рідкому вигляді. Показано, що в другому випадку витрати енергії на криогенне забезпечення приблизно в 1,5 вище. Результати досліджень, представлені на рисунку 12, свідчать, що виробництво рідкого і газоподібного аргону виявляється рентабельним навіть без урахування вартості супутніх фракцій. І за таких умов частка експлуатаційних витрат на виробництво аргону не перевищує

30% у вартості продукту. Проте відносити експлуатаційні витрати до одного цільового продукту (Ar) не зовсім коректно. Як впливає з схеми (рис. 8), при комплексному розділенні віддугтєвого потоку утворюються окрім аргону інші цінні речовини: азотно-воднева суміш, технологічний азот і топковий газ (метан).

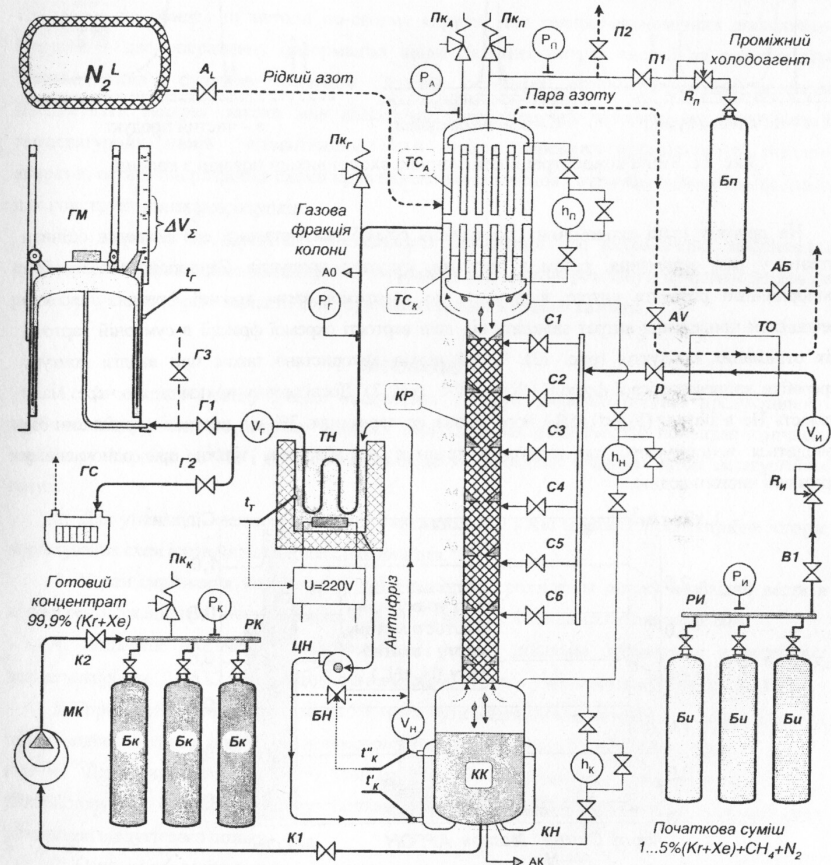


Рис. 10. Спрощена схема експериментальної установки для дослідження вторинної концентрації криптону

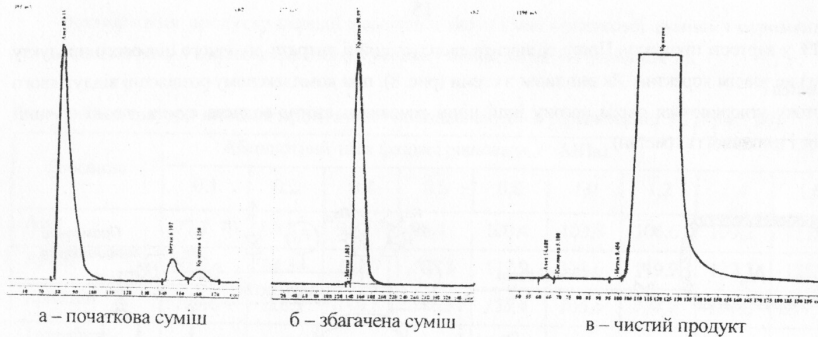


Рис. 11. Зміна концентрації криптону на вході і виході потоків з колони

На другому етапі економічних досліджень розроблена методика, що дозволяє оцінити витрати у разі отримання, разом з інертами, супутніх продуктів. Запропоновано прийом пропорційного розбиття витрат відповідно до «вартісної ваги» кожної фракції. Локальні коефіцієнти приведення витрат залежать від долі вартості окремої фракції в сумарній вартості всіх отриманих продуктів (рис. 12). Такий підхід використано також при аналізі контуру переробки воднево-гелієвої фракції (IV-a і IV-b, рис. 7). Дослідження показали, що через малу кількість He в потоці ($Y_{He} < 0,45\%$) його частка не перевищує 3% від вартості отриманого H_2 . Доводиться констатувати, що витягання гелію є рентабельним тільки при одночасному отриманні чистого водню.

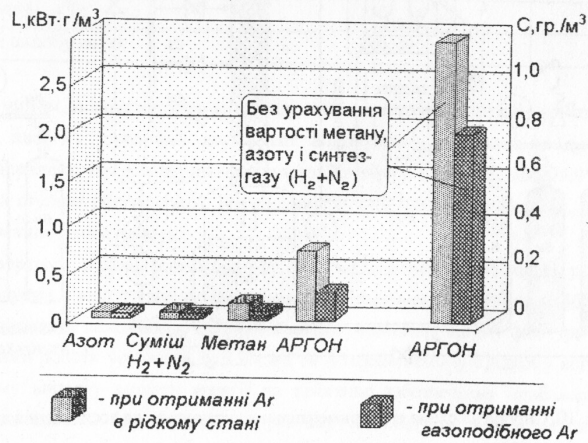


Рис. 12. Витрати енергії на отримання компонентів віддугтевого потоку

Проведений техніко-економічний аналіз комплексної технології сепарації базувався на матеріальних і теплових балансах потоків на зовнішніх межах установки. Цьому методу властива достатня міра достовірності, проте він не дозволяє оцінити внутрішні «теплові зв'язки» окремих апаратів. Формування початкових даних для проектування колон потребує проведення аналізу складових частин установки. Іншими словами, існують як би два підходи в проведенні енергетичного балансу «зовнішній», спрощений і «внутрішній». Показано, що обидва ці методи по-своєму корисні для техніко-економічних досліджень. Перший – дає оперативну інформацію щодо питомих витрат енергії на виробництво інертних газів і супутніх продуктів. Другий, уточнений варіант розрахунку, дозволяє погоджувати теплові потоки між апаратами з урахуванням забезпечення ректифікації, температурних рівнів і навантажень. Його мета – перевірка працездатності окремих апаратів, остаточна розробка схеми криогенного забезпечення і отримання початкових даних для конструктивних розрахунків.

У додатках до дисертації представлена інформація про метрологічне забезпечення експериментів. Дана оцінка достовірності отриманих результатів, розглянуті приклади теплового розрахунку сепараторів і варіанти конструктивних рішень окремих апаратів.

ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу зразків віддугтевих сумішей зроблено прогноз продуктивності аміачних підприємств по випуску інертних газів. Зокрема показано, що потенціал хімічного комплексу України по He і Ar наближається до можливостей кисневих цехів металургійної галузі.
2. Для утилізації «легких» (Ne і He) і «важких» (Kr і Xe) інертних газів потрібне істотне коректування схем існуючих аргонових виробництв.
3. У разі отримання концентрату гелію попереднє розділення потоку необхідно вести в колоні ректифікації, при тиску не більше 4 МПа і температурі конденсатора не вище 80К.
4. Подальше збагачення воднево-гелієвої фракції доцільно здійснювати в окремому дефлегматорі при $T \rightarrow 63,2$ К, а остаточне очищення від азоту – у виморожувачі при $T = 35...40$ К.
5. Сирий неон з концентрацією до 5% може бути одержаний в адсорбері, встановленому на потоці воднево-гелієвої фракції після виморожувача (при вказаних в п.4 температурах).
6. Для очищення гелієвого концентрату і виробництва товарного гелію слід використовувати окрему установку, безпосередньо не пов'язану з основним виробництвом розділення віддугтевого потоку.
7. Отримання гелію високої чистоти досягається використанням послідовних процесів: зниження частки H_2 до 2...6% шляхом конденсації на температурному рівні $T = 15...17$ К; очищення від слідів водню хімічним методом при $T = 750$ К (в процесі реакції гідрування); адсорбційне поглинання домішок при $T = 28...78$ К.

8. Накопичення криптону в кубі метанової колони *KM* не спостерігається із-за малого коефіцієнта летючості системи криптон-метан $\alpha < 1.6$. Для первинного збагачення криптону доцільно використовувати додатковий ступінь на базі ректифікаційної колони і адсорбера, призначеного для заміщення метану азотом.

9. Бідну криптоно-ксенонову суміш $Y_{(Kr+Xe)} = 1...5\%$, що одержується в результаті первинної концентрації, властивість збагатити і розділити в насадочних колонах при коефіцієнті видобування 0.98...0.99.

10. Для отримання продукту з концентрацією $Y_{(Kr+Xe)} > 99.9\%$ потрібні, як мінімум, два ступені ректифікації.

11. Випуск аргону виявляється прибутковим навіть без урахування вартості супутніх фракцій: азотно-водневої суміші, технологічного азоту і топкового газу (метану).

12. Виділення гелію і неону рентабельно тільки у разі одночасного отримання чистого водню.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бондаренко В.Л., Базаров О.Н., Вигуржинская С.Ю., Симоненко О.Ю., Дьяченко Т.В. Комбинированная установка для глубокого обогащения неоновом концентрата. // Технические газы. – №3, 2005. – С. 25–31.

2. Бондаренко В.Л., Вигуржинская С.Ю., Дьяченко Т.В., Симоненко О.Ю., Хрз В. Технико-экономический анализ перевозок аргона. // Технические газы – №2, 2006 – С. 60–67.

3. Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В., Симоненко Ю.М. Перспективы получения редких газов из отдувочных потоков производства аммиака. // Холодильная техника і технологія – №2 (106), 2007 – С. 5–9.

4. Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В. Извлечение концентрата гелия из побочных продуктов аммиачного производства. // Холодильная техника і технологія – №4 (108), 2007 – С. 18–26.

5. Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Цветковская Л.Н. Получение аргона высокой чистоты из побочного продукта аммиачного производства. // Сб. тр. 4-й Межд. науч.-техн. конф. «Современные проблемы холодильной техники и технологии». – 2005. – С. 131–132.

6. Симоненко Ю.М., Симоненко О.Ю. Извлечение Kr и Xe из многокомпонентных смесей методом вымораживания. // XI Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции. Том I. Санкт-Петербург – 2005. – С. 142.

7. Technological and Economic Analysis of Argon Transportation. / V.L. Bondarenko, O.Yu. Simonenko, T.V. Diachenko, S.Yu. Vigurginskaya, I. Bures / Proc. 9 Int. Conf. «Cryogenics 2006». Praha. – 2006. – P. 273–278.

8. Bondarenko V.L., Simonenko O.Yu., Simonenko Yu.M. Industrial Plants of Fluorocarbons Purification for Electronic Industry. // The 22nd International Congress of Refrigeration, China. – 2007. – ICR–A2–131.

АНОТАЦІЯ

Симоненко О.Ю. Дослідження криогенних технологій видобування рідкісних газів з побічних продуктів аміачного виробництва. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.05.14 – Холодильна, вакуумна і компресорна техніка, системи кондиціонування. – Одеська державна академія холоду, Одеса. 2008 р.

У роботі досліджені фізичні основи і технологічні прийоми розділення багатокомпонентних сумішей, що утворюються при синтезі аміаку. Проведено аналіз складу віддугтевих потоків. Вказані шляхи надходження інертних газів в контур синтезу аміаку. Розраховані потенційні об'єми в побічних газах гелію, неону, аргону, криптону і ксенону. Обґрунтована доцільна технологічна послідовність переробки віддугтевих потоків. Проведені порівняльні дослідження способів очищення водневої фракції. Розглянуті адсорбційні процеси при $T = 69...83$ К і метод виморожування домішок при $T = 40$ К. Названі умови, при яких досягаються високі коефіцієнти видобування і задана якість продуктів у водневій колоні. Запропоновані прийоми криогенного забезпечення процесів сепарації в діапазоні температур $T = 15...170$ К. Дослідним шляхом вивчено процес остаточного очищення гелію від домішок методом періодичної адсорбції при $T = 78$ К. Отримані залежності динамічної поглинаючої здатності сорбенту. Обґрунтовані раціональні геометричні розміри апарату, які дозволяють максимально використовувати даний об'єм сорбенту. На базі процесу адсорбції запропоновані прийоми утилізації неону, криптону і ксенону. Розглянуті технологічні обмеження, що перешкоджають збагаченню важких інертних газів в рідкому метані. Запропоновані методи накопичення криптону і ксенону в додаткових ступенях. Експериментально вивчені закономірності збагачення Kr і Xe в насадочних колонах. Рекомендовані доцільні експлуатаційні режими ректифікації при $T = 120...170$ К, що допускають отримання суміші криптону і ксенону з загальною концентрацією 99.9%. Проведено економічний аналіз процесів розділення багатокомпонентних потоків. Вивчено вплив фазового стану вироблюваних речовин на енергетичні витрати установки. Запропонована методика розрахунку частки експлуатаційних витрат у разі випуску декількох цінних продуктів.

Ключові слова: водень, рідкісні гази, гелій, неон, аргон, криптон, ксенон, ректифікація, фазова рівновага, колона, дефлегматор, виморожувач, періодична адсорбція.

АННОТАЦИЯ

Симоненко О.Ю. Исследование криогенных технологий получения редких газов из побочных продуктов аммиачного производства. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.05.14 – Холодильная, вакуумная и компрессорная техника, системы кондиционирования. – Одесская государственная академия холода. Одесса, 2008 г.

В работе исследованы физические основы и технологические приемы разделения многокомпонентных смесей, которые образуются при синтезе аммиака. Проведен анализ состава так называемых отдувочных потоков. Показаны пути поступления инертных газов в контур синтеза аммиака. Предложены методы оценки количеств инертных продуктов и рассчитаны потенциальные объемы в побочных газах гелия, неона, аргона, криптона и ксенона. Обоснована предпочтительная технологическая последовательность переработки отдувочных потоков. Проведены сравнительные исследования способов очистки водородно-гелиевой фракции. Рассмотрены адсорбционные процессы при $T=64$ К и метод вымораживания примесей при $T=40$ К. Рассчитаны удельные затраты энергии на ступенчатую очистку водородно-гелиевой фракции от азота в устройствах непрерывного и периодического действия. Сформированы условия, при которых достигаются приемлемые степени извлечения и заданное качество продуктов в водородной колонне при использовании водородных и гелиевых рефрижераторов. Обоснована глубина обогащения гелиевого концентрата. Предложены приемы криогенного обеспечения процессов сепарации в диапазоне температур 15...170 К. Экспериментальным путем изучен процесс окончательной очистки гелия от примесей путем периодической адсорбции при $T=78$ К. Получены зависимости динамической поглощающей способности сорбента. Обоснованы предпочтительные геометрические размеры аппарата, которые позволяют максимально использовать располагаемый объем сорбента. На базе процесса адсорбции предложены приемы утилизации неона, криптона и ксенона. Рассмотрены технологические ограничения, препятствующие концентрированию тяжелых инертных газов в жидком метане. Предложены методы накопления криптона и ксенона в дополнительных ступенях путем адсорбции и ректификации. Экспериментально изучены закономерности обогащения Kr и Xe в насадочных колоннах. Опытным путем получены данные об изменении состава смеси по высоте колонны. Рекомендованы предпочтительные эксплуатационные режимы ректификации при $T=120...170$ К, допускающие получение криптона и ксенона с концентрацией 99,9%. Проведен экономический анализ процессов разделения многокомпонентных потоков. Изучено влияние фазового состояния производимых веществ на энергетические затраты установки. Предложена методика расчета доли эксплуатационных расходов при одновременном выпуске нескольких ценных продуктов.

Ключевые слова: водород, редкие газы, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, ректификация, фазовое равновесие, колонна, дефлегматор, вымораживатель, периодическая адсорбция.

ABSTRACT

Simonenko O.Yu. Cryogenic methods of rare gases extraction from by-products of ammonia production. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Science (engineering), specialty 05.05.14 – Refrigerating and cryogenics, conditioning systems. – Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 2008.

The research investigates the physical bases and processing technologies of separation the multicomponent mixtures generated in the process of ammonia synthesis. The composition of the waste flows has been analyzed. The ways of inert gases inflow into the ammonia synthesis contour have been shown. The potential volumes of helium, neon, argon, krypton and xenon in the by-product gases have been calculated. The preferable technological sequence of waste flows processing has been motivated. The comparative research of the ways of hydrogen fraction purification has been performed. The adsorption processes at $T=64$ K and the admixtures freezing method at $T=40$ K have been considered. The conditions, at which the acceptable extraction ratio and the given quality of the products in the hydrogen column are achieved, have been formed. The techniques of cryogenic support of the separation processes in the temperature range of 15...170 K have been offered. The process of the final purification of helium from admixtures with the help of periodical adsorption method at $T=78$ K has been studied experimentally. The dependencies of the sorbent dynamic adsorbing capacities have been obtained. The preferable geometrical sizes of the device allowing the most efficient usage of the available sorbent volume have been motivated. On the basis of the adsorption process the techniques of neon, krypton and xenon utilization have been offered. The technological restrictions, interfering with the heavy inert gases concentration in liquid methane, have been considered. The methods of krypton and xenon accumulation on the additional stages have been offered. The mechanisms of Kr and Xe enriching in packed columns have been studied experimentally. The preferable rectification operating regimes at $T=120...170$ K, permitting pure krypton and xenon extraction, have been recommended. The economical analysis of the multicomponent flows separation processes has been performed. The influence of the phase state of the produced substances on the installation power consumption has been studied. The method of calculation the portion of operating costs during the simultaneous output of several valuable products has been offered.

Keywords: Hydrogen, Rare Gases, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Rectification, Phase Equilibrium, Rectification column, Reflux Condenser, Freezer, Periodic Adsorption.